

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：82114

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25709036

研究課題名(和文)光と色で指向するひずみの可視化- 構造物劣化診断の革新的ユニバーサルデザイン

研究課題名(英文) Strain visualization directed by light and color, toward to Structural damage monitoring of universal design

研究代表者

百武 壮 (Hyakutake, Tsuyoshi)

国立研究開発法人土木研究所・その他部局等・主任研究員

研究者番号：30468871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：橋梁やトンネルなどの道路構造物の本格的な老朽化に対応するため、低コストで信頼性が高い劣化診断技術の開発が求められている。構造物の表面に設置しておき、励起光を照射することでひずみによって発光する新しいシート材料を開発した。既存の人工オパール薄膜を形成する微粒子層の一面だけに発光色素を染み込ませる方法を考案した。従来のひずみ可視化シートが変色によってひずみを検出する方法に比べ、本方法で感度を向上させることに成功した。遠方からの励起・観測方法の検討や、励起光による色素の劣化や膜材料の耐候性について検討し、積層・トップコートによる耐久性の向上を確認した。

研究成果の概要(英文)：Reliable degradation diagnosis is essential to maintain constructions. To address this issue, more advanced inspection and diagnosis techniques that are less costly and easier to operate and yet highly reliable and efficient should be developed. Applying visualization materials is focused as one of the most promising methodologies for the health monitoring technologies. We developed luminescent strain visualization sheet material by dye impregnation into an existing artificial opal film.

研究分野：土木材料

キーワード：機能材料 土木材料 可視化

1. 研究開始当初の背景

我が国の社会基盤構造物の多くは老朽化が進んでおり、保守管理、長寿命化のための技術開発は急務である。非破壊検査の有効な活用が期待されるが、X線、超音波計測、あるいはひずみゲージや光ファイバーなど既存の非破壊検査法では、特殊な装置や多数のセンサー設置が必要であり、安価で精度高く広範囲の劣化情報を得るのは容易ではなかった。一方、当時、機能材料を用いたひずみの可視化が国内外で研究されはじめており、土木分野への適用も注目されつつあった。

モルフォオチョウの発色原理を模倣した機能材料であるオパール薄膜は、微小な変形に応答して色が変わることが知られていた。ポリスチレン微粒子を自己集積化し、シリコンゴムを充填・固定化することで得られるが、変形によって可逆的にブラッグ回折波長(色調変化)が制御できる次世代のセンサー材料として高い評価を受けていた。

オパール薄膜は直径数百nm程度に粒径の揃った微粒子(粒径制御が容易なポリスチレンをここでは用いた)が規則正しく最密充填された構造を有し、さらにシリコンエラストマーで粒子間を充填後、シリコンオイルに浸すことでエラストマー部が膨潤し、粒子間距離を制御することが可能である。この粒子間距離に対応したブラッグ回折が生じることから白色光のもとで特定の色が強調されて見える。変形によってシート材料の中で柔らかい成分であるシリコンエラストマーが伸び縮みするが、ポリスチレン微粒子は変形せず、粒子間距離のみが変わる。これによって、ブラッグ回折ピークがシフトし、変形によって色が変わって見える。

申請者らはオパール薄膜を用いたアルミ試験片のひずみ分布を可視化することに成功した。ただし、ひずみゲージと同時計測して色調変化の定量化(1%ひずみに応答)も可能であるものの、当時は反射光をファイバ分光器で点計測するため、二次元像としての定量化には多数の計測点を要し、空間分解能とひずみ感度のブレイクスルーが高分解能な二次元定量化への課題と考えていた。

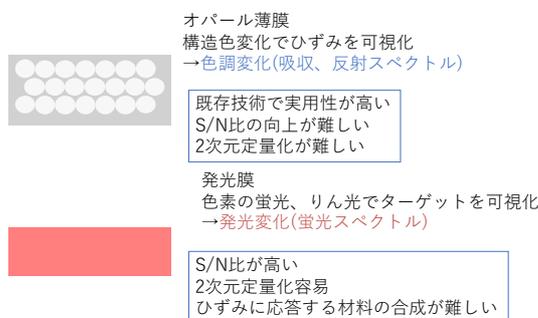


図-1 オパール薄膜と発光膜

2. 研究の目的

申請者はこれまでに発光センサー膜と高感度カメラの組み合わせで、検出信号を面情報として分解能高く扱う研究をしており、色

素自身がナノ寸法のセンサー素子として働く発光色素センサーによる発光計測は色調計測と比べて高感度・二次元化が有利であるという知見を持っており、上記オパール薄膜と発光色素の融合によって、高いひずみ感度を有する二次元計測法を着想するに至った。本研究では、ひずみの二次元可視化と定量化向上を目的とし、オパール薄膜と発光を組み合わせた計測法を提案した。ひずみによる色変化と光の波長が重複するような発光オパール薄膜を作製し、例えば、健全では無発光だがひずみ状態では強く発光して劣化を示す、直感的でわかりやすい構造劣化診断法として開拓することを目的とした。検討事項は以下のとおりである。

(1)光ひずみセンサー法を確立する。オパール薄膜中に発光色素を共存させ、反射/発光スペクトルを測定し、色の変化と発光の重複がひずみに応答することをひずみ感度として実証する。色変化による目視(定性)と発光によるカメラ計測(定量)の両面から高度化と使いやすさを追求する。

(2)光ひずみセンサーを土木材料に最適化する。オパール薄膜の微粒子調整によるひずみ感度の色変化と発光色素の波長、発光幅と感度の関連性をなど光ひずみセンサーの構造設計について検討し、土木用母材に最適な発光信号を得るべく検討・調整する。

(3)ひずみ可視化の感度を既存の非破壊検査レベルに向上させる。光センサーではS/N比が3.0以上が一つのセンサーとしての実用性の目安となるため、ひずみ感度を最適化することでこれらをクリアする。

(4)光ひずみセンサーの耐久性を検討する。励起光源による耐光性と設置環境による耐候性をそれぞれ促進劣化試験によって検討する。

以上から、二次元像としてひずみ感度が高い新しいセンサー材料として構造部材のひずみやひび割れといった変状に応用展開する方法を提案することを目的とした。

3. 研究の方法

3. 1 光ひずみセンサーの概要

以下に光ひずみセンサーの概要図を示す。

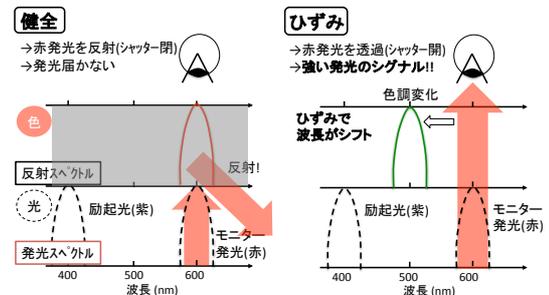


図-2 光ひずみセンサー概要図

光ひずみセンサーは紫色の励起光を照射することで発光色素が光を発するが、健全時にはオパール薄膜の反射スペクトルと発光

スペクトルが重複するため発光が検出されない(図○の左)。一方でひずみが生じた場合、オパール薄膜の反射スペクトルのピークは短波長シフトするため、発光スペクトルとの重複が解消され、発光が検出される。本研究では、色素分子の発光ピークとオパール薄膜の反射ピークを重なり合わせ、かつひずみ時に信号となる発光をすり抜けさせるようにコントロールすることが最も重要な課題となる。

3. 2 色素の導入方法

既存の方法で作製できるオパール薄膜に色素を導入する方法を検討した。オパール薄膜に色素を導入できる可能性があるのは(1)ポリスチレン微粒子、(2)シリコンエラストマー、(3)支持膜(PET)、(4)支持膜を母材に貼り付ける接着剤が候補となった。それぞれの導入方法は以下のとおりである(1.1)粒子を合成する時に色素を混ぜ込む、(1.2)粒子を作製後に色素を染み込ませる、(2.1)エラストマーを硬化させて粒子の隙間を充填する前に色素を混ぜ込む、(2.2)エラストマーに色素を染み込ませる、(3.1)PETシートに色素を染み込ませる(3.2)PETシートの形成時に色素を混ぜ込む、(4)接着剤に色素を混ぜ込む(溶かす)。以上の方法を検討した。

3. 3 成膜と発光/反射波長の調整

粒子の集積化と粒子間距離の制御によって、変形前後の反射波長の始点と終点は任意の場所に設定できることがわかっていたので、紫外領域から可視光領域、近赤外領域にわたり、一連の微粒子径と粒子間距離の組み合わせを検討した。

3. 4 一軸引張試験とカメラ計測

シアノアクリレート系接着剤を用いてアルミニウム試験片に光ひずみセンサーを接着して一軸引張試験に供した。計測には16-bit CCDカメラ(Apogee, F260, 512×512 pixel, 50 mm レンズ, F 値 1.4)を万能試験機から1.5 mの位置に光学定盤で固定し、400 nmのフィルターを介したキセノン光源(朝日分光, MAX-303)を用いて光ひずみセンサーを照射した状態で計測した。CCDカメラ計測時のフィルターは620 nm±5 nmとした。また、ファイバー分光器(Ocean Optics USB4000)を用い、任意の箇所の反射波長も計測した。

3. 5 耐光性と耐候性の検討

励起光による劣化を検出するため、400 nmのフィルターを介したキセノン光源から励起光照射し続け、発光強度の変化を検討した。屋外環境を想定し、耐候性を検証するためにウェザーメーターを用いた促進劣化試験に供した(塗膜の長期耐久性 JIS K5600 7-7 サイクル試験 A に準ずる)。耐候性向上のため、市販のトップコートを積層した場合とポリ

スチレン微粒子を無機の発光材料に変更した場合を検討した。

4. 研究成果

発光色素と反射波長領域の組み合わせを行った。発光色素の候補としては、引張変形によって短波長シフトする性質を鑑みて、赤色発光する市販の色素群からナイルレッド、ポルフィリン類を候補とした。オパール薄膜の設計は、200 nmの粒径で複数回膨潤手順を踏むことで600 nm(赤色)を始点とし、550 nm(緑色)を終点となるものとした。色素の溶媒、ポリスチレンへの含浸のための溶解度係数から色素を再検討し、400 nm程度に励起波長を有し、600 nm付近に発光波長を有するテトラフェニルポルフィリンを選出した。3.2で候補に上げた色素の導入方法を検討したところ、簡便で現実的な方法は(1.2)粒子を作製後に色素を染み込ませる、(2.1)エラストマーを硬化させて粒子の隙間を充填する前に色素を混ぜ込む、(2.2)エラストマーに色素を染み込ませる、(3.1)PETシートに色素を染み込ませる、(4)接着剤に色素を混ぜ込む(溶かす)であった。(2.1)ではエラストマーの硬化剤と色素が反応して赤色発光が得られなかった。(2.2)ではエラストマーの粒子間まで均質に色素を分散させることが困難であった。(3.1)では色素を溶解し、かつPETに染み込む溶媒を見出すことができなかった。(4)では接着強度が低下した。よって、均質な色素導入に成功した(1.2)の方法についてここでは述べる。

文献1の方法でポリスチレン微粒子への色素含浸を試みた。ポリスチレン懸濁液に対し、テトラフェニルポルフィリンのTHF(25mg/mL)溶液に、を10~40%の濃度に調整して浸漬した。遠心分離して粒子を回収し、色素を含浸したポリスチレン微粒子を得た。400 nmで赤色に強く発光することを確認した。



図-3 発光粒子懸濁液と成膜した紫外光照射下の膜発光画像

色素の導入によって微粒子径に変化がなければの自己集積化は既存の方法を用いることができると考えた。SEMによって、色素を導入した微粒子(以下、発光微粒子)と色素を導入していない微粒子(以下、反射微粒子)の粒子径はほぼ同等であることがわかった(208 nm)。まず、発光微粒子のみを用いてオパール薄膜を成膜した。薄膜は従来と同等の均質なものが得られ、励起光照射によって赤色で強く発光した。試験片に接着し、引張試験に供して変形させたが、変形部に発光強度

の変化は観測できなかった。オパール薄膜の反射によって色素の発光の透過を制御する機構であるため、発光層と反射層は分ける必要があるものと考えられる。そこで、反射微粒子に対する発光微粒子の割合を 0~50%で混合したポリスチレン懸濁液を作製し、これまでと同じ方法で自己集積化させたところ、均質に発光する一連のオパール薄膜が得られた。得られた薄膜はブラッグ反射し、SEMによって均一に粒子が集積していることがわかった。

図-4 発光粒子の粒径 SEM

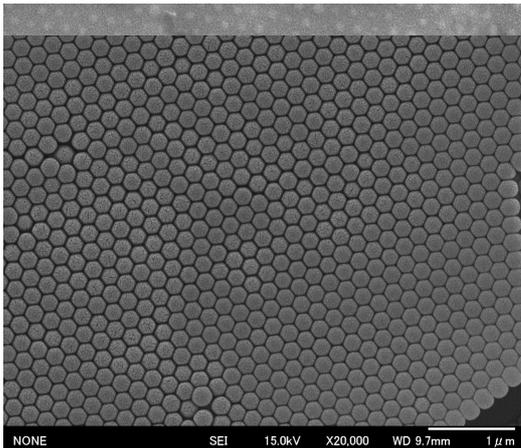


図-5 光ひずみセンサー膜の SEM

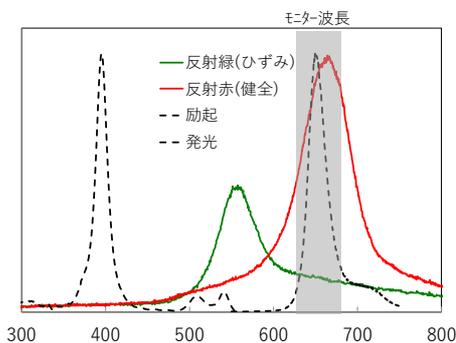


図-6 光ひずみセンサーの励起/発光波長と反射波長の一例

同様の方法で引張試験に供したところ、これらのうち、発光微粒子の割合が 10%のオパール薄膜において変形部で発光強度の大きな変化が観測できた。これによって、変形を発光強度が増大することで検出できるセンサー素子として光ひずみセンサーが開発できた。色素を含浸させた発光粒子は色素の質量分重いため、自己集積中に支持膜表面に先に堆積し、反射粒子が後から沈降して膜表面側に積層するため、オパール薄膜中で二層化され、図-2 のモデル図にあるようなひずみ応答機構が形成されたものと推察される。発光型のセンサーでは、応答によって信号が増大するタイプの方が検出有利であることが知られている。例えば、発光酸素センサーでは酸素濃度が高くなることで発光が小さく(暗く)なることで酸素を検出するが、発光セン

サーの場合は暗い場所で検出することが普通であるため、発光強度は強い方が検出しやすく、微量な酸素に反応しようとするとき発光強度が小さい場合は検出が難しい場合がある。本研究で得られたセンサーは新しいセンサー材料としてもユニークで高感度化が容易であることが期待できる。

光ひずみセンサーを試験片に接着し、一軸引張試験に供し、励起照射下で発光像を画像計測した。

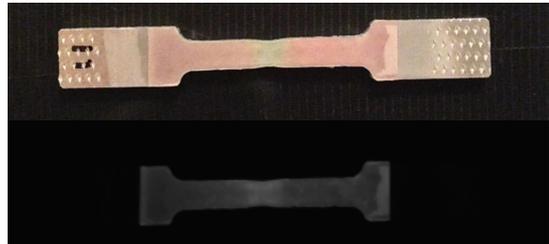


図-7(上)、引張試験後の画像と(下)400 nm 励起光照射、650 nm バンドパスフィルター画像

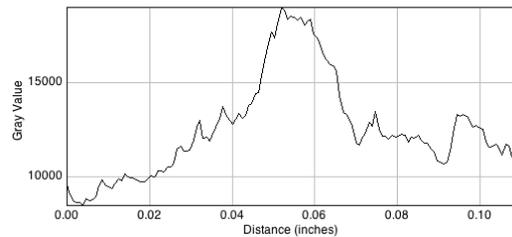
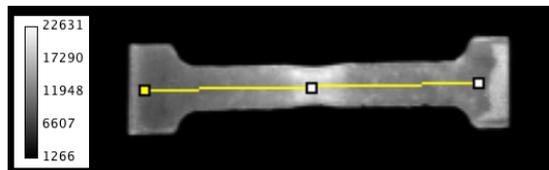


図-8 引張試験後の発光画像

得られた画像からは 2 mm の伸びに対して発光強度が 200%変化していることがわかる。これは従来のひずみ可視化シートの反射光のモニタリングに比べて S/N が向上している。白色光を照射して、ブラッグ反射による反射成分をモニターすることでひずみの信号とするのに比べ、ひずみが生じる面から直接信号となる赤色発光をカウントできるため感度が向上しているものと考えられる。ひずみゲージを裏面に貼り付けた詳細な検討について論文投稿中である。

この光ひずみセンサーの耐光性と耐候性についても検討した。ここで示す耐光性は励起光(400 nm のバンドパスフィルターを通したキセノン光源、光強度は 15 mW/cm²)を連続照射した場合の発光強度の変化である。1000 時間の連続照射によって発光強度は 80%程度であった。発光色素センサーの耐光性については色素の構造によるものと色素の置かれる環境によるものの二種類がある。光励起した状態は化学反応を起こしやすい。光ひずみセンサーはポリスチレン粒子の中に含浸され、さらにシリコーンエラストマーで包埋された構造である。両者とも酸素透過係数が高

い材料であることが原因と考えられる。同様にウェザーメーターを用いた促進劣化試験 (JIS K5600 7-7 サイクル試験 A 準拠) に用いたところ、ポリスチレンの溶解が観察された。これはオパール薄膜自身で指摘されていることでもあったためトップコートによる保護と無機発光材料への変換を検討した。

無機発光材料の候補となったのは蛍光ナノビーズや量子ドットであったが、市販品でかつ単分散の粒径がそろったものは高額 (mg/数万円オーダー) であり、現状では利用は難しかった。これらは励起光の照射による分解はなく、発光スペクトルがシャープであることからセンサー材料としては今後の量産によるコスト低下によっては活用が期待できる。市販のトップコートのうち、オパール薄膜を溶解せずに積層できる水性のクリア塗料とアルコール系クリア塗料によって耐候性を検討した。促進劣化試験によって4000時間を超えても構造色が保たれたが、アルコール系ではシリコーンエラストマーの膨潤によって反射スペクトルが赤色シフト (680 nm) したまま保たれたため、色素の発光と重複しなくなった。トップコートを介してもひずみに対する波長シフト値はほぼ同等の値を保った。以上から水性のトップコートがひずみ検出の機能を損なうことなく耐候性の向上に寄与した。遠方からの照射方法としてLED投光機を用いた方法を検討した。光パワーメータを用いた必要な励起エネルギーから逆算し、5 m 遠方からの励起が可能であることが明らかとなった。望遠レンズを用いた撮影法と合わせて検討中である。

本内容を発展させ、今後は鋼材の曲げ試験やコンクリートのひび割れ検出にも応用を進めているところである。

参考文献

1) *J. Coll. Interf. Sci.* **2001**, *363*, 137-144.

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 5 件)

- (1) 百武 壮, 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、査読無, 土木技術資料, 2015, 157, 30-33.
- (2) 百武 壮, 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, 査読無し, 検査技術 2015, 20, 18-22.
- (3) T. Michinobu, Y. Li, T. Hyakutake, 査読有, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2623-2631. Polymeric Ion Sensors with Multiple Detection Modes Achieved by a New Type of Click Chemistry Reactions.

- (4) Y. Li, Y. Washino, T. Hyakutake, T. Michinobu, 査読有, *Anal. Sci.* **2017** *33*, 599-604. Colorimetric Ion Sensors Based on Polystyrenes Bearing Side Chain Triazole and Donor-Acceptor Chromophores
- (5) Y. Li, H. Fujita, T. Hyakutake, T. Michinobu, 査読有, *J. Fiber Sci. Technol.* **2017**, *73*, 82-86. Side Chain Engineering of Polyphenylacetylene Derivatives for Tuning the Self-Assembly and Gas Permeability Properties.

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 百武 壮, 西崎 到, 不動寺浩, 澤田 勉, 田中義和, 有尾一郎, オパール薄膜の発色脱色によるひずみ可視化, 第 62 回高分子討論会, 岡山, 2013 年 9 月 11 日
- (2) 百武 壮, 西崎 到, 不動寺浩, 澤田勉, 田中義和, 有尾一郎, 可視-紫外領域に跨る構造色を呈するオパール薄膜の作製とひずみ・ひび割れの可視化, 第 9 回学際領域における分子イメージングフォーラム, 東京, 2013 年 10 月 29 日
- (3) 百武 壮, 西崎 到, 不動寺浩, 田中義和, 色の変化で危険を知らせる構造物の劣化検出センサ, SAT テクノロジーショーケース 2014, つくば, 2014 年 1 月 24 日
- (4) Tsuyoshi Hyakutake, Itaru Nishizaki, Hiroshi Fudouzi, Tsutomu Sawada, Yosyokazu tanaka, Ichiro Ario, 2D Visualization of Strain Deformation and Crack Using Tunable Structural Color Coating, International Union of Material Research Societies; The IUMRS International Conference in Asia 2014, Fukuoka, 24th Aug. 2014.
- (5) Tsuyoshi Hyakutake, Itaru Nishizaki, Hiroyuki Nitta, Hiroshi Fudouzi, Yoshikazu Tanaka, Crack and strain visualization for infrastructure maintenance using smart opal film, Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science, Sevilla, 17th May 2017.
- (6) 百武 壮, 西崎 到, 新田 弘之, 発光型ひび割れ検出塗膜の気体透過性と検出感度に関する検討, 土木学会第 71 回年次学術講演会, 仙台, 2016 年 9 月 7 日
- (7) 百武 壮, 西崎 到, 新田弘之, 不動寺浩, 轟 眞市, 田中義和, ひずみやひび割れを視覚化するシート材料を用いた計測システムの検討, 土木学会第 72 回年次学術講演会, 福岡, 2017 年 9 月 11 日

[図書] (計 1 件)

- (1) T. Michinobu, T. Hyakutake, Polymer Ion Sensors Based on Intramolecular Charge-Transfer Interactions, Optical Properties of Functional Polymers and

Nano Engineering Applications, V. Jain,
A. Kokil Eds., CRC Press - Taylor &
Francis, pp. 87-104, 2015

[その他]

ホームページ等(計2件)

- (1) 土木研究所ウェブマガジン 32号 研究
紹介 色と光で危険を知らせる
<http://www.pwri.go.jp/jpn/webmag/wm032/kenkyu.html>
- (2) 土木研究所先端材料資源研究センター
<http://www.pwri.go.jp/team/imarrc/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

百武 壮 (HYAKUTAKE, Tsuyoshi)
国立研究開発法人 土木研究所・先端材料
資源研究センター・主任研究員
研究者番号：30468871

(2) 研究協力者

不動寺浩 (FUDOUZI, Hiroshi)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・
コロイド材料研究グループ・グループリー
ダー
道信剛志 (MICHINOBU, Tsuyoshi)
東京工業大学・物質理工学院・材料系・准
教授
坂上博隆 (SAKAUE, Hirotaka)
米国ノートルダム大学・工学部・准教授