

コンクリートへの塩化物イオン浸透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

東京大学 生産技術研究所 岸研究室
中村 兆治 酒井 雄也 岸 利治

コンクリートの耐久性や物質移動抵抗性の評価

2/15

コンクリート構造物の劣化に関する物質移動の例

中性化
・水分の逸散
・CO₂ガスの侵入

塩害
・液状水の浸入
・塩化物イオンの侵入

コンクリート構造物の劣化予測には
コンクリート内での劣化因子(液状水、イオン)の挙動予測が必要

近年の報告
・塩分の拡散係数の経時的減少 ・液状水、塩分の侵入停滞

移動経路となる空隙はナノスケール

↓

物質移動挙動がマクロ空間とは異なる

機構の説明困難な現象

微小空間におけるイオンの侵入挙動

3/15

壁面からの電気的影響の例

ガラス管に電解質溶液を流す場合

Micro-channel
Negative surface charge

管径がナノスケールまで小さくなると

バルク中と同様の比率で侵入

Nano-channel
Negative surface charge

副イオンの侵入が抑制

後藤ら(1982)

Plecis et al., 2005

λ_D : デバイ長さ

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

濃度 $c = 10^{-1} \sim 10^{-5} M \Rightarrow$ デバイ長さ $\lambda_D = 1 \sim 100 nm$

壁面の電位や溶液濃度によってイオンの侵入挙動は変化

研究の目的

4/15

最終目的:コンクリート微細空隙中の物質移動挙動の把握→現象解明

問題点
観察が困難

アプローチ
・観察の可能な微小空間を作製
・微小空間における物質移動の観察手法の確立

本研究の目的
・ナノスケールの流路を有するガラス製チップの作製
・ナノスケールの空間における塩化物イオンの観察手法の確立

検討手順

① ナノチップの作製

- ガラス製マイクロ/ナノ複合チップ

作成の様子

② ナノ空間におけるCl⁻の光学的な観察手法の確立

- Cl⁻の検出ができる蛍光試薬

COc1ccc(cc1)C(=O)OCCBr

MQAE

- 実験セットアップ

③ ナノ空間へのCl⁻侵入挙動の検討

- 蛍光顕微鏡画像

画像解析

- Cl⁻有無での蛍光強度の比較

④ 実験値と理論値の比較

- Exclusion Enrichment Coefficient

$$\beta = \frac{C_{cl}(x)}{C^*(x)}$$

- C*:バルクでのCl⁻濃度
- C_{ex}:ナノチャンネル中のCl⁻濃度
- 実験値と理論値の比較

実験: ガラス製マイクロ/ナノ複合チップ作製

5/15

チップ作製の様子(東大生研火原研究室(応用化学専攻)にて)

ガラス製チップ

ガラスの洗浄

クリーンルームでの作業

フッ酸によるガラスのエッチング

作製プロセス

- ・UVを用いたPhoto lithography
- ・フッ酸を用いたWet etching

1. Resist coating
2. Exposure & Develop
3. Metal mask etching
4. Glass etching
5. Resist & metal mask removing
6. Bonding

深さ: 16nm

実験: ガラス製マイクロ/ナノ複合チップとMQAE

6/15

ガラス製マイクロ/ナノ複合チップ

マイクロチャネル
幅: 500μm
深さ: 30μm

ナノチャネル
流路数: 32本
長さ: 500μm
幅: 5μm
深さ: 95, 28, 16nm
(DEKTAKとAFMIにより測定)

ナノチャネルに侵入したCl⁻の検出

MQAE (蛍光試薬・1価の陽イオン)

Cl⁻が存在する場合

COc1ccc(cc1)C(=O)OCCBr

分子量: 326.19 分子サイズ: 0.69nm (Fluoresceinの値を参考)

蛍光強度減少

Cl⁻濃度の増加に伴い、蛍光強度が減少

実験: 実験セットアップ

7/15

圧力コントローラー 流量計

MQAE: 0.25mM
PB: 1mM
KCl or KNO₃: 5mM

※PB: リン酸緩衝液 (ナノチャンネルにおけるpH低下に伴う、MQAEの蛍光強度の減少を防ぐため)

圧力コントローラー 流量計

チップ

チップホルダー

蛍光顕微鏡

実験: 実験セットアップと手順

8/15

実験手順

- ① 右のマイクロチャンネルとナノチャンネルを満たす
- ② 左のマイクロチャンネルを満たす
- ③ 流れを止める
- ④ 各経過時間における蛍光顕微鏡画像を取得

セットアップ

Pressure controller

P_L=0mBar P_R=0mBar

MQAE: 0.25mM
KCl or KNO₃: 5mM

PB: 1mM

※PB: リン酸緩衝液 (ナノチャンネルにおけるpH低下を防ぐため)

拡散

ナノチャンネル中のMQAEの拡散 (case KNO₃, h = 95nm)

マイクロチャンネル

2min 10min 30min 45min

ナノチャンネル

実験: 実験で確認したい現象

9/15

※MQAEの蛍光強度はNO₃によって、ほとんど影響されない

KClを混合した場合 (Cl⁻有) KNO₃を混合した場合 (Cl⁻無)

チャンネル深さ h

デバイ長さ λ_D

ナノチャンネル: 暗い

ナノチャンネル: 明るい

チャンネル深さ大 ⇒ Cl⁻ & NO₃⁻ がナノチャンネルに侵入 ⇒ 明るさに差が発生

KClを混合した場合 (Cl⁻有) KNO₃を混合した場合 (Cl⁻無)

チャンネル深さ h

デバイ長さ λ_D

ナノチャンネル: 明るい

ナノチャンネル: 明るい

チャンネル深さ小 ⇒ Cl⁻ & NO₃⁻ はナノチャンネル侵入困難 ⇒ 明るさは同等

結果: ナノチャンネル中のMQAEの拡散

10/15

各経過時間における蛍光顕微鏡画像 (case KNO₃, h = 95nm)

マイクロチャンネル

2min 10min 30min 45min

ナノチャンネル

画像解析

蛍光強度分布

拡散距離と経過時間の平方根の関係

拡散距離 L at 2min 500

35minまでに拡散は正常に達している

L = √2Dt が成立している

結果: F_{KCl}とF_{KNO3}の比較

11/15

KNO₃を混合した場合の蛍光強度 (F_{KNO3}) と KClを混合した場合の蛍光強度 (F_{KCl}) の比較 (拡散が正常に達した経過時間45分における測定値)

チャンネル深さ: h = 95nm

h = 28nm

h = 16nm

F_{KNO3} / F_{KCl} = 1.36

F_{KNO3} / F_{KCl} = 1.15

F_{KNO3} / F_{KCl} = 1.06

蛍光強度の差は非常に小さい

チャンネル深さ減少に伴い、蛍光強度が同等に ⇒ ナノチャンネル中のCl⁻侵入抑制

今回の実験条件からデバイ長さを算出

MQAE: 0.25mM
PB: 1mM
KCl or KNO₃: 5mM

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

Micro channel

Nano-channel

2λ_D = 12.2nm

h = 16nm

イオン強度 I = 2.52 mM

デバイ長さ λ_D = 6.1nm

F_{KCl} ≅ F_{KNO3}

実験値と理論値の比較

12/15

ナノチャンネル中とバルク中のイオン濃度の比を表す指標β (Pleicis et al., 2005)

実験値β_{exp}

$$\beta_{exp} = \frac{C_{off}(x)}{C^*(x)} \left\{ \begin{array}{l} C_{off}(x): \text{ナノチャンネル中のCl}^- \text{濃度} \\ C^*(x): \text{バルクでのCl}^- \text{濃度} \end{array} \right.$$

Depth (nm)	F _{KNO3} /F _{KCl}	Concentration of Cl ⁻ (mM)	β _{exp}
bulk	1.51	5.00	1.00
95	1.36	3.61	0.72
28	1.15	1.45	0.29
16	1.06	0.40	0.08

MQAEの蛍光強度減少率 F_{KNO3}/F_{KCl} から算出

理論値β_{pre} (Pleicis et al., 2005)

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

静電ポテンシャル φ(z)
Poisson-Boltzmann方程式
境界条件:
セータ電位 <
平衡イオン分布 C(x,z)
Boltzmann分布

実験値β_{exp}と理論値β_{pre}の比較

β_{exp}とβ_{pre}はほぼ一致している

本手法によりナノスケールの空間において電気的な作用を受ける塩化物イオンを観察可能

コンクリートへのCl⁻浸透停滞に関する考察

13/15

コンクリートへのCl⁻の浸透が静電的作用により停滞しうる条件

- 空隙壁面の電気的影響が支配的になる程度に空隙が小さい
- 空隙壁面のゼータ電位が負であり、ある程度の絶対値を有する

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

→ コンクリートとガラスの違いはゼータ電位に集約されると考えられる

コンクリート空隙壁面のゼータ電位 (松永ら, 2008)

普通コンクリート：正に帯電
高炉スラグ混和：負に帯電
フライアッシュ混和：負に帯電

コンクリートの各成分粒子のゼータ電位 (Elakneswaran, Nawa, et al., 2009)

成分ごとにゼータ電位は異なる

コンクリート空隙壁面のゼータ電位

14/15

CSHのゼータ電位とCa²⁺濃度の関係 (Elakneswaran, Nawa, et al., 2009)

Ca²⁺濃度によりCSHのゼータ電位が変化

CSHのシラノール基による吸着 (細川, 山田ら, 2007)

イオンの吸着により壁面性状が変化

上記のような複雑な現象を考慮して停滞しうるかを判断する必要がある

↑ ガラス製流路を用いた検討では限界がある

今後の予定
コンクリート中での現象を直接観察できるようにセメント硬化体と同等の性状の壁面を有するナノチャネルを作製

まとめと今後の検討予定

15/15

最終目的: コンクリート微細空隙中の物質移動の直接観察→現象理解

問題点: 観察が困難

アプローチ: 観察の可能な微小空間を作製
微小空間における物質移動の観察手法の確立

本研究の目的: ナノスケールの流路を有するガラス製チップの作製
ナノスケールの空間における塩化物イオンの観察手法の確立

本研究の成果

- 最小16nmの深さを有するガラス製のナノチャネルを作製
- ナノチャネル中への塩化物イオンの侵入挙動を観察する手法を確立

今後の予定

- コンクリートと同様の壁面性状を有するナノスケールの流路の作製

本研究の遂行に当たり、ご助言およびご協力を頂いた方々に深く謝意を示します

- 火原彰秀准教授, 福山真央氏, 関一成氏 (東京大学生産技術研究所火原研究室, 現東京工業大学)
- Jan C.T. Eijkel教授, Yawar Abbas様 (Twente大学MESA+研究所)