

# 機能高分子材料を用いた構造物劣化検出

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 23～平 27

担当チーム：材料資源研究グループ

研究担当者：西崎 到、新田弘之、百武 壮

## 【要旨】

本課題では、コンクリートや金属材料の異常なひずみ、あるいは、ひび割れといった構造物の劣化を検出するため、ひび割れ検出塗料とひずみ可視化シートの二種類の機能性センサー材料の開発を行った。ひび割れ検出塗料には、酸素に反応して発光強度が変化する発光酸素センサー色素を応用した。酸素センサー色素を含有する塗料をガスバリア塗装で封止することでひび割れを可視化することに成功し、0.1 mm のひび割れにも感度高く応答した。ひずみ可視化シートは、変形によって構造色に変化するナノ材料であるオパール薄膜を応用した。コンクリートのひび割れや金属のひずみに応答するよう材料設計から最適化した。0.1 mm 以上のひび割れ、あるいは 2,000-10,000  $\mu\text{St}$  のひずみを分光器や目視で認識できるシート材料として開発した。さらに、実用化研究として施工方法、耐候性、簡便な日常点検を目的とした計測方法の検討を進め、シーズ研究を用いた構造物劣化検出手法として提案し、長期的な社会実装への課題を確認することができた。

キーワード：可視化、メンテナンス、非破壊検査、劣化検出、機能材料

## 1. はじめに

### 1. 1 研究背景

社会資本の高齢化が急速に進展しつつあり、一部では劣化にともなう重大損傷が発生するなどの事例も知られる。このような社会資本の老朽化対策として、国土交通省では第 4 次社会資本整備重点計画（平成 27～32 年度）において「社会資本の戦略的な維持管理・更新」を重点目標に掲げるなど、関連施策が進められている。例えば道路構造物については、法改正による点検が義務化されているが、多くの施設を管理する地方公共団体では、予算・人・技術力ともに不足しがちなのが現状であり、より安価で判断が容易、さらに、信頼性が高く効率的な点検・診断技術の確立が切望されている。

こういった状況の中、内閣府に設置されている総合科学技術会議でも「次世代インフラ」は我が国が取り組むべき科学技術課題のひとつの柱として位置づけられている。社会資本の維持管理・更新について、予算・人・技術力に依存しにくい技術を生み出す、新材料や IT、ロボットを活用した構造物劣化検出・診断技術の高度化を実現する革新的な科学技術イノベーションが期待されている<sup>1)</sup>。

新材料を応用した構造物劣化検出・診断技術については、これまで様々な技術が検討・提案されてきた。その代表的な例としては光ファイバーなどの新材料を構造物に埋め込むタイプの非破壊検査技術<sup>2)</sup>があげ

られるが、埋め込み位置の情報しか得られないため、構造物の特定の部位の状況把握には適しているが、劣化部位が特定されない場合には適用は困難と考えられる。

表-1 新材料を活用した構造物劣化検出・診断技術の例

	技術の概要	文献
応力発光体	応力作用時に発光する塗料によってひび割れの動的検出。	3)
モアレ縞	干渉縞によって変形前後の画像処理で歪を可視化する。	4)
オパール薄膜	変形を検知して変色するシートによって歪を目視できる。	5)

一方、変状部位が特定されない場合には、構造物の弱点部分に、より広く適用でき、かつ、変状を色調や発光などの「見え方」の変化で検知できるタイプの新材料が期待される。このようなタイプの新材料の主な事例を表-1 に示す。これらの新材料にはそれぞれに特徴があり、センサー材料としての刺激応答性の発現やメカニズムについて材料科学的な興味深い検討がなされている。しかし、社会資本の維持管理を目的とした計測対象(鋼材、コンクリート)の設定や、長期耐久性に対する検討はされていないことが多い。

本課題では、シーズ研究から生まれた機能材料について、構造物の劣化検出への応用を目的とした最適化を行い、真に実用化するための機能と耐久性の課題を抽出することを目的とした。東京工業大学、物質・材

料研究機構、広島大学との異分野連携を基に、維持管理の現場にあるニーズと突き合わせ、社会実装のための基礎的な知見を得るための基盤研究を実施した。

## 1. 2 本課題での検討方針

構造物の変状を調べる際の点検項目の主たるものとしてはひび割れがあげられる。ひび割れはコンクリート、鋼材ともに発生する可能性がある。コンクリートの場合にはただちに異常を示す変状とは限らないが、発生部位や進展状況が把握されていることは重要である。点検において広い構造物表面から進行性の細かなひび割れを検知することは困難であり、比較的遠方からこの発見を容易にすることは、点検作業の省力化に寄与できることが期待できる。また、ひび割れの補修を行った箇所は補修材で覆われており、再劣化によるひび割れの進展があっても目視点検することができない。補修箇所は構造的にもひび割れが再び生じる可能性はあり、定期的に健全な常態かを簡便に点検できることは現場からのニーズがある。

本課題では構造物劣化の一例として、ひび割れに応答する機能材料に焦点を絞り、発光型のひび割れ検出塗料と変色型のひずみ可視化シートの2つの材料について検討を行った<sup>6)</sup>。

## 2. ひび割れ検出塗料(光センサーコーティング)

### 2. 1 発光による酸素検出塗料

ブラックライトを照射すると蛍光やりん光を発する塗料は、紙幣やパスポートなどの偽造防止に用いられるほか、イルミネーションや装飾品など、身の回りにも利用されている。これらの塗料に含まれる色素はブラックライトのエネルギーを吸収し、可視光で光る性質があり、蛍光色素と呼ばれる。このような色素の中には、周りの酸素濃度に応じて発光が増減するものが知られている。色素の周囲に酸素分子が存在する場合、ブラックライトによって得られたエネルギーが発光ではなく酸素分子への移動することで、系全体の発光強度が減少する(図-1)。

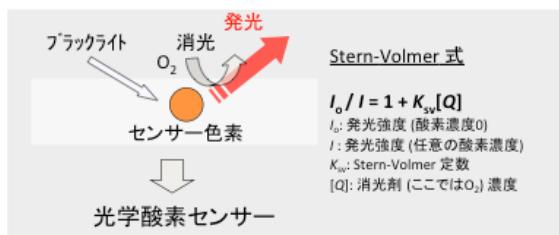


図-1 光学酸素センサーモデル

この発光消光挙動は Stern-Volmer 式に従い、以下の式(1)のように記述することができる。

$$I_0/I = 1 + K_{sv}[Q] \quad (1)$$

ここで、 $I$  は発光強度、 $I_0$  は酸素なしの発光強度、 $[Q]$  は酸素濃度、 $K_{sv}$  は酸素感度を表す Stern-Volmer 定数を示す。この発光消光挙動、すなわち、発光の強弱で酸素濃度を示す酸素センサーは光学酸素センサーと呼ばれている。色素分子ひとつひとつが素子として働き、発光信号によって酸素濃度を直接計測することができるため、高い位置分解能、高速応答性、設置の簡便さといった利点がある。酸素は生命活動、光合成、エネルギーや空気の流れにも関連する重要な分子である。

この光学酸素センサーを用いた研究例として、模型に塗布して立体表面の空気の流れを可視化する<sup>7)</sup>、色素をタンパク質と結合させて生体中に送り込み、生きた細胞の酸素濃度をリアルタイム計測する<sup>8)</sup>などがあり、流体、エネルギー、環境、医療、食品などの様々な分野で応用、研究されている。

本研究では上記光学酸素センサーを土木構造物の塗装内に適用し、破断やひび割れに伴う塗装内部の酸素濃度変化から、劣化箇所の可視化、簡便なメンテナンス手法として活用する方法を検討した。<sup>9)</sup>

### 2. 2 ひび割れ検出塗料の検出メカニズム

ひび割れ検出塗料(塗膜)は、ブラックライトを励起光として照射すると強いりん光を発する。母材のひび割れ、あるいは塗装のはがれなどの劣化箇所から塗膜内へ進入する酸素に反応して、劣化箇所付近が消光するセンサー新材料である。酸素センサーの素子となる色素をバインダー用高分子と溶剤に溶かした塗料をエポキシ樹脂などの下塗りの上に塗布成膜し、ガスバリア性の高い高分子で封止することで得られる。全体の構成を図-2 に示す。

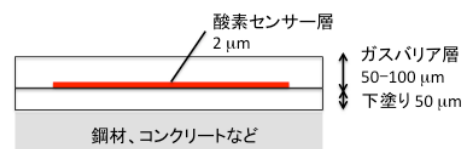


図-2 ひび割れ検出塗料のモデル

土木用エポキシ樹脂下塗り(50 μm)は母材(ここではモルタル試験片)との接着性が良好で、ひび割れ発生と同時にき裂が入る硬い物性を有することで用いた。膜厚は下塗りの効果が十分得られる、なるべく薄い膜厚として検討した結果設定した。酸素センサー層は2-5 μm であり、高いガス透過性の高分子(ポリトリメチルシリルプロピン)と酸素センサー色素(0.5wt%)トルエ

ン溶液を用いてスプレー塗布した。光学酸素センサーの酸素応答性は膜厚が薄いほど酸素の拡散性が高くなるため、膜厚が薄いほどひび割れが生じた時の応答速度が速くなる。一方で、薄い膜厚では含まれる色素の量が限られるため、発光強度が小さくなる。今回は、目視や汎用のカメラで計測する用途として、一連の濃度と膜厚から色素濃度と膜厚を最適化した。酸素センサー層にガスバリアコーティングを積層(50  $\mu\text{m}$ )してひび割れ検出塗膜とした。ガスバリアコーティングの膜厚も母材のひび割れによって酸素センサー層に酸素が流入するのを阻害しない程度の膜厚を調整した。ガスバリアコーティングはクリアーで、センサー層と混合なく積層できる架橋したポリビニルアルコールを選択した。

### 2. 3 酸素センシングとひび割れ検出

酸素センサー色素をバインダー用高分子とトルエンに溶かした塗料を無蛍光ガラス上に塗布(膜厚: 約 2  $\mu\text{m}$ )して標準試料(一般的な光学酸素センサー)とし、この標準試料の表面にガスバリア性のトップコート(膜厚: 約 50  $\mu\text{m}$ )を積層したひび割れ検出塗膜を作製した。この2つの試料について蛍光分光光度計を用いて、一連の酸素濃度における発光スペクトルを計測した。ここでは、発光スペクトルおよび、酸素濃度を変化させた時の発光強度比の例を図-3に示す。標準試料は励起光(波長 400 nm、ブラックライトの波長)を選択することによって赤色発光し、発光強度は酸素濃度にもなって迅速(1秒以内)に消光した。一方で、ひび割れ検出塗膜の発光挙動はガスバリアされているため、酸素濃度に依存せず、高い発光強度を維持した(図-3(b)の■プロット)。

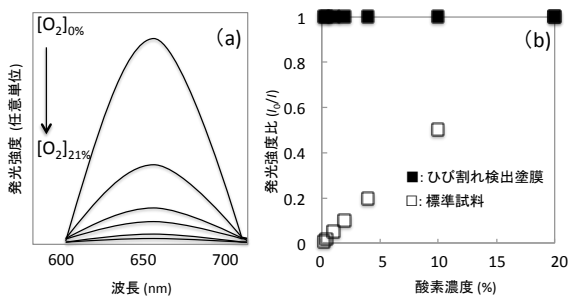


図-3 任意の酸素濃度における発光スペクトル(a)と発光強度変化比(b)の例

図-3(a)では光学酸素センサー標準試料の発光挙動を示している。酸素濃度 0%の場合強い発光強度を示すが、酸素濃度 21%(大気)になると発光はほとんど観測されない。また、酸素濃度 0%の時の発光強度  $I_0$  と、それぞれの酸素濃度  $I$  を除した発光強度比  $I_0/I$  と酸素

濃度をプロット(図-3(b))した。ガス透過の良い高分子を用いた酸素センサー標準試料は(a)で示したように酸素濃度に応じて発光強度が変化しているが、バリア層を有するひび割れ検出塗膜では酸素濃度が変化してもセンサー層に酸素が届かないため発光強度は高いまま保たれている。

次にひび割れ検出塗膜のガスバリア層を破壊することで発光強度が変化し、塗膜の力学的破壊が発光強度に追従することを検証した。図-4に示すサンプルでは、ガスバリア層に用いるポリマーによって酸素センサー層が封入されているため、ブラックライト照射下で強い赤色発光を示している。この発光層の右上部に細かな傷(針径 1 mm で、刺し傷の直径 0.1 mm 以下)をつけると酸素が侵入し、発光像に明らかな消光挙動が現れることが確認できた。

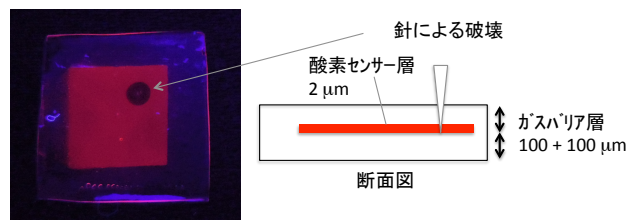


図-4 酸素センサーのガスバリアコーティング破壊応答

一般的な光学酸素センサーでは発光消光挙動を計測用デジタルカメラで撮影し、試験前と試験後の画像データから画像処理を経て酸素分布を解析する。本研究のひび割れ検出塗膜では、ガスバリア層と酸素センサー層の酸素透過係数が大きく異なる材料を選択することで、ガスバリア層の破壊によってセンサー色素に接触する酸素が変化する。これによって特殊な計測用カメラを使用せずとも目視、あるいは市販のデジタルカメラでも発光強度の変化は容易に確認することができた。計測用カメラで詳細に発光像を解析したところ、発光部と消光部で発光強度の比は5程度であった。一般的な発光型のセンサー材料の感度指標である3.0以上の十分な感度であると考えられる。<sup>10)</sup>

### 2. 4 コンクリート材料への最適化

10 mm×40 mm×120 mm のモルタル試験片にエポキシ樹脂の下塗り、センサー層、ガスバリア層の順に塗布した試験片を作製した。センサー層は 10 mm × 60 mm の面積を塗布している(図-5)。母材のひび割れとガスバリア層の破壊が同時に起こるようにガスバリア層および下塗りエポキシ樹脂の厚みを検討した結果、厚み 50-100  $\mu\text{m}$  で 0.1 mm 幅未満のひび割れに反応することがわかった(表-2)。ひび割れ応答性◎は目視で

きないひび割れにも応答して発光消光が生じ、○は0.1 mm 程度、△についてはそれ以上のひび割れが目視できて初めて発光消光が起こったことを示している。下塗り 50  $\mu\text{m}$ 、センサー層 2  $\mu\text{m}$ 、ガスバリア層 50  $\mu\text{m}$  をモルタル試験片に積層し、引張試験に供した。ひび割れ幅が 0.1 mm 以下の目視では発見が困難なひび割れであっても、発光像ではひび割れ箇所が消光して示された(図-6)。ひび割れ検出塗料の発光は強く、また、発光部と消光部のコントラストが高いため、携帯型のブラックライトを励起光に用い、室内灯の下でも十分な発光消光が目視できる。今後の課題として、ひび割れ幅と発光消光の閾値を明確にすることが残された。

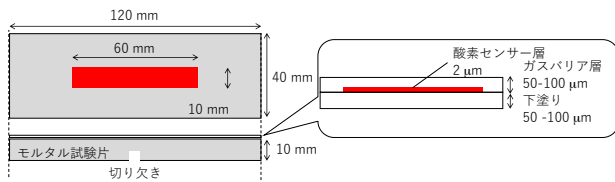


図-5 モルタル試験片作製例

表-2 塗膜の積層の構成

No.	センサー層の バインダー	ガスバリア層厚 ( $\mu\text{m}$ )	下塗り厚 ( $\mu\text{m}$ )	ひび割れ 応答性
1	高気体透過性	50	50	◎
2	高気体透過性	50	100	○
3	高気体透過性	100	50	△
4	高気体透過性	100	100	△
5	中気体透過性	50	50	×

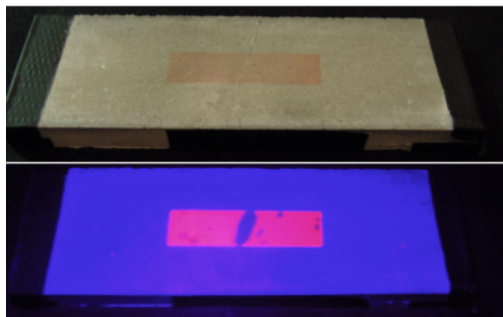


図-6 モルタル試験片に設置したひび割れ検出塗膜(a)室内灯下、(b)ブラックライト(波長405 nm)下

## 2.5 コンクリート製模型でのひび割れ可視化

暗視野での計測を模擬するため、コンクリート製の模型として上ぶた式 U 形側溝(JIS A 5372、180)の内部にひび割れ検出塗料を施工した(図-7)。50  $\mu\text{m}$  の厚さでエポキシ下塗りを塗布し、エアブラシを用いて 5  $\mu\text{m}$  程度の酸素センサー層を作製し、ガスバリアコーティングで封止した。励起光(ブラックライト)を照射しながら模型を圧縮試験に供した。室内灯下、ひび

割れ検出塗料はデジタルカメラ、あるいは目視が可能な強度で発光した。圧縮試験によって模型には鉄筋に沿ってひび割れが生じ、発光箇所ではひび割れによって消光した。コンクリート表面が平滑でない箇所や曲面において、均質に塗料が付着していないと思われる箇所では発光しない、あるいはひび割れがあっても発光消光が観測できないこともあった。実用への課題として、下塗り、ガスバリア材の厚みの条件や歩留まりの高い施工方法の検討が必要であることがわかった。また、トンネル内を想定した場合、5メートル程度の遠方から十分な光量の励起光を照射する方法と、発光像を観測・記録する方法を確立する必要がある。

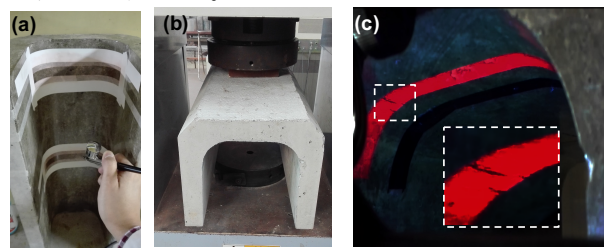


図-7 模型でのひび割れ可視化試験(a)塗装中(b)圧縮試験(c)ブラックライト照射中下のひび割れ観察

## 2.6 耐久性試験

色素の耐アルカリ性、耐水性は十分に高いことが知られており、下塗りは耐久性の高い土木用塗料材料である。しかし、酸素センサー色素は芳香族有機化合物であるため、エネルギーの高い紫外線によって退色劣化するおそれがある。本課題では、紫外可視の境界領域である 400 nm 付近に強い吸収帯を励起波長に採用しているが、屋外環境での耐久性については未知であるため、曝露と励起光による耐久性試験を行った。

常時強い光のあたらない環境での利用を想定し、400 nm のバンドパスフィルタを通したキセノンランプ(朝日分光 MAX-303)による連続照射試験(ADCMT, 光パワーメーター 823 を用いた 400 nm の光強度 15  $\text{mW}/\text{cm}^2$ )に供したところ、1000 時間を超えて発光を保った。実際の点検時には励起光の出力にも夜が、数分間の照射で発光が得られ、箱桁、トンネル内の広範囲を一度に照射して点検する場合、点検時間を 1 時間と見積もっても、1000 回程度の点検が可能な耐久性を確認した。

屋外曝露試験では 50 日程度で発光が確認できなくなったため、屋外利用は現状難しいことがわかった。

## 2. 7 実用化への検討項目

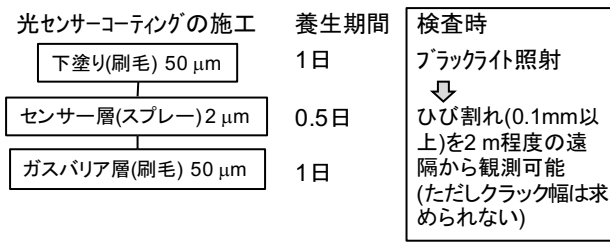


図-8 施工・検査イメージ

構造物の劣化点検における実際の適用方法としては箱桁橋やトンネルの内部など、近接目視点検が困難な箇所に対して、市販の紫外 LED 投光機とデジタルカメラによる簡便な遠距離計測、また、自走式カメラやロボットと併用するような自動点検法として期待できる。酸素センサー色素は試薬として市販されており、センサー層 2 μm のうち 0.5-1wt%の量を含み、1 m<sup>2</sup>あたり 1 万円程度のコストを試算している。施工・養生期間は図-8 の様なイメージだが、歩留まり高い施工条件の検討が必要である。耐久性について、トンネルや箱桁内の実環境による曝露試験の追跡と、実環境における劣化要因の分析から促進劣化試験法が提案できれば、構造物の維持管理法として実用化にステップアップができると考えている。

## 3. ひずみ可視化シート

### 3. 1 ブラッグ回折による構造色発現

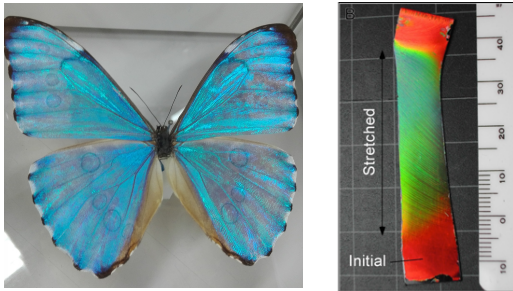


図-9 モルフォ蝶(左)とひずみ可視化

オパール薄膜と呼ばれる薄いフィルムは、顔料や色素といった一般的な光の吸収による発色の機構とは異なり、周期構造によって光が干渉し色づく仕組み(構造色)を応用したナノテクノロジー材料である。

このオパール薄膜は鮮やかな色と金属光沢をもつモルフォ蝶という蝶の羽を真似たものである(図-9)。薄膜を形成する材料の構造によって色づいているため、変形すると上記の周期構造が影響を受け、光の干渉する波長が変化し、人間の目やカメラで観測される色が変わる。すなわち、ひずみが色の変化として目視できるため、構造材料に設置することでひずみやひび

割れの可視化ができる新しい可視化材料としての応用が期待できる。

オパール薄膜を形成する人工オパールは粒子径の揃ったナノスケールのコロイド粒子が最密充填した三次元周期構造体である。図-10 は粒子径 200 nm のポリスチレン粒子が自己集積によって配列した人工オパールの走査電子顕微鏡像である。コロイド粒子が立方最密充填 CCP(Cubic Close Packing)することで六方格子に三次元配列構造が形成する。白色光は粒子の配列面 CCP(111)の周期構造によりブラッグ回折され特定の波長の光が選択反射することになる。これがオパールの発色の原理で、支持基板で配列面を制御すると純粋な単色の構造色が発色する。なお、回折ピークの波長( $\lambda$ )は屈折に関するスネル則に組み込んだブラッグの式(2)に従う<sup>11)</sup>。

$$\lambda = 2d_{111}\sqrt{(n_{eff}^2 - \sin^2\theta)} \quad (2)$$

ここで $\lambda$ はブラッグ回折波長、 $d_{111}$ はコロイド粒子の配列面 CCP(111)の面間隔、 $n_{eff}$ はオパール薄膜の平均屈折率、白色光の $\theta$ は入射角度である。したがって入射角と屈折率が一定の場合、回折波長(構造色)は粒子間の面間隔  $d_{111}$  による。

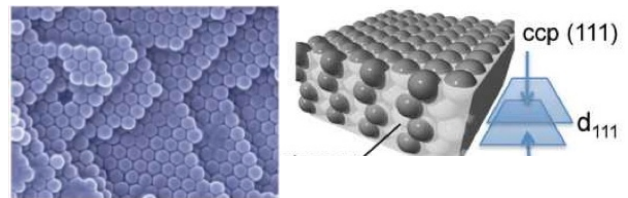


図-10 人工オパールの SEM(左)とオパール薄膜の模式図(右)

図-10 の三次元の規則構造は水溶液中に分散したコロイド粒子が自己集積現象によって自発的に形成する。このような現象はボトムアップ型ナノテクノロジーとして研究されている。物質・材料研究機構ではこのオパール薄膜をシリコン・エラストマーで充填固定化することで、変形やシリコン・エラストマーの膨潤を視覚化できることを見出している<sup>12)</sup>。土木研究所(iMaRRC)では、社会基盤構造物の劣化検出に応用できるひずみ可視化シートとしての展開するため、物質・材料研究機構、広島大学と連携して土木構造物(金属材料とコンクリート材料)への最適化と実用化のための耐久性の検討を実施した。

### 3. 2 応力によるオパール薄膜の構造色変化

本課題で取り組む、塑性変形のひずみ分布を可視化する技術は、オパール薄膜を成膜した支持基板シート

(ひずみ可視化シート)、支持基板シートの対象物への接着、ひずみゲージとしての機能検証の3つの技術から構成される。変形によって変色するオパール薄膜を支持基板となるシート上に成膜することで、任意の試験片表面に貼り付けることが可能である。

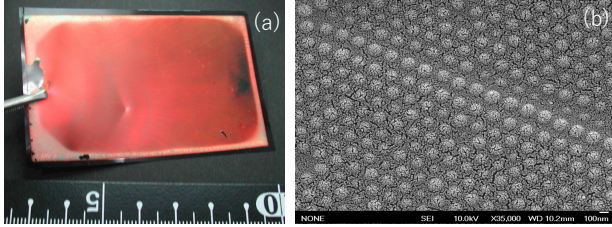


図-11 ひずみ可視化シート(a)と表面のSEM画像(b)

図-11 はひずみ可視化用のオパール結晶薄膜を成膜したポリエチレンテレフタレート(PET)シートとその構成を示す。オパール薄膜(約 10 μm)は黒色 PET シート(膜厚 50 μm)上に成膜されている。図-11(a)の赤色の構造色を呈している部分がオパール薄膜である。表面を走査電子顕微鏡で拡大したのが図-11(b)である。オパール薄膜を構成する粒子径の揃ったポリスチレン粒子はシリコーン・エラストマーに充填され、かつ、規則配列していることがわかる。CCP(111)面により可視光がブラッグ回折することで構造色が発色する。また、コロイド粒子間はシリコーン・エラストマーで充填されているので、応力を加えると弾性変形し CCP(111)での面間隔  $d_{111}$  も変化することになる。この現象は式(3)で表すことができる。ここで水平方向にはたらく引張応力とひずみの関係は初期長  $L_0$ 、伸張量  $\Delta L$ 、ポアソン比  $\nu$ 、厚み方向のひずみ  $\epsilon_z$  である。

$$\epsilon_z = -\nu(\Delta L/L_0) \quad (3)$$

一軸方向に伸張するとポアソン比の関係から試験片の厚さ方向は圧縮する。すなわち、CCP(111)の面間隔  $d_{111}$  は縮小する。従って、式(3)からブラッグ回折のピークはブルーシフトすることになる。さらに、この回折波長のシフト量からひずみ量を計測することも可能である。

ポアソン比を考慮した引張応力によるひずみの関係式とスネル則に組み込んだブラッグ回折波長を示す式(2)を組み合わせたのが図-12 に示した式(4)になる。ここから導かれるのは回折波長とひずみ量の1次の関係式である。

$$\lambda = 2 \left\{ 1 - \frac{\nu}{1-\nu} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \right\} d_0 n_{eff} \quad (4)$$

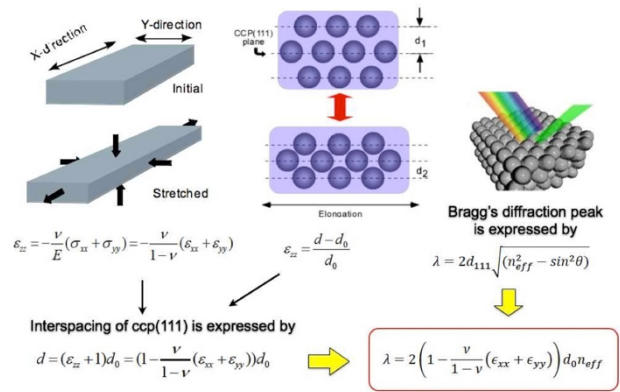


図-12 ひずみとブラッグ回折波長の関係性

### 3. 4 金属材料への最適化<sup>13)</sup>

ひずみ可視化シートをシアノアクリレート系接着剤を用いて、金属材料の対象モデルである試験片(純アルミ、ダンベル型)に貼り付けた。現場施工を想定した接着方法の検討結果については次項に示す。ひずみ可視化シートを設置したダンベル型アルミ試験片を用いて引張試験によるひずみの可視化検証を行った結果を図-13 に示す。

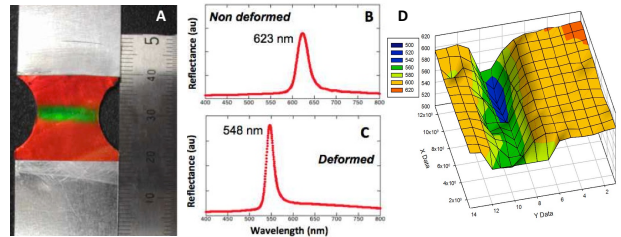


図-13 アルミ試験片の引張試験によるひずみ分布可視化

ひずみ可視化シートをくびれ部に貼り付けた試験片を一軸方向に引っ張り試験を行い、くびれ部の応力集中、塑性変形を観察した。アルミの変形領域は図-13 の写真から明白のように構造色が赤色から緑色に変色している。自然光のもとで目視によってひずみを検出することができた。携帯型の分光器でひずみの分布を定量的に測定することも可能であった。具体的には、初期状態(健全)のブラッグ回折ピーク波長は 621 nm であり、赤色の構造色に対応する。変形後の回折ピークは 548 nm へブルーシフトするため、構造色も緑色に変色した。

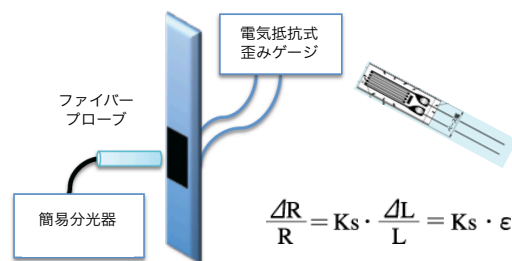


図-14 ひずみ可視化シートとひずみゲージの比較実験

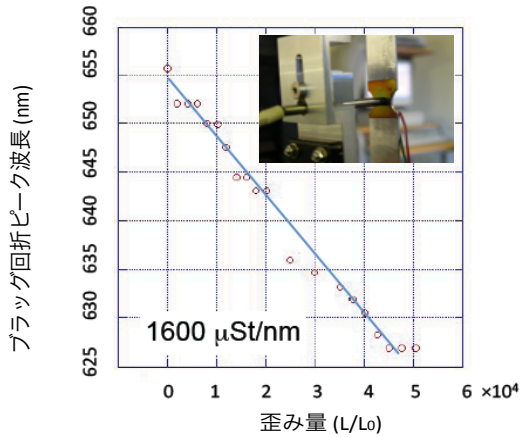


図-15 ひずみ量とブラッグ回折ピーク波長の関係

次にひずみ可視化シートが既存のひずみゲージのように定量的なひずみ量を計測できることを検証した。図-14 に示すように、アルミ試験片の片面にひずみ可視化シートを逆面にひずみゲージを貼り付けた。なお、両者の測定位置は対面であるが、試験片のくびれで幅が最も狭い位置である。引張試験機により試験片を伸張させ、同時刻のひずみ可視化シートのブラッグ回折ピークとひずみゲージの電気抵抗変化を計測した。回折ピークの波長とひずみゲージから計測したひずみ量関係を図-15 のグラフに示した。グラフの傾き  $1600 \mu\text{St}/\text{nm}$  が示すのは、計測した回折ピークの波長  $1 \text{ nm}$  あたり  $1600 \mu\text{St}/\text{nm}$  ひずんでいることを示している。分光器の分解能に依存するが、 $2000 \mu\text{St}$  以下のひずみ検知が可能であることから、今後の材料設計によって既存のひずみゲージに迫る高い検出感度が期待できる。

### 3. 5 コンクリート材料への最適化

$10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$  のモルタル試験片にエポキシ樹脂の下塗りを施し、シアノアクリレート系接着剤を用いてひずみ可視化シート(PET 支持膜)を貼り付け試験片を作製した。

試験片を引張試験に供したところ、切り欠き部でひび割れが生じ、ひび割れに沿ってひずみ可視化シートは赤色から緑色に変色した。目視が困難なひび割れの予兆時点でも応答(変色)し始め、 $1 \text{ mm}$  程度のひび割れが確認できるころには赤色から緑色に変色したのがはっきりと目視できた。

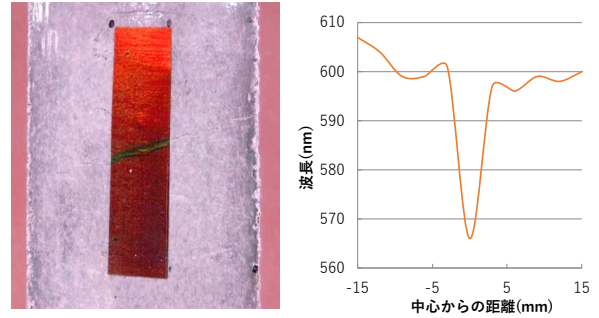


図-16 モルタル試験片のひび割れ可視化

### 3. 6 接着方法・耐候性の検討

モルタル/コンクリート表面への接着、前処理について検討し、その上で接着剤およびオパール薄膜の耐候性を促進耐候性試験によって評価した(表-3)。

モルタル/コンクリート表面へのひずみ可視化シートの接着を検討したところ前処理としてPETシート貼付面を600番やすりを用いて処理することで接着性が向上した。これは接着剤とのアンカー効果が増大したことによるものである。同様にプラズマ照射(キーエンス、ST-7000、5秒)によってPET表面の疎水性を親水化することで接着性が向上した。シアノアクリレート系、汎用エポキシ系、土木用エポキシ系の接着剤を用いた90度剥離試験はPETシートの材料破壊にいたるまで十分な接着性を有したが、やすり、プラズマ処理をしない場合は十分な接着性が得られなかった。

続いて、接着及びオパール薄膜の促進耐候性試験を行った。

表 3 ひずみ可視化シートの促進耐候性試験

トップコート	なし	なし	なし	なし	あり
接着剤	シアノアクリレート系	汎用エポキシ系	汎用エポキシ系	土木用エポキシ系	土木用エポキシ系
前処理	やすり	やすり	プラズマ処理	プラズマ処理	プラズマ処理
500時間	オパール色消失 接着剤剥がれなし	オパール色消失 接着剤剥がれなし	オパール色消失 接着剤剥がれなし	オパール色消失 接着剤剥がれなし	オパール変色 剥がれなし
1000時間	接着剤剥がれなし	接着剤剥がれなし	接着剤剥がれなし	接着剤剥がれなし	オパール色消失 トップコート剥がれ 接着剤剥がれなし
2000時間	端部に剥がれ	接着剤剥がれなし	接着剤剥がれなし	接着剤剥がれなし	接着剤剥がれなし

ウェザーメーターによる促進耐候性試験は JIS K 5400 に準じ、ブラックパネル温度 63°C、槽内相対湿度 RH70%、2 時間おきに純水を 18 分噴霧する条件を採用した。500 時間が屋外曝露 1 年に相当するとされている。

結果として、前処理を施したサンプルはいずれのケースも 2000 時間を経過しても剥がれることがなかった。一方で、オパール薄膜の赤色の構造色は試験開始から 24 時間で緑色へと変色が始まり、100 時間未満で完全に退色した。構造色の変化と退色について、500 時間後のひずみ可視化シート表面の SEM 計測から考察した。オパール薄膜はポリスチレン粒子とシリコーン・エラストマーのハイブリッド材料である。表面の SEM から、シリコーン・エラストマーが残存しているのは確認できたが、ポリスチレン粒子が欠落していることがわかった。ポリスチレンのベンゼン環由来の吸収帯によって、紫外線吸収が起こっていること、60°C 環境はポリスチレンのガラス転移温度以下であるが、高い湿度と温水噴霧による加水分解が紫外線によって生じたラジカルによって加速されていると考えられる。トップコートによる紫外線劣化抑制効果は確認できたが、十分なものではなく、直射日光下での実用化には耐候性の課題が残った。

### 3. 7 施工例・計測方法の検討

ひずみ可視化シートの現場での施工、運用方法を考えると、例えば橋脚やトンネル全体に貼り付けることは現実的ではない。そこで、潜在的なニーズとして挙げられる、補修箇所の再劣化の検出に焦点を絞って使用方法を検討した。補修材には通常色が付いているため、補修後に再劣化が起こった場合に発見が遅れることが多いと言われている。

実際に用いられているひび割れ注入剤と表面保護材を組み合わせたひび割れ補修法を用いて、ひびの入ったモルタルを補修した上面にひずみ可視化シートを貼り付けて、試験片とした(図-17)。引張試験に供し、再劣化を模擬した変状をひずみ可視化シートが検出できるかを検討した。

(1)注入剤のみ、(2)表面保護材のみ、(3)注入剤+表面保護材を用いた実際のひび割れ補修施工それぞれの上面にひずみ可視化シートを設置してひび割れ可視化が可能かを検討した。(1)→(3)の順に厚みを増し、ひび割れ面から遠くなるが、図-18 に示されるように補修材の上からでもひび割れに沿った変色は確認できた。

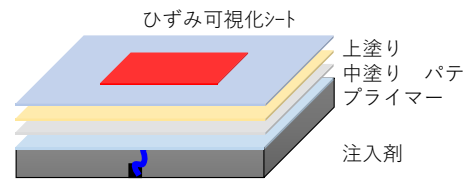


図-17 ひび割れ補修試験片

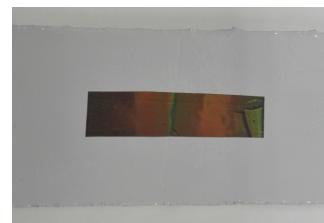


図-18 ひび割れ補修後の再劣化可視化

ただし、これは、ひび割れ補修の表面保護層の変形に追従しており、再劣化のひび割れ幅を直接検知しているのではない。表面保護層の変形が、補修後の再劣化を示していることを裏付ける相関について検討することが今後の課題である。

### 3. 8 実用化への検討項目

ポリスチレンと PET シートは、ひずみに応答する機能を有する新材料のプロトタイプを試作するのに合理的な組み合わせであった。ポリスチレンは、粒径を制御した微粒子を安価に量合成することが可能であり、黒色 PET シートはミクロンレベルで平滑かつ、組成が明らかなものが手に入りやすい。効率的に微粒子の粒径と金属やコンクリートに対するひずみ・ひび割れ応答性を最適化できた。ひずみ可視化シートを社会実装するために必要となる耐候性の向上を検討するためには、より強力なトップコートの採用、薄膜内へのラジカル禁止材の添加、また、ポリスチレンを無機微粒子に代替することなどの検討が必要である。また、シート材に関しても、平滑性の高いことが条件ではあるが、耐候性が高く接着性の向上も期待できる素材への変更も考えられる。

接着性の効果については、促進耐候性試験後の剥離試験とひび割れ可視化試験を実施して、接着耐力がどの程度残存しており、ひび割れ検出に十分なものであるかを確認する必要がある。ひずみ可視化シートは A3 サイズあたり数千円のコストがかかっている。耐候性の向上と補修箇所への具体的な設置方法を確立することで、再劣化を目視観察できるニーズに鑑み、現状の近接点検コストとのバランスを考慮した検討が必要になってくる。



#### 4. まとめ

本研究では、異常なひび割れやひずみに応答する機能材料として、発光型のひび割れ検出塗料と変色型のひずみ可視化シートの2つの材料について構造物の劣化検出への適用を検討した。結果として、ひび割れ検出塗料について以下のことがわかった。

- 1) 発光酸素センサーを応用したひび割れ検出法は、膜材料の気体透過性と膜厚を検討した結果、土木用下塗りとして市販のポリビニルアルコールを架橋したガスバリア材で封止することでコンクリート材料のひび割れに応答した。
- 2) 積層する三層の厚みによってひび割れの応答性が変化するが、一般的な塗装の厚みの範囲内(合計膜厚100–200  $\mu\text{m}$  程度)でひび割れ検出の機能を十分に発揮できることがわかった。
- 3) ひび割れの幅を求めることはできないものの、0.1 mm 以下の目視困難なひび割れに応答すること、また、感度を制御してひび割れ反応の閾値を制御できる可能性が示唆された。
- 4) 暗視野環境での励起光による耐久性は1000回以上と予測された。
- 5) 模型の圧縮試験から0.1 mm 以上のひび割れが目視とカメラ計測で検出できた。暗視野において2 m 程度の遠隔からひび割れ部が観測可能なことを確認した。

次に、ひずみ可視化シートについて、以下のことがわかった。

- 6) ポリスチレンとシリコーン・エラストマーの組み合わせで、金属材料、コンクリート材料のひずみ、ひび割れに応答する発色領域と応答性を最適化できた。
- 7) ひずみ対色調レンジを検討し、分光器によって最小2000  $\mu\text{St}$  程度、目視で最小0.1 mm 幅のひび割れを検出できた。変色は塑性変形とひび割れに追従して履歴が残ることがわかった。
- 8) シートと母材の接着性を検討し、前処理と土木用接着剤の組み合わせによる接着法を開発した。
- 9) 促進劣化試験によって接着性は保ったが、シート材料を構成するポリスチレン微粒子が劣化する課題が残った。
- 10) 補修部の再劣化観測用途を検討し、実際のひび割れ注入+表面保護施工の上に設置し、目視ができない塗装下のひび割れ検出能力が確認できた。

以上の成果から、共同研究報告書を作成中であり、機能材料を用いた構造物劣化の評価手法として取りまとめている。

#### 参考文献

- 1) 第111回総合科学技術会議科学技術イノベーション総合戦略(原案)  
<http://www8.cao.go.jp/cstp/siryo/haihu111/siryo1-2.pdf>
- 2) Tomiyama T., Nishizaki I., Sakai T., Kubouchi M.: Detection of concrete neutralization by novel fiber optic sensor, *Int. Soc. Struct. Health Monit. Intell. Infrastr.* **4**, ID349, 2009
- 3) 徐超男, 上野直宏, 寺崎正, 山田浩志: 応力発光による構造体診断技術, エヌ・ティー・エス, 2012
- 4) 李志遠, 王慶華, 津田浩, 飯田伊佐務, 佐藤浩幸, 中島富雄: サンプルングモアレ法による構造材料のひずみ計測、非破壊検査、64、pp.160–165、2015
- 5) Fudouzi H., Sawada T., Hyakutake T., Nishizaki T., Tanaka Y., Ari I.: Smart photonic coating as a new visualization technique of strain deformation of metal plates, *Proc. SPIE*, **8345**, pp.1-7, 2012
- 6) 百武 壯, 西崎 到, 道信剛志: ひび割れ検出塗料を用いた構造物の劣化検出技術、検査技術、20、 pp.18–22、2015
- 7) Liu T., Sullivan J.P.: Pressure and Temperature Sensitive Paints, Springer, 2004
- 8) Spencer J.A., Ferraro F., Roussakis E., Klein A., Wu J., Runnels J.M., Zaher W., Mortensen L.J., Alt C., Turcotte R., Yusuf R., Cote D., Vinogradov S.A., Scadden D.T., Lin C.P., Direct measurement of local oxygen concentration in the bone marrow of live animals, *Nature*, 508, pp.269–273, 2014
- 9) 百武 壯, 西崎 到, 道信剛志: ひび割れを光検出する塗料と構造物劣化検出、土木技術資料、57、pp.30–33、2015
- 10) Brian D. MacCraith, Colette M. McDonagh, Gerard O’Keeffe, Emmetine T. Keyes, Johannes G. Vos, Brendan O’Kelly and John F. McGilp; Fibre optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of evanescent-wave excited ruthenium complexes in sol-gel derived porous coatings, *Analyst*, 118, pp.385-388, 1993
- 11) Fudouzi H.: Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area, *J. Colloid Interface Sci.* **275**, pp.277-283, 2004
- 12) 特許第5164086号: 物体の歪を検出する方法およびその装置
- 13) Fudouzi H., Sawada T., Hyakutake T., Nishizaki I., Tanaka Y., Ari I., Smart photonic coating as a new visualization technique of strain deformation of metal plates, *Proc. SPIE*, 8345, pp.8351S1-8351S7, 2013

# INNOVATIVE FUNCTIONAL MATERIALS FOR DEGRADATION INSPECTION

Budgeted: Grants for operating expenses

General account

Research Period: FY2011-2015

Research Group: Materials and Resources  
research group

Authors: NISHIZAKI Itaru

NITTA Hiroyuki

HYAKUTAKE Tsuyoshi

**Abstract:** Advanced functional materials for visualization of strain or crack on the infrastructure were investigated for more efficient degradation inspection. Luminescent crack sensor paint was developed for inspection under dark field. The paint was composed of three layers. The first was conventional epoxide under coat, the second was a luminescent oxygen sensor layer, where sensor dye dispersed with highly gas permeable polymer matrix, and the third was gas barrier top coat to seal the sensor layer. The paint was applied on the surface of mortar specimen and concrete U-shaped model. The luminescence image under the irradiation UV light visualized cracks on the surface at resolution of 0.1 mm width. On the other hand, Strain visualization sheet was developed for quick inspection of metal or concrete materials by color change. The sheet was composed of hierarchical self-assembled polystyrene particles on plastic support film. The sheet showed “structural color” resulted from the particles aligned as closest packing and also changed the color depending on strain. The sheet indicated the strain sensitivity as 2000  $\mu\text{St}/\text{nm}$  (wavelength of the color change) using mobile spectrometer and 0.1 mm crack by naked eyes. The sheet was applied for inspection of re-degradation on the repaired point covered and invisible. The sheet successfully visualized a crack oriented under the repair paint. Durability in the actual environment and construction technique of the two materials were also studied for practical use.

**Key words:** Advanced materials, Visualization, Degradation inspection, Maintenance