

## II-2 コンクリートの化学的モニタリング手法に関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平18～平20

担当チーム：新材料チーム

研究担当者：西崎 到、富山 禎仁

### 【要旨】

コンクリートの中性化は、内部へ浸透した  $\text{CO}_2$  がセメント水和物を中和し、コンクリートの pH を低下させる現象である。この結果、コンクリート内部の鋼材が腐食しやすい状態となるため、pH 低下領域の進行を精度良く把握することが、維持管理上特に重要となる。本研究では、従来のコア抜き等による破壊検査や、X 線等を利用した間接的な非破壊検査に代わる手法として、光ファイバ・センサによるコンクリート内部での中性化モニタリング手法について検討した。実験結果から、pH 指示薬と光ファイバとを組み合わせて創製したセンサは、中性化によるセンサ周囲の pH 変化を、可視スペクトルの変化としてモニタリング可能であることが明らかとなった。キーワード：コンクリート、中性化、モニタリング、pH 指示薬、光ファイバ・センサ

### 1. はじめに

コンクリート構造物の深刻な化学的劣化の一つである中性化は、大気中の二酸化炭素がコンクリート内部へ拡散し、水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) などのセメント水和物と反応して炭酸カルシウムを生成し、コンクリートの pH を低下させる現象である。中性化はコンクリート表層部から徐々に内部へと進行する。これが鉄筋部分に達すると、鉄筋表面に形成されていた不動態被膜は失われ、酸素と水分の供給により腐食が進行する。鋼材が腐食すると、その膨張圧によりひび割れが発生し、かぶりの剥落、耐荷力の低下などにつながる<sup>1)</sup>。このため、中性化による pH の低下領域がコンクリート内部にどの程度進行しているかを精度良く把握することが、構造物の維持管理上、特に重要となる。

コンクリートの中性化に対しては、その進行速度や劣化深度を構造物外観から判断することが困難である。このため、たとえば  $\sqrt{t}$  則や促進劣化試験<sup>2)~4)</sup>を利用した劣化の進行予測や、コア抜きしたサンプルについてフェノールフタレインを噴霧し中性化深さを簡易的に調べる方法、熱分析法、X 線回折法などの機器分析によりコンクリート組織を直接的に明らかにする方法<sup>5) 6)</sup>、分光学的手法による非破壊検査方法<sup>7)</sup>など、様々な予測手法、検査手法が提案され、利用されている。しかしながら、これらの方法は検査や予測の精度が不十分な場合や、作業の効率が悪い場合などがあり、問題も多い。さらに、構造物には狭隘部やアクセス困難な箇所があり、検査

自体が不可能な場合もある。このため、コンクリート構造物の健全性を精度良く、かつ経済的に診断できる、革新的な技術の導入が望まれている。

近年、橋梁に代表される社会基盤の経年劣化が顕在化しており、世界各国で崩落事故等の事例が数多く発生している。これに伴い、構造物の健全性モニタリング (Structural Health Monitoring, SHM) という新たな技術コンセプトへの関心が高まっており、道路構造物などへの適用が検討されている<sup>8)</sup>。SHM は、構造物の物理的・力学的状態や周辺環境などのパラメータを、部材表面に貼付した、あるいは部材内部に組み込んだ何らかのセンサによって常時モニタリングするという、画期的なコンセプトであり、人間の神経システムがその見本となっている。ひずみやき裂、温度や湿度などの情報を提供するセンサを用いることにより、建設時から供用中、寿命に至るまで、構造物の状態を定量的かつ客観的に収集することが可能となるため、従来の維持管理技術を根本から変えるものと期待されている。

光ファイバは耐久性や耐熱性が高く、経済性にも優れている。また、外部の電磁ノイズによる信号の乱れがなく、光信号の長距離伝送も可能であるなど、SHM の構成素材に適しているため<sup>9)</sup>、これらを構造物内部に埋設したセンシング技術の研究開発は、SHM の技術分野において主流となっている。最近では、FBG (Fiber Bragg Grating) センサや、EFPI (Extrinsic Fabry-Perot Interferometer) センサなどの光ファイバ・センサや、光ファイバ内部で発生する分

散光を受光・分析できる OTDR (Optical Time-Domain Reflectometer) や BOTDR (Brillouin Optical Time-Domain Reflectometer) 等の光学機器類を用いたモニタリング手法が、数多くの研究者らによって研究されている<sup>10)~12)</sup>。しかし、これらの研究の大半が構造物の力学的損傷をターゲットとしたモニタリング技術の開発である一方で、環境の影響による構造物の化学的劣化のモニタリング手法を取り上げている事例はほとんど報告されていない。

そこで本研究では、コンクリートの化学的劣化のうち中性化に的を絞って、これをコンクリート内部で検知するための新しい光ファイバ・センサの開発に取り組んだ。さらに、開発した光ファイバ・センサを用い、コンクリートの中性化をオンラインでモニタリングするための手法について検討した。

## 2. コンクリートの化学的劣化因子を検知するセンサの検討

### 2.1 概要

コンクリートの中性化深さを簡易的に調べるために、フェノールフタレインの溶液を用いる方法が利用されている。フェノールフタレインは酸性～中性～弱アルカリ性領域の溶液中では、図-1の(a)のような構造をしており、分子の励起が高いエネルギーでないと起こらないため、紫外領域の吸収しか起こらず、それゆえ無色に見える。ところが pH が 8.3～13.4 のアルカリ性の溶液中では、図-1 (b)および(c)のように、キノン基の二重結合がベンゼン環と共役して共役二重結合を作るので、分子の励起が低いエネルギーで起こるようになり、黄緑色の領域の吸収が起こる。そのため人間の目には補色の赤紫色になって見えるわけである<sup>13)</sup>。

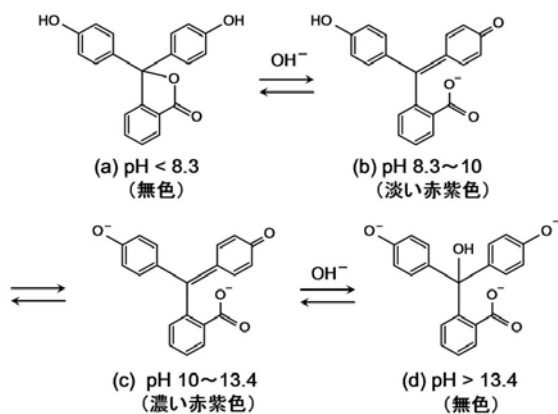


図-1 フェノールフタレインの化学構造

コンクリート内ではセメントの水和に伴い水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) が生成し、遊離した水酸化カルシウムがコンクリート中の細孔溶液に溶解するため、細孔溶液は pH12.6 程度のアルカリ性を示す。それゆえ、健全なコンクリートにフェノールフタレインの溶液を吹き付けると、コンクリート表面は赤紫色に呈色する。このとき、もし中性化している部分があれば、この部分は無色のままである。構造物から採取したコアを割裂し、割裂面にフェノールフタレインの溶液を吹き付け、コンクリート表面から発色部と非発色部との境界までの深さを中性化深さとして求める方法が一般に行われている。

本研究では、フェノールフタレインによる中性化の判定方法に着目し、これと光ファイバとを組み合わせた新たな光ファイバ・センサを考案した。すなわち、コンクリート内部の細孔溶液の pH によるフェノールフタレインの呈退色を、コンクリート内部に埋設した光ファイバによって、光のスペクトル変化として定量的に検知する手法である。

### 2.2 エバネセント波を利用した光ファイバ・センサ

#### 2.2.1 センサの基本原則

光ファイバの基本構造は、光が閉じ込められるコアとこれを同心円状に囲むクラッドとからなる。クラッドの周囲はジャケットによって覆われることもあるが、これはファイバ表面を保護し強度の向上を図って取り扱いやすくする目的で被覆されているもので、実際に光の伝搬にあずかるのは、コアとクラッドの部分である。コアの屈折率を  $n_1$ 、クラッドの屈折率を  $n_2$  とすると、 $n_1$  は  $n_2$  よりわずかに大きく設定されており、ファイバの端面から入射された光はコアとクラッドの境界で全反射し、コア内に閉じ込められて伝搬する。しかし厳密に言うと、図-2(a)に示したように、光はコアとクラッドの境界で全反射する際に、クラッド側にわずかに潜り込み、クラッド内部でも反射する。光の潜り込みが起きる部分をエバネセント領域 (Evanescent Field) といい、潜り込んだ光をエバネセント波 (Evanescent Wave) という。

もし光ファイバのクラッドを除去したり薄くしたりし、この部分に代替のコーティングを施すと、コアの表面で形成されるエバネセント波はこのコーティングと相互作用する。このときコーティングに吸収があると、エネルギーはエバネセント領域で除去され、光ファイバの透過エネルギーは減少する。つまり、透過光のスペクトルを調べれば、コーティン

グによって吸収された光のプロフィールを明らかにすることができる。

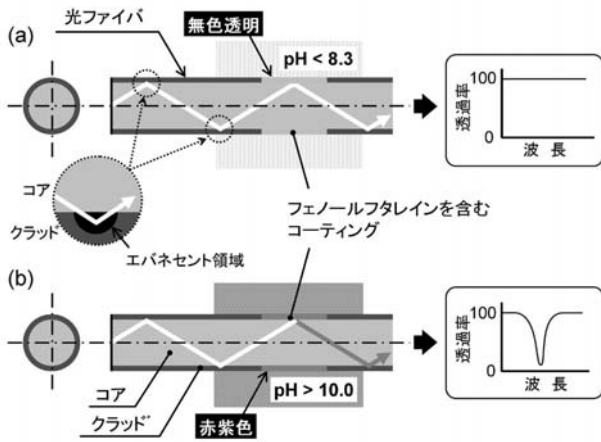


図 - 2 エバネセント波分光法の基本原理

本研究では図 - 2 に示したように、光ファイバのクラッドの一部を除去し、代わりにフェノールフタレインを含むコーティングを施し、この部分をセンサとして用いることを試みた。センサ周辺の環境が酸性であればフェノールフタレインは無色であり、光の吸収は起きない（図 - 2 (a)）が、pH が 10 を超えるアルカリ性の環境下では、フェノールフタレインの呈色により、光ファイバを透過する光のスペクトルに変化が生じるものと考えられる（図 - 2 (b)）。

### 2. 2. 2 センサの適用性に関する実験

考案したセンサの適用性を検証するために、実際にセンサを作製し、水溶液を用いたセンシング実験を行った。このセンサを作製する際には、光ファイバのクラッドの一部を除去する必要があるため、コアとクラッドの材質が異なり、これらの分離がしやすいポリマー・クラッド光ファイバ（PCF）（フジクラ：PCF400/430/730B）を用いた。この光ファイバは 400 μm φ の石英ガラスのコア上を、厚さ 15 μm のフッ素樹脂クラッドで覆った構造となっている。

光ファイバのコア内を透過する光がコア/クラッドの境界で全反射する際に、光がクラッドにもぐり込む深さ  $d_p$  は、その深さでの光の強度が境界面での強度の  $1/e$  になった深さで定義され、クラッドに吸収が無い場合は次式で表される<sup>14)</sup>。

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (1)$$

ここで  $\theta$  は光の入射角、 $n_{21}$  は  $n_2/n_1$  すなわちクラッドの屈折率  $n_2$  に対するコアの屈折率  $n_1$  の比、 $\lambda_1$  は  $1/n_1$  すなわちコア内での光の波長である。

図 - 3 は (1) 式に実際に数値を代入し、もぐり込みの深さを計算した例である。ここでは、コア/クラッドの屈折率を 1.41/1.39 として計算した。図 - 3 を見て明らかのように、入射角  $\theta$  が小さくなるほど、また長波長側ほど  $d_p$  は大きくなるが、最も大きい場合でもわずか 1 μm 程度である。したがって、エバネセント波を利用した光ファイバ・センシングを行うためには、クラッドを完全に除去することが望ましいと言える。

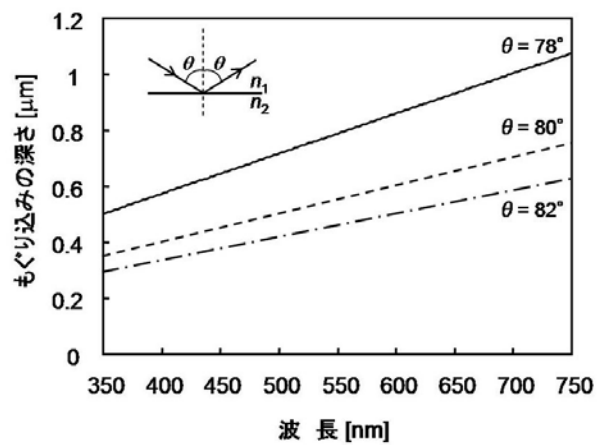


図 - 3 エバネセント波のもぐり込み深さ

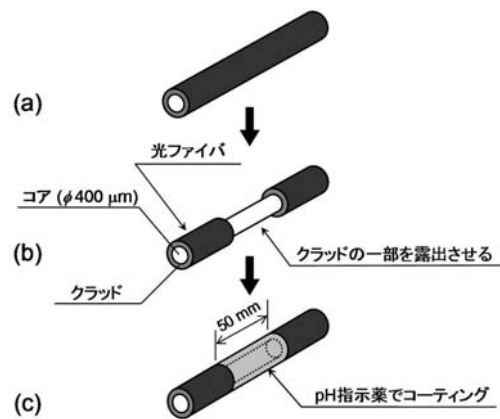


図 - 4 エバネセント波を利用した光ファイバ・センサの作製手順

図 - 4 に本センサの作製手順を図示した。実験では約 1 m の PCF を用いた。PCF の中間付近約 5 cm について、デザインナイフを用いてクラッドを

取り除き、さらにアセトンで洗浄することによりコアを完全に露出させた (図 - 4(b))。

露出させたコア上にフェノールフタレインをコーティングするため、セラミックスの合成方法の一種として知られるゾル・ゲル法を用いた。ゾル・ゲル法による石英ガラスの製造では、テトラエトキシシラン (TEOS、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) をエタノール中で加水分解して石英ガラスのゲルとし、これを乾燥後、1200度以下の低温で焼結して製品を得る。本研究では同様に TEOS を出発物質とした。TEOS にエタノール溶液を加えて混合し、攪拌しながら pH2 に塩酸で調整したイオン交換水を滴下し、攪拌しながら約 2 時間反応させた。反応組成比 (モル比) は TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  (塩酸で pH2) :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1% フェノールフタレイン) = 1 : 4 : 4 とした。この溶液に PCF のコアを露出させた部分を浸し引き上げる「ディップコーティング」を手動で行い、さらに 24 時間以上室温で気中に放置した (図 - 4(c))。比較のため、フェノールフタレインを加えない系についても、同様に作製した。

### 2. 2. 3 センサの適用性に関する実験結果

PCF の両端を紫外可視分光光度計 (日本分光 : V-530) の光源側、検出器側にそれぞれ接続し、センサ部分を中性化/未中性化コンクリートに相当する pH9.0、pH12.6 に調整した水酸化ナトリウム水溶液に浸せきして、光ファイバを透過する光の可視スペクトル (エバネセント波スペクトル) を測定した。浸せき前の 650nm における透過光量を 100% として結果を整理した (図 - 5)。

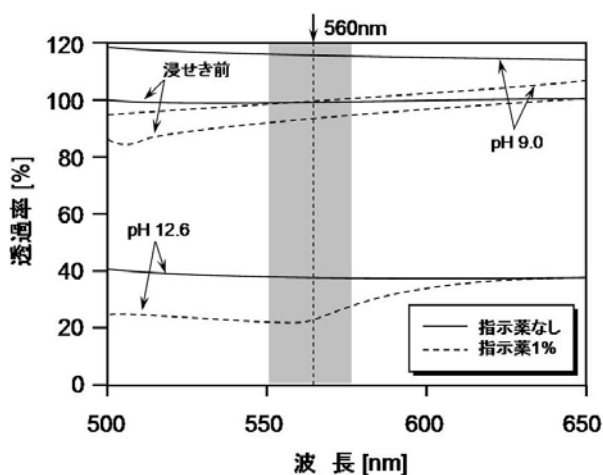


図 - 5 pH によるエバネセント波スペクトルの変化

この図を見ると、アルカリ性 (pH12.6) 溶液に浸

せきした場合、フェノールフタレインのコーティングの有無にかかわらず、大幅に透過率が低下することがわかる。これは溶液の pH によってコーティング部分の屈折率が変化し、この部分から光が漏洩しているためと思われる<sup>15)</sup>。したがって、この透過光量全体の変化に着目することで、環境の変化をモニタリングすることも可能であると考えられる。この場合、図 - 5 に示した実験結果から、光ファイバのコア上に施すコーティングには、フェノールフタレインを添加する必要はないことがわかる。

一方、フェノールフタレインを添加した場合のスペクトルには、560nm 近傍に、わずかながら吸収ピークが認められた。これは pH9.0 の溶液に浸せきした場合には、見られなかったものである。560nm 近傍は黄緑色の光の吸収帯に相当しており、センサ部分のエバネセント領域において黄緑色の光が吸収されたことを示唆している。すなわちこの吸収ピークは、センサ部分のコーティングが、黄緑色の補色である赤紫色であることに起因するものと考えられる。このことから、本センサを利用し 560nm 近傍の吸収ピークに着目したモニタリングを行うことで、センサ近傍の pH の変化を検知できる可能性が示された。

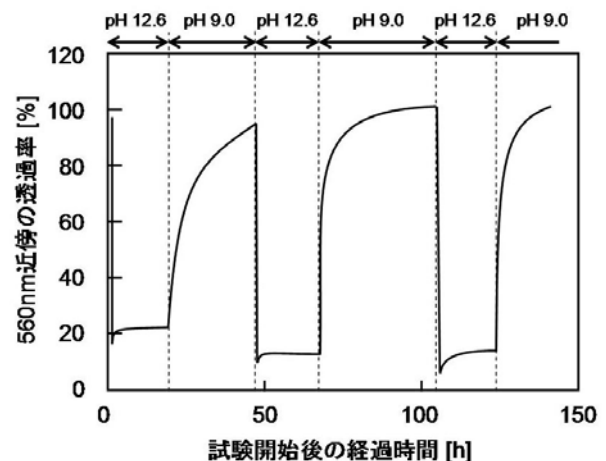


図 - 6 560nm 近傍の透過率の変化

フェノールフタレインを添加しゾル・ゲルコーティングした光ファイバ・センサを pH9.0、pH12.6 に調製した水酸化ナトリウム水溶液に交互に浸せきし、560nm 近傍の透過率をモニタリングした結果を図 - 6 に示す。pH12.6 の溶液によって大きく下がった透過率は、pH9.0 の水溶液に浸せきすることによって徐々に上昇する。再び pH12.6 の溶液に浸せきすると、

再度、透過率が大きく下がることがわかる。すなわちこのセンサは、周囲の pH の変化に対し、可逆的に応答することが明らかとなった。

以上の結果から、光ファイバの露出させたコア上に適切なコーティングを施すことにより、周囲の pH 変化を透過光量の変化として検知する光ファイバ・センサを構築できる可能性が見出された。ただし、光ファイバはひずみや屈曲により透過光量に変化しやすいため、より高精度なモニタリングを行うためには、コーティングにフェノールフタレインを添加することが望ましい。この場合、周囲の pH 変化をスペクトルの変化として検知可能であることが、実験結果より明らかとなった。本センサはコーティングの厚さを調整することにより、応答時間の短いセンサの創製も期待できる。しかし、その実現のためには、①コーティング部の屈折率の最適化、②光ファイバおよびコーティング部の耐アルカリ性の改善、③ゾル・ゲルコーティングの焼結時における光ファイバの熱劣化対策など、解決すべき課題も多い。

## 2. 3 スリット付き光ファイバ・センサ

### 2. 3. 1 センサの基本原則

図 - 7 はスリット付き光ファイバ・センサの基本原則を示している。この方法では、光ファイバにスリットを加工し、そこに pH 指示薬の溶液を注入し、これをセンサとして用いる。

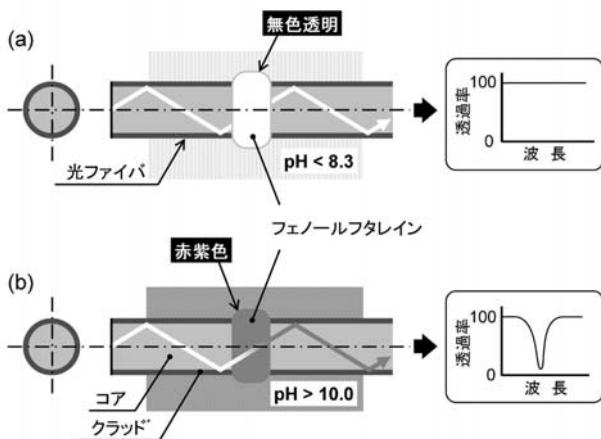


図 - 7 スリット付き光ファイバ・センサの基本原則

光ファイバを伝搬する光は、センサ部分で pH 指示薬を透過し相互作用する。センサ周囲の環境の変化に応じて指示薬の色が変化すれば、光ファイバの出口で得られるスペクトルにも変化が生じるものと考えられる。たとえば pH 指示薬としてフェノール

フタレインを用いた場合、センサ周囲が酸性～中性ならば指示薬が無色のため、光の吸収は生じない(図 - 7(a))。しかし、周囲の環境がアルカリ性になると指示薬は赤紫色に呈色するため、この部分で黄緑色の光が吸収され、透過光の可視スペクトルに吸収ピークが現れるものと思われる(図 - 7(b))。

### 2. 3. 2 スリット付き光ファイバによる環境液のスペクトル測定

まず、光ファイバに設けたスリット部分の色の変化により、光ファイバ透過光の可視スペクトルに変化が生じることを確認するため、pH 指示薬を添加した水溶液中にスリット付き光ファイバを浸せきし、光ファイバ透過光のスペクトル測定を行った。図 - 8 は、未中性化コンクリートに相当する pH12.6 に調製した水酸化ナトリウム水溶液 200ml に、スリット付き光ファイバを浸せきした時のスペクトルを示している。0.01g/ml-EtOH に調製したフェノールフタレインのエタノール溶液を 0.1ml ずつ溶液に加え、スペクトルの変化を調べた。はじめ溶液は無色透明だったが、エタノール溶液を 0.1ml 加えた時点で赤紫色に呈色し、溶液の添加量の増加に伴い、より濃い赤紫色となった。図 - 8 を見ると、エタノール溶液を 0.1ml 加えた時より、555nm 近傍に吸収ピークが現れているのがわかる。このピークはエタノール溶液すなわちフェノールフタレインの添加量が増すにつれ、より大きくなった。555nm 近傍の吸収ピークは、赤紫色の補色である黄緑色の光の吸収を意味することから、スリット付き光ファイバにより、スリット部の色の変化を可視スペクトルとして検知できたと言える。

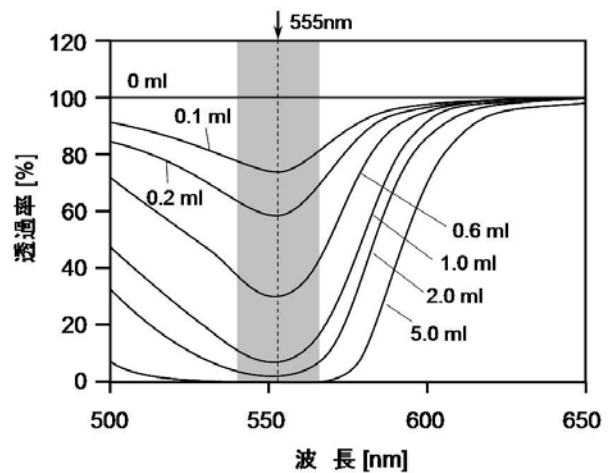


図 - 8 フェノールフタレインの溶液の添加量によるスリット透過スペクトルの変化

フェノールフタレイン以外の指示薬の色の変化についても、スリット付き光ファイバを用いて検知できることを明らかにするために、プロモチモールブルー（BTB）を含む溶液を調製し、同様の実験を行った。BTBの水溶液はフェノールフタレイン同様、酸塩基指示薬の一つとして広く知られており、図-9に示す化学構造を持っている。pH<6.0で黄色、pH>7.6で青色、その中間では緑色を示し、酸を検出する指示薬として用いられることが多い。

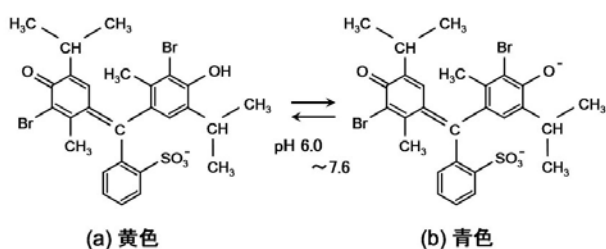


図-9 プロモチモールブルー（BTB）の化学構造

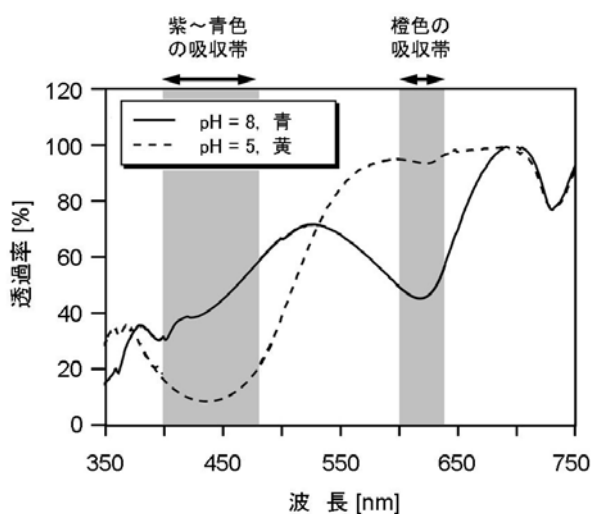


図-10 スリット付き光ファイバにより得られたBTB溶液のスペクトル

BTB溶液にスリット付き光ファイバのスリット部分を直接浸せし、透過光の可視スペクトルを測定した結果を図-10に示す。溶液のpHが8.0になるまで水酸化ナトリウム水溶液を加えていくと、溶液は青く変色し、スリット付き光ファイバから得られる可視スペクトルには、600~630nm近傍に橙色の光の吸収を示すピークが現れた。一方、逆にこの溶液のpHが5.0になるまで硫酸を加えていくと、溶

液は黄色に変色し、スペクトルには橙色の吸収ピークが消滅した代わりに、390~480nm近傍に紫~青色の光の吸収を示すピークが現れた。橙色の吸収ピークおよび紫~青色の吸収ピークは、それぞれスリット部分に含まれる溶液の色が青色、黄色であることを意味している。これは肉眼で観察した溶液の色と一致しており、スリット付き光ファイバによりBTB溶液の色の变化を可視スペクトルとして検知できたと考えられることができる。

以上の実験から、スリット付き光ファイバの透過光のスペクトル変化を調べることにより、スリット部分に含まれる物質の色の变化を定量的に把握できることが明らかとなった。

### 2.3.3 pH指示薬を保持するポリマーの検討

光ファイバのスリット部分にpH指示薬溶液を注入し、センサとして構築するためには、溶液を長期間にわたりスリット内部に保持するための、何らかの方法が必要である。そこで、pH指示薬のある種のポリマーに含ませ、このポリマーごとスリット内部に適用する方法を考えた。ポリマーの候補として種々の材料について検討したところ、pH指示薬を含有した状態でのポリマーの呈退色性や、ポリマー内外の物質移動性、長期安定性などの観点から、ポリ-N-ビニルアセトアミド（PNVA）ゲルが適していることが明らかとなった。実験に用いたPNVAゲル（昭和電工：ノニオレックスNA-010）の構造式を図-11に示す。このゲルを構成する構造単位はアミド骨格を有するN-ビニルアセトアミド（NVA）である。

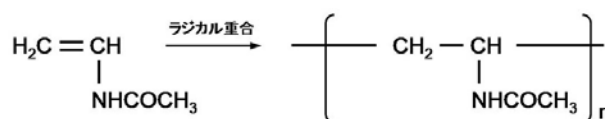


図-11 ポリ-N-ビニルアセトアミドの化学構造

高分子ゲルは高分子網目と溶媒の二成分で構成されており、高分子網目が液体を包み込んで液体が流出するのを防いでいる。すなわち、ゲルを構成する高分子網目が、多量の溶媒を入れる溶液の役割を果たしている。PNVAゲルは対象とする液体と高分子網目との親和力のみで吸液しているため、アセトアミド基と親和力のある液体ならば、自重の30~50倍の重さの液体を吸収することができる。また、酸・アルカリ溶液を吸収することも可能であり、これら

によって加水分解されることなく、長期的に安定であるという優れた特長を持っている。

pH 指示薬を含ませた PNVA ゲルが、環境の pH によって呈退色することを確認するため、ゲルの浸せき試験を行った。乾燥顆粒状の PNVA ゲル 0.3g を 0.01g/ml-EtOH に調製したフェノールフタレインのエタノール溶液に浸し、攪拌しながら 10 時間かけて膨潤させ、これを実験に用いた。未中性化コンクリートに相当する pH12.6 の水酸化ナトリウム水溶液とイオン交換水とに、上記ゲルを交互に浸せきした。このときのゲルの外観写真を図 - 1 2 に示す。

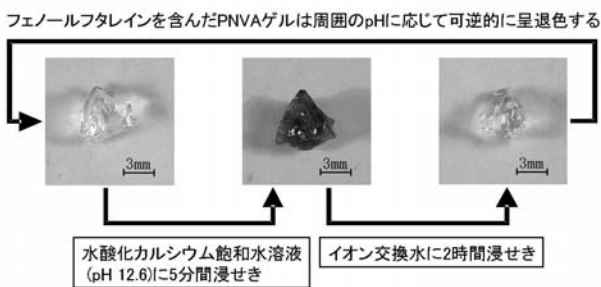


図 - 1 2 フェノールフタレインを含んだ PNVA ゲルの色の变化

フェノールフタレインのエタノール溶液を含ませた PNVA ゲルは pH12.6 のアルカリ溶液中で、5 分ほどで赤紫色に呈色した。呈色したゲルをイオン交換水に浸せきすると、およそ 2 時間で元の無色透明な状態に戻ることがわかった。このゲルを再びアルカリ水溶液に浸せきすると同様の挙動を示したことから、フェノールフタレインを含んだ PNVA ゲルは周囲の pH 変化に応じて可逆的に呈退色することが明らかとなった。

### 2. 3. 4 PNVA ゲルを用いたセンサの適用性に関する実験

光ファイバに設けたスリット部分にフェノールフタレインを含む PNVA ゲルを適用し、この部分をセンサとして用いることを試みた。センサの作製手順を以下に示す。①まず、光ファイバを円筒形の型に設置する。②ビニルエステル樹脂を型に流し込み、光ファイバを取り囲む様に硬化させる (図 - 1 3 (b))。③型を取り除き、硬化したビニルエステル樹脂の上から高速精密切断機を用いて光ファイバにスリットを加工する (図 - 1 3 (c))。スリットの幅はおよそ 1mm である。④スリット内部にフェノールフタレインのエタノール溶液を含ませた PNVA ゲル

を設置する (図 - 1 3 (d))。⑤スリット部分をセロハン膜で覆い完成する。

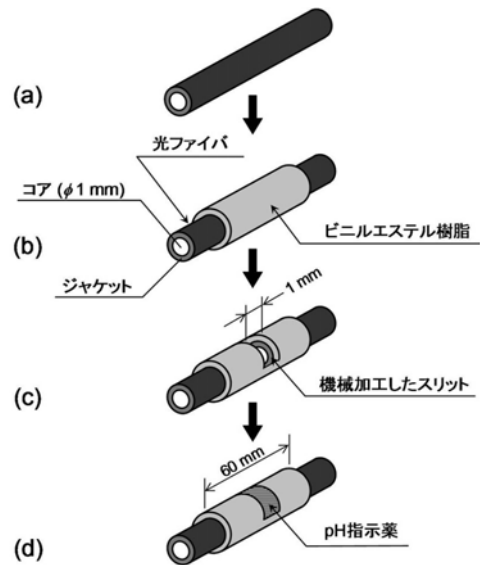


図 - 1 3 スリット付き光ファイバ・センサの作製手順

光ファイバとしては、プラスチック光ファイバ (POF) を用いた。POF はガラス製光ファイバに比べて軽量で耐屈曲性や加工性に優れ、断線しにくいというプラスチック独自の特徴を備えている。さらに、コア部の太さがガラスファイバの 20~30 倍もあるため、ファイバ同士の接続が極めて簡単である<sup>16)</sup>。本研究ではメタクリル酸メチル (PMMA) 製ステップインデックス型マルチモード光ファイバ (三菱レイヨン: エスカ SH4001) を用いた。コア/クラッド径は 0.98/1.0mm である。80cm の POF の中心付近、約 60mm をセンサとして用いた。

光ファイバの両端はポータブル型の可視分光光度計 (Ocean Optics : USB4000) とタングステン・ハロゲン光源 (Ocean Optics1 : LS-1-LL) にそれぞれ接続し、センサ部を pH12.6 に調製した水酸化ナトリウム水溶液中に浸せきした時の、光ファイバ透過光のスペクトルを測定した。

### 2. 3. 4 PNVA ゲルを用いたセンサの適用性に関する実験結果

センサをアルカリ溶液に浸せきした時のスペクトルの変化を、図 - 1 4 に示す。各時間における透過率は、浸せき時における透過光強度を基準として求めた。実験の結果、浸せき開始からおおよそ 40 分後に 560nm 近傍を中心とした幅広い吸収ピークが現れ始め、約 70 分後には 600nm より低波長側で、透過率

はゼロとなった。浸せき後、センサ部を肉眼で観察したところ、赤紫色に呈色していることが確認できた。このことから、560nm 近傍に現れた吸収ピークは、スリット部に設置されたゲルの呈色を反映しているものと考えられる。

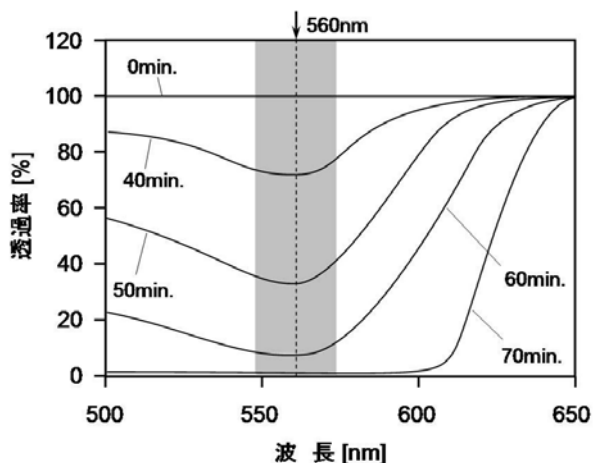


図 - 1 4 スリット付き光ファイバ・センサより得られるスペクトルの変化 (NaOH 水溶液 (pH12.6) に浸せき)

次に、呈色したセンサをイオン交換水に浸せきしたところ、約7時間後よりゲルは退色し始め、これに応じて 560nm 近傍の吸収ピークも徐々に小さくなるのがわかった。およそ 14 時間後には吸収ピークはほぼ消滅した。

以上の実験結果から、光ファイバのスリット部にフェノールフタレインを含むPNVAゲルを適用することにより、周囲の pH の変化を可視光スペクトルの変化として可逆的に検知できる、光ファイバ・センサとして利用可能であることが明らかとなった。

### 3. 化学的劣化センサを活用したモニタリング手法に関する検討

#### 3. 1 概要

前章ではフェノールフタレインと光ファイバとを組み合わせ、環境の pH 変化を光のスペクトルとして検知可能な光ファイバ・センサについて検討した。本章では、現時点で実現可能性のより高いと思われる、スリット付きセンサについて、セメントモルタル中に埋設した時の挙動を明らかにし、これを用いた中性化モニタリング手法について検討した。

#### 3. 2 塩酸を用いた中性化モニタリング実験

##### 3. 2. 1 実験方法

光ファイバ・センサをセメントモルタル中に埋設

し中性化モニタリング実験を行うにあたり、本研究では塩酸による擬似的な中性化環境を用い、モルタルの中性化を加速的に行うことにした。

実験では、スリット付き光ファイバ・センサを 100×100×20mm のモルタル中に埋設し、モルタルの塩酸浸せき時における光ファイバ透過光のスペクトル変化を調べた。センサの作製手順および分光機器類は 2. 3. 4 項と同様である。

モルタル平板 (100×100×20mm) は、普通ポルトランドセメント : 水 : 細骨材 = 1 : 0.5 : 3 の配合で作製した。20℃、80%RH の室内で打設後、20℃の室内でビニール封緘養生 (48 時間) を行い、脱型後、20℃の水中で 26 日間養生したものを試験片とした。試験片は 40℃の恒温槽内で恒量となるまで乾燥させた後、試験に供した。モルタル平板の塩酸浸せきでは、図 - 1 5 に示すようなガラス容器を用い、平板の片面のみ塩酸に接触するようにした。

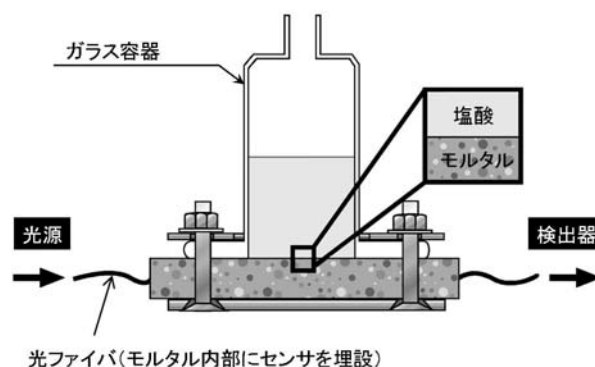


図 - 1 5 モルタル板を用いたモニタリング実験

#### 3. 2. 2 実験結果

モルタルの塩酸浸せき時における、光ファイバ透過光のスペクトル変化を図 - 1 6 に示す。浸せき開始時を 0 時間とした。浸せき前および浸せき初期のスペクトルには、560nm 近傍を中心に大きな吸収ピークが認められた。これは図 - 1 4 と同様であることから、センサのフェノールフタレイン含有ゲルが、モルタル内部の細孔溶液によって赤紫色に呈色しているものと思われる。浸せき前、および浸せき初期においてモルタル内部の細孔溶液はアルカリ性であり、これによりゲルが呈色したのと考えられる。この事より、スリット付き光ファイバ・センサをモルタル中に埋設しても、センサとしての機能は損なわれないことが示された。



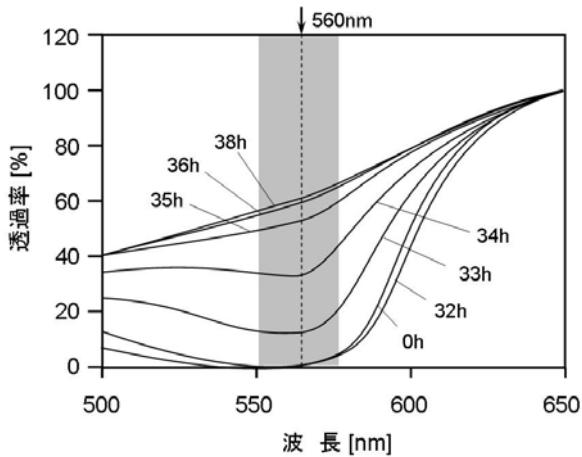


図 - 1 6 モルタル板に埋設したスリット付き光ファイバ・センサから得られるスペクトルの変化 (10mass%、50℃塩酸に浸せき)

光ファイバ透過光のスペクトルは、浸せき開始からおよそ 32 時間経過するまで著しい変化は認められなかったが、その後、560nm 近傍の吸収ピークが次第に小さくなり、およそ 38 時間後にはほぼ消滅した。この後、スペクトルの変化が認められなかったため、この時点でモニタリング実験を終了した。



図 - 1 7 モルタル試験片の断面写真 (10mass%、50℃塩酸に 38 時間浸せき後)

図 - 1 7 は実験終了後にモルタル平板を割裂し、割裂面にフェノールフタレインのエタノール溶液を噴霧した写真である。この写真では、上側が塩酸と接触していた面である。図 - 1 7 を見ると、平板の表面から厚さ 3.5~4mm 程度までの部分が、白く変色しているのがわかる。フェノールフタレインの溶液を噴霧した割裂面は、この白く変色した部分を除き、赤紫色に呈色した。このことから、白く変色している部分は塩酸の浸入により、中性化している部分であるとみなすことができる。

図 - 1 8 はモニタリング実験で使用したものと

同様の手法で塩酸に浸せきし、モルタル内部への塩酸の浸入深さを調べた結果である。グラフは 3 個の試験片の結果について、平均値をプロットしたものである。この結果から、38 時間浸せき後の塩酸の浸入深さはおよそ 3.7mm であることがわかる。図 - 1 7 の写真では試験片表面の不陸のため、中性化している層の正確な厚さを計測することは困難であるが、およそ 3.5~4mm であることから、図 - 1 8 で得られた結果とほぼ一致していると考えられる。すなわちモニタリング実験では、塩酸の浸入により生じるモルタルの中性化が、時間の経過とともに徐々に内部へ進行し、実験終了時には光ファイバ・センサの埋設深さまで達したものと考えることができる。

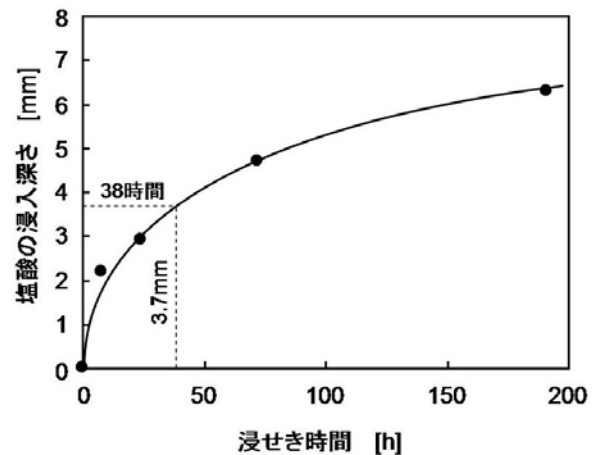


図 - 1 8 モルタル内部への塩酸浸入深さの経時変化

以上の結果を総合して判断すると、図 - 1 6 で見られた 560nm 近傍の吸収ピークの変化は、以下の理由によるものと考えられる。すなわち、塩酸の浸入に伴って生じるモルタルの中性化が、時間の経過とともに内部へ進行し、ついにはセンサ埋設位置まで到達してセンサ近傍の細孔溶液の pH を低下させたため、センサのゲルが退色し、560nm 近傍の吸収ピークが小さくなるに至った。つまり、スリット付き光ファイバ・センサをセメントモルタル中に埋設して透過光のモニタリングを行うことにより、センサ近傍の pH の変化を把握することができ、これによりセンサ埋設位置における中性化の有無を検知できる可能性が示された。

### 3. 3 長期のモニタリングに適したセンサの検討

スリット付き光ファイバ・センサをセメントモル

タルの平板中に埋設し、透過光のスペクトル変化をモニタリングした結果を図 - 19 に示す。このときモルタルは、室温で大気中に放置した。この図では、センサをモルタルに埋設した時点をも 0 時間として示してある。センサ埋設前および埋設直後は、センサ部のゲルは無色透明であるため、スペクトルに吸収ピークは見られない。センサ埋設後、ゲルは周囲の細孔溶液のアルカリによって赤紫色に呈色するため、1~2 時間の短い間で、560nm 近傍に大きな吸収ピークが出現する。その後、およそ 94 時間までスペクトルは安定しているが、94 時間を過ぎてから徐々に 560nm 近傍の吸収ピークが小さくなり、362 時間後にはほぼ消滅した。362 時間経過後のモルタル平板を割裂したところ、センサ部のフェノールフタレイン含有ゲルが乾燥し、体積が著しく減少していることが明らかとなった。このことから、図 - 19 において 560nm 近傍の吸収ピークが次第に小さくなったのは、センサ部のゲルが乾燥してその体積が減少することにより、ゲルが光路から外れたことが原因であると思われる。

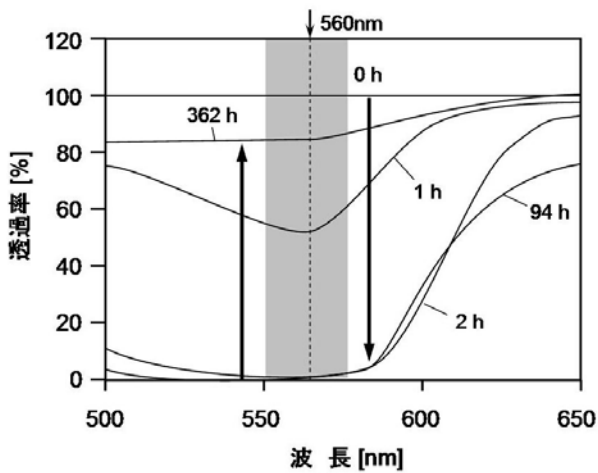


図 - 19 ゲルの乾燥によるスペクトルの変化

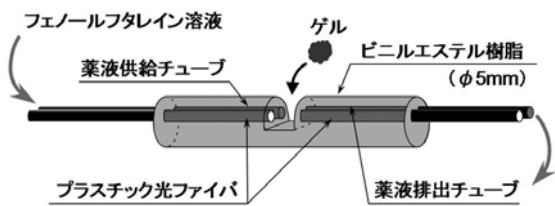


図 - 20 薬液補給チューブを備えたスリット付き光ファイバ・センサ

そこで、図 - 20 に示すようにフェノールフタレインの溶液を外部から随時補給できるよう、送液および排液チューブを備えたセンサを考案し、この問題の解決を試みた。センサの作製は 2. 3. 4 項と同様であり、光ファイバの周囲にビニルエステル樹脂を硬化させる際に、光ファイバに沿ってポリエチレンチューブを設置した。

センサ部のゲルを十分乾燥させた (図 - 19 における 362 時間以降のように) 後、シリンジを用いて、薬液供給チューブからフェノールフタレインのエタノール溶液を注入した。排出側のチューブからフェノールフタレインの溶液が排出されたため、スリット部はフェノールフタレインで満たされたものと判断し送液を止め、光ファイバ透過光のスペクトルをモニタリングした。図 - 21 にその結果を示す。

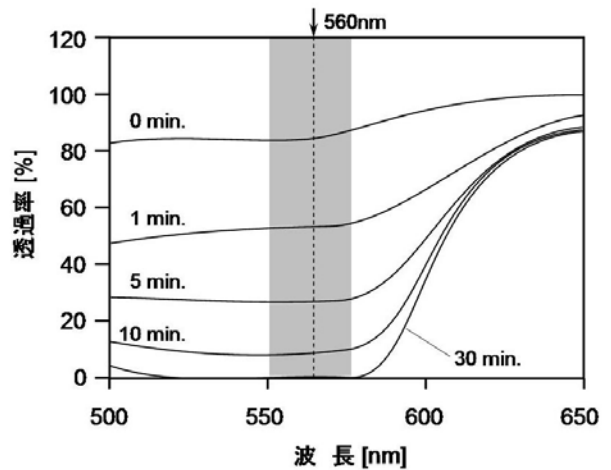


図 - 21 フェノールフタレイン補給後のスペクトルの変化

フェノールフタレインの溶液を注入した直後より 560nm 近傍に吸収ピークが現れ、30 分後に最大となった。送液により一度乾燥したゲルが再び膨潤し、光ファイバの光路上に戻ったものと思われる。その後さらにモニタリングを続けると、およそ 118 時間後に再び吸収ピークが消滅したため、再度フェノールフタレインを注入すると、約 2 時間で 560nm 近傍の吸収ピークは最大となった。

同様の実験を行い、光ファイバ透過光のスペクトルより 560nm 近傍の透過率を求め、経時変化を調べた結果の一例を図 - 22 に示す。pH 指示薬を保持するために PNVA ゲルを用いた本センサは、モルタル中に長時間埋設されている間にゲルが乾燥し、セン

サとしての機能を失ってしまう。しかしセンサに外部からフェノールフタレインの溶液を補給するチューブを付与することにより、センサの初期の機能を繰り返し再生できることが明らかとなった。これにより、何十年もの長期間にわたり、コンクリート内部の健全性をモニタリングできる光ファイバ・センサの実現可能性が示された。

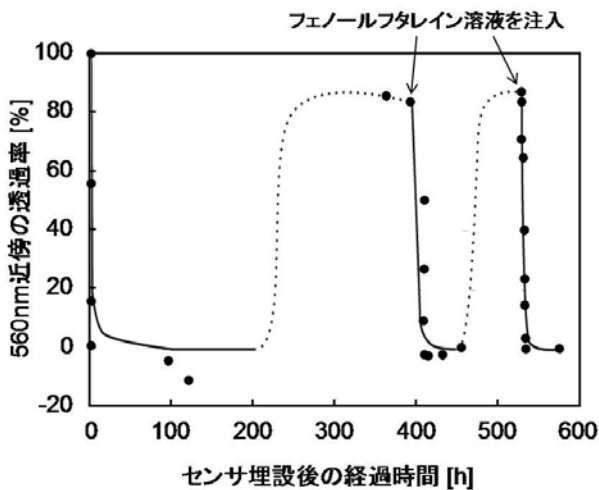


図 - 2 2 560nm 近傍の透過率の変化

#### 4. 今後の展望

図 - 2 3 に本研究で検討した光ファイバ・センサの適用イメージの一例を図示する。本研究で考案したセンサは、いずれもセンサ周囲の pH がアルカリ性から中性へと変化する場合に、光のスペクトルの変化として測定者に知らせるものである。たとえば、これらのセンサをコンクリート内部の、鉄筋よりわずかに浅い位置に埋設しておけば、中性化の進行がセンサの埋設深さに到達した時点で警報を発することができ、鉄筋腐食などの深刻な損傷が生じる前に、補修・改修などの適切な対応がとれる。また、埋設深さを変えて複数本の光ファイバ・センサを埋設することで、中性化の進行速度を精密に把握することも可能と考えられる。将来的には、現在、光ファイバ・センシングの主流となっている FBG センサや EFPI センサなどの光ファイバ・センサ、あるいは OTDR や BOTDR などの光学機器等の技術的な知見を活用することにより、構造物の化学的な劣化と物理的・力学的な劣化の双方を総合的にモニタリングするための研究開発が期待される。

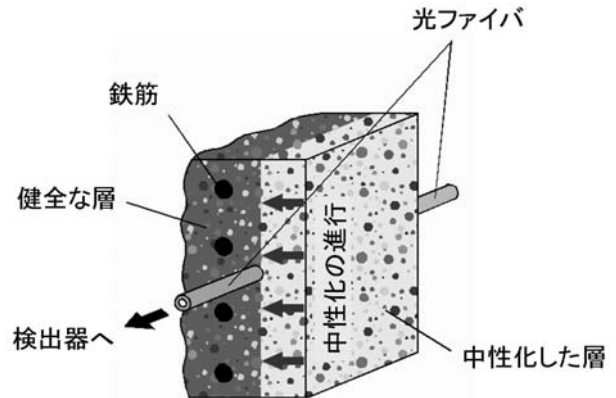


図 - 2 3 中性化を検知する光ファイバ・センサの適用例

#### 5. まとめ

本研究では、コンクリートの化学的劣化のうち中性化に的を絞って、これをコンクリート内部で検知するための新しい光ファイバ・センサの開発に取り組んだ。さらに、開発した光ファイバ・センサを用い、コンクリートの中性化をオンラインでモニタリングするための手法について検討した。得られた結果をまとめると、以下の通りである。

(1) 光ファイバの露出させたコア上に適切なコーティングを施すことにより、周囲の pH 変化を透過光量の変化として検知する光ファイバ・センサを構築できる。コーティングにフェノールフタレインを添加することにより、周囲の pH 変化を可視スペクトルの変化として検知可能とする、より高精度なモニタリングが可能である。

(2) 光ファイバのスリット部にフェノールフタレインを含む PNVA ゲルを適用することにより、周囲の pH の変化を可視スペクトルの変化として可逆的に検知できる、光ファイバ・センサとして利用可能である。

(3) スリット付き光ファイバ・センサをモルタル中に埋設しても、センサとしての機能は損なわれず、センサ近傍の pH の変化を検知することができる。これによりセンサ埋設位置におけるコンクリートの中性化の有無をモニタリングすることが可能である。

(4) スリット付き光ファイバ・センサのゲルに外部からフェノールフタレインの溶液を補給することにより、センサの初期性能を繰り返し再生することができ、長期間にわたってコンクリート内部の健全性をモニタリングすることが可能である。

(注：なお、図 - 2 0 の薬液補給チューブを備えた

光ファイバ・センサについては特許出願済みである  
(特願 2009-122003)。

#### 参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会コンクリート標準示方書改定小委員会編：2001年制定 コンクリート標準示方書 [維持管理編]、土木学会、pp. 81-96、平成 13 年 1 月
- 2) 佐伯竜彦、大賀宏行、長瀧重義：「コンクリートの中性化の機構解明と進行予測」、土木学会論文集、第 414 号/V-12、pp. 99-108、1990 年 2 月
- 3) 大賀宏行、長瀧重義：「促進試験によるコンクリートの中性化深さの予測と評価」、土木学会論文集、第 390 号/V-8、pp.-225-233、1988 年 2 月
- 4) 魚本健人、高田良章：「コンクリートの中性化速度に及ぼす要因」、土木学会論文集、第 451 号/V-17、pp. 119-128、1992 年 8 月
- 5) 福島敏夫：鉄筋コンクリート造建築物の寿命、技報堂出版、144p、1990 年 9 月
- 6) 小林一輔：コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法、森北出版、208p、1998 年 4 月
- 7) 金田尚志、魚本健人：「近赤外分光法によるコンクリート構造物の調査手法の開発」、セメント・コンクリート、第 693 号、pp. 56-63、200 年 11 月
- 8) Mufti, A. A, and Neale, K. W. 2008. State-of-the-art of FRP and SHM applications in bridge structures in Canada. *Composites Research Journal*, 2: 60-69.
- 9) Li, H. N., Li, D. S., and Song, G. B. 2004. Recent applications of fiber optic sensors to health monitoring in civil engineering. *Engineering Structures*, 26: 1647-1657
- 10) Kalamkarov, A, Saha, G, Rokkam, S, and Newhook, J. 2005. Strain and deformation monitoring in infrastructure using embedded smart FRP reinforcements. *Composites, Part B*, 36: 455-467
- 11) Lau, K. T., Yuan, L., Zhou, L. M., Wu, J., and Woo, C. H. 2001. Strain monitoring in FRP laminates and concrete beams using FBG sensors. *Composite Structures*, 51: 9-20
- 12) Wu, Z., Xu, B., Hayashi, K., and Machida, A. 2006. Distributed optic fiber sensing for a full-scale PC girder strengthened with prestressed PBO sheets. *Engineering Structures*, 28: 1049-1059
- 13) 時田澄男：カラーケミストリー、丸善、p. 146、1982 年
- 14) Ruddy, V.: “An Effective Attenuation Coefficient for Evanescent Wave Spectroscopy Using Multimode Fiber”, *Fiber and Integrated Optics*, Vol. 9, No. 2, pp. 143-151, 1990
- 15) Rayss, J., and Sudolski, G: “Ion Adsorption in the Porous Sol-gel Silica Layer in the Fibre Optic pH Sensor”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 87, pp. 397-405, 2002
- 16) 川久保宏之：プラスチック光ファイバー、冬樹社、p. 6、1989 年

## A study on the chemical monitoring methods for concrete

### 【英文要旨】

The aim of this study was to establish a method of monitoring concrete neutralization by using an appropriate fiber optic sensor. As a first step, we developed a novel fiber optic sensor to detect the decrease in pH of pore liquid within the concrete. The proposed sensor is prepared by incorporating poly (N-vinyl acetamide) gel which contains pH indicator in a slit of a plastic optical fiber. In order to confirm the practicality of the sensor, monitoring experiments were carried out by using a mortar piece in which the sensor was embedded. Each end of the optical fiber was connected to a tungsten halogen light source and the detector of a visible spectrometer, respectively. Visible spectra of the transmitted light through the optical fiber were monitored during immersion of the mortar piece in HCl solution. The result suggested that our sensor can be used to detect the pH decrease in concrete caused by CO<sub>2</sub>.

Key words: concrete, neutralization, monitoring, pH indicator, optical fiber sensor