

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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10561号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 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), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10561号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料工学 専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士（学術） Doctor of Philosophy
学生氏名： Student's Name	松澤 一輝	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	坂井 悦郎
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	宮内 雅浩

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「化学混和剤と微量成分の相互作用」と題し、第 1 章から第 8 章で構成されている。

第 1 章「緒論」では、セメント・コンクリート産業における化学混和剤の必要性を述べ、混和剤の作用機構に関する既往の研究を整理するとともに、特に今後のセメント産業では省エネルギーの観点から低温焼成が重要な技術である事、低温焼成に伴いセメントに混入する可能性の高いフッ化物イオンや硫酸イオンといった微量成分によって混和剤の性能や作用が変化するメカニズムの解明が重要である事を指摘した。さらに、これら微量成分の影響を受けにくい混和剤の提案が必要である事を述べた。

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、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を明らかにし、流動性低下のメカニズムを検討した。硫酸イオン系に関しては、従来から指摘されている分散剤の吸着阻害が流動性低下の主な原因である事を確認した。一方、フッ化物イオンを添加した際は、無添加と比べて注水後の比表面積が著しく増加し、分散剤の吸着量は増加した。これらの結果から、フッ化物イオンによる流動性低下の主な原因は、分散剤の吸着阻害ではなく、フッ化物イオンの添加によって生成した比表面積の大きな微粒子に対する分散剤の特異吸着と推察される事を新たに見出した。

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、微粒子の生成反応などを検討した。透過型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。水が存在しないエタノール中でセメントとフッ化物イオンを反応させた結果から、微粒子はセメントとフッ化物イオンの反応から直接生成するのではなく、セメントが水和して生成した C-S-H とフッ化物イオンが反応して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の吸着挙動について、ペーストの液相組成の観点から検討を加えた。低水粉体比系ではフッ化物添加によってメタクリル系分散剤の吸着量は減少し、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性は見られなかった。一方、高水粉体比系ではフッ化物添加によって吸着量は増加し、微粒子への特異吸着が観察された。低水粉体比における吸着挙動は、フッ化物添加に伴う液相中 Ca^{2+} 濃度の減少および SO_4^{2-} 濃度の増大によってメタクリル系分散剤の吸着阻害が生じた事に起因すると推察される。一方、水粉体比が高くなると液相中 Ca^{2+} 濃度が増大するとともに SO_4^{2-} 濃度は希釈されるため、高水粉体比系では吸着阻害効果が弱まり、微粒子への特異吸着が生じたと推察される。

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。硫酸イオン添加系では、アリルエーテル系やメタクリル系の違いに拘わらず、官能基量が大きい分散剤は吸着阻害の影響を受けにくく、吸着量が大きく、ペーストは高い流動性を示した。一方、フッ化物イオン添加系では、生成した微粒子に対する特異吸着および溶出した硫酸イオンによる吸着阻害の 2 つの要因が関与する。硫酸イオンの影響を受けにくい微粒子に特異吸着をしやすいアリルエーテル系の分散剤では、官能基量を増大しても流動性に対するフッ化物添加の影響は低下しない。一方、微粒子に対して特異吸着をしにくいメタクリル系の分散剤では、官能基量を増大させて溶出硫酸イオン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見出された。

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、フッ化物イオン添加に伴う遅延剤効果の変化とそのメカニズムについて検討した。少量のフッ化物添加によってスクロースの遅延効果は強まったが、多量のフッ化物添加によってスクロースの遅延効果は弱まった。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った。フッ化物添加に伴って遅延度合いが低下する現象は、生成微粒子に対する遅延剤分子の吸着が原因と考える事ができる。

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、微量成分によってサスペンションの流動性が変化するメカニズムを整理し、微量成分の影響を受けにくい分散剤構造の設計指針を提案するとともに、本論文で得られた知見の産業的応用や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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：材料工学 専攻
Department of
学生氏名：松澤 一輝
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (学術)
Academic Degree Requested Doctor of Philosophy
指導教員(主)：坂井 悦郎
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：宮内 雅浩
Academic Advisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is titled “Interaction between chemical admixtures and minority ions in cement” .
Chemical admixtures (ex. superplasticizer) are widely used in cement industry. However, when sulfate and fluoride ions are added in the low-temperature calcination of cement, these ions may decrease the fluidity of cement paste containing superplasticizer. The purposes of this thesis are the investigation into the unknown mechanism of fluidity decrease with fluoride and the design of the superplasticizer which is less susceptible to the minority ions.
When fluoride ion was added to cement paste with allylether-type polycarboxylate-based superplasticizer, the specific surface area of solid phase in paste increased, and the amount of adsorbed superplasticizer also increased. It is supposed that the cause of fluidity decrease with fluoride is mainly the preferential adsorption of superplasticizer on the fine particles generated by fluoride addition. Regarding the fine particles, transmission electron microscopy found fine particles containing Si and O mainly from cement paste with fluoride. It is supposed that the fine particles were generated from the reaction between hydrated calcium silicate (C-S-H) and fluoride ions.
Secondly, the influence of fluoride addition on the adsorption of methacrylate-type polycarboxylate-based superplasticizer is investigated. When the water ratio in paste was small, the amount of adsorbed methacrylate-type superplasticizer decreased with fluoride addition, i.e. the adsorption was hindered. The cause of adsorption hindrance is the decrease in the Ca^{2+} concentration and the increase in the SO_4^{2-} concentration with fluoride addition. On the contrary, when the water ratio was large, the adsorbed amount increased with fluoride addition, i.e. the preferential adsorption was observed. The Ca^{2+} concentration was increased and the eluted SO_4^{2-} was diluted by the increase in water ratio, resulting in the preferential adsorption and the decrease in the influence of the adsorption hindrance.
Additionally, author investigated the influence of the functional groups number of superplasticizer on the fluidity decrease with minority ions. Allylether-type superplasticizers are much susceptible to the preferential adsorption on the generated fine particles. Therefore, the increase in the functional groups number of allylether-type cannot decrease the influence of fluoride. On the contrary, since methacrylate-type superplasticizers are less susceptible to the preferential adsorption, the increase in the functional groups number can decrease the influence of eluted SO_4^{2-} , resulting in the decrease in the influence of fluoride on the fluidity.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).