

(財) 日本塗料検査協会

技術顧問 岩井 弘

監修 技術顧問 吉田豊彦

各種劣化促進試験前後の塗膜の機械的性質をユニバーサル硬さ試験機を用いて測定した。

この方法によれば、各種の物性値のほかに塗膜の変形に際して要したエネルギー値も表示されるので、それらの値の変化から塗膜層への劣化外力のかかわりを考察し、塗膜層のもつ特質を推定した。その結果、この方法は各種劣化促進試験における塗膜の性能評価を物性面から補完可能な事が判った。

なお、この試験は塗膜を損傷せず塗装試験体のままで測定できるメリットがあり、又現在 ISO の規格化が進められているので、その概要を紹介する。

1. まえがき

コンクリート構造物の保護及び補修の主要な材料として塗装材があることは広く知られている。今回、アルカリ骨材反応により劣化したコンクリート構造物の補修材としてどのような塗装系が適切であるかを判断するための拠り所を得るため、各種劣化試験過程に於ける塗膜の物性値の変化を H.Fisher 社（ドイツ）が開発した超微小硬さ試験システムを活用して測定し、塗膜劣化との関係を考察したので、二例を取り上げ概要を紹介する。

2. 試験方法

2.1 超微小硬さ試験機

使用した超微小硬さ試験システムはダイヤモンドのビッカース圧子を使用し、ステップ的に設定した荷重まで連続して重さを加えながら、荷重ごとの押し込み深さを直読し硬さを求める測定方法である。

測定に使用する圧子は四角錐の先端の対面角度 136° のダイヤモンド製であり、測定値（ユニバーサル硬さ値）は試験荷重を生じた圧痕の表面積で除した数値で表示される。この試験方法ではユニバーサル硬さが求められるだけでなく、負荷した圧子の荷重を減少させることによって塗膜の弾性エネルギー、ヤング率、塑性硬さ等の物性値も測定可能である。ユニバーサル硬さ（HU）は次のように規定される。

$$HU = \frac{\text{試験荷重}}{\text{試験荷重下でのビッカース圧子の表面積}} = \frac{F}{26.43h^2}$$

ここで、F:試験荷重 (N)

h:試験荷重下での押し込み深さ (mm)

HU:ユニバーサル硬さ値 (N/mm²)

測定データとして、次の特性値もグラフとともに得ることが出来る。

- ① 設定された荷重下に於ける硬さ値 (HU)
- ② 荷重増加過程に於ける硬さ値
- ③ 荷重と押し込み深さの関係
- ④ 塑性変形の硬さ値
- ⑤ 弾性変形に要したエネルギー、塑性変形に要したエネルギー、ヤング率

2.2 塗膜の劣化方法

50×70×3mm 大のフレキシブル板にコンクリート補修材を塗装し、30 日間乾燥させて試験板とし、以下各々の試験に供した。

① 乾湿交番試験

試験板を 20℃、65%RH の環境に 7 日間、ついで 40℃、97%RH の環境に 7 日間静置する交番試験を 1 サイクルとし、13 サイクルのサイクル試験を行い

20℃、65%RH の環境から取り出した直後及び 40℃、97%RH の環境から取り出した直後に物性特性を測定した。

② 促進耐候性試験

試験板を S-W-O-M に 700 時間暴露した後に物性値を測定した。

③ 砂中埋設試験

試験板を砂中埋設（6 ヶ月）後、物性特性を測定した。

3. 物性値の測定結果

上記の劣化試験の後に測定した物性値を表 1～表 4 に示す。

表 1 ポリシロキサン系塗膜の劣化試験前後に於ける物性値の変化（その 1）

測定項目	劣化前	20℃、65%RH	40℃、97%RH
ユニバーサル硬さ HU	0.49	0.78	0.72
全仕事量 n J	3623.52	5996.18	5618.96
弾性変形の仕事量 n J	2465.08	3535.35	2930.29
塑性変形の仕事量 nJ	1158.44	2460.83	2688.67
見掛けのヤング率 Gpa	0.01	0.02	0.01
塑性変形の硬さ N/mm ²	1	1	1

表 2 ポリシロキサン系塗膜の劣化試験前後に於ける物性値の変化（その 2）

測定項目	劣化前	S-W-O-M700 時間	砂中埋設 6 ヶ月
ユニバーサル硬さ HU	0.49	0.67	1.23
全仕事量 n J	3623.52	5280.57	9188.45
弾性変形の仕事量 n J	2465.08	2978.77	4122.86
塑性変形の仕事量 nJ	1158.44	2301.80	5065.59
見掛けのヤング率 Gpa	0.01	0.01	0.04
塑性変形の硬さ N/mm ²	1	1	2

表 3 ポリマーセメント系塗膜の劣化試験前後に於ける物性値の変化（その 1）

測定項目	劣化前	20℃、65%RH	40℃、97%RH
ユニバーサル硬さ HU	2.58	5.00	3.53
全仕事量 nJ	18579.01	27087.12	23650.02
弾性変形の仕事量 nJ	2508.21	3843.66	4647.80
塑性変形の仕事量 nJ	16070.80	23243.46	19002.22
見掛けのヤング率 Gpa	0.60	0.64	0.42
塑性変形の硬さ N/mm ²	3	5	4

表 4 ポリマーセメント系塗膜の劣化試験前後に於ける物性値の変化（その 2）

測定項目	劣化前	S-W-O-M700 時間	砂中埋設 6 ヶ月
ユニバーサル硬さ HU	2.58	5.61	1.10
全仕事量 nJ	18579.01	25551.83	8500.29
弾性変形の仕事量 nJ	2508.21	3802.11	3986.12
塑性変形の仕事量 nJ	16070.80	21749.72	4514.17
見掛けのヤング率 Gpa	0.60	0.71	0.03
塑性変形の硬さ N/mm ²	3	6	2

参考までにポリマーセメント系塗膜の劣化前後に於いて測定したヒステリシス曲線を図 1 (劣化前)、図 2 (乾湿交番試験 13 サイクル後、40°C、97%RH の環境から取り出した直後)、図 3 (砂中埋設 6 ヶ月後) にグラフとして例示した。

以下のグラフにおいて

- ① 荷重を段階的に増量した過程での曲線
- ② 荷重を段階的に減少した過程での曲線
- ③ ②の曲線の接線 (ヤング率、弾性領域の押し込み深さを算出する)

を示す。

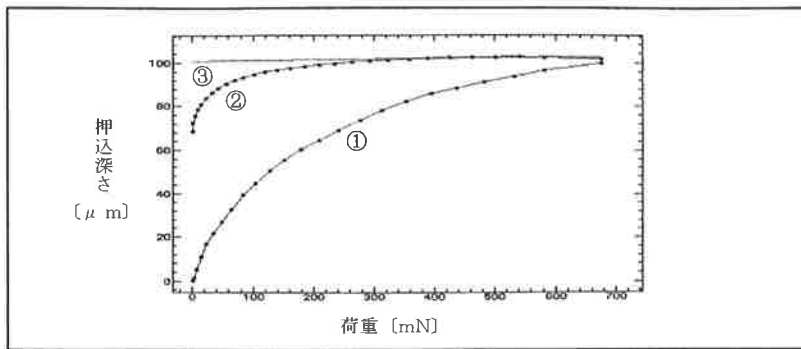


図 1 劣化前のヒステリシス曲線

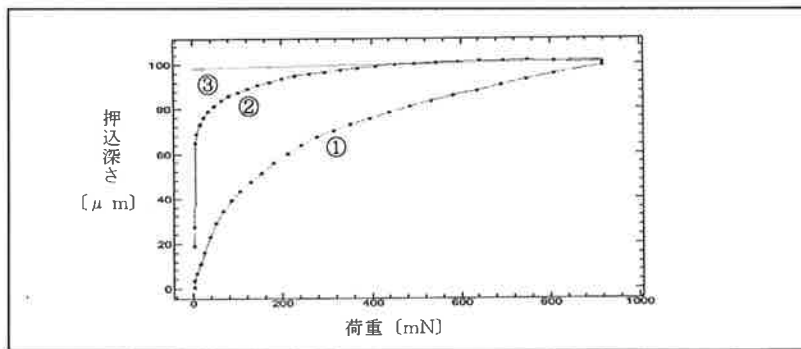


図 2 乾湿交番試験 13 サイクル後のヒステリシス曲線 (40°C、97%RH)

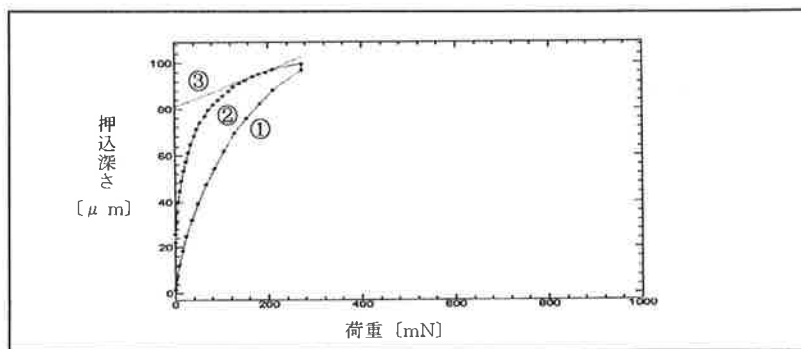


図 3 砂中埋設 6 ヶ月後のヒステリシス曲線

4. 試験結果の解析

4.1 乾湿交番試験による物性値の変化

ポリシロキサン系塗膜の場合：

劣化サイクル試験前に比較し、サイクル試験より取

り出し、その直後に物性値を測定した場合、表 1 に示すようにユニバーサル硬さは増しており、交番試験により塗膜層の硬化は進んでいる。40℃、97%RH の環境より取り出した場合の方が 20℃、65%RH の環境より取り出した場合に比べユニバーサル硬さが若干小さいのは高湿度環境の影響を受けている事を示唆している。

圧子の塗膜層への押し込みに要した仕事量も乾湿交番試験後及び砂中埋設 6 ヶ月後のそれの方が大きくなっている。交番試験過程に於けるアルコキシシランの加水分解と縮合による架橋や水素結合等による擬似結合の生成による効果が大きいと推定される。

一方、弾性変形に要する仕事の割合は全仕事量の 50%を超えており、ポリマーの架橋密度は大きいと推定されるが、仕事量そのものの値が小さい事、見掛けのヤング率及び塑性変形の硬さ値が小さく架橋ポリマー自体は軟質で傷が付き易いと言える。

ポリマーセメント系塗膜の場合：

表 3 に見る通り乾湿交番試験の進行により全仕事量、弾性変形に要する仕事量ともに劣化前より増大しているが、40℃、97%RH の環境から取り出して、その直後に測定した試験体の弾性変形に要した仕事量は 20℃、65%RH の環境から取り出して測定したそれよりも大きくなっている。逆に、塑性変形の仕事量、ユニバーサル硬さ及び見掛けのヤング率は、20℃、65%RH の環境から取り出し、測定したそれより小さい。乾湿交番試験の進行によりセメントの硬化は進むが、エマルジョン樹脂層は膨潤により塑性的性質の発現が増大したと推定される。

4.2 促進耐候試験による物性値の変化

ポリシロキサン系塗膜の場合：

表 2 に示すように塗膜は促進耐候試験によりユニバーサル硬さ、圧子による塗膜層の変形に要した全仕事量は増大している。また、全仕事量の内、弾性変形及び塑性変形に要した仕事量ともに増大しているが、その増大割合は塑性変形の仕事量の方が大きい。塑性変形の仕事量の増大は塗膜の親水性から推して、吸着水によりポリマー相互の間隔がタイトになり、その結果としてレオロジー的に粘性要素が増したものと推定する。

しかしながら、仕事量そのものの値、見掛けのヤン

グ率及び塑性変形の硬さ値ともに小さく、損傷し易い塗膜と推定する。

ポリマーセメント系塗膜の場合：

表 4 に示すごとく促進耐候試験の進行は塗膜層の変形に要する全仕事量、弾性変形及び塑性変形に要する仕事量、ユニバーサル硬さ及び塑性変形の硬さ値ともども大幅に増大しており、固く、傷の付き難い塗膜になっている事が推定される。

4.3 砂中埋設 6 ヶ月後の塗膜物性値の変化

ポリシロキサン系塗膜の場合：

砂中埋設 6 ヶ月後の塗膜層に圧子を押し込み、その変形量から得られた全仕事量、弾性変形及び塑性変形に要した仕事量ともに劣化前の値に比べ、大幅に増大している（表 2）。残存アルコキシシランの環境水の影響による後架橋の影響と推定する。

ポリマーセメント系塗膜の場合：

砂中埋設 6 ヶ月経過の塗膜層の物性値の内、弾性変形に要した仕事量は劣化前に比べて、増大しているが、全仕事量、塑性変形の仕事量及びユニバーサル硬さ値は減少している（表 4）。

これは、セメントの水和による硬化とエポキシエマルジョンの硬化の進行及び両者の複合化効果による弾性の発現、エマルジョン樹脂の水による膨潤による塑性の増大が競合的に現れた結果と推定する。

5. まとめ

以上、当協会で行った試験の一部を抜粋して紹介したが、ビッカース圧子を塗膜層の表面にあてがいステップ的に荷重を連続して加えながら塗膜層の物性値を測定するこの試験法は非破壊的で迅速、効率的にコーティングフィルムの硬さや、塗膜変形の仕事量の変化などの物性値が測定出来、それらを通して新しい情報が得られるシステムである。この試験システムは荷重下のウルトラマイクロビッカース試験法として ISO の規格化が進められている。

参考文献：

(訳)片山繁夫、(訳)佐藤茂夫、材料試験技術 Vol. 43 No. 2 p148, 1998