

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	新名 俊夫
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1・2 項該当		
論文題目			
<p>Crystallization of Stratlingite in High Alumina Cement Hydrates with Silica Fume at Different Curing Temperatures and Terms</p> <p>(異なる養生温度と養生期間に於けるシリカフュームを添加したハイアルミナセメント水和物中のストラトリンジャイトの結晶化について)</p>			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	安東 淳一
	審査委員	教 授	日高 洋 (名古屋大学)
	審査委員	教 授	須田 直樹
	審査委員	教 授	片山 郁夫
	審査委員	特任教授	関根 利守
〔論文審査の要旨〕			
<p>アルミナセメントは高い耐熱性・耐蝕性を持ち、早硬化性に優れるという特性から緊急工事などの用途から耐火物まで幅広い分野で利用されている。しかし欠点として、長期的には準安定な水和物がより密度が高く安定な加藤柘榴石 (<math>3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}</math>) へ転化 (conversion) することにより結晶粒子間の空隙が増加し、強度の低下が起こることが知られている。この転化を抑制する手法として近年注目されているのが、シリカ成分に富むスラグや焼却灰、シリカフュームなどを添加し、ストラトリンジャイト (<math>2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot8\text{H}_2\text{O}</math>) を安定相として生成させる方法である。</p> <p>本研究ではアルミナ成分に富むハイアルミナセメントとシリカフュームを結合材とした低セメントキャストブルに解膠剤としてトリポリリン酸ソーダを添加 (または無添加のまま) した試料を作成し、<math>10^\circ\text{C}</math>、<math>21^\circ\text{C}</math>、<math>30^\circ\text{C}</math>、<math>35^\circ\text{C}</math>、<math>50^\circ\text{C}</math>、<math>60^\circ\text{C}</math> と異なる養生温度で長期間養生して、水和物の晶出と解膠剤の添加による効果を経時変化を追って観察した。試料は一般的な手法である混練物を瓶へ封入したものとスライドガラス上に塗布したものの二種類を作成した。後者は長期養生における硬化物表面の状態を観察するためである。経時変化の分析には粉末 X 線回折計を用い、瓶入り試料は瓶から適量を取り出しアセトンにより水和反応を停止した後、粉碎して測定した。スライドガラス上に塗布した試料についてはそのまま装置にセットし、試料表層に X 線を照射した。混練物が硬化し水和反応がある程度進行した後に瓶入り試料から研磨片を作成し、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて生成物の形態観察、組成分析を行った。また一部の試料には示差熱-熱重量測定も行った。</p> <p>各試料においてそれぞれの水和生成物の相対 X 線回折強度より試料中の各水和物の相対量比の変化を見積もった。EPMA による研磨片観察の結果は X 線強度より見積もった相対量比と調和的であった。本研究における特筆すべき結果を以下にまとめる。</p> <p>(1) ほぼすべての試料において、二カルシウムアルミネート水和物 (<math>2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot8\text{H}_2\text{O}</math>) が硬</p>			

化時から晶出し、温度が高いほど結晶化がより促進される。二カルシウムアルミネート水和物は時間の経過とともに消失し、それに伴いストラトリンジャイトの晶出が進みそのピークは増大していく。これは二カルシウムアルミネート水和物がストラトリンジャイトへ転化するという先行研究と調和的な結果である。

- (2) ストラトリンジャイトの結晶化は養生温度に強く影響される。温度が高いほどより促進され、低温では極端に晶出時間が延ばされる。21℃では解膠剤の添加・無添加それぞれの試料において10数日で晶出するのに対し、10℃では解膠剤を添加した試料で149日後、無添加の試料では474日の実験期間中には晶出しなかった。これはアルミナセメントの諸特性が養生温度等の影響を受け易いという従来からの指摘を追認する結果となった。
- (3) EPMAによる薄片試料の観察では、ストラトリンジャイト周辺にシリカフェームの局在が認められた。またストラトリンジャイトの化学分析値は理想値よりSi量比が大きい方向に変動していることが確認できた。この現象は多くの先行研究でも取り上げられている。
- (4) FE-SEMによる観察から、ストラトリンジャイト結晶中に多くの微小シリカフェーム粒子が含有されていることが認められた。EDXによる化学分析では、微小シリカフェーム粒子が認められる部位でSi値が高く、粒子の認められないスムーズな部位ではSi値は理想に近い値であった。
- (5) 短くとも約450日（最長で約1,200日）に及ぶ長期養生実験の後も、解膠剤の添加・無添加に関係なく、晶出したストラトリンジャイト、ギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、加藤柘榴石は安定的に存在している。
- (6) スライドガラス上に塗布した試料のX線回折強度の変化より、試料表層上の変化としては炭酸化の影響が非常に強く表れていることが分かった。どの試料においてもカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) が早期に出現し時間の経過とともに強度を増していく。炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) の多形であるヴァテライト、アラレ石がカルサイトの晶出後に出現しているが、長期的には消失する傾向にある。また瓶に封入して養生した試料でも長期養生後にカルサイトの晶出が認められた。これは毎回の分析の際に瓶から取り出すという作業を行うため、瓶内の試料表面が毎回外気に曝されることによることが原因と思われる。
- (7) 解膠剤の効果としては、先行研究で指摘されているようにNaイオンがストラトリンジャイトの結晶化を促進していると考えられる。また、解膠剤は二カルシウムアルミネート水和物の結晶化も促進し、それが晶出している期間を長く保つ効果も今回のデータより示唆できる。さらに試料の炭酸化も促進していると考えられる。そして今後さらに詳細な検討が必要ではあるが、加藤柘榴石の晶出を遅延させる効果も併せ持つ可能性が示唆される。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

#### 公表論文

- Stratlingite in hydrate of high-alumina cement with silica fume. Shinmei, T., Shibata, Y., Ohkawa, M., Kitagawa, R. and Jige, M. *Journal of the Technical Associations of Refractories, Japan*, 31, 4, 237-241 (2011)
- Crystallization of stratlingite in a high alumina cement – silica fume system with or without deflocculant. Shinmei, T., Ohkawa, M., Borovsky, A., Iiyama, M. and Parr, C. *Journal of the Technical Associations of Refractories, Japan*, 32, 1, 3-11 (2012)
- Effect of CO<sub>2</sub> gas on crystallization of C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> (stratlingite) in a high alumina cement with silica Fume. Shinmei, T., Ohkawa, M., Borovsky, A., Iiyama, M. and Parr, C. *Journal of the Technical Associations of Refractories, Japan*, 32, 3, 188-193 (2012)
- The effect of curing temperature of high alumina cement on the crystallization of stratlingite: In the case of curing temperatures of 10 °C and 60 °C. Shinmei, T., Ohkawa, M., Iiyama, M., Wöhrmeyer, C. and Parr, C. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 110, 92-95 (2015)

#### 参考論文

- ハイアルミナセメント水和物中のストラトリンジャイトの結晶化と温度依存性：養生温度 50°C及び 30°Cの場合. 新名俊夫・大川真紀雄・Christoph Wöhrmeyer・飯山真人・Chris Parr, *耐火物*, 67(10), 503-511 (2015)