

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

河村彰男¹・久田 真²・鎌田敏郎³・長瀧重義⁴

¹正会員 博士(工学) 榊熊谷組 土木本部土木技術部(〒162-8557 東京都新宿区津久戸町2-1)

E-mail: akawamur@ku.kumagaigumi.co.jp

²正会員 博士(工学) 独立行政法人 土木研究所構造物マネジメントチーム
(〒305-8516 茨城県つくば市南原1-6)

³正会員 博士(工学) 岐阜大学助教授 工学部社会基盤工学科
(〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1)

⁴フェロー会員 工博 愛知工業大学教授 総合技術研究所
(〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草1247番地)

本研究では、MMA系ポリマーコンクリートの硬化時の物性を把握する手法として、拘束度の影響を受けない非破壊評価手法に着目して、物性変化を連続的に評価することの可能性について検討を加えた。非破壊評価手法としてはAE法および超音波法を選定し、硬化時の収縮特性が異なる2種類の配合を対象として実験を行った。その結果、超音波がフレッシュな状態から完全な硬化体に至るまで、連続的にMMA系ポリマーコンクリート中を伝播することが確認できた。また、MMA系ポリマーコンクリート中の超音波伝播特性はMMA系樹脂の硬化反応に伴う物性の変化をほぼ正確に捉えており、物性変化を確実に評価する手法として有効であることが明らかとなった。

Key Words : methyl methacrylate, polymer concrete, mechanical properties, nondestructive evaluation methods, acoustic emission, ultrasonic wave

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の耐久性が問題となる事例が多くみられるようになってきたことから、コンクリート構造物に対してライフサイクルコストの概念を導入していくことやコンクリートの品質に対して性能照査を行う必要性が議論されるようになってきた¹⁾。このような状況のもと、土木学会ではコンクリート標準示方書を「仕様規定型」から「性能照査型」へ移行すべく改訂作業を進め、2002年には設計編、施工編、ダム編、舗装編が性能照査型示方書に改訂された²⁾。このうち、コンクリート標準示方書〔施工編〕では、コンクリート構造物の耐久性に対する性能照査が可能のように改訂されており、使用実績が少ない材料であっても、要求性能を満足していれば積極的に使用される可能性が高くなったものといえる。

メタクリル酸メチル(MMA)を液状レジンとして使用したポリマーコンクリート(以下、MMA系ポリマーコンクリート)は、MMAが低粘性である

ことから施工性に優れ、通常のコンクリートと同様の取扱いが可能である。また、一般にポリマーコンクリートが有している優れた性能—高強度・水密性・耐薬品性・耐摩耗性—の他に、-20℃にいたる低温硬化性や耐候性に優れるといった特長を有している³⁾。このような特長に注目すれば、これまでの使用実績は少ないものの、MMA系ポリマーコンクリートを適切に評価することにより、海洋構造物やダム・圧力導水路トンネル・大深度地下構造物といった土木構造物へ適用していく可能性は非常に高いものと思われる。

MMA系ポリマーコンクリートを構造物へ適用していくためには、課題として挙げられる硬化時の収縮特性のみならず、硬化時の物性、特に強度や弾性係数といった力学的特性を把握することが重要と考えられる。既往の研究で明らかのように、MMA系ポリマーコンクリートの硬化収縮は非常に短い時間に生じる⁴⁾ことから、これを適切に評価する手法を確立する必要がある。連続的に物性変化を把握する手法としては、試験体中心部に埋込んだ鋼棒にひず

表-1 ポリマーペーストの配合

| | 単位量 (kg/m ³) | | |
|-----|--------------------------|------|------|
| | 液状レジン | フィラー | |
| | | アルミナ | PMMA |
| P-1 | 664 | 1232 | — |
| P-2 | 664 | 1109 | 123 |

表-2 ポリマーモルタルの配合

| | 単位量 (kg/m ³) | | | |
|-----|--------------------------|------|------|------|
| | 液状レジン | フィラー | | 細骨材 |
| | | アルミナ | PMMA | |
| M-1 | 291 | 541 | — | 1436 |
| M-2 | 291 | 487 | 54 | 1436 |

表-3 ポリマーコンクリートの配合

| | R/F (%) | s/a (%) | 単位液状レジン量 (wt%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | |
|-----|---------|---------|----------------|--------------------------|------|------|-----|-----|
| | | | | 液状レジン | フィラー | | 細骨材 | 粗骨材 |
| | | | | | アルミナ | PMMA | | |
| C-1 | 53.5 | 48.7 | 7.5 | 183 | 341 | — | 903 | 998 |
| C-2 | 53.5 | 48.7 | 7.5 | 183 | 307 | 34 | 903 | 998 |

みゲージを貼付する手法⁵⁾や、試験体端部にロードセルを直接接続する手法⁶⁾が提案されているが、いずれも何らかの形でひずみを拘束することになり、得られた結果は拘束度の影響を受けることが推測される。このような拘束度の影響を受けない物性変化の評価手法として、超音波伝播速度に着目して検討を行ったところ良好な結果が得られ、評価手法として可能性が高いことが明らかとなった⁷⁾。

超音波伝播速度のような非破壊評価手法が硬化時の物性変化を適切に評価することが可能ならば、フレッシュな状態から完全な硬化体に至るまでの物性変化を連続的に評価することが可能になるものと考えられる。本研究では、硬化時の収縮特性を変化させた MMA 系ポリマーコンクリートの非破壊評価手法として、材料中に発生する弾性波を検出して評価するアコースティックエミッション (AE) 法⁸⁾と、材料内部に弾性波を発生させて材料中を伝播する弾性波の伝播特性を評価する超音波法⁹⁾を選定し、物性変化を連続的に評価することの可能性について検討を行った。

2. 実験概要

(1) 使用材料

ポリマーコンクリートに使用した液状レジンは、MMA を主成分として、重合促進剤 (第 3 級芳香族アミン)、架橋性モノマー (多官能性メタクリル酸エステル) および若干量の重合禁止剤を含有し、あらかじめポリメタクリル酸メチル (PMMA) を溶解してある市販品 (密度: 0.965g/cm³ (20℃)・粘度: 2mPa・s (20℃)) である。重合開始剤としては、市販の過酸化ベンゾイル (BPO) の 50% 希釈品を液

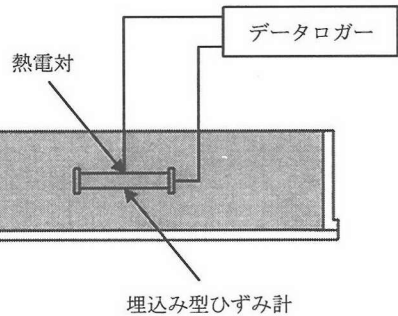


図-1 硬化収縮の測定方法

状レジン量の 6.5% 使用した。

フィラーにはアルミナ (密度 3.95g/cm³・平均粒径 3.7μm・比表面積 1.4m²/g)、細骨材は山砂 (絶乾密度 2.56g/cm³・F.M.2.72)、粗骨材は碎石 (Gmax 20mm・絶乾密度 2.69g/cm³・F.M.6.83) を使用した。

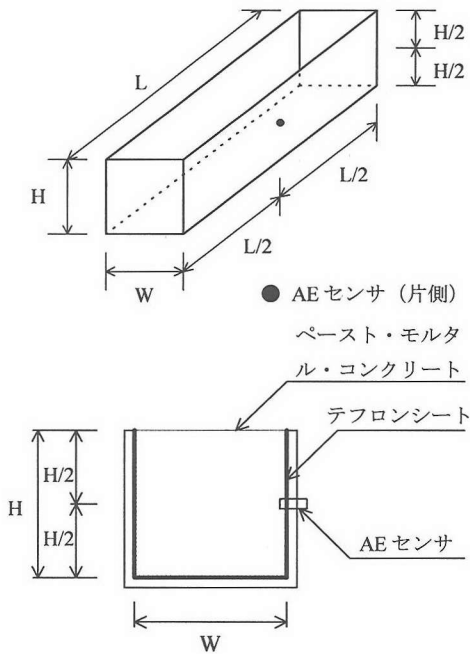
(2) 配合

ポリマーコンクリートの配合は、硬化時の収縮特性が異なるように、基本配合 (C-1) および低収縮付与剤 (PMMA) をフィラー質量の 10% と置換した収縮低減配合 (C-2) の 2 種類とした。また、AE 法では、各コンクリート配合のペースト部分およびモルタル部分を対象とした実験も行った。それぞれの配合を表-1~3 に示す。

(3) 実験方法

a) 硬化収縮の測定

硬化収縮の測定は温度 20℃・湿度 60% の室内において実施し、図-1 に示すように埋込み型ひずみ計と



- 1)ペースト・モルタル：
内寸法 $W=40\text{mm} \cdot H=40\text{mm} \cdot L=160\text{mm}$
- 2)コンクリート：
内寸法 $W=100\text{mm} \cdot H=100\text{mm} \cdot L=400\text{mm}$

図-2 試験方法 (AE法)

熱電対を $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ の型枠に打ち込んだポリマーコンクリートの中心部分に埋め込んで、ひずみと内部温度の変化を時間とともに測定した。使用した埋込み型ひずみ計は、標点距離が 100mm で、みかけの弾性係数が約 39MPa と極めて低いものであり、フレッシュな状態からの測定が可能なるものである。また、型枠の内面にはフッ素樹脂コーティングを施し、ポリマーコンクリートと型枠との付着を防止した。なお、測定は3体の試験体について実施した。

b) 強度試験

ポリマーコンクリートの2種類の配合について、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体を作製し、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ・湿度 $60 \pm 5\%$ の室内で気乾養生を行い、材齢 $2 \cdot 4 \cdot 6$ 時間および $1 \cdot 7 \cdot 28$ 日に圧縮強度 (JIS A 1182に準拠) と静弾性係数 (コンプレッションメータによる) の測定を行った。

c) AE法

AE法では、基本配合および収縮低減配合の2種類について、ポリマーペースト、ポリマーモルタルおよびポリマーコンクリートの硬化時におけるAE

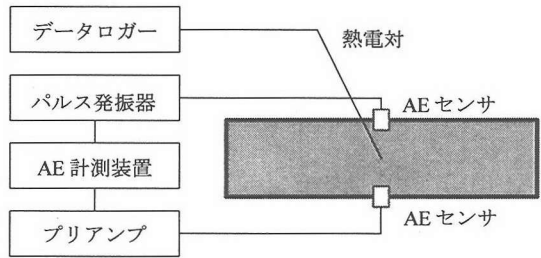


図-3 試験方法 (超音波法)

の測定を実施した。AE測定において記録されたAEパラメータは、①AE発生時刻・②立上がり時間・③AEカウント数・④AEエネルギー・⑤信号継続時間・⑥AE振幅値の6項目である。

図-2に示すように、木製型枠 (ペースト・モルタル： $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ 、コンクリート： $100 \times 100 \times 400\text{mm}$) の片側側面中央部分にAEセンサを設置して、打込み時からAEの測定を行った。さらに、試験体中心部に熱電対を埋込んで、内部温度の変化も測定した。AEセンサには共振周波数が 140kHz のものを使用し、検出したAE信号はプリアンプにて 40dB 、メインアンプ (AE計測装置内に装備) にて 40dB の増幅処理を行い、しきい値を 40dB に設定した。AEセンサ表面にはシリコングリスを付着させ、センサ先端 5mm 程度を試験体内部に埋込んで密着性を確保し、木製型枠の内面にはテフロンシートを貼付して、型枠との付着を防止した。

なお、試験にあたっては、材料温度を 20°C と一定にして、ペースト (P-1・P-2)・モルタル (M-1・M-2)・コンクリート (C-1・C-2) の順に連続して混練を行って試験体を各1体作製 (型枠内へのペースト・モルタル・コンクリートの打込み) し、測定は室内にて実施した。

d) 超音波法

超音波の測定は、図-3に示すように、発振側のAEセンサよりパルス状の弾性波をポリマーコンクリート中に入射し、ポリマーコンクリート中を伝播した弾性波を受振側のAEセンサ (共振周波数が 140kHz) で受振することにより行った。弾性波の設定は、発振パルス幅 $0.5 \mu\text{sec}$ ・発振電圧 375V ・発振間隔 1sec とし、受振後に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。また、測定においては、ノイズ除去を目的として $10 \sim 400\text{kHz}$ のバンドパスフィルタを用いた。

超音波法では、基本配合および収縮低減配合の2種類について実験を行い、評価パラメータとしては

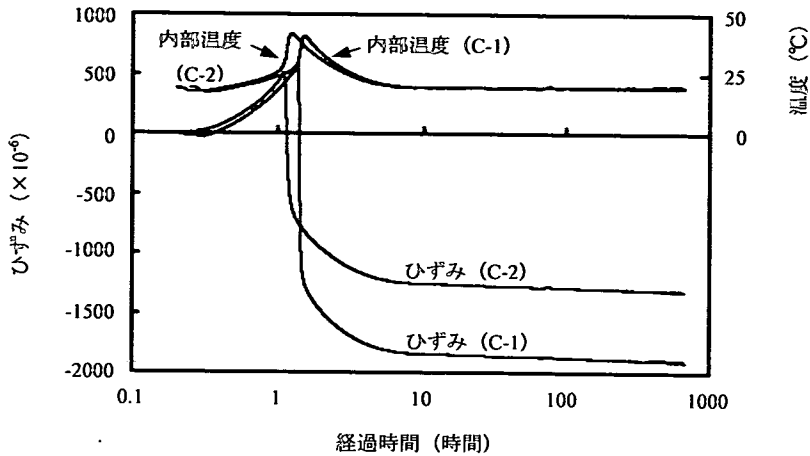


図-4 ひずみと内部温度の測定結果

弾性波の伝播速度，波形の最大振幅値および周波数分布を用いた。

試験では，AE センサの間隔を 64.0mm として，側面中央部に AE センサを固定した木製型枠 (100×100×400mm) の中にポリマーコンクリートを打ち込むことにより，フレッシュな状態から測定を行った。さらに，試験体中心部に熱電対を埋込んで，内部温度の変化も測定した。AE センサ表面にはシリコングリスを付着させ，センサ先端 5mm 程度を試験体内部に埋め込んで密着性を確保し，木製型枠の内面にはテフロンシートを貼付して，ポリマーコンクリートと型枠との付着を防止した。なお，試験にあたっては材料温度を 20℃と一定にし，測定は試験体を各 1 体作製して室内にて実施した。

3. 硬化時の特性

(1) 硬化収縮特性

ポリマーコンクリートのひずみと内部温度の測定結果を図-4 に示す。ここで，図の横軸は，液状レジンに重合開始剤を投入してからの経過時間である。測定は 3 体の試験体について実施したが，得られた結果は 3 体ともほぼ同じ傾向を示しており，試験体間での顕著な差は認められなかったことから，図-4 には平均値を示してある。測定結果をみると，PMMA を添加することにより内部温度およびひずみの挙動の変化が著しいことがわかる。

内部温度については，C-2 の方が C-1 よりも，最高温度に達する時間が約 15 分早くなり，最高温度が 1℃高くなっている。PMMA は MMA 系樹脂と相

溶性があることから混練直後の状態では，見かけ上液状レジン量が増加した状態になっている。また，C-2 では PMMA をフィラーと置換しているためにフィラー量が減少しており，その分だけ熱容量が小さくなったことになる。これらの理由により，硬化反応の速度が速くなり，発熱温度も高くなったと考えられる。

ひずみについては，C-2 の方が C-1 よりも，膨張ひずみおよび収縮ひずみの値がともに小さくなっており，収縮量は 30%程度小さくなっている。ただし，ひずみと内部温度の関係についてはほぼ同じ傾向を示しており，内部温度の上昇速度が変化する時点でひずみは膨張から収縮に転じ，最高温度に達する時点まで急激な収縮を示している。

膨張ひずみは硬化反応が進行する際の発熱に伴う熱膨張と考えられるが，液状レジン中で溶解せずに固体として残存している PMMA が膨張を吸収するために最大膨張ひずみが小さくなったと考えられる。不飽和ポリエステル樹脂における PMMA の収縮低減機構は，不飽和ポリエステル樹脂の重合による収縮に対して，硬化時の硬化発熱を利用して PMMA を膨張させることである。しかしながら，常温硬化の場合には PMMA に対して十分な熱が加えられないことから，収縮低減機構が十分に効果を示すかどうかの確認が必要とされている¹⁰⁾。本実験では，どちらの配合においても液状レジン量が同一であることから，PMMA を添加した場合の温度低下による収縮量は，添加しない場合とほぼ同等と考えてもよいと思われる。このことは，PMMA の添加が重合反応による収縮を 30%程度低減したことを意味しており，内部温度が最高でも 42℃程度である常温

硬化の場合においても、PMMA の収縮低減機構が十分な効果を示すものといえる。ただし、最適な添加方法と添加率を決定するためには、さらに検討が必要である。

量が多くなったために硬化反応の速度が速くなり、弱材齢時での強度発現が大きくなったためと考えられる。

(2) 強度特性

圧縮強度および静弾性係数の経時変化を図-5 に示す。材齢 2 時間および 4 時間における圧縮強度を除いて、C-2 の方が小さな値を示している。PMMA を添加したことによって、C-1 に比べて圧縮強度は 96~98%、静弾性係数は 90~97% となっており、PMMA を添加したことによる可塑性の増大は静弾性係数に敏感に現れている。初期材齢において C-2 の圧縮強度が大きいのは、見かけ上液状レジ

4. AE発生特性

(1) AE測定結果

試験体作製時のノイズと考えられるデータを削除し、試験体から発生していると考えられるデータのみをとりまとめた後の、各試験体の AE 発生数と内

表-4 各試験体の AE 発生数と内部最高温度

| 試験体名 | | AE 発生数 | 内部最高温度 |
|------------|-----|--------|--------|
| ポリマーペースト | P-1 | 5 | 101.3℃ |
| | P-2 | 6 | 111.3℃ |
| ポリマーモルタル | M-1 | 3 | 55.0℃ |
| | M-2 | 4 | 56.5℃ |
| ポリマーコンクリート | C-1 | 41 | 51.0℃ |
| | C-2 | 27 | 52.8℃ |

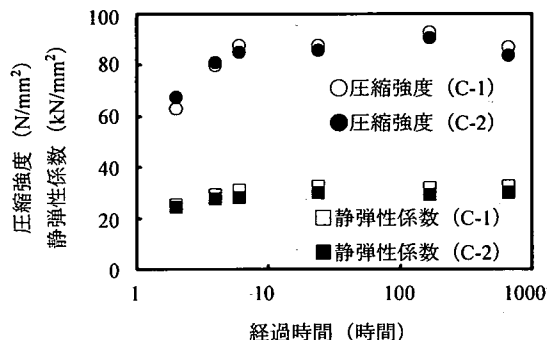


図-5 圧縮強度および静弾性係数の経時変化

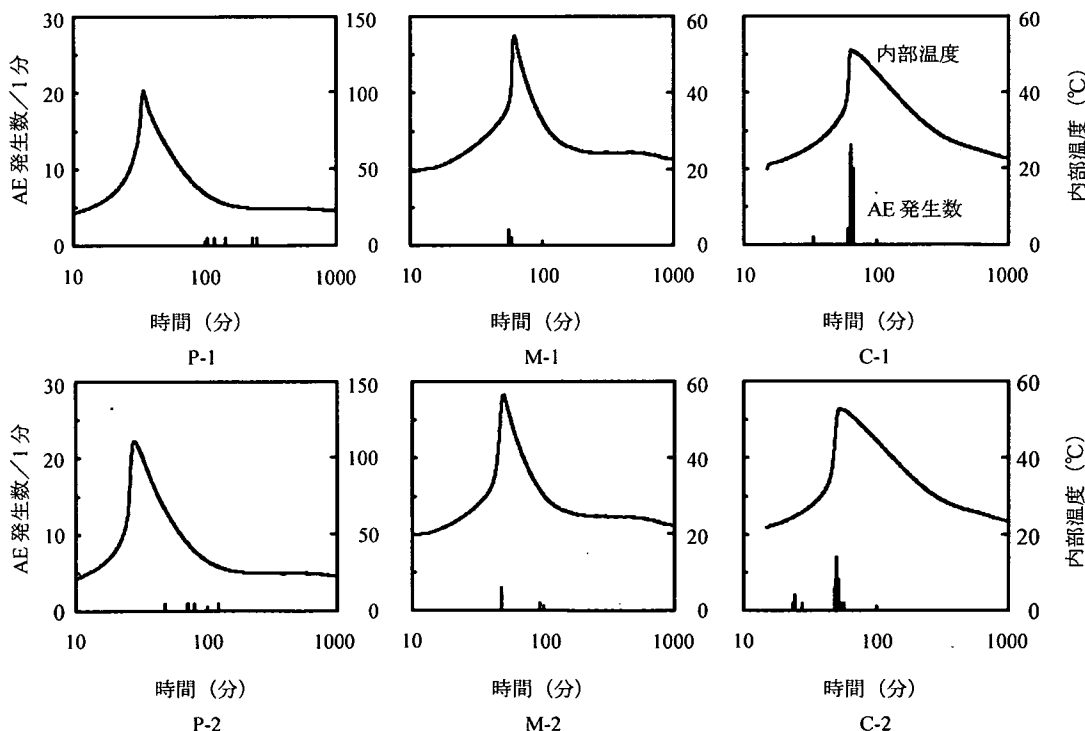
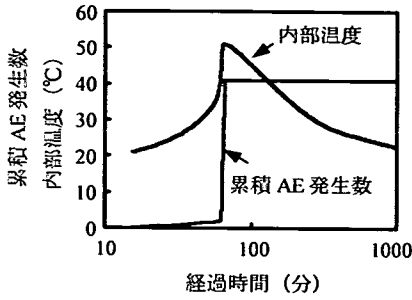
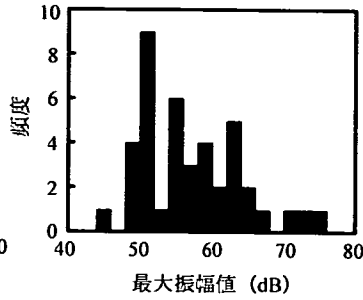


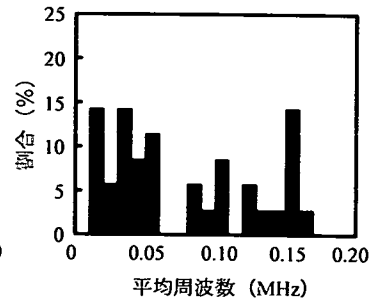
図-6 経過時間と AE 発生数および内部温度との関係



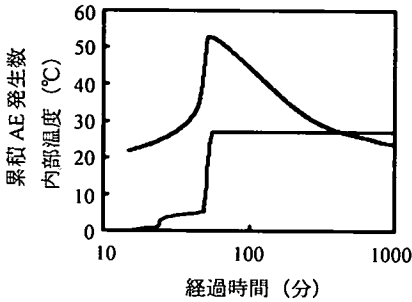
C-1



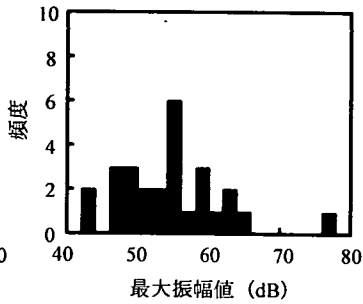
C-1



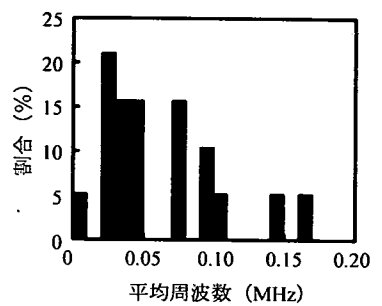
C-1



C-2



C-2



C-2

図-7 経過時間と累積 AE 発生数
および内部温度との関係

図-8 最大振幅値
の頻度分布

図-9 平均周波数
の頻度分布

部最高温度を表-4 に示す。また、重合開始剤を投入してからの経過時間と AE 発生数および内部温度との関係を図-6 に示す。

表-4 の結果から明らかなように、ポリマーペーストおよびポリマーモルタルではほとんど AE が発生していないのに対して、ポリマーコンクリートではかなり AE 発生数が多くなっている。特に、収縮低減対策を実施していない C-1 の方が収縮低減対策を実施している C-2 の 1.5 倍程度の発生数となっている。内部最高温度については、木製の型枠を使用しているために熱が蓄積されてかなり高めの温度を示している。いずれの場合も No.2 の最高温度の方が高く、PMMA が液状レジンに溶解して見かけ上の液状レジン量が増加したことを示している。

図-6 の結果をみると、ポリマーペーストでは P-1、P-2 とともに内部温度が最高温度に達して、雰囲気温度まで降下する途中で AE が発生している。ポリマーモルタルでは M-1、M-2 とともに内部温度が上昇して温度上昇速度が変化する付近で AE が発生しており、M-2 ではそれ以外に内部温度が最高温度に達して雰囲気温度まで降下する途中でも発生している。ポリマーコンクリートでは C-1、C-2 とともに内部温度が上昇し始めた時点と温度上昇速度が変化する付近で AE が発生しているが、発生数は C-1 の方が多くな

っている。

MMA 系樹脂の硬化反応は内部温度が最高温度に達した時点でほぼ終了すると考えられる⁴⁾ことから、ポリマーペーストおよびポリマーモルタルで見られる最高温度以降に発生している AE は、硬化反応に起因するものではないと推測される。これに対して、ポリマーモルタルおよびポリマーコンクリートにおける内部温度上昇時に発生している AE は、硬化反応に起因するものと推測される。このことは、ポリマーペーストにおいては液状レジンとフィラーでマトリックスを形成するために AE は発生しないが、ポリマーモルタルおよびポリマーコンクリートでは細骨材および粗骨材がマトリックスの硬化収縮を拘束するために AE が発生すると考えてよいことを示している。さらに、AE 発生数はポリマーモルタルよりもポリマーコンクリートの方が多く、ポリマーコンクリートでは C-2 よりも C-1 の方が多いことから、粗骨材による硬化収縮の拘束程度が細骨材よりも大きいために AE 発生数が増加している可能性が高いことを示している。

(2) ポリマーコンクリートにおける AE 発生特性

前項で示したように、ポリマーコンクリートではいずれも内部温度が上昇し始めた時点と温度上昇速

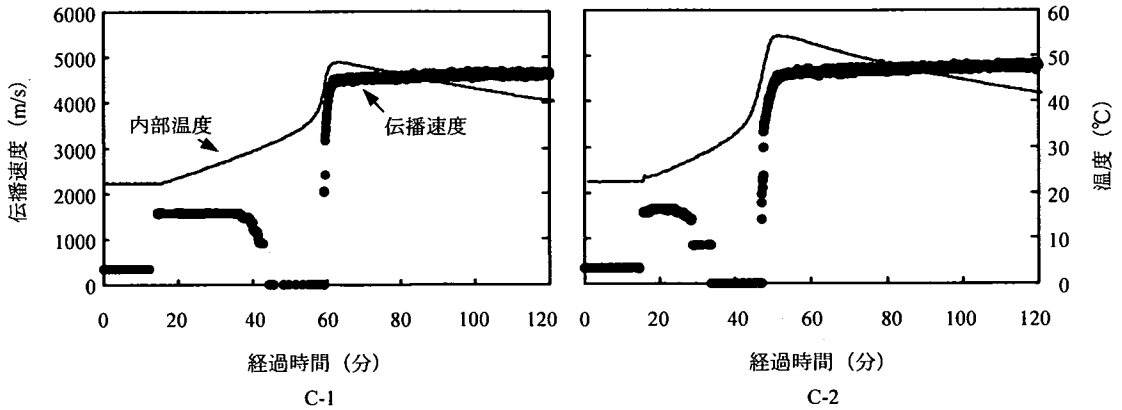


図-10 経過時間と伝播速度および内部温度との関係

度に変化する付近で AE が発生しているが、これらが有意な AE であるかどうかの判別が必要となる。図-7 に経過時間と累積 AE 発生数および内部温度との関係を示すが、C-1、C-2 とともに、累積 AE 発生数曲線は内部温度の上昇速度が変化する付近で明確な変曲点が現れている。このことから、ポリマーコンクリートで発生した AE のうち、内部温度の上昇速度が変化する付近で得られたデータは、粗骨材による硬化収縮の拘束に起因する AE と判断してよいと考えられる。このようなポリマーコンクリートにおける AE 発生特性は条件の異なる実験によっても確認されており⁷⁾、AE 計測により硬化収縮特性を把握することが可能なことを示しているものといえる。

内部温度の上昇速度が変化する付近で得られたデータについて、配合の違いが AE 発生特性に及ぼす影響を調べるために、最大振幅値と式(1)で定義される平均周波数を算出した。これらのパラメータは、それぞれ AE 発生源における微小破壊の規模および進展速度を代表するパラメータである考えることができる¹¹⁾。

$$\text{平均周波数} = \frac{\text{カウント数}}{\text{継続時間}} \quad (1)$$

C-1 と C-2 で検出された AE の最大振幅値と平均周波数の頻度分布を図-8 および図-9 に示す。これらの図から、C-2 よりも C-1 における AE の方が、最大振幅値は大きく、平均周波数は高い傾向を示していることがわかる。このことは、C-2 の方が解放されるひずみエネルギーが小さいことを意味しており、PMMA を添加することにより硬化収縮量が少なくなると、蓄積されるエネルギーが小さくなることを示しているといえる。

また、この結果から硬化収縮量が多いほど微小破壊に伴う内部欠陥を有していると考えることができ、本試験で実施した方法により、内部欠陥の多少に着目したポリマーコンクリートの配合に関する評価が可能であると考えられる。ただし、本試験で得られた結果は、共振周波数が 140kHz の AE センサで得られた結果のみであることから、このような硬化収縮の拘束に伴って発生する AE をより適切に評価するためには、センサの応答感度および周波数帯域、あるいは計測におけるしきい値についての検討が必要といえる。

5. 超音波伝播特性

(1) 伝播速度

重合開始剤を混合してからの経過時間と伝播速度および内部温度との関係を図-10 に示す。なお、伝播速度の算出は以下の手順で行った。

- ① 弾性波が送信側 AE センサから正常に発振され、受振側 AE センサで検出された信号が入射された弾性波と確認できる 1 対のデータについて、受振時刻と発振時刻の差を伝播時間とした。
- ② 伝播速度の算出は AE センサ間の距離を伝播時間で除すことによって行った。

C-1 および C-2 とともに伝播速度の挙動は同じような傾向を示しており、内部温度と伝播速度の関係もほぼ同じような傾向を示している。伝播速度の変化は時間の経過とともに以下のような 6 段階の Stage に分類することができる。

Stage 1 : ほとんど同一の速度を示している状態

Stage 2 : Stage 1 よりも大きな値でほぼ同一の速度を示している状態

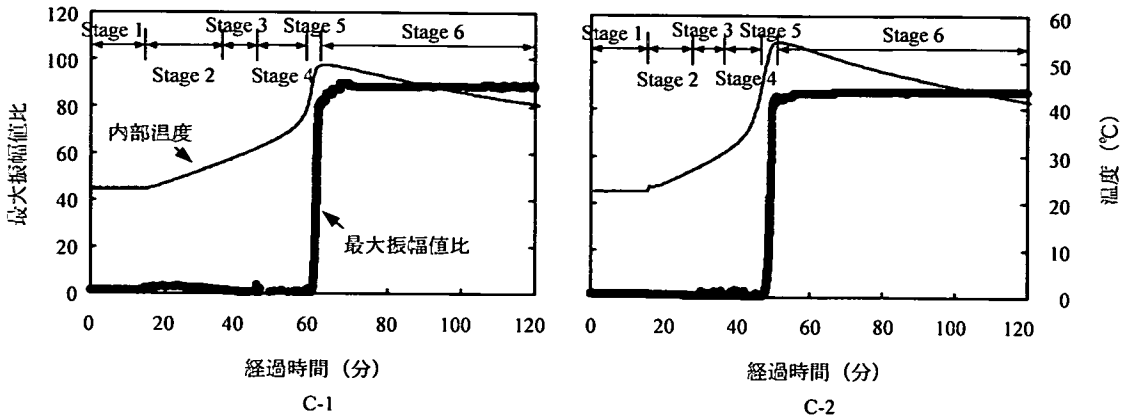


図-11 経過時間と最大振幅値比および内部温度との関係

- Stage 3 : Stage 2 の状態から速度が徐々に遅くなっていく状態
- Stage 4 : 速度決定が困難となる状態
- Stage 5 : 速度が直線的に増加している状態
- Stage 6 : Stage 5 の状態からほぼ一定の速度に収束している状態

これらの Stage のうち、Stage 1 はポリマーコンクリートを型枠へ打ち込む前の状態であり、確実に弾性波がポリマーコンクリート中を伝播しているのは Stage 2 以降である。

Stage 1 では弾性波が空气中を伝播していることになり、伝播速度はどちらの配合も 343 m/sec 程度の値を示している。この値は 20°C における空气中の音速とほぼ一致しており、本試験法により正確な速度が得られていることがわかる。Stage 1 と Stage 2 の間に一時的に弾性波が伝播していない時間帯が存在するが、これは型枠内にポリマーコンクリートを打ち込んでいない時間帯である。

Stage 2 は MMA 系樹脂の硬化反応はまだ開始していない状態と考えられ、伝播速度はどちらの配合も 1500~1700 m/sec と空气中の 4~5 倍の値となっている。この値は水中の音速よりもやや大きな値であり、MMA 系樹脂がまだ液体で存在している状態（低分子量のモノマーの状態）における固有の伝播速度であると推測される。

Stage 3 の状態から伝播速度が大きく変化し始めることから、この時点から硬化反応が開始していると推測され、Stage 3~5 における伝播速度の変化は硬化反応の進行に伴う現象と考えられる。

MMA 系樹脂の硬化反応はラジカル重合であり、重合反応によって低分子量のモノマーから高分子量のポリマーに変化する¹²⁾。Stage 3~4 では硬化反応

の進行とともにポリマーコンクリート内部は非常に不均質な状態になっていると考えられる。液体や溶液中においては、体積変化あるいはエントロピー変化を伴う化学反応により超音波の緩和が生じ、高分子溶液中では高分子鎖のマイクロブラウン運動や高分子鎖の局所的な回転（セグメント運動）に起因した緩和が生じる¹³⁾。そのため、Stage 3~4 では弾性波の吸収や緩和によるエネルギー損失が大きくなり、信号が極端に微弱となるために速度の決定が困難になるものと推測される。一方、Stage 4 では、受振側 AE センサにおいて入力弾性波以外の信号が検出されるケースが認められており、この現象も速度決定が困難となる要因となっているものと考えられる。

Stage 5 では硬化反応が急激に進展するため、ポリマーコンクリート内部が均質な状態に変化するとともに、弾性波が透過する部分の不均一性が解消されて伝播速度が線形に増加していくと考えられる。

Stage 6 における伝播速度は C-1 で 4600 m/sec 前後、C-2 で 4700 m/sec 前後とほぼ一定の値となっており、C-2 の方がやや大きい値となっている。しかしながら、変動幅があることを考慮するとほぼ同じ値を示しているといえる。通常のセメントコンクリートにおける弾性波伝播速度は、配合、骨材の品質と量、空気量、養生方法、材齢など多くの要因によって変化し、おおむね 3300~5000 m/sec の範囲にある¹⁴⁾ことから判断すると、得られた伝播速度は妥当な数値と考えられる。伝播速度がほぼ一定となることから、Stage 6 ではポリマーコンクリートの硬化反応がほぼ終了して、弾性波が透過する部分が均質な状態になっているものといえる。ただし、得られた伝播速度は時間とともにわずかに増加する傾向を示していることから、硬化反応はわずかではあるが進行してい

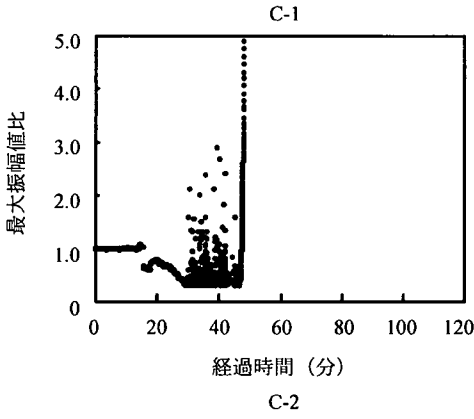
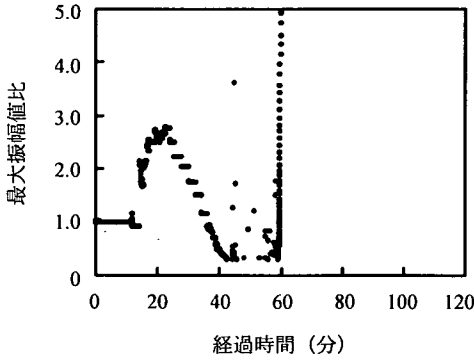


図-12 最大振幅値比の経時変化 (Stage 1~4)

ると推測される。

(2) 最大振幅値

経過時間と最大振幅値比および内部温度との関係を図-11 に示す。ここで、最大振幅値比とは、空气中を伝播した弾性波の最大振幅値に対する、伝播速度を算出した受振データの最大振幅値との比である。

最大振幅値比の変化は、どちらの配合も伝播速度の変化における 6 段階の Stage と対応している。Stage 2~4 では配合により最大振幅値比の変化にわずかな違いがみられるが、Stage 5以降はどちらの配合も同じ傾向を示している。

Stage 1~4 の最大振幅値比の経時変化を図-12 に示す。Stage 2における最大振幅値比がC-1では一旦3.0程度まで大きくなった後に0.3程度まで減少していくのに対して、C-2では単調に0.3程度まで減少している。また、Stage 3~4ではどちらの配合においても最大振幅値比がかなり変動している。Stage 2ではポリマーコンクリートはフレッシュな状態であり、構成物質(液状レジン・フィラー・骨材)が独立して存在する状態となっているため、弾性波が境

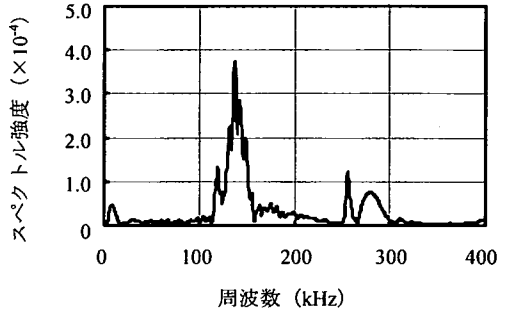


図-13 入射弾性波の周波数特性

界層で反射や減衰をしながら透過していくと推測され、反射波が卓越した場合には最大振幅値比は大きくなると考えられる。Stage 3~4 では硬化反応が開始していることから、硬化反応の進行とともにポリマーコンクリート内部は非常に不均質となり、硬化部と未硬化部が混在するような状態になっていると推測される。そのため、弾性波の散乱等に起因する減衰の程度が変化するために、最大振幅値比が変動していると考えられる。

Stage 5では硬化反応が急激に進展するため、ポリマーコンクリート内部が均質な状態に変化するとともに、弾性波が透過する部分の不均一性が解消されて最大振幅値比が線形に増加していくと考えられる。

Stage 6における最大振幅値比はC-1で89前後、C-2で87前後とほぼ一定の値となっており、C-1の方がわずかに大きくなっている。しかしながら、変動幅があることを考慮するとほぼ同じ値を示しているといえる。また、伝播速度と同様に、最大振幅値比も時間とともにわずかに増加する傾向を示しており、硬化反応はわずかではあるが進行しているといえる。

(3) 周波数分布

図-3に示した測定システムにおいて、弾性波の減衰を無視できる水に対して、同一試験方法により弾性波透過試験を実施し、得られた受振波形を高速フーリエ変換して求めた周波数分布結果を図-13に示す。この結果から、図-3に示した測定システムにおける入射弾性波は、140kHz付近の成分が卓越した周波数分布を示している。使用したAEセンサの共振周波数が140kHzであることから、本システムの周波数特性はAEセンサの周波数特性に大きく依存していることがわかる。

各配合のStage 2~6における周波数分布を図-14に示す。なお、周波数分布は、各Stageの任意の時刻において、伝播速度を算出した受振データの波形を高

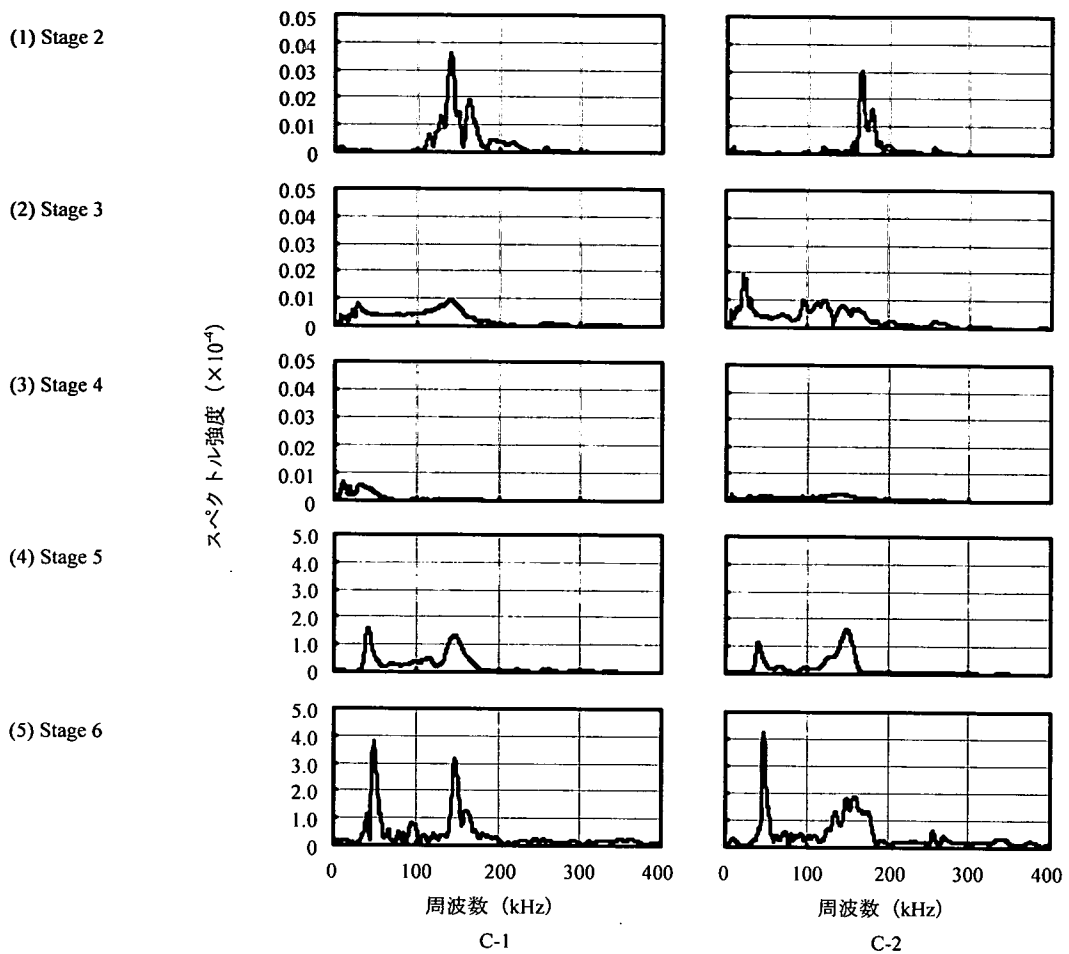


図-14 ポリマーコンクリート中を透過した弾性波の周波数分布 (Stage 2~6)

速フーリエ変換して求めたものである。Stageの進行に伴う周波数分布形状の変化は、どちらの配合もほぼ同じような傾向を示している。

Stage 2では100~200 kHzの低周波成分が卓越した周波数分布を示しているが、Stage 3~4では特に卓越した周波数成分は認められない。また、いずれもスペクトル強度は小さく、特にStage 4において非常に小さくなっている。前項で示したように、Stage 2~4では弾性波が反射や減衰をしながらポリマーコンクリート中を透過するために、スペクトル強度が小さくなっていると考えられる。

Stage 5~6では50 kHz付近および150 kHz付近の成分が卓越した周波数分布を示し、スペクトル強度もStage 2~4と比較して100倍程度の大きな値を示している。Stage 5ではポリマーコンクリート内部が均質な状態に変化するとともに、弾性波が透過する部分の不均一性が解消されること、Stage 6ではポリマー

コンクリートの硬化反応がほぼ終了していることから、Stage 2~4と比較して弾性波が非常に透過しやすくなると考えられる。

Stage 5~6で認められる2つのピークは、本計測システムの周波数特性から判断して、50 kHz付近のピークがAEセンサ間距離に対応した一次共振周波数であり、150 kHz付近のピークはAEセンサの共振周波数であると考えられる。

AEセンサ間距離に対応した一次共振周波数は式(2)で表すことができ⁹⁾、受振データの伝播速度 (C-1およびC-2ともに4677m/sec) をもとに一次共振周波数を算出すると、Stage 6ではC-1およびC-2ともに約36kHzとなる。

$$f = \frac{V}{2 \cdot L} \quad (2)$$

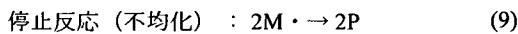
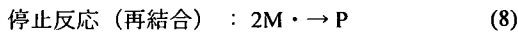
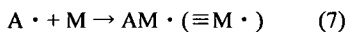
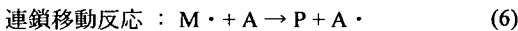
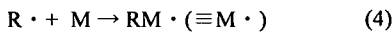
ここで、 f : 一次共振周波数, V : 弾性波伝播速度, L : AEセンサ間距離 (本システムの場合64.0mm)

Stageの進行とともに伝播速度が大きくなるために、一次共振周波数はわずかではあるが高い方にシフトしており、図-14においてもこの傾向が認められる。これに対して、150 kHz付近のピークはAEセンサの共振周波数であることから、Stageの進行に伴うピークのシフトは認められない。

以上のことから、周波数分布の変化によってポリマーコンクリートの硬化時の物性変化を評価することは可能であると判断されるが、計測システム自体の周波数特性が影響して、配合が異なる場合の周波数分布の違いを特定することが困難となっていると考えられる。したがって、硬化時の物性変化の評価パラメータとして周波数分布を適用する場合には、計測システムの周波数特性が広範囲にわたってフラットとなるように考慮する必要があるといえる。

(4) 超音波法による物性変化の評価

MMA系樹脂の硬化反応は以下に示すような連鎖反応機構で進むと考えられている¹²⁾。



ここで、 I : 重合開始剤, $\text{R}\cdot$: 一次ラジカル, M : モノマー, $\text{M}\cdot$: ポリマーラジカル, A : 移動連鎖剤, $\text{A}\cdot$: 移動剤ラジカル, P : 生成ポリマー

式(5)の生長反応により、低分子量のモノマーは高分子量のポリマーに変化していくが、式(4)から式(9)までの連鎖反応は順番に生じるのではなく、重合反応の途中では式(4)から式(9)までの各反応が混在する状態となっている。また、式(4)から式(9)までの重合系の重合速度は一定ではなく、反応がある程度進んだ時点で重合速度が増大し、分子量が一気に加速されるという経過をたどる。これは、重合速度が増大するためであり、ゲル効果と呼ばれている¹³⁾。

前項までに示したように、ポリマーコンクリート中の超音波伝播特性は時間の経過とともに6段階のStageに分類される。MMA系樹脂の硬化反応とこれらのStageとを対比すると、式(4)から式(9)までの各反応が混在する状態がStage 3~4の状態に対応し、

反応がある程度進んだ時点で重合速度が増大し、分子量が一気に加速される状態がStage 5の状態に対応している。このことから、ポリマーコンクリート中の超音波伝播特性はMMA系樹脂の硬化反応に伴う物性の変化をほぼ正確に捉えているものと考えられる。

弾性波動論によれば、硬化したポリマーコンクリート中における理論的な弾性波伝播速度は式(10)で得ることができ¹⁶⁾、伝播速度から弾性係数を求めることが可能である。

$$V = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (10)$$

ここで、 V : 弾性波伝播速度, E : 弾性係数, ρ : 密度, ν : ポアソン比

また、最大振幅値比と周波数分布の変化をもとに、弾性体へ移行する時間の特定が可能となることから、超音波伝播特性をもとにポリマーコンクリートの力学的特性の変化を把握することが可能になるものと考えられる。

条件の異なる実験で得られた超音波伝播速度の挙動が、本研究で得られた結果とほぼ同一であった⁷⁾ことから判断すると、超音波法による物性変化の評価は再現性があり、評価手法として有効であるといえる。ただし、PMMAを添加したことによる硬化収縮量の違いを定量的に評価することは困難であったことから、定量的な評価に関しては、配合の変更(液状レジン量・細骨材率等)や骨材の変更(最大寸法・種類等)を行って、さらに検討を加える必要がある。

6. まとめ

本研究では、硬化時の収縮特性を変化させたMMA系ポリマーコンクリートの非破壊評価手法としてAE法と超音波法を選定し、物性変化を連続的に評価することの可能性について検討を行った。

本研究で得られた結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 常温硬化の反応においても、低収縮付与剤としてのPMMAの収縮低減機構が十分な効果を示し、液状レジン量を低減しなくても硬化時の収縮量を低減することができる。
- (2) 硬化反応に起因すると推測されるAEは、細骨材

および粗骨材がマトリックスの硬化収縮を拘束するために発生すると考えられる。これらの拘束程度は細骨材よりも粗骨材の方が大きい。

- (3) AE発生特性をもとに、硬化収縮量の違いによりMMA系ポリマーコンクリート中に蓄積されるエネルギーの大きさを判断することが可能であり、配合決定において内部欠陥の少ない配合の選定に有効と考えられる。
- (4) 超音波はMMA系ポリマーコンクリートがフレッシュな状態から完全な硬化体に至るまで、連続的にMMA系ポリマーコンクリート中を伝播する。
- (5) MMA系ポリマーコンクリート中の超音波伝播特性はMMA系樹脂の硬化反応に伴う物性の変化をほぼ正確に捉えていると考えられ、伝播速度、最大振幅値比および周波数分布をパラメータとして物性変化を評価する手法は有効である。

超音波法による非破壊評価手法は金属材料の評価において発展してきた手法であり、コンクリート分野においては主として内部欠陥の検出に適用されてきた。本研究の結果から、超音波法を用いることにより、MMA系ポリマーコンクリートの硬化時の物性変化を定性的に把握することが可能であることが明らかとなった。超音波法はコンクリートの物理特性と直接結びついていることから材質劣化等の評価が可能である⁹⁾こと、コンクリート中における弾性波伝播挙動はマトリックス部分の密実性と密接な関係がある¹⁷⁾ことなどから判断すると、本研究で得られた知見をコンクリートに対して適用することも可能なものと考えられ、今後さらに検討を加えていく予定である。

なお、本研究は第1著者が新潟大学に提出した学位請求論文（MMA系ポリマーコンクリートの硬化および収縮特性の評価）の一部をまとめたものである。

謝辞：本研究を実施するにあたり、(株)熊谷組技術研究所 金森誠治氏ならびに岐阜大学大学院土木工学専攻破壊診断工学研究室 内田慎哉氏、国枝泰祐氏に多大なご協力をいただきました。ここに記して深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 例えば、土木学会：特集「新世紀のコンクリートを考える」、土木学会誌，Vol. 85, No.4, pp. 5-52, 2000.
- 2) 土木学会：2002年版コンクリート標準示方書改訂資料，コンクリートライブラリー108, 2002.
- 3) 小柳 治：レジンコンクリートの現状—とくに構造利用について—，コンクリート工学，Vol. 31, No. 4, pp. 5-13, 1993.
- 4) Kawamura, A., Kuromoto, M. and Iwai, T. : Evaluation of the Setting Shrinkage of MMA Polymer Concrete, Recent Advances in Concrete Technology, ACI SP-179, pp. 731-745, 1998.
- 5) Nguyen V. L., 内田裕一, 林富士男, 小柳 治：ポリエステルRECの硬化収縮と拘束応力，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 16, No. 1, pp. 663-668, 1994.
- 6) Omata, F., Kawakami, M., Tokushige, H. and Moriyoishi, A. : Setting Shrinkage and Setting Stress of Polymer Mortar, ACI SP-171, pp.607-624, 1997.
- 7) Kawamura, A., Iwai, T. and Tokami, I. : Study on Properties of Setting Shrinkage of MMA Polymer Concrete in the Early Age, Proceedings of 2001 second International Conference on Engineering Materials, Vol. 2, pp. 231-240, 2001.
- 8) 大津政康：アコースチック・エミッションの特性と理論，森北出版，1988.
- 9) 日本コンクリート工学協会：コンクリート診断技術'01 [基礎編]，pp. 101-108, 2001.
- 10) 松浦武利：不飽和ポリエステル樹脂レジンモルタルの研究（トンネルライニング材料としての適用性），名古屋大学博士論文，1987.
- 11) 岩波光保，鎌田敏郎，長瀧重義，大即信明：曲げを受ける鉄筋コンクリートはりのAE発生特性とその劣化評価への適用性に関する基礎的検討，土木学会論文集，No.606/V-41, pp. 89-102, 1998.
- 12) 大津隆行：ラジカル重合（I）—素反応機構—，化学同人，1973.
- 13) 超音波便覧編集委員会編：超音波便覧，丸善，pp.254-261, 1999.
- 14) 日本コンクリート工学協会：コンクリート便覧 [第二版]，pp. 268-270, 1996.
- 15) 大津隆行：高分子合成の化学，化学同人，1975.
- 16) 佐藤泰夫：弾性波動論，岩波書店，pp.20-38, 1978.
- 17) 岩波光保，大即信明，二羽淳一郎，鎌田敏郎，長瀧重義：コンクリート中における弾性波伝播挙動に関する基礎的研究，土木学会論文集，No.627/V-44, pp. 223-238, 1999.

(2002. 10. 15 受付)

EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF MMA POLYMER CONCRETE BASED BY ELASTIC WAVE METHODS

Akio KAWAMURA, Makoto HISADA, Toshiro KAMADA
and Shigeyoshi NAGATAKI

In this study, elastic wave methods are applied to estimate mechanical properties of polymer concrete with liquid resin mainly composed of methyl methacrylate (MMA). In order to investigate hardening processes of MMA polymer concrete, acoustic emission (AE) and ultrasonic testing (UT) are applied. Obtained results demonstrate that elastic waves propagate through the polymer concrete under the hardening process from the fresh state to the hardened state. Propagation characteristics of elastic waves through the polymer concrete reflect remarkably the reaction of MMA, and thus it is shown that the elastic wave methods were effective to estimate the variation of those mechanical properties.