

## 流れ藻シリーズ② 波消しブロック

### －コンクリートからアルカリ成分が溶出するメカニズムとは！(Ⅰ)－

技術士（衛生工学・建設・環境）・甲種危険物取扱者  
環境計画センター 会長代行 **鍵谷 司**

#### はじめに

沿岸部に設置されたコンクリート製の波消しブロックや防波堤など、膨大なコンクリート構造物が海水と接触している。コンクリートは、酸化カルシウムを主成分とするセメントの硬化物であり、水に溶けると強いアルカリ性を示す。このため、海藻への影響あるいは磯焼けの原因の一つであると懸念されるが、科学的な究明の取り組みはほとんど見当たらない。藻場回復の切り札とも言われるコンクリート製藻礁は、数年後には、繁茂していた海藻が育たない事例も報告されている。何が起っているのでしょうか？ 海に対するコンクリートの影響を検討するにあたっては、その原料であるセメント、硬化および劣化に関する基本的な知識が必要である。

1993（平成5）年7月12日に発生した北海道南西沖地震（奥尻地震）は、大津波を引き起こし、80km離れた日本海南西部の沿岸に位置する故郷の島牧村も甚大な被害を被った。その後、磯と砂浜の美しい浜辺には、膨大にテトラポットが設置され、海岸に沿って高さ5mの防波堤が延々と築堤された。もともと、磯焼けによる海藻や魚介類の減少は、漁師の間では話題になっていたが、この頃から急に進んだように思った。とくに、浅瀬のテトラポットには海藻や貝類がほとんど生育しない不毛な場であることを心配し、40年以上にわたって観察を続けてきた。

ところで、私の専門は、有機化学や放射線化学であり、無機化合物であるコンクリートの知識や化学反応論は詳しくはない。セメントは、石灰岩（炭酸カルシウム）を高温で熱分解して生石灰（酸

化カルシウム）とし、これらと砂、砂利などの骨材と混合して水と反応させてセメント硬化物であるコンクリートになる、という程度の知識である。とくに、空気中や添加水には二酸化炭素が含まれているので、炭酸カルシウムが生成すると考えていた。これが難溶性であるので、たとえ海中に浸漬しても簡単には溶けない。しかも、溶解すると強アルカリ性の水酸化カルシウム（イオン）が生成するので、たとえ微量でもコンクリートの表層およびその周辺の海水はアルカリ性が強くなると推測していた。

コンクリートの劣化については、数多くの報文や論文はあるが、おもに鉄筋の腐食や強度に関する研究が多い。また、劣化に関する各種試験はほとんど純水（pH7）で実施されており、弱アルカリ性で緩衝作用のある海水によるデータは見当たらない。とくに、コンクリートに対する最も大きな影響は、空気中の二酸化炭素が溶解して生成する弱酸性の炭酸であると考えられるが、これを考慮した試験や考察は少ない。果たして、コンクリートが溶けるメカニズムはどのようなものでしょうか！ 経験不足ではあるが、建設部門の技術士でもあるので取り組んでみた！

#### プロローグ〔Ⅰ〕：私と海との関わり

日本海沿岸部南西部の島牧村（図1）に育った。父は大工で、湧くように取れたニシンの卵（数の子）の保存箱を作っていた。漁師も兼ねていたのでイカ付け、昆布やウニ漁の解禁時期になると家族総出で作業を手伝った。自宅前の浜辺までは、わずか100mほどの距離であり、しかも深さが数



図1 観察地点（島牧村）の位置図

十 cm の浅瀬なので、干潮時には数十 m 先の磯の先端まで歩いて行けた。浅瀬の岩盤には底が見えないほどホンダワラが繁茂していた。当時は、素潜りで自由にウニやアワビやツブ貝やひろ貝（ムール貝）を採り、肉屋さんが無いのでカレーライスの具にした。びっくりするほど美味しかった。中学生までの海との関わりである。

ところが、1993（平成5）年7月12日に北海道南西沖を震源とする大地震が発生した。その規模はマグニチュード7.8で、最大震度は5であった。震源から直線距離で80kmのこの村にも5mを超える大津波が押し寄せ、大きな被害が出た。翌年の夏に京都からフェリーで帰郷した。浜辺の作業小屋などはすべて流失し、ごみと砂に埋まり、汀には一面真っ白になったウニの殻が打ち寄せられていた（写真1；他地域での事例）。また、浅瀬の海藻群落も砂に埋もれ、底が見えるほど疎らな状態であった。その後、防災対策として浅瀬には膨大な数のテトラポットが設置され、沿岸部には国道に沿って高さ5mの防波堤が延々と築かれた（写真2、写真3）。

夏の帰郷時には、近所の仲間と海遊びとバーベキュー&ビールが恒例であり、海に落ちる夕日あるいは星空（天の川、北斗七星、人工衛星）を眺めながら楽しんだ。この折に海の様子を教えてもらうのだが、海の仲間達は、いずれも海藻類の貧

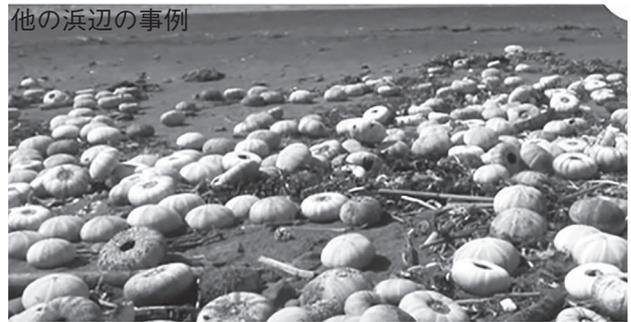


写真1 打ち上げられたエゾバフンウニの死骸の事例



写真2 沿岸部に設置された堤防とテトラポット



写真3 浅瀬に設置されたテトラポット

弱化や魚介類の減少を気にしていた。意外にも海に設置されるコンクリート構造物の影響を心配していることを知った。

これが私と海の間であり、現地での調査や研究あるいは実験を行っていないので、素人に過ぎないことは心得ている。が、ある時、赤潮発生が社会問題になった。赤いので鉄分が関係していると推測し、テトラポット付近の事例が少ないことからアルカリの影響を疑った。環境部門の技

術士として汚水中の重金属類の除去方法にアルカリ凝集沈殿法があることを知っていた。つまり、海藻の主要な栄養分以外に微量元素の鉄分がアルカリ化により除去されるとの仮説にたどり着いた。なお、海水には、多くの物質が溶存しており、分析自体が非常に難しいうえに、溶存鉄分は微量であり、簡単ではない。最近では、溶解鉄供給による藻場回復の大きな効果が報告されており、磯焼け対策の切り札と期待されている。一方、必ずしも効果が確認できない事例もあり、その評価が確定していないのが現状である。

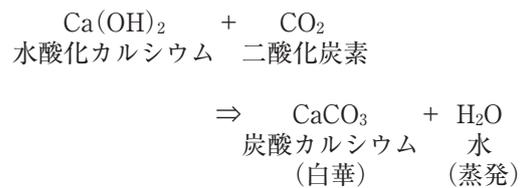
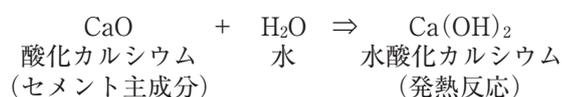
**プロローグ [Ⅱ]：コンクリートが海水に溶け難い理由は！**

**〈従来の知見；鍵谷個人〉**

従来の考えでは、コンクリートは、セメント、骨材、水を混練して放置（養生）して固化した材料であるとのイメージである。当然、セメントは、主体が生石灰（酸化カルシウム）であり、これに水を加えるので、消石灰（水酸化カルシウム）が生成するので、これと水に溶けている二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムが生成するメカニズムが思い浮かぶ。つまり、コンクリートが容易には海水に溶けないのは、サンゴ礁や貝などと同様に炭酸カルシウムが主成分であり、ほとんど溶解しないと信じていた。原料にセメントを使うので、表層はアルカリ性を示すとの発想であった。

つまり、下記の化学反応により炭酸カルシウムが生成すること、およびコンクリートはアルカリ材であり、弱アルカリ性の海水には溶け難いとの考えである。なお、この反応は、水の介在なしでは起こらないことに留意する必要がある。また、条件次第で炭酸カルシウムがわずかながら水に溶けて水酸化カルシウムになるので、コンクリート表層は強いアルカリ性になり、その周辺海水もよりアルカリ性になると推測していた。

以下に炭酸カルシウムの生成メカニズムを示す。



**〈コンクリートの主成分であるセメントとその硬化<sup>1)</sup>〉**

セメントは、石灰岩（炭酸カルシウムが主成分）、けい砂（石英が主成分）、粘土（アルミニウムおよびケイ素の酸化物）と鉄を含んだ酸化物を混合して1,000℃以上で焼成し、急冷してカルシウム・シリケート鉱物を多く含むクリンカーを製造し、これに少量の石膏（硫酸カルシウム）を加えて微粉碎するとポルトランドセメントとなる。クリンカーの組成により硬化（水和反応）速度が大きく異なる。コンクリートは、セメント・水・砂（細骨材）・砂利（粗骨材）などの骨材を混合し、水と混練して固化した材料である。

セメントと水は、砂や砂利などの骨材を結び付ける結合材であり、コンクリートの骨格を作るのが骨材（細骨材・粗骨材）である。その割合は、セメント7～20%・水7～20%・細骨材20～35%・粗骨材5～50%と言われている。使用目的により強度や重量などが異なるので、割合の範囲は広い。図2を参照してください。なお、無筋コンクリートでは、一般的に水セメント比を60%以下とし、鉄筋の場合は55%以下とする目安がある。

このようにセメントの主成分は、生石灰（CaO）であり、白色の単一材料であるが、コンクリートはいくつかの化合物からなる複合材料である。水と混練するとセメント粒子と水が接触してすぐに



(注)割合は質量比で、おおよその目安。  
材料としては上記のほかに混和材料、空気が混入される。

図2 セメントの使われ方<sup>1)</sup>

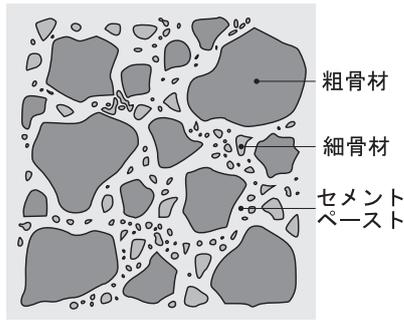


図3 コンクリートの構造<sup>1)</sup>

水和反応が始まる。時間の経過とともに水和物が生成して複雑に絡み凝結、硬化が起こる（図3）。

#### 〈コンクリートの組成と劣化<sup>2)3)4)</sup>〉

コンクリートの主成分は酸化カルシウムの複合塩であるが、おもな組成は下記の①～④の4種類である。ここには、炭酸カルシウムの含有は記載されていない。コンクリート製造時には、酸化カルシウムと水が反応して水酸化カルシウムが生成し、これと空気中あるいは水や海水に溶けた二酸化炭素がカルシウムと反応し、炭酸カルシウムが生成するはずである。コンクリートの組成に含まれていない理由は、添加した水に含まれる二酸化炭素量がごく微量であること、および生成しても表層のみであり、含有量としてはカウントできないためと推測される（報文は見当たらない）。

通常、組成割合は次のような事例がある。

- ①水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) が最も多い（割合：25%）
- ②珪酸カルシウム水和物 ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
- ③アルミン酸カルシウム水和物 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )
- ④その他：カルシウムサルホアルミネート水和物、鉄アルミン酸四カルシウム ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ （セリット））、二水石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  など)

このように①水酸化カルシウム以外は、酸化カルシウムの複合塩であり、単品でないため溶解度はわからない。しかし、いずれも酸化カルシウムの複合塩でアルカリ材であるので、弱アルカリ性の海水には溶け難い。しかし、二酸化炭素が溶けて生成した海水中の炭酸には溶け易いと考えられ

る。また、このような水和物は、結晶水を持ち、分子量が大きいため膨張する。とくに、水和物の一種であるエトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) は、セメントに含まれるアルミネートと硫酸塩が反応して生成するが、材料を練り合わせる最初の水和反応でも生成する。この生成物は大量の結晶水 ( $32\text{H}_2\text{O}$ ) を有し、膨張力が大きいので、ひびなどの空隙を詰めて割れを防止するうえで有効である。

しかしながら、コンクリートの製造・打設後、海水等の作用で、数ヶ月から数年後にコンクリートの内部で新たに結晶水を有する水和物の一つのエトリンガイトが生成すると膨張力により逆にひび割れが発生（遅延生成エトリンガイト）してコンクリートの劣化を促進する。たとえ細孔であっても毛細管現象により内部へ水が浸透するとさまざまな化学反応が起こる。化学反応は、分子同士の衝突で起こるので、分子が動かない固体同士ではほとんど起きない。水に溶けてイオン化して初めて反応すると考えられる。

ところで、コンクリート表面は、水が付着あるいは濡れるので気体の二酸化炭素が溶けて弱酸性の炭酸が生成し、アルカリ材の水和物とは表面で反応が起こる。一方、コンクリートは、完全な止水性ではないのでわずかながら水が内部に浸透する。これらの水には大気中の二酸化炭素が溶解した弱酸性の炭酸が含まれているので、内部においても化学反応が起こる。

コンクリート内部には、強アルカリ性の水酸化カルシウム成分が固体で存在することが分かっており、これが水分に溶けると強いアルカリ性の水溶液が生じる。弱酸性の炭酸と反応すると中和されてpHが低下（pH10～11）するので、中性に近づく「中性化」が起こる。この中性化は、鉄筋の腐食に大きな影響が及ぼすので多くの報文がある。また、強いアルカリの水溶液は、コンクリートの骨材と化学反応（アルカリ骨材反応）を起こす。新たにエトリンガイトなどの水和物が生成すると、膨張によりひび割れが起り、劣化を促進する。

このように、コンクリートの劣化には、空気中

の二酸化炭素の水への溶解によって生成する弱酸性の炭酸が大きく関わっている。大気中の二酸化炭素濃度の上昇は、地球温暖化を促進するのみならず、海水中に溶存して酸性化が進むことになるので、地球環境にはかり知れない影響を及ぼすものと懸念される。

### プロローグ〔Ⅲ〕：コンクリートが溶けるメカニズムとは！

40年以上にわたってコンクリート構造物であるテトラポットを観察してきたが、設置後の経過時間が長いほど原料として混合した砂や小石等の骨材が露出する。当初、真っ白な表面は、しだいに粗くなり、混合した砂や小石などの露出を確認できる。セメント成分がゆっくり溶解・流出して内容物が露出したと考えられる。定性的な観察であり、正確な設置場所や経過年数は明らかでないが、たぶん、波打ち際に25年程度はさらされていた。

海水に頻繁に曝されるコンクリート表面と細孔から浸透する海水による内部劣化が想定されるの

で、以下に表層と内部を区分して微視的に「化学的浸食による劣化」について考えてみた。

#### ①コンクリート表層の海水による浸食！

これまでの観察記録によると、当初、コンクリート表面は、セメントの真っ白な状況（写真4）であったが、表層部のセメント硬化体は、海水に曝されて微量に溶解し、混合していた砂や砂利などが露出し（写真5）、さらに年月が経過すると浸食が進行し、小さな骨材が剥離して大きな骨材が露出（写真6）したと推測される。露出した内部にムラが認められてないので、風雨や波による表層の物理的な削り取りによるとは見分できない。なお、セメント硬化体表面の浸食に関する実験結果を写真7および写真8に示したように、非常によく類似している<sup>5)</sup>。

これらの事実は、コンクリートの浸食は、表層部から徐々に内部へ向かって進行し、表層部のセメント硬化体である水和物が溶解し、内部の骨材が露出したことを示す。さらに、浸食が進行する



写真4 浜辺に設置された新テトラ



写真5 しだいに砂や砂利が露出

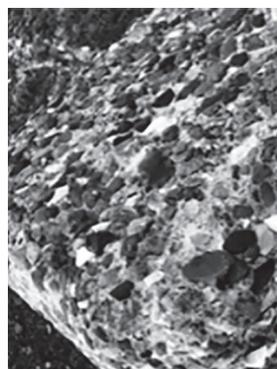


写真6 砂利や小石が露出



写真7 セメント硬化体の浸食前の様子<sup>5)</sup>

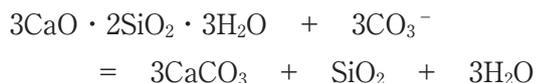


写真8 浸食後の表面の様子<sup>5)</sup>

と骨材を結びつける結合剤（水和物）が溶解し、骨材を保持できず剥落し、やせ細ることを示唆する。しかし、水和物の海水に対する溶解度については、まったく探索できなかった。

水和硬化体は、その化学組成からアルカリ塩類と考えられるので、純水（pH7）に対する溶解度はかなり低く、とくに弱アルカリ性の海水には非常に溶解しにくいと考えられる。しかしながら、空気中の二酸化炭素が海水に溶存して生成する弱酸性の炭酸には溶けることは化学的に充分にありうる。実験結果は見当らないが、次のような反応式が紹介されている<sup>2)</sup>。

つまり、水和物も二酸化炭素によって炭酸化し、炭酸カルシウムと水和シリカに分解する。代表的な珪酸カルシウム水和物（ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）について炭酸化反応を以下に示す<sup>3)</sup>。



このように空気中の二酸化炭素が溶存した水分（湿度、雨、海水等）がコンクリート表面のセメント硬化体である水和物と反応し、炭酸カルシウムが生成することが理論的に明らかにされている。しかし、実験的には検証されていない。また、溶解性を調べる方法に溶出試験がある。これは、試料を純水に浸漬して溶解した濃度（飽和濃度）を測定する方法である。測定は空気中で行うが、二酸化炭素の影響は考慮されていない。また、試料はコンクリート試料を破碎（粒径：0.5～5.0mm）して行うので、仮に炭酸カルシウムが表層に生成したり、生成量が微量な場合には、溶出試験では検出できないと考えられる。

なお、pH試験紙をコンクリート表面に貼り付けて測定する場合、測定精度が1～14であり、わずか1の差は水素イオン濃度では10倍の差があること、および濡れた表面の水分も空気中の二酸化炭素を吸収することなど、測定精度に変動要因があり、確認は難しいと考えられる。より高度な分析方法による測定が必要である。

## ②コンクリート内部におけるアルカリによる浸食<sup>5)</sup>

コンクリートはそれ自体が強アルカリ性であるため、アルカリに対する抵抗力は高いが、非常に高濃度のアルカリ剤などには浸食される。コンクリート内部には、アルカリ性の高い水酸化カルシウムが固体の状態で存在する。硫酸塩が存在すると、この水酸化カルシウムと反応して二水石膏を生成し、これとアルミ酸三カルシウムと反応してエトリングaitが生成する。

この水和物は、多くの結晶水をもつので膨張し、コンクリート製造後数ヶ月～数年でひび割れを発生させる。膨張は、しだいに内部へと進行し、劣化を引き起こすと言われている。この現象は、空気中で起こると白華現象であり、中性化とも呼ばれる。このような化学的反応に伴うひび割れが進行すると、毛細管現象によりコンクリート内部にまで海水が浸透し、内部からも劣化が進行し、剥離や剥落が生じ、形状が崩れてしまう。

以上のように、海水との接触によりコンクリート表面のセメント硬化体の水和物はわずかながら溶解して骨材が露出するようになる。また、遅れて生成するエトリングaitによりひび割れが生じると毛細管現象により炭酸を含んだ海水がコンクリート内部へ浸透し、高アルカリの水酸化カルシウムと反応してエトリングaitが生成する。ひび割れから炭酸を含む海水が内部に浸透し、内部から劣化が進行するメカニズムがあると考えられる。

### 〔付記：海水中のコンクリートの劣化！〕

海水中および地表（空気中）におけるコンクリートの耐久性（寿命）について推察した。

①海水は、弱アルカリ性で緩衝作用を有するので、二酸化炭素が溶解してもpHは大きく変化しない。アルカリ性の海水には、アルカリ材のコンクリートは非常に溶解しにくい。一方、地表では、雨水や河川水等に二酸化炭素が溶解すると酸性になるので溶解しやすい。

②コンクリートの温度による収縮率はごく微量と言われている。海水の温度変化は小さく、地表では大きい。このため、海水中では、ひび割れ

などの劣化は小さいと考えられる。

つまり、海水中のコンクリート藻礁の劣化は遅いので耐久性が大きいことを示唆する。このことは、表面を防水することにより長寿命化を実現できそうである。例えば、藻場回復の切り札と期待されている「リーフボール」は、コンクリート藻礁表面に鉄化合物を吹き付けて溶解性鉄の供給を図っているが、同時にコンクリートと海水の接触が断たれるので、寿命が著しく長くなると推測できる。

### おわりに

今回は、磯焼けに関する私の考え方のベースとなった経験を紹介し、海辺で育った中で感じた様々な状況を思い出しつつ、科学的な説明を試みた。とくに、セメントはアルカリ性であることは間違いないが、溶解し難いと思っていた炭酸カルシウムが、コンクリートの組成に記述されていなかったことは、かなり驚きであった。セメント水和物である硬化体のコンクリートの組成は、水酸化カルシウム以外は酸化カルシウムの複合塩であり、その溶解度が明らかでないので、溶解に伴う劣化の考察が推論になった。今回は、コンクリート骨材の露出現象を根拠に、表面と内部における劣化のメカニズムが異なることに注目した。

海水に対する溶解の程度が明確でないので、コンクリート表面の骨材が露出する状況証拠に基づいて水和物硬化体の溶出の根拠とした。また、コンクリート製造後に遅れて生成する水和物のエト

リンガイトは、結晶性で、かつ膨張力が大きいので、ひび割れを引き起こす。この細孔からコンクリートの内部へ海水が浸透し、弱酸性の炭酸が内部で強いアルカリ性の水酸化カルシウムとの化学反応により炭酸カルシウムあるいは新たな水和物の生成（中性化）に注目し、コンクリートの劣化が表層の水和物の溶解と内部におけるアルカリ骨材反応により劣化が進行することを、独自の視点から推察した。

海水中のコンクリートの影響について検討するには、コンクリートの化学的な特徴を把握する必要があるので、今回は、海中のコンクリートの中性化あるいは白華現象が起こった場合の海水への影響について検討したい。

なお、海水に対する基礎データがほとんどなく、下記の試験が重要であることを記載しておく。

①炭酸カルシウムの海水浸漬時の溶解度；通常は、純水に対する溶解度でpH7で実施する。

・海水に対する溶解度；水温、pHと溶解度

②海藻胞子の付着に関するpHの影響

・表面の状態のほかにpHの影響に関するデータはまったく見つからない。

海藻は、胞子が付着・固着しなければ生育しない。付着しても平滑であれば剥がれるので、固着できない、あるいは、鉄分不足で光合成が阻害されるので生育できない。なお、根は単に本体を固定するだけであり、栄養は根から吸収しない。固着する基盤の化学特性、とくにpHの影響に関するデータは見当たらなかった。

### 〈引用・参考資料〉

- 1) コンクリートの構造；一般社団法人セメント協会資料より
- 2) 小林一輔；招待論文 コンクリートの炭酸化に関する研究、土木学会論文集、No.433/V-15、pp.1-14 (1991.8)
- 3) 小林一輔；コンクリートに対する二酸化炭素の作用、生産研究、42巻9号、pp.525-534 (1990.9)
- 4) 下坂健一；セメント・コンクリートの化学① 安全・安心を支えるセメント化学、化学と教育、69巻2号、pp.62-65 (2021年)
- 5) コンクリートの化学的浸食について；AIZAWA 公式サイト
- 6) 小林一輔・宇野祐一；コンクリートの炭酸化メカニズム、生産研究、41巻8号、pp.677-680 (1989.8)
- 7) 鶴田邦弘；炭酸カルシウム系水垢の生成に伴う溶解析出挙動の考察、化学工学会SCE・Net (R-87)、pp.1-12 (2022.10.31)