

論文 コンクリートへの塩化物イオン浸透停滞の機構に関するガラス製マイクロ/ナノ複合チップを用いた光学的実験による検討

中村 兆治*1・酒井 雄也*2・岸 利治*3

要旨: 近年の研究により, コンクリートへの塩化物イオンの浸透はある時点から停滞する可能性が指摘されているが, その機構に関しては不明な点が多く残っている。本研究では, 微小領域において壁面との電氣的相互作用によりイオンの侵入挙動に特異性が生じる現象 (EEE) に着目し, ガラス製マイクロ/ナノ複合チップおよび蛍光試薬を用いて, ナノ空間への塩化物イオンの侵入挙動を検討した。その結果, デバイ長さ程度の領域への Cl⁻ の侵入が大きく抑制されることが確認でき, 空隙壁面のゼータ電位が負の値を有し, かつ不飽和な状態であれば, コンクリートへの Cl⁻ 浸透停滞には EEE が影響している可能性を示した。

キーワード: 塩害, 塩化物イオン浸透停滞, 電気二重層, デバイ長さ, EEE, MQAE, ゼータ電位

1. はじめに

コンクリート構造物への塩化物イオン (Cl⁻) の浸透は内部の鋼材を腐食させるため, 耐久性設計においてはその浸透挙動を適切に予測する必要がある。示方書における塩害に対する耐久性照査では Fick の拡散則を用いて Cl⁻ の浸透予測が行われている¹⁾。しかし, 高橋ら²⁾により, 高品質なコンクリートへの Cl⁻ の浸透がある時点から停滞する可能性が示唆されている。これは現在の予測手法では, 品質によっては過度に安全で不経済な設計となる可能性を示している。もし Cl⁻ の浸透停滞挙動を構造物の耐久性設計に組み込むことが出来れば, 設計の大幅な合理化が期待できると考えられる。しかしながら, コンクリートへの Cl⁻ の浸透が停滞する機構に関しては不明な点が多い。

現在, 考えられているメカニズムとして主に以下の 2 点が挙げられる。1 つ目は移動場としての液状水の浸入が停滞することで Cl⁻ の浸透も停滞するという可能性である²⁾。2 つ目は, たとえ液状水で満たされているとしても, ある閾値以下の空隙には, 壁面とイオンの電氣的相互作用により Cl⁻ が侵入できないという可能性である³⁾。その閾値として 10nm ほどが妥当であると数値解析によって示されているが³⁾, その値に関する実験的な検証はなされていない。

近年の化学や生物などの分野におけるナノテクノロジーの目覚ましい発展に伴い, ナノスケールでの計測技術も確立されてきている。本研究では, そのような先端技術を参考に, ナノチャンネルを有するガラス製チップおよび MQAE という, Cl⁻ と反応するとその蛍光強度が減少する蛍光試薬を用いて, 空間サイズと Cl⁻ の侵入挙動に関して光学的手法による検討を行った。

2. 理論

空隙のサイズが小さくなるにつれて, 単位体積当たりの比表面積が増大し, 表面からの影響が重要となる。特にナノスケールにおいては, 水やイオンの移動を解析・制御するためには, ファンデルワールス力や静電気力といった分子間相互作用を考慮する必要がある。ここで例えば, ガラス管に電解質溶液を流すことを考える。ガラス表面は水のような極性液体と接すると, シラノール基の脱プロトン反応により負の電荷を持つ。固液界面に生成された表面電荷に対して, 界面付近にいる電解質溶液中の対イオン (固体表面電荷と逆符号の電荷をもつイオン) は表面電荷がつくる電場によって引き付けられ, 副イオン (固体表面電荷と同符号の電荷をもつイオン) は遠ざけられる。このようにして表面電荷は電気二重層と呼ばれる表面近傍の領域, すなわち壁の電氣的特性を打ち消すだけ過剰に反対の電氣的極性をもつ層を形成する。電気二重層の厚みはデバイ長さと同様一致し, 以下の式によって与えられる⁴⁾。

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (1)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (2)$$

ここで, λ_D : デバイ長さ, ϵ_r : 水の比誘電率, ϵ_0 : 真空の誘電率, k_B : ボルツマン定数, T : 絶対温度, N_A : アボガドロ定数, e : 電気素量, I : イオン強度, c_i : バルクでのイオン濃度, z_i : イオンの電荷数である。この式より, バルクでのイオン濃度が小さいほどデバイ長さが大きくなるのがわかる。通常イオン濃度 ($10^{-1} \sim 10^{-5} \text{M}$) の範囲においては, 1 価のイオンの水溶液のデバイ長さ

*1 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 (学生会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 助教 博 (工) (正会員)

*3 東京大学 生産技術研究所 教授 博 (工) (正会員)

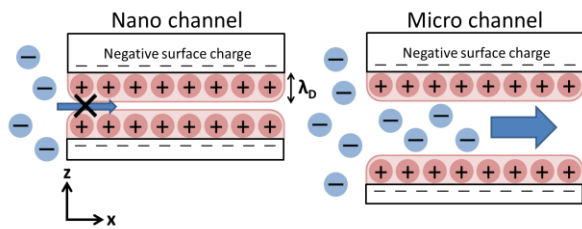


図-1 Exclusion-Enrichment Effect (EEE)

は 1~100nm となり、ナノスケールのガラス管の場合、管の直径はデバイ長さと同程度になる。このような条件においては、管内はすべて電気二重層の内部となり、対イオンの侵入が支配的となり、副イオンの侵入は大きく抑制される (図-1)。この現象は Exclusion-Enrichment Effect (EEE) と呼ばれており、Plečis et al.により定量的な検討がなされている⁵⁾。コンクリートの主要な空隙サイズが数 nm~数 μm であることを鑑みると、コンクリート内においても EEE によりイオンの浸透挙動に特異性が生じる可能性が高いと考えられる。

3. 実験

3.1 マイクロ/ナノ複合チップの作製

本研究で用いたチップは 3cm×3cm のガラス基板の上に 2 つの U 字のマイクロチャネル (深さ 30μm, 幅 500μm) およびそれらを繋ぐ 32 本のナノチャネル (深さ 95, 28, 16nm, 幅 5μm, 長さ 500μm) から構成されている (写真-1, 図-2)。チップの作製はフォトリソグラフィおよびウェットエッチングにより行った。下面の基盤にマイクロチャネルを、上面の基盤にナノチャネルをそれぞれエッチングした後、それらを熱融着により接合することでマイクロ/ナノ複合チップを作製した。

作製プロセスを図-3 に示す。まず、金とクロムの薄膜が予めコーティングされているテンパックスガラス基板にフォトレジスト OFPR-800 をスピコートを用いて塗付する。次にパターンが印刷されているマスクを通して UV を露光し、現像液 NMD-3 により現像することで基板上にパターンを転写する。その後、エッチャントで金とクロムのメタルマスクを除去し、バッファードフッ酸 BHF (混合比率 49%HF : 3%, NH₄F : 30%, 脱イオン水 : 67%) を用いてガラスエッチングを行う。この際、エッチング時間を調節することでチャネル深さを制御する。超音波洗浄機を用いて、アセトンとエッチャントによりフォトレジストとメタルマスクをそれぞれ完全に除去した後、下面の基盤に直径 500μm のドリルでインレットとアウトレットを開ける。最後に、ピラニア溶液で基盤を十分に洗浄した後に、上面と下面の基盤を正確に位置合わせし、電気炉を用いて熱融着による接合を行う。熱融着は 1.5 時間かけて 535℃まで加熱した後、その温度を 5 時間保った。

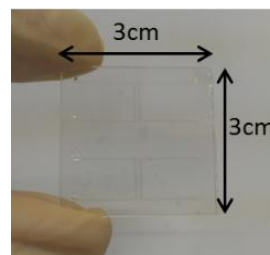


写真-1 チップの概観

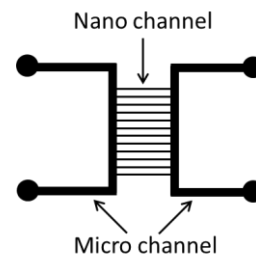


図-2 チップの構造

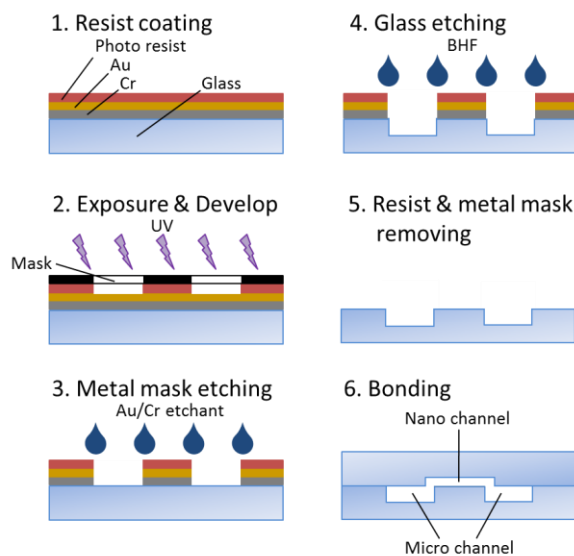


図-3 チップ作製プロセス

3.2 チャネル深さの測定

ナノチャネル深さの測定には触針式表面形状測定器を用いた。しかし、今回使用した触針の先端径は 12.5μm であったため、幅 5μm の流路の深さを直接測定することは困難であった。そこで、実験に用いるチップとは別に深さ測定用に幅数百 μm を有するチャネルを作成し、それを用いてエッチング時間とチャネル深さの関係を検討し、その結果から実験に用いる幅 5μm のナノチャネルの深さを間接的に取得した。図-4 にエッチング時間 20 秒の時のチャネル深さ測定結果を、また図-5 に測定により得られたエッチング時間とエッチングレートの関係を示す。ここで、エッチングレートとはチャネル深さをエッチング時間で除した値である。図より、エッチング時間が短い時はエッチングレートが大きくなり、エッチング時間が長くなるにつれてエッチングレートが一定の値に収束する傾向が確認できる。この結果の近似式を用いて、実験に用いる幅 5μm のナノチャネルの深さをエッチング時間から算出した結果を表-1 に示す。また、深さ測定用の幅数百 μm のナノチャネルの触針式表面形状測定器により得られる深さと実験に用いる幅 5μm のナノチャネル深さが実際に一致するかを検証するために、原子間力顕微鏡による測定も行った。その結果、それらがほぼ一致していることが確認できたので、表-1 に示した結果は十分に信頼性を有していると考えられる。

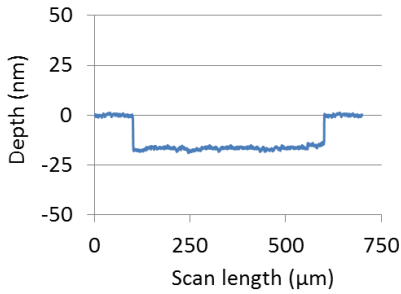


図-4 触針式表面形状測定器によるチャンネル深さ測定結果（エッチング時間 20 秒）

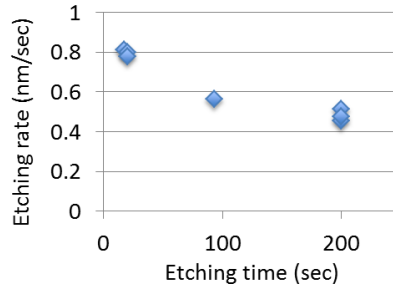


図-5 エッチング時間とエッチングレートの関係

表-1 チャンネル深さ

Etching Time (sec)	Etching Rate (nm/sec)	Depth (nm)
200	0.48	95
40	0.69	28
20	0.79	16

3.3 MQAE の特性把握

ナノチャンネルに侵入した Cl^- の検出には MQAE という Cl^- と反応するとその蛍光強度が減少する蛍光試薬を用いた。MQAE は 1 価の陽イオンであり、 Cl^- 濃度の増加とともにその蛍光強度が減少する。その蛍光強度は Br^- や I^- , SCN^- によっても大きく減少するが、 NO_3^- や SO_4^{2-} , HCO_3^- などのアニオンによる影響はない⁹⁾。また、MQAE 分子の直径は、同様の分子数を有する Fluorescein を参考にすると、0.7nm 程度であると考えられ、今回の実験に用いるナノチャンネルへの拡散には、そのサイズによる影響はほぼないと考えられる。

実験に先立って、把握しておくべき MQAE の特性が 2 つある。1 つ目は、MQAE が水銀ランプから励起光を得る時、その照射時間の増加に伴って蛍光強度が減少する Photo Bleaching である。これを把握するために、2 枚のガラスの間（距離 500 μm ）に濃度 0.25mM の MQAE 溶液を導入し、水銀ランプから励起光を照射し続け、照射時間と蛍光強度の関係を検討した。MQAE からの蛍光強度は画像解析により取得した。結果を図-6 に示す。図より、水銀ランプによる励起によって、10 分程度まで急激に発光強度が減少するものの、初期の 7 割程度の発光強度で定常状態となっていることが確認できる。よって、実験に当たっては、初期に急激な Photo Bleaching 挙動があることを念頭に置く必要があることを確認した。

2 つ目は、MQAE の蛍光強度は Cl^- 濃度が高いほど減少するため（Quenching），それらの関係を定量的に把握する必要がある。そこで、MQAE 溶液の濃度を 0.25mM の一定として、塩化カリウム溶液（KCl）の濃度を変化させた場合の蛍光強度の変化を測定した。方法は Photo Bleaching 特性把握の時と同様に 2 枚のガラス間に MQAE

溶液と KCl 溶液を同体積混合したものを導入し、その蛍光強度を測定した。測定は 3 回ずつ実施しており、それらの結果の平均を図-7 に示す。図の縦軸の F_0/F_{KCl} は、MQAE 溶液のみの場合の蛍光強度 (F_0) と MQAE 溶液に KCl 溶液を混合させた場合の蛍光強度 (F_{KCl}) の比率である。図より KCl 溶液の濃度の増加に伴い、蛍光強度の減少率が増加していることが定量的に確認できた。

3.4 実験手順

実験セットアップを図-8 に示す。セットアップは Chinen et al.⁷⁾ を参考にした。左右のマイクロチャンネルのインレットをそれぞれガラス製キャピラリーチューブとコネクタを用いてポンプに接続し、圧力により送液をコントロールした。ナノチャンネル内の蛍光強度の変化の観察には蛍光顕微鏡を用いた。また、ナノチャンネル中においては pH の低下により MQAE の蛍光強度が減少する可能性があるため、実験にはリン酸緩衝液 (PB) を用いた。

実験手順は以下に示す通りである。まず、右のマイクロチャンネルに濃度 1mM の PB を圧力 $P_R=200\text{mBar}$ で 30 分間導入し、ナノチャンネルを PB で満たす。その後、左のマイクロチャンネルに濃度 0.25mM の MQAE 溶液と濃度 1mM の PB、濃度 5mM の KCl 溶液をそれぞれ同体積で混合した溶液を圧力 $P_L=100\text{mBar}$ で導入する。左のマイクロチャンネルから蛍光が確認されたら、 $P_R=P_L=0$ として流れを止め、時間毎に蛍光顕微鏡の画像を取得し、画像解析によりナノチャンネル内の蛍光強度を測定する。この際、前項で検討した Photo Bleaching を防ぐために、水銀ランプからの励起光は顕微鏡画像取得時のみ照射した。そして KCl を硝酸カリウム (KNO_3) で置換して同様の実験を行い、それらの蛍光強度を比較する。もし、ナノチャンネル内がほぼ電気二重層の内部になっているとする

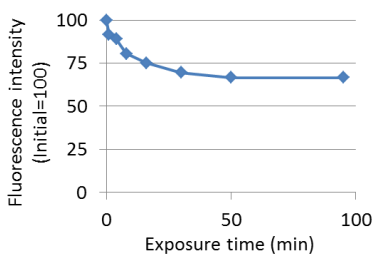


図-6 Photo Bleaching

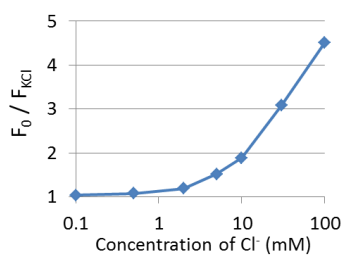


図-7 Quenching Plot

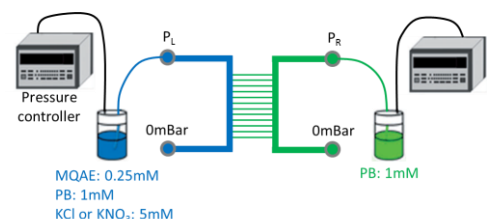


図-8 実験セットアップ

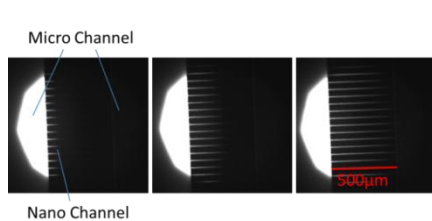


写真-2 各経過時間における
蛍光顕微鏡画像 (左から 2, 10, 30 分)

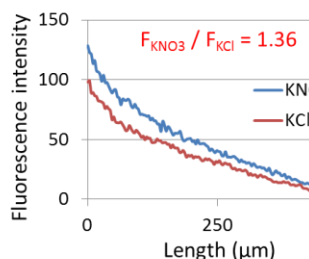


図-11 経過時間 45 分における F_{KCl} と F_{KNO_3} の比較 (左からチャンネル深さ 95, 28, 16nm)

と, EEE により左のマイクロチャンネル内に混在するイオンの内, 陽イオンである MQAE はナノチャンネルに容易に侵入できるのに対し, 陰イオンである Cl^- は侵入が抑制され, KCl を混合した場合と KNO_3 を混合した場合のナノチャンネルからの蛍光強度の差が小さくなるということが考えられる。

4. 結果

4.1 ナノチャンネル中の MQAE の拡散

写真-2 にナノチャンネル深さ 95nm のチップを用いた時の KNO_3 を混合した場合における各経過時間に取得された蛍光顕微鏡画像を示す。写真より, MQAE がナノチャンネル中を左から右へと 1 次元的に拡散している様子が確認できる。図-9 に上記と同様のケースにおける各経過時間における蛍光顕微鏡画像から画像解析により取得したナノチャンネルの長さ方向の蛍光強度分布を示す。図より, チャンネル深さ 95nm のチップを使用した場合は, 経過時間 35 分以降は蛍光強度分布の変化がほぼないことから, 拡散が定常に達していると考えられる。チャンネル深さ 28, 16nm の場合においても, 多少の差はあるがいずれも 45 分までには定常状態に達しているため, KCl を混合した場合と KNO_3 を混合した場合の蛍光強度の比較には経過時間 45 分の時の蛍光強度分布を用いた。また, 図-9 に示した各経過時間の蛍光強度分布において, 蛍光強度が 0 となる点までの距離を MQAE の拡散距離として, その値を経過時間の平方根で整理したものを図-10 に示す。図より両者は良好な比例関係にあり, 拡散の式として有名な式(3)が成立していることがわかる⁸⁾。

$$L = \sqrt{2Dt} \quad (3)$$

ここで, L : 拡散距離, D : 拡散係数, t : 経過時間である。チャンネル深さ 28, 16nm のケースにおいても式(3)

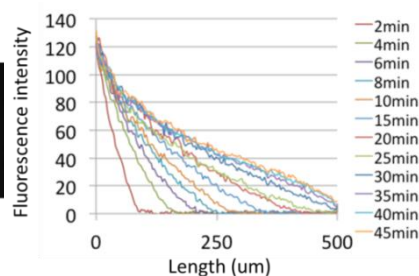


図-9 各経過時間における
蛍光強度分布 (深さ 95nm)

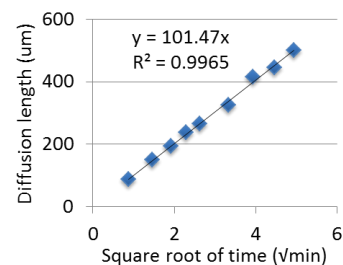


図-10 拡散距離と経過時間
の平方根の関係

が成立していることを確認している。これにより, MQAE は送液のために圧力制御をする際に生じる可能性がある移流による影響を受けておらず, 拡散のみによりナノチャンネル内に侵入していることが確認された。

4.2 蛍光強度分布の比較

図-11 に拡散が定常に達している経過時間 45 分の時のチャンネル深さ 95, 28, 16nm それぞれにおける KCl を混合した場合の蛍光強度 F_{KCl} と KNO_3 を混合した場合の蛍光強度 F_{KNO_3} を比較した結果を示す。チャンネル深さ 95nm においては, F_{KCl} が F_{KNO_3} と比較すると減少しており, ナノチャンネル内に Cl^- が侵入していることが確認できた。蛍光強度の比率 $F_{KNO_3}/F_{KCl}=1.36$ となっている。チャンネル深さ 28nm においては, $F_{KNO_3}/F_{KCl}=1.15$ となり, 95nm の時と比較するとナノチャンネルに侵入している Cl^- の量が減少していることがわかる。そして, チャンネル深さが 16nm の時は, $F_{KNO_3}/F_{KCl}=1.06$ となり, ナノチャンネル内には Cl^- がほぼ侵入していないことが確認された。今回の実験で使用した溶液の濃度から式(1)(2)を用いて, 電気二重層の厚さを表すデバイ長を算出すると $\lambda_D=6.7nm$ となる。すなわち, チャンネル深さ 16nm の内, 13.4nm が電気二重層内部となっており, 実質的に Cl^- が侵入できる領域は 2.6nm となるため, Cl^- の侵入が大きく抑制されていると考えられる。

5. 実験値と理論値の比較

Plečis et al.⁵⁾は EEE の定量評価のために, Exclusion-Enrichment coefficient β を式(4)のように定義している。

$$\beta = \frac{C_{eff}(x)}{C^*(x)} = \frac{\langle C(x, z) \rangle_z}{C^*(x)} \quad (4)$$

ここで, $C_{eff}(x)$: EEE が作用する時のイオンの濃度, $C^*(x)$: バルクでイオンの濃度である。x 軸, z 軸の方向

は図-1 に示した通りである。まず、今回の測定結果と式(4)から、Exclusion-Enrichment coefficient の実験値 β_{exp} を取得する。図-7 の Quenching Plot と前項で得られた蛍光強度の比率 $F_{\text{KNO}_3}/F_{\text{KCl}}$ から、ナノチャンネルに存在する Cl 濃度を取得する。そして、それらをバルクでの Cl 濃度 5mM で除した値を β_{exp} とした。

次に、Plečis et al.⁵⁾を参考に、Exclusion-Enrichment coefficient の理論値 β_{pre} を取得する。今回の実験に用いたナノチャンネルの深さはその幅と長さと比較すると非常に小さいため、静電ポテンシャル $\psi(z)$ は z 軸方向にのみ依存する。この条件下で KCl のような 1:1 対称電解質溶液中の静電ポテンシャル $\psi(z)$ は、ガラス表面のゼータ電位 ζ を境界条件とした Poisson-Boltzmann 方程式により式(5)(6)のように表される。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{2Fc}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh(F\psi/RT) \quad (5)$$

$$\psi(z=0) = \psi(z=h) = \zeta \quad (6)$$

ここで、F：ファラデー定数、R：気体定数、h：チャンネル深さである。解析方程式を得るために、Debye-Huckel 近似により式(5)を線形化すると式(7)のようになる。

$$\psi(z) = \frac{\zeta \cosh((h/2-z)/\lambda_D)}{\cosh(h/2\lambda_D)} \quad (7)$$

次に静電ポテンシャル $\psi(z)$ の下でのイオンの平衡分布を求める。平衡イオン分布は Boltzmann 分布に従い、下記の式(8)のように表される。

$$C(x, z) = C^*(x) \exp(-q\psi(z)/k_B T) \quad (8)$$

ここで、q：拡散しているイオンの実効電荷である。EEE が作用する時はガラス表面からの静電気力により、局所的なイオン濃度 $C(x, z)$ がナノチャンネルの深さ方向に異なるため、z 軸方向に平均化しなくてはならない。それによって得られる理論値 β_{pre} は式(9)のように表される。

$$\beta_{\text{pre}} = \frac{1}{h} \int_0^h \exp\left(-q \frac{\zeta \cosh((h/2-z)/\lambda_D)}{\cosh(h/2\lambda_D)} / k_B T\right) dz \quad (9)$$

式(9)より、EEE の定量評価のためには、デバイ長さ λ_D のみならず、拡散しているイオンの実効電荷 q およびガラス表面のゼータ電位 ζ も重要なパラメータであることがわかる。よって、 β の実験値と理論値を比較するためには、本実験に用いたガラス表面のゼータ電位を取得しなくてはならない。Kirby et al.⁸⁾によると、1:1 対称電解質溶液中のガラス表面のゼータ電位はバルクでのイオン濃度の対数と線形関係にあり、式(10)のように表される。

$$\zeta = a_0 + a_1 \log(c) \quad (10)$$

ここで、 a_0 、 a_1 ：ガラス表面の性質や溶液の種類に依存する定数である。Kirby et al.⁸⁾によると、KCl 溶液を用いた時は、 a_0 は 0 となり、 a_1 は溶液の pH や温度に依存するということが報告されている。本実験に用いた溶液

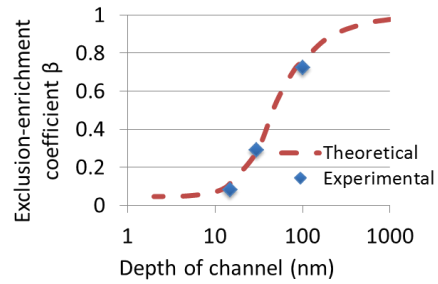


図-12 実験値と理論値の比較

の pH は 7.4、温度は 25°C であり、これまでに数々の研究者により取得された実験値を参考にすると、この条件下での a_1 の値としては 30mV 程度が妥当であると考えられる⁸⁾。よって、この値を用いて本実験における理論値 β_{pre} を式(9)の数値解析により算出した。

図-12 に実験値 β_{exp} と理論値 β_{pre} を比較した結果を示す。実験値として 3 点しかないが、少なくともそれらの値は理論値と精度よく一致していることが確認できる。これより本実験結果の信頼性を示すことができたと考えられる。

6. コンクリートの Cl 浸透停滞メカニズムに関する考察

本実験ではナノオーダーの深さを有するチャンネルを正確に作製するため、ガラスを用いて検討を行った。イオンの移動に対して、ガラスとセメント硬化体という材料の違いによる化学的な影響は、式(9)に示されるように、表面のゼータ電位の違いに集約される。よって、コンクリートへの Cl 浸透が EEE により停滞する前提として、空隙壁面のゼータ電位が負である必要がある。しかし、様々な成分で構成されているコンクリート中の空隙壁面のゼータ電位は局所的に異なるということ考えられる。Elakneswaran et al.⁹⁾によって、セメントペースト硬化体を構成する各成分の粒子が純水と接した時のゼータ電位の測定が行われており、CSH のゼータ電位は -10mV 程度、また、 Ca(OH)_2 は 10mV 程度であると報告されている。ここで、コンクリート中の各種空隙壁面のゼータ電位に関して考えると、セメント粒子周りの微小空隙群を構成しているゲル空隙の壁面は主に CSH によって構成されているため、そのゼータ電位は負になると考えられる。一方、キャピラリー空隙壁面は、CSH に加え、 Ca(OH)_2 などの水和物も含んでいるため、それらの構成割合によっては、正と負のどちらの値も有し得ると考えられる。

ここで、この仮定の下、コンクリートが飽和状態か不飽和状態か、それぞれにおける Cl 浸透挙動を考察する。空隙が液状水で満たされた飽和状態において Cl 浸透停滞が生じる条件として、コンクリート中の物質の移動経路として存在する連続空隙ネットワークの最小径（しきい細孔径）をデバイ長さが超過する必要がある。護岸コンクリート構造物を考える時、海水に含まれる塩の濃度

は0.6M程度であるため、式(1)(2)よりデバイ長さは0.4nm程度となる。また、Stuart et al.¹⁰⁾によると、Cl⁻は水とイオンとして水分子を引き連れて移動しており、その直径は2~3nm程度になると報告されている。よって、その状況下で停滞が生じるためにはしきい細孔径は直径でおよそ4nm以下である必要がある。しかし、Sakai et al.¹¹⁾によると、緻密なコンクリートにおいても、そのしきい細孔径はおよそ20nmであることから、飽和状態においてCl⁻浸透停滞が生じる可能性は低いと考えられる。

一方、比較的粗大な空隙が水で満たされていない不飽和状態においては、通常の相対湿度環境下では、凝縮水で満たされたゲル空隙が連結することで、コンクリート内には数nm以下のオーダーの液状水ネットワークが形成されると考えられる。この状況下においては、EEEがCl⁻浸透に与える影響が大きくなり、浸透が抑制され、その結果として停滞が生じる可能性があると考えられる。

しかしながら、上記の考察は、ガラス製チップを用いて、かつ45分という短い拡散時間の条件下における実験結果に基づいたものであり、実際のコンクリートでは、各成分が空隙に存在する液相に溶け出すことで、壁面のゼータ電位や空隙径が時々刻々と変化するということが考えられるため、コンクリートへのCl⁻浸透が数年以上にわたり停滞するかに関しては、不明な点が残る。この点を明らかにするためには、今後セメント硬化体の空隙壁面と同様の性質の壁面を有するナノチャネルを作製し、測定を行う必要があると考えられる。

7. おわりに

本研究ではガラス製ナノチップおよびMQAEを用いて、コンクリート中へのCl⁻浸透停滞現象のメカニズムに関する実験的検討を行った。以下に結果をまとめる。

- (1) フォトリソグラフィおよびウェットエッチングによるガラス製ナノチップの作製に成功した。
- (2) MQAEを用いたナノ領域におけるCl⁻挙動の光学的測定手法を確立した。
- (3) デバイ長さ程度の空間へのCl⁻の侵入が大きく抑制されることを確認した。
- (4) β の実験値と理論値が良好に一致していることから、本実験結果の信頼性を示した。
- (5) 空隙壁面のゼータ電位が負の値を有し、かつ不飽和な状態であれば、コンクリートへのCl⁻浸透停滞にはEEEが影響している可能性があると考えられる。

謝辞

本研究遂行のためにTwente大学MESA+研究所のProf. Jan.C.T.Eijkkelから多くのご助言を賜った。チップ作製は東京大学生産技術研究所の火原彰秀准教授と福山真央氏

の多大なるご指導を賜った。触針式表面形状測定器の使用に関しては東京大学生産技術研究所の光田好孝教授と野瀬健二助教にご教授頂いた。また、本研究はJSPSのインターナショナルトレーニングプログラムにより交付頂いた資金による成果である。ここに記し、深く謝意を示します。

参考文献

- 1) (社)土木学会：2007年制定 コンクリート標準示方書「設計編」，2007.3
- 2) 高橋佑弥，井上翔，秋山仁志，岸利治：実構造物中のフライアッシュコンクリートへの塩分浸透性状と調査時材齢の影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.803-808，2010
- 3) 高橋佑弥，石田哲也，岸利治：低水セメント比領域に着目したコンクリート中の塩分浸透および液状水移動に関する熱力学連成解析の高度化，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.796-801，2012
- 4) Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R. : Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, 1989
- 5) Plecis, A., Schoch, R. B., Renaud, P. : Ionic Transport Phenomena in Nanofluidics: Experimental and Theoretical Study of the Exclusion-Enrichment Effect on a Chip, Nano Letters, Vol.5, No.6, pp.1147-1155, 2005
- 6) Verkman, A. S., et al. : Synthesis and Characterization of Improved Chloride Sensitive Fluorescent Indicators for Biological Applications, Analytical Biochemistry, Vol.178, pp.355-361, 1989
- 7) Chinen, H., et al. : Enhancement of Proton Mobility in Extended-Nanospace Channels, Angewandte Chemie International Edition, Vol.51, No.15, pp.3573-3577, 2012
- 8) Kirby, B. J., Hasselbrink, E. F. : Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations, Electrophoresis, Vol.25, pp.187-202, 2004
- 9) Elakneswaran, Y., Nawa, T., Kurumisawa, K. : Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp.340-344, 2009
- 10) Stuart, S. J., Berne, B. J. : Effect of Polarizability on the Hydration of the Chloride Ion, Journal of Physical Chemistry, Vol.100, pp.11934-11943, 1996
- 11) SAKAI, Y., et al. : Interpretation of Non-Destructive Test Results for Evaluation of Mass Transfer Resistance of Concrete Members, the 5th International Conference of ACF, 2012