T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

# 論文 / 著書情報
# Article / Book Information

| | |
|---|---|
| 題目(和文) | 化学混和剤と微量成分の相互作用 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 松澤一輝 |
| Author(English) | Kazuki Matsuzawa |
| 出典(和文) | 学位:博士(学術),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第10561号,<br>授与年月日:2017年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:宮内 雅浩,中島 章,生駒 俊之,武田 博明,松下 祥子,坂井 悦郎 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Academic),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第10561号,<br>Conferred date:2017/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

# 博士論文

# 化学混和剤と微量成分の相互作用

東京工業大学大学院
理工学研究科 材料工学専攻

松澤 一輝

平成 **29** 年 **02** 月 **22** 日

目　次

**第 1 章　　緒論**
1.1　研究の背景 ･･････ 1
1.2　微量成分による化学混和剤作用の変化に関する既往の研究 ･･････ 7
1.3　本論文の目的 ･･････ 9
1.4　本論文の概要と構成 ･･････ 10
参考文献 ･･････ 11

**第 2 章　　微量成分による流動性の低下と分散剤吸着挙動の変化**
2.1　導入 ･･････ 15
2.2　実験方法 ･･････ 16
2.2.1　使用材料
2.2.2　イオンの添加量設定
2.2.3　実験手順
2.3　実験結果および考察 ･･････ 21
2.3.1　流動性に対する微量成分の影響
2.3.2　粉体比表面積に対する微量成分の影響
2.3.3　分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響
2.3.4　分散剤の水和遅延効果に対するフッ化物添加の影響
2.4　結論 ･･････ 31
参考文献 ･･････ 32

**第 3 章　　フッ化物添加に伴う微粒子の生成**
3.1　導入 ･･････ 35
3.2　実験方法 ･･････ 36
3.2.1　使用材料
3.2.2　実験手順
3.3　実験結果および考察 ･･････ 39
3.3.1　TEM-EDS による解析
3.3.2　SEM-EDS による解析
3.3.3　CsF を用いた反応経路の解析
3.3.4　長期水和させた $C_3S$ とフッ化物の反応
3.4　結論 ･･････ 53
参考文献 ･･････ 54

**第 4 章　　フッ化物による液相組成変化がメタクリル系分散剤の吸着挙動に及ぼす影響**
4.1　導入 ･･････ 56
4.2　実験方法 ･･････ 58
4.2.1　使用材料
4.2.2　実験手順
4.3　実験結果および考察 ･･････ 60
4.3.1　流動性に対するフッ化物添加の影響
4.3.2　粉体比表面積に対するフッ化物添加の影響
4.3.3　分散剤の吸着挙動に対するフッ化物添加と水粉体比変化の影響
4.3.4　液相中のイオン濃度に対するフッ化物添加と水粉体比変化の影響
4.4　結論 ･･････ 75
参考文献 ･･････ 76

**第 5 章　微量成分の影響と分散剤分子構造の関係**
5.1　導入 …… 78
5.2　実験方法 …… 79
5.2.1　使用材料
5.2.2　実験手順
5.3　実験結果および考察 …… 81
5.3.1　流動性に対する微量成分の影響とアリルエーテル系分散剤分子構造の関係
5.3.2　流動性に対する微量成分の影響とメタクリル系分散剤分子構造の関係
5.3.3　アリルエーテル系分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響と分子構造の関係
5.3.4　メタクリル系分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響と分子構造の関係
5.4　結論 …… 93
参考文献 …… 94

**第 6 章　フッ化物が遅延剤の遅延効果に及ぼす影響**
6.1　導入 …… 95
6.2　実験方法 …… 96
6.2.1　使用材料
6.2.2　実験手順
6.3　実験結果および考察 …… 98
6.3.1　遅延剤効果に対するフッ化物添加の影響
6.3.2　遅延剤の吸着挙動に対するフッ化物添加の影響
6.4　結論 …… 103
参考文献 …… 104

**第 7 章　微量成分の影響を考慮した化学混和剤の材料設計**
7.1　導入 …… 105
7.2　分散剤の作用機構とセメント中の微量成分 …… 105
7.3　分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響 …… 106
7.4　微量成分の影響を受けにくい分散剤の分子構造 …… 109
7.5　本研究で得られた知見の応用･展望および意義 …… 111
参考文献 …… 114

**第 8 章　総括** …… 118

本論文に関する研究論文目録 …… 121
本論文に関する口頭発表一覧 …… 122

謝辞 …… 124

# 第 1 章 緒論

## 1.1 研究の背景

コンクリート構造物において、耐久性や強度は最も重要な性質の一つである。コンクリートはセメント･細骨材(砂)･粗骨材(砂利)･水から成る材料であり、セメントと水が反応する事によって細骨材と粗骨材を結合させ、材料としての強度を発現する。しかし、コンクリートは圧縮強度の観点からは頑強な材料であるが、曲げ強度や引張強度は小さい。そのため、コンクリート中に鉄筋を入れた鉄筋コンクリート(RC)が、コンクリート構造物の建設に広く用いられている。鉄筋コンクリートの寿命は、鉄筋の錆･腐食の進行によって大きく決定され、セメントと水の反応に伴い生成する $Ca(OH)_2$ によってコンクリート内部が塩基性となる事で、内部の鉄筋が錆･腐食から防がれる。しかし、コンクリート中のセメント成分は空気中の $CO_2$ によって徐々に中性化され、塩基度が低下して鉄筋が錆びる事で、鉄筋が膨張して鉄筋コンクリートのひび割れなどが発生して寿命を迎える。したがって、鉄筋コンクリートの寿命を延ばすためには中性化の抑制が必要であり、中性化の原因となる $CO_2$ の拡散を防ぐためにセメント硬化体中の空隙率を低下させる事で、鉄筋コンクリートの寿命を延ばす事が可能となる。空隙率は、コンクリートの練り混ぜに用いる水の量(単位水量)によって大きく決定し、単位水量が小さいほど空隙率は小さくなる傾向がある。コンクリート工事標準仕様書・同解説 JASS 5 によれば、水セメント比(W/C)が質量比 0.65 では 30 年の耐久性に相当し、一方で W/C =0.45 は 200 年の耐久性に相当する。また、単位水量の減少は、コンクリートの高強度化にも繋がる。日本では、1980 年代からコンクリートの高耐久･高強度化が特に進められてきており、1992 年には 80 $N/mm^2$ 以下の圧縮強度を持つコンクリートがほとんどであったが、1994 年には 80 - 90 $N/mm^2$ のものも多くなり、1998 年には 100 $N/mm^2$ 以上のコンクリートも用いられるようになってきた[1]。さらに近年は圧縮強度が 150 $N/mm^2$ にまで高められたコンクリートも用いられるようになった[2]。現在、1960 年代の高度経済成長期に建造された建築物やライフラインが寿命を迎えつつある事も大きな問題となり、今後はコンクリート構造物のライフスパンを長くして長寿命の建築物を生み出す事が求められている。また、

2011 年の東日本大震災以降、2013 年の国土強靭化基本法制定を経て、コンクリート構造物の耐久性および強度はより重要さを増してきている。空隙率と材料強度の関係を表す式としては、例として Ryshkewitch の式が挙げられる[3]。Ryshkewitch の式は式 1-1)の形をしており、空隙率 $P$ が増大すると強度 $\sigma$ が減少する。

$$\sigma = \sigma_0 \mathrm{e}^{-kP} \quad \cdots 式\ 1\text{-}1)$$

$\sigma_0$ は、材料を構成する物質の理論強度を表し、水和生成物の種類･量と関係する。$k$ は定数である。先に述べた通り、空隙率は単位水量によって大きく決定し、多くのコンクリートでは W/C は 0.50 であるが、高強度コンクリートでは W/C が 0.20 以下に抑えられている。しかし、単位水量の減少はセメントサスペンションの流動性低下をもたらし、施工性の低下に繋がる。コンクリートの施工においては、硬化前のコンクリートの流動性を高めて、施工にかかる労力や時間を削減する事が望まれるが、単位水量の増大によってセメントサスペンションの流動性を高めれば空隙率の増大によってコンクリートの耐久性が失われるため、単位水量を増大する事無く流動性を向上する事が必要となる。コンクリートにおけるセメントサスペンションの様な濃厚系ペーストの流動性を説明する HI 理論によれば、セメントサスペンションの流動性は粒子間接触に大きく依存する[4]。この粒子間接触に影響を与える要素としては、粒子形状、水粉体比、そして粒子間ポテンシャルなどが挙げられる。粒子形状は、セメント中のアルミネート系水和物などと関係があり、針状粒子などが存在する事で粒子間の摩擦が大きくなり、流動性が低下する。水粉体比の増大は、粒子間の距離を長くする事で粒子間接触を減少させて流動性を増大させるが、先に言及した通り空隙量の増大に繋がるためにセメントサスペンションの流動性を向上する方法としては不適である。したがって、各種の分散剤を用いて粒子間ポテンシャルを変化させて粒子間の摩擦を低減する方法が、流動性を向上する方法として広く用いられている。同じ流動性を保ちながら単位水量を減少する事から分散剤は減水剤とも呼ばれ、セメント成分としては化学混和剤と呼ばれる分類に入り、セメントに対する添加量は少ないがサスペンションの流動性に対して大きな影響を及ぼす。なお、化学混和剤としては、分散剤とは別に AE 剤(Air Entraining 剤)が存在す

るが、分散剤の中にも AE 剤と同様の空気連行性を有するタイプが存在し、これらは AE 減水剤と呼ばれる。AE 剤は、セメントペースト中に微細な空気泡を連行する事で流動性を向上させ、また寒冷地でセメント中の水分が凍結膨張する事によってコンクリートが破壊されるのを防止し、コンクリート構造物の耐久性を向上させる。AE 剤は界面活性剤であり、攪拌によって導入された空気泡に吸着して、空気泡を維持させる[5]。なお、AE 剤の空気連行性によって空隙率が増大し、若干の強度減少が起こる事には留意しなければならない。分散剤や AE 剤といった化学混和剤は少量であるが重要であり、施工性の維持とコンクリートの高耐久･高強度化を両立するために日本のコンクリート産業において化学混和剤は広く用いられている。

セメント系に用いられる分散剤として初期のものは､パルプ製造過程の廃液から作製できるリグニンスルホン酸系の分散剤であったが、分散性能が悪く、添加量を増大させた時の水和遅延効果が大きいといった問題があった。その後、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド重合物やメラミン樹脂スルホン酸塩縮合物などが開発された。これらの分散剤はリグニン系より強力であるが、流動性の経時変化が大きく、セメントペーストの流動性が次第に失われていくという問題を持つ。流動性の経時変化の原因は、吸着した分散剤がセメント粒子の水和反応によって埋没する事であると推測されている。以上のナフタレン系･メラミン系の分散剤は、分散剤が帯びた電荷による静電反発力で粒子を分散させるものであり､DLVO 理論によって分散の維持は説明される。ナフタレン系の後に開発されたポリカルボン酸系分散剤は櫛形の高分子であり､ナフタレン系分散剤と比較してより少ない添加量で同等の減水量を生み出す高性能 AE 減水剤である。ポリカルボン酸系分散剤の粒子分散機構はナフタレン系･メラミン系とは異なり、ゼータ電位変化ではなく分散剤分子の側鎖による立体反発効果で説明される。ポリカルボン酸系分散剤の特徴としては、少ない添加量でも高流動性を生み出せる点の他に､原料モノマーの変更によって分散剤分子構造を容易に改良可能で、側鎖長や官能基の種類･量を変更できる事も挙げられる。また、流動性の経時変化が少ない性質も持ち､これは櫛形高分子であるポリカルボン酸系分散剤が分子側鎖による厚い吸着層を持つため水和物による埋没の影響を受けにくい事に起因すると推測されている。

分散剤による流動性向上は、主に分散剤に吸着している分散剤の作用によって決定し、吸着量と吸着機構が重要な要素となる。坂井らの研究では、ポリカルボン酸系分散剤は分子中主鎖にあるカルボキシル基などの負電荷を帯びた官能基によって、粒子表面にある $Ca^{2+}$などの正電荷を帯びた吸着サイトに静電気力で吸着する事が推測されている[6]。なお、立体障害効果を生み出すのに必要な側鎖長があれば良好な流動性を生み出す事は可能である。したがって、十分な側鎖長以上では、側鎖長が長い分散剤ほど単位質量当たりの官能基量が小さくなり、逆に流動性は低くなる傾向がある。側鎖長が短い分散剤ほど、単位質量当たりの官能基量が大きくなり、セメント粉体に対する吸着量が大きくなって流動性は高くなる傾向がある。

日本のコンクリート産業において分散剤は必要不可欠なものとなっているが、セメント中に混入する微量成分の影響によって分散剤を含んだセメントサスペンションの流動性が低下する可能性が指摘されている。流動性低下作用を持つ微量成分としては、硫酸イオン、フッ化物イオン、リン酸イオンおよび粘土鉱物などが挙げられる。この内、硫酸イオンとフッ化物イオンはセメント産業の低環境負荷化を目的にしたセメントの低温焼成に際して混入する微量成分である。そもそも、セメントの製造では、原料である石灰石($CaCO_3$)、粘土(Si および Al 成分)、珪石($SiO_2$)、鉄、カリウム、ナトリウムなどを高温で焼成し、水硬性を有する 4 種の物質 $Ca_3SiO_5$(エーライト:$C_3S$)、$Ca_2SiO_4$ (ビーライト:$C_2S$)、$Ca_3Al_2O_6$ (アルミネート:$C_3A$)、$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$(フェライト:$C_4AF$)を生成させる必要がある。この高温焼成によって得られたクリンカー(焼成塊)を粉砕し、$C_3A$ の反応を制御するために二水石膏を加えたものが製品としてのセメントである。水硬性を持つ 4 種の物質の内、セメント主成分である $C_3S$ はコンクリートの初期強度に重要な物質であるが、$C_3S$ 生成には 1450℃以上の高温が必要であり、多大なエネルギーを消費している。我が国のセメント産業では、ニューサスペンションプレヒーター付きキルンの導入などによって、セメント焼成時に消費されるエネルギー量は諸外国と比べて著しく小さい値になっている[7]が、焼成エネルギーはセメント製造全体で消費されるエネルギーの 80%に値し、さらなる焼成エネルギーの削減が求められている。また、高温焼成では多量の $CO_2$ 排出や炉の劣化、窒素酸化物の発生も

問題となる。そのため、焼成に必要な温度を低下させる物質を添加する事で低温焼成を行う技術が研究されている[8 - 11]。焼成温度を低下させる作用を持つ物質は、ミネラライザー(鉱化剤)とフラックス(融剤)に分類される。鉱化剤は、固相平衡に影響を与えてエーライトが存在する温度範囲を低温側に広げる物質である[12]。一方の融剤は、液相平衡、液相生成量、液相粘度および表面エネルギーなどに影響を与えて焼成温度を低下させる物質である[13]。セメントの低温焼成において、代表的な鉱化剤としてはフッ化物塩(e.g., $CaF_2$)が用いられ[14, 15]、$C_3S$ 中に Al とともにフッ化物イオンが固溶する事で $C_3S$ 生成量が増大する。相平衡に影響を与える結果として、$CaF_2$ の添加ではセメント中の $C_3S$ 量が増大し $C_2S$ 量は減少する効果がある[16]。また、$CaF_2$ の添加では $C_3A$ 量が減少し $C_4AF$ 量が増大する効果もある[17]。$CaF_2$ の入手手段としては、フッ素含有汚泥から回収する方法がエネルギー的な観点から有望である。また、融剤としては硫酸塩(e.g., $CaSO_4$)が用いられる。なお、日本のセメント産業においては、鉱化剤･融剤をまとめて鉱化剤と呼称する。経済産業省の「革新的セメント製造プロセス基盤技術開発」においても、鉱化剤の使用による低温焼成は、従来のセメント組成を大幅に変更する必要無く低環境負荷を目指せる技術として期待されている[18]。$CaF_2$ や $CaSO_4$ などの無機塩を添加する事によって焼成温度を低下する技術自体は既に 1800 年代後半から研究されており[19]、1900 年代中ごろにもフッ化物を用いた Bogue の研究などが挙げられる[20]。実際、1970 年代から低温焼成の実験運転は行われていたが、$CaF_2$ や $CaSO_4$ を添加すると、焼成時にこれらの物質が飛散し、プレヒーターの詰まりやキルンの閉塞などの問題が生じる[21]。また、キルン耐火物の劣化や[22]、セメントクリンカーの細粒化が起こって被粉砕性が低下するなどの問題も見られ、無機塩添加による低温焼成技術を工業的に利用する事例は見られなかった。しかし、20 世紀の後半から、地球規模でエネルギー問題や $CO_2$ などの温室効果ガスによる地球温暖化問題が発生し、これらの問題への対策が要求され始め、セメントの低温焼成技術を工業的に利用する事が望まれるようになった。キルンの閉塞についても、1970 年代に Moir によってフッ化物塩と硫酸塩の組み合わせで抑制できる事が明らかになり、セメントの低温焼成技術の利用が目指された。

鉱化剤量と焼成温度低下の関係に関しては、鉱化剤量と焼成後の遊離石灰(f-CaO)量の関係に基づいた評価が Raina らによって報告されている[23]。多量の遊離石灰は、水和によってセメント硬化体にひび割れを起こし、セメントの品質を低下させる原因となるが、焼成温度が低下すると遊離石灰量は増大する。Raina らによって得られた鉱化剤添加量と遊離石灰量の関係を整理した結果として、$CaF_2$/$CaSO_4$ 添加量と焼成温度低下値の関係を Table 1-1 に示す。なお、焼成温度低下値の指標としては焼成後の遊離石灰量が 2 mass%となる温度を用い、$SO_3$ =1.00 mass%は $CaSO_4$ =1.70 mass%に相当する。1 - 2 mass%の $CaF_2$ または $CaSO_4$ もしくは両方を添加する事で、焼成温度を約 200℃低下させる事が可能であると示唆される。焼成温度低下による製造プロセス全体でのエネルギー削減量は 100℃当たりおよそ 2.2%であり、最大約 4.5%の削減が見込まれる[24]。しかし、鉱化剤としてセメントに混入したフッ化物イオンや硫酸イオンなどの微量成分は焼成によって水に溶出する形態となる可能性が指摘されている。例えば、先に述べた通りフッ化物イオンの一部は焼成時に $C_3S$ に固溶する他、焼成によって $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$ や $Ca_{12}Al_{l4}O_{32}F_2$ (=$C_{11}A_7$・$CaF_2$)を生成する事が指摘されている[25]。特に、超速硬セメントとして利用される $C_{11}A_7$・$CaF_2$ は注水直後に激しい水和反応を起こす性質があるため、コンクリートの施工時にフッ化物イオンの溶出が起こる事によって分散剤作用が阻害されて流動性が低下する可能性がある。また、硫酸イオンは、焼成によってセメント原料中のアルカリ金属元素と反応して $K_2SO_4$ や $Na_2SO_4$ といった水に易溶な物質へ変化し、溶出した硫酸イオンによって分散剤作用が阻害される可能性が指摘されている[26]。

Table 1-1　Relationship between amount of mineralizer/flux and calcination temperature decrease

| $CaF_2$ [mass%] | $SO_3$ [mass%] | Decrease of calcination temperature |
|---|---|---|
| 0.5 | / | -110℃ |
| 1.0 | / | -150℃ |
| / | 1.0 | -160℃ |
| 0.5 | 1.0 | -200℃ |
| 1.0 | 1.0 | -220℃ |

1.2 微量成分による化学混和剤作用の変化に関する既往の研究

分散剤の作用に対するイオンの影響に関しては、既往の研究が多く存在する。セメントのモデル粉体として水和反応を起こさない $CaCO_3$ ペーストを用いた坂井らの研究[6]では、$Ca^{2+}$と難溶性の塩を形成するイオンが添加される事で、ポリカルボン酸系分散剤を添加した $CaCO_3$ ペーストの流動性が大きく低下すると明らかになっている。炭酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、フッ化物イオンなどの $Ca^{2+}$と難溶性の塩を生成する陰イオンは、ペースト中で $CaCO_3$ 粒子表面の $Ca^{2+}$と結合し、ポリカルボン酸系分散剤が粒子に吸着するためのサイトを消費して、分散剤吸着量を減少させると推測されている[6, 27, 28]。すなわち、イオンによる分散剤の吸着阻害機構によって流動性低下が説明され、官能基量が大きい分散剤ほどイオンの吸着阻害による影響を受けにくく、流動性が高い傾向がある。この様に、セメントのモデル粉体とした $CaCO_3$ ペーストの流動性に与えるフッ化物イオンと硫酸イオンの影響については詳しい既往の研究があり、分散剤を添加したセメントペーストの流動性に与えるイオンの影響を整理する上で重要な指針となる。

モデルである $CaCO_3$ ペーストではなく、実際のセメントペーストにおける分散剤作用に対するイオンの影響に関しては、アルミネートの水和反応と関係する硫酸イオン添加の影響が広く研究されている。根岸らは[29]、ポリカルボン酸系分散剤を添加したセメントペーストの流動性に対する石膏と水溶性アルカリの影響を研究し、硫酸イオンはポリカルボン酸系分散剤と競争吸着をする事で単位面積当たりの分散剤吸着量を減少させ、分散剤吸着量の減少によって流動性が低下する事を指摘した。また、例えば加藤らは[30, 31]、硫酸イオンが分散剤の立体障害効果を低減させる事で流動性が低下する事も指摘している。この点に関し、太田らは[32]溶液中に存在するポリカルボン酸系分散剤の大きさが硫酸イオンの影響で縮小する事を光散乱法によって明らかにしており、新は[33]硫酸イオンによる立体障害効果の減少は、硫酸イオンが大きな水和エンタルピーを持つために分散剤側鎖のポリエチレンオキシドが脱水和する事によると推察している。一方、ナフタレンスルホン酸系分散剤に関しては、名和は[34]生成した初期水和物に分散剤

が取り込まれる影響を指摘し、根岸ら[35]も水和物による分散剤の取り込みが流動性に影響を与える事を指摘している。また、山田らは[36]、硫酸イオンがセメント中の間隙相に対してナフタレンスルホン酸系分散剤と競争吸着をするため、硫酸アルカリが少ない系ではナフタレンスルホン酸系分散剤が間隙相に偏吸着を起こして流動性が低下する可能性を指摘しており、さらなる硫酸イオンの添加によって流動性が増大すると報告している。その一方で、名和は[37]、硫酸イオン濃度が高い系では流動性が低下し、これはセメント粒子の周囲に形成される電気二重層が圧縮される事でゼータ電位の絶対値が低下する事によると指摘している。この様に分散剤の挙動に与える硫酸イオンの影響については、複数の要因が指摘されており、硫酸イオン量によっても要因が変化するため、より詳細な検討が必要な部分もあると考えられるが、広く用いられているポリカルボン酸系分散剤に関しては主に吸着阻害機構によって流動性低下が説明可能と考えられる。

一方、フッ化物によるセメントペーストの流動性低下に関しては世界的に見ても研究が為されていない。鉱化剤を用いた低温焼成を工業的に行うためには、セメントペーストの流動性に対する微量成分の影響を整理する事が求められ、特に未解明であるフッ化物イオンによる流動性低下のメカニズムを解明し、フッ化物イオンの影響を低減する方法を見出す必要がある。

また、混和剤としては、セメントの水和反応を制御するために用いられる遅延剤も存在する。セメントの水和を遅延させる遅延剤を用いてセメントの反応を制御する技術は、暑中でのセメント反応を抑制してコンクリートの施工性を維持する際や長距離輸送中の生コンクリートの硬化防止、洗浄スラッジ水中のセメント成分のリサイクルなどにおいて重要である[38 - 40]。遅延剤としては広く用いられているスクロース、グルコン酸ナトリウムおよびデキストリンなどが挙げられる。遅延剤の遅延メカニズムに関しては諸説あるが、概ね 4 つの機構が提示されている[39, 41]。1 つ目の機構は吸着によるものであり、セメント粒子表面の反応活性点に遅延剤中の官能基などが吸着する事で水和が遅延する。2 つ目は、溶液中の $Ca^{2+}$ と遅延剤の結合に伴って溶液中 $Ca^{2+}$ 濃度が減少する事によるものである。3 つ目は、$Ca(OH)_2$ 粒子に遅延剤が吸着する事で $Ca(OH)_2$ 粒子の成長が抑制される事によるものである。4 つ目は、難溶性物質によってセメント

粒子が被覆されて水との接触が阻害される事によるものである。特に、グルコン酸塩の遅延機構は反応活性点に対する吸着であると推察され、分子中のカルボキシル基やヒドロキシ基を吸着官能基としてグルコン酸がセメント粒子表面に吸着する事で反応が遅延すると推察される。グルコン酸塩が分散剤と類似した分子構造(官能基)を持つ事および吸着機構も分散剤と同様のものと推察される事から、グルコン酸塩などの遅延剤も微量成分の影響を受けると考えられるが、特に遅延剤の遅延効果がフッ化物混入系で変化する可能性は従来検討されておらず、今後の低温焼成セメントの実用化に対応するために、遅延剤効果に対する微量成分の影響を整理する必要がある。

### 1.3 本論文の目的

本論文の目的は、分散剤を含んだセメントペーストの流動性、水和反応、分散剤吸着挙動に対してフッ化物イオンや硫酸イオンといった微量成分混入が及ぼす影響を定量的に評価し、セメント中の微量成分によって分散剤を含んだセメントペーストの流動性が低下するメカニズムを検討する事である。特に、研究例が無いフッ化物による流動性低下のメカニズムに対して詳細な検討を行い、メカニズムの解明を行う事を目的とする。また、メカニズムの解明を基に、微量成分の影響を受けにくい分散剤の分子構造を見出し、流動性に対する微量成分の影響を低減する方法の提案を目的とする。加えて、分散剤と同様にセメント産業で広く用いられている遅延剤の遅延効果が特にフッ化物の混入によって変化する可能性を検討する事も目的とした。本研究は、今後の低温焼成セメントの実用化に際して分散剤使用･遅延剤使用の適正化に繋がる指針を提供し、低温焼成技術の産業的利用に貢献するものである。

## 1.4 本論文の概要と構成

以下、第 1 章から第 8 章までの各章の内容を要約する。

第 1 章「緒論」では、本研究の背景および目的を記述した。

第 2 章「微量成分による流動性の低下と分散剤吸着挙動の変化」では、分子構造が明らかになっているアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤およびナフタレンスルホン酸系分散剤を用いて、分散剤を含んだセメントペーストの流動性に対する硫酸イオンおよびフッ化物イオンの影響を整理した。特に、流動性低下のメカニズムが詳細に解明されていないフッ化物イオンの影響に着目した。

第 3 章「フッ化物添加に伴う微粒子の生成」では、セメントペーストにフッ化物を添加した際に生成する物質の組成および生成反応の経路などを検討した。

第 4 章「フッ化物による液相組成変化がメタクリル系分散剤の吸着挙動に及ぼす影響」では、メタクリル系のポリカルボン酸系分散剤を含んだセメントペーストを用いて、水粉体比変化に伴う微量成分の影響変化について検討するとともに、微量成分がセメントペーストの液相に与える影響に着目してメタクリル系分散剤の吸着挙動を議論した。

第 5 章「微量成分の影響と分散剤分子構造の関係」では、アリルエーテル系/メタクリル系のポリカルボン酸系分散剤の官能基量と微量成分混入に伴う流動性低下の関係を整理した。

第 6 章「フッ化物が遅延剤の遅延効果に及ぼす影響」では、代表的な遅延剤としてスクロースとグルコン酸ナトリウムを用いて、フッ化物イオン添加に伴う遅延剤効果の変化を整理するとともに、遅延効果変化のメカニズムを検討した。

第 7 章「微量成分の影響を考慮した化学混和剤の材料設計」では、最も重要な化学混和剤である分散剤に関して既往の研究と本研究で得られた知見をまとめ、分散剤を含んだセメントペーストの流動性が低下するメカニズムを整理し、さらに微量成分の影響を受けにくい分散剤の材料設計の指針を示すとともに、本研究で得られた知見の応用･展望および意義を論じた。

第 8 章「総括」では、第 1 章から第 7 章の内容をまとめた。

参考文献

[1] 菅俣匠，太田晃：100~150N/mm$^2$ 級超高強度コンクリート用高性能 AE 減水剤の動向，The Society of Materials Science, Japan, Vol.54, No.8, pp. 794-803(2005)

[2] 坂井悦郎：セメント･コンクリートの超高強度化技術と材料，日本セラミックス協会，CERAMICS JAPAN, 44, No.6(2009)

[3] K.L. Watson: A simple relationship between the compressive strength and porosity of hydrated portland cement, Cement and Concrete Research, Volume 11 (1981) 473-476

[4] 服部健一：高性能減水剤の発明とその後の発展，社会法人セメント協会，セメント･コンクリート No.793, 3 月号(2013)

[5] 深谷泰文，露木尚光：セメント･コンクリート材料科学(2003)

[6] 坂井悦郎，川上晃，濱本浩明，本多進，伊藤昭則，大門正機：櫛形高分子の分散作用に及ぼす無機電解質の影響, Journal of the Ceramic Society of Japan, 108 [10], pp. 904-908(2000)

[7] 社会法人セメント協会：セメントの常識(2007)

[8] M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez, A. Palomo: A study of a new liquid phase to obtain low-energy cements, Cement and Concrete Research, Volume 16 (1986) 97-104

[9] K. Kolovos, P. Loutsi, S. Tsivilis, G. Kakali: The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–$SiO_2$–$Al_2O_3$–$Fe_2O_3$ system: Part I. Anions, Cement and Concrete Research, Volume 31 (2001) 425-429

[10] M.L.G. Renó, F.M. Torres, R.J. da Silva, J.J.C.S. Santos, M. de L.N.M. Melo: Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer, Energy Conversion and Management, Volume 75, pp. 98-104(2013)

[11] 吉川知久：鉱化剤・融剤を用いたセメントクリンカの低温焼成技術，太平洋セメント研究報告，第 161 号, pp. 66-73(2011)

[12] M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, T. Vázquez: Effect of fluorspar on the formation of clinker phases, Cement and Concrete Research, Volume 14 (1984) 397-406

[13] I. Maki, K. Goto: Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker, Cement and Concrete Research, Volume 12 (1982) 301-308

[14] V. Johansen, N.H. Christensen: Rate of formation of $C_3S$ in the system $CaO$-$SiO_2$-$Al_2O_3$-$Fe_2O_3$-$MgO$ with addition of $CaF_2$, Cement and Concrete Research, Volume 9 (1979) 1-5

[15] W.A. Klemm, I. Jawed, K.J. Holub: Effects of calcium fluoride mineralization on silicates and melt formation in portland cement clinker, Cement and Concrete Research, Volume 9 (1979) 489-496

[16] J.H. Welch, W. Gutt: The effect of minor components on the hydraulicity of the calcium silicates, 4 th ICCC, Vol.1, pp. 59-68(1960)

[17] 田中光男, 沢田正志, 柴岡貞男: ミネラライザーによる耐硫酸塩性の付与に関する 2、3 の実験, セメント技術年報, No. 34, pp. 90-93(1980)

[18] 上河内貴, 福山信悟, 山下純成, 横尾一: 鉱化剤使用によるセメントクリンカーの低温焼成, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, pp. 208-209(2014)

[19] W. Michaelis: Notizblatt der Vereins fuer Fabrikation von Ziegeln, Tohnwaren und Zement, Nr.3(1874)

[20] R.H. Bogue: The Chemistry of Portland Cement, Rheinhold Publishing Corporation, New York, U.S.A.(1947)

[21] J.I. Bhatty: Use of fluxes and mineralizers in the cement industry:A survey, PCA R&D Serial No.2045(1996)

[22] S.S. Kumar, S.S. Kataria: Optimization of burning characteristics of raw meal for fuel economy by special mineralizer, WORLD CEMENT TECHNOLOGY JULY/AUGUST, pp. 279-285(1981)

[23] K. Raina, L.K. Janakiraman: Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy, Cement and Concrete Reserch, Volume 28 (1998) 1093-1099

[24] H.O. Gardeik: Effect of the clinkering temperature on the specific energy consumption in cement clinker burning, Zement Kalk Gips, 34, pp. 169-174(1981)

[25] 赤岩重雄, 須藤儀一, 田中光男: クリンカー焼成における $CaF_2$ のミネラライザー効果と $CaO$-$SiO_2$-$CaF_2$ 系化合物について, セメント技術年報, No. 20, pp. 26-31(1966)

[26] 福田延衛, 山田盛男: ポルトランドセメント調合原料にセッコウを混合する実験, セメント技術年報 XIV, pp. 124-129(1960)

[27] D. Atarashi, E. Sakai, S. Honda, A. Itoh, M. Daimon: Adsorption and Dispersion Mechanisms of Comb-type Superplasticizer Containing Grafted Polyethylene Oxide Chains, Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, 112 [5], pp.1304-1307(2004)

[28] 坂井悦郎, 川上晃, 本多進, 伊藤昭則, 大門正機: 無機電解質を添加した $CaCO_3$ サスペンションの流動性に及ぼす櫛形高分子の分子構造の影響, 日本セラミックス協会学術論文誌, 111 [2], pp. 117-121(2003)

[29] 根岸久美, 中島裕, 菅谷秀幸, 後藤孝治: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤添加時のペーストの流動性に対するセッコウと水溶性アルカリの影響, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 152-157(1998)

[30] 加藤弘義, 吉岡一弘, 牛山宏隆: 高性能 AE 減水剤の立体障害効果に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント･コンクリート論文集, No. 51, pp. 264-269(1997)

[31] 加藤弘義, 吉岡一弘: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 144-151(1998)

[32] 太田晃, 魚本健人: ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 138-143(1998)

[33] 新大軌: 櫛形高分子系分散剤を添加した無機粉体-水系サスペンションの流動性, 東京工業大学, 博士論文(2006)

[34] 名和豊春: 分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントキャラクターの影響, 東京工業大学, 博士論文(1991)

[35] 根岸久美, 檜垣徹, 後藤孝治: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が流動性および水和に及ぼす影響, セメント･コンクリート論文集, No. 51, pp. 246-251(1997)

[36] 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: ナフタレン系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼすセメントの鮮度(風化度)の影響, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 130-137(1998)

[37] 名和豊春: 高性能 AE 減水剤の作用機構と使用コンクリートの調合, コンクリート工学, Vol. 37, No. 6, pp. 8-14 (1999)

[38] 坂田昇, 柳井修司, 坂井吾郎, 中谷行博: 土木工事における施工･養生時の暑中対策, コンクリート工学, Vol. 51, No. 5, pp. 453-458(2013)

[39] 竹内徹, 長瀧重義, 大即信明, 田麦典房: 凝結遅延性におよぼす有機化合物の化学構造に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No. 564/V-35, pp. 75-87(1997)

[40] 新大軌, 山田将人, 宮内雅浩, 坂井悦郎: グルコン酸ナトリウムを用いたセメントリサイクルに関する基礎的研究, セメント･コンクリート論文集, 一般社団法人セメント協会, Vol.66, pp. 22-27(2012)

[41] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva: Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, Cement and Concrete Research, Volume 41 (2011) 1289-1309

# 第 2 章　微量成分による流動性の低下と分散剤吸着挙動の変化

## 2.1 導入

第 1 章で述べた様に、セメントの製造ではエーライト生成のために 1450℃以上の高温で原料を焼成する必要があり、多大なエネルギー消費と $CO_2$ 排出の原因となっている[1]。それ故、エーライトの生成を促進させる鉱化剤や融剤を原料に添加して焼成温度を低下させる研究が進んでいる[2 - 5]。鉱化剤は、固相平衡に影響を与えてエーライトが存在する温度範囲を低温側に広げる物質である[6]。融剤は、液相平衡、液相生成量、表面エネルギーなどに影響を与えて焼成温度を低下させる物質である[7]。代表的な鉱化剤としてはフッ化物塩(e.g., $CaF_2$)が用いられ、融剤としては硫酸塩(e.g., $CaSO_4$)が用いられる[8, 9]。1 - 2 mass%の $CaF_2$ と $CaSO_4$ をセメント原料に添加する事で、最大約 220℃の焼成温度低下が可能とされ[10]、最大 4.5%のエネルギー消費量が削減可能となる[11]。しかし、フッ化物塩や硫酸塩をセメント原料に添加すると、焼成によって $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ や $K_2SO_4$ が生成してフッ化物イオンや硫酸イオンがセメントペースト中に溶出し、分散剤を含んだセメントペーストの流動性に影響を与える可能性が指摘されている。既往の研究から、硫酸イオンによる流動性低下は吸着阻害機構[12 - 15]や分散剤側鎖の収縮[16, 17]によって説明可能な事が明らかになっている。一方、フッ化物イオンによるセメントペーストの流動性低下を研究した例は見当たらず、流動性低下のメカニズムも不明である。現在研究が進められている鉱化剤を用いたセメントの低温焼成の産業的利用に際しては、イオンによる流動性低下に対する研究が必要であり、特にフッ化物イオンの影響を低減する方法を見出すために、流動性低下機構を解明する必要がある。

本章では、分散剤を含んだセメントペーストの流動性に対してフッ化物イオンや硫酸イオンといった微量成分が影響を及ぼすメカニズムの解明を目的に、流動性低下機構が明らかになっていないフッ化物イオンに関して特に注目しつつ、分子構造が明らかになっている代表的な 2 種の分散剤を用いて、セメントペーストの流動性、粉体比表面積、分散剤吸着量および水和反応に対するイオン添加の影響を調べ、流動性低下の機構について検討を加えた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 使用材料

使用した普通ポルトランドセメント(OPC)の化学成分を Table 2-1 に示す。また、Bogue 式を用いて求めた OPC 中の鉱物量を Table 2-2 に示す。本章では、微量成分による流動性低下のメカニズム解明に適するよう、分子構造が明らかになっている 2 種類の分散剤(日油株式会社製 P-10 および花王株式会社製 β-NS 製品名 MIGHTY 100)を用いた。P-10 は、ポリオキシエチレンモノアリルモノメチルエーテル(α-アリル-ω-メトキシポリオキシエチレン)、無水マレイン酸およびスチレンをモノマーとして共重合させたアリルエーテル系のポリカルボン酸系櫛形高分子である。β-NS はナフタレンスルホン酸系分散剤である。Fig. 2-1 に P-10 の分子構造を示す。Fig. 2-2 に β-NS の分子構造を示す。P-10 は、吸着官能基としてマレイン酸系のカルボキシル基を持ち、側鎖のエチレンオキサイド鎖の平均重合度 $n$ =10 であり、側鎖は比較的短い。側鎖の平均重合度が小さいため、P-10 の単位質量当たりの吸着官能基量は比較的大きく、P-10 は吸着阻害の影響を受けにくい性質を有している[18]。なお、マレイン酸 1 個はセメントペースト中でカルボキシル基 2 個に変化し、P-10 中のマレイン酸量は $994\times10^{18}$ [個/g]である。ポリオキシエチレンモノアリルモノメチルエーテル(α-アリル-ω-メトキシポリオキシエチレン)の量を 1 とした重合比 $\alpha:\beta:\gamma$ は、1 : 1.0 : 0.005 であり、ポリオキシエチレンモノアリルモノメチルエーテル($\alpha$)に対するスチレン量($\gamma$)は小さく、分散剤作用に対するスチレンの影響は無視できると考えられる。また、ゲル浸透クロマトグラフィ法によって求めた P-10 の平均分子量は 29100 [g/mol]であり、この事から 1 つの P-10 分子が持つ側鎖とマレイン酸の数はどちらも平均で 47.5 個である。なお、β-NS の平均重合度 $m$ は 9 である。

Table 2-1　Composition of OPC [mass%]

| CaO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $SO_3$ | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | $TiO_2$ | MnO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 64.96 | 20.94 | 5.45 | 2.83 | 2.05 | 1.54 | 0.48 | 0.32 | 0.31 | 0.27 | 0.08 |

Table 2-2　Mineral composition of OPC [mass%]

| $3CaO \cdot SiO_2$ | $2CaO \cdot SiO_2$ | $3CaO \cdot Al_2O_3$ | $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | $CaSO_4$ |
|---|---|---|---|---|
| 58.7 | 15.8 | 9.7 | 8.6 | 3.5 |

Annotation: These values are calculated by Bogue's equation.

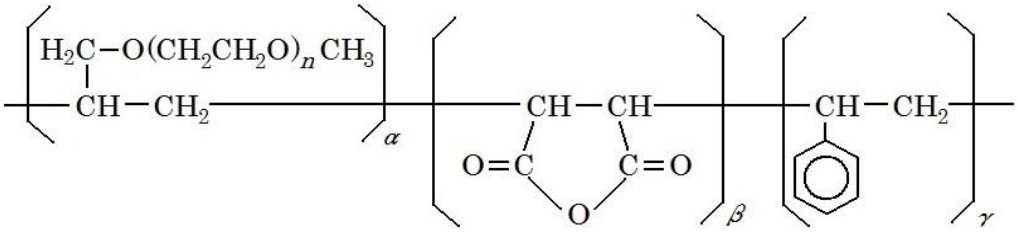


Fig. 2-1　Molecular structure of P-10

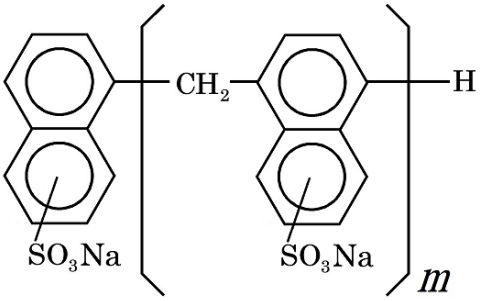


Fig. 2-2　Molecular structure of β-NS

2.2.2 イオンの添加量設定

実際の低温焼成セメントから溶出するフッ化物イオンや硫酸イオンの量は鉱化剤量によって変化し、溶出速度も詳細には判明していないが、経済産業省の「革新的セメント製造プロセス基盤技術開発」においては焼成前のセメント原料に対する F 量を 0.20 mass% (=0.11 mol/kg)とする系が検討されており、これはセメント原料に対して 0.41 mass%の $CaF_2$ を添加する事に相当する。なお、0.50 mass%の $CaF_2$ によって焼成温度は約 110℃低下する事から[10]、0.41 mass%の $CaF_2$

を添加すれば焼成温度は約 100℃低下すると考えられる。焼成による原料の脱炭酸反応を考慮すると、OPC では焼成を経る事で質量はおよそ 2/3 になる。したがって、焼成時に蒸発などによって失われるフッ素量を無視すれば、焼成後のセメントには 0.11×1.5 =0.16 mol/kg のフッ素が存在する事になる。本研究では、実際の低温焼成セメントに混入するフッ素量を参考に、フッ化物の添加量は OPC に対して 0 - 0.128 mol/kg の範囲を基本とした。また本研究では、フッ化物を用いた低温焼成によって生成する $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ などの存在を考慮し、焼成後のコンクリート施工時にフッ化物イオンの溶出速度が速い系を想定して、低温焼成セメントのモデルとしてフッ化物イオンを溶液の形態で添加する事にした。水に易溶かつセメント反応に与える陽イオンの影響が比較的小さいとされる $KF \cdot 2H_2O$(和光純薬工業株式会社製、>95.0%)をフッ化物イオンの添加手段として採用した。なお、0.128 mol/kg (=0.744 mass%)の KF に含まれるカリウムの量は OPC に対して 0.500 mass%である。加えて、本章においては、既往の研究が豊富に存在する硫酸イオン添加系に関しても、フッ化物イオン添加系との比較を目的として同様に実験を行った。硫酸塩を用いた低温焼成によって生成するアルカリ金属硫酸塩の存在を考慮し、低温焼成セメントのモデルとして、カリウム塩である $K_2SO_4$(関東化学株式会社製、特級試薬、99.0%)を溶液の形態とする事で硫酸イオンの添加手段として採用した。KF と同様に $K_2SO_4$ 添加量も 0 - 0.128 mol/kg (=0 - 2.23 mass%)の範囲を基本とした。焼成後の OPC における $SO_3$ 量 =0.128 mol/kg は、焼成時に蒸発などによって失われる硫酸量を無視すれば、焼成前のセメント原料における $SO_3$ =0.085 mol/kg に相当し、これはセメント原料に $SO_3$ 換算で 0.68 mass%の $CaSO_4$ を添加する系に相当する。なお、1.0 mass%の $SO_3$ 添加によって焼成温度は約 150℃低下する事から[10]、0.68 mass%の $SO_3$ を添加すれば、焼成温度は約 100℃低下すると考えられる。なお、カリウムの影響を検討するために、KCl(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)を用いた実験も、KF 系と同様に行った。

2.2.3 実験手順

本章において、OPC ペーストの水粉体比(W/C)は、流動性低下機構の解明に適した値に設定し、質量比で 0.32 とした。すなわち、水粉体比が高い系(W/C >0.40)では、水量が大きいために分散剤無添加の状態でさえ良好な流動性を示し、フッ化物イオンや硫酸イオンが添加されても流動性がほとんど低下しないために、イオン添加に伴う流動性低下の機構を解明するのには適さない。一方で水粉体比が非常に低い系(W/C <0.30)では、測定が困難なほどに流動性が低下してしまう。

W/C =0.32 とした OPC ペーストにおいて測定に必要な流動性を得るために、KF 添加系における P-10 の添加量は OPC に対して 0.192 mass%、β-NS の添加量は OPC に対して 1.54 mass%とした。また、$K_2SO_4$ 添加系における P-10 の添加量は OPC に対して 0.192 mass%、β-NS の添加量は OPC に対して 0.768 mass%とした。

分散剤原液と KF または $K_2SO_4$ および蒸留水から、OPC に加える溶液を作製した。分散剤濃度と KF または $K_2SO_4$ 量を調整した溶液を OPC に添加し、5 分間練り混ぜてセメントペーストを作製した。

セメントペーストの流動性の測定では、応力制御型回転二重円筒粘度計(Thermo Fisher Scientific K.K 製、Haake MARS III Z41-TI)を用いて、20℃でずり応力を 240 秒かけて 0.54 Pa → 200 Pa → 0.54 Pa と変化させた。指標としてずり応力 =200 Pa である時の見かけ粘度を用いて、流動性を評価した。

ペースト中に存在する粉体の比表面積の測定では、20℃で 5 分間の練り混ぜの後、セメントペーストに多量のアセトンを加えて水和反応を停止し、遠心分離機を用いてペースト中の固形分を沈降させた。分離条件は、20℃、10 分間、8200 $m/s^2$ とした。分離後、シリカゲルを入れたデシケーター内で固形分を 20℃、0.01 MPa、20 時間以上の条件で減圧乾燥した。乾燥した粉体をアルミナ乳鉢で解砕した後、180 分間以上 300 分間以下の条件で $N_2$ ガス流中において固形分の脱ガスを行った。エトリンガイトの分解を防ぐため、脱ガスの温度は 40℃とした[19]。脱ガス後、比表面積測定装置(Micromeritics 製、Gemini V2380)を用いて、$N_2$ ガスを吸着ガスとした BET 法

によって固形分の比表面積を測定した。

ペースト中の固形分に対する分散剤吸着量の測定では、20℃で 5 分間の練り混ぜの後、遠心分離機を用いてペーストから上澄み液を抽出した。分離条件は、20℃、10 分間、8200 $m/s^2$ とした。上澄み液をフィルターに通し、0.2 μm 以上の粒子を除去した後、全有機炭素量測定装置(株式会社島津製作所製、TOC5050A)で上澄み液中の分散剤濃度を測定した。上澄み液中の分散剤濃度と分散剤添加量の差から、粉体に対する分散剤吸着量を求めた。なお、分散剤溶液中には未反応の原料モノマーが僅かに存在するが、モノマーは粉体に対して吸着しないと見做して計算を行った。また、求めた単位質量当たりの粉体に対する吸着量を、BET 比表面積の測定値で割る事によって、単位面積当たりの吸着量を算出した。

セメントペーストの反応熱については、ペーストの発熱速度[J/h･g]を、コンダクションカロリメーター(東京理工社製、MODEL SCM-12L)を用いて測定した。発熱速度の測定温度は 20℃とした。注水時を時刻の起点($t$ =0)とし、ペーストをカロリメーター内に入れた時に外気温がカロリメーターに与えた影響を考慮し、外気温の影響が十分減衰して無視できるように、発熱速度の測定は注水 3 時間後($t$ =3 h)から開始した。発熱速度が最大となる $t$ (水和加速期の終了時刻)を T1 [h]と定義し、セメント水和反応の指標とした。

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 流動性に対する微量成分の影響

初めに、多くの既往の研究でも扱われている硫酸イオンの影響を議論する。Fig. 2-3 に、セメントペーストの見かけ粘度と $K_2SO_4$ 添加量の関係を示す。P-10 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とし、β-NS 添加量は OPC に対して 0.768 mass%とした。$K_2SO_4$ 無添加の際は、P-10 系の見かけ粘度は 488 mPa･s、β-NS 系の見かけ粘度は 350 mPa･s であった。$K_2SO_4$ を添加すると、分散剤種類に拘らず $K_2SO_4$ 添加量の増大とともに見かけ粘度は増大し、すなわち流動性は低下した。これは既往の研究と同様の結果であり、分散剤を含んだセメントペーストの流動性が硫酸イオンによって低下する事が本研究においても確認された。

次に、フッ化物イオンの影響を議論する。Fig. 2-4 に、セメントペーストの見かけ粘度と KF 添加量の関係を示す。P-10 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とし、β-NS 添加量は OPC に対して 1.54 mass%とした。KF 無添加の際は、P-10 系の見かけ粘度は 488 mPa･s、β-NS 系の見かけ粘度は 275 mPa･s であった。KF を添加すると、分散剤種類に拘らず KF 添加量の増大とともに見かけ粘度は増大し、すなわち流動性は低下した。P-10 と β-NS を比較すると、P-10 を添加した際は KF 添加量が増大するにつれて緩やかに見かけ粘度が増大し、0.128 mol/kg の KF 添加によって見かけ粘度は 954 mPa･s に増大した。一方、β-NS を添加した際では KF 添加量が 0.6 mass%を超えると急激に見かけ粘度が増大し、0.128 mol/kg の KF 添加によって見かけ粘度は 2993 mPa･s に増大しており、KF 無添加系と比較して著しく流動性が低下した。

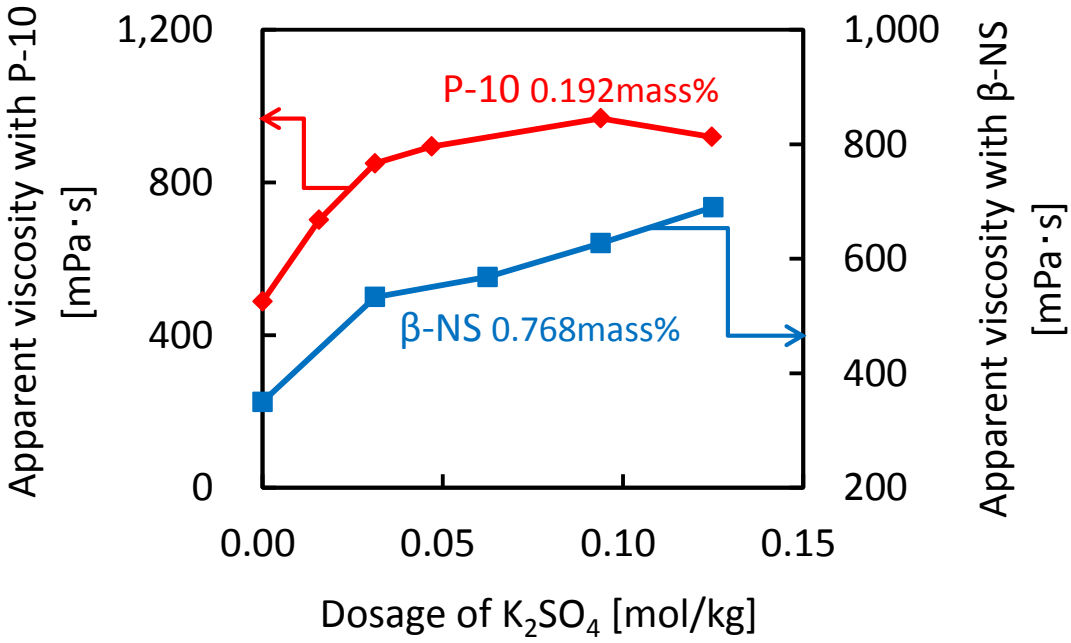


Fig. 2-3 Influence of $K_2SO_4$ addition on fluidity of OPC paste

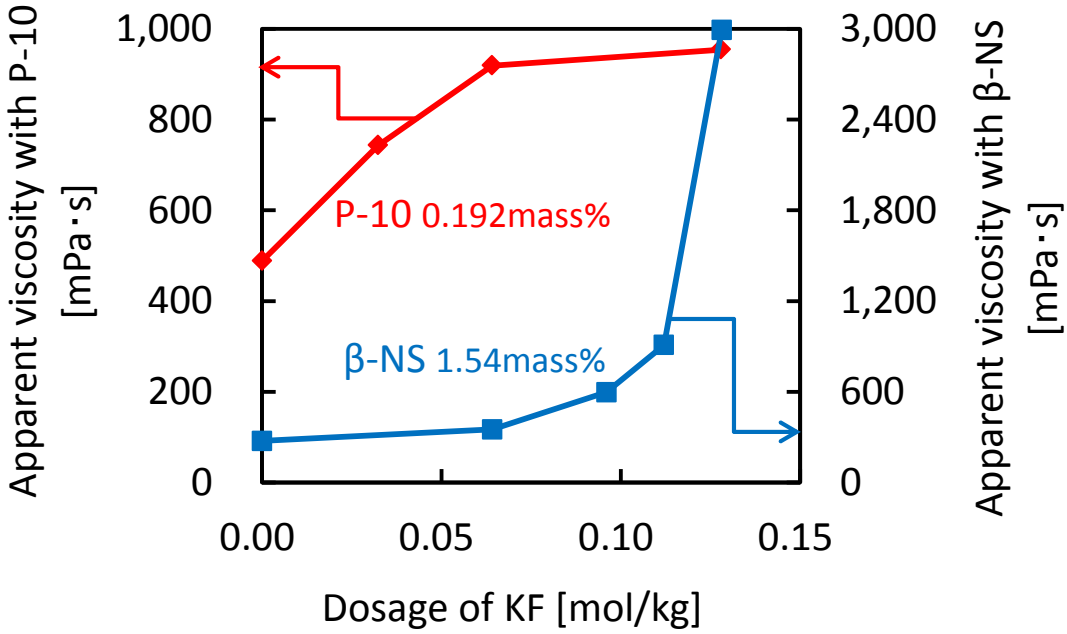


Fig. 2-4 Influence of KF addition on fluidity of OPC paste

2.3.2 粉体比表面積に対する微量成分の影響

Fig. 2-5 に、BET 法によって求めた水和 5 分後の粉体比表面積と $K_2SO_4$ 添加量の関係を示す。流動性の測定と同様に、P-10 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とし、β-NS 添加量は OPC に対して 0.768 mass%とした。$K_2SO_4$ 無添加の際は、5 分間の水和後の粉体比表面積は約 0.9 - 1.0 $m^2/g$ であり、未水和 OPC の 0.70 $m^2/g$ から約 1.3 - 1.4 倍に増大した。$K_2SO_4$ を添加すると、分散剤種類に拘らず $K_2SO_4$ 添加量の増大とともに粉体比表面積は増大した。なお、増大の度合いは、分散剤種類によって変わらずほぼ同様であった。硫酸イオンはアルミネートと反応して水和物を生成する事から、$K_2SO_4$ 添加による比表面積増大は多量の水和物が生成した事によると推察され、また水和物生成反応に対する分散剤の影響は小さいと考えられる。

Fig. 2-6 に、BET 法によって求めた水和 5 分後の粉体比表面積と KF 添加量の関係を示す。流動性の測定と同様に、P-10 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とし、β-NS 添加量は OPC に対して 1.54 mass%とした。KF 無添加の際は、5 分間の水和後の粉体比表面積は約 0.9 - 1.0 $m^2/g$ であった。KF を添加すると、分散剤種類に拘らず KF 添加量の増大とともに粉体比表面積は著しく増大し、0.128 mol/kg の KF を添加した際は約 1.8 $m^2/g$ であった。同量の $K_2SO_4$ と比較すると、KF 添加に伴う比表面積増大の度合いは大きかった。なお、$K_2SO_4$ 系と同様に、増大の度合いは、分散剤種類によって変わらずほぼ同様であった。この比表面積増大は、OPC よりも比表面積が大きくて OPC よりも粒子径が小さな物質の生成によるものと推察される。0.128 mol/kg の KF を添加した際の比表面積は無添加系の約 2 倍と著しく増大しており、そして 0.128 mol/kg (=0.744 mass%) の KF は OPC に対して少量である事からすると、生成した物質はセメント粒子と比較して著しく小さいと予想される。ここで、生成物の組成は不明であるが、仮定として生成物を大きさが一様な球形粒子とし、0.128 mol/kg の KF に伴う比表面積増大量 =0.90 $m^2/g$、生成物の量 =1 mass%、生成物の密度 =2.5 $g/cm^3$ として、微粒子の大きさを推定してみる。先ず一般に、生成粒子の数を $N$ [個]、生成粒子の半径を $r$ [m]、比表面積増大量を $A$ [$m^2/g$]、生成物の量 を $x$ [mass%]、生成物の密度 $d$ [$g/cm^3$]と置くと、生成物の質量に対し式 2-1)が成り立つ。

$$N\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)(d \times 10^6) = 10x \quad \cdots 式\ 2\text{-}1)$$

また、生成物の比表面積に対し式 2-2)が成り立つ。

$$N(4\pi r^2) = 10^3 A \quad \cdots 式\ 2\text{-}2)$$

式 1)を式 2)で割る事によって、$r$ について式 2-3)が導かれる。

$$r = 3 \times 10^{-8} \frac{x}{dA} \quad \cdots 式\ 2\text{-}3)$$

これに $x$ =1, $d$ =2.5, $A$ =0.9 を代入すると、$r$ =13 nm となり、マイクロメートルオーダーのセメント粒子と比較して生成物の大きさは著しく小さいと計算される。以上の仮定に基づく計算から、KF 添加によって生成した物質は数十ナノメートルオーダーの直径を持つ微粒子であると考えられる。

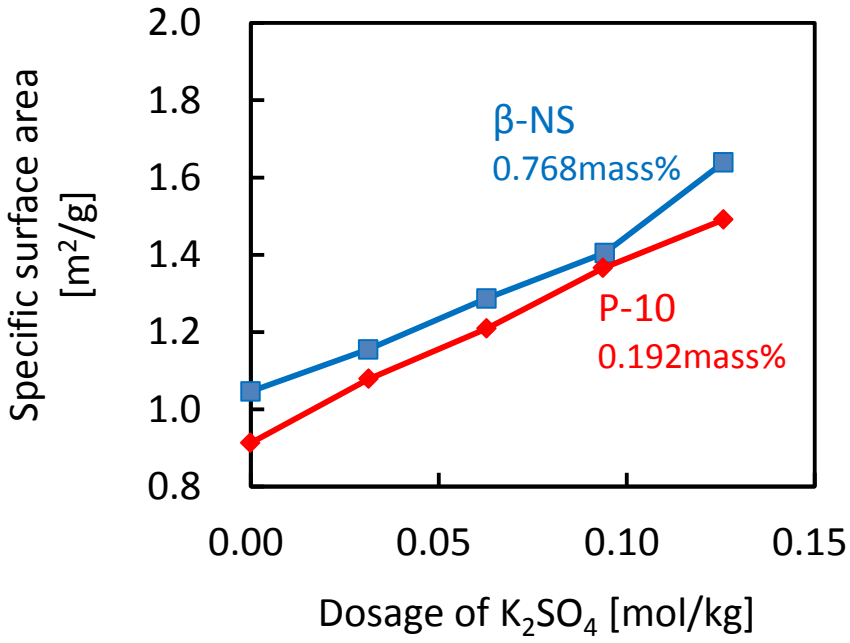


Fig. 2-5　Influence of $K_2SO_4$ addition on specific surface area of solid phase in OPC paste

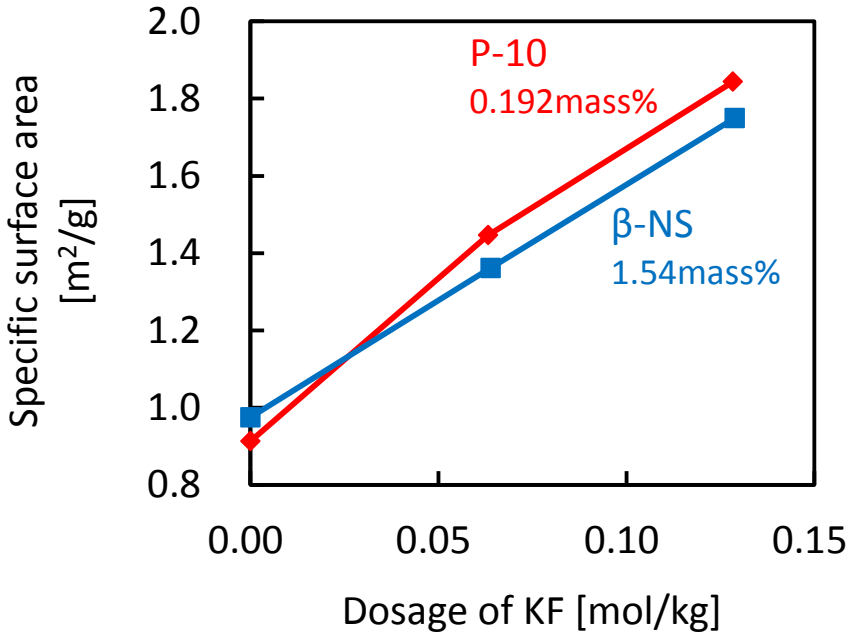


Fig. 2-6　Influence of KF addition on specific surface area of solid phase in OPC paste

### 2.3.3 分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響

初めに、多くの既往の研究でも扱われている硫酸イオンの影響を議論する。Fig. 2-7 および Fig. 2-8 に、セメントペースト中の固相に対する分散剤吸着量と $K_2SO_4$ 添加量の関係を示す。流動性の測定と同様に、P-10 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とし、β-NS 添加量は OPC に対して 0.768 mass%とした。水和時間が 5 分と短い事から、5 分の水和によって粉体の質量は変化しないと仮定すると、単位質量当たりの吸着量は総吸着分子数に比例する。なお、仮に全ての分散剤分子が固相に吸着したとすると、分散剤の吸着量は P-10 が 1.92 mg/g、β-NS が 7.68 mg/g となる。$K_2SO_4$ 無添加の際は、P-10 の吸着量は 0.49 mg/g、β-NS の吸着量は 2.8 mg/g であった。$K_2SO_4$ を添加すると、分散剤種類に拘らず $K_2SO_4$ 添加量の増大とともに単位質量当たりの分散剤吸着量は増大したが、流動性に大きな影響を及ぼす単位面積当たりの分散剤吸着量は減少した。ここで、$K_2SO_4$ 添加に伴う単位質量当たりの吸着量の増大に関しては、単位質量当たりの吸着量が吸着分子数を表す事から、$K_2SO_4$ 添加によって生成した水和物の表面に分散剤分子が吸着して総吸着分子数が増大したと推察される。一方、$K_2SO_4$ 添加に伴う単位面積当たりの吸着量の減少に関して

は、既往の研究[12 - 15]で指摘されている吸着阻害の影響によると推察され、$K_2SO_4$ 添加に伴う流動性低下(Fig. 2-3)は、硫酸イオンが持つ吸着阻害効果によって面積当たりの分散剤吸着量が減少した事に起因すると考えられる。

次に、フッ化物イオンの影響を議論する。Fig. 2-9 および Fig. 2-10 に、セメントペースト中の固相に対する分散剤吸着量と KF 添加量の関係を示す。流動性の測定と同様に、P-10 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とし、β-NS 添加量は OPC に対して 1.54 mass%とした。KF 無添加の際は、P-10 吸着量は 0.49 mg/g、β-NS 吸着量は 3.6 mg/g であった。KF を添加すると、分散剤種類に拘らず KF 添加量の増大とともに単位質量当たりの分散剤吸着量は増大した。0.128 mol/kg の KF が添加された際の P-10 吸着量は 1.43 mg/g、β-NS 吸着量は 11.9 mg/g であり、KF 無添加時と比較して約 3 倍に増大した。これは、$K_2SO_4$ 系と同様の結果であり、総吸着分子数を表す単位質量当たりの吸着量が KF 添加によって増大した事から、KF 添加によって生成した微粒子状物質に分散剤分子が吸着したと示唆される。一方、単位面積当たりの分散剤吸着量も KF 添加によって増大しており、これは吸着阻害効果の影響によって面積当たり吸着量が減少した $K_2SO_4$ 系とは異なる結果である。この様に、流動性に大きな影響を及ぼす面積当たり吸着量が KF 添加によって増大したにも拘らず、Fig. 2-4 に示される様に KF 添加によって見かけ粘度は増大しており、流動性は低下している。これらの事から、硫酸イオン添加系で従来議論されてきた吸着阻害機構では KF 添加に伴う流動性低下を説明できず、KF 添加によって生成した微粒子に対する多量の分散剤分子の吸着に伴ってセメント粒子に対する分散剤吸着量が減少した事で流動性が低下したと考えられる。これは、粘土鉱物の一種であるモンモリロナイトの添加による流動性低下と同様の流動性低下機構である。既往の研究によって、モンモリロナイトの添加に伴ってポリカルボン酸系分散剤を含んだセメントペーストの流動性は低下するが、モンモリロナイトに対する分散剤の特異的な吸着に伴って分散剤吸着量は増大する事が報告されている[20 - 22]。モンモリロナイト添加系と同様に、KF 添加による流動性低下も、KF 添加によって生成した微粒子状物質に対する特異的な吸着によってセメント粒子への吸着量が減少した事によると推察される。

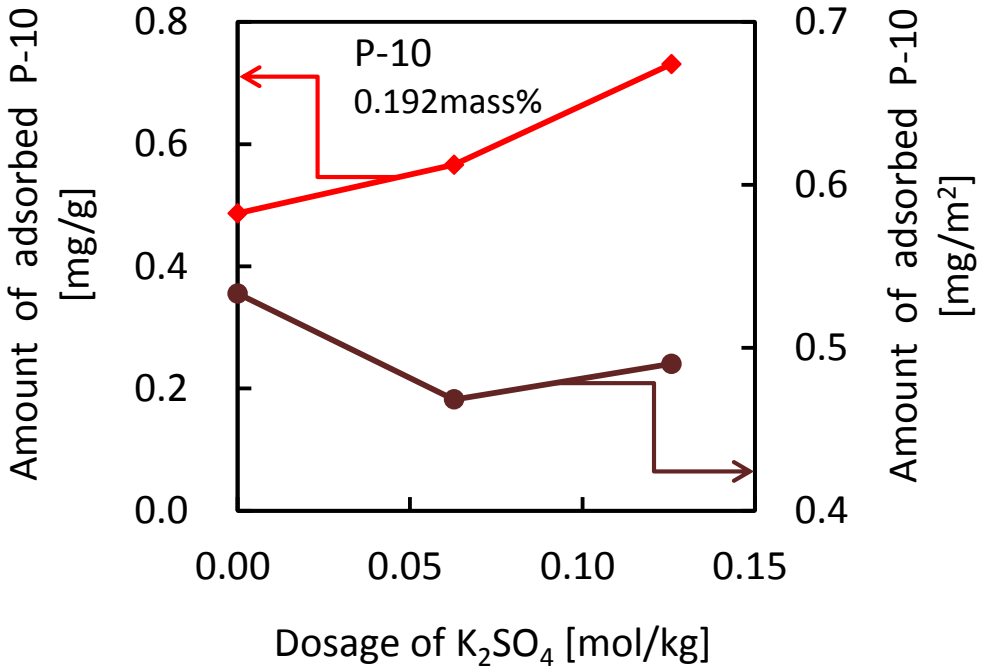


Fig. 2-7 Influence of $K_2SO_4$ addition on amount of adsorbed P-10 in OPC paste

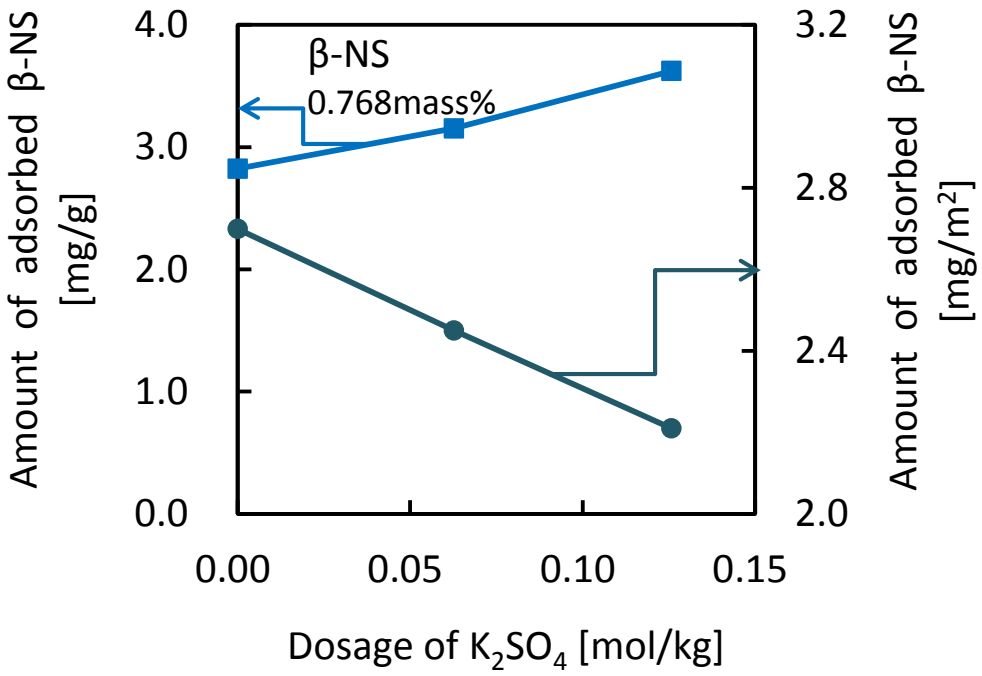


Fig. 2-8 Influence of $K_2SO_4$ addition on amount of adsorbed β-NS in OPC paste

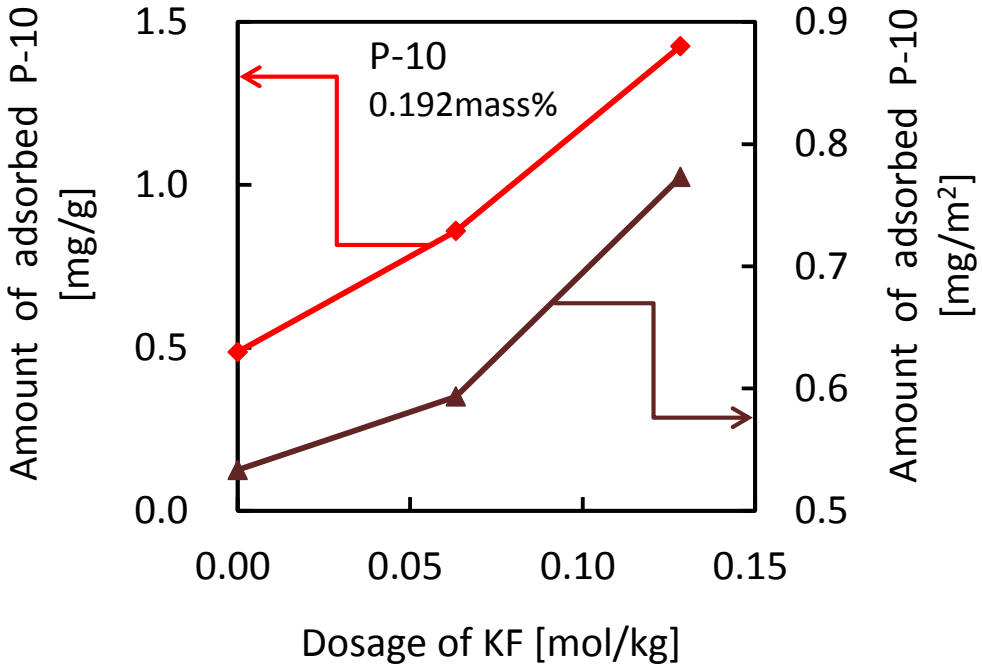


Fig. 2-9 Influence of KF addition on amount of adsorbed P-10 in OPC paste

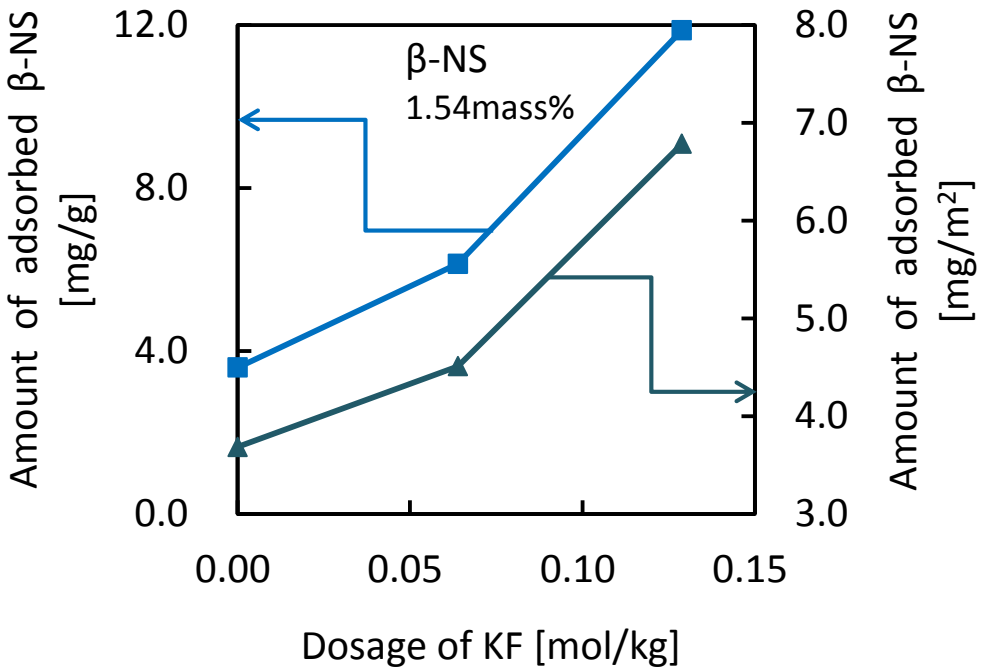


Fig. 2-10 Influence of KF addition on amount of adsorbed β-NS in OPC paste

2.3.4 分散剤の水和遅延効果に対するフッ化物添加の影響

「2.3.3 分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響」から、KF 添加に伴う流動性低下は、KF 添加によって生成した微粒子状物質に対する分散剤の特異的な吸着が原因と推察される。しかし、イオンの添加に伴う分散剤吸着膜厚の変化が硫酸イオン系で指摘されている事から[16, 17]、セメント粒子に対する分散剤吸着量は減少していないがフッ化物添加に伴う分散剤の吸着膜厚減少によって粒子分散効果を失ったために流動性が低下したという可能性も考えられる。そこで、特異吸着仮説を検証するために、セメントペーストの水和反応を解析した。P-10 の様なポリカルボン酸系分散剤はセメント粒子に吸着する事でセメントの水和反応を遅延させるが、微粒子状物質に対する特異的な吸着の結果としてセメント粒子への吸着量が減少するのならば、P-10 の持つ水和遅延効果が KF 添加によって消失すると予想される。一方で、吸着量は減少しておらず吸着膜厚が減少したのであれば、P-10 の持つ水和遅延効果は KF を添加してもほとんど変化しないと予想される。

Fig. 2-11 に、OPC ペーストの発熱速度が最大となった水和時間(T1 =水和加速期の終了時刻)と P-10 添加量の関係を示す。この実験では、KF 添加量 =0.128 mol/kg の系だけでなく、カリウムの影響を検討するために KF および KCl 添加量 =0.256 mol/kg とした実験も行った。先ず、P-10 もカリウム塩も含まれない場合、OPC ペーストの発熱速度は注水から 7.9 時間後に最大値となり、すなわち T1 =7.9 であった。次に、P-10 の水和遅延効果に対するフッ化物添加の影響を議論する前に、P-10 が含まれていない際の T1 に対するフッ化物の影響を議論する。OPC に対して KF を 0.128 mol/kg 添加した際の T1 は 6.8、KF を 0.256 mol/kg 添加した際の T1 は 8.6、KCl を 0.256 mol/kg 添加した際の T1 は 5.4 であり、KF および KCl 添加自体にも水和反応に対する影響は存在したが、本研究の添加濃度(0 - 0.256 mol/kg)ではその効果は小さかった。これに対し、先ず KF 無添加系に対して P-10 を添加すると P-10 添加量の増大とともに T1 は増大し、水和反応が遅延した。0.192 mass%の P-10 添加によって T1 =38.8 に増大しており、すなわち 0.192 mass%の P-10 が持つ水和遅延効果は 38.8-7.9 =30.9 時間分となる。一方、OPC に対し 0.128 mol/kg の KF を含んだ系

においては、P-10 添加量を増大させても水和反応がほとんど遅延せず、0.192 mass%の P-10 を添加した際で T1 =17.3 であり、P-10 が持つ水和遅延効果は KF 添加によって弱まって 17.3-6.8 =10.5 時間分であった。また、0.256 mol/kg の KF を含んだ系も、P-10 添加量を増大させても水和反応がほとんど遅延せず、0.192 mass%の P-10 を添加した際で T1 =13.9 であり、P-10 が持つ水和遅延効果は KF 添加によって弱まって 13.9-8.6 =5.3 時間分であった。なお、0.256 mol/kg の KCl を添加した系では水和遅延効果の低減が起こらず、0.192 mass%の P-10 を添加した際で T1 =44.8 であった。この事から、KF 添加に伴う遅延効果の低減はフッ化物イオンが原因であり、カリウムの影響は小さいと考えられる。これらの結果から、フッ化物添加によって生成した微粒子状物質に対して分散剤が特異的に吸着をしてセメント粒子に対する吸着量が減少したと考えられる。

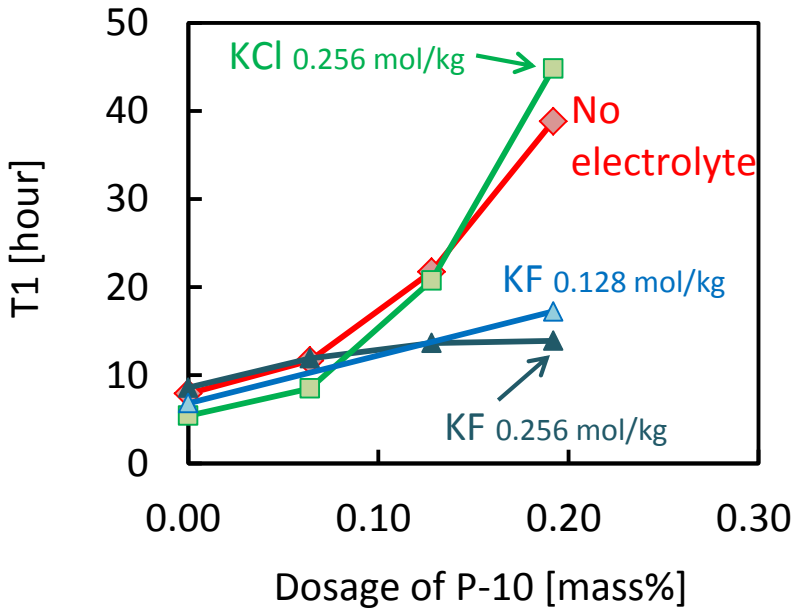


Fig. 2-11 Relationship between T1 and dosage of P-10

## 2.4 結論

分子構造が明らかになっているアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤(P-10)またはナフタレンスルホン酸系分散剤(β-NS)を含んだ OPC ペーストに $K_2SO_4$ または KF を添加し、流動性、粉体比表面積、分散剤吸着量および水和反応に対する無機塩添加の影響を検討した。測定温度は 20℃で、吸着時間は 5 分とした。本研究では、鉱化剤を用いたセメントの低温焼成技術を考慮に入れ、焼成温度を低下させるために添加される鉱化剤量を参考に無機塩量を設定した。

(1) アリルエーテル系分散剤またはナフタレンスルホン酸系分散剤を含んだセメントペーストに $K_2SO_4$ または KF を添加すると、分散剤種類に拘らずペーストの流動性は低下した。

(2) 分散剤種類に拘らず、$K_2SO_4$ 添加によってセメントペースト中の粉体の比表面積は増大し、これは硫酸イオン添加によって多量の水和物が生成した事によると推察される。また、KF 添加によってもセメントペースト中の粉体の比表面積は増大し、同量の $K_2SO_4$ と比べると比表面積増大は大きかった。これは、KF 添加によって OPC よりも微小な微粒子状の物質が生成した事によると推察される。

(3) アリルエーテル系分散剤またはナフタレンスルホン酸系分散剤を含んだセメントペーストに $K_2SO_4$ を添加した際は、分散剤種類に拘らず単位質量当たりの粉体に対する分散剤吸着量は増大したが単位面積当たりの吸着量は減少した。この事から、$K_2SO_4$ 添加に伴う流動性の低下は、既往の研究で指摘されている様に、硫酸イオンの持つ吸着阻害効果が主な原因と考えられる。一方、KF を添加した際は、分散剤種類に拘らず単位質量当たりの吸着量と単位面積当たりの吸着量はどちらも増大し、流動性の低下を吸着阻害機構では説明できない。無機塩無添加の際および KCl 添加の際はポリカルボン酸系分散剤の添加に伴ってセメントの水和反応が遅延したが、KF 添加の際はポリカルボン酸系分散剤の添加量を増大させても水和がほとんど遅延しなかった。これらの事から、KF 添加に伴う流動性低下は、フッ化物添加で生成した微粒子に対する分散剤の特異吸着によってセメント粒子への吸着量が減少した事が原因の一つと見出された。

参考文献

[1] K.S. Stadler, J. Poland, E. Gallestey: Model predictive control of a rotary cement kiln, Control Engineering Practice, Volume 19, Issue 1, pp. 1-9(2011)

[2] M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez, A. Palomo: A study of a new liquid phase to obtain low-energy cements, Cement and Concrete Research, Volume 16 (1986) 97-104

[3] K. Kolovos, P. Loutsi, S. Tsivilis, G. Kakali: The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–$SiO_2$–$Al_2O_3$–$Fe_2O_3$ system: Part I. Anions, Cement and Concrete Research, Volume 31 (2001) 425-429

[4] M.L.G. Renó, F.M. Torres, R.J. da Silva, J.J.C.S. Santos, M. de L.N.M. Melo: Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer, Energy Conversion and Management, Volume 75, pp. 98-104(2013)

[5] 吉川知久: 鉱化剤・融剤を用いたセメントクリンカの低温焼成技術, 太平洋セメント研究報告, 第 161 号, pp. 66-73(2011)

[6] M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, T. Vázquez: Effect of fluorspar on the formation of clinker phases, Cement and Concrete Research, Volume 14 (1984) 397-406

[7] I. Maki, K. Goto: Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker, Cement and Concrete Research, Volume 12 (1982) 301-308

[8] V. Johansen, N.H. Christensen: Rate of formation of $C_3S$ in the system CaO-$SiO_2$-$Al_2O_3$-$Fe_2O_3$-MgO with addition of $CaF_2$, Cement and Concrete Research, Volume 9 (1979) 1-5

[9] W.A. Klemm, I. Jawed, K.J. Holub: Effects of calcium fluoride mineralization on silicates and melt formation in portland cement clinker, Cement and Concrete Research, Volume 9 (1979) 489-496

[10] K Raina, L.K Janakiraman: Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy, Cement and Concrete Research, Volume 28 (1998) 1093-1099

[11] H.O. Gardeik: Effect of the clinkering temperature on the specific energy consumption in cement clinker burning, Zement Kalk Gips, 34, pp. 169-174(1981)

[12] P.J. Andersen, A. Kumar, D.M. Roy, D. Wolfe-Confer: The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: Methods, zeta potential and adsorption studies, Cement and Concrete Research, Volume 16 (1986) 255-259

[13] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cement and Concrete Research, Volume 31 (2001) 375-383

[14] Y. Nakajima, K. Yamada: The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β-naphthalene sulfonate condensate superplasticizer, Cement and Concrete Research, Volume 34 (2004) 839-844

[15] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard: Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 431-439

[16] D. Atarashi, E. Sakai, S. Honda, A. Itoh, M. Daimon: Adsorption and Dispersion Mechanisms of Comb-type Superplasticizer Containing Grafted Polyethylene Oxide Chains, Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, 112 [5], pp. 1304-1307(2004)

[17] H. Kato, T. Miyagawa, A. Nakamura, H. Doi: Influence of Additives on Fluidity of Cement Paste with Polycarboxylate-Based Superplasticizers, Journal of the Society of Materials Science, Vol. 52, No. 3, pp. 294-300(2003) (in Japanese)

[18] E. Sakai, D. Atarashi, A. Kawakami, M. Daimon: Influence of Molecular structure of Comb-Type Superplasticizers and Inorganic Electrolytes on the Dispersion Mechanisms of Limestone powder, ACI SP-217, pp. 381-392(2003)

[19] K. Yamada: Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers, Cement and Concrete Research, Volume 41 (2011) 793-798

[20] S. Ng, J. Plank: Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 847-854

[21] L. Lei, J. Plank: A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 1299-1306

[22] D. Atarashi, K. Yamada, A. Ito, M. Miyauchi, E. Sakai: Interaction between Montmorillonite and Chemical Admixture, Journal of Advanced Concrete Technology, volume 13, pp. 325-331(2015)

# 第 3 章　フッ化物添加に伴う微粒子の生成

## 3.1 導入

第 2 章では、既往の研究[1 - 4]で指摘されている様に、硫酸イオンによる流動性低下は吸着阻害機構によって主に説明できる事が確認された。また、従来不明確であったフッ化物イオンによる流動性低下に関しては、フッ化物添加で生成する微粒子状物質に対する分散剤の特異吸着が流動性低下の原因の一つであると新たに見出された。これは、既往の研究[5 - 7]で指摘されている粘土鉱物のモンモリロナイトによる流動性低下と同様の機構である。しかし、フッ化物添加に伴って生成する微粒子に関しては、組成など不明な点が多く、詳細な検討が必要である。

本章では、セメントペーストに対してフッ化物イオンを添加した際に生成する物質の性質を明らかにする事を目的に、フッ化物を添加したセメントペースト中の固形分に対する透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察、CsF を用いた微粒子生成の反応経路推定、そして C-S-H とフッ化物イオンの反応によって生成する物質の分析を行い、セメントペーストに対するフッ化物添加によって生成する微粒子に対して検討を行った。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 使用材料

使用した普通ポルトランドセメント(OPC)は第 2 章と同じものを用いた。分散剤も第 2 章と同様に、アリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤 P-10 を用いた。フッ化物イオンの添加には、陽イオンの影響が少ない $KF \cdot 2H_2O$(和光純薬工業株式会社製、>95.0%)を用いた。また、本章では、水が存在しない系におけるセメントとフッ化物イオンの反応を調べ、微粒子生成の反応経路を検討した。水を含まない系の実験では、水の代わりにエタノール(和光純薬工業株式会社製、>99.5%)を用いてセメントペーストを作製し、KF の代わりに CsF(Alfa Aesar 製、99.9%)をフッ化物イオン添加手段として用いた。これは、KF はエタノールに難溶であるが、CsF はエタノールに可溶なためである。

本章では、OPC のモデル粉体としてトリカルシウムシリケート (エーライト :$C_3S$)を合成し、OPC と同様に実験を行った。$C_3S$ の合成では、山口らが報告している組成[8]を参考にして、焼成後の組成が $Ca_{106}Mg_2(Na_{1/4}K_{1/4}Fe_{1/2})Al_2Si_{34}O_{180}$ となるように特級試薬の $CaCO_3$、MgO、$Na_2CO_3$、$K_2CO_3$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、$SiO_2$ を混合して原料とした。電気炉を用いて、混合した原料を 140 分間かけて 1460℃まで加熱し、1460℃で保持したまま 180 分間焼成した後、電気炉から取り出して空冷した。得られた焼結体を、先ずアルミナ乳鉢で粉砕した後、アルミナ製遊星ボールミルを用いて Blaine 比表面積が約 3000 $cm^2/g$ となるまで粉砕した。そして、エチレングリコール法(JCAS I-01-1997)を用いて焼成粉中の遊離石灰(CaO)量を測定し、遊離石灰量が 1.5 mass%を下回るまで、1460℃で 180 分間焼成させた後に粉砕する工程を繰り返した。最終的に焼成を 7 回行って遊離石灰量が 1.27 mass%となったところで、粉末 X 線回折(XRD) (株式会社リガク製、SmartLab-SPI/TISM)によってエーライトが合成されている事を確認した。

3.2.2 実験手順

第 2 章と同様に、OPC ペーストの水粉体比(W/C)は、分散剤を添加する際は質量比で 0.32 とした。「2.3.2 粉体比表面積に対する微量成分の影響」において言及した様に微粒子生成反応に対する分散剤の影響は小さいと考えられるが、影響を完全に除外するために分散剤を添加しなかった系においては、練り混ぜに必要な流動性を確保できる値に水粉体比を設定した。分散剤を添加する場合は、第 2 章と同様に P-10 の添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。

電子顕微鏡観察用の試料作製では、20℃で 5 分間の練り混ぜの後、セメントペーストに多量のアセトンを加えて水和反応を停止し、遠心分離機を用いてペースト中の固形分を沈降させた。分離条件は、20℃、10 分間、8200 $m/s^2$ とした。分離後、シリカゲルを入れたデシケーター内で固形分を 20℃、0.01 MPa、20 時間以上の条件で減圧乾燥した。乾燥した粉体をアルミナ乳鉢で解砕した後、固形分を透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を用いて解析した。

CsF を用いた反応経路の解析では、反応の指標として BET 比表面積を採用し、第 2 章と同様の方法で BET 比表面積測定を行った。反応に対する分散剤の影響を除外するため、P-10 は添加しなかった。

C-S-H とフッ化物イオンの反応で生成する物質の分析では、先ず、水粉体比(W/$C_3S$)を質量比で 1.0 とし、$C_3S$ を 28 日間水和させた。反応に対する分散剤の影響を除外するため、P-10 は添加しなかった。28 日間の水和において反応温度は 20℃とした。水和後、粉砕した試料に多量のアセトンを加えて水和反応を停止させ、遠心分離機を用いてペースト中の固形分を沈降させた。分離条件は、20℃、10 分間、8200 $m/s^2$ とした。分離後、シリカゲルを入れたデシケーター内で固形分を 20℃、0.01 MPa、20 時間以上の条件で減圧乾燥した。乾燥した粉体をアルミナ乳鉢で解砕した後、示差熱･熱重量分析(TG-DTA) (NETZSCH-JAPAN 製、STA2500-TKD27 Reglus)および XRD による分析を行った。TG-DTA の昇温は、10 K/min とした。また、28 日水和済みの試料を KF と反応させた後、同様に分析を行った。一度に多量のフッ化物イオンを添加する事で反応

が変化する可能性を考慮し、フッ化物との反応は、10 回に分けて行った。1 回の反応では、水粉体比(W/水和済み $C_3S$)を質量比で 0.50 とし、KF 添加量は水和済み $C_3S$ に対して 0.256 mol/kg とした。KF 水溶液と 5 分間の反応を行った後、多量のアセトンを加えて試料の反応を停止させ、遠心分離機を用いてペースト中の固形分を沈降させた。分離条件は、20℃、10 分間、8200 $m/s^2$ とした。分離後、シリカゲルを入れたデシケーター内で固形分を 20℃、0.01 MPa、20 時間以上の条件で減圧乾燥し、乾燥した粉体をアルミナ乳鉢で解砕した。KF 水溶液との反応から解砕までを反応 1 サイクルとし、合計で 10 サイクルの反応を行った。

## 3.3 実験結果および考察

### 3.3.1 TEM-EDS による解析

KF 添加によって OPC ペースト中に生成した物質を同定するために、粉末 X 線回折(XRD)による解析を試みたが、生成物は検出されなかった。これは、「2.3.2 粉体比表面積に対する微量成分の影響」で言及した様に、添加した KF が少量であったために、KF 添加で生成した物質の量が XRD で検出可能なほど十分に存在しなかったからと考えられる。そのため、KF を添加した OPC ペースト中の固形分を透過型電子顕微鏡によって解析した。

Fig. 3-1 に、KF を添加した OPC ペースト中で検出された微粒子を示す。微粒子生成量を増大させて検出を容易にするために KF 添加量は OPC に対して 0.256 mol/kg とした。試料作製における水粉体比(W/C)は質量比で 0.32、P-10 添加量は 0.192 mass%とした。個々の一次粒子は球形であり、一次粒子の凝集体として二次粒子を形成している様子が確認された。一次粒子の直径は数十ナノメートルのオーダーであり、これは生成物の比表面積は OPC よりも大きくて粒子径は OPC より小さいという「2.3.2 粉体比表面積に対する微量成分の影響」における推定と合うもので、生成物の生成量や密度を仮定して行った計算の結果にもおおよそ合致するものである。なお、Fig. 3-1 に示される様な微粒子は、KF 無添加系からは検出されなかった。これらの微粒子が、KF 添加に伴う比表面積増大の原因の一つと推定される。

Fig. 3-2 に、Fig. 3-1 の微粒子に含まれる元素をエネルギー分散型 X 線分析(EDS)によって同定した結果を示す。微粒子は主に Si と O から構成され、他に少量の K、Mn および Fe を含んでいる。なお、エネルギー分散型 X 線分析中の C および Cu は、試料を保持する部材由来のものと推測され、微粒子に含まれるものではないと考えられる。これらの結果から、微粒子の組成はケイ素系化合物であり、$SiO_2$ などが組成の候補と推察される。Si はカルシウムシリケートの形態でセメントに含まれる事から、カルシウムシリケートと添加されたフッ化物イオンの反応によって Fig. 3-1 の微粒子は生成したと推察され、Fig. 3-1 に示される Si と O を主成分とする微粒子の生成が分散剤特異吸着の原因の一つと推察される。シリカ質の微粒子に対する特異的な吸着とい

う現象は、既往の研究[9]で指摘されているシリカフュームに対するアリルエーテル系分散剤の特異吸着と同様のものと考えられ、フッ化物添加に伴い生成した微粒子に対する分散剤の特異吸着およびシリカフュームに対する分散剤の特異吸着は同種の現象と推察される。

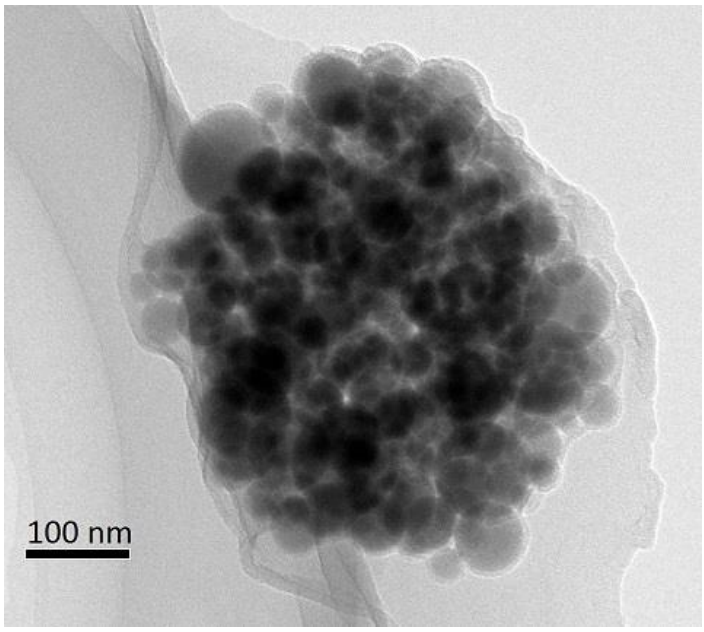


Fig. 3-1　Transmission electron microscopy image of fine particles in cement paste with KF addition

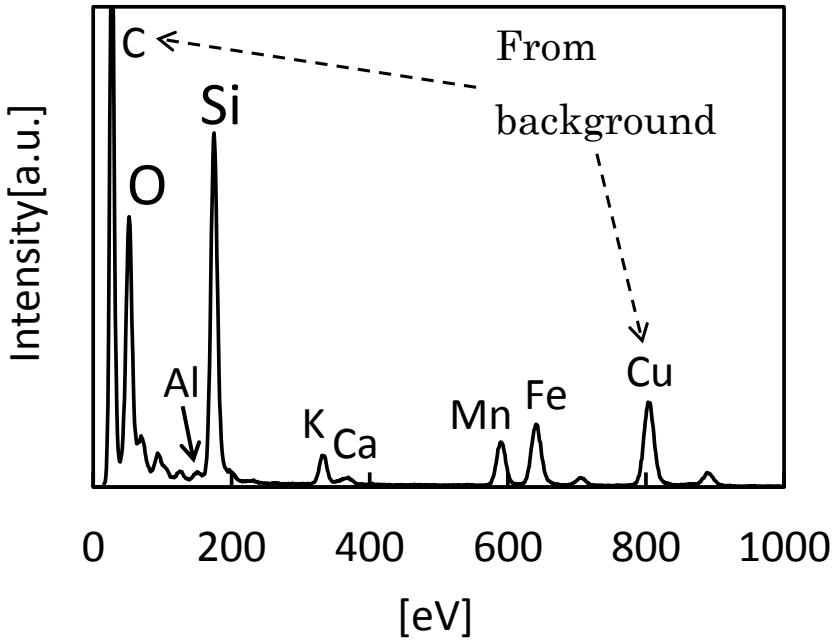


Fig. 3-2　Energy dispersive X-ray spectroscopy signals of elements in the fine particles in Fig. 3-1

### 3.3.2 SEM-EDS による解析

「3.3.1 TEM-EDS による解析」の結果から、KF 添加で生成した物質は Si と O を主成分とする微粒子と推察される。微粒子はカルシウムシリケートと添加されたフッ化物イオンが何らかの反応をした事で生成されたと考えられる事から、KF を添加した OPC ペースト中のカルシウムシリケート粒子の表面上には、フッ化物イオンと反応をして Si が脱離した箇所が存在すると推察される。そこで、KF を添加した OPC ペースト中の固形分を走査型電子顕微鏡によって解析した。

Fig. 3-3 と Fig. 3-5 に、KF を添加した OPC ペースト中で検出された粒子を示す。Fig. 3-3 の粒子の元素分布を Fig. 3-4 に示し、Fig. 3-5 の粒子の元素分布を Fig. 3-6 に示す。Fig. 3-3 に示される粒子の各元素の比率を Table 3-1 に示し、Fig. 3-5 に示される粒子の各元素の比率を Table 3-2 に示す。なお、「3.3.1 TEM-EDS による解析」と同様に、KF 添加量は OPC に対して 0.256 mol/kg、水粉体比(W/C)は質量比で 0.32、P-10 添加量は 0.192 mass%とした。Fig. 3-3 に示される粒子全体の元素の比率では Ca 量 =3 に対し Si 量 =0.93 であり、Ca/Si ~3 である事から Fig. 3-3 に示される粒子は $Ca_3SiO_5$ 粒子と推察され、Table 3-1 における元素の量は Ca 量 =3 となる様に規格化されている。同様に、Fig. 3-5 に示される粒子全体の元素の比率では Ca 量 =2 に対し Si 量 =0.96 であり、Ca/Si ~2 である事から Fig. 3-5 に示される粒子は $Ca_2SiO_4$ 粒子と推察され、Table 3-2 における元素の量は Ca 量 =2 となる様に規格化されている。それぞれの粒子には、表面が平坦な領域(Smooth area)および表面が荒い領域(Rugged area)が見られた。Smooth area の元素比率は、粒子全体(Whole particle)の元素比率に概ね等しく、$C_3S$ 粒子の Smooth area では Ca/Si ~3、$C_2S$ 粒子の Smooth area では Ca/Si ~2 であり、Smooth area の F 量は小さかった。これらの結果から、Smooth area はフッ化物イオンとほとんど反応をしていないと考えられる。一方、Whole particle や Smooth area における元素比率と比較して、Rugged area の元素比率は、多くの F を含み、Si 量は小さい。Rugged area は、添加されたフッ化物イオンが反応して Si が脱離した領域と推察される。これらの結果は、フッ化物イオンとカルシウムシリケートの反応によって Si を主成分とする微粒子が生成したという「3.3.1 TEM-EDS による解析」の推察を支持するものである。

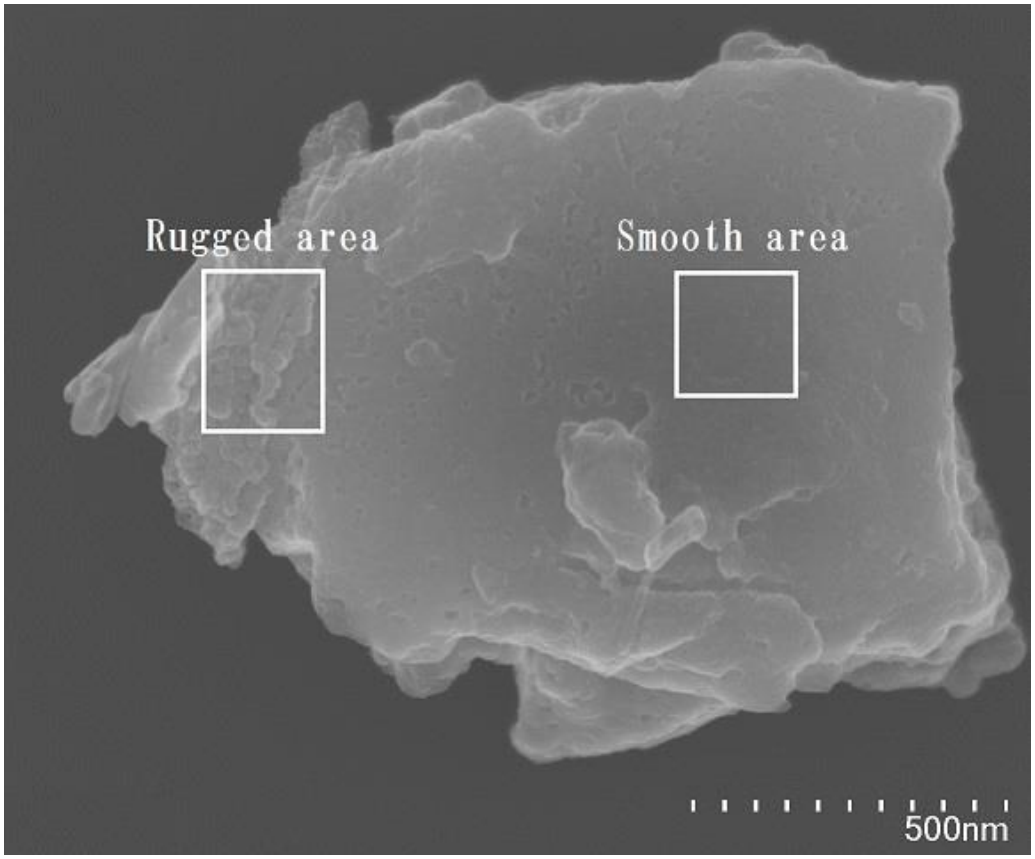


Fig. 3-3 Transmission electron microscopy image of a $C_3S$ particle in cement paste with KF addition

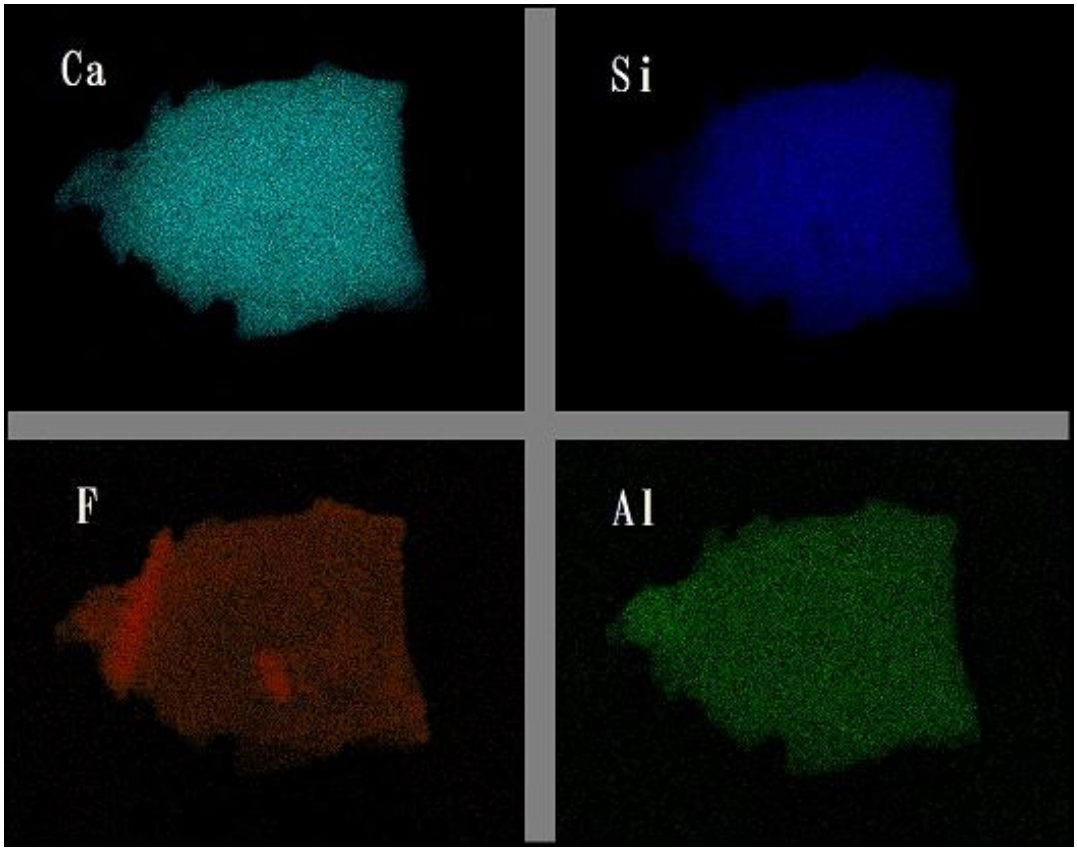


Fig. 3-4 Distribution of elements on the $C_3S$ particle in Fig. 3-3

Table 3-1 Element proportion of the $C_3S$ particle in Fig. 3-3

| Molar ratio | Whole particle | Smooth area | Rugged area |
|---|---|---|---|
| Ca | 3 | 3 | 3 |
| Si | 0.93 | 1.03 | 0.64 |
| F | 0.41 | 0.26 | 1.47 |
| Al | 0.12 | 0.07 | 0.27 |

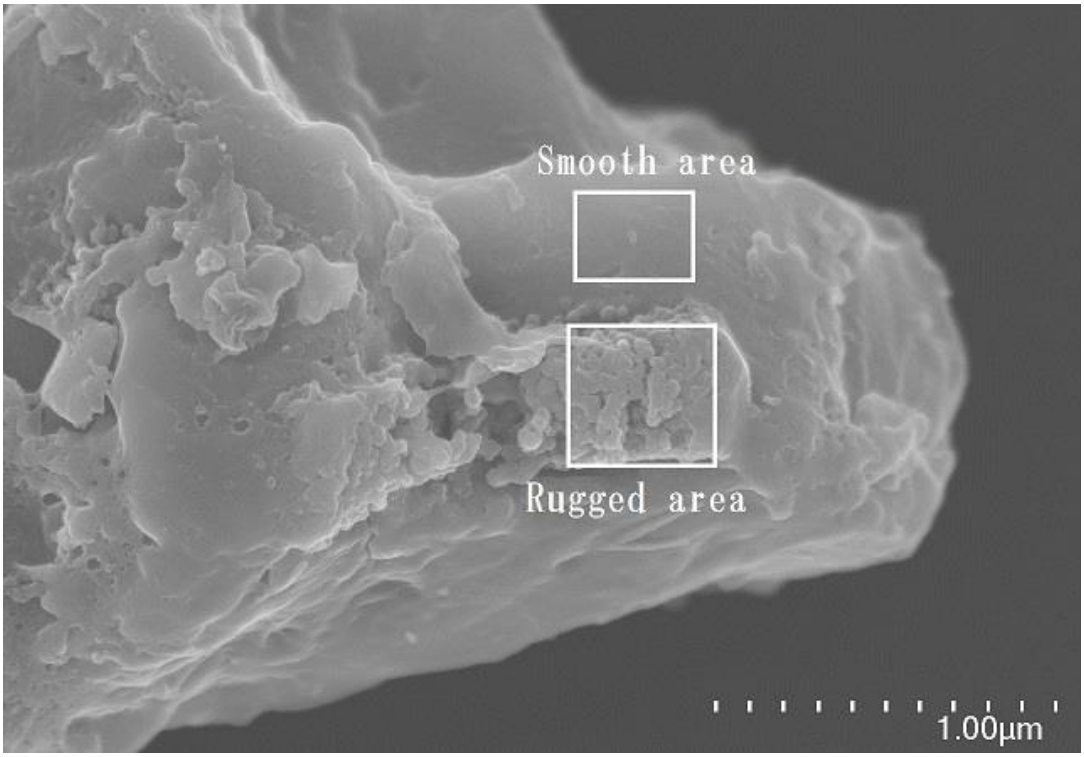


Fig. 3-5 Transmission electron microscopy image of a $C_2S$ particle in cement paste with KF addition

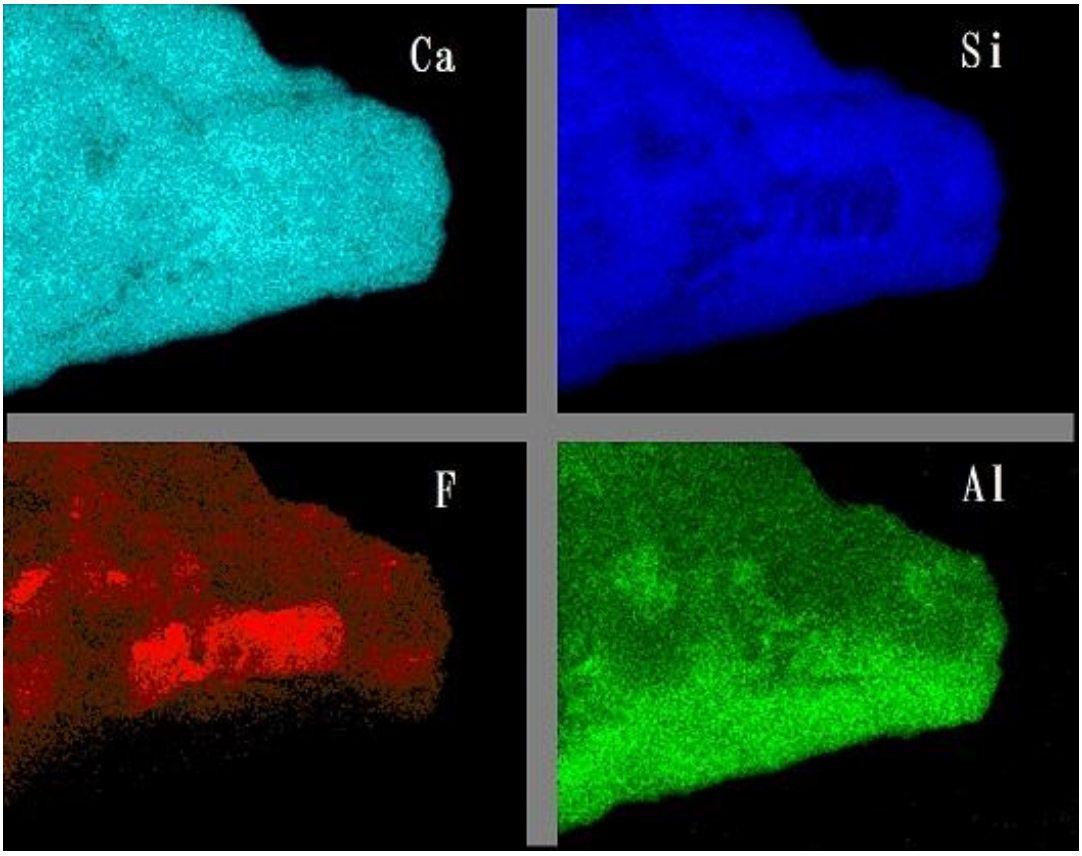


Fig. 3-6 Distribution of elements on the $C_2S$ particle in Fig. 3-5

Table 3-2 Element proportion of the $C_2S$ particle in Fig. 3-5

| Molar ratio | Whole particle | Smooth area | Rugged area |
|---|---|---|---|
| Ca | 2 | 2 | 2 |
| Si | 0.96 | 1.09 | 0.78 |
| F | 0.18 | 0.15 | 0.59 |
| Al | 0.14 | 0.05 | 0.15 |

3.3.3 CsF を用いた反応経路の解析

「3.3.1 TEM-EDS による解析」および「3.3.2 SEM-EDS による解析」からは、カルシウムシリケートと添加されたフッ化物イオンの反応によって Si を主成分とする微粒子が生成したと推察される。ここで、カルシウムシリケートとフッ化物イオンの反応に伴う生成物の組成には詳細な検討が必要であるが、$CaF_2$ と非晶質 $SiO_2$ の生成を仮定すると、カルシウムシリケートとフッ化物イオンの反応式の例が幾つか考えられる。式 3-1)は、未水和の $Ca_3SiO_5$ とフッ化物イオンが反応するものである。

$$\mathrm{Ca_3SiO_5 + 6F^- + 3H_2O \rightarrow 3CaF_2 + SiO_2(amorph) + 6OH^-} \quad \Delta G = -151\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots\text{式 3-1)}$$

しかし、未水和のカルシウムシリケートは反応性が低く、フッ化物イオンと反応を起こすかは明らかではない。式 3-2)は、水和したカルシウムシリケート(C-S-H)の例として $Ca_3Si_2O_{10}H_6$ =$Ca_3(SiO_3OH)_2 \cdot 2H_2O$ :Afwillite とフッ化物イオンが反応するものである。なお、Si 1 mol 当たりの反応式に規格化した。

$$\mathrm{Ca_{\frac{3}{2}}SiO_5H_3 + 3F^- \rightarrow \frac{3}{2}CaF_2 + SiO_2(amorph) + 3OH^-} \quad \Delta G = -45\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots\text{式 3-2)}$$

また、式 3-3)は、ジェナイト型 C-S-H の一種である $Ca_{3/2}Si_{2/3}O_{16/3}H_5$ とフッ化物イオンの反応である。

$$\mathrm{Ca_{\frac{9}{4}}SiO_8H_{\frac{15}{2}} + \frac{9}{2}F^- \rightarrow \frac{9}{4}CaF_2 + SiO_2(amorph) + \frac{3}{2}H_2O + \frac{9}{2}OH^-} \quad \Delta G = -49\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots\text{式 3-3)}$$

C-S-H の組成として代表的な $C_3S_2H_4$ を仮定し、生成物を $CaF_2$ などに限定しなければ、フッ化物イオンに対する $SiO_2$ 生成量が最も大きい反応式としては仮に式 3-4)などが考えられるが、式 3-4)中の $Ca_3SiFO(OH)_7$ の存在は確認されていない。

$$\mathrm{Ca_3Si_2O_{11}H_8 + F^- \rightarrow Ca_3SiFO(OH)_7 + SiO_2(amorph) + OH^-} \quad \cdots\text{式 3-4)}$$

なお、式 3-1)から式 3-3)における各物質の標準生成自由エネルギーを Table 3-3 に示す。

以上の様に、カルシウムシリケートとフッ化物の反応には様々な候補がある。本実験では、未水和カルシウムシリケートから微粒子が生成したか、もしくは水和したカルシウムシリケート(C-S-H)から微粒子が生成したか、エタノールに可溶な CsF を用いて検証した。

Table 3-3　Gibbs free energy of substances in equation 3-1) - 3-3)

(These values are in kJ/mol unit.)

| $Ca_3SiO_5$ | $Ca_3Si_2O_4(OH)_6$ | $Ca_{3/2}Si_{2/3}O_{16/3}H_5$ | $F^-_{(aq)}$ |
|---|---|---|---|
| -2784.3 [10] | -4405.5 [10] | -6714.3 [11] | -278.8 [12] |
| $CaF_2$ | $SiO_{2\ (amorph)}$ | $H_2O_{(l)}$ | $OH^-_{(aq)}$ |
| -1175.6 [12] | -848.9 [11] | -237.2 [11] | -157.3 [11] and [12] |

反応経路を同定するため、OPC ペースト中の粉体の BET 比表面積を測定し、比表面積の変化を反応の指標とした。以下の 4 つの反応経路を比較した。「第 1 経路」は、未水和 OPC と水の反応である。第 1 経路において、フッ化物は無添加であり、比表面積の変化は OPC の水和反応のみに由来する。「第 2 経路」は、未水和 OPC と CsF の水溶液中における反応である。OPC に KF を添加した際と同様に、第 2 経路においては、OPC と CsF の反応によって比表面積が著しく増大すると予想される。「第 3 経路」は、CsF エタノール溶液を用いて行い、水が存在しない環境における未水和 OPC と CsF の反応である。「第 4 経路」は、CsF エタノール溶液を用いて行い、水が存在しない環境における水和済み OPC と CsF の反応である。第 4 経路においては、水が存在しない環境で C-S-H とフッ化物イオンが反応すると推察される。反応に対する分散剤の影響を除外するため、分散剤は添加しなかった。練り混ぜに必要な流動性を得るため、第 1･第 2･第 4 経路における水粉体比(W/C)は、OPC に対して質量比で 0.50 とした。また、第 3･第 4 経路におけるエタノール粉体比(Ethanol/C)は、未水和 OPC または水和済み OPC に対して質量比で 0.64 とした。比表面積増大を検出しやすくするために、第 2･第 3･第 4 経路における CsF 添加量は未水和 OPC または水和済み OPC に対して 0.400 mol/kg とした。全ての反応経路において、反応温度は 20°C とし、反応時間は 5 分間とした。

Table 3-4 に、4 つの反応経路における比表面積変化を示す。先ず、未水和 OPC の BET 比表面積は 0.70 $m^2/g$ である。第 1 経路では、未水和 OPC の水和反応によって比表面積は 0.70 から 1.04

$m^2/g$ に増大した。第 2 経路では、未水和 OPC と CsF 水溶液の反応によって比表面積は 0.70 から 1.73 $m^2/g$ に増大した。予想の通り、KF 系の実験と同様に、CsF 添加に伴って比表面積は著しく増大しており、CsF 添加によって多量の微粒子が生成したと推察される。第 3 経路では、未水和 OPC と CsF エタノール溶液の反応によって比表面積は 0.70 から 1.08 $m^2/g$ に増大した。第 3 経路には水が存在しないため、この比表面積増大はセメント水和反応以外に由来するものと推察される。第 3 経路における比表面積増大の原因は不明であるが、第 2 経路と比較して第 3 経路の比表面積増大は小さい。したがって、第 3 経路では Si を主成分とする微粒子はほとんど生成しなかったと推察され、本項において第 3 経路の生成物は議論に必要不可欠な要素ではないため、第 3 経路の生成物組成に関しては今後の検討とする。第 4 経路では、水和済み OPC と CsF エタノール溶液の反応によって比表面積は 1.04 から 1.68 $m^2/g$ に増大した。第 4 経路の 1.68 $m^2/g$ は第 2 経路の 1.73 $m^2/g$ に近く、第 4 経路においては水和済み OPC と CsF の反応によって Si を主成分とする微粒子が生成したと推察される。以上の結果から、フッ化物添加に伴う微粒子生成に対してはセメントの水和が必要であると推察され、Fig. 3-1 に示した微粒子は C-S-H とフッ化物イオンの反応によって生成したと考えられる。また、C-S-H とフッ化物イオンの反応に水は不必要と考えられる。

Table 3-4　Specific surface area changes in four reaction processes

| Reaction time =5 min | | Specific surface area [$m^2/g$] | |
|---|---|---|---|
| | | Before | After |
| First process | OPC+Water→Hydrated OPC | 0.70 | 1.04 |
| Second process | OPC+CsF-water | 0.70 | 1.73 |
| Third process | OPC+CsF-ethanol | 0.70 | 1.08 |
| Fourth process | Hydrated OPC+CsF-ethanol | 1.04 | 1.68 |

### 3.3.4 長期水和させた $C_3S$ とフッ化物の反応

「3.3.3 CsF を用いた反応経路の解析」の結果から、フッ化物添加によって生成する微粒子は C-S-H とフッ化物イオンの反応で生成すると推察される。そこで、純合成した $C_3S$ を水和させて多量の C-S-H を生成させた試料にフッ化物を添加する事で、C-S-H とフッ化物の反応によって生成する物質の組成に対してさらなる検討を行った。C-S-H を多量に生成させるために、水粉体比(W/$C_3S$)を質量比で 1.0 として $C_3S$ を 28 日間水和させた。なお、28 日間水和を行った時点で、粉体と水の分離は確認されなかった。28 日間の水和後、アセトンによって水和反応を停止させ、減圧乾燥を経てからフッ化物と反応させた。反応に対する分散剤の影響を除外するために、分散剤は添加しなかった。KF との反応は合計で 10 サイクルに分けて行い、1 サイクルの反応では水粉体比(W/水和済み $C_3S$)を質量比で 0.50 とし、KF 添加量は水和済み $C_3S$ に対して 0.256 mol/kg とした。

Fig. 3-7 に、28 日水和させた $C_3S$ ($C_3S$ -28d Hydrated)および 10 サイクルの反応を経た試料($C_3S$ -28d Hydrated×10 times KF)の TG 曲線を示す。また、Fig. 3-8 に、DTA 曲線を示す。TG 曲線と DTA 曲線の対応から、KF 添加の有無に拘わらず 450℃付近に減量ピークが確認される。また、KF の有無で比較すると、KF を添加した試料では 450℃付近の減量が小さく、720℃付近の減量ピークは KF 添加系のみで確認された。これらの減量ピークに対応する物質を明らかにするために、試料を焼成前･焼成後で場合分けをして XRD による分析を行った。先ず、28 日水和させた $C_3S$ ($C_3S$ -28d Hydrated)および 10 サイクルの反応を経た試料($C_3S$ -28d Hydrated×10 times KF)を XRD で分析した。次に、これら 2 つの試料を電気炉で 500℃、1 時間の条件で焼成し、450℃の減量に対応する物質を明らかにするために再び XRD で分析を行った。さらに、720℃の減量に対応する物質を明らかにするために 800℃、1 時間の条件で焼成した後に XRD で分析を行った。

Fig. 3-9 に、未焼成の 28 日水和させた $C_3S$ ($C_3S$ -28d Hydrated)および 10 サイクルの反応を経た試料($C_3S$ -28d Hydrated×10 times KF)の粉末 X 線回折(XRD)結果を示す。未焼成の試料では、KF 添加の有無に拘わらず $Ca(OH)_2$ :CH および未水和の $C_3S$ が確認された。また、KF 添加系のみで

見られるピークが確認され、これは C-S-H とフッ化物イオンの反応で生成した物質に由来すると考えられる。なお、生成する可能性が高いと予想される $CaF_2$ は、28.28°(相対強度 94)、47.02°(相対強度 100)、55.77°(相対強度 35)および 68.65°(相対強度 10)にピークを持つ。28.28°と 47.02°のピークは、$Ca(OH)_2$ のピークと重なるために確認できない。しかし、55.77°と 68.65°のピークは $Ca(OH)_2$ と重ならず、これらの $CaF_2$ のピークは KF を添加した試料において確認されなかった。KF 添加系のみで見られるピークの位置は、それぞれ 19.89°, 20.09°, 28.40°, 35.15°, 40.39°, 40.81°, 45.78°, 58.77°であった。それぞれのピークに対応する面指数を求めると、(001), (100), (101), (111), (002), (200), (201), (202)となり、生成物は正方晶と推察され、格子定数 $a = b = 4.416$ Å, $c = 4.459$ Å の物質と考えられる。

次に、Fig. 3-10 に、500℃の焼成を経た試料の XRD 結果を示す。500℃焼成を経た試料では、KF 添加の有無に拘わらず CaO :Lime および未水和の $C_3S$ が確認された。この事から、450℃の減量は、既往の研究[13]でも指摘されている様に $Ca(OH)_2$ の脱水に対応すると推察される。KF 添加系のみで見られる未知相のピークは、500℃焼成を経た試料においても確認され、未知相は 500℃以下の温度では分解しなかった。

さらに、Fig. 3-11 に、800℃の焼成を経た試料の XRD 結果を示す。500℃焼成を経た試料と同様に、800℃焼成を経た試料では、KF 添加の有無に拘わらず CaO :Lime および未水和の $C_3S$ が確認された。一方、未焼成および 500℃焼成を経た試料で確認された未知相は、800℃焼成を経た試料では確認されなかった。この事から、720℃の減量は C-S-H とフッ化物の反応で生成した未知相の分解に由来すると考えられ、800℃焼成を経た $C_3S$ -28d Hydrated×10 times KF で確認された $Ca_5(SiO_4)_2(OH,F)$ :Reinhardbraunsite は未知相の分解によって生成したと推察される。

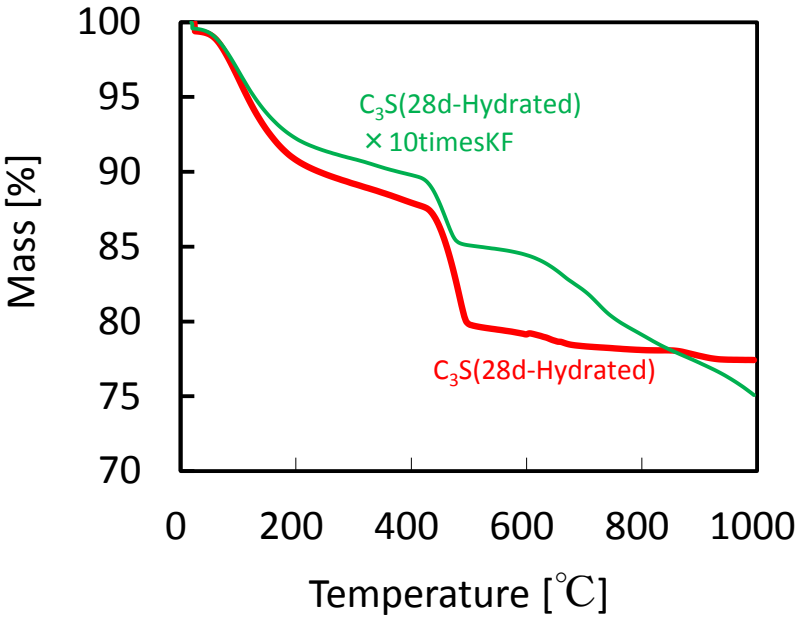


Fig. 3-7 TG curves of hydrated $C_3S$ during heating

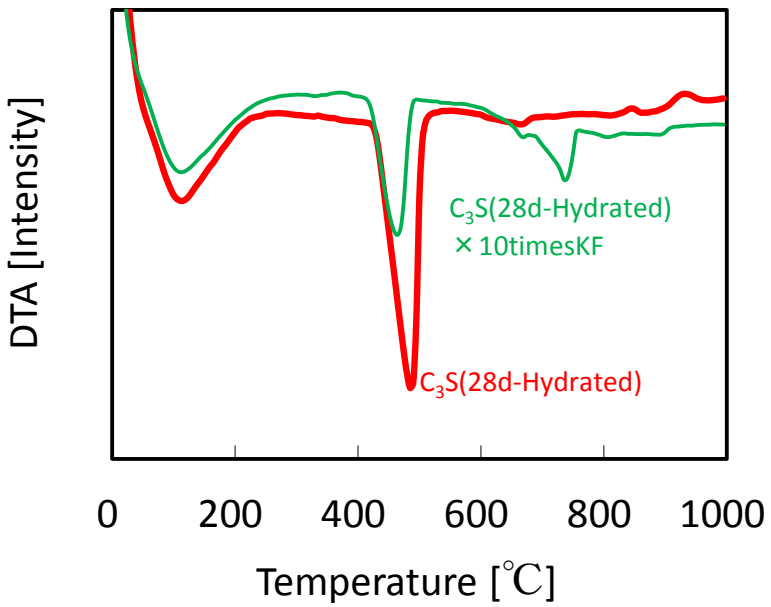


Fig. 3-8 DTA curves of hydrated $C_3S$ during heating

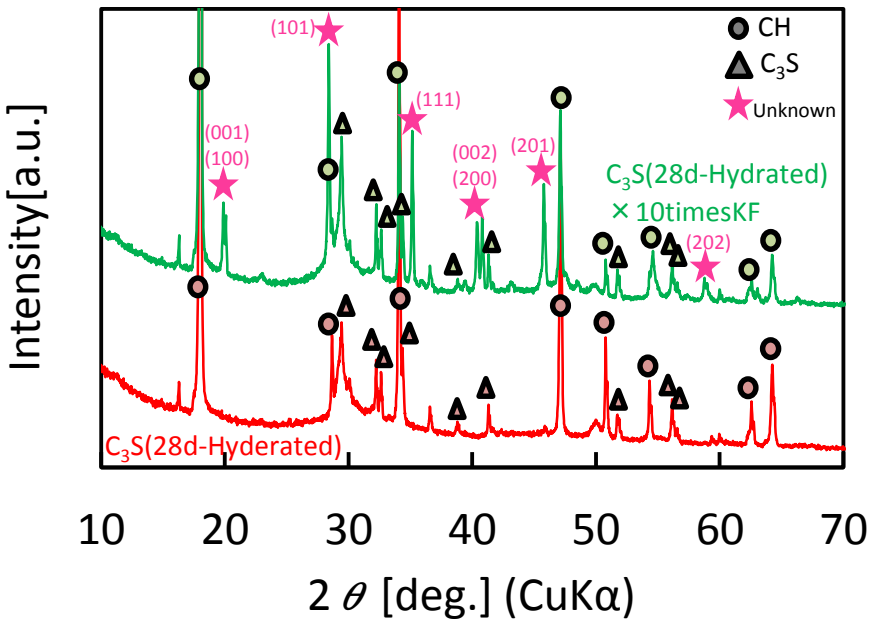


Fig. 3-9 XRD analysis for hydrated $C_3S$ (Not calcined)

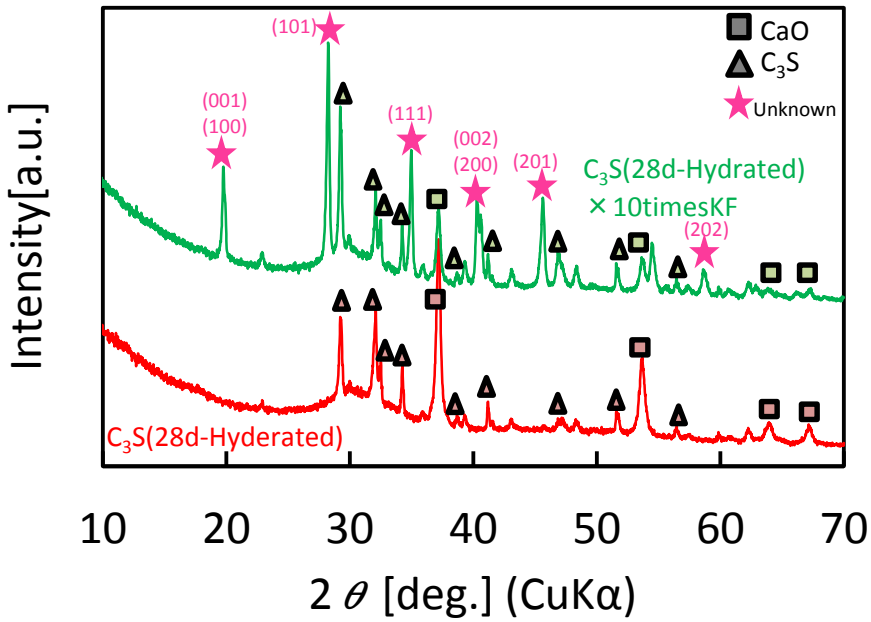


Fig. 3-10 XRD analysis for hydrated $C_3S$ (Calcined at 500℃)

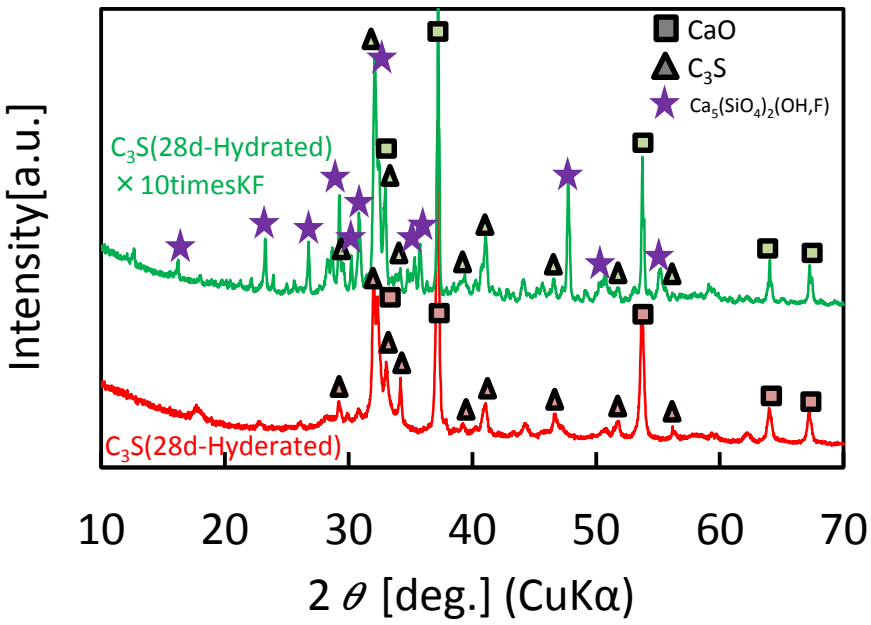


Fig. 3-11 XRD analysis for hydrated $C_3S$ (Calcined at 800℃)

### 3.4 結論

OPC ペーストに対してフッ化物イオンを添加した際に生成すると推察される微粒子の組成および微粒子生成反応に対して検討を行った。

(1) 透過型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析によって、KF を添加したセメントペースト中に直径数十ナノメートルの微粒子が確認された。微粒子の主成分は Si と O であり、他に少量の K、Mn および Fe を含み、Ca はほとんど含まれなかった。また、走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析によって、KF を添加したセメントペースト中の $C_3S$ 粒子および $C_2S$ 粒子の表面に、F 含有量が大きく Si 含有量が小さい領域が確認された。

(2) CsF を用いてセメントとフッ化物イオンの反応経路を検討した結果、微粒子生成にはセメントの水和が必要であり、C-S-H とフッ化物イオンの反応によって微粒子が多量生成すると考えられる。また、C-S-H とフッ化物イオンの反応に水は必要無いと推察される。

(3) 粉末 X 線回折によって、28 日間水和させた $C_3S$ および水和済み $C_3S$ を KF と反応させた試料を解析した結果、KF を添加した試料に未知相が確認され、これは C-S-H とフッ化物イオンの反応で生成した物質と考えられる。未知相は正方晶であり格子定数 $a = b = 4.416$ Å, $c = 4.459$ Å の物質であると考えられる。なお、$CaF_2$ は検出されなかった。また、示差熱･熱重量分析では､C-S-H とフッ化物イオンの反応で生成した未知相の分解に対応する減量が 720℃付近に確認され、未知相の分解に伴って $Ca_5(SiO_4)_2(OH,F)$ :Reinhardbraunsite の生成が確認された。

参考文献

[1] P.J. Andersen, A. Kumar, D.M. Roy, D. Wolfe-Confer: The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: Methods, zeta potential and adsorption studies, Cement and Concrete Research, Volume 16 (1986) 255-259

[2] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cement and Concrete Research, Volume 31 (2001) 375-383

[3] Y. Nakajima, K. Yamada: The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β-naphthalene sulfonate condensate superplasticizer, Cement and Concrete Research, Volume 34 (2004) 839-844

[4] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard: Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 431-439

[5] S. Ng, J. Plank: Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 847-854

[6] L. Lei, J. Plank: A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 1299-1306

[7] D. Atarashi, K. Yamada, A. Ito, M. Miyauchi, E. Sakai: Interaction between Montmorillonite and Chemical Admixture, Journal of Advanced Concrete Technology, volume 13, pp. 325-331(2015)

[8] G. Yamaguchi, S. Takagi: The Analysis of Portland cement Clinker, Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol.1, pp. 181-218(1969)

[9] Ch. Schröfl, M. Gruber, J. Plank: Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC), Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 1401-1408

[10] セラミックス，日本セラミックス協会, 14, No.8, pp. 748-756(1979)

[11] D.A. Kulik: Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models, Cement and Concrete Research, Volume 41 (2011) 477-495

[12] J.A. Dean: Lange’s Handbook of Chemistry, 15th ed., pp. 6.81-6.123(1998)

[13] R. Vedalakshmi, A. Sundara Raj, S. Srinivasan, K. Ganesh Babu: Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique, Thermochimica Acta, Volume 407, Issues 1–2, pp. 49-60(2003)

# 第 4 章　フッ化物による液相組成変化がメタクリル系分散剤の吸着挙動に及ぼす影響

## 4.1 導入

第 2 章および第 3 章では、フッ化物イオン添加による流動性低下のメカニズムを検討するために、分子構造が明らかになっているアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤 P-10 およびナフタレンスルホン酸系分散剤 β-NS を用いて解析を行った。その結果、フッ化物系の流動性低下は、フッ化物添加によって生成した Si を主成分とする微粒子に対する分散剤の特異吸着が原因と推察され、これは既往の研究[1]で指摘されているシリカフュームに対する分散剤の特異吸着と同様の現象と考えられる。アリルエーテル系分散剤が微粒子に対して特異吸着をする理由に対し、著者らはアリルエーテル系分散剤がマレイン酸系のカルボキシル基を吸着官能基として持つ事が原因と推察した。すなわち、他の官能基と比較してマレイン酸は強いキレート形成能を有しており[2]、そのために微粒子表面の吸着サイトに対する著しい特異吸着が起こったと考えられる。したがって、キレート形成能が比較的弱いメタクリル酸系のカルボキシル基を吸着官能基として持つメタクリル系のポリカルボン酸系分散剤は、フッ化物によって生成する微粒子に対して特異吸着をしにくい事が予想される。アリルエーテル系分散剤と比較してメタクリル系分散剤はシリカフュームに対して特異吸着しにくい性質が指摘されている[1]事から考えても、メタクリル系分散剤はフッ化物の影響を受けにくい分散剤の候補と考えられる。しかし、第 2 章および第 3 章で扱ったアリルエーテル系分散剤 P-10 は吸着阻害(液相組成)の影響を比較的受けにくく[3]、そのため第 2 章および第 3 章ではフッ化物添加に伴うセメントペースト中の固相環境の変化(微粒子生成)に注目してフッ化物イオンの影響を整理する事ができたが、メタクリル系分散剤の吸着挙動に対してはセメントペースト中の液相の組成も大きな影響を与えると考えられる。無機塩添加による液相組成の変化に関しては、山田らの研究[4]などが挙げられ、特に硫酸塩添加による影響が整理されているが、フッ化物添加に伴うセメントペーストの液相の変化を研究した例は無く、フッ化物が混入したセメントにおけるメタクリル系分散剤の吸着挙動を液相の観点から検

討する事が求められる。また、実際のコンクリートでは、要求される耐久性･強度に相当する様々な水セメント比における施工があり、水量が変化する事によって液相の性質が著しく変化する事が考えられる。したがって、アリルエーテル系と比較して液相組成の影響を受けやすいメタクリル系分散剤の吸着挙動を液相の観点から検討する際には、水粉体比変化の影響も同時に整理する事が求められる。

本章では、メタクリル系分散剤を含んだセメントペーストの流動性、粉体比表面積、分散剤吸着量および液相中イオン濃度に対するフッ化物添加と水粉体比変化の影響を整理し、ペースト中の液相組成に注目しつつメタクリル系分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響に検討を加えた。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 使用材料

使用した普通ポルトランドセメント(OPC)の化学成分を Table 4-1 に示す。また、Bogue 式を用いて求めた OPC 中の鉱物量を Table 4-2 に示す。本章では、メタクリル系のポリカルボン酸系櫛形高分子(株式会社日本触媒製 TI-5)を用いた。Fig. 4-1 に、一般的なメタクリル系のポリカルボン酸系櫛形高分子の分子構造を示す[5, 6]。メタクリル系分散剤は、側鎖にエチレンオキサイド鎖を持つ点は P-10 などのアリルエーテル系分散剤と同様であるが、吸着官能基としてメタクリル酸系のカルボキシル基を持つ。分子構造中の $R^1$、$R^2$ は H または $CH_3$ 基を表し、M は金属元素(Na など)である。なお、TI-5 の平均分子量は 10000 [g/mol]である。フッ化物イオンの添加には、陽イオンの影響が小さい $KF\cdot 2H_2O$(SIGMA-ALDRICH 製、>98%)を用いた。また、カリウムの影響を評価するために、KCl(和光純薬工業株式会社製、特級試薬、>99.5%)を用いて $KF\cdot 2H_2O$ と同様に実験を行った。

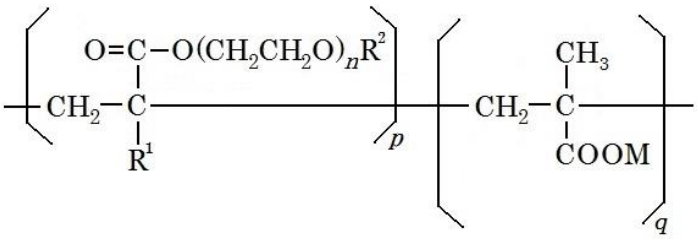


Fig. 4-1　Molecular structure of methacrylate-type superplasticizer

Table 4-1　Composition of OPC [mass%]

| CaO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $SO_3$ | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | $TiO_2$ | MnO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 65.36 | 21.28 | 5.09 | 3.15 | 2.01 | 1.01 | 0.41 | 0.32 | 0.14 | 0.25 | 0.10 |

Table 4-2　Mineral composition of OPC [mass%]

| $3CaO\cdot SiO_2$ | $2CaO\cdot SiO_2$ | $3CaO\cdot Al_2O_3$ | $4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$ | $CaSO_4$ |
|---|---|---|---|---|
| 59.8 | 15.9 | 8.2 | 9.6 | 3.4 |

Annotation: These values are calculated by Bogue’s equation.

4.2.2 実験手順

本章において、OPC ペーストの水粉体比(W/C)は、実際の施工において設定される値を参考に、質量比で 0.32 から 1.0 の範囲で変化させた。また、第 2 章におけるアリルエーテル系分散剤を含んだ系と同様に、TI-5 の添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。KF および KCl の添加量は、第 2 章と同様に低温焼成セメントにおける鉱化剤使用量を参考にして、OPC に対し 0.128 mol/kg で固定した。

分散剤濃度と KF 濃度を調整した溶液を OPC に添加し、5 分間練り混ぜてセメントペーストを作製した。

セメントペーストの流動性の測定では、応力制御型回転二重円筒粘度計(Thermo Fisher Scientific K.K 製、Haake MARS III Z41-TI)を用いて、20℃でずり応力を 120 秒かけて 0.54 Pa → 200 Pa と変化させた。W/C >0.40 の系では流動性が高すぎるために装置の測定限界を超えてしまい、200 Pa まで応力を変化させる事ができない系が存在した。そのため、第 2 章とは異なり、流動性の指標としてずり応力 =99.16 Pa である時の見かけ粘度を用いて、流動性を評価した。

ペースト中の粉体比表面積の測定は、第 2 章と同様の方法で行った。

ペースト中の固形分に対する分散剤吸着量の測定では、第 2 章と同様の方法で作製したペーストを固相と上澄み液に分離し、上澄み液中の分散剤濃度と分散剤添加量の差から、粉体に対する分散剤吸着量を求めた。加えて、吸着量測定と同様の方法で作製した溶液のイオン濃度を高速液体クロマトグラフ(株式会社島津製作所製、LC-20ADsp prominence)によって測定する事で、無機塩添加と水粉体比変化がペースト中の液相組成に与える影響の解析を行った。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 流動性に対するフッ化物添加の影響

先ず、メタクリル系分散剤の吸着挙動に対する液相組成の影響を議論する前に、メタクリル系分散剤を含んだセメントペーストの流動性に対するフッ化物添加の影響を検討する。Fig. 4-2 に、KF 添加に伴う OPC ペーストの見かけ粘度の変化を示す。TI-5 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とし、見かけ粘度を測定したずり応力 =99.16 Pa であった。W/C =0.32 の低水粉体比系では、KF 無添加の際の見かけ粘度は 434 mPa･s、0.128 mol/kg の KF を添加した際の見かけ粘度は 1591 mPa･s であり、KF 添加によって見かけ粘度は約 3.7 倍に増大して流動性は低下した。また、W/C =0.40 では、KF 無添加系で 92 mPa･s、KF 添加系で 412 mPa･s であり、見かけ粘度は約 4.5 倍に増大した。同様に、W/C =0.50 の高水粉体比系でも、KF 無添加系で 33 mPa･s、KF 添加系で 84 mPa･s であり、見かけ粘度は約 2.6 倍に増大した。水粉体比の増大に伴って見かけ粘度は減少したが、これは高水粉体比では流動に寄与する自由水量が大きいために分散剤効果の有無に拘らず粒子が十分に分散する事が原因であり、フッ化物の影響自体は弱まっていない。以上から、水粉体比に拘らずフッ化物の添加によって流動性が低下する事は確認された。

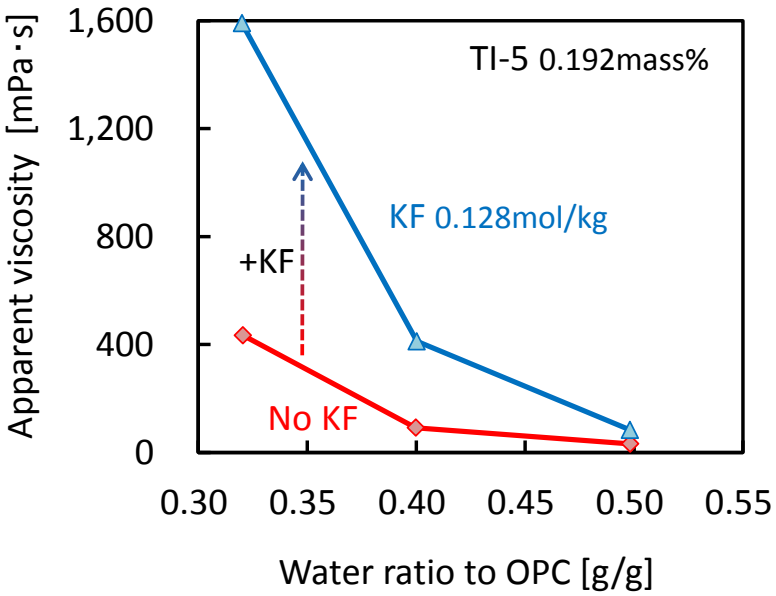


Fig. 4-2 Influence of KF addition on fluidity of OPC paste with TI-5

4.3.2 粉体比表面積に対するフッ化物添加の影響

次に、フッ化物添加に伴う粉体比表面積の変化を確認する。Fig. 4-3 に、KF 添加に伴う OPC ペースト中の粉体の比表面積変化を示す。流動性の測定と同様に、TI-5 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。KF が無添加の際は、水粉体比に拘らず、5 分間の水和後の粉体比表面積は約 1.35 $m^2/g$ であり、未水和 OPC の 0.88 $m^2/g$ から約 1.5 倍に増大している。一方、OPC に対して 0.128 mol/kg の KF が添加された際は、W/C =0.32 において比表面積は 1.91 $m^2/g$ であったが水粉体比の増大とともに比表面積は若干減少し、W/C >0.50 では約 1.75 $m^2/g$ と一定の値になった。この様に、水粉体比によって若干の変化はあるものの、水粉体比に拘らず KF 添加によって比表面積は増大し、この比表面積増大は第 2 章と同様の微粒子状物質の生成によるものと推察される。以上の結果から、水粉体比に拘らずフッ化物の添加によって微粒子が生成して比表面積が増大する事は確認された。

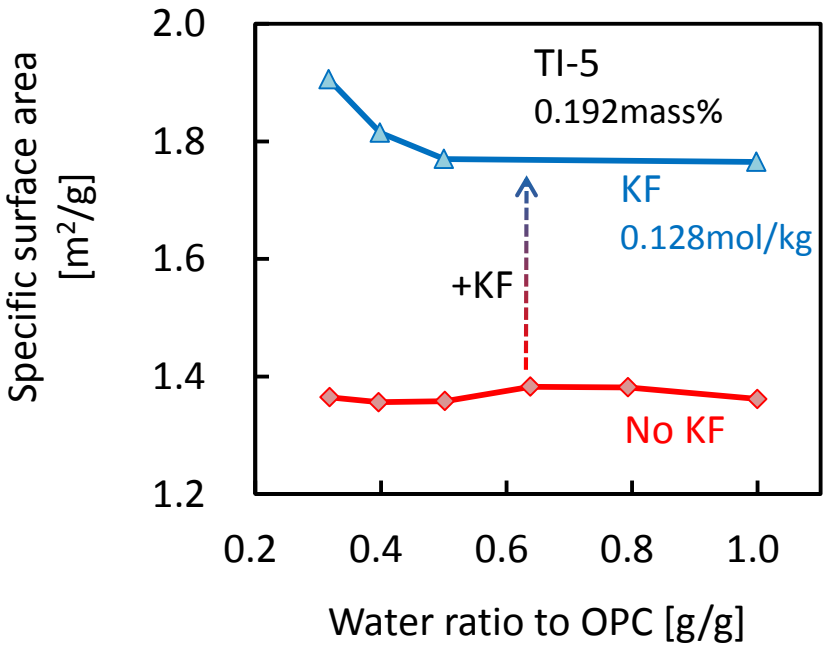


Fig. 4-3 Influence of KF addition on specific surface area of solid phase in OPC paste with TI-5

4.3.3 分散剤の吸着挙動に対するフッ化物添加と水粉体比変化の影響

Fig. 4-4 に、単位質量当たりの粉体に対する TI-5 吸着量と水粉体比の関係を示す。また、Fig. 4-5 に、単位面積当たりの粉体に対する TI-5 吸着量と水粉体比の関係を示す。流動性の測定と同様に、TI-5 添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。第 2 章と同様に、水和時間が 5 分と短い事から、水和によって粉体の質量は変化しないと仮定すると、単位質量当たりの吸着量は総吸着分子数に比例する。なお、仮に全ての分散剤分子が固相に吸着したとすると、TI-5 の吸着量は 1.92 mg/g となる。先ず W/C =0.32 において、KF 無添加系の単位質量当たりの TI-5 吸着量は 1.07 mg/g であった。一方、0.128 mol/kg の KF を添加した系の TI-5 吸着量は 0.97 mg/g であり、KF 添加に伴って単位質量当たりの粉体に対する TI-5 吸着量は減少した。また、W/C =0.32 においては単位面積当たりの TI-5 吸着量も同様に KF 添加に伴って減少した。これは、第 2 章で扱ったアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤である P-10 やナフタレンスルホン酸系分散剤である β-NS とは異なる結果であり、既往の研究[4, 7 - 9]で報告されている硫酸イオンによる分散剤の吸着阻害と同様の現象である。一方、W/C =0.32 と比較して高水粉体比である W/C =1.0 においては、KF 無添加系の単位質量当たりの TI-5 吸着量は 0.92 mg/g であったが、0.128 mol/kg の KF を添加した系の TI-5 吸着量は 1.24 mg/g であり、KF 添加に伴って単位質量当たりの粉体に対する吸着量は増大して特異吸着性が見られた。また、W/C =1.0 においては、面積当たり吸着量も KF 添加に伴って僅かに増大した。この様に、メタクリル系分散剤の吸着挙動に対するフッ化物の影響は、水粉体比によって著しく変化した。ここで、KF 無添加系においては、水粉体比の増大によって単位質量当たりの吸着量が減少したが、この吸着量減少は水粉体比増大によって液相量が増大して吸着平衡が液相側に偏った事に由来する可能性がある。そのため、液相中に残存している非吸着分散剤分子と吸着している分散剤分子の関係を考える。セメント粒子表面近傍の状態を考えると、ある濃度で液相に残存している分散剤の一部が粒子表面に新たに吸着し、その逆にある密度で吸着している分散剤の一部が液相に脱離する状況が存在する。この状況を式 4-1) で表す。

$$非吸着液相残存分子 \leftrightarrow 吸着分子 \quad \cdots式\ 4\text{-}1)$$

ここで、$K$ を式 4-2)で定義する。

$$K \stackrel{\text{def}}{=} \frac{吸着分子密度[\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{m}^2}]}{非吸着液相残存分子濃度[\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{m}^3}]} \quad \cdots式\ 4\text{-}2)$$

セメントは混合物であり、様々な化合物がセメント中に存在して吸着エネルギーは一様ではないため $K$ はペースト全体で平均した見かけの平衡定数に過ぎないが、ここでは吸着の強さを表す指標として $K$ を採用し、水粉体比が $K$(すなわち吸着挙動)に与える影響を整理する。

Fig. 4-6 に、$K$ と水粉体比の関係を示す。見かけの平衡定数である $K$ を用いて議論すると、KF 無添加系においても水粉体比の増大に伴って $K$ は線系に増大しており、水粉体比が増大するとともに分散剤の吸着挙動は吸着側に向く事が明らかになった。この事から、KF 無添加系において水粉体比増大に伴って単位質量当たりの吸着量が減少したのは、液相量増大に伴って液相中に残存する分散剤分子の濃度が減少した事に由来すると推察される。また、KF 無添加系と同様に、KF 添加系の $K$ も水粉体比の増大に伴って線系に増大した。W/C >0.50 では KF 添加系の方が $K$ は大きく、これは高水粉体比での特異吸着性を表すと考えられる。この様に、低水粉体比では KF 添加に伴い TI-5 吸着量は減少し特異吸着性が見られなかったが、高水粉体比では KF 添加に伴う特異吸着性が現れ、TI-5 の吸着挙動に対するフッ化物添加の影響は水粉体比によって著しく変化した。

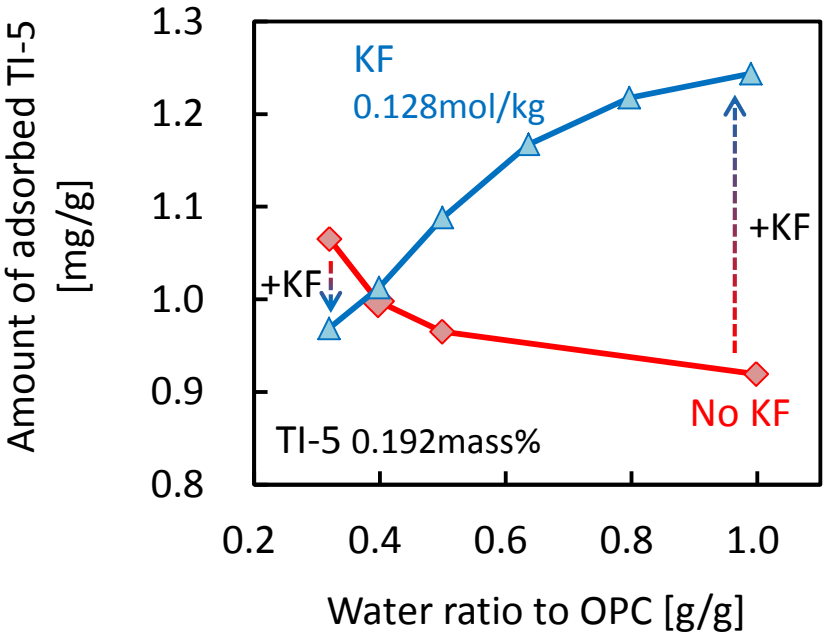


Fig. 4-4 Influence of KF addition on amount of adsorbed TI-5 in OPC paste

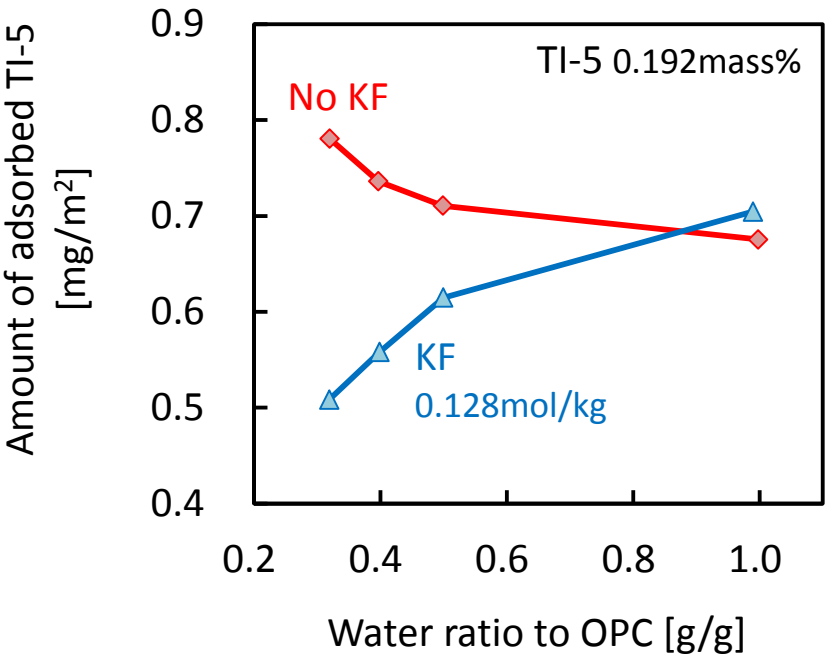


Fig. 4-5 Influence of KF addition on amount of adsorbed TI-5 per unit area

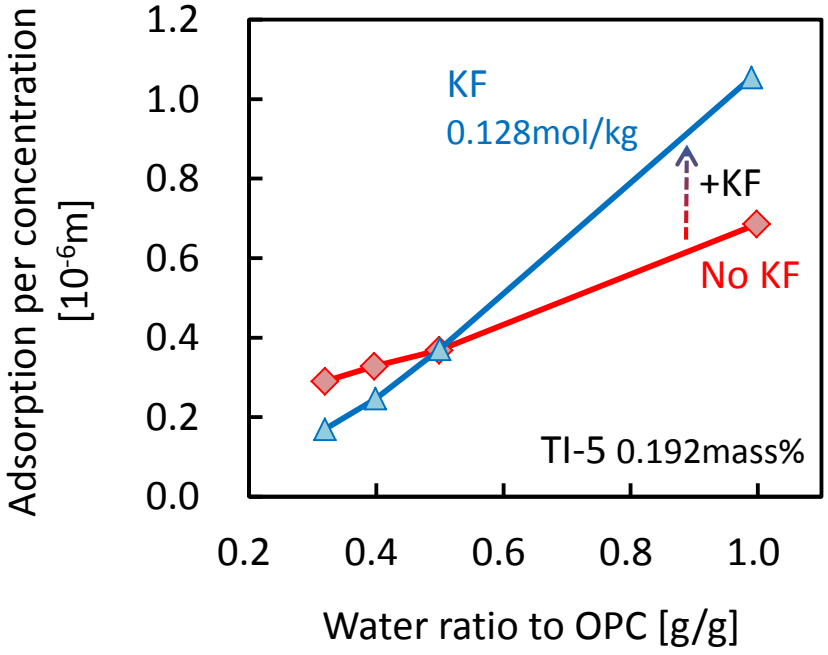


Fig. 4-6　Influence of water ratio on adsorption power of TI-5

4.3.4 液相中のイオン濃度に対するフッ化物添加と水粉体比変化の影響

メタクリル系分散剤 TI-5 の吸着挙動に対するフッ化物添加の影響が水粉体比によって著しく変化したメカニズムを液相組成の観点から整理するため、KF または KCl を添加したセメントペーストの液相中のイオン濃度を測定した。イオンクロマトグラフィによる分析から、セメントペースト中の液相に 3 種類のカチオン($K^+$, $Na^+$, $Ca^{2+}$)と 2 種類のアニオン($Cl^-$, $SO_4^{2-}$)が検出された。$K^+$および $Na^+$は、セメント原料中に元来含まれるイオンであり、セメント中ではカルシウムシリケートに固溶した形態や硫酸アルカリの形態などで存在するため、カリウム塩やナトリウム塩を添加しない場合でもセメントペースト中に存在する。$Ca^{2+}$は、セメントの水和反応や二水石膏の溶解などによって溶液中に溶出する。また、セメント中には元々微量の Cl が含まれているが、KCl 無添加系においては $Cl^-$濃度は測定限界以下であり、KCl を添加した系のみで検出された。$SO_4^{2-}$は、セメント中の硫酸アルカリや二水石膏が溶解するため、硫酸塩を添加しない場合でもセメントペースト中に存在する。なお、$F^-$濃度に関しても測定を行ったが、KF 添加の有無に拘らず $F^-$濃度は測定限界以下であった。この事から、5 分間の反応によって、添加したフッ化物イ

オンのほぼ全量が消費されて固相に固定されたと推察される。

Fig. 4-7 に、セメントペースト液相中の $K^+$濃度と水粉体比の関係を示す。また、Fig. 4-8 に、液相中に存在する全 $K^+$量を示す。同じ水粉体比で比較すると、無機塩無添加系より KF/KCl 添加系の $K^+$濃度は大きく、カリウム塩の添加によって溶液中の $K^+$濃度は増大した。アニオンが異なる KF と KCl の両方で $K^+$濃度が増大しており、KF 添加系と KCl 添加系の $K^+$濃度がほぼ等しい事から、$K^+$濃度の増大はカリウムを添加した事に由来し、アニオン($F^-$, $Cl^-$)の影響は小さいと考えられる。水粉体比の増大に伴って $K^+$濃度は減少しているが、水粉体比に拘らず溶液中に存在する全 $K^+$量はほぼ一定であり、カリウム塩無添加系で OPC に対し約 30 mmol/kg、カリウム塩添加系で約 94 mmol/kg であった。したがって、水粉体比増大に伴う $K^+$濃度の減少は、水量が増大した事に伴う希釈に由来すると推察される。なお、Table 4-1 から、本実験に用いた OPC の K 含有量は 87 mmol/kg であり、カリウム塩無添加の場合では含有量の約 34%が液相に溶出している事になる。

Fig. 4-9 に、セメントペースト液相中の $Na^+$濃度と水粉体比の関係を示す。また、Fig. 4-10 に、液相中に存在する全 $Na^+$量を示す。同じ水粉体比で比較すると、無機塩無添加系、KF 添加系および KCl 添加系の $Na^+$濃度はほぼ等しく、$Na^+$濃度に対するカリウム塩添加の影響は小さかった。また、水粉体比の増大に伴って、$Na^+$濃度は減少し、溶液中に存在する全 $Na^+$量は若干減少する傾向が見られたものの全ての水粉体比で 10 mmol/kg のオーダーであった。なお、Table 4-1 から、本実験に用いた OPC の Na 含有量は 103 mmol/kg であり、含有量の約 10%が液相に溶出している事になる。

Fig. 4-11 に、セメントペースト液相中の $Ca^{2+}$濃度と水粉体比の関係を示す。また、Fig. 4-12 に、液相中に存在する全 $Ca^{2+}$量を示す。同じ水粉体比で比較すると、無機塩無添加系より KF 添加系の $Ca^{2+}$濃度は小さく、水粉体比によって差はあるものの KF 添加によって約 80%から 60%の濃度に減少した。一方、無機塩無添加系より KCl 添加系の $Ca^{2+}$濃度は大きく、KCl 添加によって約 135%から 120%の濃度に増大した。同じカリウム塩であるにも拘らず KF と KCl では $Ca^{2+}$濃度の

値が大きく異なる事から、KF 添加によって $Ca^{2+}$濃度が減少したのはフッ化物イオンの影響に由来する。また、無機塩添加の有無に拘らず、水粉体比の増大とともに $Ca^{2+}$濃度は一度増大し、高水粉体比の W/C =0.80→1.0 ではやや減少する傾向を示した。これは、$K^{+}$および $Na^{+}$とは異なる傾向である。また、水粉体比の増大に伴って溶液中に存在する全 $Ca^{2+}$量は単調増加した。無機塩添加の有無や無機塩の種類によって差はあるものの、W/C =0.32→1.0 に増大する事で全 $Ca^{2+}$量は約 3.5 倍から 4.5 倍に増大した。

Fig. 4-13 に、セメントペースト液相中の $SO_4^{2-}$濃度と水粉体比の関係を示す。また、Fig. 4-14 に、液相中に存在する全 $SO_4^{2-}$量を示す。同じ水粉体比で比較すると、無機塩無添加系より KF 添加系の $SO_4^{2-}$濃度は大きく、KF の添加によって溶液中の $SO_4^{2-}$濃度は増大した。一方、KCl 添加系の $SO_4^{2-}$濃度は無機塩無添加系と同等であり、KCl の添加に伴って溶液中の $SO_4^{2-}$濃度は変化しなかった。この事から、KF 添加に伴う $SO_4^{2-}$濃度の増大は、フッ化物イオンを添加した事に由来し、フッ化物イオンがセメントの反応に影響を与えていると考えられる。ここで、セメントに含まれる硫酸塩として $K_2SO_4$、$Na_2SO_4$ および $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ を考え、これらの物質とフッ化物イオンの反応可能性を検討する。先ず、$K_2SO_4$ とフッ化物イオンの反応は式 4-3)で表され、その自由エネルギー変化は正であるから、この反応は自発変化ではない。

$$K_2SO_4 + 2F^- \rightarrow 2KF + {SO_4}^{2-} \quad \Delta G = +59\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots 式\ 4\text{-}3)$$

次に、$Na_2SO_4$ とフッ化物イオンの反応は式 4-4)で表され、その自由エネルギー変化は負であるから、この反応は自発変化である。

$$Na_2SO_4 + 2F^- \rightarrow 2NaF + {SO_4}^{2-} \quad \Delta G = -9.3\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots 式\ 4\text{-}4)$$

一方、$Na_2SO_4$ と塩化物イオンの反応 :式 4-5) を考えると、その自由エネルギー変化は正であるから自発変化ではない。

$$Na_2SO_4 + 2Cl^- \rightarrow 2NaCl + {SO_4}^{2-} \quad \Delta G = +20\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots 式\ 4\text{-}5)$$

そして、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ とフッ化物イオンの反応は式 4-6)で表され、その自由エネルギー変化は負であるから、この反応も自発変化である。

Table 4-3　Gibbs free energy of substances in equation 4-3) - 4-7)

(These values are in kJ/mol unit.)

| $F^-_{(aq)}$ | $Cl^-_{(aq)}$ | $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | $K_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| -278.8 [10] | -131.3 [10] | -744.5 [10] | -1321.4 [10] | -1270.2 [10] | -1797.5 [10] |
| KF | NaF | NaCl | $CaF_2$ | $CaCl_2$ | $H_2O_{(l)}$ |
| -537.8 [10] | -546.3 [10] | -384.1 [10] | -1175.6 [10] | -748.8 [10] | -237.2 [11] |

$$\mathrm{CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2F^- \rightarrow CaF_2 + 2H_2O + SO_4{}^{2-}} \quad \Delta G = -39\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots 式\ 4\text{-}6)$$

一方、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と塩化物イオンの反応 :式 4-7) を考えると、その自由エネルギー変化は正であるから自発変化ではない。

$$\mathrm{CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2Cl^- \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + SO_4{}^{2-}} \quad \Delta G = +92\ \mathrm{kJ/mol} \quad \cdots 式\ 4\text{-}7)$$

なお、式 4-3)から式 4-7)における各物質の標準生成自由エネルギーを Table 4-3 に示す。

以上の計算結果から、KF 添加系で $SO_4^{2-}$濃度が増大した原因はセメント中の $Na_2SO_4$ や $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ とフッ化物イオンの反応によって $SO_4^{2-}$の溶出が促進された事であると推察され、KCl 添加系で $SO_4^{2-}$濃度が増大しなかった理由は $Na_2SO_4$ や $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が塩化物イオンと反応しないためと推察される。なお、水粉体比の増大に伴って、$SO_4^{2-}$濃度は減少し、溶液中に存在する全 $SO_4^{2-}$量は若干変化しているもののほぼ一定であり、無機塩無添加系および KCl 添加系で OPC に対し約 20 - 25 mmol/kg、KF 添加系で約 45 - 50 mmol/kg であった。したがって、水粉体比増大に伴う $SO_4^{2-}$濃度の減少は、水量が増大した事による希釈に概ね由来すると推察される。なお、Table 4-1 から、本実験に用いた OPC の $SO_3$ 含有量は 251 mmol/kg であり、無機塩無添加の場合では含有量の約 7 - 11%が液相に溶出している事になる。また、0.128 mol/kg =128 mmol/kg の KF 添加に伴って、水粉体比によって差はあるものの 18 - 31 mmol/kg の $SO_4^{2-}$が溶液中に増えた事から、添加したフッ化物イオンに対して 14 - 24%の $SO_4^{2-}$が溶液中に溶出すると計算される。式 4-4)および式 4-6)から、フッ化物イオン 2 mol に対して硫酸イオン 1 mol が溶出するので、$Na_2SO_4$ や $CaSO_4 \cdot$

$2H_2O$ と反応したフッ化物イオン量は、添加量の 28 - 48%と計算される。

Fig. 4-15 に、0.128 mol/kg の KCl を添加したセメントペースト液相中の $Cl^-$濃度と水粉体比の関係を示す。また、Fig. 4-16 に、液相中に存在する全 $Cl^-$量を示す。水粉体比の増大に伴って $Cl^-$濃度は減少したが、水粉体比に拘らず溶液中に存在する全 $Cl^-$量はほぼ一定であり、約 73 mmol/kg であった。したがって、$K^+$および $SO_4^{2-}$と同様に、水粉体比増大に伴う $Cl^-$濃度の減少は、水量が増大した事に伴う希釈に由来すると推察される。添加した KCl 量と比較すると、添加した $Cl^-$の約 57%が液相に残存し、残りの約 43%は固相の形で存在すると考えられる。

以上の結果からフッ化物イオン添加に特有な影響を整理すると、フッ化物イオンは液相中 $Ca^{2+}$濃度を減少させるとともに液相中 $SO_4^{2-}$濃度を増大させる効果がある。$Ca^{2+}$は分散剤の吸着サイト数に関係し、$SO_4^{2-}$は競争吸着による吸着サイトの封鎖などに関係する。分散剤の吸着挙動に大きな影響を与える $Ca^{2+}$および $SO_4^{2-}$に関して水粉体比の影響を整理すると、水粉体比の増大によって $Ca^{2+}$濃度と全 $Ca^{2+}$量は増大する傾向があり、$SO_4^{2-}$濃度は希釈によって概ね水粉体比に反比例をして減少した。これらの事から、フッ化物添加に伴う TI-5 吸着量の変化を水粉体比によって場合分けをして考察すると、W/C =0.32 の低水粉体比ではフッ化物イオン添加に伴う $Ca^{2+}$濃度減少と $SO_4^{2-}$濃度増大によって吸着サイト数が減少するとともに競争吸着の影響が強まった事で、キレート形成能が弱いメタクリル酸系カルボキシル基を持つ TI-5 は吸着阻害の影響を著しく受け、そのために吸着量が減少して特異吸着性が見られなかったと推察される。一方、W/C >0.50 の高水粉体比では、水粉体比増大に伴う $Ca^{2+}$濃度増大と $SO_4^{2-}$濃度希釈によってフッ化物イオン添加に伴う液相組成変化の影響が低減され、そのために吸着阻害効果が弱まって特異吸着性が現れたと推察される。以上の様に、吸着阻害などの液相組成変化の影響を受けにくいアリルエーテル系分散剤と比較して、メタクリル系分散剤の吸着挙動に対してはフッ化物イオン添加に伴う液相組成の変化が著しい影響を及ぼし、特に低水粉体比では液相組成の変化が大きい事など水粉体比の影響も考慮に入れる必要性が明らかになった。

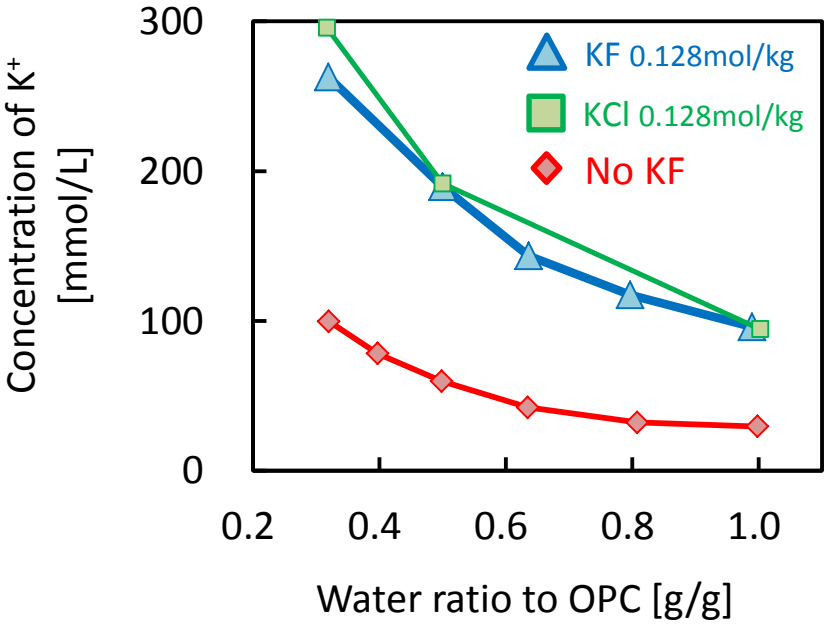


Fig. 4-7 Influence of ion addition on potassium ion concentration

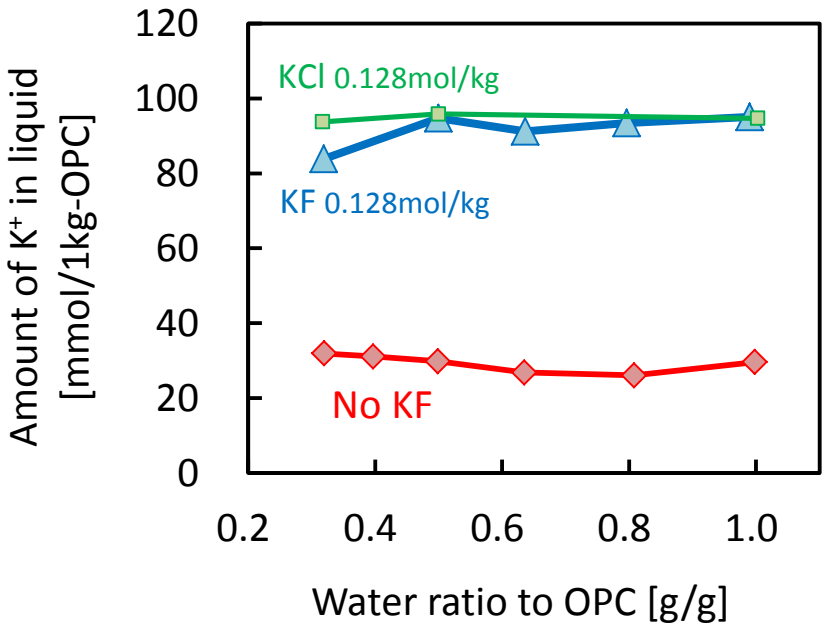


Fig. 4-8 Influence of ion addition on amount of potassium ion

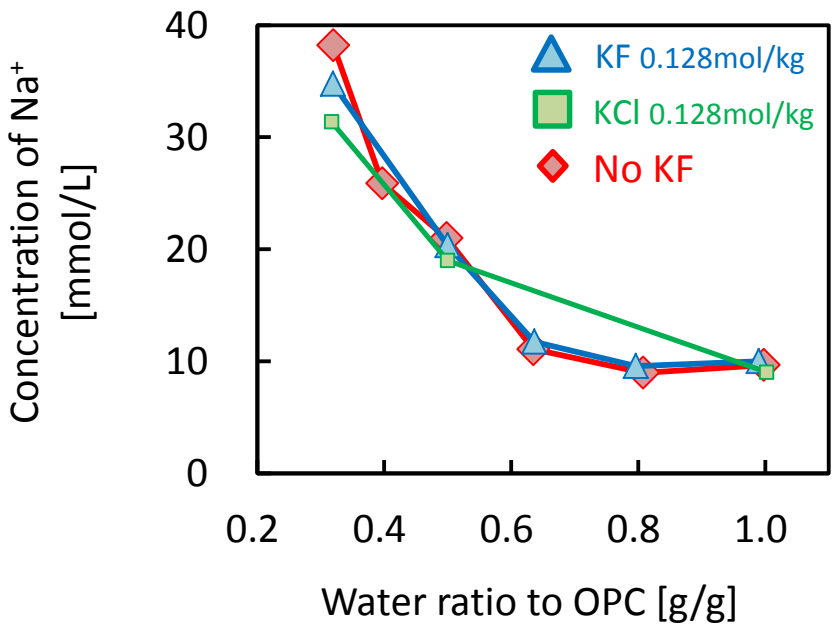


Fig. 4-9 Influence of ion addition on sodium ion concentration

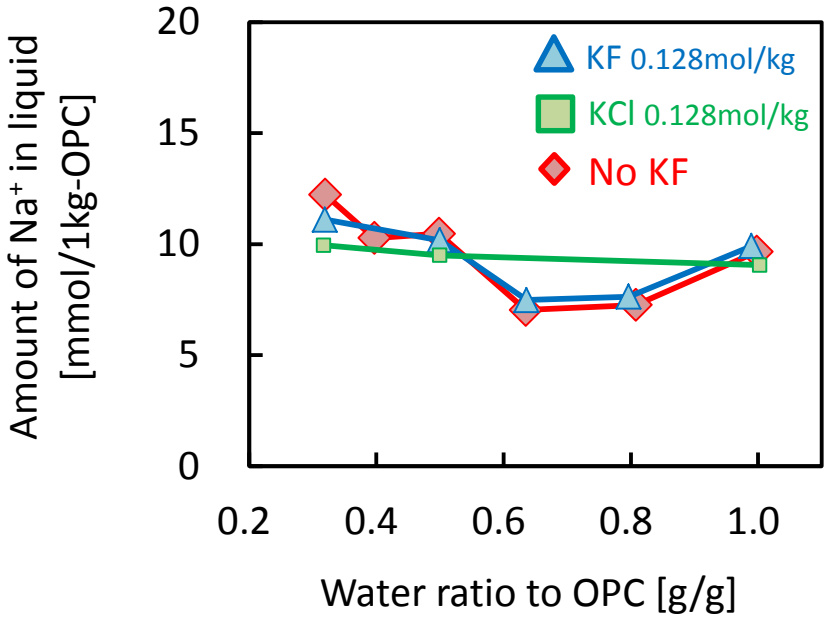


Fig. 4-10 Influence of ion addition on amount of sodium ion

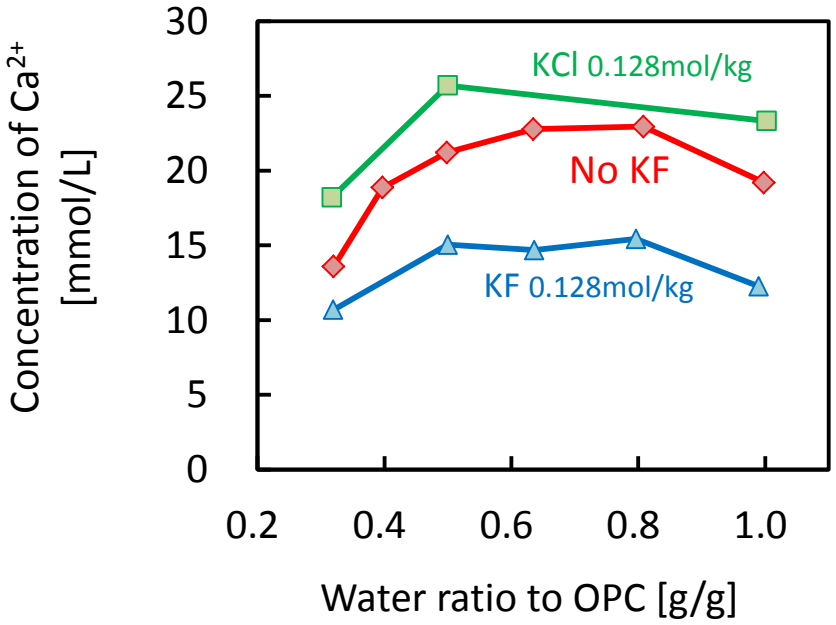


Fig. 4-11 Influence of ion addition on calcium ion concentration

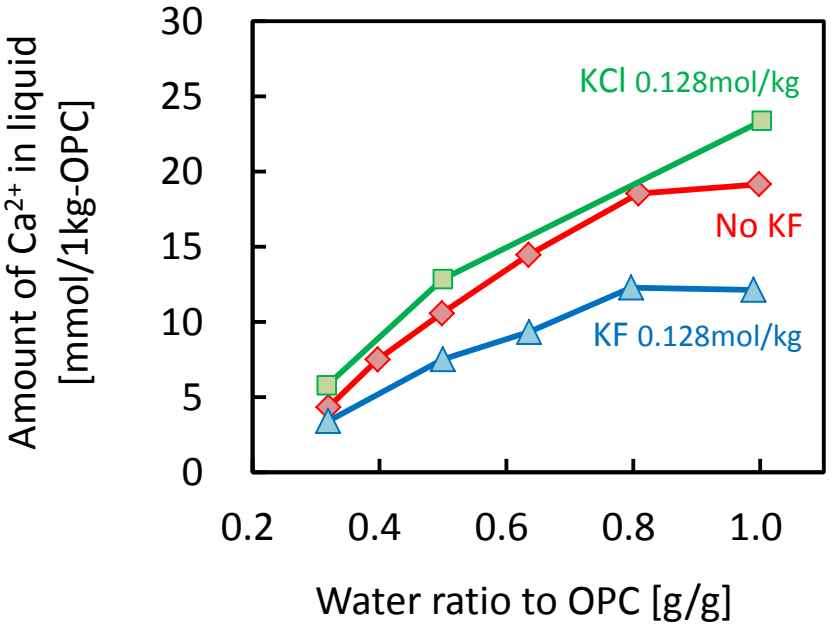


Fig. 4-12 Influence of ion addition on amount of calcium ion

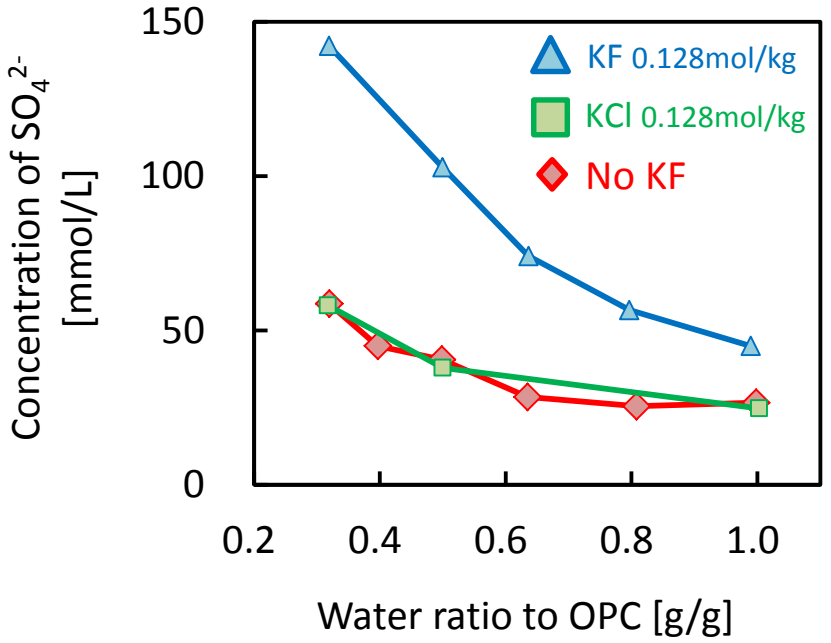


Fig. 4-13 Influence of ion addition on sulfate ion concentration

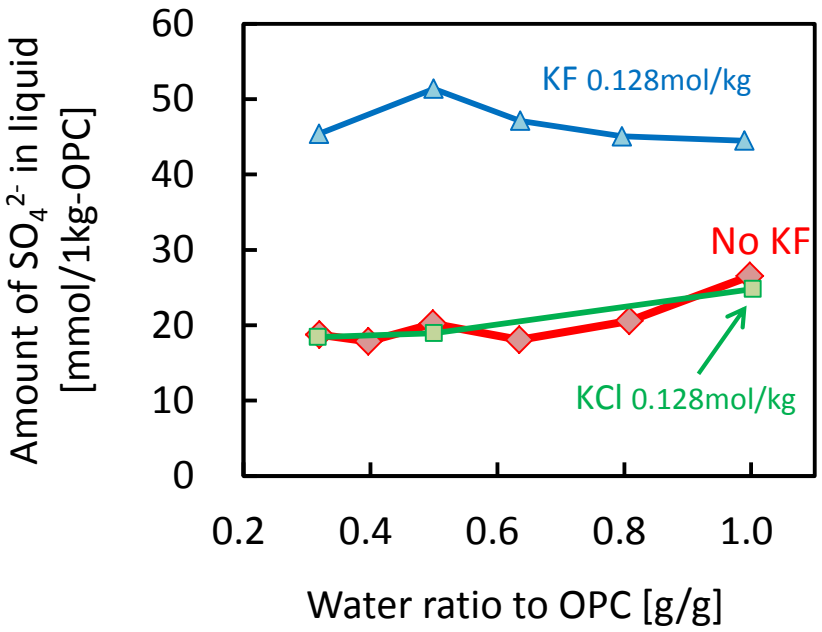


Fig. 4-14 Influence of ion addition on amount of sulfate ion

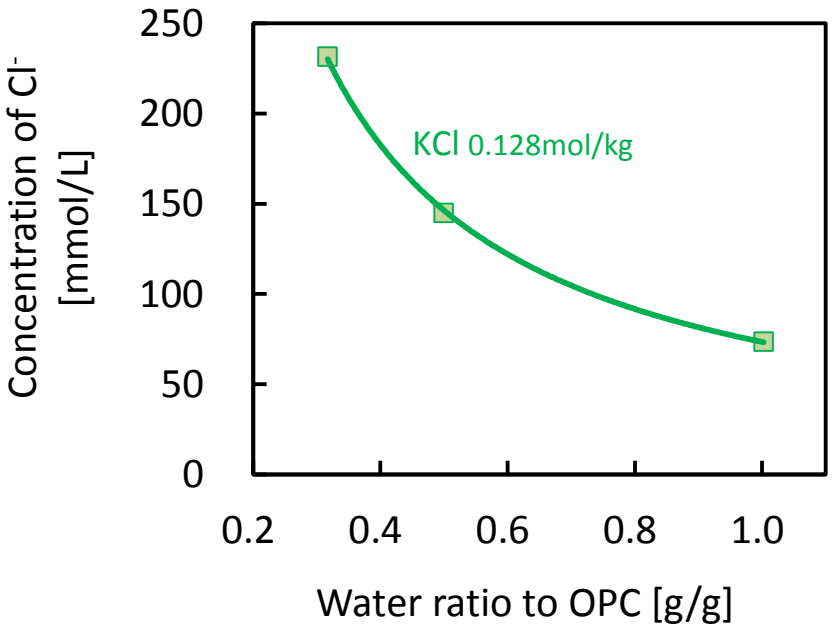


Fig. 4-15 Chloride ion concentration of OPC paste with KCl addition

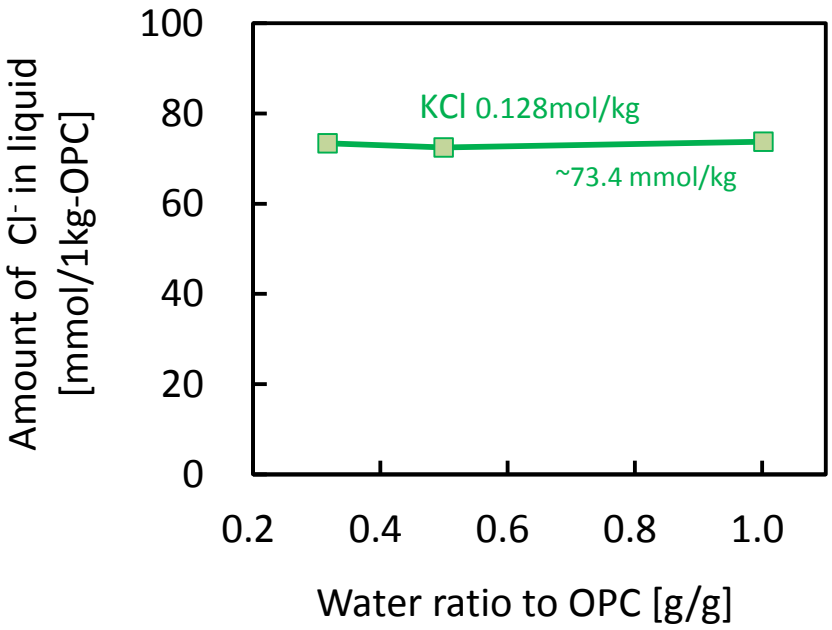


Fig. 4-16 Amount of chloride ion of OPC paste with KCl addition

## 4.4 結論

メタクリル系のポリカルボン酸系分散剤(TI-5)を含んだ OPC ペーストに対して KF または KCl を添加するとともに、水粉体比を質量比 0.32 - 1.0 の範囲で変化させ、流動性、粉体比表面積、分散剤吸着量および液相中イオン濃度に対するフッ化物添加と水粉体比変化の影響を検討した。測定温度は 20℃で、吸着時間は 5 分とした。KF および KCl の添加量は、鉱化剤を用いたセメントの低温焼成技術において焼成温度を低下させるために添加される鉱化剤量を参考に 0.128 mol/kg に設定した。

(1) 水粉体比に拘らず、フッ化物添加によって OPC ペーストの流動性は低下し、粉体比表面積は増大する事が確認された。

(2) 低水粉体比では KF 添加によってメタクリル系分散剤の吸着量は減少し、特異吸着性は見られなかった。これは、アリルエーテル系分散剤とは異なる結果である。一方、高水粉体比では KF 添加によってメタクリル系分散剤の吸着量は著しく増大し、特異吸着性が見られた。

(3) セメントペースト液相中のカルシウムイオン濃度は、KCl 添加によって増大し、KF 添加によって減少した。また、KF 添加によって、液相中の硫酸イオン濃度は増大した。これは、セメントに含まれる $Na_2SO_4$ や $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ とフッ化物イオンの反応が原因と考えられる。$Na_2SO_4$ や $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ と反応しない塩化物イオンの添加では、硫酸イオン濃度は変化しなかった。水粉体比の増大に伴って液相中のカルシウムイオン濃度は増大する傾向があり、硫酸イオン濃度は希釈によって減少した。これらの事から、低水粉体比ではフッ化物イオン添加に伴うカルシウムイオン濃度減少と硫酸イオン濃度増大によって吸着阻害効果が働く事でメタクリル系分散剤の吸着量は減少するが、一方で高水粉体比では水量の増大によってフッ化物イオン添加に伴う液相変化の影響が低減される事で吸着阻害効果が弱くなり特異吸着性が現れると推察される。

参考文献

[1] Ch. Schröfl, M. Gruber, J. Plank: Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC), Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 1401-1408

[2] 阿部 芳郎, 松村 秀一, 高橋 淳: ポリカルボン酸型オリゴマーの金属イオン封鎖能とビルダー性能について, 油化学, Vol. 35, No. 3, pp. 167-175(1986)

[3] E. Sakai, K. Yamada, A. Ohta: Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan, Journal of Advanced Concrete Technology, volume 1, pp. 16-25(2003)

[4] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cement and Concrete Research, Volume 31 (2001) 375-383

[5] J. Plank, E. Sakai, C.W. Miao, C. Yu, J.X. Hong: Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability, Cement and Concrete Research, Volume 78 Part A (2015) 81-99

[6] 坂井悦郎: 高性能(AE)減水剤　発明の意義, セメント･コンクリート, セメント協会, No.793, pp. 2-8(2013)

[7] P.J. Andersen, A. Kumar, D.M. Roy, D. Wolfe-Confer: The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: Methods, zeta potential and adsorption studies, Cement and Concrete Research, Volume 16 (1986) 255-259

[8] Y. Nakajima, K. Yamada: The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β-naphthalene sulfonate condensate superplasticizer, Cement and Concrete Research, Volume 34 (2004) 839-844

[9] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard: Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 431-439

[10] J.A. Dean: Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., pp. 6.81-6.123(1998)

[11] D.A. Kulik: Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models, Cement and Concrete Research, Volume 41 (2011) 477-495

# 第 5 章　微量成分の影響と分散剤分子構造の関係

## 5.1 導入

第 2 章で確認され、既往の研究[1 - 4]でも指摘されている様に、硫酸イオンによる流動性低下は主に吸着阻害機構によって説明できる。すなわち、硫酸イオン添加によって分散剤の吸着が阻害されてセメント粒子への吸着量が減少する事で、立体反発やゼータ電位変化の効果が弱まり流動性が低下する。流動性に対する硫酸イオンの影響を低減する方法に関しては、官能基量が大きい分散剤を用いる事で流動性低下を抑制できる事が指摘されている[5]。これは、官能基量が大きい分散剤ほど吸着力が強いため、吸着阻害の影響を受けにくく吸着量が減少しにくいからとされている。一方、流動性に対するフッ化物イオンの影響を抑制する方法に関しては、既往の研究例が無く、官能基量などの分子構造とフッ化物の影響の関係は明らかになっていない。

本章では、分散剤分子構造が異なる 4 種の分散剤を用いてセメントペーストの流動性と分散剤吸着量に対する硫酸イオンおよびフッ化物イオン添加の影響を検討し、流動性に対する微量成分の影響と分散剤分子構造の関係を整理した。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 使用材料

本章では、分子構造が異なる 4 種の分散剤を用いた。1 つ目の分散剤は、第 2 章で使用したアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤 P-10(日油株式会社製)である。2 つ目の分散剤 P-34(日油株式会社製)は、P-10 と同様のアリルエーテル系分散剤である。Fig. 5-1 に P-10 および P-34 の分子構造を示す。側鎖のエチレンオキサイド鎖の平均重合度は、P-10 が $n$ =10、P-34 が $n$ =34 である。ポリオキシエチレンモノアリルモノメチルエーテル(α-アリル-ω-メトキシポリオキシエチレン)の量を 1 とした重合比 $\alpha : \beta : \gamma$ は、P-10 が 1 : 1.0 : 0.005、P-34 が 1 : 1.0 : 0.014 であり、大きな違いは無い。スチレン量($\gamma$)は小さく、分散剤作用に対するスチレンの影響は無視できると考えられる。P-10 と P-34 は吸着官能基としてマレイン酸系のカルボキシル基を持ち、P-10 と比較して P-34 は側鎖の平均重合度が大きく側鎖が長いため、P-34 の単位質量当たりの吸着官能基量は比較的小さい。P-10 中のマレイン酸量は $994\times10^{18}$ [個/g]、P-34 中のマレイン酸量は $364\times10^{18}$ [個/g]である。なお、マレイン酸 1 個はセメントペースト中でカルボキシル基 2 個に変化する。また、ゲル浸透クロマトグラフィ法によって求めた P-10 の平均分子量は 29100 [g/mol]、P-34 の平均分子量は 23100 [g/mol]である。この事から、1 つの P-10 分子が持つ側鎖とマレイン酸の数はどちらも平均 47.5 個、P-34 の側鎖とマレイン酸の数はどちらも平均 13.8 個であり、P-10 分子の官能基数は P-34 の約 3.4 倍である。3 つ目の分散剤は、第 4 章で使用したメタクリル系のポリカルボン酸系分散剤 TI-5(株式会社日本触媒製)である。4 つ目の分散剤 TI-6(株式会社日本触媒製)は、TI-5 と同様のメタクリル系分散剤である。Fig. 5-2 に一般的なメタクリル系櫛形高分子の分子構造を示す。メタクリル系分散剤は、側鎖にエチレンオキサイド鎖を持つ点は P-10 などのアリルエーテル系分散剤と同様であるが、吸着官能基としてメタクリル酸系のカルボキシル基を持つ。TI-5 と TI-6 の単位質量当たりの官能基量は同量であるが、TI-5 の平均分子量は 10000 [g/mol]、TI-6 の平均分子量は 18900 [g/mol]であり、TI-5 と比較して TI-6 は約 2 倍の長さを持つため TI-6 分子の官能基数は TI-5 の約 2 倍である。

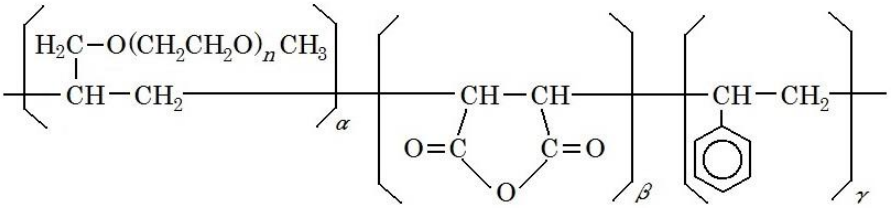

Fig. 5-1　Molecular structure of allylether-type superplasticizer

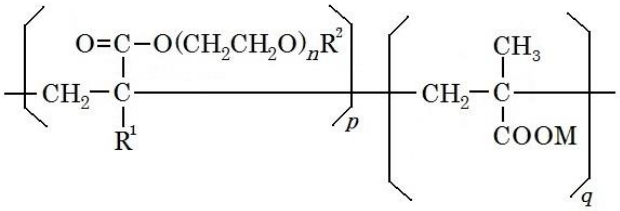

Fig. 5-2　Molecular structure of methacrylate-type superplasticizer

アリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤である P-10 と P-34 を用いた実験では、普通ポルトランドセメント(OPC)などの使用材料は全て第 2 章と同じ材料を用いた。メタクリル系のポリカルボン酸系分散剤である TI-5 と TI-6 を用いた実験では、全て第 4 章と同じ材料を用いた。

### 5.2.2 実験手順

本章では、分散剤の吸着挙動が流動性に大きな影響を与える低水粉体比系に注目し、第 2 章と同様に OPC ペーストの水粉体比(W/C)は質量比で 0.32 とした。W/C =0.32 において測定に必要な流動性を得るため、第 2 章と同様に、4 種の分散剤の添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。

分散剤原液と KF または $K_2SO_4$ および蒸留水から、OPC に加える溶液を作製した。分散剤濃度と KF または $K_2SO_4$ 量を調整した溶液を OPC に添加し、5 分間練り混ぜてセメントペーストを作製した。

セメントペーストの流動性の測定は、第 2 章と同様の方法で行い、ずり応力 =200 Pa である時の見かけ粘度を用いて、流動性を評価した。また、ペースト中の粉体比表面積の測定およびペースト中の固形分に対する分散剤吸着量の測定も、第 2 章と同様の方法で行った。

## 5.3 実験結果および考察

### 5.3.1 流動性に対する微量成分の影響とアリルエーテル系分散剤分子構造の関係

初めに、多くの既往の研究でも扱われている硫酸イオンの影響を議論する。Fig. 5-3 に、アリルエーテル系分散剤を含んだ OPC ペーストの見かけ粘度に対する $K_2SO_4$ 添加の影響を示す。第 2 章と同様に、P-10 および P-34 の添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。

分散剤官能基量が異なる P-10 と P-34 を比較すると、$K_2SO_4$ 無添加の際の見かけ粘度は P-10 系で 488 mPa･s、P-34 系で 569 mPa･s であり、分子 1 個が持つ官能基量が大きい P-10 の方が見かけ粘度が若干小さく、高い流動性を示している。$K_2SO_4$ を添加すると、分散剤種類に拘らず $K_2SO_4$ 添加量の増大とともに P-10/P-34 系の見かけ粘度は増大し、すなわち流動性は低下した。$K_2SO_4$ 量が小さい領域(<約 0.07 mol/kg)では、P-10/P-34 系の見かけ粘度は同等で、若干 P-10 系の方が高い流動性を示しているが、大きな差異は無い。$K_2SO_4$ 量が大きい領域(>約 0.07 mol/kg)では、分子 1 個が持つ官能基量が大きい P-10 を含んだペーストの方が見かけ粘度が小さく、高い流動性を示す傾向が見られた。これは、既往の研究[5]で指摘されている様に、吸着阻害効果によって吸着量が減少する事で流動性が低下する硫酸イオン混入系においては、官能基量が大きく強い吸着力を有する分散剤の方がセメント粒子に対する吸着量が大きいために高流動性を保つ事ができるからと推察される。

次に、フッ化物イオンの影響を議論する。Fig. 5-4 に、アリルエーテル系分散剤を含んだ OPC ペーストの見かけ粘度に対する KF 添加の影響を示す。KF 無添加の際の見かけ粘度は P-10 系で 488 mPa･s、P-34 系で 569 mPa･s であり、P-10 の方が高い流動性を示している。KF を添加すると、分散剤種類に拘らず KF 添加量の増大とともに P-10/P-34 系の見かけ粘度は増大し、すなわち流動性は低下した。$K_2SO_4$ 添加系と比較すると、KF 添加系では P-10/P-34 で見かけ粘度に大きな差異は無く、吸着官能基量による流動性の差は小さかった。

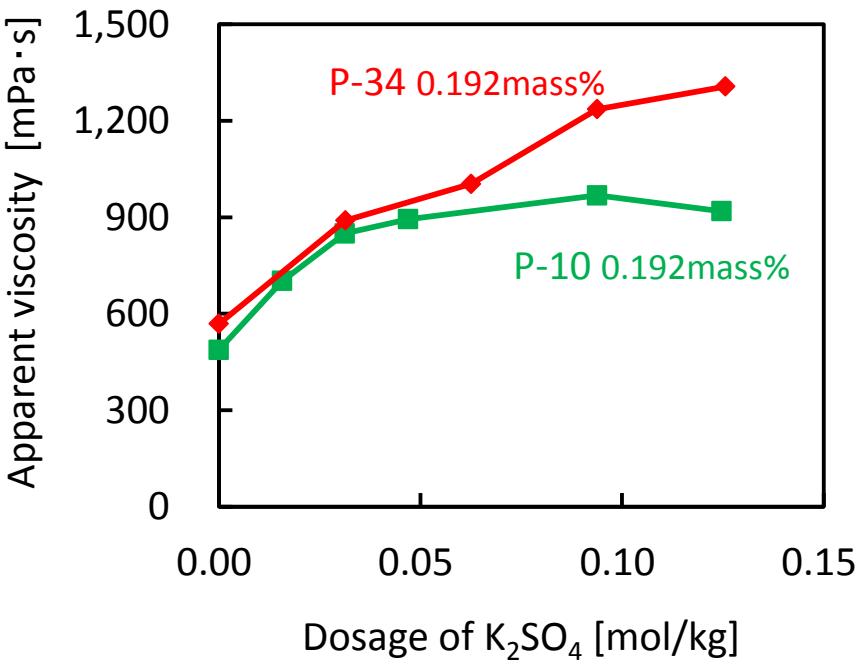


Fig. 5-3 Influence of $K_2SO_4$ addition on fluidity of cement paste with allylether-type superplasticizer

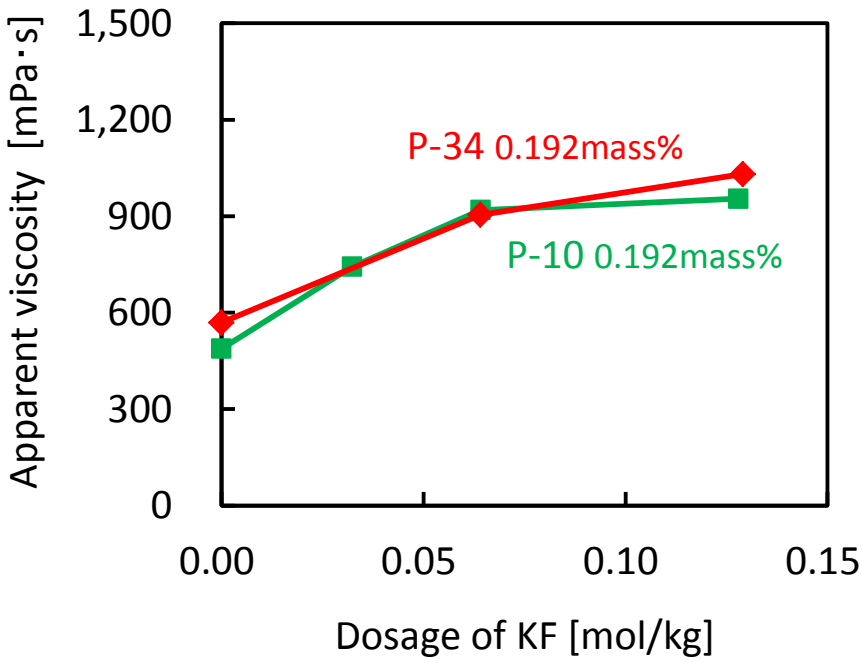


Fig. 5-4 Influence of KF addition on fluidity of cement paste with allylether-type superplasticizer

5.3.2 流動性に対する微量成分の影響とメタクリル系分散剤分子構造の関係

初めに、流動性に対する硫酸イオンの影響を議論する。Fig. 5-5 に、メタクリル系分散剤を含んだ OPC ペーストの見かけ粘度に対する $K_2SO_4$ 添加の影響を示す。「5.3.1 流動性に対する微量成分の影響とアリルエーテル系分散剤分子構造の関係」における P-10 および P-34 と同様に、TI-5 および TI-6 の添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。

$K_2SO_4$ 無添加の際の見かけ粘度は TI-5 系で 304 mPa･s、TI-6 系で 229 mPa･s であり、分子量が大きくて分子 1 個が持つ官能基量が大きい TI-6 の方が見かけ粘度は若干小さく、高い流動性を示している。$K_2SO_4$ を添加すると、分散剤種類に拘らず $K_2SO_4$ 添加量の増大とともに TI-5/TI-6 系の見かけ粘度は増大し、すなわち流動性は低下した。$K_2SO_4$ 量が小さい領域(<約 0.064 mol/kg)では、TI-5/TI-6 系の見かけ粘度は同等で、若干 TI-6 系の方が高い流動性を示しているが、大きな差異は無い。一方、$K_2SO_4$ 量が大きい際(=0.128 mol/kg)は、TI-5 系の見かけ粘度は 1658 mPa･s、TI-6 系の見かけ粘度は 797 mPa･s であり、TI-5 系の流動性が著しく低いのに対して、TI-6 を添加したペーストの見かけ粘度は小さく高い流動性を示した。これは、アリルエーテル系分散剤を含んだペーストと同様に、吸着阻害効果によって吸着量が減少する事で流動性が低下する硫酸イオン混入系においては、官能基量が大きく強い吸着力を有する分散剤の方がセメント粒子に対する吸着量が大きいために高流動性を保つ事ができるからと推察される。

次に、フッ化物イオンの影響を議論する。Fig. 5-6 に、メタクリル系分散剤を含んだ OPC ペーストの見かけ粘度に対する KF 添加の影響を示す。KF 無添加の際の見かけ粘度は TI-5 系で 304 mPa･s、TI-6 系で 229 mPa･s であり、TI-6 の方が高い流動性を示している。KF を添加すると、分散剤種類に拘らず KF 添加量の増大とともに TI-5/TI-6 系の見かけ粘度は増大し、すなわち流動性は低下した。KF 量が小さい領域(<約 0.1 mol/kg)では、TI-5/TI-6 系の見かけ粘度は同等で、大きな差異は無い。一方、KF 量が 0.1 mol/kg を超えると、TI-5 系の見かけ粘度は大きく増大する一方で、TI-6 系の見かけ粘度はほとんど増大しなかった。例として 0.128 mol/kg の KF が添加された際で比較すると、TI-5 系の見かけ粘度は 889 mPa･s であるが、TI-6 系は 734 mPa･s であり、

TI-6 系の見かけ粘度は TI-5 系の約 0.8 倍の値であった。この様に、KF 添加量が大きい領域では分子量が大きくて分子 1 個が持つ官能基量が大きい TI-6 を添加したペーストの方が小さな見かけ粘度を示し、高い流動性を有した。これはアリルエーテル系分散剤を含んだ OPC ペーストに KF を添加した際とは異なる傾向である一方、メタクリル系分散剤を含んだ OPC ペーストに $K_2SO_4$ を添加した際と同様の傾向である。これは、第 4 章で明らかになった様に、本実験の様な低水粉体比(W/C =0.32)においてフッ化物を添加した際は液相組成の変化が大きく、$K_2SO_4$ を添加した際と同様にメタクリル系分散剤が吸着阻害の影響を受ける事でペーストの流動性が低下するからであると考えられる。

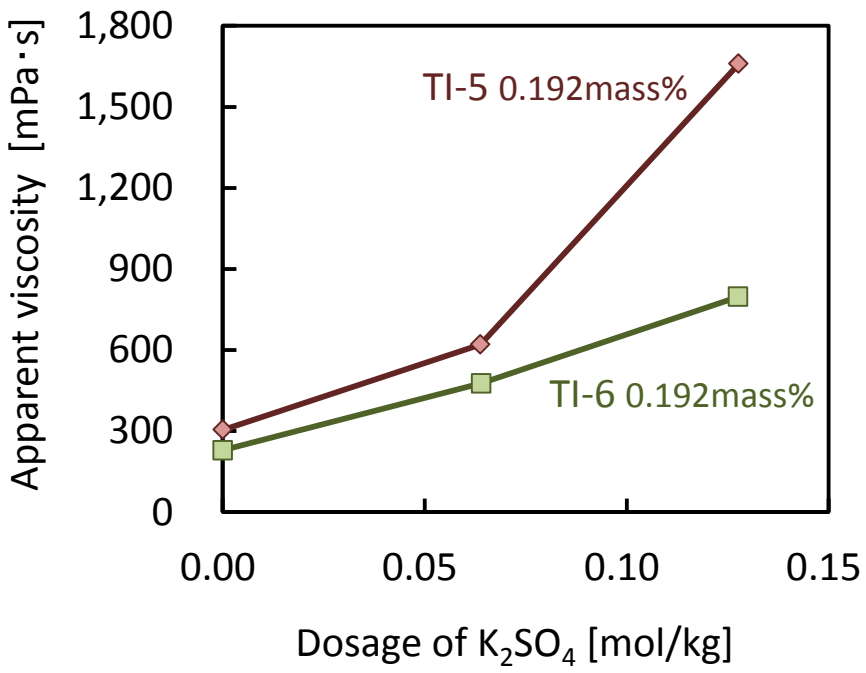


Fig. 5-5　Influence of $K_2SO_4$ addition on fluidity of cement paste with methacrylate-type superplasticizer

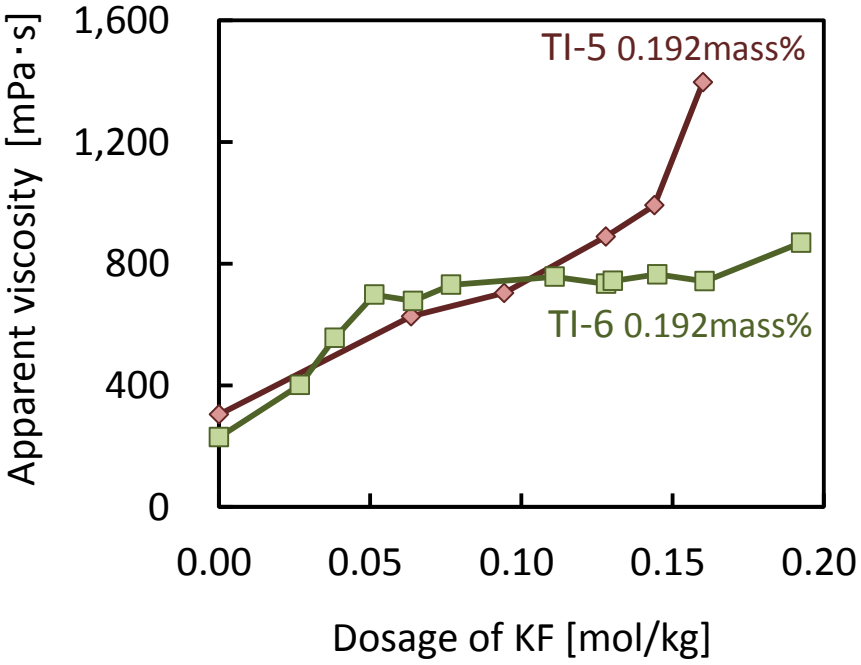


Fig. 5-6　Influence of KF addition on fluidity of cement paste with methacrylate-type superplasticizer

5.3.3 アリルエーテル系分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響と分子構造の関係

流動性の測定と同様に、P-10 および P-34 の添加量は OPC に対して 0.192 mass%とした。第 2 章と同様に、水和時間が 5 分と短い事から、水和によって粉体の質量は変化しないと仮定すると、単位質量当たりの吸着量は総吸着分子数に比例する。なお、仮に全ての分散剤分子が固相に吸着したとすると、P-10 および P-34 の吸着量は 1.92 mg/g となる。

初めに、硫酸イオンの影響を議論する。Fig. 5-7 に、単位質量当たりの粉体に対する P-10/P-34 の吸着量と $K_2SO_4$ 添加量の関係を示す。また、Fig. 5-8 に、P-10/P-34 の単位面積当たりの吸着量と $K_2SO_4$ 添加量の関係を示す。$K_2SO_4$ 無添加の際の P-10 吸着量は 0.49 mg/g および 0.53 mg/m$^2$、P-34 吸着量は 0.30 mg/g および 0.38 mg/m$^2$ であり、分子 1 個が持つ官能基量が大きい P-10 の方が吸着量は大きい。$K_2SO_4$ を添加すると、分散剤種類に拘らず $K_2SO_4$ 添加量の増大とともに P-10/P-34 の単位質量当たりの粉体に対する吸着量は増大したが面積当たりの吸着量は減少し、$K_2SO_4$ 添加量に拘らず P-10 の方が吸着量は大きかった。これは、「5.3.1 流動性に対する微量成分の影響とアリルエーテル系分散剤分子構造の関係」で言及した通り、官能基量が大きい分散剤

ほど吸着力が強い事が原因と考えられ、吸着阻害機構によって流動性が低下する $K_2SO_4$ 添加系では、官能基量が大きい P-10 の方が吸着阻害の影響を受けにくくセメント粒子に対する吸着量が大きいために Fig. 5-3 において P-10 系の方が高流動性を示したと推察される。

次に、フッ化物イオンの影響を議論する。Fig. 5-9 に、単位質量当たりの粉体に対する P-10/P-34 の吸着量と KF 添加量の関係を示す。また、Fig. 5-10 に、P-10/P-34 の単位面積当たりの吸着量と KF 添加量の関係を示す。KF 無添加の際の P-10 吸着量は 0.49 mg/g および 0.53 mg/m$^2$、P-34 吸着量は 0.30 mg/g および 0.38 mg/m$^2$ であり、分子 1 個が持つ官能基量が大きい P-10 の方が吸着量は大きい。KF を添加すると、分散剤種類に拘らず KF 添加量の増大とともに P-10/P-34 の単位質量当たりの粉体に対する吸着量と単位面積当たりの吸着量はどちらも増大し、特異吸着性が確認された。$K_2SO_4$ 系と同様に、KF 量に拘わらず、P-10 と P-34 を比較すると P-10 の方が吸着量は大きかった。しかし、Fig. 5-4 に示される様に KF 添加系においては P-10 系と P-34 系の見かけ粘度には大きな差異が無く、吸着量が大きい P-10 の方が高流動性を示した $K_2SO_4$ 添加系とは異なる結果であった。これは、微粒子に対する分散剤の特異吸着によって流動性が低下する KF 添加系では、官能基量の増大によって吸着力を強くすると微粒子に対する特異吸着量が増大してしまい、官能基量を増大させてもセメント粒子に対する吸着量には大きな変化が生じないためだと推察される。

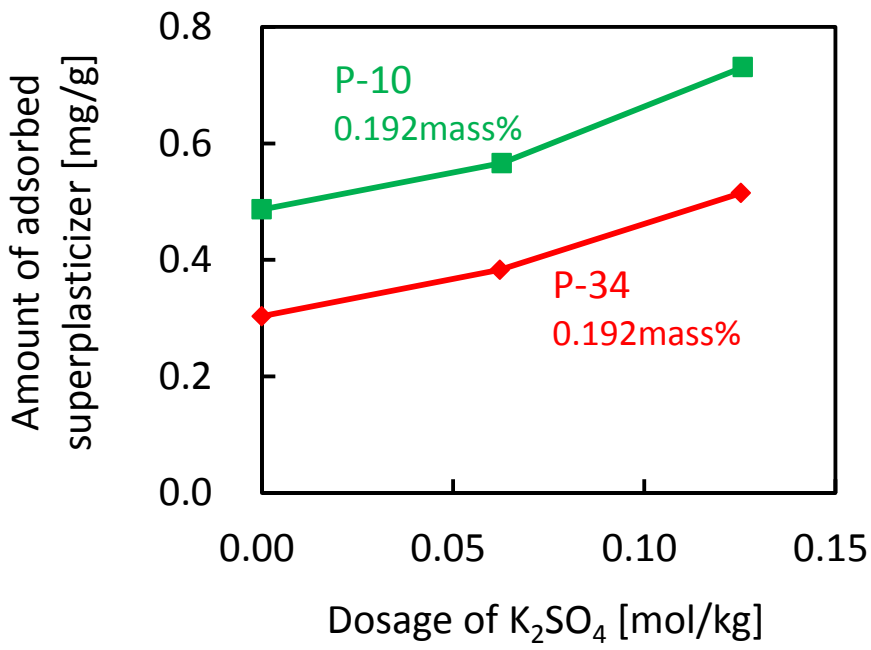


Fig. 5-7 Amount of adsorbed allylether-type superplasticizer per unit mass solid in cement paste with $K_2SO_4$

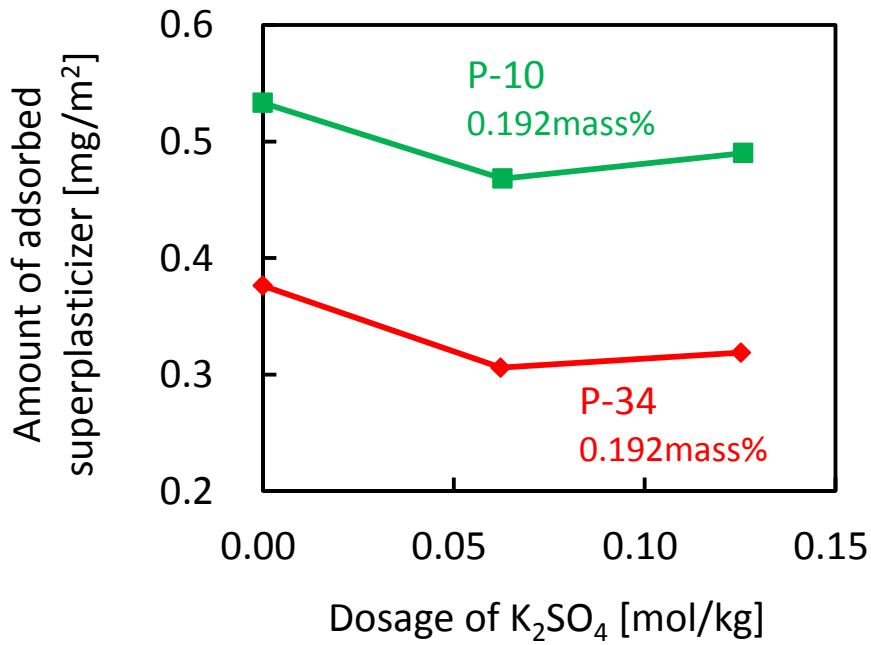


Fig. 5-8 Amount of adsorbed allylether-type superplasticizer per unit area in cement paste with $K_2SO_4$

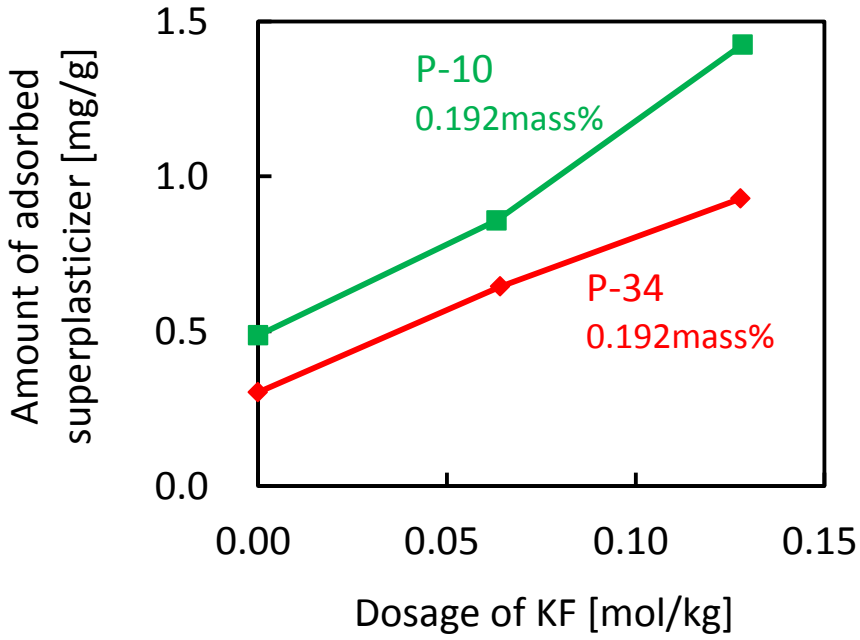


Fig. 5-9 Amount of adsorbed allylether-type superplasticizer per unit mass solid in cement paste with KF

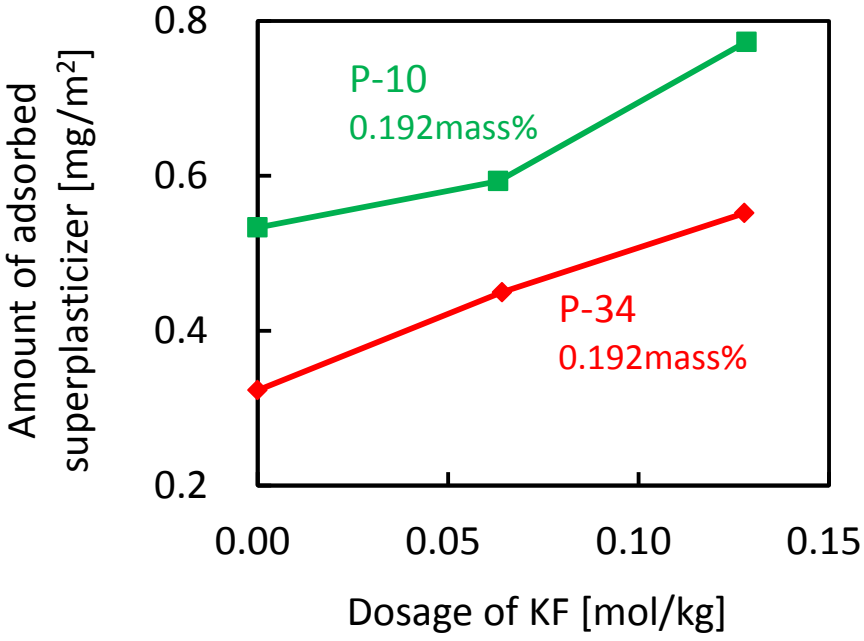


Fig. 5-10 Amount of adsorbed allylether-type superplasticizer per unit area in cement paste with KF

### 5.3.4 メタクリル系分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響と分子構造の関係

初めに、硫酸イオンの影響を議論する。Fig. 5-11 に、単位質量当たりの粉体に対する TI-5/TI-6 の吸着量と $K_2SO_4$ 添加量の関係を示す。また、Fig. 5-12 に、TI-5/TI-6 の単位面積当たりの吸着量と $K_2SO_4$ 添加量の関係を示す。$K_2SO_4$ 無添加の際の TI-5 吸着量は 1.07 mg/g および 0.78 mg/m$^2$、TI-6 吸着量は 1.37 mg/g および 0.83 mg/m$^2$ であり、分子 1 個が持つ官能基量が大きい TI-6 の方が吸着量は大きい。$K_2SO_4$ を添加すると、分散剤種類に拘らず単位質量当たりおよび単位面積当たりの TI-5/TI-6 吸着量は急激に減少し、Fig. 5-7 および Fig. 5-8 に示されたアリルエーテル系分散剤と比較してメタクリル系分散剤は $K_2SO_4$ 添加による吸着阻害の影響を著しく受けている。これは、キレート形成能が強いマレイン酸系のカルボキシル基を有するアリルエーテル系分散剤は吸着力が強いために吸着阻害の影響が小さいが、これと比較してメタクリル酸系のカルボキシル基を持つメタクリル系分散剤は吸着力が弱いために吸着阻害の影響が大きい事に起因すると考えられる。また、$K_2SO_4$ 添加量に拘らず TI-5 と TI-6 を比較すると TI-6 の方が吸着量は大きく、Fig. 5-5 において TI-6 系の流動性の方が $K_2SO_4$ 添加の影響を受けにくい事と整合性が取れている。すなわち、「5.3.2 流動性に対する微量成分の影響とメタクリル系分散剤分子構造の関係」で言及した様に官能基量が大きい分散剤ほど吸着力が強いため、吸着阻害機構によって流動性が低下する $K_2SO_4$ 添加系では、官能基量が大きい TI-6 の方が吸着阻害の影響を受けにくくセメント粒子に対する吸着量が大きいために Fig. 5-5 において TI-6 系の方が高流動性を示したと推察される。この様に、硫酸イオンによる吸着阻害効果を主な原因として流動性が低下する $K_2SO_4$ 系では、アリルエーテル系/メタクリル系の違いに拘らず官能基量が大きい分散剤の方が、吸着阻害の影響を受けにくく吸着量が大きいために流動性に対する $K_2SO_4$ 添加の影響が小さい傾向を持つ。

次に、フッ化物イオンの影響を議論する。Fig. 5-13 に、単位質量当たりの粉体に対する TI-5/TI-6 の吸着量と KF 添加量の関係を示す。また、Fig. 5-14 に、TI-5/TI-6 の単位面積当たりの吸着量と KF 添加量の関係を示す。KF 無添加の際の TI-5 吸着量は 1.07 mg/g および 0.78 mg/m$^2$、TI-6 吸着量は 1.37 mg/g および 0.83 mg/m$^2$ であり、分子 1 個が持つ官能基量が大きい TI-6 の方が吸着量は

大きい。KF を添加すると、分散剤種類に拘らず単位質量当たりおよび単位面積当たりの TI-5/TI-6 吸着量は減少し、0.128 mol/kg の KF を添加した際の TI-5 吸着量は 0.97 mg/g および 0.51 mg/m$^2$、TI-6 吸着量は 1.22 mg/g および 0.59 mg/m$^2$ であった。これは第 4 章で言及した通り、本実験の様な低水粉体比(W/C =0.32)においてはフッ化物添加に伴う液相組成の変化が大きく、キレート形成能が弱いメタクリル酸系のカルボキシル基を持つメタクリル系分散剤は液相変化に由来する吸着阻害の影響を大きく受けるからと推察される。また、$K_2SO_4$ 系と同様に、KF 量に拘わらず TI-5 と TI-6 を比較すると TI-6 の方が吸着量は大きく、Fig. 5-6 において TI-6 系の流動性の方が KF 添加の影響を受けにくい事と整合性が取れている。すなわち、本実験の様な低水粉体比(W/C =0.32)においては、KF 添加に伴う液相変化の影響を大きく受けるメタクリル系分散剤を含んだセメントペーストの流動性は主に吸着阻害の影響によって低下するため、官能基量が大きくて吸着阻害の影響を受けにくい分散剤の方がセメント粒子への吸着量が大きいために高流動性を示すと推察される。この様に、KF 添加に伴う液相変化の影響は小さいが生成微粒子の影響は大きいアリルエーテル系分散剤では、官能基量を増大しても流動性に対する KF の影響は低減しない一方で、生成微粒子に対する特異吸着はしにくいが KF 添加に伴う液相変化の影響によって吸着が阻害されるメタクリル系分散剤では、官能基量の増大によって吸着量を増やす事で流動性に対する KF の影響を低減可能な事が明らかになった。

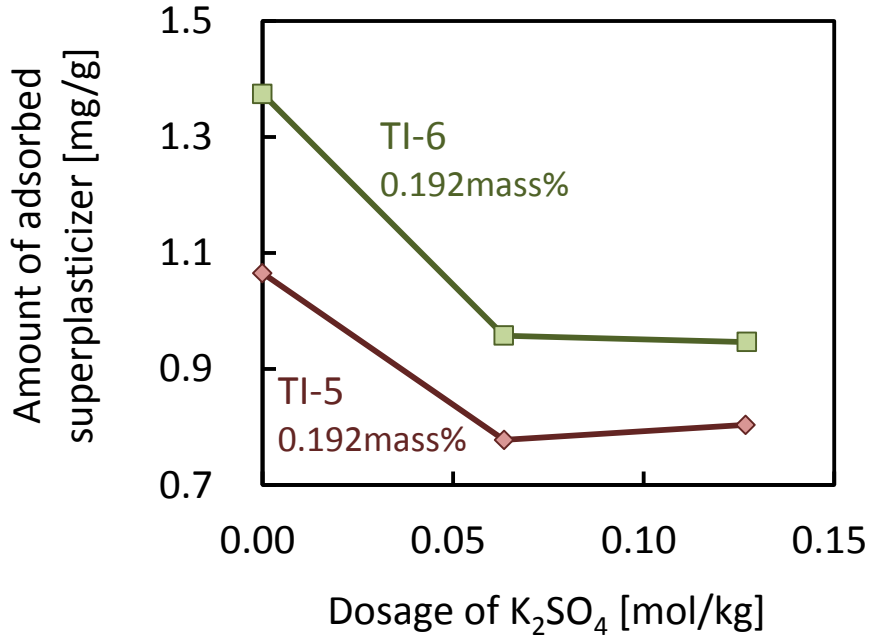


Fig. 5-11 Amount of adsorbed methacrylate-type superplasticizer per unit mass solid in cement paste with $K_2SO_4$

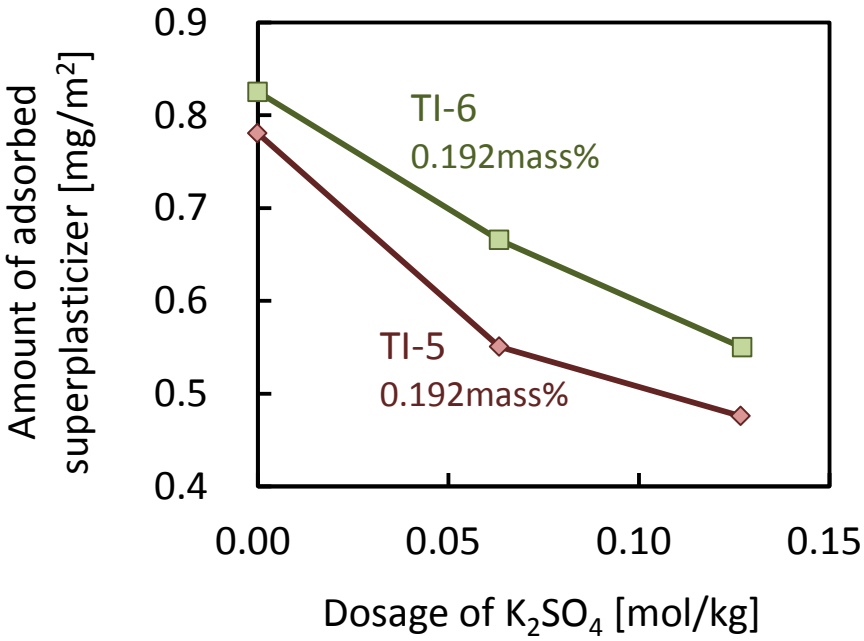


Fig. 5-12 Amount of adsorbed methacrylate-type superplasticizer per unit area in cement paste with $K_2SO_4$

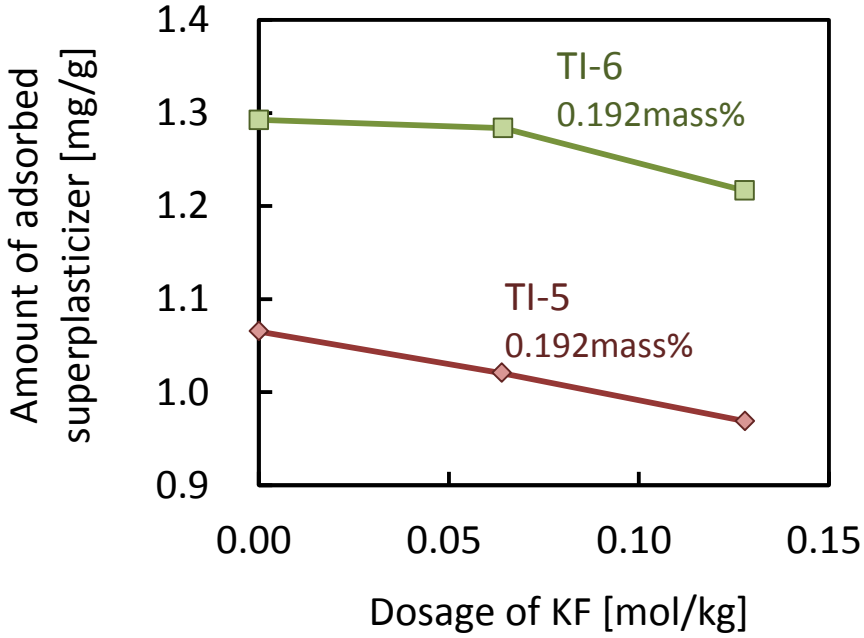


Fig. 5-13 Amount of adsorbed methacrylate-type superplasticizer per unit mass solid in cement paste with KF

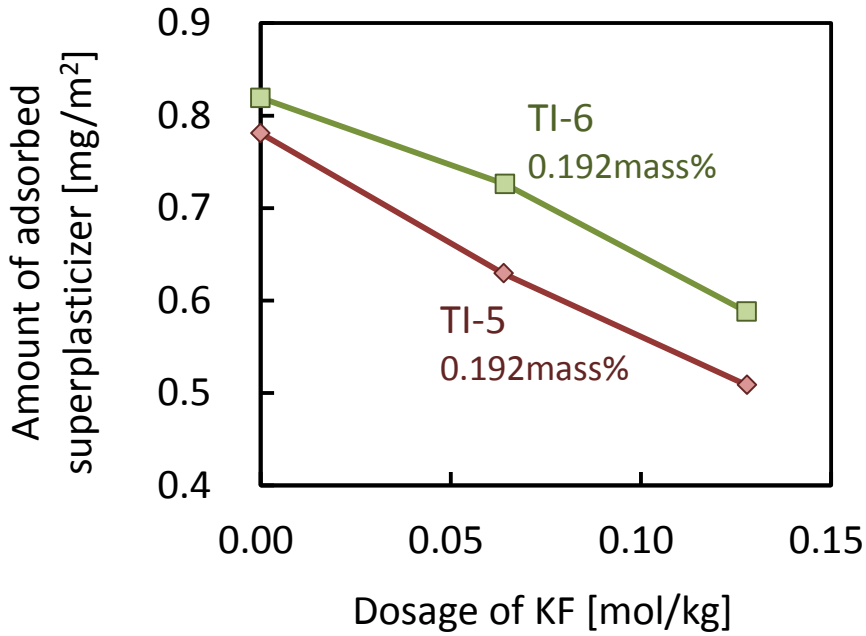


Fig. 5-14 Amount of adsorbed methacrylate-type superplasticizer per unit area in cement paste with KF

## 5.4 結論

官能基量が異なる2種類のアリルエーテル系分散剤(P-10, P-34)または官能基量が異なる2種類のメタクリル系分散剤(TI-5, TI-6)を含んだ OPC ペーストに対して $K_2SO_4$ または KF を添加し、流動性と分散剤吸着量に対する無機塩添加の影響を検討した。測定温度は 20℃で、吸着時間は 5 分とした。無機塩添加量は、鉱化剤を用いたセメントの低温焼成技術を考慮に入れて設定した。

(1) アリルエーテル系/メタクリル系の違いに拘らず、官能基量が大きい分散剤の方が流動性に対する $K_2SO_4$ の影響は小さく、$K_2SO_4$ が添加されても高い流動性を示した。一方、流動性に対する KF の影響に関しては、アリルエーテル系分散剤では官能基量を増大しても KF の影響は変わらないが、メタクリル系分散剤では官能基量の増大によって KF の影響が小さくなり、官能基量が大きなメタクリル系分散剤を含んだセメントペーストは多量の KF が添加されても高い流動性を示した。

(2) アリルエーテル系/メタクリル系の違いに拘らず、官能基量が大きい分散剤の方が吸着量は大きく、$K_2SO_4$ または KF の量が変化した際も傾向は変わらずに官能基量が大きな分散剤ほど吸着量は大きかった。

(3) 硫酸イオンによる吸着阻害効果を主な原因として流動性が低下する $K_2SO_4$ 添加系では、アリルエーテル系/メタクリル系の違いに拘らず官能基量が大きい分散剤の方が、吸着阻害の影響を受けにくく吸着量が大きいために流動性に対する $K_2SO_4$ 添加の影響が小さいと推察される。一方、KF 添加に伴う液相変化の影響は受けにくいが生成微粒子に対して特異吸着をしやすいアリルエーテル系分散剤では、官能基量を増大しても特異吸着性が強まってしまうためにセメント粒子に対する吸着量は増大せず、流動性に対する KF の影響は低減しないと考えられる。対して、低水粉体比において生成微粒子に対する特異吸着はしにくいが KF 添加に伴う液相変化の影響によって吸着が阻害されるメタクリル系分散剤では、官能基量の増大によって吸着量を増やす事で流動性に対する KF の影響を低減可能な事が明らかになった。

参考文献

[1] P.J. Andersen, A. Kumar, D.M. Roy, D. Wolfe-Confer: The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: Methods, zeta potential and adsorption studies, Cement and Concrete Research, Volume 16 (1986) 255-259

[2] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara: Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cement and Concrete Research, Volume 31 (2001) 375-383

[3] Y. Nakajima, K. Yamada: The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β-naphthalene sulfonate condensate superplasticizer, Cement and Concrete Research, Volume 34 (2004) 839-844

[4] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard: Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 431-439

[5] D. Atarashi, E. Sakai, S. Honda, A. Itoh, M. Daimon: Adsorption and Dispersion Mechanisms of Comb-type Superplasticizer Containing Grafted Polyethylene Oxide Chains, Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, 112 [5], pp. 1304-1307(2004)

# 第 6 章　フッ化物が遅延剤の遅延効果に及ぼす影響

## 6.1 導入

セメントの水和を遅延させる遅延剤を用いてセメントの反応を制御する技術は、暑中でのセメント反応を抑制してコンクリートの施工性を維持する際や長距離輸送中の生コンクリートの硬化防止、洗浄スラッジ水中のセメント成分のリサイクルなどにおいて重要である[1 - 3]。遅延剤としては広く用いられているスクロースやグルコン酸ナトリウムなどが挙げられ、ポリカルボン酸系分散剤も遅延効果を持つ。しかし、第 2 章で明らかにした様に、フッ化物添加によってポリカルボン酸系分散剤の遅延効果は著しく失われる。この事から、現在検討されている鉱化剤を用いた低温焼成セメントの使用に際しては、溶出フッ化物イオンによって分散剤の遅延効果が低減されると推察される。分散剤の遅延効果低減は、フッ化物添加によって生じた微粒子に分散剤が特異的に吸着する事でセメント粒子に対する分散剤吸着量が減少する事に起因すると推察されるが、一方でスクロースやグルコン酸ナトリウムなどの遅延効果がフッ化物混入系で低減される可能性は従来検討されていない。

本章では、KF 無添加系および KF 添加系において、有機系遅延剤を添加した普通ポルトランドセメント(OPC)ペーストの水和発熱量および有機系遅延剤吸着量を測定し、フッ化物の添加が遅延剤の効果に与える影響を検討した。

6.2 実験方法

6.2.1 使用材料

使用した普通ポルトランドセメント(OPC)は第 4 章と同じものを用いた。また、第 4 章と同様に、フッ化物イオンの添加には、水和反応に対する陽イオンの影響が小さい $KF \cdot 2H_2O$ (SIGMA-ALDRICH 製、>98%)を用いた。

有機系の遅延剤として、スクロース(関東化学株式会社製、特級試薬)およびグルコン酸ナトリウム(GLNa, 和光純薬工業株式会社製、特級試薬、>99.0%)を用いた。遅延剤添加量は、十分な遅延効果が現れるようにスクロースで 0 - 0.15 mass%の範囲、GLNa で 0 - 0.20 mass%の範囲に設定した。Fig. 6-1 にスクロースの分子構造を示す。スクロースはグルコースとフルクトースがグリコシド結合した二糖であり、分子中にカルボキシル基を含まず、ヒドロキシ基のみを有する。Fig. 6-2 に、GLNa の分子構造を示す。GLNa は分子中にカルボキシル基とヒドロキシ基の両方を有する。なお、GLNa はナトリウムを含むが、0.20 mass%の GLNa 添加に伴って OPC 中に混入するナトリウム量は 9.2 mmol/kg であり、本実験に用いた OPC のナトリウム含有量 103 mmol/kg と比較して十分に小さく、GLNa が有するナトリウムの影響は無視できると考えられる。

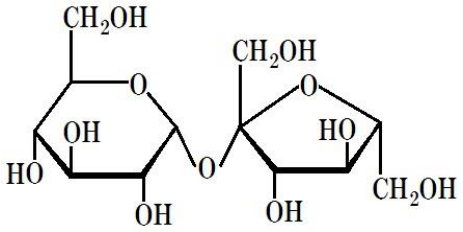


Fig. 6-1　Molecular structure of sucrose

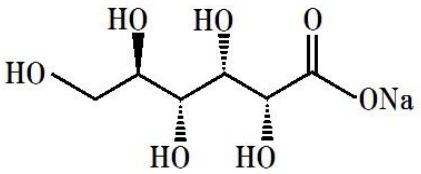


Fig. 6-2　Molecular structure of sodium gluconate

### 6.2.2 実験手順

遅延剤吸着量の測定に必要な液相量を確保するために、ペーストの水粉体比(W/C)は質量比で0.50 に設定した。

遅延剤と $KF \cdot 2H_2O$ と蒸留水から溶液を作製し、OPC に溶液を添加した後に 5 分間練り混ぜてセメントペーストを作製した。このペーストの発熱速度[J/h･g]を、第 2 章と同様の方法で測定した。注水時を時刻の起点($t$ =0)とし、ペーストをカロリメーター内に入れた際の外気温の影響が十分減衰して無視できるように、発熱速度の測定は注水 3 時間後($t$ =3 h)から開始した。発熱速度が最大となる $t$ (水和加速期の終了時刻)を T1 [h]と定義し、セメント水和反応の指標とした。第 2 章と同様に、KF の添加量は OPC に対して 0 - 0.128 mol/kg の範囲に設定した。

ペースト中の固形分に対する遅延剤吸着量の測定は、第 2 章で分散剤の吸着量を測定した際と同様の方法で行った。KF 添加による遅延剤吸着量の変化を検出しやすくするために、KF の添加量は OPC に対して 0.256 mol/kg とした。

## 6.3 実験結果および考察

### 6.3.1 遅延剤効果に対するフッ化物添加の影響

遅延剤効果に対するフッ化物添加の影響を議論する前に、遅延剤が含まれていない際の T1(水和加速期の終了時刻)に対するフッ化物の影響を議論する。遅延剤が含まれていない場合、KF 無添加系の発熱速度は注水から 9.3 時間後に最大値となり、すなわち T1 =9.3 であった。一方、OPC に対して KF を 0.128 mol/kg 添加した際の T1 は 8.3 であった。KF 添加自体にも若干の遅延効果変化が確認されたが、本研究の添加濃度(0.128 mol/kg)ではその効果は小さかった。

次に、遅延剤を添加した場合において、0.128 mol/kg のフッ化物添加が遅延剤の遅延効果に与える影響を議論する。Fig. 6-3 に、スクロース添加量と T1 の関係を示す。KF 添加の有無に拘らず、スクロース添加量が増大するとともに T1 は増大し、水和反応が遅延した。同一のスクロース添加量で KF 無添加系と KF 添加系を比較すると、KF 添加系では T1 がより小さく、KF 添加によってスクロースの遅延効果の低減が見られた。これは、第 2 章で指摘したポリカルボン酸系分散剤と同様の傾向である。スクロース添加量が OPC に対して 0.15 mass%の際で比較すると、KF 無添加の際の T1 は約 104 であったが、KF 添加の際の T1 は約 72 であった。遅延剤無添加の際の T1 はそれぞれ 9.3 と 8.3 であるから、+94 と+64 の比較で遅延効果は約 0.7 倍に減少した。

Fig. 6-4 に、GLNa 添加量と T1 の関係を示す。KF 添加の有無に拘らず、GLNa 添加量が増大するとともに T1 は増大し、水和反応が遅延した。同一の GLNa 添加量で KF 無添加系と KF 添加系を比較すると、KF 添加系では T1 がより小さく、KF 添加によって GLNa の遅延効果の低減が見られた。これは、スクロースや第 2 章で指摘したポリカルボン酸系分散剤と同様の傾向である。GLNa 添加量が OPC に対して 0.20 mass%の際で比較すると、KF 無添加の際の T1 は約 58 であったが、KF 添加の際の T1 は約 18 であった。遅延剤無添加の際の T1 はそれぞれ 9.3 と 8.3 であるから、+49 と+9 の比較で遅延効果は約 0.2 倍に減少した。

さらに、遅延剤量を固定した際に KF 添加量を変化させて、遅延剤効果に対する KF 添加の影響を調べた。Fig. 6-5 に、KF 量変化に伴う遅延剤効果の変化を示す。スクロースを 0.15 mass%

含んだセメントペーストでは、極少量の KF 添加によって T1 が著しく増大した。KF 無添加の際の T1 は約 103 であったが、0.016 mol/kg の KF を添加した際の T1 は約 234 であり、遅延効果は 2 倍以上に強まっている。さらに KF 添加量を増大させると、0.016 mol/kg の KF を添加した際の T1 ~234 から T1 は減少し、0.128 mol/kg の KF を添加した際の T1 ~72 まで減少した。一方、GLNa を 0.20 mass%含んだセメントペーストでは、KF 添加量を増大させると T1 は単調に減少し、遅延効果が弱まった。KF 無添加の際の T1 は約 58 であったが、KF 量 0 - 0.04 mol/kg の範囲では KF 添加量増大に伴って T1 は急激に減少し、0.04 mol/kg の KF を添加した際の T1 は約 23 であった。さらに、KF 量 0.04 - 0.128 mol/kg の範囲では KF 添加量増大に伴って T1 は緩やかに減少し、0.128 mol/kg の KF を添加した際の T1 ~18 まで遅延効果は弱まった。

以上の様に、0.128 mol/kg の KF を添加した際など、多量の KF を添加した際はスクロースと GLNa の遅延効果は弱まり、ポリカルボン酸系分散剤 P-10 と同様の傾向を示した。一方、少量の KF 添加に対しては、スクロースの遅延効果が著しく強まる現象が確認された。

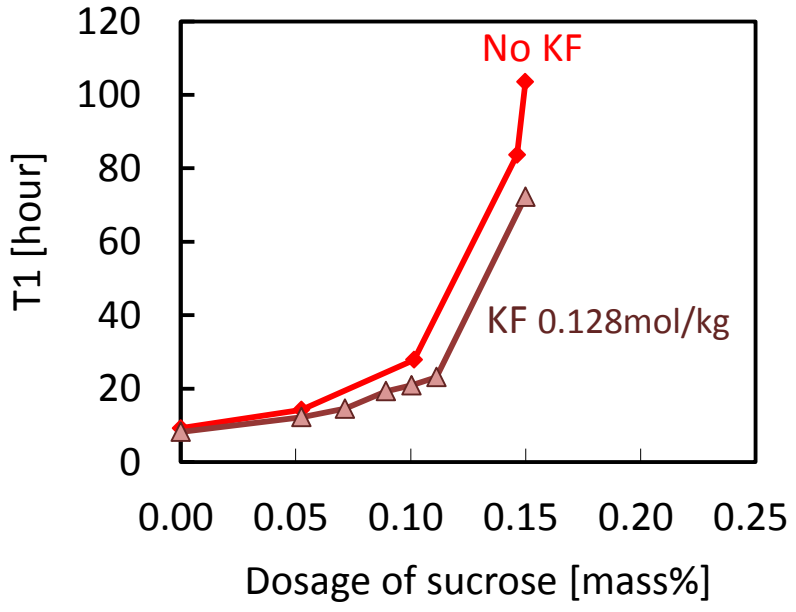


Fig. 6-3　Effect of sucrose on hydration of cement paste with/without KF

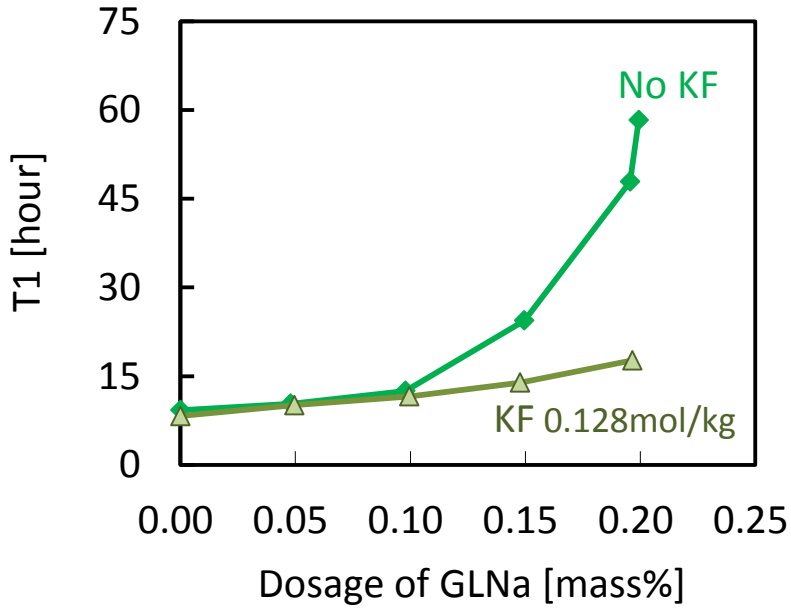


Fig. 6-4 Effect of sodium gluconate on hydration of cement paste with/without KF

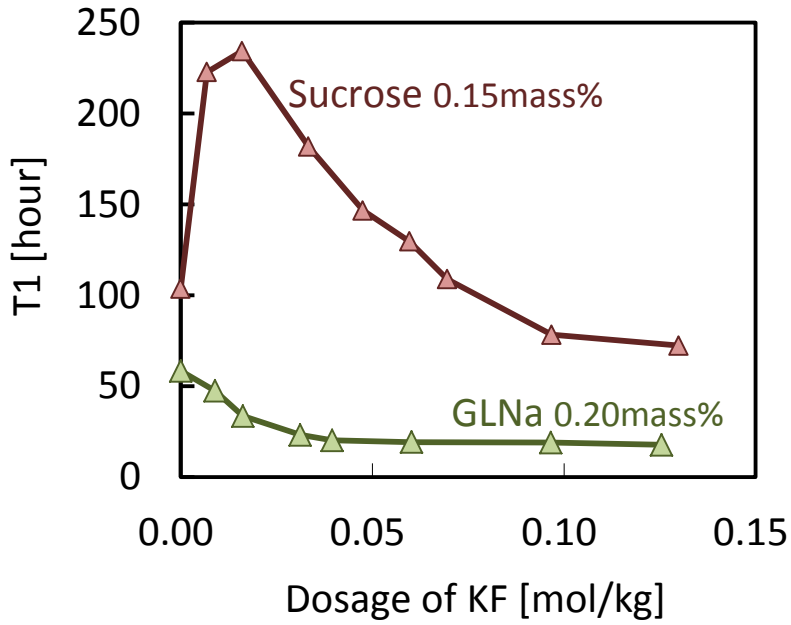


Fig. 6-5 Influence of KF addition on hydration of cement paste with retarders

### 6.3.2 遅延剤の吸着挙動に対するフッ化物添加の影響

Fig. 6-6 に、スクロース添加量とスクロース吸着量の関係を示す。KF 添加の有無に拘わらず、スクロース添加量が増大するとともに吸着量は増大した。KF の有無で比較すると、単位質量当たりのスクロース吸着量は KF 添加系の方が大きく、第 2 章で扱ったポリカルボン酸系分散剤と同様に、KF 添加に伴う吸着量の増大が確認された。スクロース添加量 =0.15 mass%で比較すると、KF 添加によって単位質量当たり吸着量は 2.0 倍に増大した。第 2 章と同様に、水和時間が 5 分と短い事から、水和によって粉体の質量は変化しないと仮定すると、単位質量当たりの吸着量は総吸着分子数に比例する。したがって、KF 添加によって総吸着分子数が増大した事から、アリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤と同様に、フッ化物添加によって生成した微粒子状物質の表面にスクロース分子が吸着したと推察される。この事から、多量の KF 添加に伴うスクロースの遅延効果の低減は、生成微粒子に対するスクロースの吸着によってセメント粒子に対するスクロース吸着量が減少した事で説明可能と考えられ、第 2 章で明らかにしたアリルエーテル系分散剤の遅延効果が KF 添加によって弱まる現象と同様のメカニズムと考えられる。しかし、少量の KF 添加に伴って著しくスクロースの遅延効果が強まった現象は、生成微粒子に対する吸着では説明できないため、より詳細な検討が必要である。

Fig. 6-7 に、GLNa 添加量と GLNa 吸着量の関係を示す。KF 添加の有無に拘わらず、GLNa 添加量が増大するとともに吸着量は増大した。GLNa 添加量が 0.15 mass%以下では添加量の 100%近い量が吸着しており、KF の有無で吸着量に差は見られない。そのため、GLNa 添加量の範囲を 0.80 mass%まで広げ、KF 添加に伴う吸着量の変化を調べた。GLNa 添加量が 0.20 mass%以上の範囲を見ると、単位質量当たりの GLNa 吸着量は KF 添加系の方が大きく、スクロース系と同様の傾向を示した。GLNa 添加量 =0.80 mass%で比較すると、KF 添加によって単位質量当たり吸着量は 1.5 倍に増大し、第 2 章で扱ったアリルエーテル系分散剤と同様に、生成した微粒子状物質の表面に GLNa 分子が吸着したために、セメント粒子に対する吸着量が減少して遅延効果が弱まったと推察される。

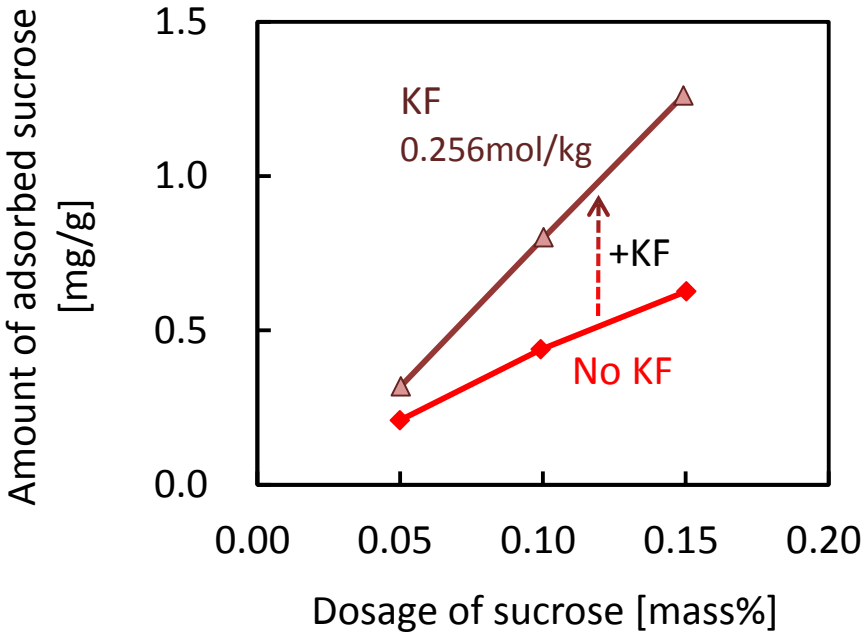


Fig. 6-6 Influence of KF addition on amount of adsorbed sucrose

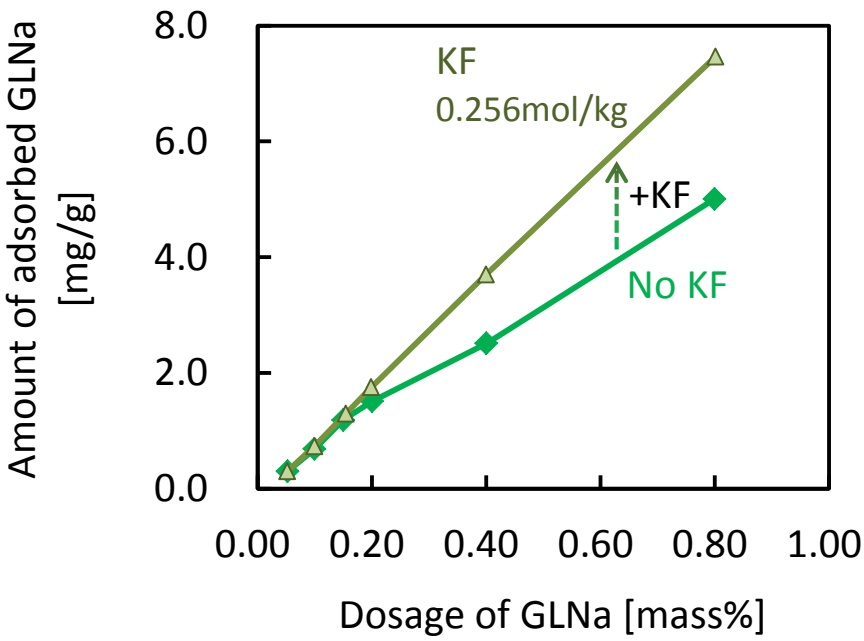


Fig. 6-7 Influence of KF addition on amount of adsorbed sodium gluconate

## 6.4 結論

スクロースまたはグルコン酸ナトリウムを含んだ OPC ペーストに対して KF を添加し、ペーストの発熱速度と粉体に対する遅延剤吸着量の変化を調べ、遅延剤効果に対するフッ化物の影響を検討した。測定温度は 20℃で、吸着時間は 5 分とした。注水時刻を $t$ =0 として、発熱速度が最大となる $t$ (水和加速期の終了時刻)を T1 [h]と定義し、水和反応の指標として評価した。本研究では、フッ化物塩を用いたセメントの低温焼成技術を考慮に入れ、低温焼成時に添加される無機塩量を参考にして、KF 添加量を設定した。

(1) 遅延剤無添加系では、OPC に対して 0.128 mol/kg の KF 添加で T1 は 9.3→8.3 と変化し、本研究の添加量 0.128 mol/kg では水和反応に対する KF 自体の影響は小さかった。

(2) KF の有無に拘わらずスクロース添加によって T1 は増大し、水和が遅延した。スクロース量に拘わらず、0.128 mol/kg の KF 添加によってスクロースの遅延効果は弱まった。一方、0.15 mass%のスクロースを含んだ系では、KF 無添加時の T1 は約 103 であったが、少量の KF 添加に伴って T1 は著しく増大し、スクロースの遅延効果が強まった。KF 量が約 0.016 mol/kg の際で T1 は約 234 まで増大した。0.016 mol/kg 以上の KF を添加すると、T1 は 234 から減少し、0.128 mol/kg の KF によって T1 は約 72 まで減少して遅延効果が弱まった。

(3) KF の有無に拘わらずグルコン酸ナトリウム添加によって T1 は増大し、水和が遅延した。グルコン酸ナトリウム量に拘わらず、0.128 mol/kg の KF 添加によってグルコン酸ナトリウムの遅延効果は弱まった。0.20 mass%のグルコン酸ナトリウムを含んだ系では、KF 無添加時の T1 は約 58 であったが、KF 添加に伴って T1 は急激に減少して遅延効果が弱まり、0.128 mol/kg の KF によって T1 は約 18 まで減少した。

(4) KF の添加によって、単位質量当たりの粉体に対するスクロース吸着量とグルコン酸ナトリウム吸着量は増大した。この事から、アリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤と同様に、フッ化物添加で生成した微粒子に対する遅延剤分子の吸着が示唆される。

(5) 多量の KF 添加によってスクロースの遅延効果が弱まった事および KF 添加によってグルコ

ン酸ナトリウムの遅延効果が弱まった事は、アリルエーテル系分散剤と同様に、フッ化物添加によって生成した微粒子に対する遅延剤分子の吸着によって説明可能と考えられる。しかし、少量の KF 添加に伴ってスクロースの遅延効果が増大した現象は微粒子に対する吸着では説明できず、別のメカニズムの提案が求められる。

参考文献

[1] 坂田昇, 柳井修司, 坂井吾郎, 中谷行博: 土木工事における施工・養生時の暑中対策, コンクリート工学, Vol. 51, No. 5, pp. 453-458(2013)

[2] 竹内徹, 長瀧重義, 大即信明, 田麦典房: 凝結遅延性におよぼす有機化合物の化学構造に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No. 564/V-35, pp. 75-87(1997)

[3] 新大軌, 山田将人, 宮内雅浩, 坂井悦郎: グルコン酸ナトリウムを用いたセメントリサイクルに関する基礎的研究, セメント･コンクリート論文集, 一般社団法人セメント協会, Vol.66, pp. 22-27(2012)

# 第 7 章 微量成分の影響を考慮した化学混和剤の材料設計

## 7.1 導入

本章では、最も重要な化学混和剤である分散剤に関する知見をまとめ、分散剤を含んだセメントペーストの流動性が低下するメカニズムを溶液化学や界面化学の観点から解明し、さらに微量成分の影響を受けにくい分散剤の材料設計の指針を示した。硫酸イオンやフッ化物イオンは今後の省エネルギー型低温焼成セメントの利用に際して分散剤の作用に必ず影響を及ぼす要因であり、その影響メカニズムの解明および新規分散剤の提案は、セメント･コンクリート分野において重要な役割を持つ化学混和剤の材料開発および利用に対する重要な指針を提示するだけでなく、複雑系であるセメントと比較してより単純な他の粉体系における分散剤の吸着特性制御に対しても適用可能な知見を与えるものと考えられる。

## 7.2 分散剤の作用機構とセメント中の微量成分

コンクリートはセメント･細骨材･粗骨材･水から成る材料であり、コンクリートの耐久性･強度を向上させるためには、より少ない単位水量でコンクリートを作製する必要がある。一方、施工の観点からは生コンクリートの流動性が必要であり、耐久性･強度を維持するための少ない単位水量で施工に必要な流動性も確保する事が要求される。そのため、分散剤(減水剤)と呼ばれる化学混和剤の一種が広く用いられている。分散剤分子はセメント粒子表面の $Ca^{2+}$を吸着サイトとし、セメント粒子に吸着する事で粒子のゼータ電位変化や立体反発効果をもたらして粒子間の摩擦を減少させ、セメントペーストの流動性を向上させる[1]。現在、世界的に主流となっている分散剤はポリカルボン酸系分散剤であり、このタイプの分散剤は分子中のカルボキシル基を吸着官能基とし、ポリエチレンオキサイドの側鎖がもたらす立体反発効果によって流動性を向上させるグラフトポリマーである。他の分散剤と比較して添加量当たりの減水率が高い「高性能 AE 減水剤」に分類されるポリカルボン酸系分散剤は、モノマーの種類･量を変化させる事によって分散剤分子構造を制御する事が可能であり、分子量、側鎖長および官能基の種類･量などを容易に

変化させられる特徴も持つ。そのため、現在の日本のコンクリート産業においてこの様な分散剤は必要不可欠なものであるが、コンクリート中に存在する様々な微量成分によって分散剤の作用が変化して流動性が低下する事が指摘されている。それら微量成分としては、粘土鉱物、リン酸イオン、硫酸イオンおよびフッ化物イオンなどが挙げられる。粘土鉱物は、近年の日本で良質な骨材の入手が困難となりつつある状況や砕石･砕砂の使用量が増大している状況において、骨材由来の不純物としてコンクリート中に混入する可能性がある。一方、リン酸イオンは、セメント原料として処理される下水汚泥に由来する微量成分である。そして硫酸イオンとフッ化物イオンは、セメント産業の低環境負荷化を目的として現在実用化が進められているセメントの低温焼成に際して混入する可能性が高いイオンである。

セメントの低温焼成では、$CaF_2$ や $CaSO_4$ などの鉱化剤と呼ばれる成分をセメント原料に添加する事によって固相平衡や液相生成量に影響を与え、セメント製造に必要な焼成温度を低下させ、焼成時のエネルギー消費量･$CO_2$ 排出量の削減を可能とする[2 - 12]。1 - 2 mass%の $CaF_2$ や $CaSO_4$ を添加する事で焼成温度は最大約 200℃低下する事が指摘されており[13]、低温焼成はセメントの組成を大幅に変更する事無くエネルギー消費量･$CO_2$ 排出量を削減可能な技術として有望視されている。しかし、$CaF_2$ や $CaSO_4$ を原料に添加すると、焼成によって $C_{11}A_7$･$CaF_2$ や $K_2SO_4$ などの反応性の高い物質が生成し[14, 15]、コンクリート施工時にこれらの物質からフッ化物イオンや硫酸イオンが溶出して生コンクリートの流動性を低下させる事が指摘されている。

### 7.3 分散剤の吸着挙動に対する微量成分の影響

微量成分によるセメントペーストの流動性低下は、分散剤の吸着特性と関連している。流動性低下のメカニズムは主に 2 つに大別され、セメント粒子表面に存在する分散剤吸着サイト数の減少、そして比表面積が大きな微粒子状物質に対する分散剤の特異的な吸着に分けられる。

セメント粒子表面の吸着サイト数減少を原因として流動性を低下させる要因としては、硫酸イオンの様な微量成分が挙げられる。すなわち、$Ca^{2+}$ と難溶性塩を生じるイオンによって液相中

$Ca^{2+}$濃度が減少する事で吸着サイト数が減少する影響や、イオンと分散剤分子が競争吸着する影響によって吸着阻害効果が生じ、セメント粒子に対する分散剤の吸着平衡定数が小さくなり、結果としてセメント粒子に対する分散剤吸着量が減少して流動性が低下する。硫酸イオンによる流動性低下に関しては既往の研究が多く存在し、モデル粉体である $CaCO_3$ ペーストにおける既往の研究では、吸着サイト数減少や競争吸着による分散剤の吸着阻害効果だけでなく、分散剤側鎖の脱水による吸着膜厚の減少などの影響も挙げられているが[16 - 18]、基本的には $SO_4^{2-}$が持つ分散剤の吸着阻害効果によって分散剤吸着量が減少して流動性が低下すると指摘されている。また、水和反応が生じるセメント系においては、硫酸イオンとセメント中のアルミネートの反応による水和物の多量生成に伴って分散剤分子が埋没して流動性が低下する影響も指摘されているが[19, 20]、分散剤の吸着阻害効果および吸着膜厚の減少は $CaCO_3$ 系と同様に指摘され[16 - 18, 21 - 26]、基本的には $SO_4^{2-}$が持つ吸着阻害効果によって流動性低下が説明可能である事は従来明らかにされており、この事は本研究でも確認された。

一方、微粒子状物質に対する分散剤の吸着を原因として流動性を低下させる要因としては、粘土鉱物の様な微量成分やシリカフュームなどが挙げられる。粘土鉱物やシリカフュームがセメントサスペンションに混入すると、セメント粒子に対する吸着よりも粘土鉱物やシリカフュームに対する吸着の影響が大きいため、粘土鉱物やシリカフュームに対する分散剤の特異的な吸着が生じ、結果としてセメント粒子に対する分散剤吸着量が減少して流動性が低下する。この様な特異吸着の原因は既往の研究においても詳細に判明していないが、粘土鉱物やシリカフュームは高比表面積の物質であるために少量でも著しく多量の吸着サイトを有している事、そしてセメントサスペンションの様な高アルカリかつ液相中の $Ca^{2+}$量が大きい環境では、負の電位を持った粘土鉱物やシリカフュームの表面に多量の $Ca^{2+}$が吸着して特異的な吸着サイトとして働く事が原因と考えられる[27]。この様に、微粒子状物質に対する分散剤の吸着を原因とした流動性低下に関しては、粘土鉱物やシリカフュームの混入という固相環境の変化による影響が原因であり、液相環境の影響は少なく、セメント粒子に対する分散剤の吸着平衡定数は基本的に変化しない。

既往の研究が多く存在して流動性低下のメカニズムが明らかになっている硫酸イオンの影響と比較して、フッ化物イオンによる流動性低下に関してはモデル粉体である $CaCO_3$ ペーストにおける既往の研究は存在するが、セメント系における研究例は無いために流動性低下のメカニズムは従来明らかにされていなかった。既往の研究で扱われた $CaCO_3$ 系では、フッ化物イオン添加に伴って分散剤吸着量が減少して流動性が低下し、これは液相中 $Ca^{2+}$濃度の減少が原因とされている[16]。すなわち、粒子の反応性が極めて低い $CaCO_3$ 系では $F^-$が持つ吸着阻害効果によって流動性が低下する。一方、粒子の反応性があるセメント系では、本研究によって明らかになった事として、カルシウムシリケート水和物(C-S-H)とフッ化物イオンの反応に伴い生成すると考えられる微粒子状物質に対する分散剤の特異吸着、そしてフッ化物添加に伴う $SO_4^{2-}$溶出と液相中 $Ca^{2+}$濃度減少による分散剤の吸着阻害という 2 つの要因によって流動性が低下する。すなわち、フッ化物が混入したセメント系では、粘土鉱物やシリカフュームなどによる流動性低下のメカニズムとして従来から指摘されていた特異吸着メカニズムと、硫酸イオンなどによる流動性低下のメカニズムである吸着阻害メカニズムの両方が働く事で流動性が低下する。この様に 2 つのメカニズムによって流動性が低下する現象は、分散剤に関する従来の研究において解明されていなかったものであり、生成微粒子への特異的な吸着という界面化学的な側面、そして硫酸塩とフッ化物イオンの反応に伴う液相環境の変化という溶液化学的な側面から、分散剤の吸着挙動を整理する必要がある。また、全く異なる 2 つのメカニズムが働くため、それぞれのメカニズムによる影響の比較が重要となり、低水粉体比では、フッ化物添加に伴う $SO_4^{2-}$溶出および $Ca^{2+}$濃度減少という液相環境変化の影響が大きいため、生成微粒子に対する特異吸着の影響と比較すると吸着阻害効果の影響が大きく現れやすい。一方、高水粉体比では、水量の増大によってフッ化物添加に伴う $SO_4^{2-}$溶出および $Ca^{2+}$濃度減少の影響が相殺されるため、吸着阻害効果が弱まるとともに、生成微粒子への特異吸着の影響が大きくなる。

7.4 微量成分の影響を受けにくい分散剤の分子構造

流動性を低下させる要因の影響を低減するためには、分散剤の分子構造を変化させる事で分散剤の吸着挙動を制御する必要がある。すなわち、特にセメント系の流動性低下に関しては、吸着阻害メカニズムと特異吸着メカニズムに対応した分散剤の分子設計が必要である。また、この 2 つのメカニズムとそれに合わせた分散剤分子設計の指針は、セメント系だけでなく、他の組成を持つ粉体系における流動性低下に対しても有効なものと考えられる。

吸着阻害メカニズムによる流動性低下の影響を受けにくい分散剤の分子設計に関しては、既往の研究も数多く存在し、分子中の吸着官能基量が大きく吸着力が強い分散剤ほど吸着阻害の影響を受けにくい事が明らかになっている[17]。すなわち、吸着サイト数減少や競争吸着による分散剤の吸着阻害に伴って流動性が低下する硫酸イオン混入系などでは、負電荷を有する官能基量が大きい分散剤ほど、粒子表面に存在する正電荷の吸着サイトに対して吸着力が強いために吸着阻害の影響を抑制する事ができる。この傾向に対する分散剤の分子構造や官能基の種類の影響は比較的小さく、また $CaCO_3$ の様な不活性な粉体やセメントの様な水和反応を生じる粉体においても同様に成り立つ。

一方、特異吸着メカニズムによる流動性低下を低減できる分散剤の分子設計に関しては、既往の研究例も少ないが、吸着の特異性に対して吸着官能基の種類が大きな影響を持ち、官能基の種類を変更する事で特異吸着の影響を低減できる可能性が示されている。例えば、セメントペースト中のシリカフュームに対する分散剤の特異吸着に関し、マレイン酸系のカルボキシル基を持つアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤は特異吸着の影響を受けやすく、一方でメタクリル酸系のカルボキシル基を持つメタクリル系のポリカルボン酸系分散剤は特異吸着をしにくい事が明らかになっている[28]。これは、シリカフュームの表面に多量の $Ca^{2+}$が吸着して吸着サイトとして働いており、マレイン酸系のカルボキシル基は $Ca^{2+}$とキレートを形成する能力が強い[29]ために吸着サイトとの相互作用が著しく強いが、メタクリル酸系のカルボキシル基はキレート形成能が弱いために吸着サイトとの相互作用が比較的弱い事に起因すると推察される。この様に、

官能基量が重要となる吸着阻害メカニズムと比較して、特異吸着メカニズムによる流動性低下に関しては官能基の種類が比較的大きな影響を有し、官能基の種類に注目して吸着挙動を制御する必要があると考えられる。

フッ化物イオンによる流動性低下では、生成微粒子に対する特異吸着および $SO_4^{2-}$溶出・$Ca^{2+}$濃度減少という液相環境変化による吸着阻害の両方が働くため、2 つのメカニズムを考慮した分散剤分子設計を行う事が必要になる。特に生成微粒子の影響は大きく、先ずフッ化物添加で生成する微粒子に対して特異吸着をしにくい性質が分散剤に求められる。キレート形成能が強いマレイン酸系のカルボキシル基を吸着官能基として持つアリルエーテル系分散剤は吸着阻害の影響を比較的受けにくい分散剤であるため[30]、フッ化物添加に伴う $SO_4^{2-}$溶出・$Ca^{2+}$濃度減少という液相環境変化の影響は小さい。しかし、本研究で明らかになった様にアリルエーテル系分散剤はフッ化物添加で生成した微粒子に特異吸着しやすい性質を有し、官能基量を変化させても流動性に対するフッ化物の影響を低減できない。これは、特異吸着の影響が著しいために官能基量を変化させてもセメント粒子への吸着量を増大させる事ができないからと推察される。これに対して、キレート形成能が比較的弱いメタクリル酸系のカルボキシル基を吸着官能基として持つメタクリル系分散剤は、生成微粒子に対して特異吸着はしにくいが、吸着阻害の影響を受けやすい。したがって、フッ化物添加に伴う $SO_4^{2-}$溶出・$Ca^{2+}$濃度減少の影響が大きい低水粉体比系では、特異吸着の影響は小さいものの吸着阻害の影響を受けて流動性が低下し、メタクリル系分散剤の官能基量増大によって吸着阻害の影響を受けにくくする事で、流動性に対するフッ化物の影響を低減できる事が本研究で示された。$SO_4^{2-}$溶出・$Ca^{2+}$濃度減少の影響が相殺される高水粉体比系では、メタクリル系分散剤においても特異吸着の影響を無視できなくなるが、特に分散剤が必要となる低水粉体比のセメントにフッ化物イオンが混入する際は、官能基量が大きいメタクリル系分散剤を使用する事で流動性低下を抑制可能である。

7.5 本研究で得られた知見の応用･展望および意義

本研究で得られた知見から、分散剤の分子構造によって微量成分の影響を推定する事が可能となり、新たな分散剤を開発する際の重要な指針が得られると考えられる。現在の分散剤の官能基は、マレイン酸系カルボキシル基、メタクリル酸系カルボキシル基、スルホ基($-SO_3^-$)およびリン酸基($-PO_3^{2-}$)に大別され、本研究の結果からは基本的に官能基の種類と量によって微量成分の影響を議論できると考えられる。例えば、Fig. 7-1 に示される様なビニルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤は、アリルエーテル系と同様にマレイン酸系のカルボキシル基を有するため、フッ化物によって生成した微粒子に対する特異吸着の影響を受けやすく、流動性に対するフッ化物の影響が大きいと推測される。一方、Fig. 7-2 に示される様なイソプレニル系のポリカルボン酸系分散剤は、キレート形成能が弱いメタクリル酸系のカルボキシル基を有する事から生成微粒子への特異吸着の影響を受けにくく、流動性に対するフッ化物の影響を低減可能と推測される。また、Fig. 7-3 に示される様なスルホ基を有するポリカルボン酸系分散剤は硫酸イオンの影響を極めて受けにくい事が指摘されており[17]、低温焼成セメントにおける硫酸イオンの影響を著しく低減する事ができると予想される。しかし、本研究において明らかになった様に、スルホ基を有する

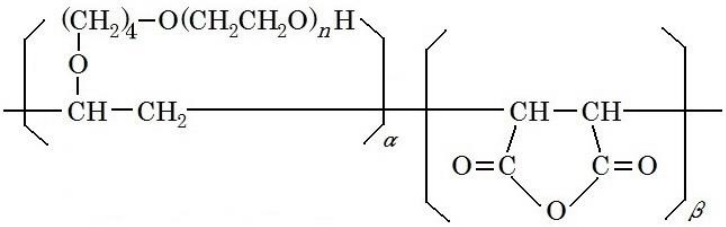


Fig. 7-1　Molecular structure of vinylether-type superplasticizer

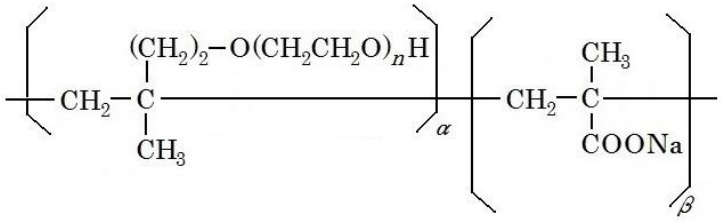


Fig. 7-2　Molecular structure of isoprenyl-type superplasticizer

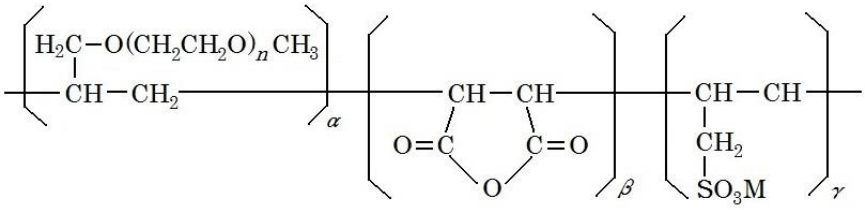

Fig. 7-3　Molecular structure of allylether-type superplasticizer with sulfonic acid

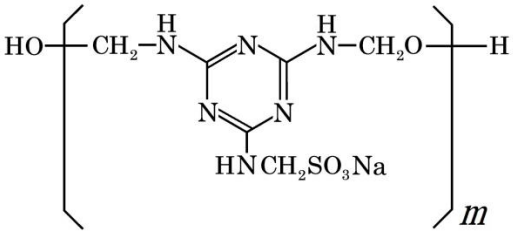

Fig. 7-4　Molecular structure of melaminesulfonate-based superplasticizer

ナフタレンスルホン酸系分散剤がフッ化物による生成微粒子に特異吸着しやすい性質を持つ事から、ポリカルボン酸系においてもスルホ基を有する分散剤は特異吸着の影響を受けやすく、流動性に対するフッ化物の影響が大きいと推測される。同様の理由により、Fig. 7-4 に示される様なアミノスルホン酸系分散剤なども特異吸着の影響を受けやすいと推測される。一方、リン酸基を含む分散剤に関しては、研究例が少ないため微量成分の影響を予測する上ではさらに詳細な検討が必要となるが、他の分散剤と同様に官能基の量が大きいほど吸着阻害の影響を受けにくいと考えられる。また、微粒子への特異的な吸着に対しては、リン酸カルシウムが難溶性の塩であり比較的安定な物質である事から、吸着サイトの $Ca^{2+}$ とリン酸基が強く相互作用する事で高い特異吸着性を示すと推測される。その他、新規の分散剤の例として、アリルアミノ酢酸とマレイン酸の両方を官能基として持つ分散剤が微量成分の影響を受けにくい分散剤として期待される。アリルアミノ酢酸とマレイン酸を持つ物質としては Fig. 7-5 に示される様な界面活性剤の一種が存在し、この界面活性剤はマレイン酸を有するにも拘わらずキレート形成能が極めて弱く、これはアリルアミノ中の窒素原子とマレイン酸系カルボキシル基が分子内塩を形成する事が原因とされている[29]。ここで、アリルアミノ酢酸とマレイン酸の両方を官能基として持つ新規分散剤と

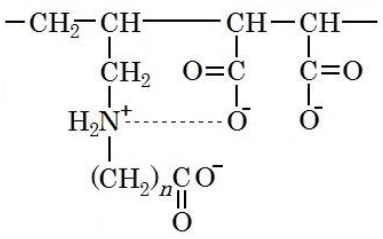

Fig. 7-5　Surface active agent with allylamino acetate and maleic acid

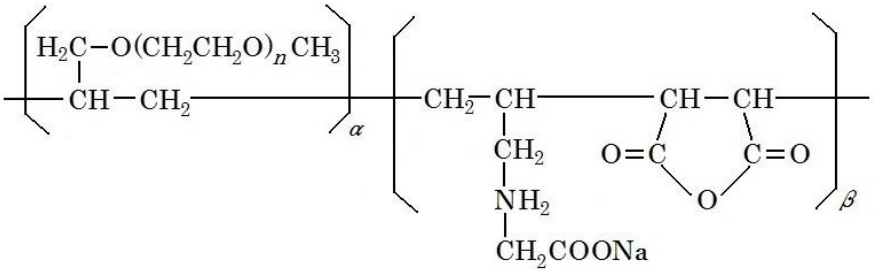

Fig. 7-6　Molecular structure of novel superplasticizer having allylamino acetate and maleic acid

して、Fig. 7-6 に分子構造の候補を示す。Fig. 7-6 に示された様なアリルアミノ酢酸とマレイン酸の両方を官能基として持つ分散剤は、官能基量が非常に大きいために分散剤全体の負電荷量が大きい性質とキレート形成能が弱い性質を併せ持ち、吸着阻害の影響を著しく受けにくく、なおかつ生成微粒子への特異吸着を抑え、硫酸イオンの影響とフッ化物イオンの影響を効率的に低減できると予想される。

この様に本研究で化学混和剤と微量成分の相互作用が総合的に整理された事によって、現在実用化が進められている低温焼成セメントにおける分散剤･遅延剤使用の適正化に繋がり、セメント産業の低環境負荷化に寄与する重要な知見が得られた。低温焼成技術は、従来のセメント組成を大幅に変更する事無くエネルギー消費量･$CO_2$ 排出量を削減可能な技術であり、今後のセメント産業において広く用いられる事が予想されるため、本研究で得られた知見は今後のセメント･コンクリート産業において極めて大きな影響を持つと考えられる。また、本研究で明らかになった様に、セメントペーストにおいては 2 種類以上の物質に対する分散剤の吸着平衡を考慮する必要が改めて示され、これは特に混合セメントの積極的使用が目指されている現在のコンクリート

産業において新規分散剤の開発に対して重要な指針となる。その他、本研究で得られた知見は、フッ化物イオン添加系と同様の特異吸着機構で流動性を低下させる粘土鉱物[31 - 33]に対しても応用可能と考えられ、近年の骨材事情の悪化などに伴いコンクリート中に混入する可能性が高い粘土鉱物の影響を受けにくい分散剤分子構造の提案へと繋がる事が期待される。モンモリロナイトの様な粘土鉱物に対する分散剤の吸着機構には不明確な点もあるが、モンモリロナイト結晶の層間に存在する Si 層に対して分散剤が吸着する事からすると、シリカフュームやフッ化物添加系の生成微粒子と同様に $Ca^{2+}$を介した特異吸着が生じている可能性が高い。したがって、吸着官能基のキレート形成能が弱いメタクリル系分散剤などの使用によって、粘土鉱物による流動性低下を低減できる可能性が示唆される。また、遅延剤に関しては、反応活性点への吸着によって遅延効果を生じる遅延剤はフッ化物添加系の生成微粒子への吸着によってセメント粒子への吸着量が減少するため遅延作用に対するフッ化物の影響が大きいが、難溶性物質の被膜を形成する事で遅延効果を生じる遅延剤は吸着挙動と無関係のためフッ化物の影響が小さいと推測される。加えて、フッ化物添加系における遅延作用が遅延剤分子構造によって著しく異なる事から、フッ化物添加系における遅延剤作用と分子構造の関係をさらに詳細に研究する事で、不明確な点も依然として残るセメントの反応遅延メカニズムが詳細に解明される事も期待される。この様に本研究は、低温焼成セメントなどの微量成分混入系における遅延剤使用の適正化に繋がるだけでなく、遅延剤作用の理論的解析にも応用可能な知見を有すると考えられる。

参考文献

[1] 坂井悦郎: 高性能(AE)減水剤　発明の意義, セメント･コンクリート, セメント協会, No.793, pp. 2-8(2013)

[2] M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez, A. Palomo: A study of a new liquid phase to obtain low-energy cements, Cement and Concrete Research, Volume 16 (1986) 97-104

[3] K. Kolovos, P. Loutsi, S. Tsivilis, G. Kakali: The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–$SiO_2$–$Al_2O_3$–$Fe_2O_3$ system: Part I. Anions, Cement and Concrete Research, Volume 31 (2001) 425-429

[4] M.L.G. Renó, F.M. Torres, R.J. da Silva, J.J.C.S. Santos, M. de L.N.M. Melo: Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer, Energy Conversion and Management, Volume 75, pp. 98-104(2013)

[5] 吉川知久: 鉱化剤・融剤を用いたセメントクリンカの低温焼成技術, 太平洋セメント研究報告, 第 161 号, pp. 66-73(2011)

[6] M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, T. Vázquez: Effect of fluorspar on the formation of clinker phases, Cement and Concrete Research, Volume 14 (1984) 397-406

[7] I. Maki, K. Goto: Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker, Cement and Concrete Research, Volume 12 (1982) 301-308

[8] V. Johansen, N.H. Christensen: Rate of formation of $C_3S$ in the system CaO-$SiO_2$-$Al_2O_3$-$Fe_2O_3$-MgO with addition of $CaF_2$, Cement and Concrete Research, Volume 9 (1979) 1-5

[9] W.A. Klemm, I. Jawed, K.J. Holub: Effects of calcium fluoride mineralization on silicates and melt formation in portland cement clinker, Cement and Concrete Research, Volume 9 (1979) 489-496

[10] 上河内貴, 福山信悟, 山下純成, 横尾一: 鉱化剤使用によるセメントクリンカーの低温焼成, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, pp. 208-209(2014)

[11] W. Michaelis: Notizblatt der Vereins fuer Fabrikation von Ziegeln, Tohnwaren und Zement, Nr.3(1874)

[12] R.H. Bogue: The Chemistry of Portland Cement, Rheinhold Publishing Corporation, New York, U.S.A.(1947)

[13] K. Raina, L.K. Janakiraman: Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy, Cement and Concrete Reserch, Volume 28 (1998) 1093-1099

[14] 赤岩重雄, 須藤儀一, 田中光男: クリンカー焼成における $CaF_2$ のミネラライザー効果と $CaO-SiO_2-CaF_2$ 系化合物について, セメント技術年報, No. 20, pp. 26-31(1966)

[15] 福田延衛, 山田盛男: ポルトランドセメント調合原料にセッコウを混合する実験, セメント技術年報 XIV, pp. 124-129(1960)

[16] 坂井悦郎, 川上晃, 濱本浩明, 本多進, 伊藤昭則, 大門正機: 櫛形高分子の分散作用に及ぼす無機電解質の影響, Journal of the Ceramic Society of Japan, 108 [10], pp. 904-908(2000)

[17] D. Atarashi, E. Sakai, S. Honda, A. Itoh, M. Daimon: Adsorption and Dispersion Mechanisms of Comb-type Superplasticizer Containing Grafted Polyethylene Oxide Chains, Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, 112 [5], pp. 1304-1307(2004)

[18] 坂井悦郎, 川上晃, 本多進, 伊藤昭則, 大門正機: 無機電解質を添加した $CaCO_3$ サスペンションの流動性に及ぼす櫛形高分子の分子構造の影響, 日本セラミックス協会学術論文誌, 111 [2], pp. 117-121(2003)

[19] 名和豊春: 分散剤を用いたモルタルの流動性に及ぼすセメントキャラクターの影響, 東京工業大学, 博士論文(1991)

[20] 根岸久美, 檜垣徹, 後藤孝治: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が流動性および水和に及ぼす影響, セメント･コンクリート論文集, No. 51, pp. 246-251(1997)

[21] 根岸久美, 中島裕, 菅谷秀幸, 後藤孝治: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤添加時のペーストの流動性に対するセッコウと水溶性アルカリの影響, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 152-157(1998)

[22] 加藤弘義, 吉岡一弘, 牛山宏隆: 高性能 AE 減水剤の立体障害効果に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント･コンクリート論文集, No. 51, pp. 264-269(1997)

[23] 加藤弘義, 吉岡一弘: ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンの影響, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 144-151(1998)

[24] 太田晃, 魚本健人: ポリカルボン酸系分散剤の分散作用機構に関する検討, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 138-143(1998)

[25] 新大軌: 櫛形高分子系分散剤を添加した無機粉体-水系サスペンションの流動性, 東京工業大学, 博士論文(2006)

[26] 山田一夫, 本間健一, 羽原俊祐: ナフタレン系混和剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼすセメントの鮮度(風化度)の影響, セメント･コンクリート論文集, No. 52, pp. 130-137(1998)

[27] J. Plank, C. Schröfl, M. Gruber, M. Lesti, R. Sieber: Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: the importance of PCE compatibility with silica fume, Journal of Advanced Concrete Technology, volume 7, pp. 5-12(2009)

[28] Ch. Schröfl, M. Gruber, J. Plank: Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC), Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 1401-1408

[29] 阿部 芳郎, 松村 秀一, 高橋 淳: ポリカルボン酸型オリゴマーの金属イオン封鎖能とビルダー性能について, 油化学, Vol. 35, No. 3, pp. 167-175(1986)

[30] E. Sakai, K. Yamada, A. Ohta: Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan, Journal of Advanced Concrete Technology, volume 1, pp. 16-25(2003)

[31] S. Ng, J. Plank: Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 847-854

[32] L. Lei, J. Plank: A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance, Cement and Concrete Research, Volume 42 (2012) 1299-1306

[33] D. Atarashi, K. Yamada, A. Ito, M. Miyauchi, E. Sakai: Interaction between Montmorillonite and Chemical Admixture, Journal of Advanced Concrete Technology, volume 13, pp. 325-331(2015)

# 第 8 章 総括

第 1 章「緒論」では、先ず本研究の背景を記述し、セメント産業における混和剤の必要性を述べ、特に低温焼成に伴いセメントに混入するフッ化物イオンおよび硫酸イオンといった微量成分によって混和剤作用が変化する可能性について言及した。また、これらの背景を鑑みて、本論文の目的として、フッ化物イオンによる流動性低下のメカニズム解明、微量成分の影響を受けにくい分散剤分子構造の提案、そして遅延剤の作用に対するフッ化物の影響の検討を挙げた。

第 2 章「微量成分による流動性の低下と分散剤吸着挙動の変化」では、分子構造が明らかになっているアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤およびナフタレンスルホン酸系分散剤を用いて、分散剤を含んだセメントペーストの流動性に対する硫酸イオンおよびフッ化物イオンの影響を検討した。硫酸イオン系に関しては、従来から指摘されている吸着阻害機構が流動性低下の主原因である事を確認した。流動性低下のメカニズムが詳細に解明されていないフッ化物イオン系に関しては、フッ化物添加によって粉体比表面積が著しく増大する事、分散剤吸着量が増大する事、そして分散剤の水和遅延効果が弱まる事を見出した。これらの結果から、生成した微粒子状物質に対する分散剤の特異吸着が流動性低下の原因である事を提案した。

第 3 章「フッ化物添加に伴う微粒子の生成」では、セメントペーストにフッ化物を添加した際に生成する物質の組成や生成反応などを検討した。電子顕微鏡による解析から微粒子は Si と O を主成分とする物質であると推察された。また、水が存在しない系でセメントとフッ化物イオンを反応させる実験からフッ化物イオンと C-S-H の反応で微粒子は生成すると推察された。

第 4 章「フッ化物による液相組成変化がメタクリル系分散剤の吸着挙動に及ぼす影響」では、メタクリル系のポリカルボン酸系分散剤を含んだセメントペーストを用いて、フッ化物添加がセメントペーストの液相組成とメタクリル系分散剤の吸着挙動に与える影響を検討するとともに、水粉体比変化に伴う微量成分の影響の変化についても検討した。メタクリル系分散剤は、低水粉体比系ではフッ化物添加に伴う特異吸着性を示さなかったが、高水粉体比では特異吸着性を示し、水粉体比によって吸着挙動が著しく変化する事を新たに見出した。フッ化物添加によって液相中

カルシウムイオン濃度が減少するとともに硫酸イオン濃度が増大する事を明らかにした。硫酸イオン濃度の増大は、セメント中の $Na_2SO_4$ や $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ とフッ化物イオンの反応によって硫酸イオンの溶出が促進された事に起因すると推察される。また、水粉体比増大によって液相中カルシウムイオン濃度が増大するとともに希釈によって硫酸イオン濃度が減少する事を明らかにした。低水粉体比ではフッ化物添加に伴うカルシウムイオン濃度減少と硫酸イオン濃度増大の影響が大きいためにメタクリル系分散剤の吸着阻害が起こり、一方で高水粉体比では水量増大に伴うカルシウムイオン濃度増大と硫酸イオン濃度希釈によって吸着阻害効果が弱まって特異吸着性が現れたと推察された。

第 5 章「微量成分の影響と分散剤分子構造の関係」では、アリルエーテル系/メタクリル系のポリカルボン酸系分散剤の官能基量と微量成分混入に伴う流動性低下の関係を検討した。アリルエーテル系/メタクリル系の違いに拘わらず、硫酸イオン添加系では官能基量が大きい分散剤の方が吸着量は大きく、流動性に対する硫酸イオンの影響は小さかった。一方、フッ化物イオン添加系に関しては、フッ化物添加に伴う液相変化の影響は受けにくいが微粒子に特異吸着をしやすいアリルエーテル系では、官能基量を増大しても流動性に対するフッ化物の影響は低減しない。低水粉体比において微粒子に対する特異吸着はしにくいがフッ化物添加に伴う液相変化の影響によって吸着が阻害されるメタクリル系では、官能基量の増大によって吸着阻害の影響を受けにくくする事で、吸着量が増えてフッ化物添加の際も高流動性を示す事が明らかになった。

第 6 章「フッ化物が遅延剤の遅延効果に及ぼす影響」では、代表的な遅延剤としてスクロースとグルコン酸ナトリウムを用いて、フッ化物イオン添加に伴う遅延剤効果の変化を整理するとともに、遅延効果の変化のメカニズムを検討した。少量のフッ化物添加によってスクロースの遅延効果は著しく強まったが、多量のフッ化物添加では遅延効果が弱まる事を見出した。また、グルコン酸ナトリウムの遅延効果は少量のフッ化物添加で急激に弱まり、多量のフッ化物添加によってさらに緩やかに遅延効果が弱まる事を見出した。フッ化物添加に伴って遅延効果が弱まる現象は、生成した微粒子に対する遅延剤分子の吸着で説明可能と考えられる。

第 7 章「微量成分の影響を考慮した化学混和剤の材料設計」では、最も重要な化学混和剤である分散剤に関して既往の研究と本研究で得られた知見をまとめ、分散剤を含んだセメントペーストの流動性が低下するメカニズムを整理し、さらに微量成分の影響を受けにくい分散剤の材料設計の指針を示すとともに、本研究で得られた知見の応用・展望および意義を論じた。

## 本論文に関する研究論文目録

(1) 学術雑誌等(査読付き)

1. 松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: 分子構造の異なるポリカルボン酸系分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンとフッ化物イオンの影響, セメント･コンクリート論文集, 一般社団法人セメント協会, No. 67, pp. 59-64, 2014 年
2. 松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: フッ化カリウムを添加したセメントペーストにおける分散剤の作用機構, セメント･コンクリート論文集, 一般社団法人セメント協会, No. 68, pp. 68-74, 2015 年
3. Kazuki MATSUZAWA, Daiki ATARASHI, Masahiro MIYAUCHI, Etsuo SAKAI: Working Mechanism of Superplasticizer in Cement Paste with Fluoride Ion, Journal of Advanced Concrete Technology, volume 13, pp. 305-310, 2015 年
4. Kazuki MATSUZAWA, Daiki ATARASHI, Masahiro MIYAUCHI, Etsuo SAKAI: Interactions between fluoride ions and cement paste containing superplasticizer, Cement and Concrete Research, Volume 91, pp. 33-38, 2017 年
5. 松澤一輝, 宮内雅浩, 坂井悦郎: 遅延剤を添加したセメントペーストの水和反応に及ぼすフッ化物イオンの影響, セメント･コンクリート論文集, 一般社団法人セメント協会, No. 70, 印刷中

(2) 国際会議 Proceedings(査読付き)

6. Kazuki MATSUZAWA, Daiki ATARASHI, Masahiro MIYAUCHI, Etsuo SAKAI: Influence of Potassium Sulfate and Potassium Fluoride on the Fluidity of Cement Paste with Polycarboxylate Based Superplasticizers Having Different Molecular Structure, The 8th International Symposium on Cement & Concrete Proceeding, CD-ROM, 2013 年
7. Kazuki MATSUZAWA, Daiki ATARASHI, Masahiro MIYAUCHI, Etsuo SAKAI: Fluidity Change of Cement Paste with Superplasticizer by $K_2SO_4$ and KF, Superplasticizer and Other Chemical

Admixtures in Concrete, Proceedings Eleventh International Conference Ottawa, ON, Canada, American Concrete Institute SP-302, SP302-32, pp. 425-435, 2015 年

## 本論文に関する発表一覧　(なお、発表者には○を付した。)

(1) 国際会議における発表

口頭発表(英語)

1. Kazuki MATSUZAWA, ○Daiki ATARASHI, Masahiro MIYAUCHI, Etsuo SAKAI: Influence of Potassium Sulfate and Potassium Fluoride on the Fluidity of Cement Paste with Polycarboxylate Based Superplasticizers Having Different Molecular Structure, The 8th International Symposium on Cement & Concrete, NANJING, CHINA, 9 月, 2013 年
2. ○Kazuki MATSUZAWA, Daiki ATARASHI, Masahiro MIYAUCHI, Etsuo SAKAI: Fluidity Change of Cement Paste with Superplasticizer by $K_2SO_4$ and KF, Eleventh International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, OTTAWA, CANADA, 7 月, 2015 年

ポスター発表(英語)

3. ○Kazuki MATSUZAWA, Daiki ATARASHI, Miyauchi MASAHIRO, Etsuo SAKAI: Influence of Molecular Structure and Inorganic Electrolytes on the Fluidity of Cement Paste with Polycarboxylate Based Superplasticizers, The 7th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 神奈川県横浜市中区, 日本, 6 月, 2013 年, Silver poster award 受賞

(2) 国内学会･シンポジウム等における発表

口頭発表(日本語)

4. ○松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: ポリカルボン酸系分散剤を添加したセメントペーストの流動性に対する $K_2SO_4$ と KF の影響, 公益社団法人日本セラミックス協会 2013 年 年会, 東京都目黒区, 日本, 3 月, 2013 年

5. ○松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: フッ化物イオンを添加したセメントペーストにおけるポリカルボン酸系分散剤の作用機構, 公益社団法人日本セラミックス協会 2014 年 年会, 神奈川県横浜市港北区, 日本, 3 月, 2014 年

6. ○松澤一輝, 宮内雅浩, 坂井悦郎: フッ化物イオンを含んだセメントペーストの水和反応に及ぼす遅延剤の影響, 公益社団法人日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム, 広島県東広島市, 日本, 9 月, 2016 年, 特定セッション 21. 環境問題の改善･解決に向けたキーテクノロジー開発の新展開 最優秀賞受賞

7. ○松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: 分子構造の異なるポリカルボン酸系分散剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす硫酸イオンとフッ化物イオンの影響, 第67回セメント技術大会, 東京都豊島区, 日本, 5 月, 2013 年

8. ○松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: フッ化カリウムを添加したセメントペーストにおけるポリカルボン酸系分散剤の作用機構, 第 68 回セメント技術大会, 東京都豊島区, 日本, 5 月, 2014 年, 優秀講演者賞受賞

9. ○松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: セメント系分散剤を添加したセメントペーストとフッ化カリウムの相互作用, 第69回セメント技術大会, 東京都豊島区, 日本, 5月, 2015年, 優秀講演者賞受賞

## 謝辞

本博士論文は、著者が東京工業大学 工学部 無機材料工学科 学部四年生時に坂井･宮内研究室に所属して以来、大学院 理工学研究科 材料工学専攻 修士課程および博士後期課程も含めた計五年間に亘って同研究室にて研究した成果をまとめたものです。

初めに、五年もの間、親身になって指導してくださった指導教官の坂井悦郎教授と宮内雅浩教授に対して厚くお礼を申し上げます。本当にありがとうございました。先生方は親しみやすく、五年間の研究室生活はとても楽しいものでした。本論文の作成においても数々の助言をくださり、おかげで博士論文研究を無事終える事ができました。また、同研究室の山口晃助教におかれましては、著者が博士課程二年生時の間という短い期間ではありましたが、ゼミなど通じて指導いただき、ありがとうございました。最初に山口先生が来られる話を聞いた時は突然の事で驚きましたが、親しみやすい先生で良かったです。

現 島根大学 大学院 総合理工学研究科の新大軌准教授は、著者が学部四年生の時から博士後期課程一年生の四月に至る期間において坂井･宮内研究室の助教として著者の研究を指導してくださるとともに数多くの相談にも応じてくださり、著者は度々助けていただきました。同じ研究室に所属していた時期のみならず、島根大学に移籍した後も助言をくださり、研究を進める上で著者は大きな協力をいただきました。本当にありがとうございました。

研究室外の先生方も、本研究に大きな協力と助力をくださいました。特に、本論文の審査教員である中島章教授、松下祥子准教授、武田博明准教授、生駒俊之准教授に、厚くお礼を申し上げます。先生方のご指摘を受けた事で、本論文の完成度は飛躍的に向上しました。審査を引き受けてくださり、誠にありがとうございました。

また、本研究には他にも大勢の方々のご協力があり、本論文の完成に対して多大な貢献をいただきました。以下、それぞれの方に感謝を述べさせていただきます。

本研究に用いたアリルエーテル系のポリカルボン酸系分散剤 P-10･P-34 は、日油株式会社様から提供していただいたものであり、ここに感謝の意を表明させていただきます。

本研究に用いたメタクリル系のポリカルボン酸系分散剤 TI-5･TI-6 は、株式会社日本触媒様から提供していただいたものであり、ここに感謝の意を表明させていただきます。

本論文第 3 章における透過型電子顕微鏡･走査型電子顕微鏡による観察およびエネルギー分散型 X 線分析は、東京工業大学 技術部 大岡山分析支援センターにて行われたものです。透過型電子顕微鏡においては粗大なセメント粒子に紛れてなかなか見つからない微粒子を探し出してくださり、走査型電子顕微鏡においては時間のかかる元素分析を幾度も行っていただきました。ここにお礼を申し上げます。

本研究の一部は、「平成 28 年度東京工業大学基金による研究助成・教育研究助成」の助成金を使用して行われたものであり、物品の購入費、学会発表に関わる諸経費、そしてアシスタント業務への謝金支払いなどに同助成金を用いました。研究遂行上非常に大きな助けとなりました事を厚く感謝いたします。

最後に、同じ研究室で時間を過ごした全ての方々に感謝の言葉を述べさせていただきます。特に、島崎大樹君、太田亨君、佐藤弘規君の三名は、修士論文研究･卒業論文研究で彼らも忙しい中、合間を縫って著者の実験に協力してくれました。本当にありがとうございました。

2017 年 02 月 22 日

松澤 一輝