

## 多機能ファイバセンサを活用したコンクリート内部の pH 分布測定

Measurement of pH distribution inside concrete using a multifunctional fiber sensor

広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授 寺本篤史

### (研究計画ないし研究手法の概略)

#### 1. はじめに

コンクリート構造物の中性化は、コンクリート中の水酸化カルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )などの水和生成物がコンクリート中に拡散した大気中の二酸化炭素と反応して炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )が析出することによってコンクリートの pH が低下する現象である。コンクリート中に埋設されている鉄筋は、コンクリート内部が強アルカリであるため表面に不動態皮膜が生じ、腐食速度は極めて低い状態であるが、中性化によりコンクリートの pH が 9 程度にまで下がると不動態皮膜が不安定となることにより鉄筋の腐食が発生する可能性が非常に高くなる。

鋼材が腐食すると酸化鉄、水酸化鉄、オキシ水酸化鉄などの腐食生成物が生成される。腐食生成物の体積膨張倍率は約 2~3 であるため、鉄筋の膨張圧によってコンクリートにひび割れが発生し、かぶりの剥落や耐荷力の低下につながる。このことから、コンクリートの中性化領域を適切にモニタリングすることはコンクリート構造物の維持管理に直結する。例えば、建築学会の建築工事標準仕様書・同解説鉄筋コンクリート工事(JASS5)や、耐久設計指針では、かぶり厚さと中性化深さの確率的変動を考慮した信頼設計手法が採用されている。

コンクリートの破壊を伴う pH 測定手法として、コア抜きしたサンプルにフェノールフタレイン溶液を噴霧し中性化深さを調べる方法(JIS A 1152)、採取したサンプルに圧力を加え細孔溶液を抽出する方法、コンクリートに直径 5mm 程度の穴を開け、純水を注入後に pH を測定する方法、採取したコンクリート粉末サンプルを純水と混ぜた懸濁液の pH を測定する方法などがある。非破壊による pH 測定手法には、電極を埋設し電位差を測定する方法、ゲル状の pH 指示薬でコーティングした光ファイバを埋設しスペクトルを解析する方法などがある。しかしこれらの非破壊検査手法は長期のモニタリングへの適応の検討が十分に行われていない場合や、強アルカリ環境下で安定した動作が可能なものが少ないなどの課題がある。

そこで、本研究では半導体型 pH センサである LAPS(Light Addressable Potentiometric Sensor)、および熱延伸技術により作製される多機能ファイバから構成される多機能ファイバ pH センサ(以降デバイスと称す。)を用いて、水セメント比をパラメータとしたセメントペーストの計測実験およびセメントペーストの凝結過程の pH 計測実験を行った。

#### 2. pH 計測デバイスの作製

##### 2.1 LAPS(Light Addressable Potentiometric Sensor)

LAPSは1988年に開発された電解質-絶縁体-半導体(EIS)構造を持つ半導体ベースの電位差センサである。本研究で用いた LAPS は絶縁層と n 型半導体層からなり、半導体層の裏面にはチタンと金が蒸着されオーミックコンタクトを形成しているため、外部からバイアス電圧が印加できるようになっている。電解質溶液中のプロトンと特異的に相互作用するシラノールやシリルアミンの官能基を持つ窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )を感応層として使用しており、窒化膜周辺の水素イオン濃度に依存して溶液試料-窒化膜間の界面電位が変化する。界面電位  $E$  は

Nernst 則に従って変化するため、絶対温度を 296K(23°C)、気体定数を  $8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、ファラデー定数を  $9.648 \times 10^4\text{Cmol}^{-1}$  とすると理論式(1)が得られる。

$$E = \text{const} - 0.0587\text{pH} \quad (1)$$

式中の const は検出するイオンに対して一意であり、窒化膜界面と参照電極までの溶液の濃度勾配による電位差以外のすべての界面電位を含めている一定値であるため、LAPS ごとに变化する値であり、本研究では pH 標準液を用いて求めた。また、比例定数(-0.0587)は理論的には一定値を取るが、実際には LAPS ごとの表面感応層の状態や測定環境の温度等によりばらつきが生じるため、本研究では測定環境が変化した場合、及び使用するデバイスを変更した際に都度 pH 標準液を用いて検量線を求めた。

LAPS は裏面から光を照射することで、光電効果により Si 層内に電子正孔対が生成される。この電子正孔対は空乏層に電荷分離することにより光電流 I が発生する。またこの光電流 I は EIS 構造に印加されるバイアス電圧 V に対してシグモイド型の I-V 特性曲線を示す。また上述のように測定する溶液の pH によって溶液試料-窒化膜間の界面電位が変化することと、EIS 構造に印加される電圧はバイアス電圧と界面電位を足し合わせた大きさとなることから、pH の増減に伴って I-V 特性曲線がバイアス電圧軸方向にシフトする。本研究では計測された I-V 特性曲線の二次導関数から求めた変曲点のバイアス電圧の値から pH を算出した。

## 2.2 多機能ファイバセンサの作製

本研究で用いる多機能光ファイバは、生体内の pH センシングを目的とした LAPS と接続可能な多機能ファイバとして開発されたものである。多機能ファイバは、プリフォームの作製、及びプリフォームの加熱延伸により作製される。まずチューブ型のポリメタクリル酸エチル(PMMA)にスロットを加工し、ポリカーボネート(PC)を巻き付けた後、真空中で 180°C の加熱により一体化させ、直径が 20mm のプリフォームを作成した。次に、プリフォーム内に直径 1mm のポリマー光ファイバを密に束ね挿入した。このプリフォームを円筒型の 230°C の電気炉中で加熱し、加工したスロットにスチールワイヤを挿入しながら延伸した。多機能ファイバ内のスチールワイヤを通じてバイアス電圧の印加及び光電流の読み出し、ポリマー光ファイバを通じて LAPS へ光を外部から照射することができる。

## 2.3 デバイスの組み立て

まず多機能ファイバの側面を削りスチール線を露出させ、露出させた部分に導電性銀ペーストを塗り、ステンレス線を巻き付けることでの電流計に接続が可能な引き出し導線を作製する。その後ファイバ先端の断面に透明伝導性銀ナノワイヤインクを塗り、LAPS の裏面と接着することで光が照射できるよう透明性を確保したままスチールワイヤと LAPS の電氣的接続を形成した。

## 3. フレッシュセメントペーストの pH 測定実験

### 3.1 実験概要

LAPS を用いた pH 計測の測定実績は多数あるが、スラリー及びペースト状の溶液で pH 測定を行った事例は少なく、LAPS のセメントペースト中で動作に関する知見はほとんどない。そのため作製したデバイスの動作確認を行うことを目的として、セメント種類及び水セメント比をパラメータとし練り混ぜ後 1 時間程度までのフレッシュセメントペーストの pH 計測実験を行った。

本実験では研究用普通ポルトランドセメント（研究用），市販の普通ポルトランドセメント（普通），早強ポルトランドセメント（早強），低熱ポルトランドセメント（低熱），および普通ポルトランドセメントにフライアッシュと高炉スラグをそれぞれ内割で 15%，45%，60% 置換した結合材の計 10 種類のセメントペーストについて pH 計測を行った。

イオン交換水 50g に対して，セメントを段階的に加えることでセメントペーストの水セメント比を調整し，1000%，500%，250%，100%，50%のセメントペーストの pH を測定した。それぞれの水セメント比で練り混ぜ完了後すぐに計測を行い，一種類の結合材において合計 50 分で計測を行った。またデバイスでの測定と同時に，pH 計(FiveEasy F20 Std-Kit、METTLER-TOLEDO 社)でも測定を行った。pH メーターのキャリブレーションには多機能ファイバセンサと同じ標準液を用いた。練り混ぜと計測はすべて 23°C の実験室内で行った。

### 3.2 測定概要

#### (1) デバイスのキャリブレーション

まず pH が 4.01（フタル酸カリウム），7（リン酸二水素カリウム，リン酸水素二ナトリウム），9.21（四ホウ酸ナトリウム十水和物）の標準液を用いてデバイスのキャリブレーションを行った。これらの標準液を用いてデバイスの I-V 特性曲線を取得し光電流値を正規化後に変曲点電圧を求め，pH に対してプロットし近似直線を取得することで LAPS の pH 感度を算出した。以降セメントペーストの計測で得られた変曲点電圧値と近似直線式からセメントペーストの pH を算出した。

#### (2) pH 測定系の構成

次にデバイスを用いた pH 測定系の構成を図-3 に示す。デバイスは直接フレッシュセメントペーストに挿入し，参照電極は水を通しつつセメント粒子には直接触れないように濾紙を用いてフレッシュセメントペーストに挿入しバイアス電圧を印加した。

測定装置からの出力電圧を -1~1V の範囲で LAPS に印加した。またバイアス電圧のスイープ速度は 20mV/秒で測定を行った。本実験では光源に近赤外光 LED を使用し，LAPS で生じる光電流は，トランスインピーダンスアンプ(TIA)で電圧に変換し読み取った。

## （実験調査によって得られた新しい知見）

### 4 実験結果および考察

#### (1) 水セメント比と pH の関係

計測された I-V 特性曲線を図 1 に示す。

図 1(a)に示す曲線の最大値は LAPS に照射される光の強さ及び LAPS の空乏層容量によって決定される。本実験で用いた装置の構成では LAPS に照射される光の強さの安定性が低く，このような差が生じたと考える。しかし，これらの I-V 特性曲線の形はバイアス電圧と pH によって変化する界面電位の和により決まるため，光電流値の最小値からの偏差を光電流値の範囲（最大値と最小値の差）で除することで

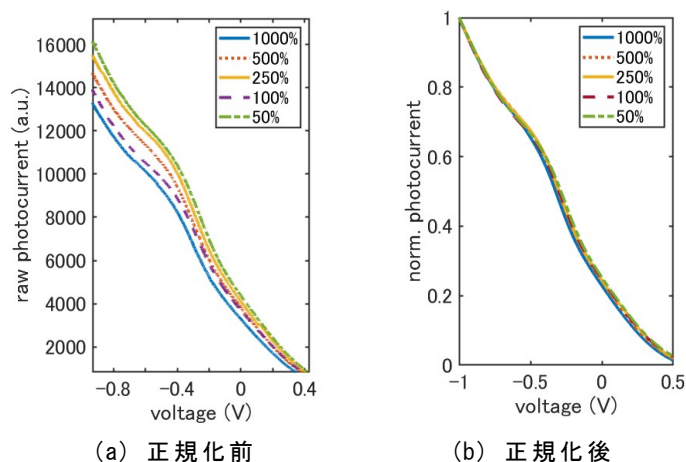


図 1 正規化前後の I-V 曲線

グラフの正規化を行い最大値を 1 に統一することで、pH の変化による I-V 曲線の横軸方向のシフトのみを考慮したグラフを得た。正規化した I-V 特性曲線を図 1(b) に示す。図の曲線から二次導関数を用いて変曲点のバイアス電圧値を取得した。

セメントペーストから取得した変曲点電圧値で求めた pH と水セメント比との関係を図 2 に示す。図より、セメント量が増加するにつれて pH が上昇している傾向が確認できる。この傾向は研究用普通ポルトランドセメントに限らず、どの種類のセメントを用いた場合でも確認された。

既往研究では普通ポルトランドセメントの練り混ぜから 7 時間程度までの細孔溶液中は K, Na, Ca, S, OH<sup>-</sup> が支配的であり、その後練り混ぜから 1 日が経過すると細孔溶液の Ca が減少しながら OH<sup>-</sup> が増加する (pH が増加する) と報告されている。計測が 50 分で終了しているため、セメントの水和反応が pH の上昇に影響を与えているとは考えにくく、セメント量の増加によって CaO 等の溶出量が増加し pH が上昇したと考えられる。また pH 計とデバイスで計測された pH を比較すると全体的にデバイスの計測値が高い値を示した。

本実験の測定結果において、図中の W/C=1000%におけるデバイスの計測値のようにセメント量と pH の相関関係から予想される pH とは大きく外れた計測値がデバイスを用いた計測で何度か確認された。このような測定のばらつきが生じた原因として、装置や参照電極の不具合によってバイアス電圧を正しく印加できていなかった、直前の測定でセメント粒子などの汚れが LAPS 表面に付着したままになっていたため表面電位が十分に変化していない状態で測定が行われた等の可能性が考えられる。

## (2)セメントの種類と pH の関係

デバイスと pH 計によって測定した、水セメント比 1000% (図中の下限) と 50% (図中の上限) のときの各種セメントペーストの pH を図 3 に示す。図よりセメントの種類による pH の差は最大で 0.4 程度であることが示された。デバイスの計測最大値が早強セメント、研究用セメント、低熱セメントの順に小さくなることと、セメントの接水時にエーライトの表面に加水分

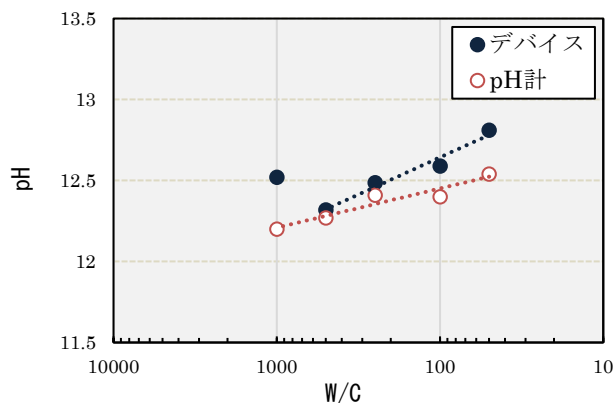
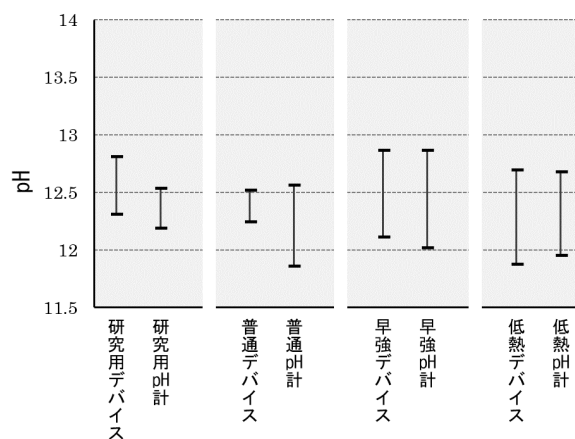
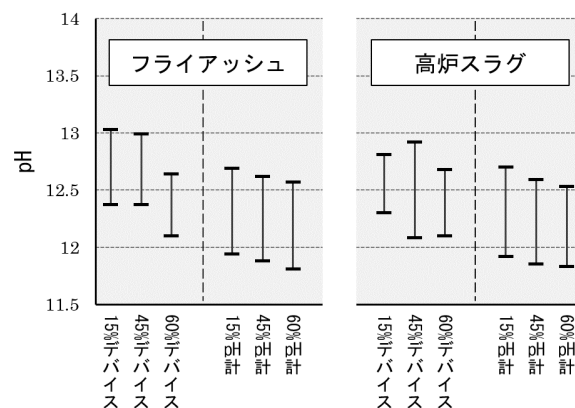


図 2 水セメント比と pH の関係



(a) 各種セメントの pH



(b) 置換率を変えた混合セメントの pH

図 3 pH と水セメント比の関係

解が生じ pH が上昇することから、エアライト含有量が pH に影響していると推察される。また図 3(b)にはセメントにフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を置換した結合材を用いたフレッシュセメントペーストの pH の測定結果を示している。図において、特に pH 計の測定結果から、混和材の置換率が大きくなるにつれて pH が低下していることが分かる。

フライアッシュセメントや高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートで、硬化後に混合セメントの pH が低くなることは明らかになっているが、練り混ぜ直後の pH に関しては知見が少ない。硬化以前の pH 性状に関する既往研究ではセメントの 50% をフライアッシュで置換した試験体の化学組成も分析しており、置換していない普通ポルトランドセメントと比較して OH<sup>-</sup>濃度が僅かに低くなることを明らかになっている。フライアッシュは主成分が SiO<sub>2</sub> である分、溶解しやすいアルカリ金属酸化物が少ないため、置換率が大きくなるにしたがって pH が減少していると考えられる。また高炉スラグ微粉末はセメントより割合が低いもののアルカリ金属酸化物や CaO を含んでいるが、遊離酸化カルシウムがエージングや炭酸化により処理されているため、練り混ぜ直後に CaO が溶出しにくく、置換率と pH の低下に相関があると考えられる。

### (3) デバイスと pH 計の測定値の関係

各種セメントを用いたデバイスと pH 計の実測値の関係を図 4 に示す。

どの結合材でも概ねデバイスの計測値が pH 計の計測値を上回る傾向があることが分かる。これは一般的な pH 計は pH が 12 以上の溶液を測定するとアルカリ誤差が生じ、理論値よりも測定値が小さくなるためだと考えられる。ガラス電極 pH 計におけるアルカリ誤差はガラスの組成によって程度が異なり、完全な解明には至っていないが、pH の高い溶液では水素イオン濃度が低く、水素イオンと同様に一価の陽

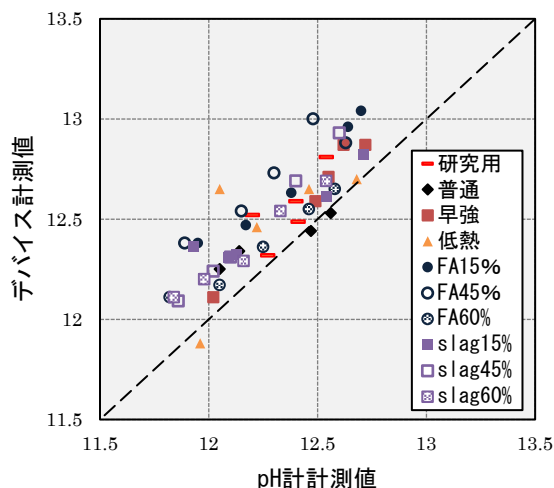


図 4 デバイス計測値と pH 計計測値の関係

イオンであり相対的に濃度の高いアルカリ金属イオンの影響を受けるために発生するとされている。一方、LAPS は 2.1 節に記したように窒化ケイ素の感応膜と溶液中のイオンの相互反応による測定試料-絶縁体間の界面電位の変化が pH の変化に対応しており、この pH 感度は pH が 13 程度の高濃度のアルカリ溶液を測定した場合でも安定していることが明らかにされている。このことから、デバイスによる測定値は pH 計より大きな値を示したと考えられる。

### ( 発 表 論 文 )

- 1) 谷口駿和, 寺本篤史, 西脇智哉, 郭媛元: 多機能ファイバセンサを活用したセメントの pH 計測に関する研究, 日本コンクリート工学会年次論文集 (採択決定)
- 2) 谷口駿和, 寺本篤史, 西脇智哉, 郭媛元: 半導体 pH 計測デバイスを用いたセメントペーストの pH 計測, 日本建築学会中国支部研究発表会
- 3) 谷口駿和, 寺本篤史, 西脇智哉: 半導体 pH センサを用いたセメント硬化体の pH 計測に関する基礎的研究, 日本建築学会大会 (関東) 学術講演会梗概 (投稿中)