別記様式第 10 号（第８関係）

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏　　名	鈴木　一帆
学　　位	博士（工学）
学位記番号	新大院博（工）第 545 号
学位授与の日付	令和５年３月 23 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当
博士論文名	低炭素・低資源・低エネルギーを実現する再生可能な水硬性材料の開発とその評価 Development and Evaluation of Recyclable Hydraulic Materials for Low-Carbon, Low-Resource, and Low-Energy Applications
論文審査委員	主査　教授・佐伯　竜彦 副査　教授・阿部　和久 副査　教授・紅露　一寛 副査　准教授・斎藤　豪

博士論文の要旨

本論文は，セメント産業における持続可能な社会形成に対応するための新たな材料設計として焼成することによって繰り返し何度でも再生可能な水硬性材料の開発を目的とするものである．

再生可能な水硬性材料の設計に関する主な検討内容は，①高活性 Ca_2SiO_4 を水和して得られる C-S-H の再活性化性状ならびに再水和性状の検討，②再生可能な水硬性材料中の主成分となる Ca/Si 比 2.0 の非晶質 C-S-H の構造評価，③および実構造物中で C-S-H が受ける変質因子の影響に関する評価，④再生可能な水硬性材料の圧縮強度特性および CO_2 排出単位の評価により，設計の実現可能性および性能に関して明らかにすることである．

まず初めに，前駆体の合成から焼成，水和を第一サイクルとして，水和により生成した C-S-H を再び焼成し，再水和させる工程を第二サイクル（再生パート）として扱い，第一および第二サイクルにおける Ca_2SiO_4 の生成量ならびに結晶子サイズ，比表面積を水和活性に関する指標として評価した．その結果，高活性 Ca_2SiO_4 を水和させて得た C-S-H を焼成した際には再び Ca_2SiO_4 が生成することを確認した．この時，Ca_2SiO_4 の定量値および結晶子サイズは第一，第二サイクルで同等であることから，高活性 Ca_2SiO_4 を主成分とする再生可能な水硬性材料は使用後の材料を加熱処理することで再び使用可能な状態になることを明らかにした．

再生可能な水硬性材料の供用中では，Ca/Si 比 2.0 程度の C-S-H が多く生成する．Ca/Si 比 2.0 程度の C-S-H は，これまで合成が困難であったことからその構造に関する報告例が少ないことから，XRD，FT-IR，水蒸気吸着および等量微分吸着熱によってその構造評価を行った．その結果，Ca/Si 比 2.0 の低結晶 C-S-H は，dimer 構造を基本とするシリケートアニオン構造であり，1.1 nm トバモライトや低 Ca/Si 比の C-S-H と比較して最も構造シートが短く，かつシート自体はシリカの結合角が大きいことから最も湾曲した構造であることを定性的に明らかにした．また，水蒸気吸着および等量微分吸着熱から，電荷バランスを多くのカルシウム水和イオンでバランスしている Ca/Si 比 2.0 の C-S-H では，乾燥によって層間構造の不可逆的な構造変化を引き起こすが，凝集体構造に関してはこれまでに検討が行われてきた低 Ca/Si 比の C-S-H と同様である可能性が示された．

続いて，再生可能な水硬性材料の要となる Ca/Si 比 2.0 の低結晶質 C-S-H の変質ならびに変質による再生サイクルへの影響について検討を行った．Ca/Si 比 2.0 の低結晶質 C-S-H を変化させる要因として CO2 による炭酸化と Al による構造への置換の二つを対象として，

前者では CO2 濃度 3 %，20 ℃・60 % RH の条件下で促進炭酸化を施し，後者では高活性 Ca2SiO4 の水和時に γ-alumina もしくは C_3A を添加することで，それぞれの検討における C-S-H の構造変化ならびに再生サイクルへの影響について調査した．その結果，Ca/Si 比 2.0 の低結晶質 C-S-H は炭酸化によってシリカゲルおよび炭酸カルシウムへ分解した際にも，それらは微細な混合相となることから，800 ℃という低温の熱処理を施すことによって焼結反応を生じ，再び高い水和活性を有する Ca_2SiO_4 が得られることを明らかにした．また，Ca/Si 比 2.0 の低結晶質 C-S-H は Al を取り込むことにより C-A-S-H を形成するため，Al を加味した組成比率（Ca/(Si+Al)）は Ca_2SiO_4 の比率を下回るものの，再び焼成を行った際には Ca_2SiO_4 結晶中に Al は固溶する形で取り込まれることによって，β-C_2S よりも水和活性の高い α'-C_2S の生成が優位となることが示された．上記の検討においては，Ca_2SiO_4 再生率が 100 %程度であることから，Ca/Si 比 2.0 の低結晶質 C-S-H は構造の変化を伴っても焼成を行うことにより Ca_2SiO_4 として再生可能であることを明らかにした．

最後に，再生可能な水硬性材料について機械的特性の面から評価を行った．機械的特性については圧縮強度を評価指標として，供試体は水粉体比 0.5 で練り混ぜ後に加圧成型することにより作製した．その結果，加圧荷重を 2 MPa とした成型体では，材齢 28 日までで有意な強度発現が見られなかったものの，20 MPa で成型した成型体では材齢 28 日で普通ポルトランドセメントを用いて作製したペースト供試体の強度を上回ることを明らかにした．また，この試料を焼成した後に再び同条件で水和・成型した成型体については，一度目の強度と一致する圧縮強度となることを示し，再生可能な水硬性材料においては機械的特性の面でも再生可能であることを明らかにした．そして，再生可能な水硬性材料における CO_2 削減効果については，通常のセメント製造とは異なり 800 ℃焼成で再生が可能であるため，材料 1 トンあたりの CO_2 排出量は 270 kg となる．従って，通常のセメント製造の 36 %程度の CO_2 排出量で何度でも再生可能であることが示された．

審査結果の要旨

「低炭素・低資源・低エネルギーを実現する再生可能な水硬性材料の開発とその評価」と題する研究についての審査要旨は以下のとおりである。本論文は、①高活性 Ca_2SiO_4 を水和して得られる C-S-H の再活性化性状ならびに再水和性状の検討，②再生可能な水硬性材料中の主成分となる Ca/Si 比 2.0 の非晶質 C-S-H の構造評価，③および実構造物中で C-S-H が受ける変質因子の影響に関する評価,④再生可能な水硬性材料の圧縮強度特性およびCO_2 排出単位の評価により，設計の実現可能性および性能に関して明らかにすることを目的としている。その結果、前駆体の合成から焼成，水和を第一サイクルとして，水和により生成した C-S-H を再び焼成し，再水和させる工程を第二サイクル（再生パート）として扱い，第一および第二サイクルにおける Ca_2SiO_4 の生成量ならびに結晶子サイズ, 比表面積を水和活性に関する指標として評価した．その結果，高活性 Ca_2SiO_4 を水和させて得た C-S-H を焼成した際には再び Ca_2SiO_4 が生成することを確認した．この時，Ca_2SiO_4 の定量値および結晶子サイズは第一，第二サイクルで同等であることから，高活性 Ca_2SiO_4 を主成分とする再生可能な水硬性材料は使用後の材料を加熱処理することで再び使用可能な状態になることを明らかにしている．また，Ca/Si 比 2.0 の低結晶 C-S-H は，dimer 構造を基本とするシリケートアニオン構造であり，1.1 nm トバモライトや低 Ca/Si 比の C-S-H と比較して最も構造シートが短く，かつシート自体はシリカの結合角が大きいことから最も湾曲した構造であることを定性的に明らかにし，水蒸気吸着および等量微分吸着熱から，電荷バランスを多くのカルシウム水和イオンでバランスしている Ca/Si 比 2.0 の C-S-H では，乾燥によって層間構造の不可逆的な構造変化を引き起こすが，凝集体構造に関してはこれまでに検討が行われてきた低 Ca/Si 比の C-S-H と同様である可能性が示されている。

以上のことから、本論文は、低炭素・低資源・低エネルギーを実現する再生可能な水硬性材料を合成し、かつその評価を様々な分析方法を用いて行っており、新たな知見を示すことができたことから、工学的・学術的な意義が大きいと考えられる。よって，本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると認定した。