

論文 フェノールフタレイン法によるコンクリート中性化の詳細評価技術に関する基礎的研究

佐藤 周之*¹・内田 健一朗*²・横井 克則*³・野中 資博*⁴

要旨：本研究では、従来のフェノールフタレイン・エタノール溶液を用いて中性化深さを評価する方法に画像解析を加えることで、コンクリートの pH を詳細に評価することが可能かを検討した。まず、フェノールフタレイン・エタノール溶液と塩基性溶液の発色特性を目視にて確認し、さらに画像解析結果の妥当性を検証した。続いて有色の複合材料であるコンクリートを対象として、解析誤差を小さくする画像解析方法および前処理方法を確立した。さらに、フェノールフタレイン・エタノール溶液をコンクリートに利用する際の発色の特徴を改めて確認し、画像解析によるコンクリートの pH 値の推定方法を示した。

キーワード：中性化, フェノールフタレイン, 発色反応, RGB, pH

1. はじめに

コンクリートの一般的劣化の一つである中性化は、鉄筋コンクリート構造物の鋼材腐食を引き起こす因子となるため、維持管理を行う上で重要な評価項目の一つである。中性化の現位置測定方法としては、躯体表面に対するはつり法、あるいはドリル法が一般的である¹⁾。両方法とも、フェノールフタレイン・エタノール溶液(以下、PP 溶液とする)を対象とするコンクリートに散布し、赤色の発色を目視にて確認することで、既に中性化した未発色領域を区分し、表面からの距離を中性化深さとして測定する。しかしながら、コンクリートに散布した PP 溶液が発色した場合であっても、発色領域の健全性が保証されたとは断言できない。なぜなら、鉄筋腐食が進行する pH は一般に 11 以下とされるが²⁾、PP 溶液の発色領域は pH8.2~10.0 以上³⁾と曖昧さを含む表現となっていることから分かるように、コンクリートの種類や品質、更には PP 溶液の散布量などにより発色量が変化するためと考えられる。つまり、PP 溶液の発色が確認できたとしても、コンクリートの pH は鉄筋の腐食限界よりも低下している危険性がある。

コンクリート構造物は維持管理の時代を迎え、中性化に対しても、中性化深さという現況把握に加え、今後の劣化予測が重要となる。中性化を詳細に評価する技術として、PP 溶液以外の指示薬を用いる研究も既に進められているが^{4),5)}、指示薬の pH による発色領域が限定的である場合が多く、未だ実用には至っていない。一方、PP 溶液を用いる方法は、PP が水酸化物イオン量によって構造を変えることで発色量に差が生じるという原理を利用するものであり、中性化のメカニズムを考えても妥当

性が高い。

本研究では、PP 溶液を用いてコンクリートの pH をより詳細に評価することを目的とし、画像解析を利用した詳細評価技術の確立に向け実施した基礎研究の結果を報告する。

2. 実験および画像解析の概要

2.1 PP 溶液の発色特性の検討

PP 溶液は、中性では無色であるが、pH8 以上からラクトン環が開き一つのフェノールがキノン型となり薄い赤色に発色し、pH10 になるともう一つのフェノールがアニオンとなり濃い赤色に発色する。したがって、pH が 8 以上の領域においては、水酸化物イオンの量が多いほど赤色の発色量が多くなると考えられる。コンクリートでは、硬化したセメントペースト中の水酸化カルシウムが結晶あるいは空隙中の飽和水溶液の形で存在することでアルカリ性となり、この水酸化物イオンと PP 溶液が反応すると考えられる⁶⁾。そこで、NaOH 水溶液を対象として、以下の項目について検討した。

(1) PP 溶液の発色特性の確認

PP 溶液の発色特性を確認するため、水酸化ナトリウム(NaOH)を超純水に溶解させ、溶液に PP 溶液を混入し、目視にて発色量を評価した。用意した NaOH 水溶液は 23 種類であり、NaOH の量を変化させて作成した。pH の領域は、中性付近である 7.6 から発色領域を超えるとされる 13.2 までである。なお、NaOH 水溶液の量と PP 溶液の混合量について予め予備実験を行っており、PP 溶液の混合量が NaOH 水溶液量の 1/3 未満までは、混合量が増加するほど発色量が大きくなるが、1/3 以上であれば発

*1 高知大学 教育研究部 准教授 博士(農学) (正会員)

*2 高知大学 大学院総合人間自然科学研究科 (非会員)

*3 高知工業高等専門学校 環境都市デザイン工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

*4 島根大学 生物資源科学部 教授 農学博士 (正会員)

表 - 1 コンクリートの示方配合

組骨材の最大寸法 (mm)	スランブ (cm)	水セメント比 (%)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)				
					水 <i>W</i>	セメント <i>C</i>	細骨材 <i>S</i>	粗骨材 <i>G</i>	混和剤 <i>A</i>
20	8±2.5	55	5±1	46	175	318	800	947	1.749

色量は安定することを確認している⁷⁾。この実験結果を踏まえた上で、各 pH の NaOH 水溶液 30mL に対して 10mL の PP 溶液を混合することとした。

(2) 画像解析による発色量の定量化の検討

発色量の評価には画像解析ソフトウェアを用いた。評価指標は、透過光の三原色(以下、RGB とする)である。既往の研究から、デジタルスチールカメラ(以下、デジカメとする)の画像を各 RGB パラメータ(明度)に分解することにより、分光光度計や比色計の代替としての利用が可能であることが報告されている⁸⁾。本研究でも同様に、汎用的なデジカメ(Ricoh 製, 600 万画素)にて撮影した画像をデジタル処理により各 RGB パラメータに分解・解析し評価した。また、画像解析の際には、撮影時の明るさの違い(照度の違い)によって明度が変化する可能性がある。特に屋外で撮影する場合、各写真の明るさが一定にならない場合も十分に想定できる。したがって、画像ごとの照度の違いによる RGB の明度への影響を把握・補正する方法を予め検討しておかなければ、正確な明度の算出のみならず、最終的に目標とする pH の正確な推定が困難である。そこで、発色させた NaOH 水溶液を対象として、各画像の輝度を均一化することで、適正な明度を算出する方法について検討した。

2.2 中性化の詳細評価技術の検討

中性化する硬化セメントペーストは基本的に灰色である。しかし、混合セメントや混和剤の利用により、あるいは骨材の色調によっては硬化セメントペーストの色調が変化し、PP 溶液の赤色の発色が視認しにくい場合がある。そこで、前節の結果を踏まえ、コンクリートに対する PP 溶液の発色量を画像解析にて評価することで、PP 溶液を散布することにより硬化セメントペーストの pH を推定できるかを確認することを目的とした。

実験には同一の配合条件で作製した 10×10×40cm のコンクリート角柱供試体の端面を利用した。実験に用いたコンクリートの示方配合を表 - 1 に示す。使用したセメントは普通ポルトランドセメントである。10×10cm の端面を厚さ 20mm 程度で切断し、サンダーで 1~2mm 程度を研磨した。本研究の目的の達成には、pH の異なるコンクリートが必要であるが、硬化セメントペーストの pH を数値として測定することは困難である。そこで、温度 20±2℃、相対湿度 60±5%、CO₂ 濃度 5±0.2% の環境条件で 2 週間静置し、研磨した端面側から深さ方向に 1mm

程度を中性化させた。PP 溶液を散布して中性化したことを確認した後、NaOH 水溶液に 24 時間浸漬し、硬化セメントペースト中の微細な細孔を NaOH 水溶液で満たすことで、模擬的に pH の異なる条件を再現した。NaOH 水溶液の pH は、9.5、10.0、11.0、12.0、13.0 の 5 段階で設定した。それぞれ 24 時間浸漬後、引き上げて乾燥した布で表面の水分を除去した後、PP 溶液を散布した。デジカメを用いて PP 溶液散布前、散布後 1、3、5 分後に写真を撮影し、各 RGB パラメータに分解した上で解析・評価を行った。

なお、中性化試験のうち、抜取りコアを用いる方法およびはつり法による評価では、粗骨材を含んだ状態での中性化の評価が必要となる。PP 溶液の散布により発色するのは、基本的に硬化セメントペースト部分である。しかし、実際には細骨材を含むモルタル部分を評価する機会が多く、前章で検討した溶液のような単一の物質とは異なり、使用する骨材の色調も影響する可能性がある。そこで、コンクリート供試体を対象として、以下の項目について検討した。

(1) 画像解析方法の検討

画像解析における RGB 値の採取方法には、スポイトツール法とヒストグラム法がある。スポイトツール法とは、評価対象画像からランダムにピクセルを抽出して RGB 値を算出する方法であり、ヒストグラム法とは、評価対象画像から算出したい領域全体の平均 RGB 値を算出する方法である。よく攪拌した溶液のように均一の物質の分析であればスポイトツール法で十分と考えられるが、コンクリートのような複合材料を対象とする場合は色調のばらつきを考慮した分析が必要になる可能性が高い。そこで、RGB 値を得るための画像処理方法の違いが解析結果に及ぼす影響を評価した。

(2) 画像解析による pH 推定の検討

切断した角柱供試体の端面を、設定した pH (9.5~13) の NaOH 水溶液に 24 時間浸漬後、pp 溶液を散布し、1、3、5 分後に画像を撮影した。一般に PP 溶液を用いた中性化の判定では、散布直後ある程度の時間をおき、十分に発色をさせるのが基本であるが、十分な発色に必要な時間についての報告は皆無である。また、目視と画像解析では中性化の判別に必要な発色に要する時間が異なることも考えられる。そこで、コンクリートを対象として PP 溶液による pH 値の推定の可能性および画像解析に

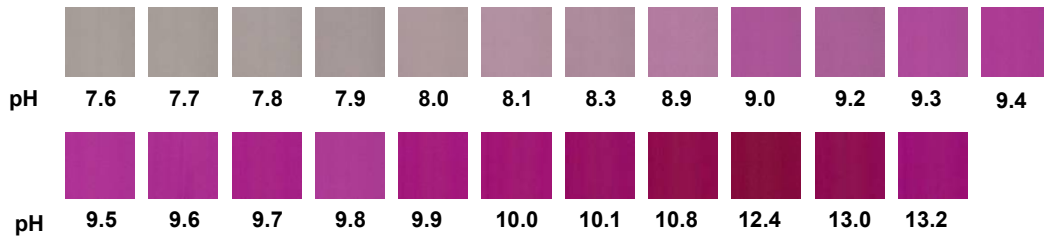


写真 - 1 NaOH 水溶液の pH と PP 溶液の発色量の関係

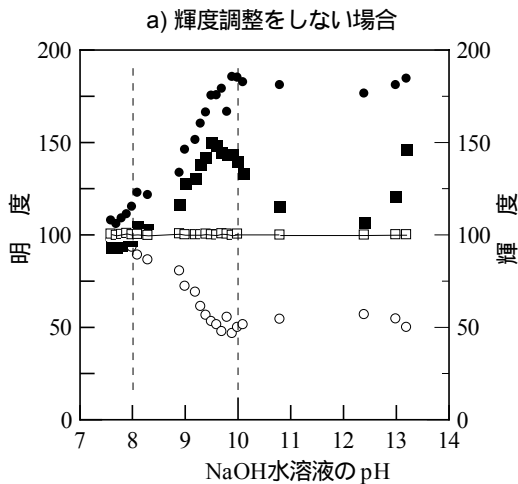
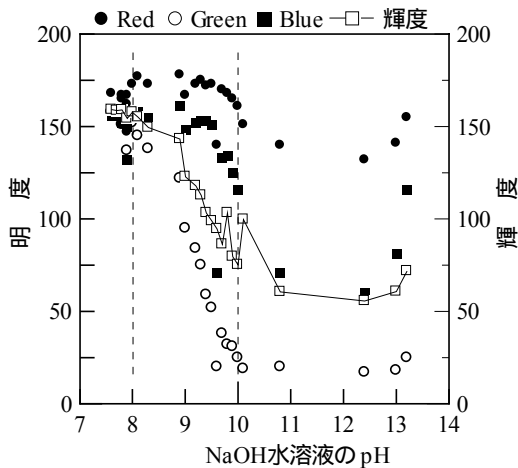


図 - 1 NaOH 水溶液の pH と RGB 値の関係

よる pH 値の推定に必要な静置時間について検討した。

3. NaOH 水溶液を用いた PP 溶液発色量の検討

3.1 NaOH 溶液の pH と PP 溶液の発色量の関係

NaOH 水溶液の pH と PP 溶液の発色量の関係を写真 - 1 に示す。pH の違いにより PP 溶液混合後の発色の程度が大きく異なることが目視でも確認できる。また、その発色量はある pH を閾値として急激に変化するのではなく、pH の上昇に伴い発色量が変化することがわかる。さらに、今回検討した NaOH 水溶液では pH12.4 が最も濃い色調を示しており、pH が強アルカリ領域では退色する

ことが確認できる。

以上の結果から、PP 溶液を塩基性水溶液に散布した場合、pH が 10 では間違いなく発色するが、10 以下であっても発色することが確認できた。また、PP 溶液の発色では pH の上昇に伴う色調の変化が認められ、PP 溶液を利用することによりコンクリートの pH を推定可能であることが示唆された。しかし、目視では発色の有無という二値的な評価は可能であるが、この評価はあくまでも完全に中性化した部分とアルカリ性が強い部分という判断しか出来ない。そこで、以下では画像解析による PP 溶液の色調の定量化を試みた。

3.2 PP 溶液散布後の発色量の定量化の検討

RGB とは、赤 (Red)、緑 (Green)、青 (Blue) の三つの原色 (以下、それぞれ R、G、B とする) の光を混合して幅広い色調を再現する加法混色法の一つであり、一般にはブラウン管や液晶ディスプレイの画像表現に用いられる。RGB 値は、ある色を表現する際に組み合わせる R、G、B の明度を数値化したものである。本実験では、写真 - 1 で示した各 pH における画像に対し RGB 値を求めた。pH とその pH に対応する RGB 値の関係を図 - 1 に示す。なお、各色の RGB 値は 1 ピクセルにつき各色 1 バイトを使用する場合、最小で 0、最大で 255 であり、発色が濃くなるほど輝度および明度は小さくなる。

まず、対象とする画像そのものが持つ輝度のばらつきが RGB パラメータに及ぼす影響を評価した。輝度を調整せずに RGB の各パラメータを算出した結果を図 - 1a) に示す。今回の画像撮影は実験室内で可能な限り一定の光量条件での撮影を試みたため、輝度は色調が濃くなるほど下に凸の放物線を描いて低下すると予測したが、輝度にばらつきが存在することから、撮影した画像の輝度は一定ではなかったことがわかる。全体的に、R、G、B の各明度は、輝度が小さくなるにつれて小さくなる傾向を示している。つまり、画像の撮影条件が RGB 値に影響するため、PP 溶液の発色状況を画像解析で定量的に評価する際には、輝度の影響を考慮する必要があるといえる。特に一枚の画像を用いて RGB 値を評価するのであれば輝度の影響は極めて小さいと考えられるが、複数枚の画像から PP 溶液の発色量を定量化する場合には、適

切な輝度の補正を行う必要があるといえる。

そこで、輝度を一定に調節して RGB 値を算出した結果を図 - 1b)に示す。なお、輝度の調整は画像解析ソフトウェアの機能を利用した。輝度は基本的に自由に設定できるが、元の画像の輝度と大きく異なる値を設定すると、R、G、B の各値の間隔が変化してしまう。本研究では、図 - 1 a)を参考にして、各画像の中間的な輝度(100)を設定した。図 - 1a)の R、G、B の各パラメータと比較すると、全てにおいて pH に応じた発色特性が変化することがわかる。特に R、B の各明度は、PP 溶液の発色領域とされる pH8 ~ 10 程度において、輝度の調整をしなければ pH の上昇に伴い明度が減少傾向を示すが、輝度調整をすると逆に pH の上昇に伴い明度が増加傾向を示す。一方、G の明度は、輝度の調整の有無に関わらず pH の上昇に伴い線形的に明度が低下するという発色特性を持つことが明らかとなった。

続いて、NaOH 水溶液の pH と R、G、B の各パラメータの変化を、図 - 1b)と写真 - 1 とで比較する。目視では発色がほとんど確認できない pH8 程度までは、G、B の明度に大きな差は認められない。ただし、R の明度は上昇傾向を示しており、肉眼では確認できない僅かな発色を捉えていると考えられる。目視でも赤色が濃くなる pH8 から 10 付近までは R が単調に増加、G が単調に減少するが、B は pH9.5 付近まで増加した後で減少する傾向を示している。つまり、PP 溶液の発色には B の明度は大きな影響を及ぼさず、R および G の明度が支配的であるといえる。また、pH8 ~ 10 の領域では R、G の明度と pH の間には線形関係が認められることから、この pH の領域に限定すると、R と G の明度から pH 値の推定が可能と考えられる。また、pH10 を越えると R、G の各明度はほぼ一定となっていることから、両パラメータから pH 値を推定することは難しいと考えられる。ただし、本結果はあくまで基本が無色透明の NaOH 水溶液に対する pH の推定方法の検討であり、コンクリートへ直接適用できるとは限らない。そこで、次章ではコンクリートへの適用を視野に入れた検討を行った。

4. コンクリート中性化の詳細評価への適用性

4.1 コンクリートの画像処理方法の検討

コンクリートの画像から RGB 値を得るための画像処理方法の違いが解析結果に及ぼす影響を評価した。スポイトツール法については、一画像に対して 10 箇所 RGB 値を算出し、その平均値を評価対象の RGB 値としている。また、ヒストグラム法については、一画像(一領域)について RGB 値を 10 回算出し、その平均値を用いている。対象としたコンクリートの模擬 pH の領域は 9.5 ~ 13 である。

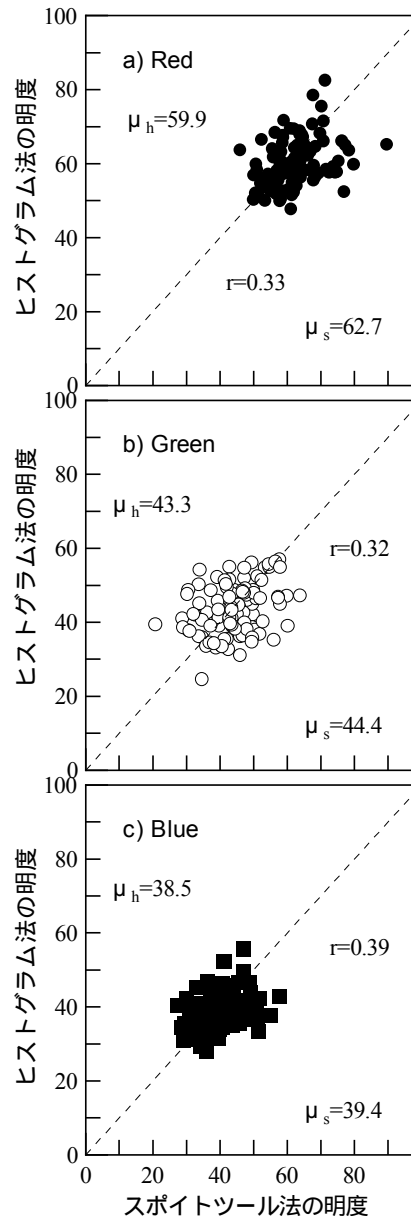
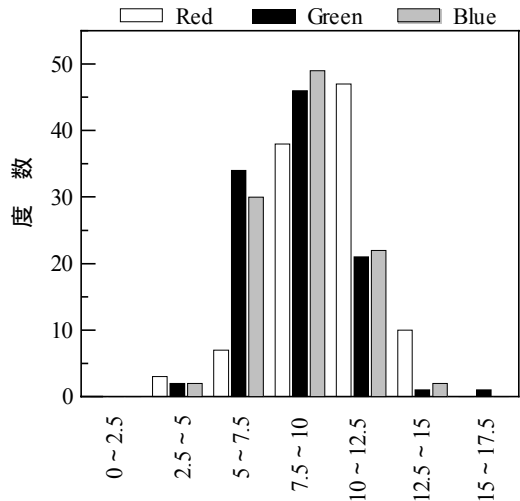


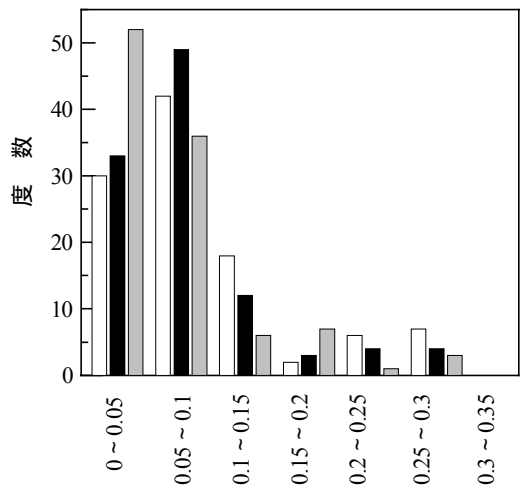
図 - 2 画像処理方法の違いと RGB 値の関係

R、G、B ごとに明度を比較した結果および両者の相関係数を図 - 2 に示す。なお、各色のスポイトツール法の平均値を μ_s 、ヒストグラム法の平均値を μ_h として図中に示している。同じ画像を対象として測定をしているため、本来であれば等値線上にデータが集まるはずである。しかし、R、G、B 全てにおいて、両方法で得た数値の間には正の相関が認められ、両者の平均値は概ね同程度であるが、相関係数を見てもわかるように、0.3 ~ 0.4 程度の弱い相関しか示していない。

そこで、各々の方法で解析した際の各 RGB 値の標準偏差をヒストグラム化した結果を図 - 3 に示す。両方法とも、色の違いに関わらず、解析方法により同じようなばらつきの傾向を示すことがわかる。また、スポイトツール法による各色の標準偏差は 10 程度であるのに対し、ヒストグラム法の標準偏差は 0.1 程度と 1/100 程度であ



a) スポイトツール法の標準偏差



b) ヒストグラム法の標準偏差

図 - 3 画像処理方法と標準偏差の違い

り、ばらつきが非常に小さいことがわかる。RGB 値の変化範囲が 256 であることを考えると、スポイトツール法による画像解析により生じる誤差は大きいと言える。したがって、コンクリートを対象として画像処理を行う方法としては、ヒストグラム法を用いる方が望ましいと考えられる。

4.2 PP 溶液散布後の経過時間と発色量の関係

各規定の NaOH 水溶液に浸漬した角柱供試体端面に PP 溶液を散布した後に目視で判定した結果、pH9.5 は全く発色せず、pH10 では散布直後は発色しないが 1 分後では僅かに発色した。pH11 では散布直後に僅かに発色し、5 分後までに比較的濃く発色し、pH12, 13 では散布直後から強く発色することが確認できた。その経時的な変化をデジタルカメラで撮影した各画像に対して、輝度を調節した上で解析した R, G, B の明度を図 - 4 に示す。図 - 4a) の PP 溶液散布前の結果からは、各 pH 条件を設定したコンクリートの RGB の明度はほぼ一定になっていることが確認できる。本研究で用いたコンクリートの配

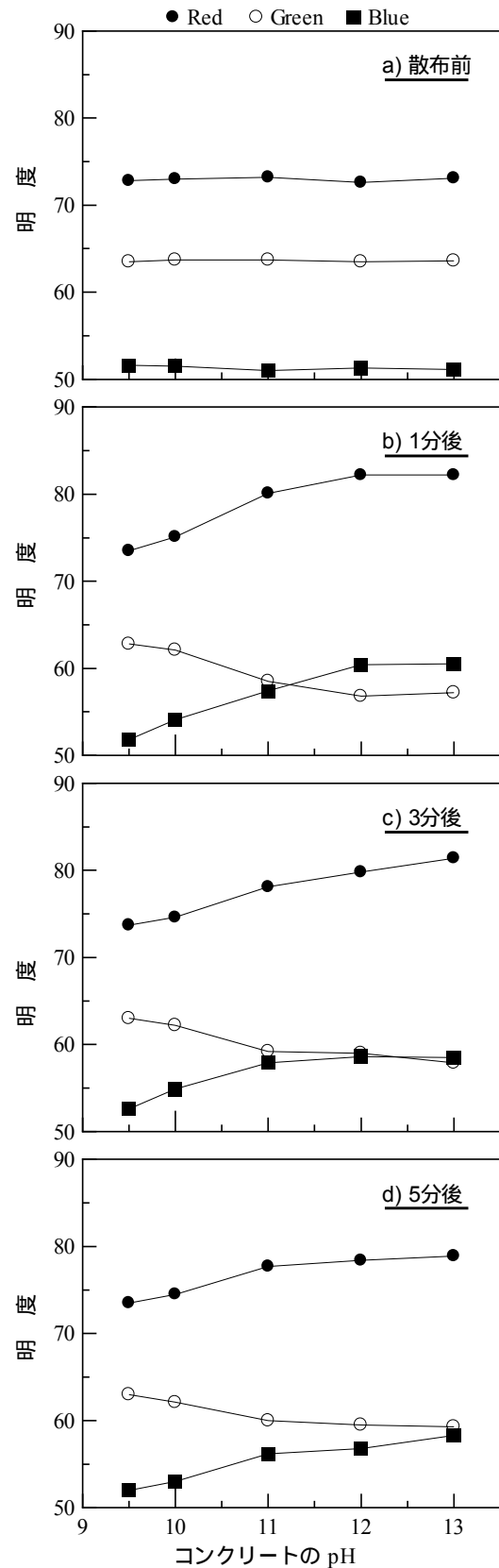


図 - 4 輝度調整前後の RGB 値の比較

合は一種類であるが、同一条件で作成したものであればほぼ同じ色調を示すといえる。

図 - 4b), c), d) は PP 溶液散布後の経時的な変化を示

したものである。全体的な傾向として、pHに関わらず、明度はR、G、Bの順で小さくなる。この結果は図-1と少し異なり、GとBの明度が逆転している。また、NaOH水溶液を対象とした場合には、Bの明度がpH9.5付近から小さくなったのに対し、コンクリートにおいてはRと同程度の単調増加を示すことが明らかとなった。この原因は測定対象物そのものが持つ色調に起因すると考えられるが、現段階では理由を特定することができない。母材の色調が異なるセメント材料を用いた検討が今後必要と考えられる。

PP溶液散布後のRGB値は、散布前の結果と比較するとわかるように、pH9.5でPP溶液散布前のRGB値とほぼ同じ値となる。つまり本実験の結果では、コンクリートに対してPP溶液を散布する場合、そのpHが9.5以下では全く発色せず、鉄筋の腐食限界となるpH10でも僅かにしか発色しないということになる。したがって、PP溶液を用いた中性化の評価で、発色しない領域を鉄筋腐食の危険が高い領域と定義することの妥当性が確認できる。また、コンクリートのpHの増加に伴いRGB値は線形的に変化することが確認できる。R、G、Bの明度の変動幅は最大で10程度であり、ヒストグラム法で得られるRGB値の標準偏差が0.1程度であることから、RGB値を用いればコンクリートにおいてもpH値の推定が可能と考えられる。本実験の結果として限定すると、pH9.5以上のコンクリートのpH値の推定が可能である。

一方、PP溶液の散布時間と発色量の関係については、pHが高いほどR、G、Bの各明度は大きくなる傾向を示した。pH13でのRの明度の違いでは、散布後1分と5分では明度の差が5程度確認できる。明度の標準偏差から考えても、この差は非常に大きいと考えられる。したがって、画像解析によりコンクリートのpHを評価する際には、PP溶液散布後速やかに画像を撮影する方が望ましいと考えられる。

5. まとめ

本研究では、PP溶液による中性化判定を改良し、画像解析法を用いた硬化セメントペーストのpH値予測の可能性について検討した。得られた結果を整理すると以下の通りである。

- (1) PP溶液を塩基性溶液に混合すると、塩基性物質のpHによって発色量が異なることから、発色量を定量化すればpH値の推定が可能である。
- (2) 塩基性溶液のpH値推定の方法として、画像解析によるRGB値の算出は有効である。特にpH8~10におけるR、Gの明度はpHと線形関係にある可能性が高く、その関係を用いれば、精度の高いpH値の推定が可能と考えられる。

- (3) 撮影時の明るさが異なる複数枚の画像を対象として画像解析を行う場合、前処理として各画像の輝度を一定に調整することで、RGB値の算出誤差を減らすことができる。
- (4) 有色かつ複合材料であるコンクリートを対象とした画像解析では、画像処理方法の一つであるヒストグラム法を用いれば、ばらつきを小さくすることができる。
- (5) コンクリートを対象としてPP溶液を散布すると、pHが9.5では全く発色せず、安定して濃い色調で発色するのはpHが12以上であることが確認できた。
- (6) コンクリートにPP溶液を散布することで、コンクリートのpHが9.5~13の領域内では比較的精度良くpH値を推定できる可能性が示唆された。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費(若手研究(B)(2)、課題番号19780179)および同研究費(基盤研究(B)(2)、課題番号18380143)の補助を受けて行った。また、研究の遂行に当たっては、高知大学農学部流域水工学研究室の山崎周太郎氏、加藤真吾氏に多大なる協力を賜った。研究における同輩でもあったKhaled HASSAN氏には常に貴重な助言を頂き続けた。ここに記して深謝の意を表します。

参考文献

- 1) (独)土木研究所、日本構造物診断技術協会：非破壊試験を用いた土木コンクリート構造物の健全度診断マニュアル、技報堂出版、pp.50-53、2003
- 2) 岸谷孝一、榎野紀元：コンクリート中の鉄筋の腐食に関する研究、日本建築学会論文報告集、No283、pp.11-16、1979.9
- 3) 青山咸康ほか：建設材料 - 地域環境の創造 -、朝倉書店、pp.115-117、2003
- 4) 貫井光男ほか：指示薬によるモルタルの中性化発色反応について、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.539-540、2003.9
- 5) 篠崎公彦ほか：塩基指示薬を用いたコンクリートの中性化詳細評価技術、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.775-776、2002.8
- 6) 和泉意登志ほか：コンクリートの劣化と補修がわかる本、セメントジャーナル社、pp.10-19、2005
- 7) 内田健一朗ほか：フェノールフタレイン法による中性化予測のための基礎的研究、農業農村工学会中国四国支部大会講演会要旨集、pp.82~84、2008.10
- 8) 西口靖彦：デジカメとパソコンで分光光度計の代替、農業および園芸、Vol.79、No.6、2004.6