

X 線回折リートベルト法によるセメント系材料の 定量分析及び水和反応解析に関する研究

学位論文内容の要旨

セメントの品質は、鉱物組成や粉末度等によりコントロールされている。これまで、セメント中の鉱物量は、蛍光 X 線分析等により求めたセメントの化学組成からボーグ式により算定する場合がほとんどであった。しかし、近年のセメント製造における産業廃棄物・副産物の積極的な活用に伴い、従来の管理方法だけではセメントの品質をコントロールしきれなくなりつつあり、簡便で精度よく鉱物組成を評価する手法が求められている。

また、コンクリートの高性能化ならびに資源の有効活用・環境負荷低減の観点から、現在では多種多様な混和材料が用いられている。一方、従来のセメント化学・コンクリート工学の領域では、これまでにポルトランドセメント単体の系における水和反応機構の解明や材料物性に関する実験的研究が行われてきた。その豊富な過去の研究の蓄積に基づき数理モデルの構築が行われ、知の構造化である材料設計が創造されてきた。したがって、近年のように種々の混和材料が組合せて使用される場合、材料特性を大きく左右する水和反応ならびに細孔構造形成がポルトランドセメント単体の場合と大きく異なる様相を呈するため、これらの複数の要素の水和反応を同時に取り扱える数理モデルを構築する必要がある。

本研究は、X 線回折測定結果の全プロファイルを用い、多成分要素が存在しても個々の存在率を定量的に評価できるリートベルト法を、ポルトランドセメント単一の系のみならず非晶質混和材を含む混合セメントやセメントペースト硬化体、コンクリート硬化体等の多成分系セメント材料への拡張を行った。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、7 章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べるとともに既往の研究を概観し、本論文の構成について述べた。

第 2 章は「セメント鉱物の定量」であり、リートベルト法の原理を述べ、ポルトランドセメント系材料へのリートベルト法の適用性について検討した。リートベルト法によるセメント鉱物および各種石膏などの少量含有鉱物の定量値は、セメント品質管理を行う上で十分な定量精度を有していることを示した。また、リートベルト法により求めた鉱物量とモルタル圧縮強さやセメントペース

トの流動性といった、セメント品質との関係を明らかとした。

第3章は「非晶質混和材の定量」であり、リートベルト法を高炉セメント等の非晶質混和材を含む混合セメントへ適用した。非晶質である高炉スラグを加熱処理により結晶化させることで、高炉セメント中のスラグ混合率を高い精度で定量できることを明らかとした。この手法は、混合前のポルトランドセメントやスラグを別途必要とせずに高炉セメントのスラグ混合率を測定できる唯一の方法であり、従来は困難であった市販高炉セメントの鉱物組成、スラグ混合率の測定を行い、これら高炉セメントのキャラクターとコンクリートの諸性状との関係を明らかとした。

第4章は「ポルトランドセメントの水和反応解析」であり、リートベルト法をポルトランドセメントの水和硬化体へ適用した。普通、早強、低熱ポルトランドセメント中の各セメント鉱物の水和反応に及ぼす水セメント比、養生温度、相対湿度の影響を明らかとし、ここで得られたセメント鉱物の反応率を基に、水和物析出空間としての毛管空隙量を考慮したセメント鉱物の水和反応モデルを構築した。反応モデルにより求めたセメントの反応率は測定値に概ね一致し、広範囲なセメント鉱物組成、粒度、水セメント比、養生温湿度でのセメント鉱物の反応率、生成水酸化カルシウム量、毛管空隙量の予測が可能となった。また、注水後数時間オーダーでのポルトランドセメントの水和反応をリートベルト法により評価した。セメントの凝結時間の差異は、主にエーライトの水和反応性の差異に起因し、エーライトの水和反応性はMgの固溶量に影響している可能性を示した。

第5章は「高炉セメントの水和反応解析」であり、リートベルト法を高炉セメントの水和硬化体へ適用した。第3章と同様の手法で未反応スラグを結晶化し、リートベルト法によりスラグ反応率を測定した。リートベルト法により求めたスラグ反応率は、選択溶解法により求めた値と高い相関が認められた。材齢初期に未水和スラグ粒子界面には粗な構造である溶脱層 (Hydrotalcite like phase) が形成され、材齢の経過とともに溶脱層は内部水和物および Hydrotalcite へと変化すると推測された。また、スラグやセメント鉱物の水和反応に及ぼす温度、湿度、水セメント比、炭酸化および石灰石微粉末の影響について明らかとした。さらに、水和反応と水和物組成や空隙量との関連についての検討から、スラグの水和反応により、従来からいわれる毛管空隙の緻密化のみならず、C-S-H ゲルへの結合水量が増大しゲル空隙も緻密化することが示唆された。

第6章は「硬化コンクリートの水和反応解析」であり、一般にはセメントペーストを用いて行われるセメントの水和反応解析を、普通ポルトランドセメントを用いた硬化コンクリート試料を対象として行った。暴露コンクリート中のセメント鉱物反応率の測定値は、コンクリート内部の温湿度測定値と水和反応モデルから求めた推測値と概ね一致し、リートベルト法によりコンクリート試料の水和反応解析が可能であることを示した。

第7章は総括であり、本研究で得られた結果を総括し、リートベルト法によるセメント系材料の定量分析についての今後の課題についての見解を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 名 和 豊 春

副 査 教 授 恒 川 昌 美

副 査 教 授 松 藤 敏 彦

副 査 准教授 胡桃澤 清 文

学 位 論 文 題 名

X 線回折リートベルト法によるセメント系材料の 定量分析及び水和反応解析に関する研究

従来のセメント化学の領域では、これまでに主に普通ポルトランドセメント単体の水和反応や材料物性に関する実験的研究が行われ、その豊富な研究成果から構築された数理モデルによってコンクリートの材料設計が行われてきた。しかし、近年では資源の有効活用・環境負荷低減の観点から様々な産業廃棄物・副産物がセメントの原料や混和材料として積極的に活用され、材料特性を大きく左右する水和反応ならびに微細構造形成が従来の普通ポルトランドセメント単体の場合と大きく異なることが指摘されている。このため、従来の化学成分による管理方法だけではセメントの品質管理が困難となりつつあり、簡便で精度よく鉱物組成や混和材量の変動を評価することが求められている。また、コンクリートの物性を予測するために、このような複数の構成化合物からなるセメントの水和反応を定量的に取り扱える解析手法を構築することが求められている。

本研究は、本来は粉末 X 線回折データから結晶物質の構造パラメータを求めるリートベルト法を、逆に構造パラメータが既知の複数の鉱物相を含むポルトランドセメントの定量解析に用いたものである。なお、適用対象はポルトランドセメント単一系だけでなく、前処理方法によって非晶質物質を含む混合セメントや、水和反応が生じているセメント硬化体および硬化コンクリートなどへの適用も可能であることを示している。

本論文は 7 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べるとともに既往の研究を概観し、本論文の構成について概説している。

第 2 章では、ポルトランドセメント系材料への X 線回折リートベルト法の適用性について言及しており、セメント鉱物のみならず各種石こうなどの少量含有鉱物の定量値についても、セメント品質管理を行う上で十分な定量精度を有していることを示した。

第 3 章では、内部標準法による各種の非晶質を含む混和材の定量分析の他に、フライアッシュのガラス化率の定量および加熱処理による結晶化と X 線回折リートベルト法の併用による定量化について検討がなされている。特に、加熱処理結晶化-X 線回折リートベルト法による定量化では、従来定量化が困難であった高炉セメント中のスラグ混合率を高い精度で定量できることを明らかに

し、セメント品質管理の高度化の可能性を示した。

第4章では、水和反応させた普通、早強および低熱ポルトランドセメント硬化体へのX線回折リートベルト法の適用を行っており、セメント鉱物の水和反応に及ぼす影響要因の効果を定量化できることを示すとともに、水和物析出空間を考慮したセメント鉱物の水和反応モデルを構築している。提案したモデルにより求めたセメントの推定反応率は測定値に概ね一致し、各種の影響要因を変えたときのセメント鉱物の反応率、水酸化カルシウム生成量、毛管空隙量の予測が可能であることが示されている。また、注水後数時間までのごく初期のセメント水和反応についても検討し、セメントの凝結時間の差異は主にMgの固溶量によって変化する Ca_3SiO_5 の水和反応性の差異に起因することを示した。

第5章では、非晶質を含む高炉セメントの水和反応に加熱処理結晶化-X線回折リートベルト法を適用しており、同一試料でスラグおよびセメント鉱物の反応率を測定できることを示した。また、スラグの水和反応は温度、湿度、水セメント比のほか炭酸イオンの影響も受けことを示すとともに、選択溶解によるスラグ反応率との比較により材齢初期に未水和スラグ粒子界面には多孔質な溶脱層が形成されるが材齢の経過とともに緻密な内部水和物およびHydrotoalciteへ転移するなど、ポルトランドセメントの水和反応との相違点について明らかにしている。さらに、空隙量の経時変化から、スラグの水和反応で生成されるC-S-Hゲルは、毛管空隙以外に、C-S-Hゲル内の空隙の緻密化ももたらしめていることを明らかにした。

第6章では、普通ポルトランドセメントを用いた硬化コンクリートへのX線回折リートベルト法を適用しており、暴露コンクリート中のセメント鉱物反応率の測定値は、コンクリート内部の温湿度測定値と水和反応モデルから求めた推測値と概ね一致し、X線回折リートベルト法によりコンクリート試料の水和反応解析が可能であることを示した。

第7章は結論であり、本研究で得られた結果を総括するとともに、X線回折リートベルト法によるセメント系材料の定量分析についての今後の課題について述べている。

これを要するに、著者は、各種ポルトランドセメントおよび混合セメントの品質管理の高度化を可能とするX線回折リートベルト法による未水和および水和セメントの定量的解析手法を開発したものであり、材料工学および建設工学に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。