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

| | |
|---|---|
| 論題(和文) | 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 |
| Title(English) | WORKING MECHANISM OF SUPERPLASTICIZER IN CEMENT PASTE WITH POTASSIUM FLUORIDE |
| 著者(和文) | 松澤一輝, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎 |
| Authors(English) | Kazuki Matsuzawa, Daiki Atarashi, Masahiro Miyauchi, ETSUO SAKAI |
| 出典(和文) | セメント・コンクリート論文集, Vol. 68, No. 1, pp. 68-74 |
| Citation(English) | , Vol. 68, No. 1, pp. 68-74 |
| 発行日 / Pub. date | 2015, 3 |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

# 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

松澤一輝 *1　新大軌 *1　宮内雅浩 *1　坂井悦郎 *1

*1　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）

**要旨**：ポリカルボン酸系分散剤または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フッ化物イオンの影響を調べ、流動性低下の機構について検討を加えた。KF を添加すると、ペーストの見かけ粘度と分散剤吸着量は増大した。また、KF の添加によってペースト中の粉体の比表面積は著しく増大した。さらに、KF 無添加の際はポリカルボン酸系分散剤の添加によってセメントの水和反応が遅延したが、多量の KF を添加した際は分散剤添加量を増大させても水和が遅延しなかった。KF 添加によって生成した $CaF_2$ に分散剤が優先的に吸着する機構によって、セメント粒子に対する吸着量が減少し、セメントペーストの流動性が低下したと考えられる。

**キーワード**：ポリカルボン酸系分散剤、ナフタレンスルホン酸系分散剤、セメントペースト、流動性、低温焼成、フッ化物イオン、吸着機構

## 1.　背景

セメントの製造では、エーライト生成のために 1,450 ℃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少ない値になっているが、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、高温焼成では炉の劣化や窒素酸化物の発生も問題となる。それ故、フッ化物塩や硫酸塩等を原料に添加し、焼成温度を低下して、エネルギー消費量を削減する研究が進んでいる[1)]。フッ化物塩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り、ミネラライザー（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。現在進められている経済産業省の補助事業においても、ミネラライザーやフラックスの使用による焼成温度の低下は、従来のセメント組成を大幅に変更する事の無い実用可能な技術として期待されている[2)]。

セメント低温焼成の研究は数多く、例として Raina 等は、$CaF_2$ と $CaSO_4$ をセメント原料に添加し、添加量と焼成後のフリーライム量の関係を研究している[3)]。これによると、1～2mass%の $CaF_2$ または $CaSO_4$ もしくは両者を添加する事で、焼成温度を約 200 ℃低下させてもフリーライム量を維持できる事が明らかにされている。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[4)]。しかし、フッ化物塩や硫酸塩を原料に添加すると、焼成後に陰イオンが水に易溶な形態となって、ペースト中に溶出する可能性がある。

著者らはこれまでに、フッ化物塩が混入すると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が著しく低下し、この流動性低下は $CaCO_3$ ペーストで指摘されてきたイオンによる吸着阻害機構[5)]で説明できない事を報告した[6)]。フッ化物塩添加によるフッ化カルシウム生成が流動性低下と関係すると推察されたが、フッ化カルシウムに対する分散剤の吸着特性などについては不明な点が多く残っており、セメントペーストでの流動性低下機構の詳細は未だ不明である。また、ナフタレンスルホン酸系分散剤については、従来フッ化物イオンの影響は全く検討されていない。無機塩による低温焼成を工業的に行うためには、イオンによる流動性低下に対する研究が求められる。特にフッ化物イオンの影響を低減する方法を探索するために、セメントペーストにおける流動性低下機構を解明する必要がある。本研究では、セメント水和に及ぼす陽イオンの影響が少ないカリウム塩をフッ化物イオンの添加方法として用い、ポリカルボン酸系分散剤または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と分散剤吸着量および水和反応に対する KF 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. 実験方法

### 2.1 使用した分散剤の分子構造

分散剤には、前報[6)]でも報告してい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)、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ポリカルボン酸系櫛形高分子(P-10)、およびナフタレンスルホン酸系分散剤(β-NS)を用いた。P-10 は、吸着官能基としてカルボキシル基を持ち、グラフト鎖の平均重合度 $n$ は 10 である。Fig. 1 に P-10 の分子構造を示す。また、Table 1 に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 としたモノマー重合比 $\alpha:\beta:\gamma$ およびゲル浸透クロマトグラフィ法により求めたP-10の平均分子量 $Mw$ を示す。さらに、Fig. 2 に β-NS の分子構造を示す。β-NS の平均重合度 $m$ は 9 である。

### 2.2 使用した試薬

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 に示す。また、ボーグ式を用いて求めた OPC 中の鉱物量を Table 3 に示す。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、一級試薬)を用いた。また、カリウムイオンの添加には、$KF\cdot 2H_2O$ の他に、$K_2SO_4$(関東化学株式会社製、特級試薬)と KCl(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)も用いた。

$CaF_2$ ペーストを用いた実験には、$CaF_2$ 粉末(BET 比表面積 18.56±0.26m$^2$/g、和光純薬工業株式会社製、特級試薬)および $Ca(OH)_2$(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)を用いた。

### 2.3 実験手順

水粉体比 W/P を質量比 0.32 とし、所定の分散剤水溶液と KF 水溶液を 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 240s かけて 0.54Pa→200Pa→0.54Pa と変化させた。前報[6)]と同様にずり応力が 200Pa である時の見かけ粘度を流動性の指標として評価した。また、ペーストのずり速度が 1s$^{-1}$ となった時のずり応力をペーストの降伏応力と定義し、流動性の指標として評価した。吸着量の測定では、20 ℃で吸着時間を 5 分とし、遠心分離機を用いて 10 分間、8,200m/s$^2$ でセメントペーストから上澄み液を抽出した。全有機炭素量測定装置(Shimadzu Corporation 製、TOC5050A)で上澄み液中の有機物濃度を測定し、吸着前後の濃度差から粉体に対する分散剤の吸着量を求めた。また、20 ℃で水和時間を 5 分とし、セメントペーストにアセトンを加えて水和反応を停止して、遠心分離機を用いて 10 分間、8,200m/s$^2$ でセメントペースト中

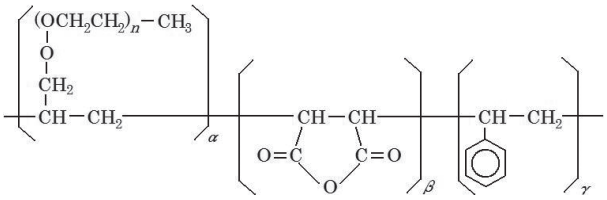


Fig. 1 Molecular structure of P-10

Table 1 Polymerization ratio and mean molecular weight of P-10

| | α | β | γ | Mw [g/mol] |
|---|---|---|---|---|
| P-10 | 1 | 1.0 | 0.005 | 29,100 |

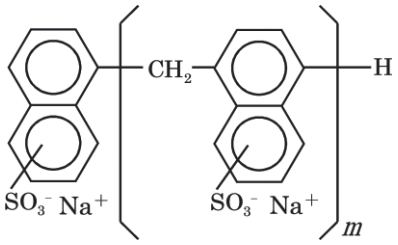


Fig. 2 Molecular structure of β-NS

Table 2 Composition of OPC [mass%]

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

Table 3 Mineral composition of OPC [mass%]

| $3CaO\cdot SiO_2$ | $2CaO\cdot SiO_2$ | $3CaO\cdot Al_2O_3$ | $4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| 59 | 16 | 10 | 9 |

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

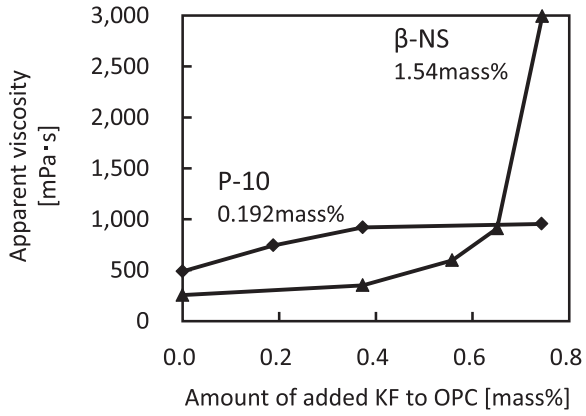


Fig. 3 Relationship between the amount of added KF and the apparent viscosity of cement paste

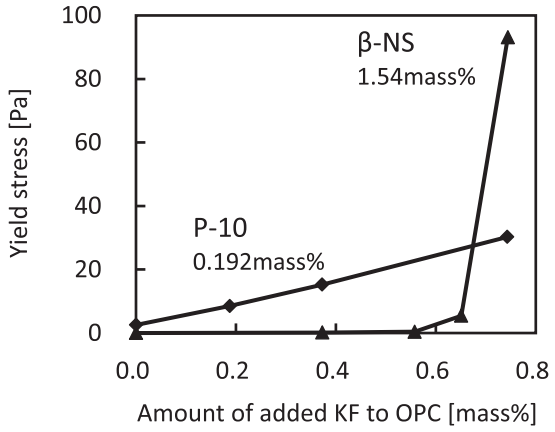


Fig. 4 Relationship between the amount of added KF and the yield stress of cement paste

の固形分を沈降させた。その後、固形分を減圧乾燥し、Gemini V2380(Micromeritics製)を用いてBET法によって比表面積を測定した。セメントペーストの反応熱については、コンダクションカロリメーター(東京理工社製MODEL SCM-12L)を用いて注水3時間後から90時間後までの発熱速度を測定した。

KFについては、最大で焼成温度を約100℃低下させた場合を想定して添加量を設定した。KFの添加量はOPCに対して最大で1.49mass%とした。この添加量は、焼成後のOPCに対し1mass%となる量の$CaF_2$をセメント原料に添加して全てのフッ化物イオンが焼成後に溶出した系に相当する。なお、焼成後のフリーライム量が2mass%となる温度で評価すると、焼成後のOPCに対して1mass%となる量の$CaF_2$をセメント原料に添加した時、焼成温度低下値は約100℃である[1)]。一方、$K_2SO_4$を添加した実験においては、添加量をOPCに対して2.18mass%とした。この添加量は、焼成後のOPCに対し$SO_3$換算で1mass%となる量の$CaSO_4$をセメント原料に添加して全ての硫酸イオンが焼成後に溶出した系に相当する。2.18mass%の$K_2SO_4$を添加した際のK量はOPCに対して0.977mass%であり、KFを1.49mass%加えた際のK量=1.00mass%と大きな差異は無い。さらに、KClを添加した実験においては、添加量をOPCに対して1.91mass%とした。1.91mass%のKClを添加した際のK量はOPCに対して1.00mass%であり、KFを1.49mass%加えた際のK量=1.00mass%と等しい値である。

また、$Ca(OH)_2$水溶液中の$CaF_2$に対するP-10と$\beta$-NSの吸着量を測定した。この実験は、P-10または$\beta$-NSを含んだセメントペースト中に$CaF_2$が存在する系のモデルとして行ったものである。この実験では、$CaF_2$ペーストの水粉体比W/Pを質量比2.00とし、$Ca(OH)_2$飽和溶液を添加する方法を用いて、$CaF_2$ペースト中の$Ca(OH)_2$の濃度は飽和値の90%に固定した。測定条件は、セメントペーストの実験と同様であった。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 流動性に及ぼすKF添加の影響

Fig. 3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。また、Fig. 4にセメントペーストの降伏応力とKF添加量の関係を示す。前報[6)]を参考にP-10添加量はOPCに対して0.192mass%とし、P-10添加時と同等の流動性を得るために$\beta$-NS添加量はOPCに対して1.54mass%とした。前報[6)]でも報告した様に、KFを添加すると、添加量の増加とともに見かけ粘度は増大し、流動性は低下した。P-10と$\beta$-NSを比較すると、P-10を添加した際はKF添加量が増加するにつれて緩やかに見かけ粘度が増大しているが、$\beta$-NSを添加した際ではKF添加量が0.6mass%を超えると急激に見かけ粘度が増大し、流動性は著しく低下した。また、KFを添加すると、添加量の増加とともに降伏応力は増大した。P-10と$\beta$-NSを比較すると、P-10を添加した際はKF添加量が増加するにつれて緩やかに降伏応力が増大しているが、$\beta$-NSを添加した際ではKF添加量が0.6mass%を超えると急激に降伏応力が増大した。

### 3.2 粉体の比表面積に及ぼすKF添加の影響

Fig. 5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。P-10添加量はOPCに対して0.192mass%とした。また、$\beta$-NS添加量はOPCに対して1.54mass%とし、水粉体比W/Pが質量比0.32ではペーストの粘度が大きく、練り混ぜが不可能であったので、$\beta$-NSを添加した場合は水粉体比W/Pを質量比0.64とした。KFを添加すると、添加量の増加とともに粉体の比表面積は増大した。

KFを添加した際には注水から5分間で極めて大きな比表面積変化が起こっている。KF添加による比表面積変化の原因については、KF添加に由来する生成物の確認をX線回折によって行おうとしたが、検出できなかった。そこで、セメントにKF水溶液を添加した系のモデルとして$Ca(OH)_2$懸濁液にKF水溶液を添加したサスペンションを作製し、サスペンション中の固形分を

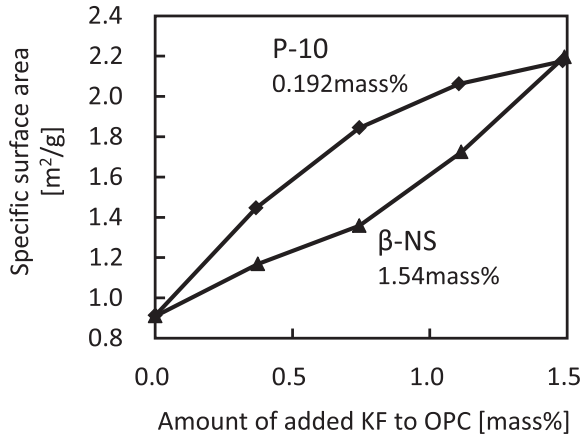


Fig. 5 Relationship between the amount of added KF and the specific surface area of solid in cement paste

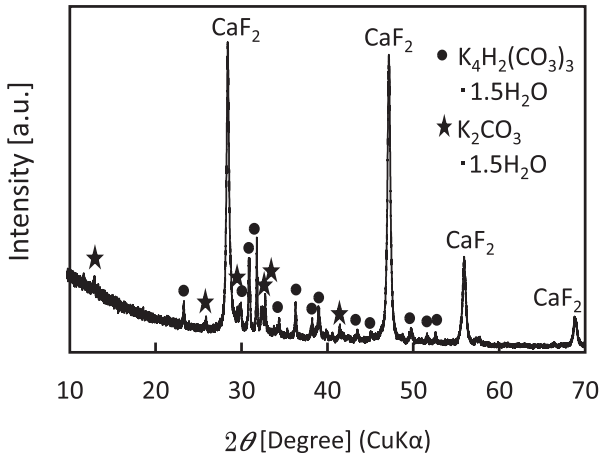


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of the precipitate in the suspension with $Ca(OH)_2$ and KF

沈殿後、110 ℃で乾燥させ、X 線回折によって沈殿物の同定を行った。Fig. 6 に沈殿物の X 線回折結果を示す。沈殿物は主に難溶性の物質である $CaF_2$ であり、その他に空気中の $CO_2$ を溶液が吸収した事によって生成したと考えられる $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ と $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ が沈殿物中に確認された。この事は、KF 添加によってセメントペースト中に $CaF_2$ が生成した事を示唆するものと考えられ、KF 添加によるセメントペースト中の粉体の比表面積変化は $CaF_2$ の微粒子が生成した事によると考えられる。

添加したフッ化物イオンが全て同じ形状の $CaF_2$ 微粒子になった事および粉体比表面積の増大が全て生成した $CaF_2$ 微粒子による事を仮定すると、KF を 1.49mass% 添加した際に生成したと推察される $CaF_2$ 微粒子の大きさは、微粒子が球形と仮定した場合で直径 14.5nm、$CaF_2$ の劈開を考慮して微粒子が八面体と仮定した場合で一辺の長さが 17.8nm である。また、添加した全てのフッ化物イオンが $CaF_2$ の形態になったと仮定すると、KF 添加によってセメントペースト中に生成したと推察される $CaF_2$ の量は、KF を 1.49mass% 添加した際でセメントに対して 1.00mass% と少量である。この様に、$CaF_2$ 微粒子はナノサイズの粒子であると推察され、しかもセメントに対して少量であるため、実際の系ではセメントペースト中に $CaF_2$ が生成している事は確認できなかった。比表面積変化をもたらした生成物の確認は今後の課題とする。

### 3. 3 分散剤吸着量に及ぼす KF 添加の影響

Fig. 7 に P-10 を添加した際の分散剤吸着量と KF 添加量の関係を示す。P-10 添加量は OPC に対して 0.192mass% とした。KF を添加すると、添加量の増加とともに P-10 吸着量は増大した。特に、OPC に対して 1.49mass% の KF を添加した際は、添加した P-10 の 90 % 以上が粉体に吸着した。KF 添加量の増加とともに単位面積当たりの P-10 吸着量も増大しており、

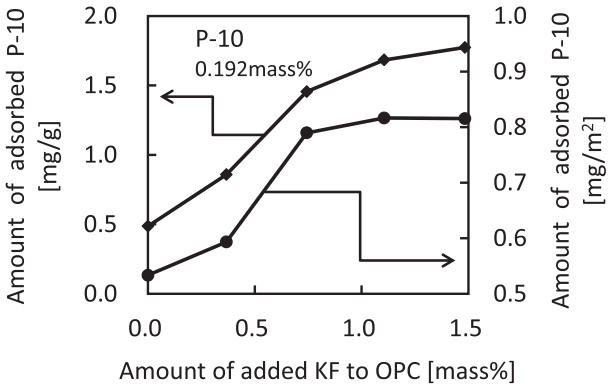


Fig. 7 Relationship between the amount of added KF and amount of adsorbed P-10

$CaCO_3$ ペーストで議論されてきた吸着阻害機構[5]では流動性の低下を説明できない。分散剤吸着量が増大したにもかかわらず流動性が低下した事から、KF を添加した際には多量の分散剤がセメント粒子に吸着せず、ペースト中のセメント粒子の流動に寄与しない形で分散剤は存在していると考えられる。KF 添加による比表面積増大によって分散剤吸着量が増大したと推察され、分散剤がセメント粒子の流動に寄与しない形で存在していると考えられる事を合わせると、生成した $CaF_2$ 微粒子に対する分散剤の優先的吸着もしくは $CaF_2$ 微粒子と分散剤からなる複合物の形成が起こったと考えられ、$CaF_2$ 微粒子発生に伴う分散剤の液相残存量減少によってセメント粒子に対する吸着量が減少して流動性が低下したと推察される。

また、Fig. 8 に $\beta$-NS を添加した際の分散剤吸着量と KF 添加量の関係を示す。$\beta$-NS 添加量は OPC に対して 1.54mass% とし、水粉体比 W/P が質量比 0.32 ではペーストの粘度が大きく、練り混ぜが不可能であったので、この実験では水粉体比 W/P を質量比 0.64 とした。P-10 を添加した際と同様に、KF 添加量の増

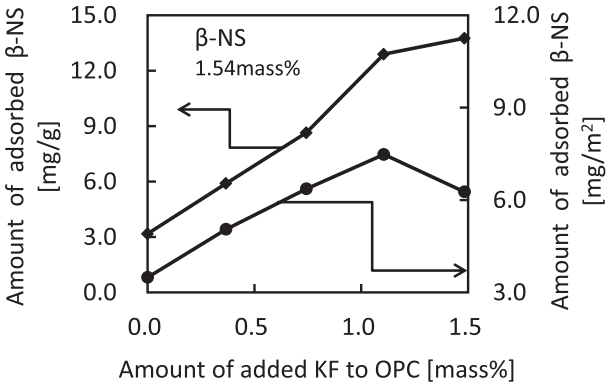


Fig. 8　Relationship between the amount of added KF and amount of adsorbed $\beta$-NS

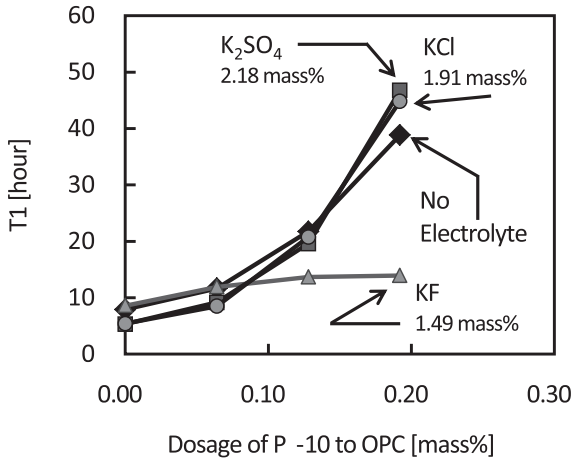


Fig. 9　Relationship between T1 and the dosage of P-10

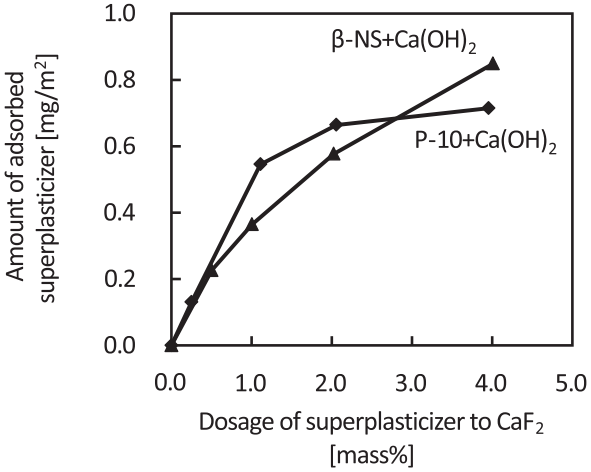


Fig. 10　Relationship between the dosage of superplasticizer and amount of adsorbed superplasticizer in $CaF_2$ paste

加とともに $\beta$-NS 吸着量は増大した。特に、OPC に対して 1.49mass%の KF を添加した際は、添加した $\beta$-NS の 85 %以上が粉体に吸着した。なお、OPC に対する KF 添加量が 1.12mass%の際と比べて、添加量が 1.49mass%の際における単位面積当たりの $\beta$-NS 吸着量は小さくなっている。これは、1.12mass%以上の KF を添加した際における $\beta$-NS の液相残存量が添加量の 17 %以下と少なく、KF 添加量の増大によって単位質量当たりの粉体に対する $\beta$-NS 吸着量はほとんど変化しないにもかかわらず比表面積は増大した事が原因だと推察される。KF 添加量の増加とともに単位面積当たりの $\beta$-NS 吸着量も増大しており、P-10 を添加した際と同様に、$\beta$-NS を添加したセメントペーストにおける KF 添加による流動性低下も、生成した $CaF_2$ 微粒子に対する分散剤の優先的吸着もしくは $CaF_2$ 微粒子と分散剤からなる複合物の形成によるセメント粒子に対する分散剤吸着量の減少が原因と考えられる。

### 3. 4　水和反応に及ぼす分散剤添加の影響

Fig. 9 に、水和開始 3 時間後から 90 時間後までの間にペーストの発熱速度が最大となった水和時間(T1)と P-10 添加量の関係を示す。先ず、KF 無添加の際は、P-10 添加量を増加させると T1 は大きくなり、水和反応が遅延した。また、OPC に対して 2.18mass%の $K_2SO_4$ を添加した際も同様に、P-10 添加量を増加させると T1 は大きくなり、水和反応が遅延した。さらに、OPC に対して 1.91mass%の KCl を添加した際も、P-10 添加量を増加させると T1 は大きくなり、水和反応が遅延した。

一方、OPC に対し 1.49mass%の KF を添加した際は、P-10 添加量を増加させても水和反応がほとんど遅延しなかった。この結果は、KF を添加した際にセメント以外の物質に対する分散剤の優先的吸着もしくはセメント以外の物質と分散剤からなる複合物の形成が起こり、分散剤の液相残存量減少に伴ってセメント粒子に対する吸着量が減少した事を示唆するものと考えられる。また、KF と同じくカリウムイオンを含む $K_2SO_4$ と KCl を添加した際の T1 に対する P-10 添加の影響は、KF を添加した際と比較して大きく異なった。この事から、KF を添加した際に P-10 添加量を増加させても水和反応が遅延しなかった主原因はカリウムイオンではなくフッ化物イオンであると考えられ、フッ化物イオンとカルシウムイオンの塩である $CaF_2$ に対する分散剤の優先的吸着もしくは $CaF_2$ 微粒子と分散剤からなる複合物の形成によってセメント粒子に対する分散剤吸着量が減少したと推察される。

### 3. 5　$CaF_2$ に対する分散剤の吸着

Fig. 10 に、$Ca(OH)_2$ 水溶液中の $CaF_2$ に対する分散剤の単位面積当たりの吸着量と分散剤添加量の関係を示す。分散剤の種類にかかわらず、分散剤添加量を増加させると分散剤吸着量は増大した。特に、$CaF_2$ に対して 4.0mass%の P-10 を添加した際には P-10 の吸着量は 0.70mg/m$^2$ であった。この値は KF を含まないセメントペーストに OPC に対して 0.192mass%の P-10 を添加した際の吸着量＝0.53mg/m$^2$ よりも大きく、$Ca(OH)_2$

水溶液中の $CaF_2$ に対して P-10 が容易に吸着する事を示す。また、$CaF_2$ に対して 4.0mass%の β-NS を添加した際には β-NS の吸着量は 0.83mg/m$^2$ であった。この値は KF を含まないセメントペーストに OPC に対して 1.54mass%の β-NS を添加した際の吸着量＝3.5mg/m$^2$ の 24 %の値であり、セメントと比較すれば大きくないが、$Ca(OH)_2$ 水溶液中の $CaF_2$ に対して β-NS が吸着する事を示している。この結果から、セメントペーストに KF を添加した際に $CaF_2$ が発生した事を正しいと仮定すれば、P-10 と β-NS が $CaF_2$ に吸着し、分散剤の液相残存量減少に伴ってセメント粒子に対する吸着量が減少した事は容易に想像される。この $CaF_2$ に対する吸着量の結果も、$CaF_2$ に分散剤が優先的に吸着し、セメント粒子に対する吸着量が減少した事を示唆するものと考えられる。しかし、KF 添加によってセメントペースト中に $CaF_2$ が生成した事は未だ確認できておらず、今後の課題とする。

## 4. 総括

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)を添加した OPC ペーストに対して KF を添加し、流動性、分散剤吸着量、粉体比表面積と発熱速度の変化を調べた。測定温度は 20 ℃で、吸着時間は 5 分とした。本研究では、フッ化物塩の添加によってセメント焼成温度を低下させる技術を考慮に入れて、焼成温度を低下させるために添加される無機塩量を参考に KF 添加量を設定した。

(1) ポリカルボン酸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 KF を添加すると、ペーストの見かけ粘度が増大して流動性は低下したが、分散剤吸着量も増大した。この事から、KF を添加した際における見かけ粘度の増大は、吸着阻害機構では説明できないと考えられる。

(2) KF 添加によって粉体の比表面積は増加した。これは、添加されたフッ化物イオンとセメントから溶出したカルシウムイオンの反応によって難溶性の $CaF_2$ が生成した事によると推測される。

(3) KF 無添加の際は、ポリカルボン酸系分散剤の添加量が増加するに従って、セメントの水和反応が遅延した。また、$K_2SO_4$ または KCl を添加した際も、ポリカルボン酸系分散剤の添加量が増加するに従って、セメントの水和反応が遅延した。一方、OPC に対して 1.49mass%の KF を添加した際は、ポリカルボン酸系分散剤の添加量を増加させても水和がほとんど遅延しなかった。

(4) 高濃度の $Ca(OH)_2$ 水溶液中の $CaF_2$ に対しては、多量のポリカルボン酸系分散剤とナフタレンスルホン酸系分散剤が吸着すると判明した。

(5) KF 添加によってセメントペーストの流動性が低下した原因は、$CaF_2$ が生成して分散剤が $CaF_2$ に優先的に吸着し、分散剤の液相残存量減少に伴ってセメント粒子への分散剤吸着量が減少した事と推察される。

(6) 流動性低下が吸着阻害機構で説明できた $CaCO_3$ 系とは異なり、分散剤を含んだセメントペーストの流動性がフッ化物イオン添加によって低下する機構は、沈析した $CaF_2$ に対する分散剤の優先的吸着を原因とするセメント粒子に対する分散剤吸着量減少と推察される。

**謝辞：**

本研究に用いたポリカルボン酸系分散剤を提供いただきました日油株式会社様に感謝の意を表します。

**参考文献：**

1) 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）

2) 上河内貴ほか：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）

3) K. Raina, L. K. Janakiraman：Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy, Cement and Concrete Reserch, 28, 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) 坂井悦郎ほか：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）

6) 松澤一輝ほか：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、Vol. 67、pp. 59-64（2013）

# WORKING MECHANISM OF SUPERPLASTICIZER IN CEMENT PASTE WITH POTASSIUM FLUORIDE

Kazuki MATSUZAWA[*1], Daiki ATARASHI[*1], Masahiro MIYAUCHI[*1] and Etsuo SAKAI[*1]

*1 TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

ABSTRACT : Low-temperature calcination for cement manufacturing by the addition of fluoride compounds has been researched by many investigators. Although it is possible that fluoride ions elute to the suspension after calcination, there are very few studies about the influence of fluoride ion on the fluidity of cement paste with superplasticizer. This paper describes the influence of the fluoride ion on the adsorption mechanism of polycarboxylate based superplasticizer and naphthalenesulfonate based superplasticizer in cement paste. When the amount of added KF was increased, the viscosity of the cement paste with superplasticizer and the amount of adsorbed superplasticizer increased. The specific surface area increased with KF addition. In the case of no KF addition, the hydration of alite was retarded by the addition of polycarboxylate based superplasticizer. In contrast, in the case of KF addition, the hydration of alite was not retarded by the addition of superplasticizer. We suggest that fine $CaF_2$ particles were generated by KF addition and $CaF_2$ deprived the cement particles of superplasticizer.

KEY WORDS : Polycarboxylate based superplasticizer, Naphthalenesulfonate based superplasticizer, Cement paste, Fluidity, Low-temperature calcination, Fluoride ion, Adsorption mechanism