

## 別紙 4

報告番 -	※ -	第
----------	--------	---

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Water behavior during hydration and drying in hardened cement paste evaluated by  $^1\text{H}$  NMR relaxometry

( $^1\text{H}$  NMR relaxometryを用いた水和時と乾燥時のセメント硬化体中の水の挙動)

氏 名 栗原 諒

## 論 文 内 容 の 要 旨

セメント硬化体は、未反応セメント・水和生成物の固相と  $\text{nm} - \mu\text{m}$  スケールの空隙から構成される多孔体である。封緘状態では、水和による自由水の消費によって  $\mu\text{m}$  スケールの Capillary 空隙が空になり、化学収縮によってさらに空隙が形成される。 $\text{nm}$  スケールでは、水和反応による水和生成物の析出、とりわけカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の析出によって、Interlayer スペースや Gel 空隙と言われる空隙が増加する。C-S-H は微結晶であり、特に広く使われる X 線回折において非晶質であることから、C-S-H のナノスケールの構造モデルや乾燥時の変質については過去半世紀以上に渡る世界的な研究にも関わらず依然として完全な理解には至っていない。

また、乾燥過程におけるセメント硬化体からの水分逸散によって、C-S-H の凝集構造の変質が起き、その後の再吸湿においても非回復な変質が処女乾燥時に伴うことが知られている。この C-S-H の空隙構造の変化は、セメント硬化体の体積変化や物性変化を引き起こす。さらに、コンクリートの乾燥収縮は RC 構造物の構造性能を低下させ、乾燥時のセメント硬化体の物性変化や乾燥収縮がコンクリートやモルタルの乾燥時の圧縮強度の変化における主要因となることが報告されている。したがって、セメント硬化体および C-S-H の乾燥時における空隙構造の変化に関する基礎的な知見は、乾燥におけるコンクリートの物性変化の把握、および長期に渡ってコンクリート構造物の構造性能評価を行う上で必要不可欠である。

さらに、水和過程におけるセメント硬化体または C-S-H の空隙構造の発達は、その後の供用時における乾燥による微細構造の変質程度に潜在的な影響を与える。したがって、本論文では、水和時における C-S-H の空隙構造の発達、および乾燥時における変質に対する理解をより深めることを目的とし、セメント硬化体中に存在する水を対象とし、非破壊で自由水・結合水の区分、水が存在する空隙を分類できる、 $^1\text{H}$  NMR relaxometry を用いて実験を行った。

水和過程では、第一に、セメントペースト中の C-S-H のうち、窒素吸着により分類される、より空隙量の多い低密度 C-S-H と呼ばれる領域の析出割合について、コンクリート構造物に用いられる複数のセメントを用いて、その鉱物組成や、セメントの粒径による影響について検証を行った。また、 $^1\text{H}$  NMR relaxometry を用いて水和過程について経時的に観測し、セメントペーストの空隙構造の発達を比表面積の観点から評価し、水蒸気・窒素吸着測定より評価される BET 比表面積との相互比較を行った。

最後に、処女乾燥過程において  $^1\text{H}$  NMR relaxometry によって脱水に伴う空隙構造の変化について経時測定を行った。

本論文によって、C-S-H の空隙構造の水和反応による発達、乾燥による変質に対する基礎的な知見が深まると考えられる。

#### (1) 水和時の窒素吸着による低密度/高密度 C-S-H の分類

水和過程で測定された窒素比表面積に基づいて、セメントペースト中の C-S-H を異なる密度を持つ 2 種類への分類を行った。異なるセメント粒子の細かさ(ブレン値)を持つ普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比 0.55 の場合、使用するセメントのブレン値は窒素比表面積に影響を与え、セメント粒子の平均粒径が細かい程、窒素比表面積は大きくなり、結果、低密度 C-S-H の割合が大きくなることが確認された。水セメント比 0.40 の場合、水和率 0.7 以上で低密度 C-S-H の割合は減少傾向にあり、使用したホワイトポルトランドセメント・早強ポルトランドセメント・低熱ポルトランドセメントの異なるセメントの鉱物組成による影響はあまり見られなかった。一方、水セメント比 0.55 の場合、特に水和率 0.8 以上において、普通ポルトランドセメントと比べ、早強ポルトランドセメント・低熱ポルトランドセメントを用いた場合の低密度 C-S-H の割合が大きく異なる結果となった。したがって、特に 0.55 など高い水セメント比の場合において、低密度 C-S-H の割合は、使用するセメントのブレン値、および鉱物組成によって、水和が進んだ段階で顕著に異なってくることが示された。

#### (2) $^1\text{H}$ NMR relaxometry と吸着測定による水和時の比表面積

封緘養生での水和過程におけるセメントペーストの空隙構造の発達について、吸着試験による BET 比表面積と  $^1\text{H}$  NMR relaxometry による fast exchange model に基づく比表面積に関して比較を行った。 $^1\text{H}$  NMR から算出した Interlayer スペース, Gel 空隙, Interhydrate 空隙を合わせた比表面積は、水蒸気比表面積に対して 2.0 – 2.5 倍の比で対応していることが初めて確認された。両者の差は Interlayer 水を検出する  $^1\text{H}$  NMR に対して、水蒸気比表面積では、隣り合う C-S-H レイヤー間の表面積が含まれていないことで説明できる。両者の比はホワイトポルトランドセメント・早強ポルトランドセメントの場合、約 2 倍であり、エーライトと比べ C-S-H の局所的な積層数 3 の割合が多くなると考えられるビーライトの多い低熱ポルトランドセメントでは、約 2.5 倍であった。

ホワイトセメント・早強セメントを使用した場合、 $^1\text{H}$  NMR から算出した Gel 空隙の比表

面積は、窒素比表面積に対して 1.0 – 1.5 倍の比で対応していることが明らかとなった。特に、水和過程で  $^1\text{H NMR relaxometry}$  において、Gel の緻密化と言われる Interhydrate 水の枯渇、Gel 水量の減少とそれに伴う Interlayer 水の増加が確認された場合、Gel 空隙の比表面積と窒素比表面積はほぼ一致することが確認された。5 年以上水中養生を行った試験体でも同様の結果が確認され、窒素吸着によってセメントペースト中の 70 – 100% の Gel 比表面積を定量的に評価できることが示された。

(3)  $^1\text{H NMR relaxometry}$  を用いた処女乾燥時の空隙構造の変化

ホワイトポルトランドセメントを用いて処女乾燥時の空隙構造の変化を  $^1\text{H NMR relaxometry}$  によって経時観察を行った。乾燥下、大きな空隙から脱水が起こり、乾燥初期において、Capillary 水、Interhydrate 水、Gel 水の減少に伴って、Interlayer 水の増加が確認された。Interlayer 水量が最大となった後、試験体の質量変化は顕著ではなかった。既往の C-S-H のナノスケールでの構造モデルを基に、処女乾燥時の空隙構造変化は、Gel 空隙と Interlayer スペースによって共有される可動な C-S-H レイヤーの存在によって説明でき、乾燥時 C-S-H レイヤー同士の距離が容易に変化することで、Gel 空隙から Interlayer 空隙への相互の変化することが明らかとなった。さらに、Interlayer スペースに存在する水の  $T_2$  緩和時間の変化より、11%RH、40%RH での乾燥に伴って、C-S-H の層間距離の変化が起こることが確認された。

本論文において、水和時および処女乾燥時におけるセメント硬化体中の水の挙動に関する実験を行った。第一に、水和過程時、前処理として短時間の乾燥が不可欠な吸着測定と非破壊でその場測定を行う  $^1\text{H NMR relaxometry}$  の異なる両手法の間で、比表面積の観点から測定される空隙構造の比較を行った。水蒸気比表面積と  $^1\text{H NMR}$  によるセメントペースト中の総空隙の比表面積、窒素比表面積と Gel 空隙の比表面積の間にそれぞれ一定の関係性が明らかとなり、低密度 C-S-H を測定すると考えられている窒素吸着が主に Gel 空隙の比表面積を測定していることが示された。続いて、処女乾燥時の  $^1\text{H NMR relaxometry}$  によるセメントペーストの空隙構造変化を経時的に観測し、乾燥初期における脱水による Gel 空隙から Interlayer スペースへの変化から、C-S-H シートの動的な挙動、80%RH 以下の乾燥において、C-S-H の層間距離が変化することが明らかとなった。