セメントの水和反応のモニタリング用磁気共鳴スキャナの開発

産業技術総合研究所　　正会員　中島 善人

１．はじめに

打設したコンクリートの強度発現のカギを握るのは、セメント鉱物の水和反応の進行度である。コンクリート養生過程で、水和反応の進行を原位置で非破壊モニタリングできれば、コンクリート強度に関する施工管理に貢献できるであろう。この意図から、我々は、磁気共鳴(NMR)を利用した非破壊モニタリング装置（磁気共鳴表面スキャナ）のプロトタイプを完成させた。その性能を確認するため、セメントペーストの初期の水和反応のモニタリング室内実験を行ったので[1]、ここにレポートする。

２．磁気共鳴表面スキャナの室内実験

開発したプロトタイプは、ポータブルなプロトン磁気共鳴装置である。センサー部分（磁石と高周波コイル）の写真を図 1 に示す。この装置の最大の特徴は、磁石が特異な形状をしており、どのような巨大な物体でも原位置でその表面を非破壊スキャンできる点である。また、希土類永久磁石をもちいた低磁場型なので、活発な熱運動をしている自由水分子のみを計測対象としている。「セメント鉱物の水和反応が進行すると自由水が消費されるので、磁気共鳴シグナルの強度低下として水和反応をモニタリングできる」というのが原理である。

水セメント比を 36，41，51，61wt%に調整した白色ポルトランドセメントペースト試料（骨材なし）を 4 つのプラスチック容器に入れ、水が蒸散しないように密閉して、図 1 の高周波コイルに載せた。この状態で、センサーから約 1cm 以内のセメントペーストの部分が計測対象領域になる（図 2）。

セメントを水で練り込んだ直後からモニタリングを開始し、その養生の初期過程を、プロトン横緩和波形の変化として計測した。横緩和の計測シーケンスは PAPS-CPMG 法で、共鳴周波数は 4.1MHz、パルス繰り返し間隔は 3 秒、信号積算回数は 32 回（したがって 1 試料の計測所要時間は 3x32=96 秒）、エコー間隔は 300 マイクロ秒、高周波パルス幅は 60 マイクロ秒である。

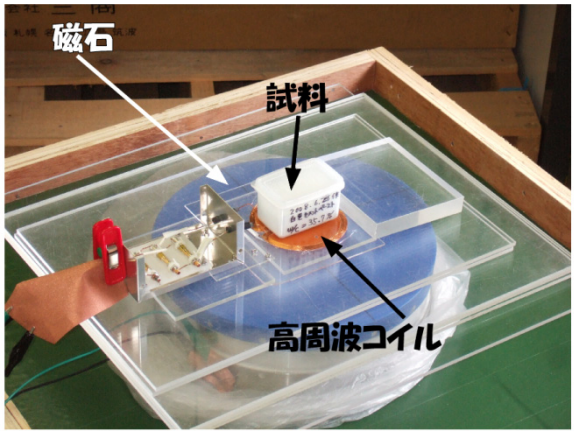

図 1　練り込んだセメントペースト試料を高周波コイルに置いて計測中の風景．青い磁石カバーの直径は約 30cm．

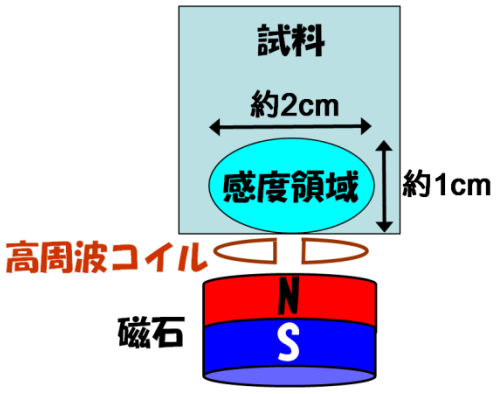

図 2　図 1 の模式図．「感度領域」にある自由水を計測する．

キーワード： 水和反応、セメント、コンクリート養生、非破壊計測、磁気共鳴、水、NMR
連絡先：〒305-8567　茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 7　産業技術総合研究所　地圏資源環境研究部門
URL：http://staff.aist.go.jp/nakashima.yoshito/myhome.htm

緩和波形の例を図 3 に示す。指数関数的なプロトンシグナルの減衰が認められるが、注目すべきはゼロ時刻に外挿した値（振幅）が時間とともに低下している点である。これは、水和反応の進行に伴う自由水の消費を意味する（水和反応の生成物はシラノール基、アルミノール基、束縛水を含むが、それらの水素原子は緩和時間が短すぎて今回の装置では検出できない）。また、指数関数的減衰の時定数（横緩和時間）は、空隙サイズに比例するので重要な量であるが、図 3 では単一の減衰成分を仮定して最小二乗 fit した。図 3 の縦軸は、標準試料で校正すれば、感度領域の自由水の体積含水率に換算できる。それを実施して、図 3 を横緩和時間と体積含水率の平面にプロットしたのが図 4 である。赤い矢印のガイドラインが示すとおり、時間経過とともに水和反応が進行して自由水が消費され、かつ、エトリンガイトなどの固体鉱物の生成によって空隙サイズが低下し、それが横緩和時間の低下を引き起こしたことが確認できる。他の水セメント比の試料についても、同様の傾向を確認できている[1]。このように、ラボ実験でセメントの初期水和反応過程のモニタリングに成功した。

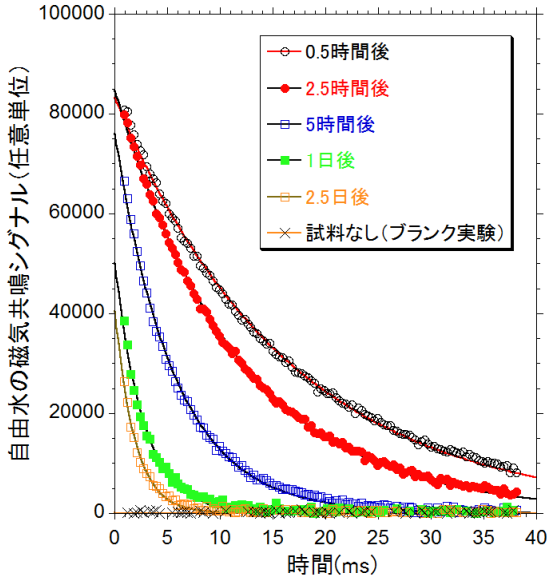

図 3　水セメント比 41wt%のセメントペーストの硬化過程のプロトン横緩和波形データ．

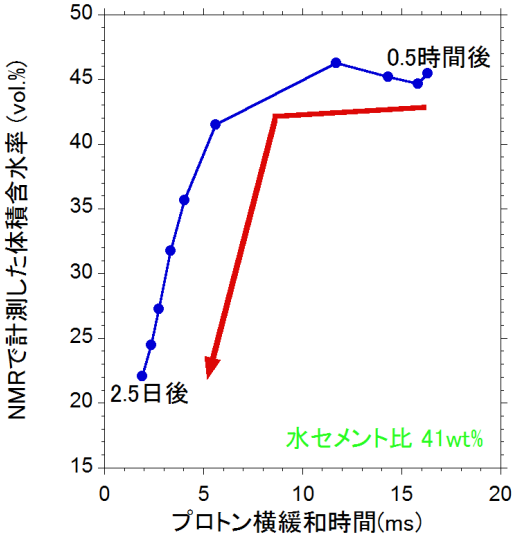

図 4　図 3 のデータを横緩和時間と体積含水率の平面に再プロットしたもの。赤矢印は、時間変化の軌跡のガイドライン．

3．おわりに

プロトタイプの NMR スキャナが、セメントの初期の水和反応のモニタリングに使えることを室内実験で確認できた。今回のデータは探査深度が約 1cm の計測システムによるものであるが、最近、システムの探査深度を 3cm に増大できた[2-3]。実用化を目指して、現在さらに深い探査深度を達成すべく磁気回路を設計中である。

参考文献

[1] 中島善人，宇津澤 慎（2008）核磁気共鳴表面スキャナーの農業土木への応用にむけて．水土の知（農業農村工学会誌）76，795-799．
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjsidre2007/76/9/76_9_795/_pdf

[2] 中島善人(2015) コンクリート建造物のメンテナンス用核磁気共鳴スキャナの開発．土木学会平成 27 年度全国大会第 70 回年次学術講演会（岡山大学）．

[3] Nakashima, Y. (2015) Development of a Single-Sided Nuclear Magnetic Resonance Scanner for the In Vivo Quantification of Live Cattle Marbling. Applied Magnetic Resonance 46, 593-606. http://dx.doi.org/10.1007/s00723-015-0657-4