

コンクリート内部環境を模擬した水溶液の pH 変化

京都大学 正会員 ○平野 裕一, 高谷 哲, 山本 貴士

1. 研究目的

コンクリート構造物の塩害や中性化環境における内部鉄筋の腐食を模擬する方法として、pH および塩化物イオン濃度を調整した水溶液を用いる方法がある。この方法は、ステンレス鉄筋の基準化に際しての耐食性の研究¹⁾においても用いられており、pH あるいは塩化物イオン濃度を变化させた環境を簡易に再現できるという利点がある。一方、筆者らの他研究における準備段階で、pH および塩化物イオン濃度を調節した水溶液の pH が時間の経過とともに低下する現象が観察され、コンクリート内部環境を模擬した水溶液に適用範囲があることが示唆された。そこで本研究では、コンクリート内部の鉄筋腐食環境の模擬を念頭に置き、コンクリート内部環境を模擬した水溶液の適用範囲の検討を行った。

2. 試験概要

溶質を水酸化ナトリウムまたは水酸化カルシウムの 2 種類として pH を調整し、塩化ナトリウムにより塩化物イオン濃度を調整した。pH は 2 種類の溶質それぞれに対して pH9, pH11, pH12.6 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみ), pH13 (NaOH のみ)とした。pH12.6 は水酸化カルシウム飽和水溶液の pH である。塩化物イオン濃度は、コンクリート単位体積あたりの塩化物イオン量とし、2 種類の溶質それぞれ 0 kg/m^3 , 0.5 kg/m^3 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみ), 3 kg/m^3 , 9 kg/m^3 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ の pH11 のみ), 15 kg/m^3 の 3 から 5 種類とした。写真-1 に示すように、ふた付のプラスチック容器内を溶液 130 mL で満たし測定時以外に外気に触れないよう注意した。なお、一部溶液の水酸化ナトリウムの pH11, 13 では他の研究の都合上 1000 mL の容器とした。pH 測定はガラス電極方式の pH 測定機器を用い、20 から 30 日までの経過を測定した。

3. 試験結果および考察

水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムの溶液作成後の pH 推移をそれぞれ図-1、図-2 に示す。

水酸化ナトリウム水溶液では、pH11, 13 は塩化物イオン濃度にかかわらず、溶液作成時からの変化がなかった。一方、pH9 は塩化物イオンが入っていない溶液は時間の経過とともに pH が低下していった。塩化物イオンが入っている溶液は溶液作成直後に pH が 1 以上低下し、その後時間の経過とともに低下していき、pH7 付近まで低下した。

水酸化カルシウム水溶液では、pH12.6 は塩化物イオン濃度にかかわらず、溶液作成時からの変化が小さかった。pH11 は塩化物イオンが入っている溶液は時間の経過とともに pH が低下していった。pH9 は溶液作成直後に pH が 0.6 から 1.8 程度低下し、その後時間の経過とともに pH が低下していき pH7 付近まで低下した。低下傾向は塩化物イオン濃度が高いほど大きくなった。

このため、pH9 から 10 の中性化したコンクリート²⁾内部環境を水溶液により安

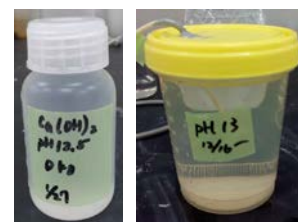


写真-1 調整した溶液
(写真右は NaOH pH11, 13 のみ)

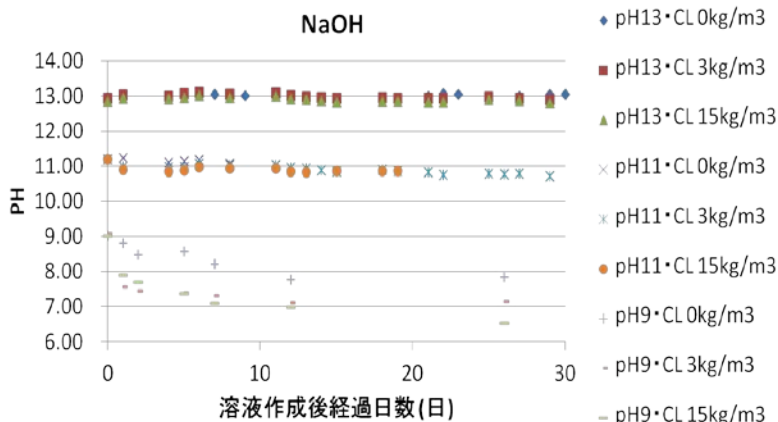


図-1 NaOH の pH 推移

キーワード コンクリート内部環境模擬, 鉄筋腐食, pH 変化, 水酸化ナトリウム, 水酸化カルシウム

連絡先 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 社会基盤工学専攻構造工学講座構造材料学分野 TEL 075-383-3173

定して模擬することは困難であると考えられる。また、水溶液作成直後の pH 低下の後、さらに pH が低下したことについて、pH9 では塩化物イオン濃度にかかわらず pH が低下したため、水溶液中の二酸化炭素による炭酸化の影響により pH がさらに低下したと考えられる。

水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムのイオン濃度および 20 から 30 日経過後の pH をそれぞれ表-1、表-2 に示す。文献³⁾の水酸化ナトリウムの電離度より pH 算出した結果を併記する。水酸化ナトリウムでは、pH11、13 は計算 pH とほぼ同様になった。pH9 は pH が計算 pH より 2.3 程度低下し、塩化物イオンが含まれるものは中性付近まで低下した。水酸化カルシウムでは、pH12.6 は計算 pH とほぼ同様になり、pH11 は計算 pH より 0.2 から 1.5 程度低下し、pH9 は中性付近まで低下した。

計算 pH よりも測定 pH が低下したことについて、水溶液中の二酸化炭素による炭酸化の影響により pH が低下したと考えられる。また、初期 pH が低くなると水酸化物イオン濃度がナトリウムイオン濃度よりも低くなり、pH9 では 1000 分の 1 以下のオーダーとなるため、水酸化ナトリウムの電離度からの pH 算出が適さなかったと考えられる。

4. 結論

1) pH11 以上の水酸化ナトリウム、飽和水酸化カルシウム水溶液で、塩化物イオンが 15 kg/m³ までの範囲では pH 変化がわず

かとなるため、コンクリート内部の鉄筋腐食環境模擬の適用性が確認された。

2) 水溶液中の水酸化物イオン濃度が塩化物イオンより相対的に低い水溶液を作成すると、作成直後の pH 低下が大きく、かつ時間の経過とともに pH がさらに低下し中性付近まで至ることが確認された。

3) 水溶液による中性化したコンクリート内部環境の安定した模擬は困難であり、水溶液作成直後および時間経過後の pH 低下のため、鉄筋に対してより厳しい腐食環境を模擬していると考えられる。

参考文献

- 1) たとえば、佃有射, 加藤碩, 丸屋剛, 山路 徹: ステンレス鋼材の腐食発生限界塩化物イオン濃度に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.1119-1124, 2008
- 2) 宮川豊章, 六郷恵哲: 土木材料学, 朝倉書店, p.55, 2013
- 3) 岩波理化学辞典 第3版, 岩波書店, p.673, 1971

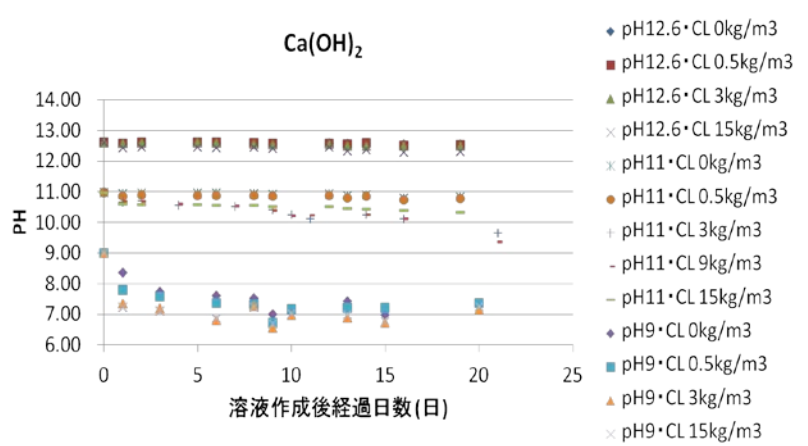


図-2 Ca(OH)₂ の pH 推移

表-1 NaOH のイオン濃度および 20 から 30 日経過後の pH
(*:8 日経過後, **:19 日経過後)

NaOH	CL ⁻ (mol/L)	Na ⁺ (mol/L) NaCl 由来	Na ⁺ (mol/L) NaOH 由来	OH ⁻ (mol/L)	計算 pH	20~30 日 経過後の pH
pH13・CL 0kg/m ³	0	0	1.00E-01	1.00E-01	13.00	13.04
pH13・CL 3kg/m ³	8.45E-02	8.45E-02	1.00E-01	1.00E-01	12.96	12.89
pH13・CL 15kg/m ³	3.66E-01	3.66E-01	1.00E-01	1.00E-01	12.87	12.80
pH11・CL 0kg/m ³	0	0	1.00E-03	1.00E-03	11.00	* 11.07
pH11・CL 3kg/m ³	8.45E-02	8.45E-02	1.00E-03	1.00E-03	10.94	10.72
pH11・CL 15kg/m ³	3.66E-01	3.66E-01	1.00E-03	1.00E-03	10.85	** 10.86
pH9・CL 0kg/m ³	0	0	1.00E-05	1.00E-05	9.00	7.84
pH9・CL 3kg/m ³	8.45E-02	8.45E-02	1.00E-05	1.00E-05	8.94	7.14
pH9・CL 15kg/m ³	3.66E-01	3.66E-01	1.00E-05	1.00E-05	8.85	6.53

表-2 Ca(OH)₂ のイオン濃度および 20 から 30 日経過後の pH

Ca(OH) ₂	CL ⁻ (mol/L)	Na ⁺ (mol/L)	Ca ²⁺ (mol/L)	OH ⁻ (mol/L)	計算 pH	20~30 日 経過後の pH
pH12.6・CL 0kg/m ³	0	0	1.99E-02	3.98E-02	12.60	12.56
pH12.6・CL 0.5kg/m ³	1.41E-02	1.41E-02	1.99E-02	3.98E-02	12.58	12.54
pH12.6・CL 3kg/m ³	8.45E-02	8.45E-02	1.99E-02	3.98E-02	12.54	12.50
pH12.6・CL 15kg/m ³	3.66E-01	3.66E-01	1.99E-02	3.98E-02	12.45	12.32
pH11・CL 0kg/m ³	0	0	5.00E-04	1.00E-03	11.00	10.84
pH11・CL 0.5kg/m ³	1.41E-02	1.41E-02	5.00E-04	1.00E-03	10.98	10.77
pH11・CL 3kg/m ³	8.45E-02	8.45E-02	5.00E-04	1.00E-03	10.94	9.64
pH11・CL 9kg/m ³	2.54E-01	2.54E-01	5.00E-04	1.00E-03	10.88	9.37
pH11・CL 15kg/m ³	3.66E-01	3.66E-01	5.00E-04	1.00E-03	10.85	10.33
pH9・CL 0kg/m ³	0	0	5.00E-06	1.00E-05	9.00	7.38
pH9・CL 0.5kg/m ³	1.41E-02	1.41E-02	5.00E-06	1.00E-05	8.98	7.38
pH9・CL 3kg/m ³	8.45E-02	8.45E-02	5.00E-06	1.00E-05	8.94	7.16
pH9・CL 15kg/m ³	3.66E-01	3.66E-01	5.00E-06	1.00E-05	8.85	7.25