

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760455

研究課題名(和文) ポリマーセメント防水層の微細構造とひび割れを有するRC構造物の塩害抑制効果の関係

研究課題名(英文) Relationship between the protective effect for chloride ion permeation and microstructure of polymer cement waterproofing membrane

研究代表者

塚越 雅幸 (TSUKAGOSHI, Masayuki)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・助教

研究者番号：50579711

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマーセメント系塗膜防水材の調合や施工条件によっては養生中にポリマーとセメントの比重差により断面方向での材料分離が生じた。材料分離が生じた不均質な防水層は下地ひび割れへの追従性が低下することで局所的な亀裂が発生し、塩害など外部からの劣化因子の侵入抑制効果が局所的に低下する恐れがある。また、これら性質は微細構造と一定の相関関係にあった。そこで本研究で提案するポリマーセメント系塗膜防水材の造膜シミュレーションにより微細構造の予測手法を用いた、防水層のひび割れ追従性および躯体保護効果を考慮したポリマーセメント系塗膜防水材料設計の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Material separation in the cross sectional direction was observed in polymer cement waterproofing membranes fabricated with high W/B. Such pieces showed a behavior similar to brittle failure, with enhanced tensile stress and a significantly reduced rate of elongation. The application of a waterproofing membrane for substrate concrete drastically reduced the Chloride ion penetration. However, a waterproofing membrane does not completely prevent the penetration of Chloride ion into the substrate. The waterproofing membranes are elongated across the substrate cracking and this elongation deteriorates the shielding performance, permitting permeation of Chloride ion into the crack space. The EPMA observations and simulation results show the material separation during the curing process. The mechanical properties and shielding performance are strongly affected by the distribution of cement hardened body sections and polymer sections that comprise the polymer cement waterproofing membranes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：建築学， 建築構造・材料

キーワード：ポリマーセメント 防水層 微細構造 ひび割れ 塩害 耐久性

1. 研究開始当初の背景

従来から、コンクリート中のひび割れに沿って塩化物イオンが内部まで進行することは良く知られており研究例も多い。しかし、これらは主にひび割れのない健全な下地コンクリートに対してのみの研究であり、実際の使用上で問題となる、ひび割れに関してはあまり注意が払われていない。また、沿岸部に建設された構造物の地下躯体や基礎部分においては、海水の影響を受けた地盤内に大量の塩が存在するために劣悪な塩害劣化環境下にある。

一方で、ポリマーセメント系塗膜防水層は湿潤な下地面への施工が可能であるほか、水系であるため施工時の環境への負荷も少なく、建築物の地下部分や水槽、ピット等を中心に、様々な部位に広く使用される。ポリマーセメントに関しては、コンクリートへの添加剤としてポリマーが使用されるケースを想定した、ポリマーの混入量が少ない場合については研究の蓄積は多い。しかし、防水層として用いられる場合、下地ひび割れへの追従性を考慮した十分な伸び性能が求められるため、セメントに対するポリマーの混入割合は100%を超えるものが多く、材料の微細構造と性能にはかなり違いがあると考えられる。この様なポリマーの比率が高い領域での、防水層形成過程と構造についての研究はほとんどなかった。

2. 研究の目的

そこで本申請研究ではポリマーセメント系塗膜防水層の厚さ方向での微細構造観察、防水層の造膜過程に及ぼす因子の洗い出しと、それらの数値化のための実験を行う。これらを用いて防水層の厚さ方向における造膜シミュレーションモデルを作成し、防水層内の微細構造の構成を明らかにする。

並行して、ひび割れを有する下地コンクリートの防水層による塩害抑制効果について、実験と解析を行う事で、防水層のもつ塩化物イオンの浸透抑制効果と、それに与えるひび割れの影響についての定量化を行う。

両試験と数値解析結果をもとに、ポリマーセメント系塗膜防水層の微細構造と塩害抑制効果との関係について明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 力学試験および微細構造観察用供試体の作製

① 使用材料

セメントは、密度 3.16g/cm^3 、粒子径 $150\ \mu\text{m}$ 以下、凝結始発時間 140 分、凝結終結時間 210 分である、市販の普通ポルトランドセメントを使用した。ポリマーは、エチレン酢酸ビニル共重合体(粉体)を使用した。ポリマーの密度は硬化時でおよそ 1.0g/cm^3 である。

② 調合

試験体はポリマーセメント比(質量比;以

下 P/C と記す) 50, 100, 150, 200% の 4 種類とした。なお、水セメント比(W/C)も防水層の物性に大きな影響を与えるが、水粉体比(セメントとポリマーに対する水分の質量比)が 40%以下となると施工が困難となる為、ここではポリマー混入量に合わせて W/C を 60 から 100%まで 10%ごとに作製した。

③ 供試体の作製

先の調合にて、ポリマーと水を混練したポリマーエマルションを作製後、セメントを混ぜ、離型剤を塗布したガラス板に塗布した。なお、塗布量は、一般の防水工事での防水層厚さを参考に、硬化物の厚さで約 1.0 mm となるようにした。養生は、温度 20°C 、湿度 60% R.H. の恒温室内にて 4 週間行った。

(2) 耐塩害性試験用供試体の作製

100 $\phi \times 200\ \text{mm}$ の円柱コンクリート(W/C=55%, s/a=42%)を打設後、1 か月間水中養生し、中央部から 100 $\phi \times 50\ \text{mm}$ の切り出したものを下地用コンクリート供試体とした。供試体の 100 ϕ の一面を除くその他の面をビニルシートによりシールした。その後、100 ϕ の一面に塗膜厚さが、1.0 mm となるように温度 20°C 、湿度 60%R.H. の恒温室内で施工、2 週間養生を行った。なお、ポリマーセメントの調合は W/B は 70%, 150%, P/C を 50, 100, 150%とした。ここでは防水材料自体の塩化物イオン浸透抑制効果を評価するため下地にはプライマー処理は施していない。

養生後、下地コンクリートに割裂試験の要領で 0.5 mm 幅のひび割れを発生させ固定し供試体側面を防水テープでマスキングしさらに、エポキシ樹脂でコーティングすることで、外部との接触を完全に遮断した。これら供試体作製の一連の流れを図 1 に示す。

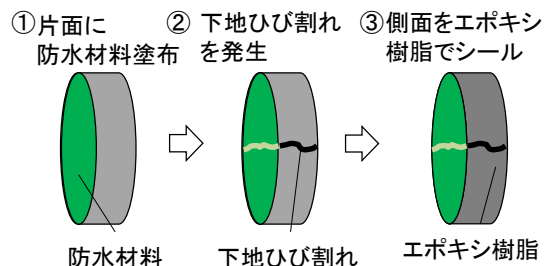
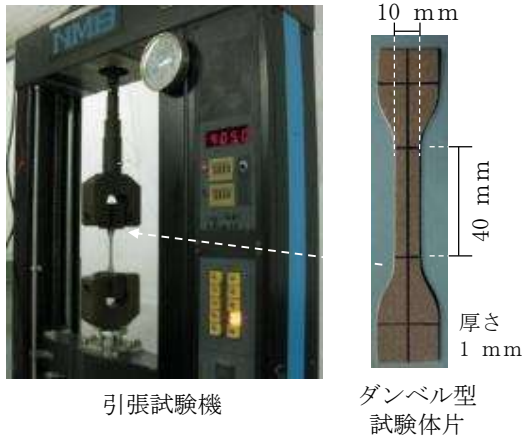


図1 電気泳動試験体作製手順

(3) 力学試験・耐下地ひび割れ追従試験

①防水層の基本的な性質である引張性能について検討を行った。試験体は図 2 に示すように、試験は JIS K 6251 に準拠しダンベル状 1 号型になるようシート状の試験体を切り出し試験に用いた。引張速度は $100\ \text{mm/min}$ とし、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 5\% \text{R.H.}$ の試験室内で行った。

②さらに、耐下地ひび割れ追従試験を行った。試験体は、引張試験と同様の条件にて、造膜後の塗膜厚さが 2.0mm になるよう、プライマーを塗ったスレート板に塗布したものをを用いた。試験は図 3 に示すように、下地板のひび割れ幅を徐々に拡大してゆき、0.25mm ごとに下地ひび割れ直上部の防水層に生じた亀裂の



引張試験機

ダンベル型試験体片

図2 引張り試験の概要

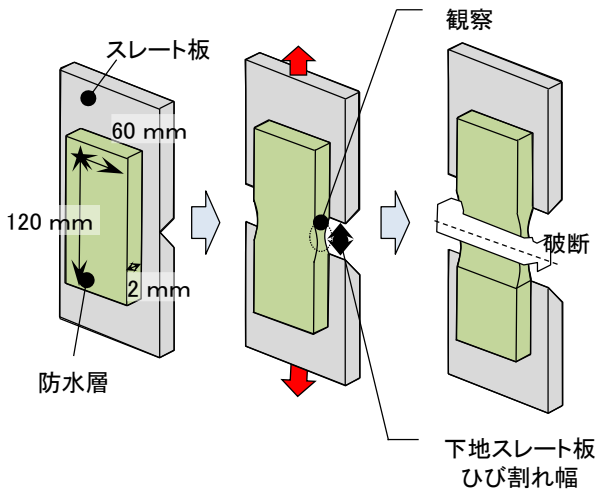


図3 下地ひび割れ追従試験の概要

状況を観察した。なお、試験条件は引張試験と同様に 20℃の試験室にて、引張速度を 50mm/min で試験を行い、下地ひび割れ幅と防水層の亀裂進展深さをクラックスケールにより測定した。

(4) 微細構造の観察

ポリマーセメント系塗膜防水層の断面方向でのセメントとポリマーの分布を、走査型電子顕微鏡および EPMA により測定した。測定用の試験体は、作製した防水層試験体から試験体片を切り出し、防水層表面が観察面となるように円筒形枠に入れ、この中にエポキシ樹脂を充填し固化させ、表面を耐水研磨紙にて研磨したものを使用した。また、観察の対象元素としては、セメント硬化体の主成分と考えられるカルシウム (Ca) 元素と、ポリマーの構成成分である炭素 (C) 元素とした。

(5) 防水層の造膜シミュレーション

セメントの水和とポリマーの造膜の双方で重要な役割を果たすのは水分のやり取りである。すなわち、セメントはポリマーエマルジョンより水分を得ることにより水和物を形成する。一方、エマルジョンの側はセメントの水和による水分の消費と防水層表面からの乾燥により水分を失い濃縮され最終的にポリマー同士が融着し造膜する。これらが同時に進行することにより防水層は形成される。以上の現象を図 4 に示す概念図のようにモデル化

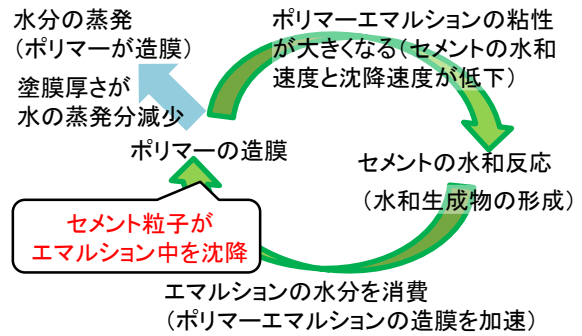


図4 ポリマーセメントの造膜の概念図

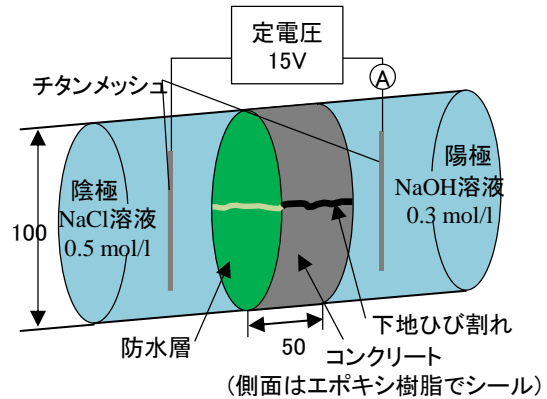


図5 電気泳動試験概要

した防水層の造膜シミュレーションを作成した。

(6) 電気泳動試験

電気泳動法による塩化物イオン浸透促進試験は、コンクリートに直流定電圧を印加することによって強制的に塩化物イオンを移動させ、その移動速度から拡散係数を算出するものである。ここで、電気泳動試験装置は、図 5 に示すように、先に作製したコンクリート供試体の防水材料施工面と、その裏面に溶液を満たすセル (容量 : 1ℓ) を取り付けたものを 1 セットの試験体とする。陰極側セルには、飛来塩分を模擬した NaCl 溶液 (0.5 mol/l)、陽極側には、コンクリート中の細孔溶液を模擬し、NaOH 溶液 (0.3 mol/l) でそれぞれ満たした。両セル内には、電極用チタンメッシュを挿入し、セルとコンクリート供試体との接合部はエポキシ樹脂にてシールした。直流定電圧 15 V で印加し、陽極側セルから期間ごとに溶液を採取し、塩化物イオン選択制御電極を用いた電位差滴定装置 (硝酸銀滴定法) によって塩化物イオン度の経時変化を測定した。

4. 研究成果

(1) 力学的性質

① 引張り性能 引張り試験結果を図 6 に示す。総じて P/C の大きい調合で作製された試験体ほど引張応力と伸び率が高くなる傾向を示した。P/C=200%の場合に引張強度が低下したがこれは、ポリマーの割合が大きく、セメントの強度が発揮できなかったためであると推測される。

② 耐下地ひび割れ性能 耐下地ひび割れ試験結果の一部を図 7 に示す。P/C の低い調合

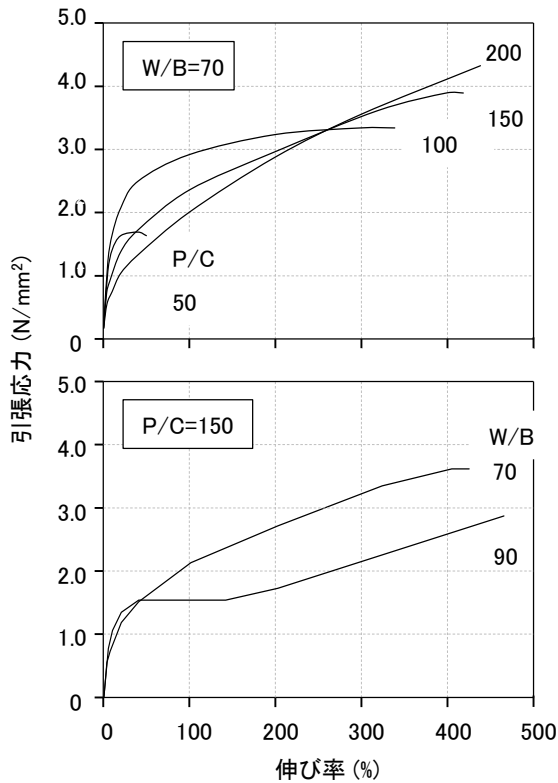


図6 引張り試験結果

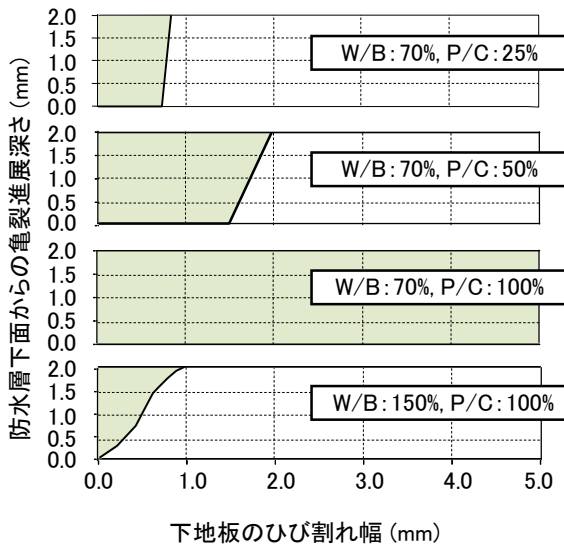


図7 耐下地ひび割れ試験結果

で作製された試験体ほど、下地スレート板のひび割れに対する追従性が低くなる傾向を示した。また、W/B=150%の試験体では下地ひび割れ追従性の低下が見られた。先の引張試験においても同様の結果を示したが、比重の重いセメントが防水層下面側に偏り、この部分では、十分なポリマーの伸び性能が発揮されず、セメント特有の脆性的な破壊が生じた可能性が考えられる。

(2) 微細構造観察結果

試験結果の一例をシミュレーション結果と合わせて図8に示す。また、断面方向に詳細に測定した結果を図9に示す。P/Cが小さい調合で作製された試験体の場合では、全面的

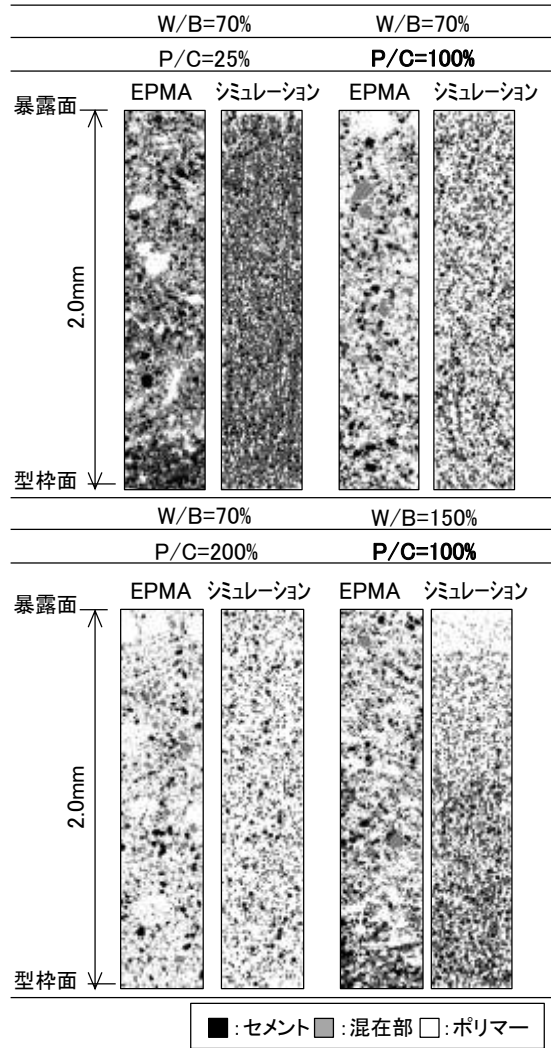


図8 EPMAによる面分析結果とシミュレーションによる予測結果の比較

にセメント成分が多いことを示している。一方で、P/Cが高い場合にはセメント成分は点在しており、このセメント成分以外の部分を充填するようにポリマー成分が存在する。一方で、W/Bが大きい調合で作製された試験体ほど、全体的に試験体上部ではポリマー成分が多くなり、下部ではセメント成分と混在部が多くなるような、材料の断面方向に不均一性が観察された。これは、徐々に造膜し粘性の変化するポリマーエマルジョン中をセメント粒子が沈降した為であると考えられる。

また、シミュレーション結果は、セメント粒子の沈降の影響を考慮した、厚さ方向でのセメントとポリマーの分布割合を概ね再現しており、今後この材料の微細構造から、ポリマーセメント系仕上材料を設計するための基礎モデルとして適用できる可能性が示された。

(3) 電気泳動試験結果

試験結果を図10に示す。ポリマーセメント系塗膜防水層による塩化物イオン浸入抑制効果は大きく、コンクリート単体では数日で塩化物イオンの浸透が定常状態に達するのに対し、防水層を施工することで、塩化物イオン透過を抑制し、本研究の範囲では、作製され

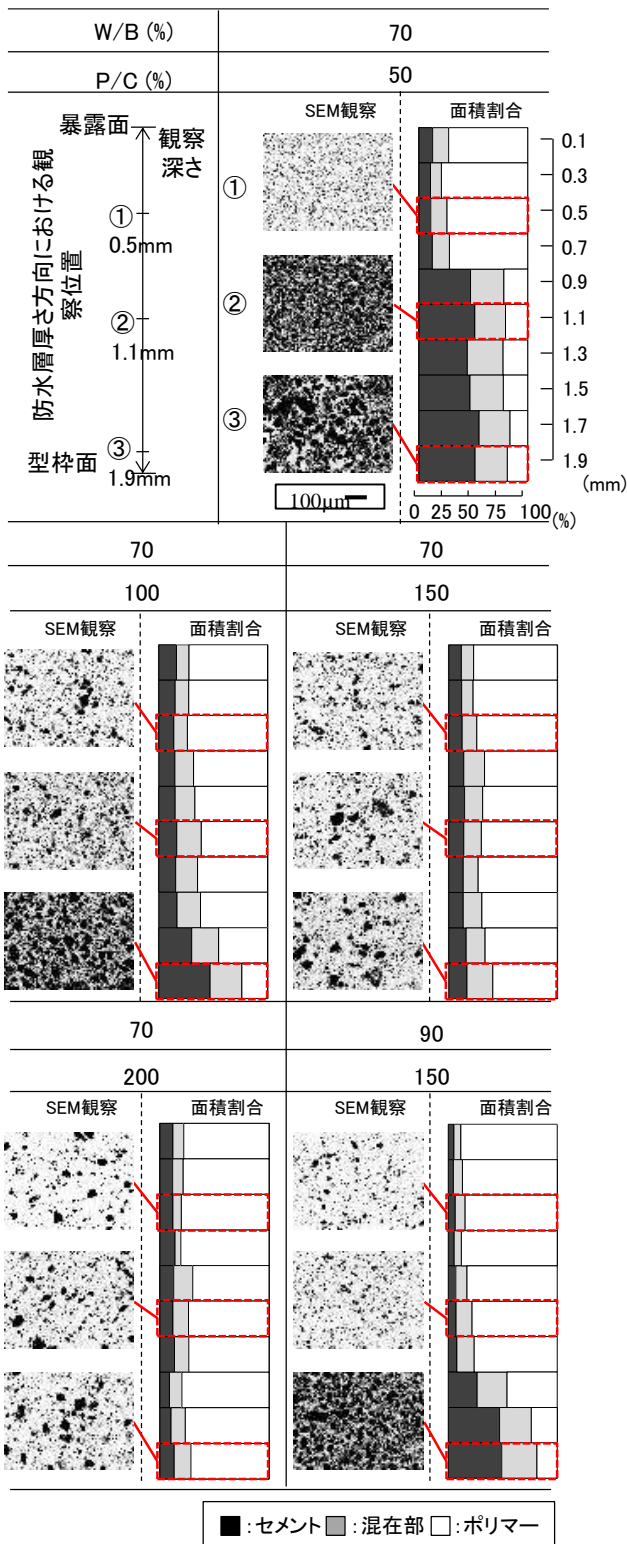


図9 SEMによる厚さ方向でのポリマーセメント系仕上材料の微細構造観察結果

た全調合の試験体で塩化物イオンの浸透は見られなかった。

一方で、下地にひび割れが生じた場合、下地にひび割れが生じた場合、塩化物イオンの透過量の増大が見られ、ひび割れ幅の増大に比例して、塩化物イオン浸透抑制効果が低下する傾向があった。なお、P/C=50%と低い場合では塗膜が下地ひび割れ発生時に破断してしまい測定はできなかった。

得られた実験結果と式 (1) に示す Nernst-

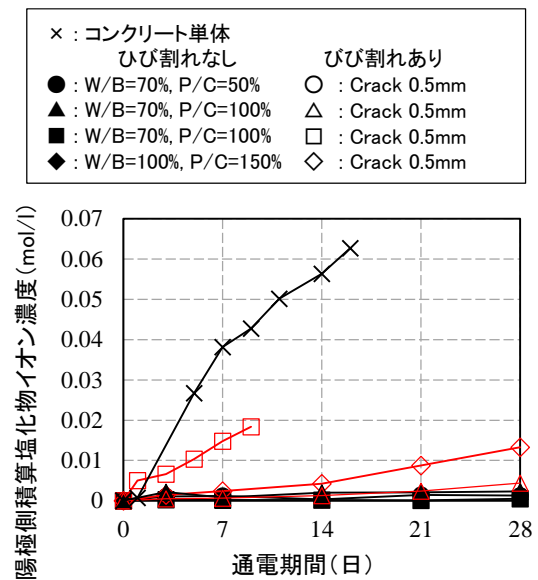


図10 電気泳動試験結果

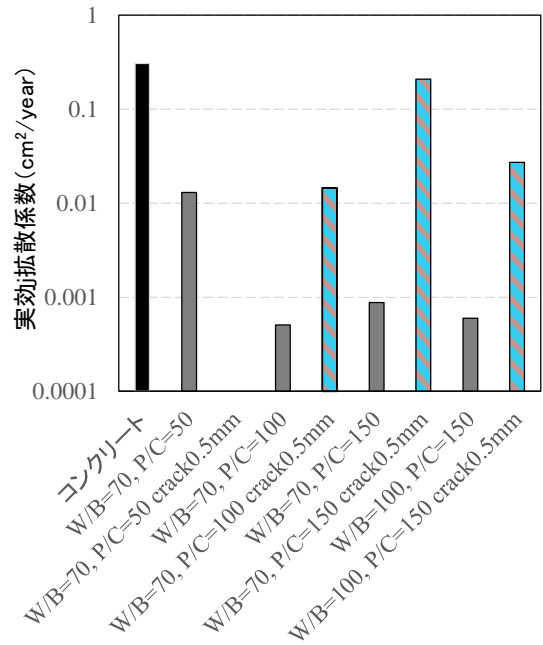


図11 防水層の塩化物イオンの拡散係数

Planck の流速方程式より防水層の実効拡散係数を算出し図 11 に示す。

$$J_{cl} = D \left(\frac{dC(x)}{dx} - c(x) \frac{zF}{RT} \frac{d\phi(x)}{dx} \right) \dots (1)$$

ここで、 J_{cl} : 流束 (mol/mm²/sec), T : 温度 (K), ψ : 電位 (V), z : イオン価, C : Cl濃度 (mol/cm³), F : ファラデー一定数 (C/mol), R : 気体定数 (J/K/mol), D : 拡散係数 (mm²/sec)

コンクリート単体の試験体に対して、ポリマーセメント系塗膜防水層を施工した試験体の場合、塩化物イオンの拡散係数は1オーダー小さく、高い塩化物イオンの遮断性能を有していることが分かる。特にP/C=100%以上のものは高い遮断性能であることが分かる。

一方で、下地にひび割れが生じた際には拡散係数が急激に大きくなっており、その部分から塩化物イオンの浸透が急速に進んだことがうかがえる。これは、ひび割れ直上部の防

水層が薄く引き伸ばされ、さらに、材料分離が生じた試験体に関しては、沈降したセメント部分が脆性的に破壊(破断)し、塗膜自体の厚さの減少が生じ塩化物イオン抑制効果が低下したものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

①中森 正基, 塚越 雅幸, 上田 隆雄, 田中享二 : ポリマーセメント系仕上材料の材料分離が力学的性質に与える影響と材料中の微細構造予測モデルの提案, 査読有, コンクリート工学年次論文集, Vol. 34, No. 1, pp. 1306~1311, 2012. 7

[学会発表] (計 10 件)

①市川 智也, 塚越 雅幸, 上田 隆雄 : 塗膜系防水層の塩害抑制効果に与える下地ひび割れの影響, 第 84 回日本建築学会関東支部研究発表会, 2014. 2. 20, 日本大学(東京都)

②中森 正基, 塚越 雅幸, 上田 隆雄, 野並優二 : ポリマーセメント系塗膜防水層の耐候劣化が耐疲労性能に与える影響, 第 84 回日本建築学会関東支部研究発表会, 2014. 2. 20, 日本大学(東京都)

③中森 正基, 塚越 雅幸, 上田 隆雄, 田中享二 : ポリマーセメント系塗膜防水層の微細構造と耐疲労性能の関係, 2013 年度 日本建築学会大会, 2013. 8. 30, 北海道大学(北海道)

④中森 正基, 塚越 雅幸, 上田 隆雄 : ポリマーセメント系塗膜防水層の断面方向における微細構造と耐疲労性能の関係, 日本建築学会四国支部研究報告集, 2013. 5. 10, 高知工科大学(高知県)

⑤Tomoya Ichikawa, Masayuki Tsukagoshi, Takao Ueda and Yasuji Shinohara : Evaluation of the Durability of Cracked Concrete with a Waterproofing Membrane Under Exposure to a Corrosive Environment, Proceedings of The 11th KOREA / JAPAN Joint Symposium on Building Materials & Construction, 2012. 8. 27, Chungnam National University (Korea, Seoul)

⑥Masaki Nakamori, Masayuki Tsukagoshi, Takao Ueda and Kyoji Tanaka : Simulation Model of Polymer Cement Waterproofing Membrane's Film Formation with Material Segregation, Proceedings of The 11th KOREA / JAPAN Joint Symposium on Building Materials & Construction, 2012. 8. 27, Chungnam National University (Korea, Seoul)

⑦ Masayuki Tsukagoshi, Takao Ueda, Nakamori Masaki and Tanaka Kyoji : A Cross-sectional Array of the Heterogeneous Distribution of the

Constituent Elements in a Polymer-Cement Waterproofing Membrane, Proceedings of 7th Asian Symposium on Polymers in Concrete, pp. 343-351, 2012. 8. 3, Istanbul technical university (Istanbul, Turkey)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚越 雅幸 (TSUKAGOSHI, Masayuki)
徳島大学・ナノテクノロジー研究部・助教
研究者番号 : 5 0 5 7 9 7 1 1