

Multi-ionic transport in cementitious materials with ion-cement hydrates interactions

(イオン-セメント水和物間の相互作用を考慮したセメント硬化体中の
多種イオンの平衡・移動に関する研究)

学位論文内容の要旨

The durability performance of cementitious materials in normal service environments has been recognized. However, these materials are subjected to involve some forms of attacks by ionic transport, as a result, exhibit a reduced service life. The durability of cementitious materials must be ensured in both an economical and an environmental point of view. Steel corrosion is the greatest durability problem in the reinforced concrete structures. The aggressive environments prompt the ingress of detrimental ions into concrete. As a consequence of this, concrete structures are degraded in a short, medium, or long term. The accurate time takes for the chloride to reach the reinforcement is crucial parameter for estimating the service life of reinforced concrete structures. A number of factors have been contributed on the determination of the amount of free chloride in the pore solution in initiation of the corrosion process, and it has extensively been studied by experimental techniques and modeling approaches. It has also been pointed out that the influence of electrokinetic properties on migrating ions. However, the interaction of Electrical double layer (EDL) properties on the mechanisms of ionic transport, mainly chloride, in cementitious materials has hardly been investigated quantitatively. Therefore, the main objective of the research in this dissertation is to describe the interaction between cement hydrates and electrolyte solution to elucidate the mechanism of multi-ionic transport in cementitious materials with considering electrokinetic properties. Thereby, a particular emphasize is used on the investigation of physical and chemical interactions of chlorides with cement hydrates on their transport into hydrated cement paste.

The mechanisms of surface charge creation in cementitious materials have also been studied in this study. Cementitious materials acquire a surface electric charge when they brought to contact with aqueous solution, and possible charging mechanisms are dissociation of surface sites of cement hydrates and adsorption of ions onto the surface. Electrokinetic potential measurements will be considered as one of the tools which might be used to understand the nature of the interface and the mechanisms of adsorption of ions at the interface. Electrokinetic (i.e. zeta) and electrochemical (i.e. membrane) potentials measurements show hydrated cement pore surface possess positive surface charge, and the adsorption ability of cations and anions controls the sign and magnitude of the net surface charge. A surface complexation model in PHREEQC including electrostatic term is used to simulate the ionic

adsorption on calcium silicate hydrates (C-S-H) surface. The equilibrium constants for the adsorption of ions on C-S-H surface were obtained by fitting experimental data to the model. Calcium ions have high ability to adsorb on the surface of Hardened Cement Paste (HCP) and leads to reversal of surface charge, whereas sodium ions behave as indifferent ion. Moreover, both sulfate and chloride anions appear to be particularly significant on the change of surface charge. The adsorption capacity of cation on the surface of HCP decreases in the sequence $Ca^{2+} > Cs^{+} > K^{+} > Na^{+}$, and adsorption of anions on HCP is: $SO_4^{2-} > Cl^{-}$. In HCP, chlorides bind as Friedel's salt (chemical binding) as well as adsorb on the surface of cement hydrates (physical binding). The surface complexation model is used to predict the physical adsorption of chlorides on C-S-H. A good agreement between experimental and predicted chloride adsorption isotherm clearly demonstrate that the chlorides adsorb on the surface of C-S-H and bringing additional negative surface charge. However, chloride ions neutralize the positively charged surfaces of portlandite and Friedel's salt by physical adsorption. Furthermore, it can be concluded that C-S-H is the dominant phase in terms of chloride adsorption in HCP. Electrokinetic properties such as surface charge significantly influence not just on ionic adsorption but also on ionic diffusion. Thus, both ion-ion and ion-solid interactions must be taken into account in the multi-ionic transport.

One of the important constituents of this research is the development of a model. An integrated modeling approach employing phase-equilibrium model, surface complexation model, and multi-component diffusion model has been developed by use of PHREEQC to simulate the ionic ingress through hydrated cement paste. This dissertation shows the importance of the link between EDL properties and ionic ingress in order to have a better understanding about the mechanisms on multi-ionic transport. EDL properties or surface charge effects on ionic ingress is naturally more pronounced in gel pores (less than 10 nm), where the thickness of EDL is comparable with pore radius. The ionic ingress includes two simultaneous processes: binding and transport. Both physical and chemical bindings are considered in the integrated model, and multi-component diffusion model is applied to ionic transport through free solution as well as through diffuse double layer. It is found that the important parameters which govern the rate of penetration of ionic species through cementitious materials are the physical adsorption of ions on the surface of cement hydrates, the size of pore, and the surface site density. The simulated chloride profiles have been compared against the experimental data available in the literature. Finally, the most important contribution of this dissertation works to show that the only Fick's second law cannot be used to analyse the chloride ingress into cementitious materials, but it needs proper formalism which includes multi-species action, phase-equilibrium reactions, and surface complexation.

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	名 和 豊 春
副 査	教 授	恒 川 昌 美
副 査	教 授	杉 山 隆 文
副 査	准教授	佐 藤 努

学 位 論 文 題 名

Multi-ionic transport in cementitious materials with ion-cement hydrates interactions

(イオン-セメント水和物間の相互作用を考慮したセメント硬化体中の
多種イオンの平衡・移動に関する研究)

セメント系材料の耐久性は、塩化物イオンや炭酸ガスなどの危険物質の物質移動を制御することによってもたらされる。このため、これらの物質移動の理論的、実験的な検討が鋭意なされてきており、Fick の拡散モデルに基づいた数理モデルが頻繁に使用されてきた。しかし、最近 Fick の拡散モデルにおける拡散係数が経時的变化し、Fick の拡散モデルでは実構造物中の塩化物イオンの移動をよく説明できないことが明らかになってきており、塩化物イオンの拡散速度を如何に精度良く求めるかが極めて重要な課題となってきた。

本研究は、セメント硬化体が小さな細孔を有し、かつ細孔内壁を構成する水和生成物が表面荷電を有することに着目し、セメント硬化体が一種のイオンを選択的に透過する荷電膜と考えられることに基本的な着想を得たものである。著者は、このイオン選択透過荷電膜の基本概念に基づき、細孔中のイオン-イオン間およびイオン-水和物表面間の相互作用を表すために水和物生成の相平衡、水和物との吸着平衡および錯体生成平衡を定量的な数理モデルで表し、これらのモデルと電気化学的なイオンの移動モデルを連成して多孔体中の多成分系電解質溶液の各種イオンの拡散係数を予測するモデルを提案している。本論文は全 5 章で構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、研究の背景として塩化物イオンの拡散、固定およびセメント硬化体の電気二重層に関する研究の現状について整理し、塩化物イオンの浸透を予測するうえでの課題を明らかにした上で、研究の目的および課題を解決するための方針について述べている。

第 2 章では、合成したセメント水和物およびセメント硬化体のゼータ電位の測定結果に基づき、表面でのイオンの解離や吸着などからセメントの表面電荷の生成機構を明らかにした。また、塩化物イオンを用いた膜電位の測定結果から表面電位を求め、ゼータ電位で得られた表面電荷の生成機構について検証している。さらに、セメント硬化体は塩化物イオンを選択的に透過する荷電膜とみなせ、塩化物イオンの浸透を抑制することが知られている高炉スラグやフライアッシュの効果は、単に細孔溶液のイオン濃度を変化させるだけでなく、水和物の性状も変化させることにより高い負

の表面電荷を付与することを明らかにしている。

第3章では、セメント水和物による塩化物イオンの固定について、電気二重層中での物理的固定とフリーデル氏塩などの水和物に取込まれる化学固定とに分けて論じている。前者の物理的固定は、水和物主にカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の表面とイオンとの相互作用による吸着に由来するが、C-S-H の表面電位自体も塩化物イオンとの錯体形成によって変化する。このため、実験結果より C-S-H 表面での錯体生成反応の平衡定数を逆解析し、その表面電荷の変化を精密に再現できる表面錯体モデルを構築し、本モデルにより塩化物イオンの物理的固定量を定量的に推定できることを示した。後者の化学的固定では、液相中イオン濃度との化学平衡が成り立つことを示し、その際の吸着等温線を実験的に求めることにより定量的な評価に成功している。

第4章では、セメント硬化体中の多成分イオンの移動について、前章で提案した表面錯体モデルの他に、化学的固定に関する水和物相平衡および吸着平衡モデルおよび Nernst-Planck 方程式に基づくイオン拡散モデルを統合した理論モデルを構築し、多孔体中の多成分系電解質溶液の各種イオンの拡散係数を予測するモデルを提案している。本モデルは、電気二重層の実際の厚さの他に、水和塩化物イオンの大きさ、さらにはセメント硬化体中の細孔径の分布まで考慮された精密なものであり、拡散係数が時間とともに変化することを明らかにし、従来の Fick の拡散モデルにおける時間依存性のない拡散係数を用いた物質移動が実構造物の値に一致しないという矛盾を解消する優れたものとなっている。また本モデルは、塩化物イオンの化学的固定量と物理的固定量および自由塩化物イオン量を理論的に直接推定することに世界で初めて成功した点は特筆される。なお、本モデルの妥当性は、既往の2つの研究結果によって実証されている。

第5章は、結論であり、本研究で得られた知見を総括するとともに、今後の展望と課題について言及している。

これを要するに、著者はコンクリート構造体中の塩化物イオンの浸透挙動の予測の向上に資するセメント硬化体中の多成分イオンの移動を予測できる表面錯体、相平衡、吸着平衡、イオン拡散を統合した数理モデルを構築したものであり、建設資源工学およびコンクリート工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。