# 論文 セメントペーストの凝結硬化過程における超音波伝播特性

池上 和司\*1・鎌田 敏郎\*2・内田 慎哉\*3・六郷 恵哲\*4

要旨:本研究では、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,その硬化過程を連続的にモニタリングした。さらに,単一円筒形回転粘度計によ る粘度の測定を行い、超音波計測により得られる伝播特性値との関連性についての検討も加 えた。その結果, 超音波伝播速度の増分が変化する変曲点における時刻や伝播速度に着目す ることにより、セメントペーストの凝結性状の違いを評価できることが示された。また、受 振波最大振幅値は、セメントペーストのせん断応力と関係の深い指標であることも明らかと なった。

キーワード: 凝結硬化過程, 非破壊検査, 超音波法, 単一円筒形回転粘度計, 見掛け粘度

## 1. はじめに

著者らは、セメントペーストの凝結硬化過程 の評価における超音波伝播特性値の活用方法に ついて研究を行ってきた<sup>1)</sup>。その結果,超音波 伝播特性値の一つである受振波最大振幅値は, 材料の粘性に対応して変動する指標である可能 性を定性的ではあるが明らかにしている。しか しながら、最大振幅値とセメントペーストの粘 性との詳細な対応関係や、最大振幅値が変化す る理論的背景については、未解明の部分が残さ れていた。

セメントペーストの粘性は、これを用いたコ ンクリートにおける流動性と深く関係している。 したがって、セメントペーストの流動特性が適 確に評価できれば、コンクリートのワーカビリ ティの予測などに役立つ。このため、上述した 超音波法での課題を解決することによって、セ メントペーストの粘性の評価手法を確立するこ とは、極めて有意義と考えられる。

そこで本研究では、これに引き続き、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により、特に材料の粘性の

観点から凝結硬化過程の評価手法について検討 した。実験では凝結遅延剤を用いて、検討ケー スにバリエーションを設けた。単一円筒形回転 粘度計により粘度測定を行い, 超音波伝播特性 値との関連性について検討した。また、参考と して、プロクター貫入抵抗試験結果との比較も 行った。

# 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料と配合

セメントには、早強セメントを使用した。凝 結遅延剤による効果が超音波伝播特性に与える 影響を確認するため、オキシカルボン酸塩を主 成分とした液状遅延剤を用いた。遅延剤はセメ ント重量に対して0,0.2および0.4%添加した。 なお、遅延剤の添加率に関わらずセメントペー ストの水セメント比は45%である。

# 2.2 打設方法

セメントペーストの練混ぜには、ホバート型 ミキサを使用し、セメントに水を加えた時点か ら3分間練混ぜた。なお、遅延剤はあらかじめ 水に混入した。

\*1 岐阜大学大学院 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

工学部社会基盤工学科 (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)

練混ぜが終了したセメントペーストは,超音波計測,およびプロクター貫入抵抗試験用の型枠,さらに粘度測定用ビーカーにそれぞれ3層に分けて流し込み,各層を25回突き棒で突いた。なお,これら3種類の実験はすべて併行して行った。その詳細については次節以降に示す。

# 2.3 超音波計測方法

超音波の計測概要を図-1に示す。型枠は、 長さ100mm、高さ100mm、幅35.6mmの鋼製型枠を使用し、幅方向に超音波を透過させるため、型枠の両側面の中央部にそれぞれ穴をあけた。 AE センサは、試料との接触圧を一定とするために、センサホルダを用いて真鍮のプレート(長さ50mm、高さ50mm、厚さ0.3mm)に固定した。センサ間距離は35mmである。超音波の計測は、セメントに水を加えた時点(この時点では、型枠内にセメントペーストは存在しない)より開始し、72時間実施した。なお、計測は20±2℃の室内にて行った。

計測に用いた超音波は、ファンクションシンセサイザにより出力したパルス波を、バイポーラ電源により増幅処理を行い、印加電圧 240V、送振間隔 50sec として発振した。試料を透過した超音波は、AE センサにより受振し、プリアンプおよびメインアンプでそれぞれ 40dB の増幅処理を行った後、しきい値を超えた信号に対してサンプリング周波数 2MHz でデジタル化し、AE 計測装置に記録した。超音波の発振および受振に使用した AE センサは、0~約 500kHz までに幅広い応答感度を有し、かつ 140kHz に共振点を持つものである。

### 2.4 超音波伝播特性値の算出方法

本研究で着目した超音波伝播特性値は、伝播 速度、最大振幅値、および周波数分布の3つで ある。

伝播速度は、センサ間距離を伝播時間により除すことで算出した。なお、伝播時間は、パルス波を入力した時刻と、受振側の AE センサで検知された信号がしきい値を超えた時刻との時間差により算定した。

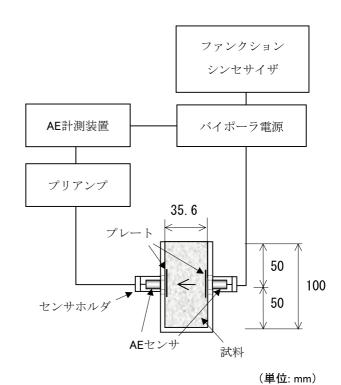


図-1 超音波計測概要



写真-1 単一円筒形回転粘度計による粘度測定状況

また,最大振幅値は,受振波形における電圧 振幅値の最大値として求めた。

さらに、周波数分布は、受振波形を高速フーリエ変換(FFT)することにより算出した。

### 2.5 粘度測定方法

試料内部における粘度の経時変化を把握する ことを目的に,写真-1に示す単一円筒形回転 粘度計(以降,回転粘度計と呼ぶ)による粘度 の測定を実施した。粘度測定の実施にあたり, 試料を入れるための容器として、 $\phi$  90mm、高 さ 120mm、容量 500ml のビーカーを用いた。セメントペースト練混ぜ後、ただちにビーカーへ投入した。粘度の測定は、経過時間 1 時間から行い、その後は、セメントペーストの状態に応じて 10~30 分間隔で行った。なお、セメントペーストは、非ニュートン流体であるため、回転粘度計により得られる結果は「見掛け粘度」と定義されている $^{2}$ 0。

各時間での見掛け粘度の測定手順としては、JIS K 7117- $1^2$ )を参考に、以下に示す手順で行った。まず、 $\phi$ 3.18mm のスピンドル(スピンドル番号 7)を垂直に試料に浸した後、回転速度10rpmで1分間連続してスピンドルを回転させた。その後、見掛け粘度を連続して2回測定し、測定された2つの値が互いに3%以上離れていないことを確認した。これら2つの値の平均値を見掛け粘度とした。

なお、実験に使用した回転粘度計において、 上記のスピンドルおよび回転速度により見掛け 粘度を測定した場合、測定可能な見掛け粘度の 上限値は 400(Pa・s)である。

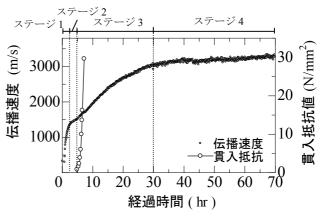
# 2.6 プロクター貫入抵抗試験

型枠は、長さ 400mm, 高さ 100mm, 幅 100mm の鋼製型枠を使用し、セメントペースト練混ぜ 後、ただちに打設した。貫入抵抗値の計測は、 セメントペーストの硬化状態に応じて行った。

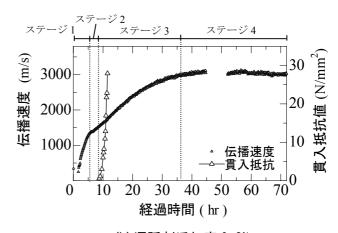
## 3. 実験結果および考察

## 3.1 超音波伝播速度による評価

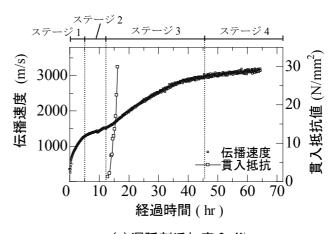
超音波伝播速度およびプロクター貫入抵抗値と経過時間の関係を図-2に示す。図-2における経過時間0時間とは、セメントに加水が行われた時刻を示しており、この時点においては、空気が存在するのみである。図によれば、伝播速度は空気中での音速に相当する約340m/sを示している。続いて、型枠に試料が投入された直後において、超音波が受振されない場合がみられるものの、いずれのケースにおいても、ある時刻より超音波が連続的に受振され始めてい



(a) 遅延剤添加率 0%



(b) 遅延剤添加率 0.2%



(c) 遅延剤添加率 0.4%

図-2 伝播速度および貫入抵抗値の経時変化

る。その後、時間の経過に伴い伝播速度は急激に増加し、約1300m/sで速度の増分が緩やかとなった。本研究では、便宜上、経過時間0時間から伝播速度が約1300m/sとなるまでの領域をステージ1と定義する。

このステージ1以降では、伝播速度は緩やかに増加し、水中での音速に近い値を示している (この領域をステージ2とする)。

続いて、ステージ2以降においては、セメントペースト中における水和生成物の占める割合が急激に大きくなることにより、伝播速度が速くなり<sup>1)</sup>、約3000m/sでほぼ一定となった。ここで、伝播速度が約3000m/sとなるまでの領域をステージ3、ステージ3以降から計測終了までをステージ4とする。

各ステージの終了時刻を遅延剤の添加率が異なるケース(図ー2の(a), (b), および(c)) 毎に比較すると,遅延剤の添加率が大きくなるほど,それぞれのステージの終了時刻は遅くなる傾向を示している。

以上のことから,超音波伝播速度の増分が変化する変曲点における時刻や速度に着目することにより,セメントペーストの凝結性状の違いを把握できることが明らかとなった。

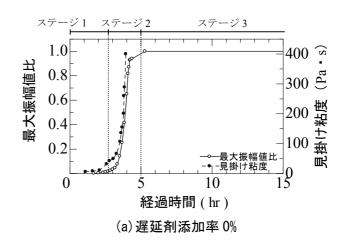
一方, 貫入抵抗値は, いずれの場合も, 伝播速度が単調増加傾向を示すステージ3において始発 (3.5N/mm²) および終結(28N/mm²)を示している。これより, 超音波伝播速度は, 始発から終結の領域における材料の状態変化に対して十分な感度を有しているものと考えられる。

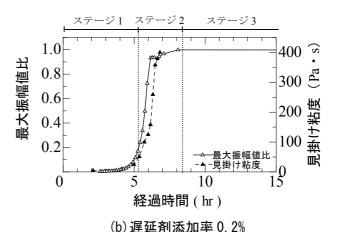
## 3.2 最大振幅値による評価

図-3に最大振幅値比および見掛け粘度と経過時間の関係を前述のステージ区分(ステージ1~3)と併せて示す。図-3に示す最大振幅値比とは、実験ケースにおいて計測時間内に出現した波形振幅の最大値をそれぞれ1として、それに対する任意の経過時間での振幅の値との比率として定義したものである。

また、図において、最大振幅値比および見掛け粘度の経時変化の対応関係を判読しやすくするために、横軸のスケールを 0 時間から 15 時間までとした。

図-3に示す最大振幅値比は、ステージ1では小さな値を示しているものの、ステージ2において急激に増加し、明確な変曲点を伴って、





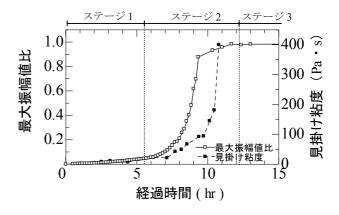


図-3 最大振幅値比および見掛け粘度の経時変化

(c) 遅延剤添加率 0.4%

頭打ちした。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<sup>3)</sup>と一致している。

一方,この図における見掛け粘度は、いずれの添加率においてもステージ1では小さな値を示している。しかしながら、ステージ2におい

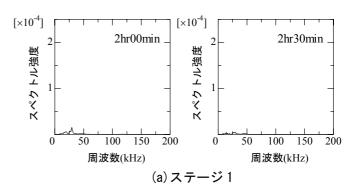
て見掛け粘度は急激に増加し、その後、フルスケールとなっている。これは、水和反応の進行に伴い、セメント粒子間の凝集および接合が助長される<sup>4)</sup> ことにより、セメントペーストのせん断応力に対する抵抗が増加したためであると考えられる。また、図ー2の貫入抵抗値の経時変化と図ー3における見掛け粘度の経時変化とを比較すると、見掛け粘度が急激に増加してフルスケールとなるまでの時刻は、いずれの場においても始発以前であることがわかる。これより、本研究で用いた回転粘度計により測定される見掛け粘度は、貫入抵抗試験によってセメントペーストのせん断応力に対する抵抗に関する状態変化を捉えた指標と考えられる。

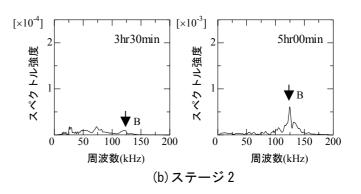
また、図-3において、最大振幅値比と見掛け粘度は、いずれも遅延剤添加率の違いによって、変曲点の位置が同様にシフトし、両者の曲線の傾きもほぼ似た傾向となっている。このことから、最大振幅値はステージ2においてセメントペーストのせん断応力が増加し、透過する超音波のエネルギが飛躍的に大きくなることと対応して急激に増加したものと考察できる。

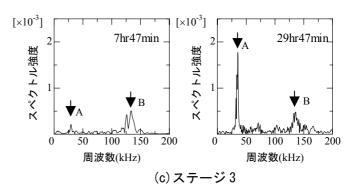
### 3.3 周波数分布による評価

図ー4に、遅延剤添加率 0%の場合における周波数分布の経時変化を、経過時間と対応させて示す。経過時間が2時間、2時間30分、および3時間30分の場合では、対象とする周波数範囲において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、その他のケースと縦軸のスケールを変えて示す。この図によると、ステージ1においては、卓越した周波数成分は見られなかった。しかしながら、ステージ2において、AEセンサの共振周波数とほぼ等しい周波数成分(図中の矢印B)が卓越する傾向を示した。このステージにおいて、最大振幅値比が急激に大きくなっていることからも、ステージ2において、セメントペーストのせん断応力が増加していることが再確認できる。

その後,経過時間7時間47分において,29kHz







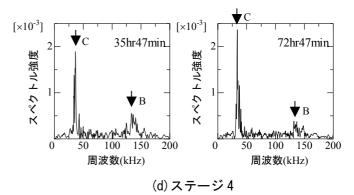


図-4 周波数分布

付近の周波数成分(図中の矢印 A)が卓越し、 さらに時間の経過に伴って、ピーク周波数(図 中の矢印 A)は35kHz 近傍へシフトするととも に、スペクトル強度が大きくなっていることがわかる。しかもピーク周波数(図中の矢印 A および矢印 C)のシフト現象は、ステージ 3 では顕著であるがステージ 4 では明瞭ではない。これは、超音波伝播速度の増大に伴って、AE センサ間距離に対応した縦波共振によるピーク周波数が変化したことに対応した現象と考えられる50。

また、ステージ4において時間の経過に伴い約35kHz付近のスペクトル強度(図中の矢印C)が大きくなり、それに伴って、センサの共振周波数のスペクトル強度(図中の矢印B)が相対的に小さくなっている。これは、セメントペースト硬化後の水和生成物の生成状況と対応して35kHz 近傍の、より低い周波数成分が透過しやすくなったためと考えられる。

なお、以上のような周波数分布の傾向は、そ の他の実験ケースにおいても同様であった。

以上のことから、本研究の範囲内では、伝播速度が増加するステージ 3、および伝播速度がほぼ一定となるステージ4において、周波数分布を評価指標として用いることにより、セメントペーストの凝結硬化過程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、超音波伝播速度の増 分が変化する変曲点の時刻や伝播速度に 着目することにより、遅延剤の作用による 凝結性状の違いを評価できる。
- 2) 回転粘度計により測定される見掛け粘度 は、貫入抵抗試験により判定される始発以 前の状態にあるセメントペーストのせん 断応力に対する抵抗性の程度と対応して いるものと考えられる。
- 3) 最大振幅値の経時変化は、見掛け粘度の挙動とかなり近いことが明らかとなった。これによって、最大振幅値は、セメントペーストのせん断応力の変化を適確に捉える

ことができる。

4) 周波数分布は、セメントペーストの硬化に 伴い変化する伝播特性値であり、超音波伝 播速度および最大振幅値では感度の低下 する領域においても、凝結硬化過程を把握 できる可能性がある。

#### 謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金 (萌芽研究 15656105)の援助を受けて行ったも のである。また、本実験で使用した試料は、住 友大阪セメント(株)および(株)フローリッ クよりご提供頂いた。ここに記して謝意を表す る。

## 参考文献

- 1) 内田慎哉,鎌田敏郎,国枝稔,六郷恵哲: 超音波伝播特性に着目した超速硬セメント ペーストの凝結硬化過程の評価手法,コン クリート工学年次論文集,Vol.25,No.1, pp.1631-1636,2003
- 2) 日本工業規格: JIS K 7117-1 プラスチックー 液状,乳濁状又は分散状の樹脂ーブルック フィールド形回転粘度計による見掛け粘度 の測定方法,1999
- 3) 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
- 4) 名和豊春, 江口仁, 大島秀明: セメントの 初期水和と流動性に関する一考察, セメン ト技術年報, 40, pp.55-58, 1986
- 5) 河村彰男,久田真,鎌田敏郎,長瀧重義: 非破壊評価手法に基づく MMA 系ポリマー コンクリートの物性評価に関する基礎的研究,土木学会論文集,No.739/V-60, pp.181-193,2003