



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Hydration and durability characteristics of a new composite cementitious binder containing of slag and calcite [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 闖
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15385号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89615
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Chuang_Li_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 李 闖

審査担当者 主 査 准教授 エラクネス ヨガラジャ

副 査 教 授 広吉 直樹

副 査 教 授 佐藤 努

副 査 教 授 北垣 亮馬

学位論文題名

Hydration and durability characteristics of a new composite cementitious binder containing of slag
and calcite

(スラグとカルサイトを含む新しい複合セメントバインダーの水和と耐久性に関する研究)

セメントは、モルタルやコンクリートの原料として年間 40 億トン以上使用されている。従来のセメントは、カルサイト (CaCO_3) の焼成物である酸化カルシウムが主要な原料の一つであり、その製造工程で地球温暖化ガスである二酸化炭素を多量に排出する。この量は世界の総排出量の約 8 パーセンテージに相当するので、地球温暖化を抑制するために、従来のセメントを代替する新しい材料を開発することが重要な課題となっている。本論文では、従来のセメントの代替物として、スラグ、カルサイト、水酸化カルシウムと膨張剤を原料とする新しい複合バインダーを開発し、バインダーの水和挙動を理解することを目的として水和生成物、空隙率、相組成、化学収縮などを詳細に調べている。また、このバインダーを用いたコンクリートの長期耐久性に関わる因子として、炭素化や塩化物イオンの浸透性についても検討している。

本論文は全六章で構成され、各章の概要及び内容は以下のとおりである。

第一章では、本研究の背景と目的及び論文の構成を整理している。

第二章では、セメント系材料 (ポルトランドセメント、高炉水砕スラグとポルトランドセメントを混合したスラグセメント、カルサイトセメント及びアルカリ活性化スラグ) の水和反応における生成物に関する先行研究を調査し、まとめている。また、コンクリート中の鉄筋の腐食の支配的な要因であるセメント系硬化体の炭酸化や塩化物イオンの浸透性について従来の研究をまとめている。

第三章では、スラグ、カルサイト、水酸化カルシウムと膨張剤を含む新しい複合セメントバインダーを提案し、その水和機構を解明することを目的として、カルサイトの添加量や粒子径の影響を調べている。バインダーの養生産物を X 線回折 (XRD)-Rietveld 法、選択溶解法、熱重量分析 (TG-DTA)、水銀圧入 (MIP) などの手法で調べ、1) スラグの反応率は 35-45 パーセンテージであること、2) 高い水粉体比ではカルサイト含有量の増加、粒子径の減少に伴ってスラグの反応率が向上すること、3) 熱力学的に安定なエトリンガイト (Ettringite) のほかに、熱力学的に準安定なヘミカーボネート (Hemicarboaluminate) が生成することを明らかにしている。また、水和産物、空隙率、化学収縮に関して、熱力学モデルに基づく予測と実験結果がよく一致することを確認している。

第四章では、新しい複合セメントバインダーの炭酸化について検討し、強度、空隙率、空隙分布および化学的性質に対する影響を調べている。X 線回折 (XRD)-Rietveld 法および熱重量分析 (TG-DTA) 法による測定の結果、時間の経過に伴ってバインダー中のエトリンガイト、ヘミカーボ

ネート、水酸化カルシウムが外部から侵入した炭酸ガスと反応し、カルサイトが生成することを確認している。炭酸化の速度は、バインダに添加したカルサイトの粒子径にはほとんど依存しないが、カルサイトの添加量の増加に伴い加速した。

第五章では、新しい複合セメントバインダーを塩水中に浸漬した際の塩化物イオンの拡散について検討している。X線回折(XRD)-Rietveld法、やAg滴定法、イオンクロマトグラフィー、熱重量分析(TG-DTA)法などの複数の実験を組み合わせて評価を行い、バインダ中の鉱物種に化学的に結合した塩化物イオン(Chemically bound chloride)、物理的に吸着した塩化物イオン(Physically bound chloride)およびバインダー細孔溶液中の自由塩化物イオン(Free chloride)の量を個別に定量し、浸漬時間や浸漬面からの距離の関数として評価している。実験の結果から、1)自由塩化物イオンの量はバインダに添加したカルサイトの粒子径が小さくなり、添加量が増加するのに従って増加すること、2)ヘミカーボネート相は塩化物イオンと反応し、フリーデル氏塩相に転移する可能性があることを確認している。さらに、通常のセメントペーストとは異なり、本論文で提案したバインダーの場合、長時間が経過しても塩化物イオンが表面近傍にとどまり、深部には浸透しないことを新たに見出している。このことは、この新しい複合セメントバインダーが強い塩化物耐性を持つことを示唆している。

第六章では、まとめとして本研究の成果及び今後の課題について総括して述べている。また、この新しい複合材料の水和と耐久性の挙動を総括し、今後の研究の方向性についても議論している。

以上、これを要するに、著者は製造工程における二酸化炭素排出量が少ない新しい複合セメント系材料の水和挙動の詳細や炭酸化、塩化物イオン浸透性などの耐久性に関わる要因について新知見を得ており、コンクリート工学及び資源化学の発展に対して貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。