

論文 超音波伝播特性に着目した超速硬セメントペーストの硬化過程の評価手法

内田 慎哉^{*1}・鎌田 敏郎^{*2}・国枝 稔^{*3}・六郷 恵哲^{*4}

要旨：本研究では，超速硬セメントペーストを対象として，AE計測システムを活用した超音波計測を行い，受振波形の伝播特性に着目して，その硬化過程を連続的にモニタリングした。さらに，粉末 X 線回折および走査型電子顕微鏡観察を行い，硬化過程におけるセメントペーストの水和反応に伴う水和生成物との関連についても検討を加えた。その結果，超音波の伝播特性としての伝播速度，受振波形の最大振幅値および周波数分布は，それぞれセメントペーストの硬化過程における異なる特徴を反映した指標であることを確認した。特に，超音波伝播速度は，エトリンガイトの生成状況と関連の深い指標であることが明らかとなった。

キーワード：硬化過程，非破壊検査，超音波法，粉末 X 線回折，走査型電子顕微鏡（SEM）

1. はじめに

セメント系材料の硬化過程を把握するための試験方法には，JIS で規定されているピカー針試験やプロクター貫入抵抗試験がある。これらの試験方法では，貫入針の貫入抵抗により硬化程度を把握しているものの，評価指標と実現象との物理的な関連性が不明確である。また，試験の実施方法の観点からみて，短時間に硬化するセメント系材料の急激な材質変化を逐一追跡していくことは作業上困難であり，このような材料の硬化過程を的確に捉える手法がないのが現状である。そこで著者ら¹⁾は，超速硬セメントペーストに対して超音波法を適用し，超音波伝播特性である伝播速度や受振波最大振幅値および周波数分布から，水セメント比や凝結遅延剤添加量の違いが，その硬化挙動におよぼす影響を定性的に把握した。しかしながら，超音波法により得られる指標の変動と実際の現象との対応関係について，未確認の部分が残されていた。

そこで本研究では，これに引き続いて，短時間に硬化する材料として超速硬セメントペーストを実験の対象とした。超音波の計測には，AE計測装置を活用し，試料中を伝播させた受振波の伝播特性を用い

て，セメントペーストの硬化過程を連続的にモニタリングした。また，センサ間距離を変えることにより，超音波伝播距離の違いが評価指標に与える影響について検討した。さらに，粉末 X 線回折および走査型電子顕微鏡観察を行い，硬化過程におけるセメントペーストの水和反応に伴う水和生成物との関連についても検討を加えた。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

セメントには，超速硬セメントを使用した。セメントペーストの配合は，水セメント比を 30%とし，凝結遅延剤および高性能 AE 減水剤をそれぞれセメント量の 1.0%および 1.5%添加した。

2.2 超音波計測方法

図-1 に型枠および試料の概要を示す。この図に示すように，幅および高さを 100mm と固定し，長さを 45, 65, および 100mm とした 3 種類の木製型枠を作製した。また，長さ方向に超音波を透過させるため，型枠両側面の中央部にそれぞれ穴を開け，AE センサの一部を試料内に埋め込めるようにした。センサ間距離は，型枠の長さが小さい順に 8, 27, および 63mm とした。実験は温度 12℃，湿度 60%の室

*1 岐阜大学大学院学生 工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 岐阜大学助教授 工学部社会基盤工学科 工博(正会員)

*3 岐阜大学助手 工学部社会基盤工学科 工博(正会員)

*4 岐阜大学教授 工学部社会基盤工学科 工博(正会員)

内で行い、セメントペーストをホバート型ミキサにより3分間練り混ぜた直後に、型枠に投入した。なお、超音波計測については、セメントに水を加えた時点（この時点では、試料は型枠内には存在しない）から開始し、セメントペーストが硬化した後、伝播速度の変化が十分ゆるやかとなるまで連続的に自動計測を行い、その後は数時間毎に、12時間経過するまで手動により計測を行った。

本研究では、超音波をパルスジェネレータにより送振電圧 375V、送振間隔 0.8sec のパルス波として発振し、AE センサにより受振した後、サンプリング周波数 2MHz でデジタル化して AE 計測装置で記録した。発振および受振には 0~ 約 500kHz の間に幅広く応答感度があり、140kHz に共振点をもつ AE センサを使用した。さらに、超音波計測と同時に、試料内部の温度変化を把握するため、図 - 1 に示す位置に熱電対を埋め込み、1 分間隔で温度を計測した。

2.3 超音波伝播特性値の算定方法

パルスを発振した時点と、超音波がセメントペースト中を透過し、AE センサで受振されたときの時間差から伝播時間を求めた。AE センサ間距離を、上記により算出した伝播時間で割ることにより伝播速度を算定した。

また、最大振幅値は、検出した受振波形における振幅電圧の最大値として求めた。

さらに、周波数分布は、得られた受振波形を高速フーリエ変換することにより算出した。

2.4 粉末 X 線回折

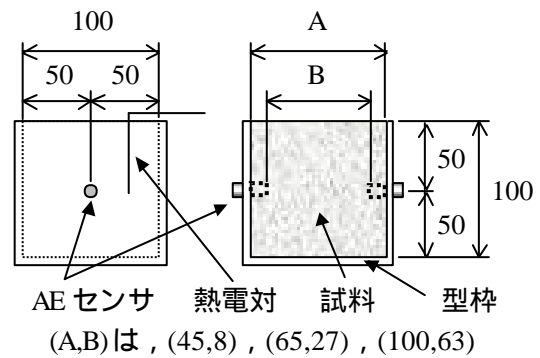
試料における水和生成物としてのエトリンガイトの生成状況を確認するために、超音波計測と並行して所定の時間毎にセメントペーストの水和をアセトンにより停止させて、別途粉末 X 線回折用試料を準備した。計測には CuK 線をを用い、走査速度を 2°/min、回折角度範囲を 2~ 70° とした。

2.5 走査型電子顕微鏡観察

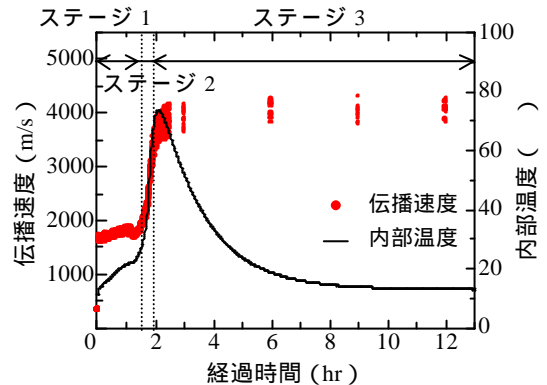
粉末 X 線回折と同様に、所定時間毎にアセトンを用いてペーストの水和を停止させ、試料の破断面を金蒸着して走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

3. 実験結果と考察

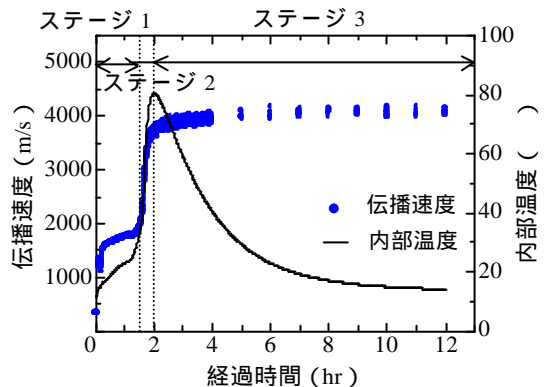
3.1 超音波伝播速度による評価



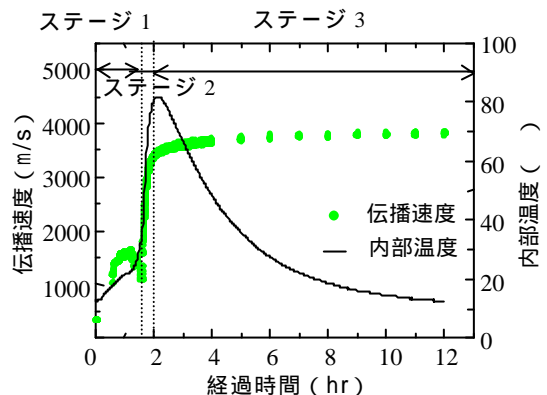
(単位: mm)



(a) センサ間距離 8mm



(b) センサ間距離 27mm



(c) センサ間距離 63mm

図 - 2 超音波伝播速度および内部温度の経時変化

超音波伝播速度および内部温度と経過時間の関係

を図 - 2 示す。図 - 2 における経過時間 0hr とは、セメントに加水が行われた時間を示しており、この時点では型枠内に試料はなく、センサ間には空気が存在するのみである。図によれば伝播速度は約 340m/s を示しており、空気中での伝播速度が計測されている。続いて、型枠に投入された直後の試料においては、センサ間距離が最も長い 63mm の場合（図 - 2 の(c)）、超音波が透過しない領域²⁾があるものの、その他の場合（図 - 2 の(a)および(b)）においては、型枠投入直後から超音波が透過していることがわかる。このことから、本実験の範囲内では、発振される超音波の特性や試料の特性に適合したセンサ間距離に設定することにより、加水直後のフレッシュ状態のセメントペーストにおいても超音波が透過することが示された。その後は、いずれのセンサ間距離の場合においても、1時間 40分程度までは水の伝播速度（約 1500m/s）に近い値を起点としてゆるやかな増加傾向を示している。本研究ではこの領域を便宜的にステージ 1 と定義する（図 - 2 参照）。

ステージ 1 以降から経過時間が 2 時間程度になるまでの間（この領域をステージ 2 とする）に、超音波伝播速度は急激に大きくなり、明確な変曲部を伴って頭打ちした。これは、セメントの水和の進行とともに、セメントペースト中における水の体積が減少し、変わって水和生成物の占める割合が急激に大きくなったことによるものと考えられる。また、内部温度についてもステージ 2 において急激に上昇し、経過時間がおおよそ 2 時間の時点で最高温度に達した。さらに、速度が増加し始める時間および頭打ちとなる時間は、内部温度が急激に上昇し始める時間と最高温度となる時間とによく対応していることがわかる。これは普通コンクリートにおける既往の研究結果³⁾とも一致している。なお、伝播速度および内部温度変化の傾向は、センサ間距離の違いに関わらずほぼ同様であった。

一方、経過時間が 2 時間から計測終了時まで（この領域をステージ 3 とする）は、いずれの場合においても伝播速度がおおよそ 4000m/s と一定であった。しかしながら、センサ間距離が短くなるほど、伝播速度のバラツキが大きくなっていることがわか

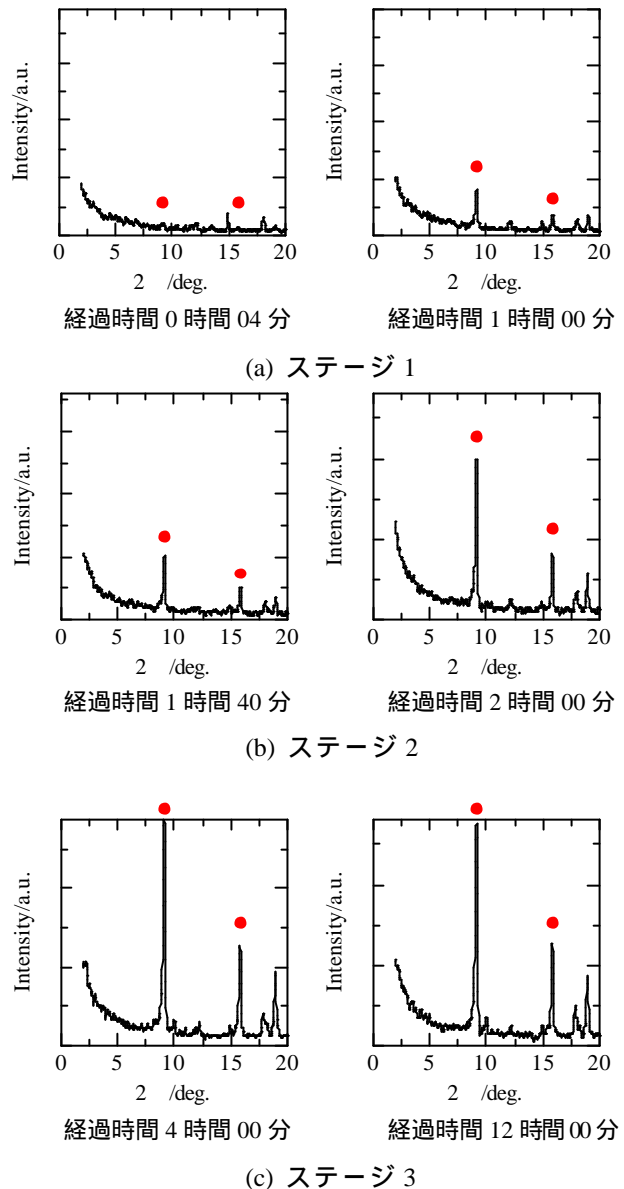
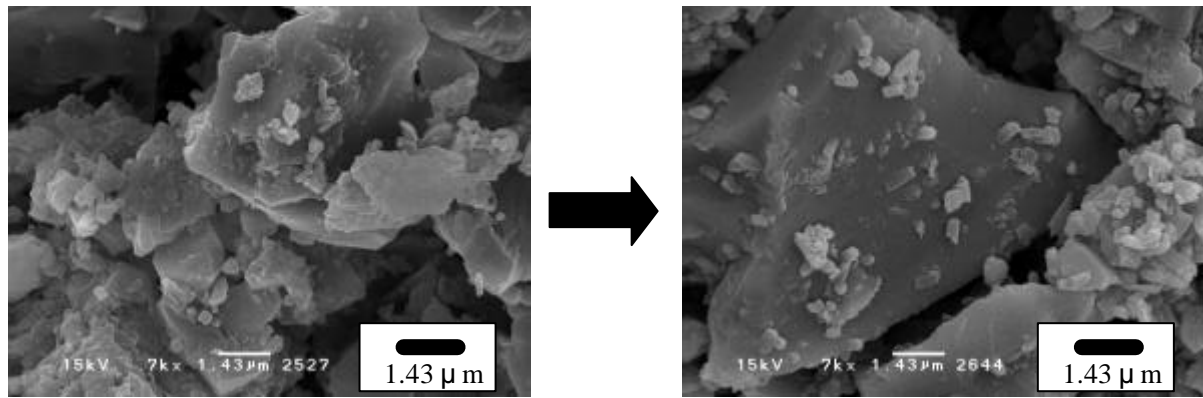


図 - 3 エトリンガイト結晶の粉末 X 線回折図

る。これは、センサ間距離が 8mm および 27mm の場合、伝播距離が本実験で使用した超音波の 2 波長以下になる可能性があり、受振波形の波頭の位置を的確に捉えることが難しかったためと考えられる⁴⁾。

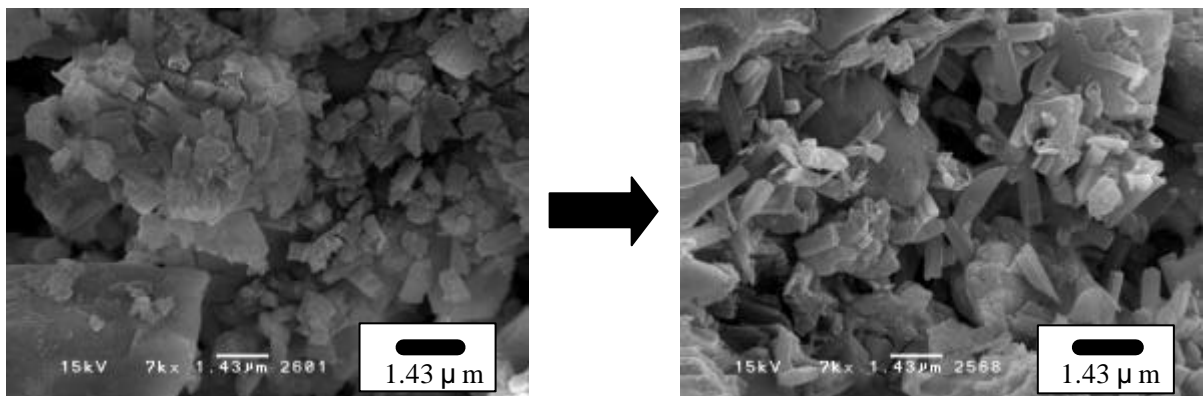
図 - 3 に所定の時間毎に水和を停止させた試料における粉末 X 線回折の結果を、経過時間と対応させて示す。なお、本研究では水和生成物としてエトリンガイトに着目しているため、その同定にあたっては、最強ピーク ($2\theta = 9.089^\circ$) と第 2 ピーク ($2\theta = 15.797^\circ$) のみを対象とした。これによれば、ステージ 1（経過時間 4 分および 1 時間）においてはエトリンガイト結晶の生成はほとんどみられなかった



経過時間 0時間 04分

経過時間 1時間 00分

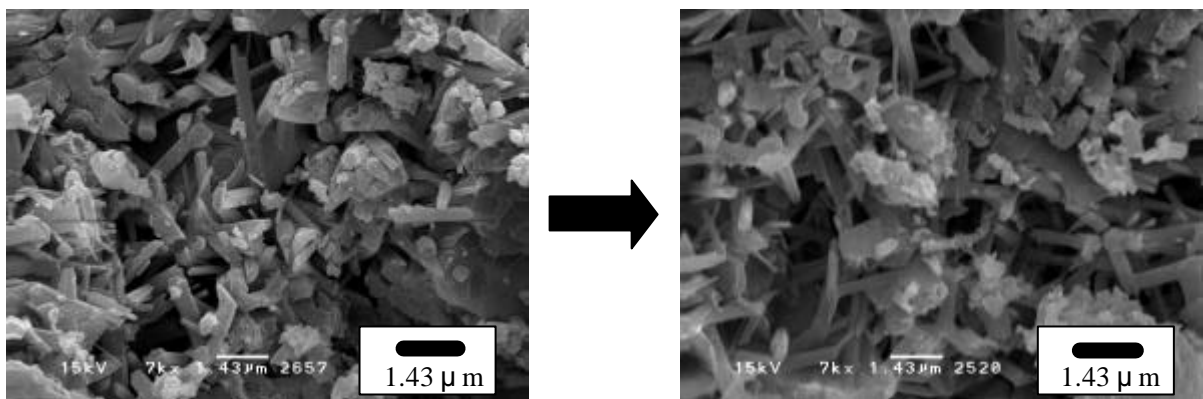
(a) ステージ 1



経過時間 1時間 40分

経過時間 2時間 00分

(b) ステージ 2



経過時間 4時間 00分

経過時間 12時間 00

(c) ステージ 3

図 - 4 SEM 観察によるエトリンガイト結晶の生成状況

ももの、ステージ 2 (経過時間 1 時間 40 分から 2 時間) において、セメントペースト全体におけるエトリンガイト結晶が占める割合が飛躍的に大きくなっていることがわかる。しかしながら、その後のステージ 3 (経過時間 4 時間と 12 時間) においては、エトリンガイト結晶の生成状況はあまり変化しない結果となった。

また、図 - 2 と図 - 3 との比較において、エトリンガイト結晶が急激に生成される時間と超音波伝播速度が著しく大きくなる時間は、一致していることがわかる。

図 - 4 に、粉末 X 線回折と同様に水和を停止させた試料における SEM 観察の結果を示す。これによれば、ステージ 2 の経過時間 1 時間 40 分から 2 時間に

かけて、エトリンガイトの特徴である針状結晶の量が急激に増えていることがわかる。しかしながら、ステージ 1, 3 においては、結晶の生成状況はほとんど変わっておらず、SEM 観察の結果は、粉末 X 線回折の結果とよく対応していることがわかる。したがって、これらより、針状結晶であるエトリンガイトが生成されることにより、セメントペーストの組織が密実になり、それに伴い初期の強度発現が確保⁵⁾されたことで、超音波伝播速度が速くなったものと考察される。

以上のことから、本研究では、伝播速度の増加原因を、セメントペースト中での実現象との対応を示した上で明確にすることができた。

3.2 受振波最大振幅値による評価

最大振幅値比と経過時間の関係を図 - 5 に示す。本研究では、計測ごとには厳密な感度較正を行っていないため、ここでいう最大振幅値比とは、各センサ間距離の場合に得られた振幅の最大値をそれぞれ 1 として、それに対する波形振幅の比率として定義したものである。

いずれの場合においても、ステージ 1 において最大振幅値比は急激に増加し、その後頭打ちとなった。この傾向は、明石らが行った縦波の最大振幅値を用いた研究結果⁶⁾とも一致している。超音波が透過し始めたころのセメントペーストは、粉末 X 線回折および SEM 観察で確認した範囲内では、エトリンガイト結晶は生成されていないことから、水にセメント粒子が懸濁したかなり濃厚なサスペンションである⁷⁾と考えられる。このため、ペーストは粘弾性的性質を有しており⁷⁾、主に粘性拡散による著しい減衰のため、ステージ 1 の初期では振幅値比はいずれのセンサ間距離の場合でも小さい。しかしながら、その後水和反応に伴って、粘性拡散による減衰が小さくなり、透過エネルギーが飛躍的に大きくなったと考えられる。また、図 - 2 と図 - 5 との比較において、伝播速度および最大振幅値比のそれぞれが頭打ちとなるまでの時間では、最大振幅値比の方が短い傾向となることがわかる。これより、最大振幅値比は、伝播速度とは異なり、セメントペーストの粘性に関する側面からの評価に有効であるものと考えられる。

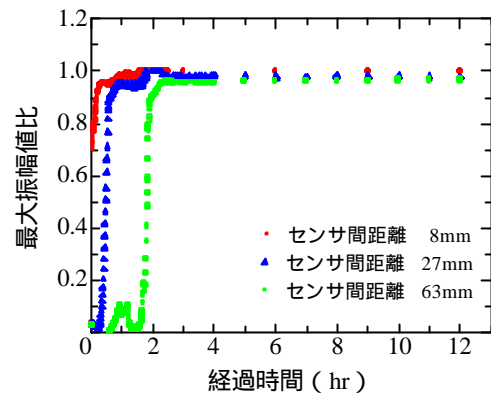
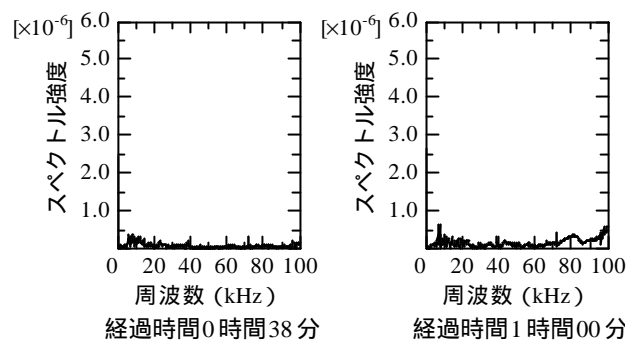
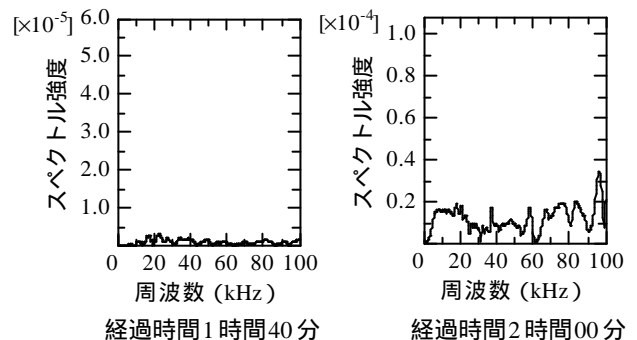


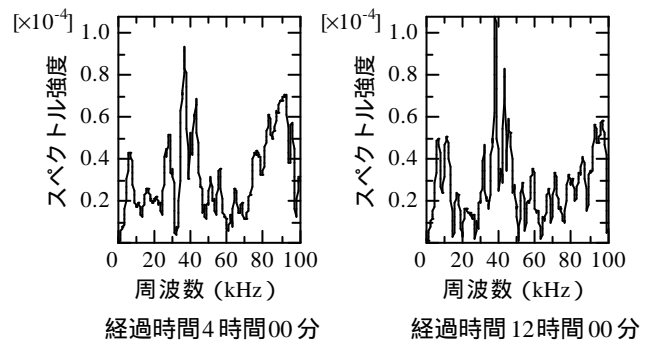
図 - 5 最大振幅値比と経過時間の関係



(a) ステージ 1



(b) ステージ 2



(c) ステージ 3

図 - 6 周波数分布

しかしながら、センサ間距離が短くなるに従い、最大振幅値比が頭打ちするまでの時間は早くなっていることがわかる。これは、センサ間距離が短い場合において、受振波形の一部に、振幅値が飽和状態に

達したものが含まれたことによるものであり、試料の物性そのものに起因するものではないものと考えられる。今後は、送振電圧およびしきい値などの計測条件について、より詳細な検討を行う必要がある。

3.3 周波数分布による評価

図-6に、センサ間距離が63mmの場合における周波数分布の経時変化を把握するため、超音波透過開始時間から計測終了時までの間について、その代表的なものを経過時間と対応させて示した。経過時間が4分、1時間および1時間40分の場合では、この図に示した周波数範囲においてはスペクトル強度が極めて小さく、図上での判読が困難であるため、ここでは、これらについてはその他のケースとは縦軸のスケールを変えて示す。これによれば、時間の経過に伴って、およそ40kHz近傍の周波数成分が徐々に卓越する傾向が見られる。しかもこの現象は、最大振幅値比がほぼ1で一定となり(図-5参照)、さらに伝播速度の増加も頭打ちになった時点(経過時間約2時間:図-2参照)以降において顕著になっていることがわかる。これは、著者らが行った研究結果¹⁾とも一致しており、本研究の範囲内において、受振波形の周波数分布は、セメントペースト硬化後の水和物の生成状況と対応して40kHz近傍の超音波の成分が透過しやすくなる可能性が高いと考えられる。

以上のことから、伝播速度および最大振幅値比が頭打ちし、エトリンガイト結晶生成量の増加が相対的に小さいと考えられるステージ3においても、周波数分布を新たな指標として用いることにより、セメントペーストの硬化挙動の変化を把握できることが明らかとなった。

4. まとめ

以下に、本研究で得られた結論を示す。

- 1) 本実験の範囲内では、センサ間隔が小さい場合には加水直後のフレッシュ状態のセメントペーストにおいても、超音波が透過することを把握した。
- 2) 超音波伝播速度の変化は、粉末X線回折およびSEM観察により判断したエトリンガイト結晶の生成状況と良い相関があることがわかった。

- 3) 受振波最大振幅値は、セメントペーストにおける粘性の増大に起因して変化する伝播特性値と考えられ、伝播速度とは異なる側面からの評価に有効である。

- 4) 周波数分布は、伝播速度および最大振幅値では感度の低下するステージにおいて、硬化過程の評価に適用できる可能性が明らかとなった。

- 5) センサ間距離は、超音波伝播特性値の算定に影響を与える要因である。したがって、材料特性などに適した条件設定が重要である。

謝辞

実験の実施およびデータ整理にあたり岐阜大学の瀧靖仁君ならびに池上和司君にご協力頂きました。実験に用いた試料は、小野田ケミコ(株)よりご提供頂きました。また、粉末X線回折およびSEM観察の実施にあたり名古屋工業大学の伊藤祐敏助教授ならびに池田怜司君に多大なるご助力を頂きました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 内田慎哉, 河村彰男, 鎌田敏郎, 久田 真: 超音波測定に基づくコンクリートの硬化挙動の評価手法に関する基礎研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.1569-1574, 2002
- 2) 山路文夫: コンクリートの凝結測定に関する検討, セメント技術年報, XXX, pp.259-262, 1976
- 3) 原 忠勝: 超音波によるコンクリートの凝結・硬化に関する実験的考察, セメント技術年報, XXVIII, pp.159-162, 1974
- 4) A. GALAN: COMBINED ULTRASOUND METHODS OF CONCRETE TESTING, ELSEVIER, p.35, 1990
- 5) 長瀧重義, 山本泰彦: 図解 コンクリート用語辞典, 山海堂, p.48, 2000
- 6) 明石外世樹, 山路文夫: 超音波パルスによるコンクリートの凝結測定について, セメント技術年報, XVII, pp.164-171, 1959
- 7) 角田 忍, 明石外世樹: 超音波による凝結初期におけるセメントペーストおよびモルタルの物性変化の測定, 材料, Vol.32, No.352, pp.175-181, 1983