

	クロカワ ダイスケ
氏 名	黒川 大亮
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1006号
学位授与の日付	平成27年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	廃棄物由来のアルミナ成分を利用したビーライト-メリライト系セメントクリンカーの材料設計と開発 (Materials design and development of belite-melilite cement clinkers utilizing alumina components derived from waste materials)
論文審査委員	主査 教授 福田 功一郎 教授 石澤 伸夫 准教授 浅香 透

論文内容の要旨

国内のセメント産業は、廃棄物・副生成物などのリサイクル資源をセメント原料として積極的に活用しており、今後の成熟した社会においては、これらリサイクル資源の使用比率の更なる増加が望まれている。本論文は、従来のセメントクリンカーと比較して、リサイクル資源使用比率の極めて高いビーライト-メリライト系セメントクリンカーに関して、その開発・製造指針を明確化するための研究成果をまとめたものであり、以下に示す全6章から構成される。

第1章は序論であり、国内のセメント産業における廃棄物・副生成物の活用状況を概説すると共に、本論文の研究背景及び目的について述べている。

第2章では、ビーライト-メリライト系セメントクリンカーの品質設計について議論を行った。実際の製造プラントでサンプリングされた、多様な化学組成のビーライト-メリライト系セメントクリンカー及びその周辺領域のクリンカーを対象にしてキャラクター化を行い、ビーライト-メリライト系セメントを普通ポルトランドセメントの代替品として使用するための品質評価を実施した。化学組成が CaO/SiO_2 重量比で 1.7 から 1.9 の範囲のクリンカーでは、概ねビーライトとメリライトのみから構成されることから、このクリンカーを 30%程度まで普通ポルトランドセメントに混合しても、混合前の普通ポル

トランドセメントと同等の品質が得られることを確認した。その結果、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーを商業製造する場合に、目標値として管理すべき組成範囲を明確化することができた。

第3章では、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関し、相平衡の観点から検討した。まず、五酸化二磷を微量含む $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 系と $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{SiO}_7$ 系の擬二成分系の相平衡関係を解明した。液相の生成温度を比較したところ、後者では 1390°C であり、その温度は前者よりも約 150°C 低かった。液相の生成温度が低下することによって、後者ではビーライトとメリライト、液相の三相が共存する領域が生成した。製造プラントでサンプリングしたビーライトーメリライト系セメントクリンカー中に観察されるメリライト斑晶は、この三相共存領域で生成すると考えられる。

第4章ではビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にしばしば観察される α' 相ビーライトの特徴的な晶癖に関する調査を行った。 α' 相の安定温度領域で成長したビーライト単結晶について、結晶学的な方位と外形の関係を求めたところ、結晶面 $\{111\}$ と $\{011\}$ 、 $\{021\}$ が良好に発達していた。このうち結晶面 $\{011\}$ と $\{021\}$ は、 $[100]$ 方向に平行な晶帯を形成しており、さらにこの晶帯軸は結晶の伸長方向と平行である。極めて類似した晶癖を有するビーライト結晶はビーライトーメリライト系セメントクリンカー中にも観察される。この特徴的な結晶形態は、ビーライト結晶が α' 相の安定温度領域で融液から生成したことを示している。

第5章ではビーライトーメリライト系セメントクリンカーの副生成物として生成し、共存することでクリンカーの品質に強く影響する $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ (イーリマイト) に関し、相転移挙動と高温相の結晶構造を解明した。その結果、 1073 K における高温相の空間群は $I-43m$ ($Z = 2$) であり、格子定数は $a = 0.92426(2)\text{ nm}$ 、 $V = 0.78955(2)\text{ nm}^3$ であった。リートベルト法を用いて精密化した結晶構造モデルには、 SO_4 四面体の向きに不規則性が認められた。最大エントロピー法に基づくパターンフィッティングを用いて、この結晶構造モデルの妥当性を検証・確認した。X線回折法の相補的な解析手法としての高温ラマン分光法により、 SO_4 四面体の動的な再配列は起こらないことが示された。

第6章は総括であり、解明した結果をまとめると共に、本論文により得られた成果の長期的な波及効果に関して考察している。すなわち、本研究で得られた知見はビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質設計に留まらず、鉍化剤を利用したポルトランドセメントクリンカーやイーリマイト系クリンカーなどの省エネ型セメントクリンカーにも適用できることを示した。

論文審査結果の要旨

本論文は、従来のセメントクリンカーでは全く利用されていなかったメリライト（ゲーレナイト $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ とオケルマナイト $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ を両端成分とする連続固溶体）を、セメント構成鉱物として積極的に利用することを目的とし、新しいセメントクリンカーとしてのビーライトーメリライト系セメントクリンカーに関して多様な観点から考察したものである。

国内のセメント製造技術は、省エネルギー化及びリサイクル原料の再資源化において世界的に高いレベルにある。一方、社会基盤の成熟に伴って近い将来はセメントの需要が低下する見通しである。そのため、国内のセメント産業は、既存の汎用型セメントにとらわれない革新的なセメントの製造技術を創出することで、持続的な発展を目指している。そこで、廃棄物・副生成物などのリサイクル資源に由来するアルミナ成分を有効に活用できるビーライトーメリライト系セメントクリンカーに着目した。このセメントの試験的な製造プラントでサンプリングされた多様な化学・鉱物組成のクリンカーについて、その構成鉱物の結晶構造解析や化学組成の分析結果を基にして、普通ポルトランドセメントの代替品として使用するための品質評価を実施している。メリライトは連続固溶体であるため、クリンカーの平均化学組成の変動に対応して、その化学組成が柔軟に適應することを示した。すなわち、多様なリサイクル原料中のアルミナ成分は、メリライト固溶体の構成成分として固定化される。この長を最大限に利用することで、安定した鉱物組成のビーライトーメリライト系セメントクリンカーが製造可能であることを結晶化学的な見地から実証した。

続いて、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの化学組成領域における相平衡関係を、等温加熱実験によって解明している。先ず Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 系と Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{SiO}_7$ 系の擬二成分系相平衡図を作成し、この相平衡関係に基づいて、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの生成過程と微細組織の形成機構を鉱物学的に考察した。この成果によって、クリンカー焼成工程における最適な熱処理条件などの材料設計指針が明確に示されたことから、学術的な価値に加えて工業的にも極めて高い利用価値が認められる。

さらには、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーの品質を左右する重要な構成鉱物である α' - Ca_2SiO_4 （ビーライト）と $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ （イーリマイト）に対して、結晶学的な解析を行っている。前者は回折法と顕微鏡法を併用して晶癖を解明すると共に、クリンカー中で特徴的に観察されるビーライトの微細組織との関係を論じている。後者では高温下でのX線回折法と顕微ラマン分光法を用いて、詳細な三次元電子密度分布と結晶構造を決定している。結晶構造の決定には最新の粉末回折手法を用いており、イーリマイトにおける原子配列の不規則性を初めて明らかにした。これらの解析結果は、ビーライトーメリライト系セメントクリンカーのみならず、アウインービーライト系セメントクリンカーなどの省エネ型セメントクリンカーにも共通する知見として、今後活用されるものと期待される。

以上、本論文は廃棄物由来のアルミナ成分を原料として大量に処理できる革新的なビーライトーメリライト系セメントクリンカーについて、その材料設計指針を解明するなど重要な知見を得ており、学術的に高い価値を有している。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値があるものと認められる。