

論文 コンクリートの中性化反応における二酸化硫黄の影響の解析

植木 博^{*1}・下西 勝^{*2}・村上 正明^{*3}・川口 和広^{*4}

要旨：筆者らは、コンクリートが二酸化炭素により炭酸化する現象について、配合、施工および環境条件を考慮したコンクリートの空隙構造と、空隙水の各種イオンの化学平衡に着目し、中性化の進展を pH により評価できるモデルを構築してきた。今回、都市地域では化石燃料の燃焼により大気中の二酸化硫黄の濃度が増加していることに鑑み、これによる中性化の進展を考慮できるモデルを新たに構築した。このモデルを用いて二酸化硫黄による中性化解析を行った結果、濃度が高い場合、二酸化炭素と比較してコンクリート表面からの深さは浅いものの、中性化の進行に影響を与えることが分かった。

キーワード：中性化，二酸化硫黄，拡散，空隙水，化学平衡，pH

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の耐久性能を低下させる主たる要因の一つに鋼材の腐食がある。コンクリートは、打設当初はセメントの水和反応により生成される水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 等により高い pH を保持し、鋼材表面は不動態皮膜によって保護されている。しかし、大気中から拡散してくる二酸化炭素 (CO_2) や二酸化硫黄 (SO_2) 及び窒素酸化物 (NO_x) などとセメントの水和生成物とが反応することによってコンクリート空隙水の pH は低下し、不動態皮膜は破壊され腐食が進行する。コンクリート空隙水の pH の低下すなわち中性化は、鋼材を腐食させ、鉄筋コンクリート構造物の耐久性能低下やコンクリートのはく離・はく落を引き起こす。このため、鋼材周辺のコンクリートの pH を適切に評価し、腐食開始時期を予測することが鉄筋コンクリート構造物の耐久性能を維持する際に不可欠となる。

これまでに筆者らは CO_2 の拡散と空隙水中の化学平衡に基づき pH を評価指標とした炭酸化反応モデルを提案してきた^{1)~2)}。今回、都市内では産業の発達とともに化石燃料の燃焼による

SO_2 の濃度が上昇していることに着目し、 SO_2 による中性化の進展について検討した。大気中の SO_2 は、大気中の水滴に溶解して硫酸 (H_2SO_4) となり、酸性雨としてコンクリート表面に作用する場合と SO_2 が気体としてコンクリートの空隙中を拡散し、空隙水に溶解して、コンクリートの内部に作用する場合がある。本論文では後者に対してモデル化を行った。

2. コンクリートの空隙構造モデル

SO_2 のコンクリート内の拡散解析を行うためには空隙構造を適切に表現するモデルが必要である。コンクリートの組織構造は、セメントの種類や配合、養生条件などの施工の良否および環境条件により大きく変化する。本モデルでは、既報のモデルと同様に、 SO_2 の拡散経路となる気相の空隙と、拡散経路とならない液相の空隙とを分けて、下村らが提案している細孔容積分布密度関数³⁾を用いてコンクリートの空隙構造をモデル化した。本モデルについては文献¹⁾に詳述されているので本論では省略する。

*1 首都高速道路公団 東東京管理局保全部 (正会員)

*2 首都高速道路公団 保全施設部保全技術課 (正会員)

*3 JIP テクノサイエンス(株) 東京テクノセンタ事業開発部 (正会員)

*4 JIP テクノサイエンス(株) 東京テクノセンタ事業開発部

3. SO₂の拡散モデル

本解析モデルでは、大気中の SO₂ がコンクリート中の連続した空隙を Fick の第 2 法則に従って拡散するものとした。また、拡散方程式に従って拡散した SO₂ は、Henry の法則に従って空隙水に溶解するものとした。

$$\frac{\partial C_{SO_2}}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C_{SO_2}}{\partial x^2} - \Delta[C_s] \quad (1)$$

ここで、

C_{SO_2} : SO₂ 濃度 [mol/l]

t : 時間 [s]

x : コンクリート表面からの距離 [cm]

D' : コンクリート中の拡散係数 [cm²/s]

$[C_s]$: Δt 時間あたりに拡散した SO₂ の溶解量 [mol/(l·s)]

また、次の仮定を設けている。(a) SO₂ はコンクリート中の気相を表面から深さ方向に 1 次元的に拡散するものとし、液相中での物質の移動は考えない、(b) コンクリート中の SO₂ の拡散係数は一定とする。すなわち、水和反応、中性化反応の進展に伴う空隙構造の変化はなく、コンクリート中の水量も一定とする、(c) 大気中の SO₂ の濃度は一定とする。

さらに、下村らが水蒸気の拡散に関して提案している式³⁾を SO₂ に応用し、式(2)でコンクリート中の拡散係数 D' を表した。

表 - 1 拡散係数の算出に用いた値

変数	定 義	[単位]	数 値
W/C	水セメント比	[%]	41
t_d	乾燥開始材令	[d]	28
P_v/P_{v0}	相対湿度	[%]	70
	液体の表面張力	[N/m]	0.0727
M_w	水の分子量	[kg/mol]	0.01802
R	気体定数	[J/(mol·K)]	8.31453
T	絶対温度	[K]	293.0
ρ_L	空隙水の密度	[kg/m ³]	1000.0
D_{SO_2}	空気中での二酸化硫黄の拡散係数	[m ² /s]	0.122×10^{-4} (20)
r_s	最大細孔半径	[m]	3.015×10^{-9}

$$D' = K \cdot V \cdot D \quad (2)$$

ここで、下村の提案式より、

D : SO₂ の空気中での拡散係数

K : コンクリート細孔組織中の狭さや屈曲の影響を表わす材料係数

$$K = \frac{1}{3} \cdot 120 \cdot B^{-0.69} \quad (3)$$

V : SO₂ の拡散に有効な空隙率を表わす材料係数

$$V = V_0 \cdot \exp\left(B \cdot r_s^c\right) \quad (4)$$

B : 細孔容積分布関数の形状を決めるパラメータ

C : 細孔容積分布関数の形状を決めるパラメータ、ここでは 0.5 とした

V_0 : コンクリート単位体積中における総細孔容積 [m³/m³]

r_s : 各相が平衡状態であるときに、気液界面が形成される最大細孔半径 [m]

これらの係数を用い、コンクリートの配合および乾燥開始材令からコンクリート中の拡散係数を求めた。拡散係数の算出に用いた各数値を表 - 1 に示す。

4. 化学平衡モデル

コンクリートの空隙を拡散してきた SO₂ は空隙水に溶解して亜硫酸 (H₂SO₃) が生成され、空隙水の pH が低下すると共に、水和生成物および未反応の鉱物から溶出する酸化カルシウム (CaO) とアルカリ成分 (Na₂O + K₂O) が反応すると仮定した。この時、微小領域のコンクリートの空隙水中では、空隙中 (気相) の SO₂ は、瞬時に反応相 (液相) である空隙水へ溶解し、気相と液相で平衡状態が成立していると考えた。また固相の Ca(OH)₂ および硫酸カルシウム (CaSO₄) についても液相への溶解速度および固相への析出速度は非常に速く、液相と固相で平衡状態が常に成立すると仮定した。コンクリート中の気相 - 液相 - 固相における平衡状態のモデル化の概念を図 - 1 に示す。

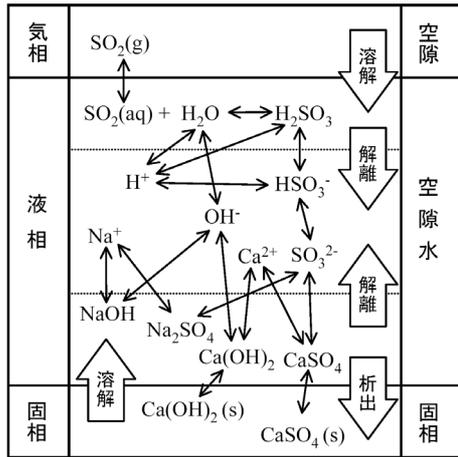
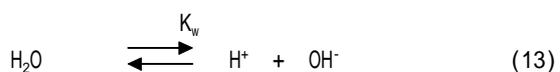
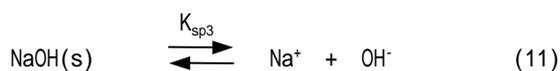
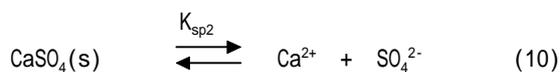
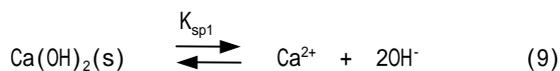
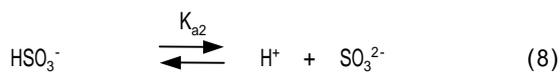
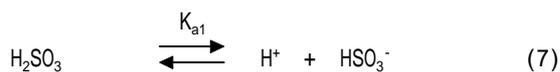
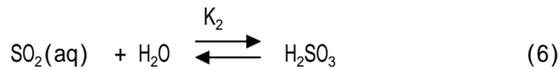
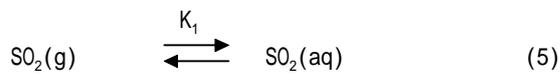


図 - 1 SO₂による化学平衡モデルの概念



これらの化学平衡は式(5)から式(13)に示すようにすべて可逆反応であり、それぞれの成分が相互に平衡状態を保っている。ここで、エーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)の水和によって生成するケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)は溶解度積が小さいので平衡状態式としては無視した。なお、本モデルではカリウムイオン(K⁺)はナトリウムイオン(Na⁺)とアルカリ物質としては同じ挙動をすると仮定した。これらの解離定数、溶解度から計算できる溶解度積などは、

表 - 2 化学平衡モデルで用いる平衡定数

(5)	$K_1 = [\text{SO}_2(\text{aq})] / [\text{pSO}_2] = 1.0 \times 10^{0.210}$
(6)	$K_2 = [\text{H}_2\text{SO}_3] / [\text{SO}_2(\text{aq})] = 1.0$ (仮定)
(7)	$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HSO}_3^-] / [\text{H}_2\text{SO}_3] = 1.0 \times 10^{-1.86}$
(8)	$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}] / [\text{HSO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-7.19}$
(9)	$K_{\text{sp}1} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-5.26}$
(10)	$K_{\text{sp}2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5.00}$
(11)	$K_{\text{sp}3} = [\text{Na}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{2.23}$
(12)	$K_{\text{sp}4} = [\text{Na}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{0.98}$
(13)	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14.00}$

各種便覧等⁴⁾⁻⁶⁾で与えられている。解析に用いた平衡定数を表 - 2 に示す。

文献⁷⁾によると、空隙中へ拡散したSO₂がコンクリートに作用するメカニズムは、(a)水の反応によるH₂SO₃の生成、(b)カルシウムと反応しCaSO₃へ、(c)CaSO₃の酸化によりCaSO₄へ、(d)CaSO₄・2H₂Oの結晶化、という段階により進行するとされている。ここで本論では、CaSO₃の酸化によるCaSO₄の生成過程をSO₃²⁻の酸化によるSO₄²⁻の生成として仮定した。

これは過去の解析結果⁸⁾よりコンクリート空隙中には酸素が十分に供給されるためpHが低下すると亜硫酸イオン(SO₃²⁻)はすべて酸化により硫酸イオン(SO₄²⁻)に変化すると考えられる。なお、式(6)に対する平衡定数K₂は、SO₂(aq)とH₂SO₃が等量であると仮定し1.0とした。

5. 解析手順、解析諸条件

5.1 反応するカルシウム量

中性化反応を起こすコンクリート中の対象物質をセメント中のケイ酸塩化合物(未反応のC₃S、C₂SおよびC-S-H)とCa(OH)₂とし、未反応のアルミネート相(C₃A)、フェライト相(C₄AF)およびそれらを起源とする水和物は中性化反応しないと仮定した。反応するカルシウム量は使用したセメントの化学成分から求めた鉱物組成とコンクリート配合の単位セメント量から計算することができる。仮定したセメントの組成を表 - 3 に示す。この仮定により、反応するカルシウム量は、全カルシウム量の約80%となる。

表 - 3 セメントの鉱物組織

鉱物	組成 (mass%)
エーライト (C ₃ S)	50.0 (%)
ビーライト (C ₂ S)	25.0 (%)
アルミネート相 (C ₃ A)	9.0 (%)
フェライト相 (C ₄ AF)	9.0 (%)

5.2 空隙水中のアルカリイオン量

空隙水中に含まれるアルカリは、そのほとんどがセメントから溶出したものである。本論文では Taylor⁹⁾が提案している空隙水中のアルカリイオン濃度に対する式(14)を用いた。式(14)はある材令時のイオン濃度を表したもので、セメントから放出されるアルカリ量 (m_r) とセメント水和物に固定化 (収着) されるアルカリの割合 (b) を考慮したものである。材令の進展により、水和率が増加するため、セメントから放出されるアルカリ量 (m_r) は増加し、一方アルカリを収着できるセメントの水和物 (C-S-H とモノサルフェート水和物 (AFm)) の割合 (P) もまた増加するため、固定化されるアルカリも増加することを考慮している。なお、空隙水中に存在しないアルカリは、化学平衡には全く関与しないと仮定した。また、表 - 4 にセメント中に含まれるアルカリ成分を、表 - 5 にはアルカリイオン濃度を算出するために用いた値を示す。

$$c = m_r / (A + b \cdot P) \quad (14)$$

ここで、

c : 空隙水中のイオン種濃度 [mol/l]

A : 空隙水の体積 [l/m³]

P : CRP/CRP [-]

b : binding factor [l/m³]

m_r : セメントから放出されるアルカリ (Na⁺, K⁺) 量 [mol/m³]

CRP : C-S-H と AFm に存在するカルシウム量 [mol/m³]

CRP : 完全水和後の CRP 値 [mol/m³]

表 - 4 セメント中のアルカリ成分

鉱物	組成 (mass%)
酸化ナトリウム (Na ₂ O)	0.300
酸化カリウム (K ₂ O)	0.455

表 - 5 アルカリイオン濃度の算出に用いた値

変数	Na ₂ O	K ₂ O
C	0.103	0.141
m_r	13.79	14.90
A	55.65	55.65
B	108.2	69.80
P	0.721	0.721
CRP	1.991	1.991
CRP	2.761	2.761

5.3 解析手順

解析フローを図 - 2 に、解析に用いたメッシュを図 - 3 に示す。解析手法としては、空間方向の積分には有限要素法を、時間方向の積分には 2 段階ラックス・ウエンドロフ法を用いた。解析領域に対し SO₂ がコンクリート表面から X 方向に 1 次元的に拡散するものとし、他の境界からの流入出はないとした。ステップ 1 で中性化反応が始まる前の初期平衡状態を計算し、ステップ 2 では式(6)の SO₂ の拡散計算を行い、ステップ 3 でコンクリート表面の SO₂ 濃度を境界条件として与えた。ステップ 4 では化学平衡が成立するまで収束計算を行った。ステップ 2 からステップ 5 までを時間ループとして、各時刻 t での pH や各イオンの濃度を求めた。

6. 中性化反応解析の結果と考察

SO₂ による中性化解析モデルについて、前述の式を用いて得られた SO₂ の拡散係数、反応するカルシウム量および空隙水中に存在するアルカリイオン濃度を表 - 6 に示す。また、環境条件として、一般公衆が生活している地域の環境

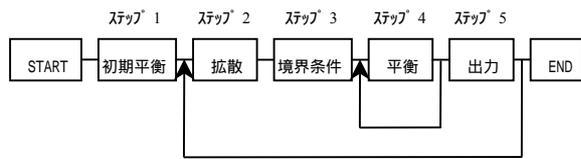


図 - 2 解析フロー

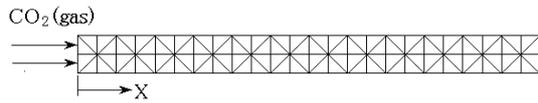


図 - 3 メッシュ形状

表 - 6 SO₂による中性化解析に用いた物性値

定 義	物性値
拡散係数 (m ² /s)	6.00 × 10 ⁻⁹
カルシウム量(mol/m ³)	3.30 × 10 ³
アルカリイオン濃度 (mol/l)	0.487

基準は1時間値が0.1ppm以下であることとされているが、工業専用地域等では環境基準を超えている地域も存在することから、文献⁷⁾を参考に、1.0mg/m³ (0.3576ppm) を与えた。

図 - 4 には解析で得られたコンクリート表面での pH 値、Ca(OH)₂ の残存量と CaSO₄ の生成量を示す。解析初期の pH は約 13.7 であり、その後、SO₂ の溶解に伴い、徐々に pH 値は低下する。また、CaSO₄ への析出と Ca(OH)₂ の溶解が始まる約 8.3 年以降の pH 値は一定 (13.4) となる。既報の結果の CO₂ による中性化と比較して、30 年後でも pH が低下しないのは、CO₂ と比べて濃度が約 1/1000 と少ないため、カルシウム量をすべて反応するまでには至らないためである。

次に SO₂ 濃度を 20 倍の 20.0mg/m³ (7.152ppm) を与えた場合の解析を行った。この濃度は、文献⁷⁾にあるように、ドイツのノルトライン - ヴェストファーレン州の工業地帯を対象に算定された最大濃度 (30 分値) である。図 - 5 にはコンクリート表面での pH 値、Ca(OH)₂ の残存量と

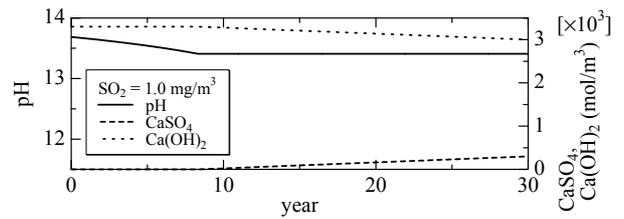


図 - 4 表面での pH, CaSO₄ 生成量の経時変化 (1.0mg/m³)

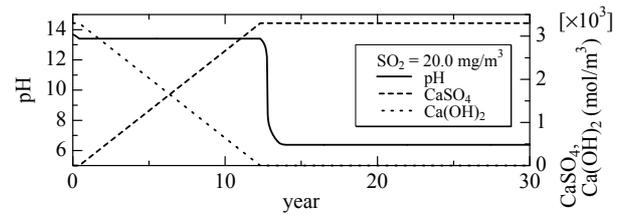


図 - 5 表面での pH, CaSO₄ 生成量の経時変化 (20.0mg/m³)

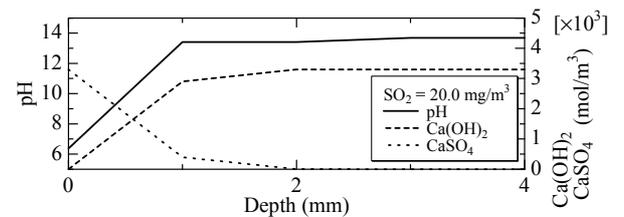


図 - 6 pH, Ca(OH)₂ 残存量, CaSO₄ 生成量 (20.0mg/m³)

CaSO₄ の生成量を示す。SO₂ 濃度が高いため、CaSO₄ の析出は 0.4 年から始まり、すべてのカルシウムが CaSO₄ へ反応した 13.7 年後には、pH は中性に近い二水石膏の水溶液が示す pH 付近 (pH: 6.4) まで低下した。また、図 - 6 には、30 年後におけるコンクリート表面からの深さに対する pH 値、Ca(OH)₂ 残存量、CaSO₄ 生成量を示した。コンクリート表面から数 mm 奥では、CaSO₄ の析出は始まっているものの、多くの Ca(OH)₂ が残存しており pH を大きく低下するまでには至っていない。

本中性化反応モデルによる解析結果から、既報の CO₂ による炭酸化解析結果と比較して影響範囲は狭いものの、コンクリート表面近くにおいて、SO₂ も同様に中性化の進行に影響を与えることが解析的に判明した。これは、文献⁷⁾で言われている知見と一致する。中性化への寄与が比

較的少ない理由のひとつに、SO₂濃度はCO₂と比べて低いことが挙げられる。しかし、SO₂による中性化は、pH値を大きく低下させることから、CO₂による中性化反応に影響することが考えられる。CO₂とSO₂による複合中性化問題や、C-S-Hの分解、石膏の生成による空隙の緻密化、石膏の流出、そして、雨水（酸性雨）による影響については今後の課題としたい。

7. まとめ

本論では、SO₂の浸入による鉄筋コンクリート構造物の中性化現象に関して、空隙水のpHを評価指標とした中性化反応モデルを構築し、その影響について述べた。本モデルでは、CO₂による中性化解析モデルをSO₂の中性化解析モデルに応用した。拡散係数を配合、施工および環境条件を考慮した空隙構造モデルより求め、空隙水中のイオン平衡モデルを構築した。これらのモデルによる解析の結果、SO₂による中性化は、CO₂と比較して範囲は狭いものの、SO₂の濃度が高い20.0mg/m³の場合、表面近くにおいてpHを大きく低下させることが分かった。一方、日本における大気汚染に関わる環境基準に近いSO₂の濃度ではコンクリートの中性化に大きな影響を及ぼすことは少ないことが解析的に明らかにされた。本モデルにより、SO₂などの大気汚染物質による定量的な評価が可能となった。今後は、大気汚染物質とCO₂との複合モデルや、中性化による空隙構造の変化などを考慮し、鋼材の腐食開始時期の予測に対してさらなる解析精度の向上を図る予定である。

謝辞

研究を進めるに際し、太平洋セメント（株）山田一夫氏にご支援をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 植木博, 後藤孝治, 村上正明, 益子直人: 空隙構造と化学平衡を考慮したコンクリートの炭酸化反応モデル, コンクリート工学論文集 第13巻第3号, 2002.9
- 2) N.Mashiko, H.Ueki, M.Murakami and T.Gotou: Simulation Analysis for the Progress of Carbonation Reaction based on Chemical Reaction in Concrete, proceeding of the first fib congress, pp.183-188, 2003.10
- 3) 下村匠: 細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 東京大学学位論文, 1993
- 4) 国立天文台編: 理科年表, 平成13年, 丸善(株), p.97, 2000.11
- 5) 日本化学会編: 改訂四版 化学便覧・基礎編, 丸善(株)
- 6) Allen J.Bard: 溶液内イオン平衡 - 理論と計算 -, 化学同人, 1966, (松田, 小倉共訳)
- 7) Jochen Stark, Bernd Wicht: コンクリートの耐久性, (社)セメント協会, 1998 (大田, 佐伯共訳)
- 8) 下西勝, 川口和広, 植木博: 中性化による鋼材の腐食とコンクリートのひび割れ解析モデル, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.2, 2003
- 9) H.F.W.Taylor: A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, Advances in Cement Research Vol.1, No.1, pp.5-17, 1987.10
- 10) 環境法令研究会編集: 環境六法 (平成13年度), 中央法規出版(株), p897, 2001.2