

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題(和文)	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
Title(English)	INFLUENCE OF FLUORIDE ION ON THE HYDRATION IN CEMENT PASTE CONTAINING RETARDER
著者(和文)	松澤一輝, 宮内雅浩, 坂井悦郎
Authors(English)	Kazuki MATSUZAWA, Masahiro MIYAUCHI, Etsuo SAKAI
出典(和文)	セメント・コンクリート論文集, Vol. 70, , pp. 9-15
Citation(English)	Cement Science and Concrete Technology, Vol. 70, , pp. 9-15
発行日 / Pub. date	2017, 3

## 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

松澤一輝<sup>\*1</sup> 宮内雅浩<sup>\*2</sup> 坂井悦郎<sup>\*2</sup><sup>\*1</sup> 東京工業大学 大学院理工学研究科(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)<sup>\*2</sup> 東京工業大学 物質理工学院材料系(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

**要旨：**遅延剤と KF を添加した OPC ペーストの水和発熱量、粉体比表面積、遅延剤吸着量を測定し、遅延剤の効果に対するフッ化物の影響を検討した。KF 添加でスクロースの遅延効果は低減したが、グルコン酸ナトリウム、デキストリン、 $K_3PO_4$  の遅延効果は増大した。KF 添加で粉体比表面積と有機系遅延剤吸着量が増大した事から、微粒子状の物質が生成し、微粒子に遅延剤が吸着したと推察される。KF 添加に伴うスクロースの遅延効果低減は、微粒子状物質への特異吸着に伴い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。他の 3 種の遅延剤は特異吸着では説明できず、遅延剤の効果と KF 自体が持つ遅延効果の相乗作用を考慮する必要があると推察される。

**キーワード：**遅延剤、セメントペースト、水和反応、低温焼成、フッ化物イオン、吸着

## 1. 背景

セメント製造の際には、エーライト生成の為に 1,450 °C 以上の高温焼成が必要である。日本のセメント産業における焼成エネルギー量は諸外国より少ないものの、セメント製造全体で使われるエネルギーの 80 % は焼成時に消費されるものであり、セメント産業の低環境負荷化の観点から焼成エネルギーのさらなる削減が求められる。焼成エネルギー削減の方法としては、セメント原料にフッ化物塩や硫酸塩等を添加する事で焼成温度を低下する低温焼成技術が研究されている<sup>1)</sup>。フッ化物塩は固相平衡に影響を与えてエーライトの生成温度を低下させる物質であり、ミネライザー(鉱化剤)に分類される。一方、硫酸塩は液相の生成温度や表面張力に影響を与えて低温焼成を可能にする物質であり、フラックス(融剤)に分類される。鉱化剤・融剤を用いた低温焼成は、従来のセメント組成を大幅に変更する事無く焼成温度低下が可能な技術として期待されており、経済産業省の補助事業においても検討が行われている<sup>2)</sup>。

鉱化剤量に関する Raina 等の研究では、1~2mass% の  $CaF_2$  または  $CaSO_4$  もしくは両方をセメント原料に添加する事で、焼成温度を最大約 200 °C 低下できる事が示唆されている<sup>3)</sup>。200 °C の温度低下によって、製造過程全体で約 4.5 % のエネルギー削減が見込まれる<sup>4)</sup>。しかし、フッ化物塩や硫酸塩を原料に添加して低温焼成を行うと、焼成時にフッ化物イオンや硫酸イオンが水に易溶な形態となってセメントペースト中に溶出し、減水剤(分散剤)や遅延剤などの混和剤の作用を阻害する可能性がある。したがって低温焼成セメントの実用化に際しては、混和剤に対するイオンの影響を検討する必要がある

が、フッ化物イオンに関しては研究例が少なく、特にフッ化物混入系における遅延剤の挙動に関しては研究されていない。

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生コンクリートの長距離輸送における硬化防止、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<sup>5-7)</sup>。遅延剤としてはグルコン酸ナトリウム、無機リン酸塩などが挙げられ、ポリカルボン酸系分散剤も遅延効果を持つ。著者らは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が失われる事を報告している<sup>8)</sup>。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が原因と推察されるが、一方で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。

本研究では水和反応に与える影響が小さいカリウム塩である KF をフッ化物添加手段として、KF 無添加系および KF 添加系において、有機系・無機系の各種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、粉体比表面積、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。

## 2. 実験方法

### 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 1 に示す。また、ボーグ式を用いて求めた OPC 中の鉱物量を Table 2 に示す。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  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (SIGMA-ALDRICH 製、98 % <) を用いた。また、カリウムの影響を評価する為に、 $\text{KCl}$  (和光純薬工業株式会社製、特級試薬、99.5 % <) を用いて  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と同様に実験を行った。

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)、グルコン酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社製、特級試薬、99.0 % <)、デキストリン(三和澱粉工業株式会社製、サンデック #300、平均分子量  $M_w=4,100$ ) を用いた。また、無機系の遅延剤として  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (SIGMA-ALDRICH 製、98 % <) を用いた。

### 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為に、ペーストの水粉体比 W/C は質量比 0.50 に設定した。

遅延剤濃度と 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。このペーストの発熱速度  $[\text{J}/\text{h} \cdot \text{g}]$  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  $20^\circ\text{C}$  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 ( $t=3\text{h}$ ) 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  $T1[\text{h}]$  と定義し、セメント水和反応の指標とした。

ペースト中の粉体比表面積の測定では、 $20^\circ\text{C}$  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、 $20^\circ\text{C}$ 、10 分間、 $8,200\text{m}/\text{s}^2$  とした。分離後、固形分を減圧乾燥し、さらに  $40^\circ\text{C}$ 、3 時間以上の条件で  $\text{N}_2$  ガス流中において固形分の脱ガスを行い、比表面積測定装置 (Micromeritics 製、Gemini V2380) を用いて、 $\text{N}_2$  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有機系遅延剤吸着量の測定では、 $20^\circ\text{C}$  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、 $20^\circ\text{C}$ 、10 分間、 $8,200\text{m}/\text{s}^2$  とした。全有機炭素量測定装置 (株式会社島津製作所製、TOC5050A) で上澄み液中の有機物濃度を測定し、上澄み液中の有機物濃度と遅延剤添加量の差から粉体に対する遅延剤吸着量を求めた。

KF の添加量は OPC に対して  $0.256\text{mol}/\text{kg}$  ( $1.49\text{mass}\%$ ) とした。実際の低温焼成セメントから溶出するフッ化物イオン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。本研究ではフッ化物イオンの溶出速度が速い系を想定して、フッ化物イオンを溶液として添加した。KF 添加量  $=0.256\text{mol}/\text{kg}$  は、セメント原料に対して約  $0.66\text{mass}\%$  の  $\text{CaF}_2$  を添加した際に全フッ化物イオンが焼成後に溶出した系に相当し、焼成温度を約  $120^\circ\text{C}$  低下させた場合に相当する。また、 $\text{KCl}$  を用いた実験では、 $\text{KCl}$  添加量を OPC に対して  $0.256\text{mol}/\text{kg}$  ( $1.91\text{mass}\%$ ) とし、KF と同濃度にした。なお、 $0.256\text{mol}/\text{kg}$  の KF と  $\text{KCl}$  に含まれるカリウムの量は、OPC に対して  $1.00\text{mass}\%$  である。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 遅延剤の遅延効果に対するフッ化物の影響

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  $T1$  (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  $0.256\text{mol}/\text{kg}$  添加した際の  $T1$  は 10.5 であった。KF 添加自体にも遅延効果が見られたが、本研究の添加濃度 ( $0.256\text{mol}/\text{kg}$ ) ではその効果は小さかった。なお、 $\text{KCl}$  を  $0.256\text{mol}/\text{kg}$  添加した際の  $T1$  は 6.6 であった。この事から、遅延剤が含まれていない場合、KF 添加に伴う水和遅延はフッ化物イオンが原因であり、カリウムの影響は少ないと考えられる。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<sup>6,9)</sup>。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  $\text{Ca}^{2+}$  と遅延剤の結合に伴って溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が減少する事によるものである。3 つ目は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子に遅延剤が吸着する事で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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

Table 1 Composition of OPC [mass%]

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
65.36	21.28	5.09	3.15	2.01	1.01	0.41	0.32	0.14	0.25	0.1

Table 2 Mineral composition of OPC [mass%]

3CaO·SiO <sub>2</sub>	2CaO·SiO <sub>2</sub>	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>
59.8	15.9	8.2	9.6	3.4

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

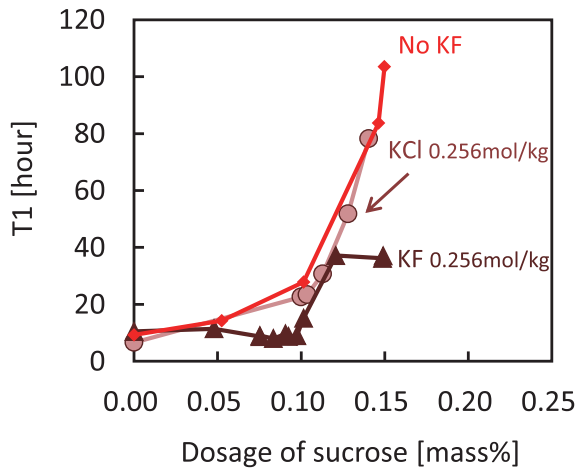


Fig. 1 Influence of fluoride on the hydration of cement paste with sucrose

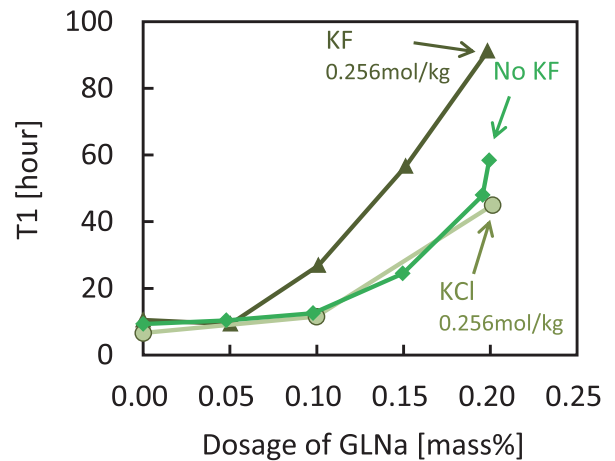


Fig. 2 Influence of fluoride on the hydration of cement paste with sodium gluconate

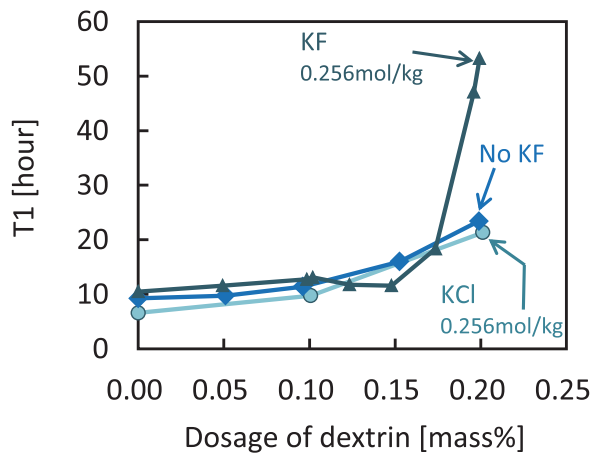


Fig. 3 Influence of fluoride on the hydration of cement paste with dextrin

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ものである。フッ化物イオンと  $\text{Ca}^{2+}$  の塩である  $\text{CaF}_2$  が溶解度の低い難溶性物質である事からすると、KF 添加に伴う水和遅延の原因は、難溶性被膜の形成が主なものと推察される。

次に遅延剤を添加した場合において、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. 1 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、既往の研究<sup>8)</sup>で報告したポリカルボン酸系分散剤と同様の傾向である。なお、KCl を 0.256mol/kg 添加した際は水和遅延の低減が起こらず、このことから、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、カリウムの影響は少ないと考えられる。スクロース添加量が OPC に対して 0.15mass% の際と比較すると、KF 無添加の際の T1 は

約 103 であったが、KF 添加の際の T1 は約 37 であった。遅延剤無添加の際の T1 は約 9 であるから、+94 と +28 の比較で遅延効果は約 0.3 倍に減少した。

Fig. 2 にグルコン酸ナトリウム (GLNa) 添加量と T1 の関係を示す。KF 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 がより大きく、KF 添加によって GLNa の遅延効果の増大が見られた。これは Fig. 1 で示したスクロース添加系とは異なる結果である。なお、KCl を添加した際は水和遅延の増大が起こらず、このことから、KF 添加に伴う遅延効果の増大はフッ化物イオンが原因であり、カリウムの影響は少ないと考えられる。GLNa 添加量が OPC に対して 0.20mass% の際と比較すると、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 91 であった。遅延剤無添加の際の T1 は約 9 であるから、+49 と +82 の比較で遅延効果は約 1.7 倍となった。

Fig. 3 にデキストリン添加量と T1 の関係を示す。KF の有無に拘らずデキストリン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。同一のデキストリン添加量で KF 無添加系と KF 添加系を比較すると、デキストリン添加量が OPC に対して約 0.15mass% 以下では T1 はほぼ同等であり、T1 に対する KF 添加の影響は小さかった。一方、デキストリン添加量が 0.15mass% を超えると、KF 添加系の T1 は急激に増大し、KF 無添加系よりもデキストリンの遅延効果は著しく大きかった。なお、GLNa 添加系と同様、KCl を添加した際は水和遅延の増大が起こらず、カリウムの影響は少ないと考えられる。デキストリン添加量が OPC に対して 0.20mass% の際と比較すると、KF 無添加の際の T1 は約 23 であったが、KF 添加の際の T1 は約 53 であった。遅延剤無添加の際の T1 は約 9 であるから、+14 と +44 の比較で遅延効果は約 3 倍となった。

Fig. 4 に  $\text{K}_3\text{PO}_4$  添加量と T1 の関係を示す。KF の

有無に拘わらず  $K_3PO_4$  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  $K_3PO_4$  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 がより大きく、KF 添加によって  $K_3PO_4$  の遅延効果の増大が見られた。なお、GLNa 添加系と同様、KCl を添加した際は水和遅延の増大が起こらず、カリウムの影響は少ないと考えられる。ここで、リン酸カルシウムが難溶性の物質である事から、 $K_3PO_4$  による水和遅延は難溶性被膜の形成によると推察され、微粒子に対する吸着は無関係と考えられる。また、 $K_3PO_4$  と KF の化合物は知られていない。加えて、 $K_3PO_4$  無添加の際は KF 添加に伴って T1 は 9.3→10.5 と僅かに 1.2 変化しただけに過ぎず、これと比較して、 $K_3PO_4$  量が OPC に対して 0.025~0.10mol/kg の範囲では KF 添加に伴う T1 増大量は約 10 と大きな値を示した。これらの事から、KF 添加に伴う  $K_3PO_4$  の遅延効果増大は、KF による難溶性被膜の遅延効果と  $K_3PO_4$  による難溶性被膜の遅延効果が合わさった結果と考えられ、複数の遅延剤を添加した際の遅延効果は単純な和とはならず、2 種類以上の遅延剤の相乗効果を考慮する必要があると推察される。また、有機系遅延剤を添加した際と比較すると、 $K_3PO_4$  系の T1 増大の様子は KF 添加の有無で大きな差はなく、有機系遅延剤を添加した系よりは KF 添加の影響が小さかった。これはセメント表面への吸着によって遅延効果を発現する有機系遅延剤は、KF 添加に伴う微粒子生成によって吸着挙動が変化するが、リン酸カルシウム被膜の形成によって遅延効果を発現する  $K_3PO_4$  はフッ化物添加の影響を受けにくいからと推察される。

### 3.2 粉体比表面積に対するフッ化物の影響

既往の研究<sup>8)</sup>で扱ったポリカルボン酸系分散剤添加系では、セメント粒子よりも小さな微粒子状の物質が KF 添加に伴い生成し、分散剤が微粒子に吸着する事でセメント粒子への分散剤吸着量が減少して、セメントペーストの流動性低下と分散剤の遅延効果低減が起こると推察

される。

Fig. 5 に遅延剤を添加したペースト中の粉体の比表面積変化を示す。KF 無添加系でスクロースを添加した際の比表面積はスクロース添加量に拘わらず約  $1.0\text{m}^2/\text{g}$  と一定であり、粉体比表面積に対するスクロースの影響は小さい。また、デキストリンもスクロースと同様の結果であり、比表面積に対するデキストリンの影響はほとんど見られなかった。GLNa 添加系においても、GLNa 添加量が 0.05→0.20mass% と変化しても比表面積は  $0.92\rightarrow 0.90\text{m}^2/\text{g}$  とほぼ一定であり、GLNa 添加量が少ない領域では比表面積に対する GLNa の影響はほとんど見られなかった。なお、「3.3 有機系遅延剤の吸着量に対するフッ化物の影響」において面積当たりの吸着量を求める為に、GLNa 系では添加量=0.80mass%まで比表面積を測定したが、GLNa 添加量が 0.20mass% から 0.80mass% に増大すると比表面積は  $0.90\text{m}^2/\text{g}$  から  $0.70\text{m}^2/\text{g}$  に減少した。これは、GLNa によってセメントの初期水和反応が著しく阻害されて水和物量が減少した事によると推察される。

同一の遅延剤添加量で KF 無添加系と KF 添加系を比較すると、遅延剤種類に拘わらず KF 添加系の方が粉体比表面積は大きかった。0.256mol/kg の KF の添加によって比表面積は 2 倍以上に増大しており、これは既往の研究<sup>8)</sup>で報告したポリカルボン酸系分散剤添加系と同様に、KF 添加に伴ってセメント粒子よりも小さな微粒子状物質が生成した事によると推察される。

また、KF 量=0.256mol/kg の際に遅延剤添加量と比表面積の関係を見ると、KF 量が変化していないにも拘わらず遅延剤添加量の増大とともに比表面積は著しく変化した。スクロース添加量が 0.05mass% から 0.15mass% に増大する事で比表面積は  $2.26\text{m}^2/\text{g}$  から  $3.36\text{m}^2/\text{g}$  に増大しており、約 1.5 倍となった。また、デキストリン添加量が 0.05mass% から 0.15mass% に増大する事で比表面積は  $2.02\text{m}^2/\text{g}$  から  $2.43\text{m}^2/\text{g}$  に増大した。同様に GLNa 添加量が 0.05mass% から 0.40mass% に増

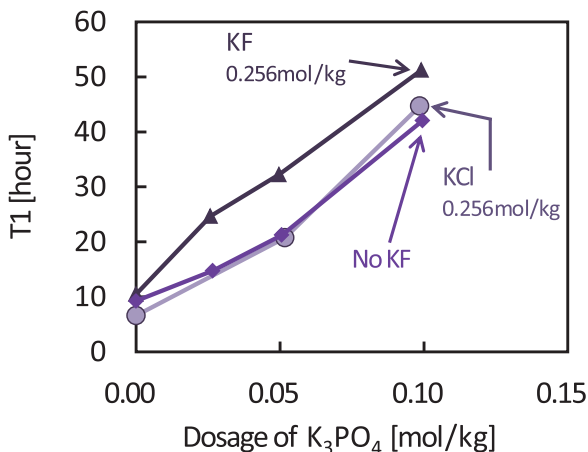


Fig. 4 Influence of fluoride on the hydration of cement paste with  $K_3PO_4$

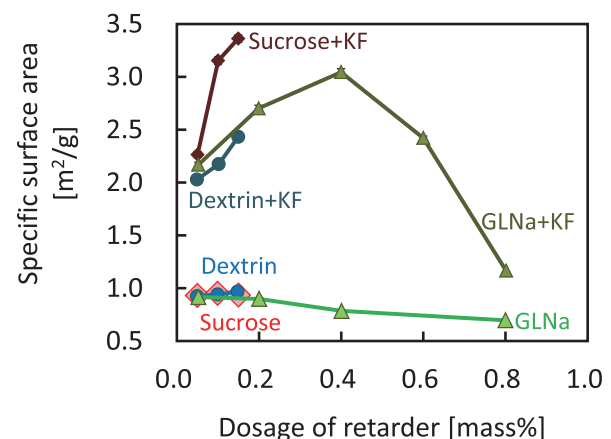


Fig. 5 Influence of fluoride on the specific surface area of solid phase

大する事で比表面積は  $2.17\text{m}^2/\text{g}$  から  $3.04\text{m}^2/\text{g}$  に増大した。一方、GLNa 添加量が  $0.40\text{mass}\%$  から  $0.80\text{mass}\%$  に増大する事で比表面積は  $3.04\text{m}^2/\text{g}$  から  $1.16\text{m}^2/\text{g}$  に減少した。これは KF 無添加系での GLNa の挙動と同様に、多量の GLNa 添加によって水和物の生成が抑制された事によると推察される。KF 無添加系では比表面積に対する遅延剤の影響がほとんど見られなかった事から、KF 添加系での遅延剤増大に伴う比表面積増大は、遅延剤の作用のみでは説明できない。この事から、微粒子生成反応と遅延剤が何らかの相互作用をしていると推察される。また、GLNa・デキストリン+KF 系と比較して、スクロース+KF 系の比表面積はスクロース量によって大きく変化している。この事から、スクロース添加と GLNa・デキストリン添加では微粒子生成反応に対する影響が異なると推察されるが、この点に関しては微粒子生成の確認という本実験の主題から外れるので、今後の検討課題とする。

### 3.3 有機系遅延剤の吸着量に対するフッ化物の影響

Fig. 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

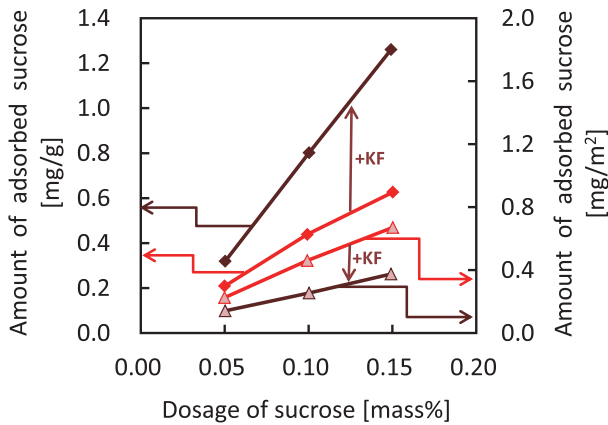


Fig. 6 Influence of fluoride on the sucrose adsorption

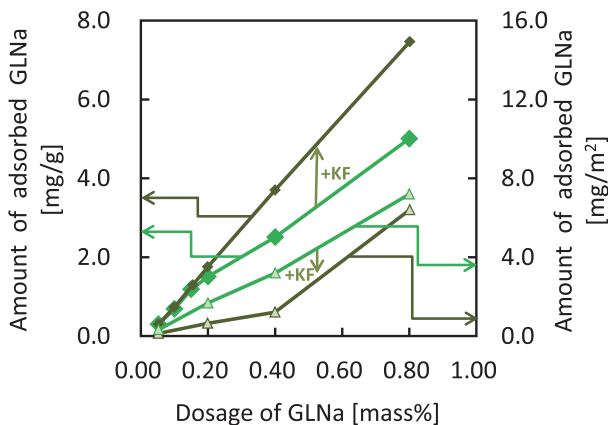


Fig. 7 Influence of fluoride on the sodium gluconate adsorption

加の方が大きかったが、単位面積当たりの吸着量は KF 添加系の方が小さな値を示した。スクロース添加量 =  $0.15\text{mass}\%$  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 倍に増大したが、単位面積当たり吸着量は 0.56 倍に減少した。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、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、KF 添加に伴うスクロースの遅延効果の低減は、KF 添加に伴って生じた微粒子に対するスクロースの特異的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る。これは既往の研究<sup>8)</sup>で扱ったポリカルボン酸系分散剤と同様のメカニズムである。

Fig. 7 に GLNa 添加量と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  $0.15\text{mass}\%$  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。GLNa 添加量が  $0.20\text{mass}\%$  以上では、単位質量当たりの GLNa 吸着量は KF 添加系の方が大きく、単位面積当たりの吸着量は KF 添加系の方が僅かに小さな値を示した。これはスクロース系と同様の傾向である。GLNa 添加量 =  $0.80\text{mass}\%$  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 倍に増大したが、単位面積当たり吸着量は 0.89 倍に減少した。しかし、Fig. 2 に示されるように KF 添加によって GLNa の遅延効果は増大しており、スクロース系とは異なり GLNa 系の挙動は特異吸着機構では説明ができない。生成微粒子に対する吸着で説明できない事から、難溶性被膜形成などの KF の効果を考慮する必要があると考えられ、KF の水和遅延効果と GLNa 自体の遅延効果の相乗効果を考慮する必要があると考えられる。

Fig. 8 にデキストリン添加量と吸着量の関係を示す。KF 添加の有無に拘わらずデキストリン添加量が増大す

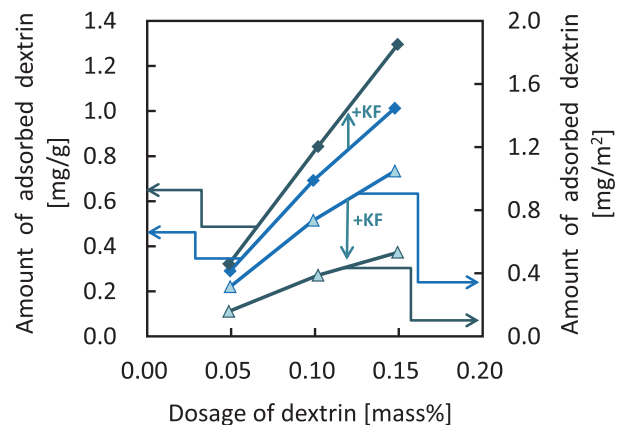


Fig. 8 Influence of fluoride on the dextrin adsorption

るとともに吸着量は増大した。KFの有無で比較すると、単位質量当たりのデキストリン吸着量はKF添加系の方が僅かに大きかったが、単位面積当たりの吸着量はKF添加系の方が小さな値を示した。これはスクロース系やGLNa系と同様の傾向である。しかし、Fig.3に示されるようにKF添加によってデキストリンの遅延効果は増大しており、デキストリン系も特異吸着機構では説明ができない。GLNa添加系と同様、難溶性被膜形成などのKFの効果を検討する必要があると考えられるが、詳細は今後の検討とする。

スクロースとGLNa・デキストリンでKFの影響が異なる理由を吸着量の結果では単純に説明できないことから、別の要因を考慮する必要があると考えられる。比表面積増大・微粒子生成反応に対してスクロースとGLNa・デキストリンでは影響が異なる事がT1の傾向差異に関係する可能性が考えられるが、本論文においては特異吸着機構でGLNa・デキストリン系を説明できないと明らかにした段階で留め、メカニズムの詳細な説明は今後の検討課題とする。また、スクロースとGLNa・デキストリンではフッ化物の影響が異なる事から、フッ化物添加系での遅延剤の作用を検討する事によって、従来不明な点が多い遅延剤の作用機構をより明確に整理できる可能性が示され、この点に関しても今後の展開とする。

#### 4. 総括

スクロース、グルコン酸ナトリウム、デキストリン、 $K_3PO_4$ を添加したOPCペーストに対してKFを添加し、発熱速度、粉体比表面積、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、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。また、KClを添加する事でカリウムの影響も検討した。

- (1) 遅延剤無添加系では、OPCに対して0.256mol/kgのKF添加で $T1$ は9.3→10.5と変化し、0.256mol/kgのKCl添加で9.3→6.6と変化した。遅延剤無添加系のKF添加に伴う水和遅延は、フッ化物イオンによる難溶性被膜形成などが原因と推察される。
- (2) KFの有無で比較すると、スクロースを含んだOPCの $T1$ はKF添加系の方が小さく、KF添加によってスクロースの遅延効果が低減した。一方、グルコン酸ナトリウム、デキストリン、 $K_3PO_4$ を含んだOPCの $T1$ はKF添加系の方が大きく、KF添加によって遅延効果が増大した。KCl添加系

の挙動はKF無添加系と同様であり、カリウムの影響は小さかった。

- (3) KF添加によって粉体比表面積は増大し、有機系遅延剤の吸着量も増大した。これは、フッ化物添加に伴ってセメントよりも小さい微粒子状物質が生成し、微粒子に遅延剤が吸着した事によると推察される。
- (4) KF添加によってスクロースの遅延効果が低減した原因は、フッ化物添加で生成した微粒子にスクロースが多量に吸着し、セメント粒子へのスクロース吸着量が減少した事であると推察される。
- (5) KF添加によってグルコン酸ナトリウム、デキストリン、 $K_3PO_4$ の遅延効果が増大した原因は、フッ化物イオンが持つ難溶性被膜形成効果などと遅延剤自体の遅延効果の相乗作用によると推察される。

#### 参考文献：

- 1) 吉川知久：鉍化剤・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)
- 2) 上河内貴ほか：鉍化剤使用によるセメントクリンカの低温焼成、第68回セメント技術大会講演要旨2014、pp.208-209(2014)
- 3) 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, Issue 8, pp. 1093-1099 (1998)
- 4) 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)
- 5) 坂田昇ほか：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)
- 6) 竹内徹ほか：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)
- 7) 新大軌ほか：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、Vol. 66、pp. 22-27 (2012)
- 8) 松澤一輝ほか：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、Vol. 68、pp. 68-74 (2014)
- 9) J. Cheung et al. : Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, Cement and Concrete Research, Volume 41, Issue 12, pp. 1289-1309 (2011)

# INFLUENCE OF FLUORIDE ION ON THE HYDRATION IN CEMENT PASTE CONTAINING RETARDER

Kazuki MATSUZAWA<sup>\*1</sup>, Masahiro MIYAUCHI<sup>\*2</sup> and Etsuo SAKAI<sup>\*2</sup>

\*1 TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Department of Metallurgy and Ceramics Science (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

\*2 TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, School of Materials and Chemical Technology (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

**ABSTRACT** : Retarders (ex. Sucrose) are used to control the hydration of cement in concrete. The effect of retarder may change in low-temperature calcined cement containing fluoride, but there is no research about this point. In this study, authors investigated the influence of fluoride addition on the hydration, the specific surface area of the solid phase, and the amount of adsorbed retarder in cement paste containing retarder. Sucrose, sodium gluconate, dextrin, and  $K_3PO_4$  were used as the retarder. The hydration of cement with sucrose was less retarded in cement paste with KF, i.e. the effect of sucrose was weakened by KF addition. In contrast, the hydration of cement with sodium gluconate, dextrin, or  $K_3PO_4$  was more retarded in cement paste with KF, i.e. the effect was enhanced by KF addition. Since the specific surface area and the amounts of adsorbed organic retarders increased with KF addition, it is supposed that some types of fine particles were generated by KF addition and retarders adsorbed to the particles. It is supposed that the sucrose's preferential adsorption to the particles decreased the amount of adsorbed sucrose on cement particles and caused the decrease in the effect of sucrose on the hydration. In contrast, the increase in the effect of sodium gluconate, dextrin, and  $K_3PO_4$  cannot be explained by the preferential adsorption. It is supposed that the increase in the effect relates to the synergy between the effect of these three retarders and the effect of fluoride precipitation on cement particles.

**KEY WORDS** : Retarder, Cement paste, Hydration, Low-temperature calcination, Fluoride ion, Adsorption