

アルミナ・マグネシア質キャストブルの可使時間と流動性に及ぼす遅延剤種の影響

Effect of retardant agents on the working time and flowability of alumina-magnesia castables

前野翔平*, 合田広治**, 後藤 潔***

Shohei MAENO*, Koji GODA** and Kiyoshi GOTO***

要 旨

より環境負荷の低さが求められる昨今、現状の製品を持続可能とするための代替技術の発見は有意義なことである。我々は、マグネシア粉を含有するために可使時間を保持することが難しいとされるアルミナ・マグネシア質キャストブルに対し、「クエン酸と酸化亜鉛」という従来にはなかった組み合わせを添加することによって、35℃でも可使時間を保持可能なことを見出した。この遅延剤の組み合わせは、可使時間の延長が可能な一方で、アルミナ・マグネシア質キャストブルだと、混練後の流動性が低かった。しかし、時間が経過すると流動性が次第に上昇していくという挙動も観察された。可使時間と流動性というキャストブル技術の必須項目について、実験を行い、分散剤であるポリアクリル酸の性質、クエン酸の錯形成能等を踏まえて考察した。

Abstract

In recent years, as more and more demand is made for lower environmental impact, it is meaningful to find alternative technologies to make current products sustainable. We have found that the addition of an unconventional combination of citric acid and zinc oxide to alumina-magnesia castables, which contain magnesia powder and are therefore difficult to maintain a working time, can maintain it even at 35°C. While this combination of retardants can prolong the working time, the alumina-magnesia castables resulted in low flowability after kneading. However, a gradual increase in flowability with time was also observed. The essential subjects of castable technology, i.e., working time and flowability, were investigated based on experiments, the properties of polyacrylic acid as a dispersant, and the complexing ability of citric acid.

1 緒言

キャストブルが広く普及した起点として、 Al_2O_3 含有率が70～80 mass%クラスの高アルミナセメント(CAC)を少量含ませた低セメントキャストブルの発展が挙げられる。その一方、夏場の高温における可使時間(流動性が保持されている時間)が著しく短くなり、遅延技術が必要とされるようになった¹⁾。一般的に、耐火物分野で主として使用される遅延剤は、オキシカルボン酸類、ほう酸類、珪ふっ化物の3種に類別される。この内、珪ふっ

1 Introduction

The starting point for the widespread use of castables was the development of low-cement castables containing small amounts of high-alumina cement (CAC) with Al_2O_3 content in the 70 - 80 mass% class. On the other hand, the working time which flowability is maintained at high summer temperatures has become significantly shorter, necessitating the use of retardation techniques¹⁾. In general, retardants mainly used in the refractory field are classified into three types: oxycarboxylic acids, boric acids, and silicofluorides. Of these, silicofluoride

* 技術研究所 共通基盤研究センター アシスタントマネージャー Assistant Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Institute
** 技術研究所 共通基盤研究センター長 Center Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Institute
*** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, General Manager, Technical Research Institute

化物は劇物指定を受けたことから現在では使用されなくなったという歴史がある²⁾。今後、珪ふつ化物のように、それまで使用されていた遅延剤が法改正等の外的要因で使用できなくなる可能性は否定できないので、代替となる遅延剤を見つけておくことは有意義であると思われる。筆者ら^{3, 4)}は、 Al_2O_3 含有率が80 mass%クラスのCAC(鉍物相の定性分析から急結性を有する C_{12}A_7 を含む)を8 mass%含んだアルミナ質キャストブル(AC)において酸化亜鉛(ZnO)とクエン酸を併用して添加することにより、 35°C という夏場を想定した温度で可使時間を大幅に延長できることを報告した。

一方で、取鍋用として広く用いられているアルミナ・マグネシア質キャストブル(AMC)は、マグネシア粉を含まない低セメントキャストブルと比較して可使時間が短い傾向があり、夏場での可使時間を保持できなくなる問題が発生する。これは、前田ら⁵⁾が報告しているように、低セメントキャストブル中の超微粉の凝集に作用する2価陽イオンとして、CACから溶出する Ca^{2+} に加え、マグネシア粉から溶出する Mg^{2+} も寄与するからであると推定されている。このことは、ACと同様にAMCにおいても可使時間を延長できれば、多種の低セメントキャストブルに対して適用可能な遅延技術と考えられるので、ACとAMCの可使時間と流動性に及ぼす遅延剤種の影響を比較調査するとともに、結果に対する考察を行った。なお、流動性に生じた変化においては、ポリアクリル酸系分散剤(PAA)の水における形状が2価陽イオンによって変化することを間接的に表す実験を基に考察を進めた。

2 実験方法

2.1 供試試料

ACおよびAMCに対し、遅延剤としてほう酸、クエン酸、 ZnO を添加した材質をそれぞれ表1, 2に示す。骨材としてアルミナを、超微粉として仮焼アルミナとシリカヒューム(1 mass%)を含有させた。CACは前報³⁾に同じく Al_2O_3 含有率が80 mass%クラスで鉍物相に C_{12}A_7 を含むものを8 mass%使

has a history of being designated as a deleterious substance and is no longer used²⁾. Since the possibility cannot be denied that a previously used retardant like silicofluoride may become unusable in the future due to external factors such as legal revisions, it would be meaningful to find alternative retardants. The authors^{3,4)} reported that the addition of zinc oxide (ZnO) in combination with citric acid in alumina castables (AC) containing 8 mass% CAC with Al_2O_3 content in the 80 mass% class (including C_{12}A_7 , which has quick setting properties based on qualitative analysis of the mineral phase) can significantly prolong the working time at 35°C , which is the assumed temperature in summer.

On the other hand, alumina-magnesia castables (AMC), which are widely used for ladle applications, tend to have shorter working time than low-cement castables that do not contain magnesia powder, which can cause problems in maintaining working time in the summer. This is presumably because, as reported by Maeda et al.⁵⁾, in addition to Ca^{2+} leached from CAC, Mg^{2+} leached from magnesia powder also contributes to hardening as a divalent cation that acts on the coagulation of superfine powder in low cement castables. This suggests that if the retarder can prolong the working time in AMC as well as in AC, it can be considered a retarder technology applicable to a wide variety of low cement castables. Therefore, a comparative study of the effects of retarder type on working time and flowability of AC and AMC was investigated, and a discussion of the results was given. The changes in flowability were discussed based on experiments indirectly showing that the shape of polyacrylic acid dispersant (PAA) in water is changed by divalent cations.

2 Experimental method

2.1 Materials sample

AC, and AMC with boric acid, citric acid, and ZnO as retardants are shown in **Table 1** and **2**, respectively. Alumina was used as aggregate, and calcined alumina and silica fume (1 mass%) were used as superfine powder. 8 mass% of CAC was used as in the previous report³⁾ with 80 mass% Al_2O_3 content class and C_{12}A_7 in the mineral phase. For AC, 200 mesh alumina powder was used, and for AMC, 200 mesh magnesia powder was used (7

用した。また、ACでは200メッシュ以下のアルミナ粉を、AMCでは200メッシュ以下のマグネシア粉を各々7 mass%用い、全ての試料の粒度構成は合わせた。遅延剤はほう酸を0～0.22 mass%の範囲で4水準、クエン酸は0～0.14 mass%の範囲で3水準(AMCでは4水準)、ZnOは0または0.3 mass%の2水準でふった。分散剤はPAAを使用し、標準混練水量は外掛けで5.5 mass%とし、混練水として水道水を使用した。

mass% each), and the particle size distributions of all samples were made equal. Boric acid was used as a retardant at four levels ranging from 0 to 0.22 mass%, citric acid at three levels ranging from 0 to 0.14 mass% (four levels in AMC), and ZnO at two levels ranging from 0 to 0.3 mass%. Polyacrylic acid (PAA) was used as the dispersant, and the standard mixing water content was 5.5 mass% by external multiplication, and tap water was used as the mixing water.

Table 1 Ingredients and raw material composition of alumina castable (AC)

Material		(/ mass%)								
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Raw material	Alumina	91								
	Silica fume	1								
	CAC*	8								
Retardant	Boric acid	—	0.05	0.14	0.22	—	—	—	—	—
	Citric acid	—	—	—	—	0.07	0.14	—	0.07	0.14
	ZnO	—	—	—	—	—	—	0.3		
Dispersant		0.1								
Water		5.5								
w/c ratio		0.69								

* Alumina cement (80 mass% class Al₂O₃)

Table 2 Ingredients and raw material composition of alumina-magnesia castable (AMC)

Material		(/ mass%)										
		AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9	AM10	AM11
Raw material	Alumina	84										
	Magnesia*	7										
	Silica fume	1										
	CAC**	8										
Retardant	Boric acid	—	0.05	0.14	0.22	—	—	—	—	—	—	—
	Citric acid	—	—	—	—	0.035	0.07	0.14	—	0.035	0.07	0.14
	ZnO	—	—	—	—	—	—	—	0.3			
Dispersant		0.1										
Water		5.5										
w/c ratio		0.69										

* < 200 mesh, ** Alumina cement (80 mass% class Al₂O₃)

※本報告内で用いた物質および陽イオンのモル質量

(g·mol⁻¹)は以下とした。

ほう酸: 61.8, クエン酸: 192.1, ZnO: 81.4,

CaCl₂·2H₂O: 147.0, MgCl₂·6H₂O: 203.2,

Na⁺: 23.0, Zn²⁺: 65.4, Mg²⁺: 24.3,

Ca²⁺: 40.1

*The molar masses (g·mol⁻¹) of the substances used within this report were given below.

Boric acid: 61.8, Citric acid: 192.1, ZnO: 81.4,

CaCl₂·2H₂O: 147.0, MgCl₂·6H₂O: 203.2

Na⁺: 23.0, Zn²⁺: 65.4, Mg²⁺: 24.3, Ca²⁺: 40.1

2・2 可使時間と流動性の評価

2・1の乾粉試料を35℃の恒温槽で1晩保管し、スリップ温度も夏場の施工体に近づけるよう配慮した。これらの試料を4 min 混練した後、JIS R 2521に従い15回のタッピングを行ってタップフロー値を計測した。次に、同混練物を35℃の恒温槽に保管し、触感にて可使時間を計測した。触感を確認する間隔は10～15 minで、練り戻りそうにないほどの硬い状態をもって“可使切れ”と判定した。クエン酸とZnOを併用したA8とAM10については、混練後から流動性を消失するまでの間のタップフロー値の挙動も計測した。

2・3 各キャストブルから得た上澄み液の成分とpHの分析

遅延剤が流動性に及ぼす影響について考察するために、混練後のキャストブルから得た上澄み液のpHと成分の分析を行った。前田ら⁶⁾の報告と同じく、上澄み液を得るために標準混練水量の1.5倍、即ち、8.3 mass%で混練水を外掛け添加した。混練水を加え4 min 混練後に4000 rpm × 5 minの遠心分離をかけ、更に、採取した上澄み液を0.45 μmのメンブレンフィルターに通し、これにイオン交換水で約10倍希釈を行った。希釈した理由は、採取できた上澄み液が僅かであったことと、成分分析までに時間を要するので、その間に何かしらの塩が析出した場合、溶存成分濃度の値が実態と一致しなくなることを避けるためである。この希釈した上澄み液をpHメーターでpHを計測した。また、ICP分析法によってNa、Zn、Ca、Mgの計4成分について定量分析を行った。なお、混練後から遠心分離までに要した時間は15 min程度であった。理由は後述するが、材質符号のA1、A3、A5、A7、A8、AM1、AM3、AM6、AM8、AM10の計10符号を評価対象とした。クエン酸とZnOを併用添加したA8とAM10は、混練後から流動性を消失するまでに経時的に変化するpHと成分を別途分析した。各々、混練物を35℃の恒温槽に保管し、一定時間経過ごとに上澄み液を

2・2 Evaluation of Working time and Flowability

The dry powder samples of 2・1 were stored in a thermostatic bath at 35 °C overnight, and care was taken to keep the slip temperature close to that of the construction body in summer. After kneading these samples for 4 min, 15 taps were done according to JIS R 2521, and the tap flow value was measured. Next, mixtures was stored in a thermostatic oven at 35 °C, and the working time was measured by tactile impression. The interval between the tactile impressions was 10 to 15 min, and the mixture was judged to be "the working time is over" when it was hard enough not to knead back to the original state. For A8 and AM10 with citric acid and ZnO, the behavior of the tap flow values between kneading and loss of flowability was also measured.

2・3 Composition and pH analysis of supernatant solution from each castable

To discuss the effect of retardants on flowability, the pH and composition of the supernatant solution obtained from the castables after kneading were analyzed. As reported by Maeda et al.⁶⁾, water was added externally at 1.5 times the standard mixing water volume, i.e., 8.3 mass%, to obtain the supernatant solution. After kneading for 4 min, mixtures was centrifuged at 4000 rpm for 5 min, and the supernatant solution was passed through a 0.45 μm membrane filter and diluted about 10 times with ion-exchanged water. The reason for the dilution was that only a small amount of the supernatant could be obtained, and because it took time to analyze the constituents, and if some salts precipitate during this time, the concentration of dissolved constituents may not be consistent with the actual concentration. The pH of the diluted supernatant solution was measured with a pH meter. Quantitative analysis of four components, Na, Zn, Ca, and Mg, was carried out by ICP analysis. The time required from kneading to centrifugation was about 15 min. A total of 10 material codes, A1, A3, A5, A7, A8, AM1, AM3, AM6, AM8, and AM10, were subject to evaluation, the reasons for which will be described later. The pH and composition of A8 and AM10, to which citric acid and ZnO were added together, were separately analyzed for changes over time from kneading to loss of flowability. Each mixture was kept in a thermostatic bath at 35 °C, and

採取して約 10 倍希釈し、分析を行った。

2・4 PAA 水溶液の白濁化と透明化に対する観察

イオン交換水 150 mL に PAA を投入して NaOH, HCl で pH を 9 ~ 10 に調整した 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mass% の PAA 水溶液 (透明な状態) を各々得た。これら PAA 水溶液に対し、33.3 mass% の塩化カルシウム水溶液、または、塩化マグネシウム水溶液*を滴下していき、目視で白濁化するまでに要したこれら 2 種の水溶液の重量を各々計測した。なお、これら 2 種の水溶液を滴下する際には、PAA 水溶液が入った容器を都度、超音波攪拌を実施した。また、塩化カルシウム水溶液を滴下して白濁化した 2.0 mass% の PAA 水溶液 (約 150 mL) に対し、NaOH で pH8.2 に調整した 9.1 mass% のクエン酸水溶液とほう酸水溶液をそれぞれ滴下したときの様子を観察した。

イオン交換水 150 mL に PAA を投入して NaOH, HCl で pH を 4.9, 7.3, 9.3, 10.5, 12.6 に調整した 2.0 mass% の PAA 水溶液 (透明な状態) を各々得た。これら PAA 水溶液に対し、33.3 mass% の塩化カルシウム水溶液を滴下していき、目視で白濁化するまでに要した塩化カルシウム水溶液の重量を各々計測した。先述のように、塩化カルシウム水溶液を滴下する際には、PAA 水溶液が入った容器を都度、超音波攪拌を実施した。

※塩化カルシウムは $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、塩化マグネシウムは $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した。なお、33.3 mass% の塩化カルシウム水溶液とは、50 g の $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 100 g のイオン交換水に溶解させて作製したものである。33.3 mass% の塩化マグネシウム水溶液も同様、50 g の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 100 g のイオン交換水に溶解させて作製したものである。

2・5 温度挙動の比較

材質符号の A1, A8, AM1, AM10 の計 4 符号の内、200 メッシュ以下の微粉部だけで構成された乾粉配合を一定量作製し、35 °C の恒温槽で

at regular intervals the supernatant was obtained and diluted approximately 10 times for analysis.

2・4 Observation of turbidity and transparency of PAA aqueous solution

PAA was added to 150 mL of ion-exchanged water, and the pH was adjusted to 9 - 10 with NaOH and HCl to obtain 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 mass% PAA solutions (transparent state), respectively. A 33.3 mass% aqueous calcium chloride solution or a 33.3 mass% aqueous magnesium chloride solution* was added dropwise to these PAA solutions, and the weight of each solution was measured until it became turbid visually. When these two aqueous solutions were dripped, the container containing the PAA solution was sonicated and agitated each time. The PAA solution of 2.0 mass% (approx. 150 mL), which had become turbid after being dripped with calcium chloride solution, was observed after being dripped with 9.1 mass% citric acid solution and boric acid solution, respectively, adjusted to pH 8.2 with NaOH.

PAA was added to 150 mL of ion-exchanged water to obtain 2.0 mass% aqueous PAA solutions (transparent state) adjusted to pH 4.9, 7.3, 9.3, 10.5, and 12.6 with NaOH and HCl, respectively. A 33.3 mass% aqueous calcium chloride solution was added dropwise to each of these PAA solutions, and the weight of the calcium chloride solution that took until it became turbid visually was measured. As mentioned above, ultrasonic stirring of the container containing the PAA solution was carried out each time when the calcium chloride solution was dripped into the container.

* $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used for calcium chloride and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for magnesium chloride. Note that a 33.3 mass% aqueous solution of calcium chloride solution was prepared by dissolving 50 g of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 g of ion-exchanged water. Similarly, a 33.3 mass% aqueous magnesium chloride solution was prepared by dissolving 50 g of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 g of ion-exchange water.

2・5 Comparison of temperature behavior

A certain amount of dry powder samples consisting of only 200 mesh or smaller fines of the four material codes A1, A8, AM1, and AM10 were

一晩置いた。これらの乾粉配合に、水／セメント比が表 1, 2 に同じく 0.69 として混練水を加え、手練りで 3 min 混練した。次に、同混練物を 35 °C の恒温槽で保管し、熱電対によって温度を計測した。

3 結果と考察

3.1 可使時間と流動性の結果

AC と AMC の可使時間と流動性に及ぼす各種遅延剤の影響を図 1 に示す。図 1 (a) と (d) において、ほう酸を増量すると AC では可使時間が延長したが、AMC ではほぼ延長しなかった。また、流動性は AC だと少し上昇したが、AMC では明らかに低下した。なお、ほう酸を 0.22 mass% 添加した AM4 は 5.5 mass% の混練水量で全く流動性が得られずに試料を作製できなかったので評価していない。

図 1 (b) と (e) において、クエン酸を単独で増量すると AC と AMC ともに可使時間の延長はせず、流動性は AC だとほう酸と同様に少し上昇したが、AMC では明らかに低下した。クエン酸を 0.14

prepared and placed overnight in a thermostatic oven at 35 °C. To these dry powder samples, water was added with a water/cement ratio of 0.69 as shown in Table 1 and 2, and the mixture was kneaded by hand for 3 min. The mixture was then stored in a thermostatic oven at 35 °C, and the temperature was measured by thermocouples.

3 Results and Discussion

3.1 Results of Working time and Flowability

The effects of various retardants on the working time and flowability of AC and AMC are shown in Fig. 1. In Fig. 1 (a) and (d), increasing the amount of boric acid prolonged the working time of AC, but not of AMC. In addition, the flowability increased slightly with AC, but clearly decreased with AMC. AM4 with 0.22 mass% boric acid was not evaluated because it did not flow at all at 5.5 mass% mixing water and no sample could be prepared.

In Fig. 1 (b) and (e), increasing the amount of citric acid alone did not prolong the working time for both AC and AMC, and the flowability increased slightly for AC as well as for boric acid, but noticeably decreased for AMC. AM7 with 0.14 mass% citric acid managed to evaluate the flowability at 5.5 mass% mixing water, but the working time was not plotted

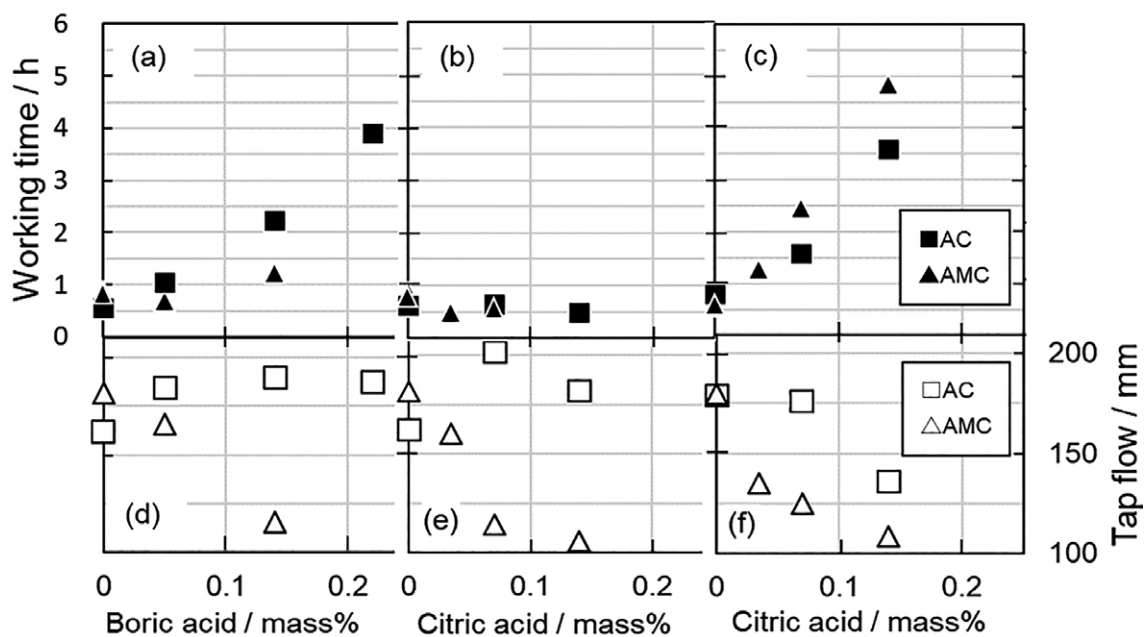


Fig. 1 Comparison of boric acid, citric acid, citric acid+ZnO as retardant agent for AC and AMC in terms of the effects of amount of retardant on the working time and tap flow. (a), (d) : boric acid system, (b), (e) : citric acid system, (c), (f) : citric acid+ZnO system.

mass% 添加した AM7 はなんとか 5.5 mass% の混練水量で流動性を評価できたものの、可使時間は混練後すぐに練戻りそうもないほど硬い状態になったので、図上にプロットしていない。

図 1 (c) と (f) において、ZnO を併用してクエン酸を増量すると、ZnO を併用しない場合と異なり、AC と AMC とともに可使時間は延長し、流動性は AC よりも AMC の方がより少量のクエン酸で顕著な低下がみられた。クエン酸を 0.14 mass% 添加した AM11 はタップフロー値こそ AM7 と同じだったが、一定時間経過後に触感を確認すると、練戻る感じがあった。また、図 1 (b) と (e), (c) と (f) の比較において、クエン酸が 0 mass% のプロットを比較すると、AC と AMC とで ZnO の単独添加は可使時間を延長させず、流動性にも大きな変化を及ぼさないことがわかった。

AMC ではほう酸によって可使時間は延長せず、クエン酸と ZnO の併用添加でのみ延長が確認された。また、AMC の流動性が低下するのは、ほう酸やクエン酸といった酸性物質を添加するからであって、ZnO が単独で流動性を低下させている訳ではなさそうである。更に、AC ではこれら酸性物質の添加で流動性は低下しなかったため、酸性物質とマグネシア粉が共存するときに流動性が低下したことは確からしい。今回の試料は温度、混練水量、粒度構成の諸条件を全て同一にして比較試験を行っているため、流動性の変化が生じた原因は、材料中の超微粉からなるスラリーの見掛け粘度に差がでたからだと考えることは自然である。

可使時間とは流動性が保持されている時間のことなので、今回加えた遅延剤が流動性に与えた変化の原因を考察（主にクエン酸と ZnO の併用系を対象）することで、これらの系における可使時間に対する理解を深めることを試みた。また、遅延剤によって流動性が変化したことを考察することは実用上も有意義であると思われる。そこで、ほう酸が 0, 0.14 mass%, クエン酸が 0, 0.07 mass%, ZnO が 0, 0.3 mass% の試料である材質符号が

in the figure because it became so hard that it was unlikely to knead back soon after kneading.

In Fig. 1 (c) and (f), when citric acid was increased in combination with ZnO, unlike the case without ZnO, both AC and AMC showed that working time was prolonged, and flowability was significantly decreased with smaller amounts of citric acid in AMC than in AC. AM11 with 0.14 mass% citric acid had the same tap flow value as AM7, but after a certain period of time, it felt like kneading back to the touch. In addition, comparing the plots with 0 mass% citric acid in Fig. 1 (b) and (e), (c) and (f), it was found that the addition of ZnO alone did not prolong the working time and significantly change the flowability of AC and AMC.

It shows that the working time of AMC was not prolonged by boric acid, but only by the combined addition of citric acid and ZnO. In addition, it seems that the flowability of AMC was decreased by the addition of acidic substances such as boric acid and citric acid, and not by ZnO alone. Furthermore, since the addition of these acidic substances did not decrease the flowability of AC, it is certain that the flowability decreased when acidic substances and magnesia powder coexisted. Since the temperature, the amount of mixing water, and the particle size distribution of the samples were all the same, it is natural to consider that the cause of the change in flowability was the difference in apparent viscosity of the slurry consisting of the superfine powder in the material.

Since the working time is the time during which flowability is maintained, we attempted to deepen our understanding of the working time in these systems by investigating the causes of the changes in flowability caused by the retardants added in this study (mainly in the combined system of citric acid and ZnO). It would also be meaningful from a practical standpoint to elucidate that the flowability was changed by the retardant. Therefore, we analyzed the pH of the supernatant solution after kneading in a total of 10 samples (A1, A3, A5, A7, A8, AM1, AM3, AM6, AM8, AM10) with 0, 0.14 mass% boric acid, 0, 0.07 mass% citric acid and 0, 0.3 mass% ZnO. The reason for selecting these samples was that the difference in flowability between AC and AMC was well represented.

A1, A3, A5, A7, A8, AM1, AM3, AM6, AM8, AM10 の計 10 符号を対象に、混練後上澄み液の pH および溶出した成分の分析を行った。これらを評価対象とした理由は、AC と AMC とで流動性の違いがよく表れているからである。

3・2 混練後上澄み液の pH と各種成分濃度

表 3 に、分析対象の 10 符号について混練後に得た上澄み液の pH と各種成分の濃度を示す。濃度は、Na は 1 価の陽イオン、Zn, Ca, Mg はそれぞれ 2 価陽イオンで溶存すると見做して質量 % 濃度からモル濃度へ変換した。なお、掲載の濃度は、希釈前の上澄み液中の濃度に戻したものである。また、3・1 で得られた可使時間と流動性の結果も併記した。

まず、pH に着目すると、pH は 8 ～ 10 程度で、マグネシア粉を含有した AMC の方が AC よりも pH が高い傾向であった。A3 と AM3, A5 と AM6, A8 と AM10 をそれぞれ比較すると、pH が高いとタップフロー値が明らかに低い。しかし、A1 と AM1 をみると、pH は AM1 の方が僅かに高いが、タップフロー値は高い。また、A7 と AM8 とでは pH は明らかに AM8 の方が高いが、タップフロー値は同じであるので、pH によって流動性の高低を説明できていない。

3・2 pH and concentration of various components in the supernatant solution after kneading

Table 3 shows the pH and concentrations of various components in the supernatant solution obtained after kneading for the 10 samples to be analyzed. Concentrations were converted from mass% concentrations to molar concentrations, regarding that Na was dissolved as a monovalent cation and Zn, Ca, and Mg as divalent cations, respectively. The listed concentrations were returned to those in the supernatant solution before dilution. The results of the working time and flowability obtained in 3・1 are also listed.

First, focusing on pH, the pH was about 8 - 10, and AMC containing magnesia powder tended to have higher pH than AC. When A3 and AM3, A5 and AM6, and A8 and AM10 are compared, respectively, tap flow values were clearly lower at higher pH. However, in A1 and AM1, the pH was slightly higher in AM1, but the tap flow value was higher. AM8 obviously has a higher pH than A7, but the tap flow value is the same, so the high and low flowability cannot be explained by the pH.

Next, focusing on Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations, the sum of these concentrations tended to be higher in AMC than in AC. It can be considered from the numerical values that this is due to Mg leaching from magnesia powder. On the other hand, the Na^{+} concentration, which seems to be mainly derived from calcined alumina used as a superfine powder, did not show a large difference

Table 3 pH and concentration of various components in the supernatant of each sample (Results from Figure 1 also accompany)

Additive Material No.	No addition		Boric acid		Citric acid		ZnO		Citric acid ZnO		
	A1	AM1	A3	AM3	A5	AM6	A7	AM8	A8	AM10	
Working Time / h	0.6	0.9	2.2	1.2	0.6	0.6	0.8	0.6	1.6	2.5	
Tap Flow / mm	163	182	190	116	202	114	179	180	176	125	
pH	10.1	10.3	8.4	9.1	8.2	10.1	9.0	10.3	8.6	9.6	
Conc. / mmol·L ⁻¹	Na ⁺	211.2	188.8	203.3	205.1	222.2	207.2	206.8	197.9	204.9	207.0
	Zn ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.3	36.1	1.0
	Ca ²⁺	29.5	20.2	26.2	17.8	44.1	25.5	22.4	20.4	24.6	32.4
	Mg ²⁺	0.7	31.7	1.2	49.4	1.5	80.7	1.0	31.6	1.2	59.0
	Total*	30.2	51.8	27.4	67.3	45.7	106.2	26.1	52.4	61.8	92.4

*Total : Concentration of $Zn^{2+} + Ca^{2+} + Mg^{2+}$

次に、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度に着目すると、AC よりも AMC の方が、これら濃度の合計値は高い傾向であった。これはマグネシア粉から溶出する Mg^{2+} に由来すると数値からは読み取れる。一方、主に超微粉として用いた仮焼アルミナに由来すると思われる、 Na^+ 濃度は各試料間に大きな差は認められず、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度の合計値よりも数倍のオーダーで高い数値であった。

AC の中で無添加(A1) を基準として比較すると、CAC 由来の Ca^{2+} 濃度がほう酸 (A3)、ZnO 単独添加 (A7) だと同等であるが、クエン酸単独添加 (A5) だと増加した。また、クエン酸と ZnO 併用添加 (A8) だと Ca^{2+} 濃度が無添加 (A1) と同等であるが、ZnO 単独添加 (A7) と比べて、ZnO 由来の Zn^{2+} が高濃度で検出された。これは、ZnO の溶解度が酸性または塩基性で易溶という両性金属の性質を有するので、クエン酸という酸の存在により溶解量が増したのだと考えられる。

一方で、AMC の中で無添加 (AM1) を基準として比較すると、CAC 由来の Ca^{2+} 濃度がほう酸 (AM3)、クエン酸 (AM6)、ZnO 単独添加 (AM8) で同等であり、クエン酸と ZnO 併用添加 (AM10) だと増加した。また、マグネシア粉由来の Mg^{2+} 濃度は、ほう酸 (AM3)、特にクエン酸添加 (AM6) で増加し、ZnO 単独添加 (AM8) だと同等だった。これは、マグネシア粉が酸性側で易溶なので、ほう酸とクエン酸という酸により溶解量が増したのだと考えられる。更に、クエン酸単独添加 (AM6) と比較してクエン酸と ZnO 併用添加 (AM10) では Mg^{2+} 濃度が低いことから、マグネシア粉と ZnO で溶解が競合しているものと思われる。

前報³⁾では、 Al_2O_3 含有率が 50 mass% クラスの CAC を含む AC は ZnO 単独添加で可使用時間が明らかに延長したが、 Al_2O_3 含有率が 80 mass% クラスの CAC を含む AC は ZnO 単独添加だと可使用時間は延長せず、クエン酸と ZnO の併用添加によって延長したという結果であった。A7 と A8 の比較より、ZnO にクエン酸を加えると Zn^{2+} 濃度が大幅に上がったことを考慮すると、高

between the samples, and was several times higher than the sum of Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations.

Comparing the CAC-derived Ca^{2+} concentrations with respect to the one with no addition (A1), it was the same with the addition of boric acid (A3) and ZnO alone (A7), but increased with the addition of citric acid alone (A5). When citric acid and ZnO were added together (A8), Ca^{2+} concentration was equivalent to that of no addition (A1), but Zn^{2+} derived from ZnO was detected at a higher concentration than when ZnO was added alone (A7). This is because ZnO has the property of being an amphoteric metal that is easily soluble in acidic or basic solutions, and the presence of an acid, citric acid, is considered to have increased the amount of solubility.

On the other hand, when compared to AMC with no addition (AM1) as a standard, the CAC-derived Ca^{2+} concentrations were similar for the addition of boric acid (AM3), citric acid (AM6), and ZnO alone (AM8), and increased when citric acid and ZnO were added together (AM10). The magnesia powder-derived Mg^{2+} concentration increased with the addition of boric acid (AM3) and especially citric acid (AM6), and was similar with the addition of ZnO alone (AM8). This is considered to be due to the fact that magnesia powder is easily soluble in acidic conditions, and the acids, boric acid and citric acid, increased the amount of magnesia powder dissolved in the solution. Furthermore, the Mg^{2+} concentration was lower when citric acid and ZnO were added together (AM10) than when citric acid was added alone (AM6), suggesting that magnesia powder and ZnO are competing for dissolution.

In the previous report³⁾, it was found that the working time of AC containing CAC with Al_2O_3 content of 50 mass% class was significantly prolonged by the addition of ZnO alone, while that of AC containing CAC with Al_2O_3 content of 80 mass% class was not prolonged by the addition of ZnO alone, but was prolonged by the addition of citric acid and ZnO together. Comparison of A7 and A8 suggests that higher concentrations of dissolved Zn^{2+} components are required to prolong the working time of AC containing high Al_2O_3 content CAC, considering that the addition of ZnO and citric acid significantly increased the dissolved Zn^{2+} concentration. However, it was unclear why the

い Al₂O₃ 含有率の CAC を含む AC の可使時間を延長させるには、より高濃度の溶存 Zn が必要であることを示唆した。しかし、同じく Al₂O₃ 含有率が 80 mass% クラスの CAC を含む、且つ、クエン酸と ZnO を併用添加した AC と AMC (A8 と AM10) とで Zn²⁺ 濃度は前者が圧倒的に高かったにも関わらず、AM10 の可使時間は A8 以上に延長した理由は不明であった。

水沼ら⁸⁾、Hommer ら⁹⁾ は、ポリエーテル系ポリカルボン酸 (PCE) の分散性能を電気立体的反発力としているものの、PAA は静電反発力によるものとしており、この静電反発力は粒子の表面電位と電気二重層厚みによって決まると理解されている¹⁰⁾。これらのことは、前田ら⁶⁾ の報告にあるように、低セメントキャストブルが分散剤によって安定化された微細なセラミック粒子からなる疎水コロイドであるとする主張と矛盾しないので、ここでは一旦、PAA を用いた本材質系も超微粉粒子は疎水コロイドとして考えてみることにする。仮に、疎水コロイドであればシュルツ・ハーディの法則により、多価陽イオン濃度の高まりが凝析を引き起こし、キャストブルの流動性を低下させるものと予想される。図 2 に、本材質系から主として 2 価陽イオンとして溶出すると見做した Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 濃度の合計値とタップフロー値 (標準混練水量で作製した試料) との散布図を示す。両者間の決定係数が 0.60 であり、Zn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 濃度の合計値とタップフロー値の間に負の相関はあるが、約 60 mmol・L⁻¹ を境にタップフロー値が急激に低くなっているともみえる結果であった。疎水コロイドに電解質を加えるとき、電解質濃度がある値以上になると急速に凝集することはよく知られており⁷⁾、その臨界凝集濃度が約 60 mmol・L⁻¹ にあるとするならば、本材質系を疎水コロイドとして考えることに無理はなさそうである。しかし、以下では、これより示す実験結果等により、本材質系を疎水コロイドと見做すことは妥当ではないと考えられる根拠について述べていくこととする。

working time of AM10 was prolonged to more than A8, although the concentration of Zn²⁺ of A8 was considerably higher than AM10, which also contained CAC with an Al₂O₃ content of 80 mass% class, and were combined with citric acid and ZnO.

Although Mizunuma et al.⁸⁾ and H. Hommer et al.⁹⁾ described the dispersion performance of polyether-based polycarboxylic acids (PCE) as an electrosteric repulsive force, PAA is attributed to an electrostatic repulsive force, and it is understood that this electrostatic repulsive force is determined by the surface potential and electric double layer thickness of the particles¹⁰⁾. These descriptions agree with the argument that the low-cement castable is a hydrophobic colloid composed of fine ceramic particles stabilized by a dispersant, as reported by Maeda et al.⁶⁾. Here, for the moment, we will interpret the superfine particles as hydrophobic colloids even in this material system using PAA. If it is a hydrophobic colloid, by Schulze-Hardy rule, it is expected that the increase in the concentration of polyvalent cations causes coagulation and decreases the flowability of castables. **Figure 2** shows a scatter plot of the total Zn²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ concentrations, which are regarded to dissolve mainly as divalent cations from this material system, and the tap flow values which samples prepared with standard mixing water. The coefficient of determination between the two was 0.60, and although there was a negative correlation between the total Zn²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ concentrations and the tap flow value, the tap flow value seemed to decrease drastically after about 60 mmol・L⁻¹. It is well known that when an electrolyte is added to a hydrophobic colloid, it coagulates rapidly when the electrolyte concentration exceeds a certain value⁷⁾, and if the critical coagulation concentration is about 60 mmol・L⁻¹, it seems reasonable to interpret this material system as a hydrophobic colloid. However, in the following, the rationale that this material system should not be interpreted as a hydrophobic colloid will be explained based on the experimental results.

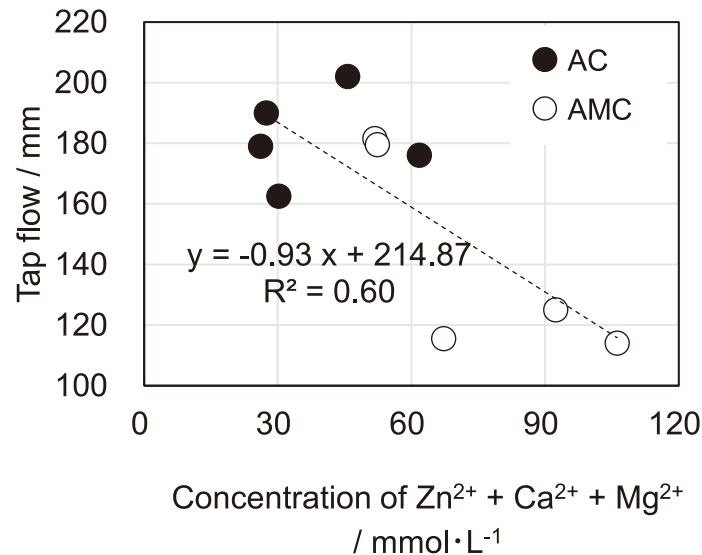


Fig. 2 Scatter plots of total Zn²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ concentration in supernatant and tap flow.

3・3 クエン酸と ZnO を併用添加した材質の流動性と上澄み液の経時的変化

先述のように、クエン酸と ZnO を併用添加した AM11 には練戻る感じがしたと記載したが、その様子は AM10 も同様であったので、混練後から時間をおいてタップフロー値を計測した結果を **図 3** に掲載した。混練後から時間をおって流動性を計測した Bunt ら¹¹⁾ は、何れの材質も流動性は混練直後から低下してく結果を得ていたことから、今回も同様な傾向だろうと予想していた。しかし、その予想に反し、約 0.5 h までタップフロー値は上昇していく傾向であり、AM10 では特に顕著であった。A8 は約 2.0 h までタップフロー値が横這いで、約 2.7 h には流動性を失った。また、AM10 は約 2.5 h までタップフロー値が横這いで、約 3.2 h には流動性を失った。A8 および AM10 ともに終盤で流動性を失うまでに要した時間は、0.7 h 程度の時間内で生じたことが分かる。なお、3・1 の結果よりも数十分ほど可使時間が長いのは、タップフロー値を計測する際に温度が低下したことが主な原因と思われる。(材質の温度は 31 °C 前後で推移していた。)

3・3 Change over time of flowability and supernatant of materials with combined addition of citric acid and ZnO

As mentioned earlier, it was noted that AM11, to which citric acid and ZnO were added together, had a kneading back feeling, but this was also the case for AM10, so the tap flow values were measured after a period of time after kneading and are shown in **Fig. 3**.

Bunt et al.¹¹⁾, who measured flowability over time after kneading, showed that the flowability of all materials decreased after kneading, so we predicted that the same trend would be observed in the present study. However, contrary to our prediction, the tap flow value tended to increase up to about 0.5 h, which was particularly noticeable for AM10. In A8, the tap flow value was horizontal until about 2.0 h, and the flowability was lost after about 2.7 h. And, the tap flow value of AM10 was horizontal until about 2.5 h, and it lost the flowability at about 3.2 h. The time required for both A8 and AM10 to lose flowability at the end of the process was found to occur within a time period of about 0.7 h. The reason why the working time was longer than the result of 3・1 by several tens of minutes is considered to be mainly due to the lowering of the temperature when measuring the tap flow value. (The temperature of the material remained around 31 °C.)

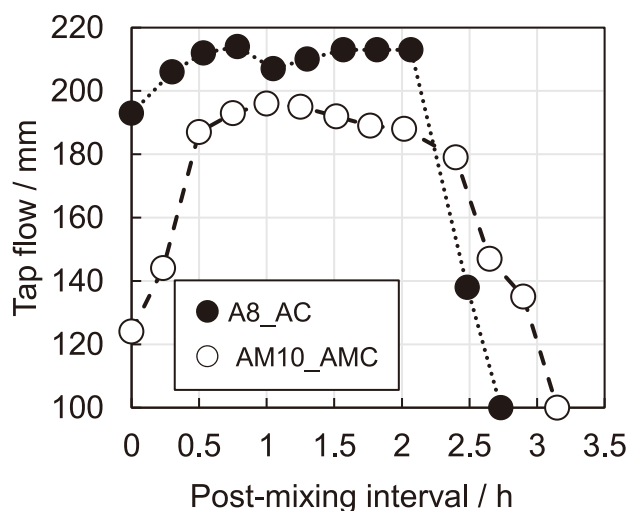


Fig. 3 Comparison of tap flow during post-mixing interval for AC (A8) and AMC (AM10) with both cases of using citric acid+ZnO as retardant.

以下より、AM10が0.5 hまでに生じた流動性の経時的な上昇の原因について、二つの可能性を考えていく。一つは、混練後の状態では粒子に吸着した分散剤量が少なく、その後徐々に吸着量が向上したが故に、スラリーの見掛粘度が低下していったという可能性を挙げた。二つは、一度凝集した粒子同士が再分散した結果として見掛粘度が低下していったという可能性を挙げた。

まず、一つ目の、分散剤の粒子への吸着性の違いが見掛粘度に影響を及ぼした可能性を考える。ナフタリンスルホン酸ホルマリン高縮合物やPCEといった分散剤を対象にした研究によれば、粒子に対する分散剤の吸着量が増すと、スラリーの見掛粘度は低下することが知られている^{12,13)}。PAAを適用した本材質系でも、混練後の流動性が低かったほう酸やクエン酸を添加したAM3、AM6、AM10では、粒子へのPAAの吸着程度が無添加のAM1と比べて低い可能性を疑った。一般的に、高分子電解質の吸着は不可逆的で、一度吸着した高分子電解質は脱着しないことが知られている^{7, 14, 15)}。よって、ほう酸やクエン酸を添加した場合に、PAAの初期吸着量が添加しない場合と比べて低いのであれば、この可能性を支持することになる。しかし、ほう酸やクエン酸を添加すると、

From the following, we validate two possibilities for the cause of the increase in the flowability with time which AM10 occurred by 0.5 h. One possibility is that the amount of dispersant adsorbed on the particles after kneading was small, and that the amount of dispersant adsorbed gradually increased thereafter, resulting in a decrease in the apparent viscosity of the slurry. The second possibility is that the apparent viscosity decreased as a result of re-dispersion of the coagulated particles.

First, we validate the possibility that the difference in the adsorbability of the dispersant to the particles affected the apparent viscosity. Studies on dispersants such as naphthalenesulfonic acid, polymer with formaldehyde and PCE have shown that the apparent viscosity of the slurry decreases as the amount of dispersant adsorbed on the particles increases^{12,13)}. Even in this material system where PAA was applied, we suspected that the degree of adsorption of PAA on the particles may have been lower in AM3, AM6, and AM10, where boric acid and citric acid were added, which had low flowability after kneading, than in AM1, where no addition was made. Generally, it is known that the adsorption of polyelectrolytes is irreversible and once adsorbed polyelectrolytes are not desorbed^{7, 14, 15)}. Therefore, if the initial adsorption amount of PAA is lower when boric acid or citric acid is added than when it is not added, this possibility is supported. However, when

添加しない場合と比べて、水練初期の間隙水の pH はより酸性側から始まるはずであり、 Al_2O_3 粒子の等電点(約 pH9) から考えて、表面電位はより正に帯電していることが推察され、負に帯電した PAA との吸着性は、寧ろ良いと考えるのが自然である。佐藤根ら¹⁶⁾も ZnO や TiO_2 スラリーを pH7 で調整した理由を、粉体のゼータ電位が高分子電解質と逆の電位であるので、高分子電解質が粒子表面に強く吸着し脱着を防止することを期待した旨を述べており、先の考えと矛盾しない。更に、表 3 に示したように、ほう酸やクエン酸を添加した AM3, AM6, AM10 の Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度の合計値は無添加の AM1 と比べて高かったという結果と、 Al_2O_3 粒子に対する PAA の吸着は塩基性下で Ca^{2+} や Mg^{2+} といった 2 価陽イオンが存在する方が増すという報告^{17, 18)} とを考慮すると、PAA の吸着性の良否が混練後初期の流動性を低下させた原因とすることは妥当ではない。

次に、二つ目の、一度凝集した粒子同士が再分散した可能性を考えていく。A8 と AM10 について、混練後から経時的に変化する上澄み液中の Na^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度と pH の挙動を図 4 に示す。AC の A8 と、AMC の AM10 とともに、混練後から Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度と pH は 1.0 h 過ぎまでは横這いで、その後上昇した。この時間帯での Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度の合計値は A8 よりも AM10 が高い数値で推移している。更に、図 4 (d) をみると、AM10 では、1.5 h あたりからそれまでに上昇していた各成分濃度が急激に低下する挙動をとった。なお、上澄み液採取用の試料は 2.0 h 前後で流動性を完全に失っており、それ以後の採取はできなかった。図 3 で示した AM10 の 0.5 h までの流動性の上昇は、図 4 (b), (d) を見る限り、この時間帯で pH と Na^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度に変化がないので、このデータからはなんともいえない。また、図 4 (c), (d) で示した Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度の合計値の上昇が 1.0 h を過ぎてから生じたことと、図 3 と対応する時間帯において流動性が低下したとはいえないことに違和感がある(図 3

boric acid and citric acid are added, the pH of the pore water in the initial stage of the kneading should start from the more acidic side, and it is inferred from the isoelectric point of Al_2O_3 particles (about pH9) that the surface potential is more positively charged, and it is natural to consider that the adsorption property with negatively charged PAA is rather good. Satone et al.¹⁶⁾ also stated that the reason for adjusting ZnO and TiO_2 slurry at pH7 was that they expected that the polymer electrolyte would strongly adsorb on the particle surface and prevent desorption because the zeta potential of the powder is the opposite potential to that of the polymer electrolyte, which is agree with the previous idea. Furthermore, as shown in Table 3, the total Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations of AM3, AM6, and AM10 with boric acid or citric acid were higher than those of AM1 without these additives, and considering the reports that the adsorption of PAA on Al_2O_3 particles increases when divalent cations such as Ca^{2+} and Mg^{2+} are present under basicity^{17, 18)}, it is not reasonable to interpret that the good or bad adsorption of PAA is the cause of the decreased initial flowability after kneading.

Next, we validate the second possibility that once coagulated particles have re-dispersed. Figure 4 show the behavior of Na^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations and pH in the supernatant of A8 and AM10, respectively, as they changed over time after kneading. In both A8 of AC and AM10 of AMC, Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations and pH remained unchanged from kneading until after 1.0 h, and then increased. The total Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations during this time period remained higher in AM10 than in A8. Furthermore, Fig. 4 (d) shows that in AM10, the concentration of each component, which had been increasing until then, showed a rapid decrease around 1.5 h. The sample for obtaining the supernatant solution lost its flowability completely around 2.0 h, and could not be obtained after that time. The increase in the flowability of AM10 up to 0.5 h shown in Fig. 3 cannot be determined from this data, since the concentrations of Na^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} did not change during this time period, as shown in Fig. 4 (c), (d). It is also strange that the increase in total Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations shown in Fig. 4 (c), (d) occurred after 1.0 h and that the flowability did not decrease during

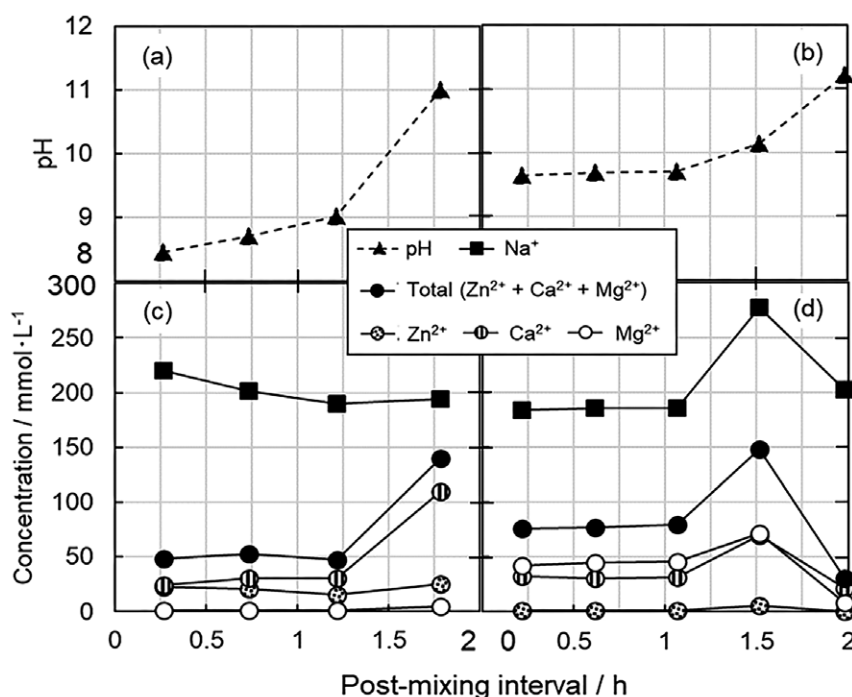


Fig. 4 Comparison of pH and concentration of each component in supernatant during post-mixing interval for AC ((a), (c)) and AMC ((b), (d)) with both cases of using citric acid+ZnO as retardant.

と図 4 の結果とでは、添加水分量が違い、また、材質温度に差があるので、ある程度の時間的な差はあろうが、同じ配合の混練物なので、対応はしていると思われる)。図 2 で述べたように、混練後の流動性が低かった理由が、疎水コロイドでいうところの臨界凝集濃度を越えたことにあるとするならば、その濃度レベルを超えた領域で 2 価陽イオン濃度が高まってくると、流動性が低下していく挙動をとるはずである。しかし、図 3 で示したように、この時間帯 (1 h 過ぎ) で流動性が低下したようにはみえないので、PAA を加えた超微粉のスラリーという分散系を疎水コロイドとおいた仮定が誤っていたことを示唆する。先述のように、水沼ら⁸⁾、Hommer ら⁹⁾ は PAA の分散性能を静電反発力によるものと記述していたが、同じく PAA とクエン酸を扱った Song ら¹⁹⁾ は、クエン酸は静電反発 (electrostatic repulsion) に基づくとしているものの、PAA は電気立体的反発 (electrosteric repulsion) であると記載しており、両者を区別している。そもそも、界面活性剤イオンや錯イオンを含む場合に

the time period corresponding to Fig. 3. (There may be some temporal differences between the results in Fig. 3 and those in Fig. 4 because of the difference in the amount of mixing water added and the difference in material temperatures, but since the mixtures are of the same formulation, they seem to correspond to each other.) If the cause of the low flowability after kneading, as described in Fig. 2, is that the critical coagulation concentration, in terms of hydrophobic colloids, is exceeded, then flowability should show decreasing behavior as the concentration of divalent cations is increased in the region above that concentration level. However, as shown in Fig. 3, flowability did not appear to have decreased during this time period (after 1.0 h), implying that the assumption that the dispersion system, a slurry of superfine powder with PAA, is a hydrophobic colloid was incorrect. As mentioned above, Mizunuma et al.⁸⁾ and Hommer et al.⁹⁾ described the dispersion performance of PAA as being due to electrostatic repulsion, while Song et al.¹⁹⁾, which also dealt with PAA and citric acid, stated that citric acid is based on electrostatic repulsion, but PAA is electrosteric repulsion, thus distinguishing the two. In the first

は、電解質効果によってシュルツ・ハーディの法則には従わないことが知られている⁷⁾。シュルツ・ハーディの法則に従わない分散系を疎水コロイドと呼ぶことは妥当ではないので、以下よりPAAの性質に着目して、再分散した可能性を考えていくこととする。

3.4 PAA水溶液の白濁化と透明化に対する観察と考察

図5に2.0 mass%のPAA水溶液(pH9.3)に塩化カルシウム水溶液を滴下したときの過程を観察した写真を掲載した。初期のPAA水溶液は濁りのない透明な状態(図5(a))であるが、ここに塩化カルシウム水溶液を滴下していくと、滴下した瞬間に白濁物質が形成される(図5(b))。この白濁物質は、攪拌すると速やかに消失し、また透明な状態へ戻る。塩化カルシウム水溶液の滴下を続けると、攪拌しても白濁状態から戻らなくなる(図5(c))。塩化カルシウム水溶液の代わりに塩化マグネシウム水溶液を滴下しても同様な変化を示す。この白濁状態になるまでに要した Ca^{2+} または Mg^{2+} 濃度を各濃度のPAA水溶液に対して計測・算出した結果が図6である。PAA水溶液の濃度を増すほどに、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度は線形的に高まることがわかった。また、 Ca^{2+} よりも Mg^{2+} の方がやや低濃度でPAA水溶液を白濁させる傾向であった。更に、白濁状態になるまでに要した Ca^{2+} 濃度を各pHに調整したPAA水溶液(2.0 mass%)に対して計測・算出した結果が図7である。酸性側から塩基性側まで、白濁化するまでに要する Ca^{2+} 濃度はほぼ一定であることがわかった。

place, it is known that Schulze-Hardy rule is not obeyed by the electrolyte effect when surfactant ions or complex ions are included.⁷⁾ Since it is not reasonable to interpret a dispersed system that does not obey Schulze-Hardy rule as a hydrophobic colloid, we will discuss the possibility of re-dispersion by focusing on the properties of PAA from the following.

3.4 Observation and Consideration on turbidity and transparency of PAA aqueous solution

Figure 5 shows a photograph of the process observed when calcium chloride aqueous solution was added dropwise to 2.0 mass% PAA aqueous solution (pH9.3). The initial PAA aqueous solution was transparent without turbidity (Fig. 5 (a)), but when calcium chloride aqueous solution was added dropwise, a turbid substance was formed at the moment of dripping (Fig. 5 (b)). This turbid substance rapidly disappeared upon stirring and returned to a transparent state. When the aqueous solution of calcium chloride was continued dripping, the turbid state did not return even after stirring (Fig. 5 (c)). A similar change was observed when an aqueous solution of magnesium chloride was added dropwise instead of an aqueous solution of calcium chloride. The Ca^{2+} or Mg^{2+} concentration required to become turbid was measured and calculated for each concentration of PAA solution, and the results are shown in Fig. 6. The Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations increased linearly with increasing concentration of the PAA solution. Mg^{2+} tended to make the PAA solution turbid at slightly lower concentrations than Ca^{2+} . The Ca^{2+} concentration required to become turbid was measured and calculated for each pH-adjusted PAA solution (2.0 mass%), and the results are shown in Fig. 7. It was found that the Ca^{2+} concentration required for the solution to become turbid was almost constant from the acidic side to the basic side.

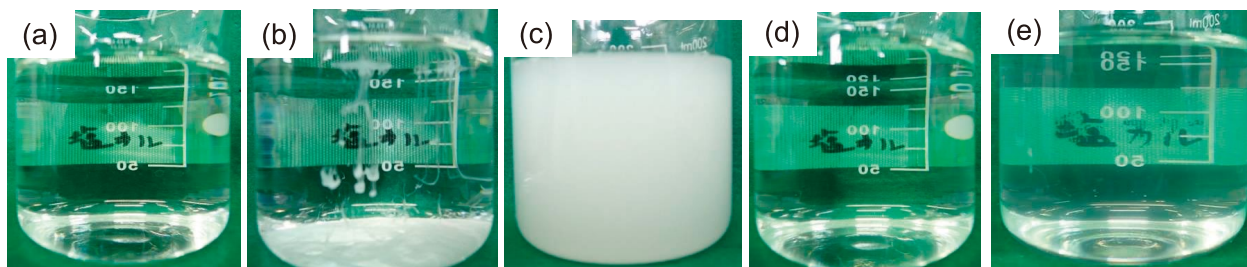


Fig. 5 Appearance of aqueous PAA solution.

(a) transparent state, (b) dripping process of calcium chloride solution, (c) turbid state, (d) transparent again by dripping citric acid solution, (e) transparent again by dripping boric acid solution.

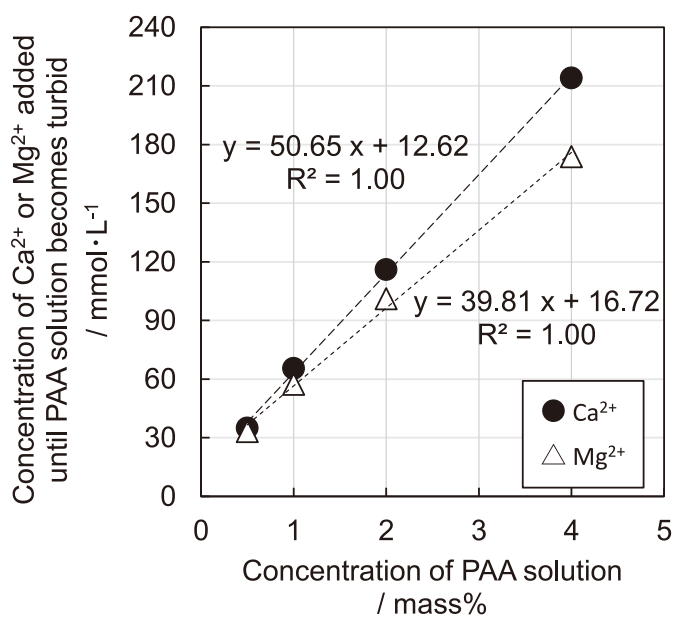


Fig. 6 Ca²⁺ or Mg²⁺ concentration required for PAA solution to become turbid for each concentration (at pH 9-10).

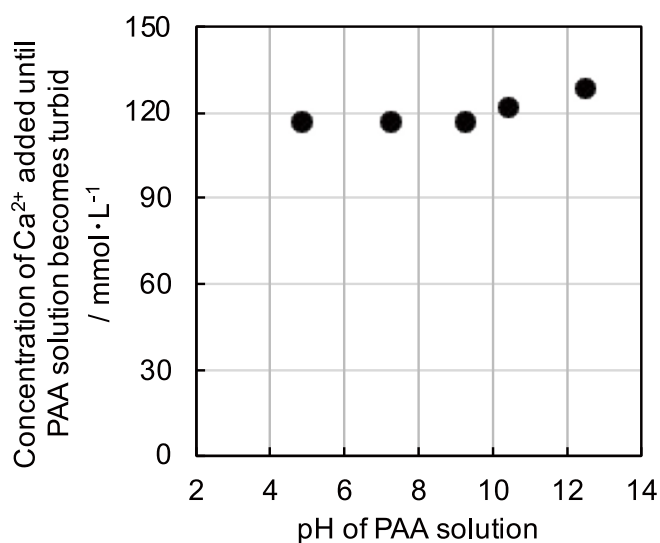


Fig. 7 Ca²⁺ concentration required for PAA solution to become turbid for each pH (PAA concentration : 2.0 mass%).

ここで、PAAを含む高分子電解質の性質を、種々の文献を参考に以下に示す。

- A) Ca^{2+} 等の多価陽イオンによって形状が変化する²⁰⁻²⁴⁾。2価陽イオン濃度が高まるほどに、PAAの形状は溶液中で“伸長状態”から、“部分的崩壊状態”→“崩壊状態”というタイトな形状へと変化し、最終的には“崩壊状態”となったPAA同士が“凝集”して溶液の濁度が上がる(有効粒子半径が大きくなるから)とされる。図8に、PAAが2価陽イオン濃度を高めていく過程で変化していく模式図をKimら²³⁾の報告を参考に描いた。
- B) イオン強度が高まったり、2価陽イオンが加わったりすると高分子電解質の反発力が弱まり、更に、イオン強度がある閾値を超えるとコイル状(先の“崩壊状態”と同じ)のコンフォメーションで粒子に吸着するとされている²⁰⁾。
- C) 高分子電解質の粒子への初期吸着や“崩壊”にはマイクロ秒または数秒という短時間で生じる一方、吸着した高分子電解質が粒子表面で“伸長状態”に至るまでには長時間を要することが知られている²⁵⁾。
- D) 別種の高分子電解質として、アルギン酸は Ca^{2+} の添加によって溶解した状態からゲル化するが、ゲル形成に関与しない対イオン(ここでは、 Na^+ と Mg^{2+} が該当)濃度が高まると、ゲル形成に関与していた Ca^{2+} とのイオン交換を経て再度溶解することや、EDTA-2Naといった錯化剤の添加によっても再度溶解するという可逆性が知られている²⁶⁾。このような高分子電解質の形状が可逆的に変化することは、アルギン酸に限った話ではなく、PAAでも Ca^{2+} によって“崩壊状態”となった後、 Na^+ によって再度“伸長状態”になるという研究例がある²¹⁾。

Here, the properties of polyelectrolytes including PAA are shown below referring to various literatures.

- A) The shape is changed by multivalent cations such as Ca^{2+} ²⁰⁻²⁴⁾. As the concentration of divalent cations increases, the shape of PAA changes from “extended state” to tight shape of “partially collapsed state” → “collapsed state” in the solution, and finally, the turbidity of the solution increases (because the effective particle size increases) by “aggregation” of the “collapsed state” PAA. In Fig. 8, a schematic diagram of the change of PAA in the process of increasing divalent cation concentration was drawn referring to the report of Kim et al.²³⁾.
- B) When the ionic strength increases or divalent cations are added, the repulsive force of the polyelectrolyte weakens, and when the ionic strength exceeds a certain threshold, the polymer adsorbs to the particles in a coiled conformation (the same as the previous state called “collapsed state”)²⁰⁾.
- C) It is known that the initial adsorption or “collapse” of polyelectrolytes onto particles occurs in a short time of microseconds or seconds, while it takes a long time for the adsorbed polyelectrolytes to reach an “extended state” on the particle surface²⁵⁾.
- D) As another kind of polyelectrolyte, alginate is known to gel from a dissolved state by the addition of Ca^{2+} , but when the concentration of counter ions not involved in gel formation (Na^+ and Mg^{2+} in this case) increases, it dissolves again through ion exchange with Ca^{2+} that was involved in gel formation, and is also known to be reversible by the addition of complexing agents such as EDTA-2Na²⁶⁾. This reversible change in polyelectrolyte shape is not limited to alginate. There is also a study of PAA in which the shape becomes a “collapsed state” by Ca^{2+} and then returns an “extended state” again by Na^+ ²¹⁾.

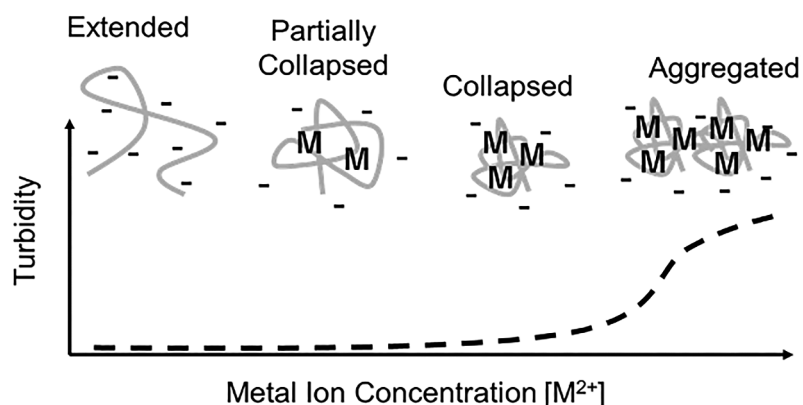


Fig. 8 A schematic depicting the changes to the shape of PAA at different M^{2+} concentrations.

図6の横軸にてPAA濃度が1.8 mass% (PAA添加率の0.1 mass%を添加水分率の5.5 mass%で割ると1.8 mass%となり、今回の配合中に占めるPAA濃度に相当)に対応する縦軸の数値を読み取ると約 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ となっており、この数値は図2で触れたタップフロー値が急激に低くなった境である約 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ よりも高い濃度域にあることがわかる。A)より、PAAが“崩壊”する濃度は“凝集”して白濁化する濃度よりも低いところで生じるので、目視で確認はできないが、約 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ という濃度域においてPAAは既に“崩壊”している可能性がある。混練後のタップフロー値の低さは、B)を加味すると、“崩壊”したPAA(反発力が低い状態)が粒子に吸着したことが原因と考えられ、また、図3で示した0.5 hまでの経時的な流動性の上昇については、C)で説明され得る。次に、D)について、一度“崩壊状態”になったPAAが再度“伸長状態”に戻るという逆反応を促す要因として、Schweinsら²¹⁾の報告のように Na^+ (表3で示したように Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} の合計よりも高濃度であった)による影響や、アルギン酸の例のようにPAAと結合している2価陽イオンが錯形成能を有するクエン酸に取られたことも影響している可能性はあり得る。後者に関し、一度“凝集”まで至った状態(図5(c))のPAA水溶液に対して、pHを8.2に調整したクエン酸水溶液を1.4 gほど

When reading the value on the vertical axis corresponding to the PAA concentration of 1.8 mass% (Dividing 0.1 mass% of the PAA addition rate by 5.5 mass% of the added moisture rate gives 1.8 mass%, corresponding to the PAA concentration in the present materials.) on the horizontal axis of Fig. 6, it is found that the value is about $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, which is higher than about $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, which is the boundary where the tap flow value mentioned in Fig. 2 drastically decreased. From A), since the concentration at which PAA “collapses” occurs at a lower concentration than the concentration at which it “aggregates” and becomes turbid, it is possible (although not visually confirmed) that PAA has already “collapsed” in the concentration range of about $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The low tap flow value after kneading may be attributed to the adsorption of “collapsed” PAA (low repulsive force) on the particles when taking into account B), and the increase in flowability over time up to 0.5 h, shown in Fig. 3, may be explained by C). Next, regarding D), Na^+ may be a factor that promotes the reverse reaction, in which PAA once in a “collapsed state” returns to a “extended state”, as reported by Schweins et al.²¹⁾. (Na^+ was higher concentration than the sum of Zn^{2+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} , as shown in Table 3.) It is also possible that the divalent cations bound to PAA (as in the case of alginate) are taken by citric acid, which has complexing ability. In the latter case, once the PAA solution had reached a state of “aggregation” (Fig. 5 (c)), about 1.4 g of citric acid solution adjusted to pH 8.2 was added dropwise (citric acid

滴下(クエン酸濃度は約 $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) したところ再度透明に戻った(図 5 (d))。クエン酸水溶液を滴下したことで、PAA 水溶液の pH は 7.5 まで低下したが、図 7 の結果より、この pH 域では酸性側にしても、白濁化するまでに必要な Ca^{2+} 濃度は不変であったことが分かっている。このことは、酸性側にしたからというよりも、クエン酸によって PAA から Ca^{2+} が取られたことで“伸長状態”側へ戻ったが故に、再度透明に戻ったのではないかという推測を支持している。クエン酸は Ca^{2+} だけでなく、 Mg^{2+} や Zn^{2+} に対しても錯形成するので^{27, 28)}、実際の材質内においても、クエン酸と溶出してくる 2 価陽イオンとで錯形成反応は生じ得る。AM10 の場合では、この逆反応の促進が、PAA を“伸長状態”へ戻す作用を果たし、図 3 における 0.5 h までの流動性の上昇に影響を及ぼしたと思われる。一方で、同じく pH を 8.2 に調整したほう酸水溶液を 7.8 g ほど滴下(ほう酸濃度は約 $73.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) したところ、pH は 8.4 となり、再度透明に戻った(図 5 (e))。クエン酸のときの濃度と比較すると、再度透明に戻すのに、ほう酸だと約 16 倍の濃度が必要であることから、ほう酸はクエン酸ほど 2 価陽イオンとの親和性をもたず、それ故に PAA を再度“伸長状態”へ戻す速さが遅いことが示唆される。AMC でほう酸を添加しても可使時間が延長しなかったのは、一度低下した流動性が上がりにくいからだと推定した。

3・5 温度挙動の比較結果

ここまでに、図 3 で示した AM10 の 0.5 h までに生じた流動性の上昇については考察してきたが、可使が切れる原因が判然としていない。図 4 (d) における各種成分濃度の終盤における低下は、何かしらの塩の析出が関与している可能性を示唆しているので、 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ での温度挙動を比較した。図 9 に AC の A1, A8 と、AMC の AM1, AM10 の温度挙動を示す。なお、右上の箇所にも 5 h までの温度曲線も掲載した。

concentration was about $4.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), and the solution returned to transparent (Fig. 5 (d)). The dripping of the citric acid solution lowered the pH of the PAA solution to 7.5, but the results in Fig. 7 showed that in this pH region, the Ca^{2+} concentration required to make the solution turbid did not change even when the solution's was made more acidic. This fact supports the presumption that the solution became transparent again, not because it became more acidic, but because the citric acid removed Ca^{2+} from PAA and returned to a “extended state”. Since citric acid complexes not only with Ca^{2+} but also with Mg^{2+} and Zn^{2+} ^{27, 28)}, complexation reactions would occur between citric acid and dissolved divalent cations in the actual material too. In the case of AM10, the acceleration of the reverse reaction may have acted to return the PAA to the “extended state”, affecting the increase in flowability up to 0.5 h in Fig. 3. On the other hand, when about 7.8 g of boric acid aqueous solution (boric acid concentration was about $73.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), which was also adjusted to pH 8.2, was added dropwise, the pH became 8.4 and the solution became transparent again (Fig. 5 (e)). The concentration of boric acid is about 16 times higher than that of citric acid. It is presumed that boric acid did not prolong the working time in AMC because boric acid do not have as much affinity for divalent cations as citric acid, and therefore the rate at which PAA was returned to the “extended state” was slow.

3・5 Comparison of temperature behavior

So far, we have discussed the increase in flowability that occurred by 0.5 h of AM10 shown in Fig. 3, but the cause of the end of the working time is not clear. Since the decrease in the concentration of various components in Fig. 4 (d) at the end suggests that some kind of salt precipitation may be involved, the temperature behavior at $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ was compared. Figure 9 shows the temperature behavior of A1 and A8 in AC and AM1 and AM10 in AMC. The temperature curves up to 5 h are also shown in the upper right corner.

Fryda et al.²⁹⁾ reported that the time of the initially appearing exothermic peak corresponded to the working time in their tests on low cement castables. The same was true in the present study, and the temperature increase peak observed at about 0.8 h for A1 and AM1 without addition approximately

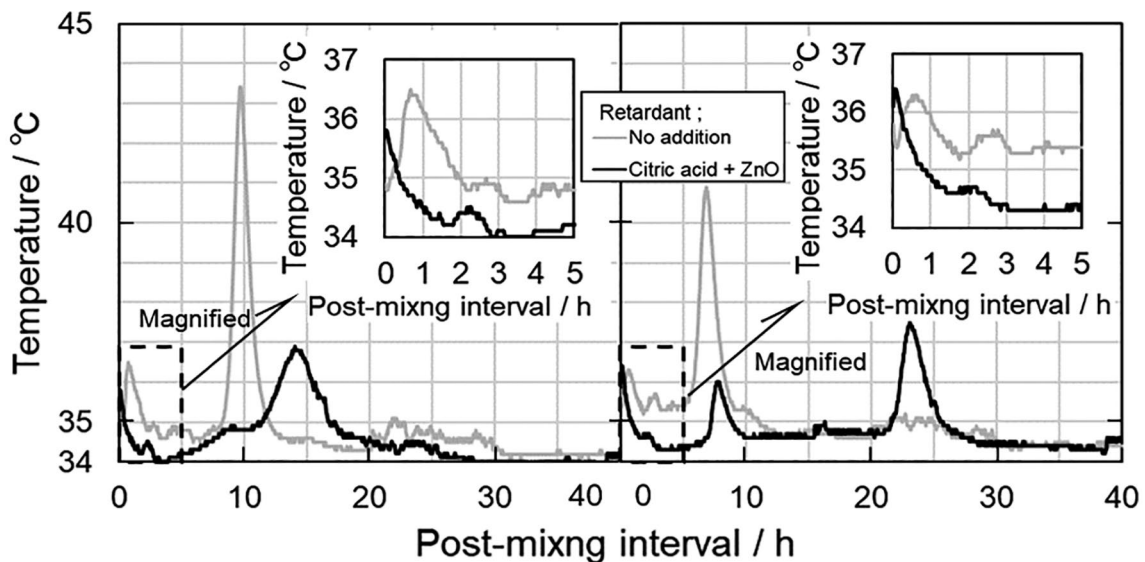


Fig. 9 Comparison of temperature variations during post-mixing interval for (a) AC and (b) AMC with both cases of using citric acid+ZnO as retardant and without using any retardants.

Fryda ら²⁹⁾ は、低セメントキャストブルを対象とした試験において、初期に出現する発熱ピークの時間と可使用時間が一致することを報告している。今回も同様で、無添加の A1 と AM1 では、約 0.8 h でみられた昇温ピークは、これらの可使用時間である A1: 0.6 h, AM1: 0.9 h と概ね一致した。また、クエン酸と ZnO を併用添加した A8 と AM10 では、約 2 h のところに小さい昇温ピークがみられ、これらの可使用時間である A8: 1.6 h, AM10: 2.5 h と概ね一致した。図 4 (d) における終盤での各種成分濃度の低下から、AM10 では Ca や Mg を含む何かしらの塩が析出した可能性はあるが、詳細は不明である。ただ、Ataie ら³⁰⁾ は、ポルトランドセメントを含む系で ZnO を添加すると、非晶質の水和鉱物である C-S-H の核形成と成長を阻害した可能性を指摘している。今回のクエン酸と ZnO の併用添加でも CAC の水和反応を抑えたことで、初期の昇温ピークを遅延させ、可使用時間を延長させたと推定した。

corresponded to the working time of these materials, A1: 0.6 h and AM1: 0.9 h, respectively. In A8 and AM10, where citric acid and ZnO were added together, a small temperature increase peak was observed at about 2.0 h, which was in approximate correspondence with the working times of A8: 1.6 h and AM10: 2.5 h. The decrease in the concentrations of the various components at the end of the process in Fig. 4(d) suggests that some salts, including Ca and Mg, may have precipitated in AM10, but the details are not clear. However, Ataie et al.³⁰⁾ pointed out that the addition of ZnO in a system containing Portland cement could be poisoned the nucleation and/or growth of C-S-H, an amorphous hydrated mineral. It is suggested that the combined addition of citric acid and ZnO in the present study also poisoned the hydration reaction of CAC, which may have delayed the initial temperature rise peak and prolonged the working time.

4 まとめ

本報告では、ACとAMCの可使時間と流動性へ及ぼすほう酸と、クエン酸、ZnOの影響を比較調査し、考察した。整理した内容を以下に述べる。

1. ACはほう酸、クエン酸とZnO併用添加で可使時間が延長するが、AMCではクエン酸とZnO併用添加だけが可使時間を延長した。
2. ACは何れの物質を添加しても流動性に及ぼす影響は軽微だったが、AMCではほう酸、クエン酸、クエン酸とZnOの併用添加で明らかに低下した。上澄み液の分析により、これらの酸性物質を添加した場合、2価陽イオンとして溶存すると見做した Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度の合計値が高く、また、ある閾値を超えるとタップフロー値が急激に低くなっているようにみえる結果であった。
3. ただし、クエン酸とZnOの併用添加においては、流動性は時間が経過すると上昇した。また、各時間で採取した上澄み液中の2価陽イオンと思われる成分濃度と対比すると、これらの濃度が上がった時間と、流動性が低下した時間とで隔たりがあった。従って、この系においてはシュルツ・ハーディの法則では説明がつかないように思われた。
4. PAAに関する文献やいくつかの実験に基づいて考えると、上記のような流動性の挙動をとったことは、分散剤であるPAAがとる形状の可逆性に由来すると推定した。また、この逆反応を促す要因として、クエン酸の錯形成能が関与している可能性も指摘した。
5. 材質の温度挙動を計測したところ、可使が切れる時間と昇温ピークとが概ね一致した。また、別のセメント系であるがZnOには水和物の核形成と成長を阻害する作用があることを指摘している文献があることから、今回のクエン酸とZnOの併用添加でもCACの水和反応を抑えたことで、可使時間を延長させたと推定した。

4 Summary

In this study, effects of addition of boric acid, citric acid and ZnO on working time and flowability of AC and AMC were investigated and discussed. The summaries are described below.

1. The working time of AC was prolonged by the addition of boric acid, citric acid and ZnO, while that of AMC was prolonged only by the addition of citric acid and ZnO.
2. The addition of boric acid, citric acid, citric acid and ZnO significantly decreased the flowability of AMC. Analysis of the supernatant showed that when these acidic substances were added, the sum of Zn^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations, which were regarded to be dissolved as divalent cations, was high, and the tap flow value seemed to decrease drastically when the threshold value was exceeded.
3. However, when citric acid and ZnO were added together, the flowability increased with time. In addition, when the concentrations of components that regarded to be divalent cations in the supernatant solution obtained at each time point were compared, there was a gap between the time when these concentrations increased and the time when the flowability decreased. Therefore, the Schulze–Hardy rule do not seem to be applicable to this system.
4. Considering literatures on PAA and some experiments, we presumed that the flow behavior described above resulted from the reversibility of the shape taken by the dispersant, PAA. We also suggested that the complexation ability of citric acid may be involved as a factor promoting this reverse reaction.
5. The temperature behavior of the material was measured, and the peak of temperature rising corresponded to the time when the working time ended. In addition, there is literature that pointed out that ZnO could have a poisoning effect on hydrate nucleation and/or growth, although in a different cement system. This suggests that the combined addition of citric acid and ZnO in this case may also have prolong the working time by poisoning the hydration reaction of the CAC.

文 献

- 1) 耐火物技術協会編：耐火物手帳 改訂 12 版，耐火物技術協会（2015） p.327.
- 2) 耐火物技術協会編：耐火物手帳 改訂 12 版，耐火物技術協会（2015） p.335.
- 3) 前野翔平，合田広治，森川勝美：耐火物，**75** [3] 102 (2023).
- 4) 前野翔平，貞名晟弥：特許第 7014925 号.
- 5) 前田榮造，角間貞男：耐火物，**63** [7] 325-332 (2011).
- 6) 前田榮造，城野勝文，金谷智，原岡たかし：耐火物，**59** [5] 224-234 (2007).
- 7) 江前敏晴：J. Jpn. Soc. Colour Mater., **86** [2] 67-73 (2013).
- 8) 水沼達也，代田協一：耐火物，**56** [2] 97-100 (2004).
- 9) H. Hommer and K. Wutz: Proceedings of UNITECR 2005 (2005) pp.186-190.
- 10) 向阪保雄，遠藤禎行，堀内貴洋，佐々木義之：化学工学論文集，**21** [2] (1995).
- 11) N. Bunt, C. Revais and M. Vialle: Proceedings of UNITECR 1997 (1997) pp.1347-1354.
- 12) 大塚雄太，新 大軌，宮内雅浩，坂井悦郎：セメント・コンクリート論文集，**68** 75-81 (2014).
- 13) 森田大志，後藤 卓，名和豊春：セメント・コンクリート論文集，**67** [1] 579-586 (2013).
- 14) 古澤邦夫：日本印刷学会誌，**30** [2] 76-83 (1993) .
- 15) 稲嶺育恵，椿淳一郎：ホソカワ粉体工学振興財団年報，**16** 110-111 (2008).
- 16) 佐藤根大士，飯村健次，南 典優，那須昭夫：粉体工学会誌，**56** 496-500 (2019).
- 17) J. Sun, L. Bergström and L. Gao: J. Am. Ceram. Soc., **84** [11] 2710-12 (2001).
- 18) L. Dupont, A. Foissy, R. Mercier and B. Mottet: J. Colloid Interface Sci., **161** 455-64 (1993).
- 19) M.G. Song, J.H. Lee, Y.G. Lee and J.H. Koo:

References

- 1) Technical Association of Refractories, Japan eds.: Refractories Handbook Revised 12th Edition, Technical Association of Refractories, Japan (2015) p.327.
- 2) Technical Association of Refractories, Japan eds.: Refractories Handbook Revised 12th Edition, Technical Association of Refractories, Japan (2015) p.335.
- 3) S. Maeno, K. Goda and K. Morikawa: Taikabutsu, **75** [3] 102 (2023).
- 4) S. Maeno and S. Sadamyo: Japanese Patent No. 7014925.
- 5) E. Maeda and S. Kakuma: Taikabutsu, **63** [7] 325-332 (2011).
- 6) E. Maeda, K. Jono, S. Kanatani and T. Haraoka: Taikabutsu, **59** [5] 224-234 (2007).
- 7) T. Enomae: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **86** [2] 67-73 (2013).
- 8) T. Mizunuma and K. Shirota: Taikabutsu, **56** [2] 97-100 (2004).
- 9) H. Hommer and K. Wutz: Proceedings of UNITECR 2005 (2005) pp.186-190.
- 10) Y. Kousaka, Y. Endo, T. Horiuchi and Y. Sasaki: Journal of Chemical Engineering of Japan, **21** [2] (1995).
- 11) N. Bunt, C. Revais and M. Vialle: Proceedings of UNITECR 1997 (1997) pp.1347-1354.
- 12) Y. Ohtsuka, D. Atarashi, M. Miyauchi and E. Sakai: Cement Science and Concrete Technology, **68** 75-81 (2014).
- 13) T. Morita, S. Gotoh and T. Nawa: Cement Science and Concrete Technology, **67** [1] 579-586 (2013).
- 14) K. Furusawa: Journal of Printing Science and Technology, **30** [2] 76-83 (1993).
- 15) I. Inamine and J. Tsubaki: Hosokawa Powder Technology Foundation Annual Report, **16** 110-111 (2008).
- 16) H. Satone, K. Iimura, N. Minami and A. Nasu: Journal of the Society of Powder Technology, Japan, **56** 496-500 (2019).
- 17) J. Sun, L. Bergström and L. Gao: J. Am. Ceram. Soc., **84** [11] 2710-12 (2001).
- 18) L. Dupont, A. Foissy, R. Mercier and B. Mottet: J. Colloid Interface Sci., **161** 455-64 (1993).
- 19) M.G. Song, J.H. Lee, Y.G. Lee and J.H. Koo: J. Colloid Interface Sci., **300** 603-611 (2006).

- J. Colloid Interface Sci., **300** 603-611 (2006).
- 20) K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.D. Narres and M.J. Schwuger: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **163** [1] 45-53 (2000).
- 21) R. Schweins and K. Huber: The European Physical Journal E, **5** 117-126 (2001).
- 22) R.E. Bulo, D. Donadio, A. Laio, F. Molnar, J. Rieger, and M. Parrinello: Macromolecules, **40** [9] 3437-3442 (2007).
- 23) N. Kim, C.C.H. Cheng and M.C. Goh: Canadian Journal of Chemistry, **15** [11] 44-50 (2017).
- 24) R.J. Nap, S.H. Parka and I. Szleifer: Soft Matter, **14** 2365-2378 (2018).
- 25) J.N. イスラエルアチヴィリ [著], 大島広行 [訳]: 分子間力と表面力 第3版, 朝倉書店 (2013) pp. 344-345.
- 26) 米勢政勝, 馬場一彦, 岸本 博: 日本化学会誌, **1992** [2] 198-202 (1992).
- 27) P. Ekholm, L. Virkki, M. Ylinen, L. Johansson and P. Varo, CEREAL CHEMISTRY, **77** [5] 562-566 (2000).
- 28) I.A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe, C.M. Wu and V.H. Grassian: Langmuir, **28** 396-403 (2012).
- 29) H. Fryda, K. Scrivener, T. Bier and B. Espinosa: Proceedings of UNITECR 1997 (1997) pp.1315-1323.
- 30) F.F. Ataie, M.C.G. Juenger, S.C. Taylor-Lange and K.A. Riding: Cement and Concrete Research, **72** 128-136 (2015).
- 20) K. Vermöhlen, H. Lewandowski, H.D. Narres and M.J. Schwuger: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **163** [1] 45-53 (2000).
- 21) R. Schweins and K. Huber: The European Physical Journal E, **5** 117-126 (2001).
- 22) R.E. Bulo, D. Donadio, A. Laio, F. Molnar, J. Rieger, and M. Parrinello: Macromolecules, **40** [9] 3437-3442 (2007).
- 23) N. Kim, C.C.H. Cheng and M.C. Goh: Canadian Journal of Chemistry, **15** [11] 44-50 (2017).
- 24) R.J. Nap, S.H. Parka and I. Szleifer: Soft Matter, **14** 2365-2378 (2018).
- 25) J.N. Israelachvili, 2013, Intermolecular and surface forces -third edition-, (translated by H. Ohshima), 344-345, Asakura Publishing Co., Ltd.
- 26) M. Yonese, K. Baba and H. Kishimoto: The Chemical Society of Japan, **1992** [2] 198-202 (1992).
- 27) P. Ekholm, L. Virkki, M. Ylinen, L. Johansson and P. Varo, CEREAL CHEMISTRY, **77** [5] 562-566 (2000).
- 28) I.A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe, C.M. Wu and V.H. Grassian: Langmuir, **28** 396-403 (2012).
- 29) H. Fryda, K. Scrivener, T. Bier and B. Espinosa: Proceedings of UNITECR 1997 (1997) pp.1315-1323.
- 30) F.F. Ataie, M.C.G. Juenger, S.C. Taylor-Lange and K.A. Riding: Cement and Concrete Research, **72** 128-136 (2015).

本論文は以下の報文を翻訳・加筆・再構成して
転載したものである。

前野翔平, 合田広治, 後藤 潔: 第11回鉄鋼用
耐火物研究会講演会報告集, 耐火物技術協会,
(2023) pp.44-56.

This paper is translated and reprinted with some
additions and reconstructions to the following paper:
S. Maeno, K. Goda and K. Goto: Proceedings of the
11th Symposium on Refractories for Iron and Steel,
Technical Association of Refractories, Japan (2023)
pp.44-56.