別紙1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号 ※ 第 号

氏 名 栗原 諒

論文題目 Water behavior during hydration and drying in hardened cement paste evaluated by ¹H NMR relaxometry

(¹H 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)

論文審查担当者

主 查 名古屋大学大学院環境学研究科 丸山 一平 教 授

副 查 名古屋大学大学院環境学研究科 荒木 慶一 教 授

副 查 名古屋大学大学院環境学研究科 日比野 陽 准教授

別紙1-2

論文審査の結果の要旨

鉄筋コンクリート建築物の長期供用を目的とした場合にコンクリートの物性変化予測が重要であるが、ポルトランドセメントの主たる水和生成物である珪酸カルシウム水和物(以下、C-S-H)はその構造ならびに水との相互作用メカニズムは明らかになっていない。本論文は、セメントの水和過程および乾燥過程について、プロトン核磁気緩和測定と吸着測定を用いて C-S-H の表面や空隙構造について明らかにしようとしたものである。

本論文は、8章で構成されている。1章で研究の背景、目的を記述しており、2章におい て C-S-H は X 線や中性子に対してアモルファスとして振る舞うことを示すとともに、分析 の前処理による乾燥によって C-S-H そのものが変化してしまうために 100 年以上も未解明 な物質であることを示した。3章では、近年セメント化学分野で応用されるようになった プロトン核磁気緩和測定 (以下、NMR 測定) の原理と最新の事例について示し、In-situ で 水に着目した分析が可能であることを示した。4章から6章までにおいて水和過程中の異 なる粒度、鉱物組成を有するセメントを対象に、材齢1年までの異なる材齢において NMR 測定と水蒸気および窒素吸着等温線を取得した。セメントの粒子外側に析出する低密度な C-S-H は、使用するセメントの粒度分布および鉱物組成によって、水和が進んだ段階で顕 著に差異が大きくなることを発見し、この結果によって硬化セメントペーストの収縮の違 いが説明できる可能性があることを示した。また、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では、吸着試験による BET 比表面積と NMR 測定による fast exchange model に基づく比表面積の比較を行い、NMR 測定から算出した C-S-H の層間空 隙、ゲル空隙、および凝集構造間の空隙を合算した比表面積は,水蒸気吸着 BET 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明らかになった。両者の差異は、NMR 測 定では、C-S-H の層間水が検出されるのに対して、水蒸気吸着 BET 比表面積では、前処理 によって C-S-H が 2 、 3 層積層し、かつ層間が脱水によって潰れることで層間の表面積が 含まれていないと考えることで説明ができる。 一方、NMR 測定によるゲル空隙の比表面積 は窒素 BET 比表面積と概ね対応することが明らかになった。これまで、前処理状態によっ て空隙構造が変化する C-S-H については、吸着試験データの解釈が明確でなかった点につ いて理解が進んだ。7章では、異なる湿度条件下における乾燥中のセメントペーストにつ いて NMR 測定を行い、ゲル空隙は乾燥とともに小さくなり、C-S-H の層間と同程度まで 小さくなること、また、継続的な乾燥によって C-S-H の層間自体も小さくなることを Spin-Spin 緩和時間の脱水による変化と水蒸気吸着試験から明らかにした。

以上のように、本論文は、コンクリートの物性変化の基礎となる珪酸カルシウム水和物に着目し、水和反応過程と乾燥過程においてプロトン核磁気緩和測定と吸着測定を行い、吸着試験の位置づけと、水和時と乾燥時の動的な空隙構造変化を明らかにした。これらは構造物中の材料物性予測に必要不可欠な知見を提供しており、学術上、工業上寄与することが大きい。よって、本論文の提出者、栗原諒君は博士(工学)の学位を授与される資格があるものと判定した。