

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルカリ刺激剤を使用したスラグコンクリートの特性と水和物の組成
Title(English)	Properties and chemical compositions of hydration products of slag concrete containing alkali activators
著者(和文)	宮原茂禎
Author(English)	Shigeyoshi Miyahara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10760号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,岩波 光保,松下 祥子,武田 博明,坂井 悦郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10760号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	材料工学	専攻	申請学位 (専攻分野):	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	宮原 茂禎		指導教員 (主):	宮内雅浩	教授
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員 (副):		
			Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

論文タイトル: 「アルカリ刺激剤を使用したスラグコンクリートの特性と水和物の組成」

第1章「序論」では、建設業における温室効果ガスの排出削減が求められており、その中でコンクリート工事において、セメント・コンクリートの大部分を産業副産物である高炉スラグ微粉末で置換し、少量のアルカリ刺激剤により反応を活性化することが効果的であることを指摘した。さらに、現行の JIS R 5211 で規定されている70%を超えて、高炉スラグ微粉末を大量に利用するアルカリ刺激スラグセメントコンクリートの既往の研究を整理し、その問題点ならびに本研究の目的を明確にした。

第2章「SEM-EDX を用いたスラグの反応率測定と水和物の組成分析」では、本研究で適用した分析手法について記述した。Scrivener により提案された SEM-EDX によるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の組成分析は、Ca/Si だけでなく、Al, Na などの少量成分の含有量を把握できる手法である。本研究では、本手法を未反応の高炉スラグが多量に残存するセメントへ適用するために、TEM 分析によるデータと比較して、分析値の妥当性について検証した。

第3章「 Na_2CO_3 を刺激剤としたスラグコンクリートの特性と水和物の組成」では、様々なアルカリ刺激剤および結合材の組み合わせの強度発現性について検討し、 Na_2CO_3 と高炉スラグ微粉末の組合せが最も優れていることを明らかにした。 Na_2CO_3 をアルカリ刺激剤としたスラグコンクリート (Na-BFS) は材料製造時に発生する CO_2 排出量を、現在、グリーン購入法などの関係で官庁工事において汎用的に使用されている高炉セメント B 種を用いたコンクリート (BB) の約 25% に削減することができる。また、このコンクリートは低発熱性であり、塩分浸透抵抗性に優れる長所があることを明らかにした。しかし、短所として、硬化過程で大きな自己収縮を生じる、中性化が速い、アブサンデン現象と呼ばれる表面のペーストが脆弱化して剥落する劣化を生じることを示した。硬化ペーストの水和物分析の結果、BB の場合と比較して C-S-H は Ca/Si が著しく低く、さらに多量の Na が C-S-H に取り込まれていることを明らかにした。C-S-H の Ca が不足していることで、中性化による分解に対する抵抗性が低くなり、また、Ca や Na が中性化や降雨により分解・溶出することにより脆弱化し、アブサンデン現象を生じているものと推察した。

第4章「 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と膨張材を刺激剤としたスラグコンクリートの特性と水和物の組成」では、第3章の検討でナトリウム塩をアルカリ刺激剤としたスラグコンクリートには Ca 不足に起因する耐久性の問題があったことを受けて、アルカリ刺激剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と膨張材を併用した新たなセメントを考案し、これを用いたスラグコンクリート (Ca-BFS) の物性や耐久性について検討するとともに、水和物の組成を明らかにした。この Ca-BFS では、Na-BFS で問題となったアブサンデン現象が生じず、自己収縮は BB と同等まで改善され、さらに中性化が Na-BFS と比べて大幅に低減された。ただし、中性化は BB と比較すると速いため、適用構造物やかぶりなどに配慮が必要であることを指摘した。Ca-BFS の CO_2 排出量は BB の約 48% に削減され、低発熱性であり、塩分浸透抵抗性、アルカリシリカ反応抵抗性にも優れる。スラグの反応率や水和物の分析の結果、高炉スラグ微粉末が速やかに反応し、早期に緻密な空隙構造を形成していた。C-S-H の組成は、Ca/Si 比が BB と同等以上であり、これがアブサンデン現象の回避や中性化抵抗性の向上に寄与していると推察した。

第5章「スラグコンクリートの中性化過程における硬化体組織と生成物の解析」では、第3章および第4章に示した C-S-H の組成の相違に着目し、高炉スラグを大量に使用したコンクリートの中性化による分解挙動を水和物の組成変化の観点から検討した。BB, Na-BFS, Ca-BFS のいずれの場合も、最初にスラグ粒子内に生成した内部水和物が分解し、放出された Ca が外部水和物の位置で炭酸カルシウムとして析出し、空隙を充てんすること、このとき、C-S-H 中の Ca の少ない場合には炭酸カルシウムによる空隙の充てんが十分でなく空隙が粗大化することを明らかにした。また、中性化は C-S-H の Ca/Si ではなく Ca/(Si+Al) が小さいほど速くなった。さらに、SEM-EDX をセメント水和物の分解過程の分析に初めて適用し、有効な手法となる可能性を示した。

第6章「 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と膨張材を刺激剤としたスラグコンクリートの実用化検討」では、構造物の施工において必要となる、通常のレディーミクストコンクリート工場での製造、ポンプによる打込み、締固め、養生などの一連の過程における、標準的な方法を確立した。施工試験を通して、Ca-BFS コンクリートは製造や施工において特殊な設備や方法は必要なく、汎用コンクリートと同様に施工できることを実証し、さらに、施工したコンクリートは十分な品質となっていることを完成後の非破壊調査により確認した。

第7章「総括」では、高炉スラグ微粉末を大量に使用した場合のアルカリ刺激剤による水和物組成とコンクリートの耐久性に及ぼす影響に関する本論文を総括した。

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	材料工学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	宮原茂禎		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	宮内雅浩	教授
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis entitled “Properties and chemical compositions of hydration products of slag concrete containing alkali activators” consists of 7 chapters.

Chapter 1 “Introduction” describes the effectiveness of the utilization of a large amount of blast furnace slag with a small amount of an alkali activator, as a replacement of traditional cement/concrete, to meet the requirement for reduction in greenhouse gasses emitted from the construction sector. Previous studies on alkali-activated slag cement were sorted out to clarify their issues and goals of this research.

Chapter 2 “Hydration rate of slag and chemical composition of hydration products by SEM-EDX” describes the analytical methods used in this research. The SEM-EDX method developed by Scrivener et al. enables researchers to quantify not only the Ca/Si ratio but also the content of minor elements such as Al and Na in C-S-H. In this research, the compositions obtained by SEM-EDX were compared with that by TEM-EDX to evaluate the adequacy of this method in order to apply this method to an analysis of a cement paste in which a large amount of anhydrous slag was remained. Moreover, SEM-EDX is proved to be useful method when applied to an assessment of decomposition process due to a degradation of cement paste.

Chapter 3 “Properties and chemical compositions of hydration products of slag concrete activated by Na_2CO_3 ” provides the results of exploration into the strength development with various combinations of an alkali activator and a mineral admixture and shows that the combination of blast furnace slag and Na_2CO_3 is the optimum. Na_2CO_3 -activated slag concrete is capable of reducing CO_2 emissions to 25% of concrete made using Type B blast furnace slag cement, which is widely used in public works under the Green Purchasing Law. This concrete also shows superior performances of low heat generation and low chloride ion permeability. However, this concrete is found to have some disadvantages such as large autogenous shrinkage during hardening, fast carbonation, and surface degradation referred to as the “Absanden phenomenon,” in which surface paste is weakened and chipped away. As a result of hydration product analysis, it was elucidated that Ca/Si of C-S-H in a Na_2CO_3 -activated slag paste is much lower than that of Type B blast furnace slag cement and that a large amount of Na is incorporated in C-S-H. It is therefore inferred that the lack of Ca in C-S-H leads to the fast decomposition of C-S-H by carbonation and to the Absanden phenomenon caused by decomposition and leaching of Ca and Na due to carbonation and/or rainfall.

Chapter 4 “Properties and chemical compositions of hydration products of slag concrete activated by expansive additive and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ” discusses a novel cement in which an expansive additive and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are used together as an activator to overcome the durability problems that arose with the Na activator. The physical properties, durability and chemical composition of hydration products were investigated. This concrete did not suffer from the Absanden phenomenon, with autogenous shrinkage being improved to a level equivalent to that of concrete made using Type B blast furnace slag cement. Its carbonation rate was also significantly improved when compared with Na_2CO_3 -activated slag concrete. However, since the carbonation rate was still faster than the concrete made using Type B blast furnace slag cement, consideration is needed for the structure type and cover thickness. This concrete is capable of reducing CO_2 emissions to 48% of concrete made using Type B blast furnace slag cement and demonstrates superior performances of low heat generation, low chloride ion permeability and resistance to alkali silica reaction. The results of hydration analysis of paste samples revealed that slag reacted quickly at an early stage of hydration to form fine pore structures and that Ca/Si of C-S-H was equal to or higher than that of Type B blast furnace slag cement. These characteristics are considered to contribute to the avoidance of the Absanden phenomenon and improvement of carbonation resistance.

Chapter 5 “Analysis of microstructure and reaction products of slag concrete in the process of carbonation” investigates the decomposition behavior of the hydration products of slag concrete due to carbonation, focusing on the difference of C-S-H compositions among mixtures as described in chapters 3 and 4. As a result, it was revealed that the decomposition process is the same in all mixtures of Type B blast furnace slag cement, the Na_2CO_3 -slag system and the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -expansive additive-slag system. First, the inner product C-S-H, i.e., C-S-H formed inside the original slag grains, decomposes and releases Ca. Subsequently, the released Ca forms CaCO_3 and precipitates to fill the pore space at the outer products region. Here, in the case of a mixture with low-Ca C-S-H, the pore structure becomes coarser, as only a small amount of CaCO_3 precipitates. Moreover, the authors demonstrate that the carbonation rate increases as the Ca/(Si+Al) ratio, not the Ca/Si ratio, of C-S-H decreases, since Al decomposes to form aluminosilicate gel in the same manner as Si during carbonation.

Chapter 6 “Practical study of slag concrete activated by expansive additive and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ” establishes a standard construction procedure for each step, such as production of concrete at a ready-mixed concrete plant, placing by a pump, compacting and curing. Through trial construction, it was demonstrated that this slag concrete can be used in the same way as traditional concrete without special equipment or methods. The quality of concrete after completion of work was confirmed to be sufficient by nondestructive testing.

Chapter 7 “Conclusions” provides a summary of the thesis and its main conclusions.