海水作用を受けるコンクリートの局所的劣化に対する一考察

与那嶺一秀^{*1} 山路徹^{*1} 川端雄一郎^{*1}

^{*1} 国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所
構造研究領域(〒239-0826 神奈川県横須賀市長瀬 3-1-1)

要旨：長期間にわたり海水作用を受けたコンクリートの表層には、局所的な膨張を伴うひび割れや脆弱化が生じる場合がある(以降海水劣化)。本検討では、海水劣化の原因を推定するため、暴露試験場において海水劣化の進行した試験体および暴露環境における共通要素を整理し、海水劣化が進行する条件について推定を行った。また、それらを基に海水劣化の発生要因を把握するため、熱力学的相平衡計算により水和物の組成変化を推定し、またそれによる体積変化を比較した。その結果、気温や日射に起因する温度変化や乾湿による空隙水の濃縮に伴うエトリンガイトの溶解・析出の繰返しが海水劣化の原因として作用した可能性があることを考察した。

キーワード：海水、暴露試験、日射、乾湿、エトリンガイト

1. はじめに

海洋に位置する構造物のコンクリート表層は、海水による作用を強く受ける。海水には多くのイオンが含まれており、これらがコンクリートの水和物の組成を変化させる。構造物の一層の長寿命化が求められる昨今において、海水作用を受けるコンクリートの耐久性の解明の必要性は重要である。

コンクリートの耐海水性に対する研究は古くからなされているが、近年では例えば Weerdt らが報告している¹⁾。Weerdt らは、ノルウェーの Trondheim Fjord において実海洋環境に長期間暴露した試験体への分析・解析を行い、コンクリート表層 0~2mm において水酸化カルシウムの溶脱や、エトリンガイト($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)やソーマサイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)が生成することを示している¹⁾。わが国における耐海水性の検討として、例えば山路らは、コンクリート表層の脆弱化した深さと、各種元素(Mg、Si、S、Ca)の濃度分布の関係について調査を行い、脆弱化した深さと Mg 濃度分布とは良好な相関性があることを報告している²⁾。

ところで、海水が作用することによるコンクリートの劣化には、上述のようなコンクリート表層の脆弱化等とは異なり、Photo. 1 に見られるようなコンクリート表層で局所的な異常膨張を伴った脆弱化やひび割れが発生する事例がある。本研究では、このようなコンクリート表層の膨張劣化を海水劣化と定義する。海水劣化に関する研究はこれまでほとんどなされておらず、その機構や劣化条件についても解明されていない。また現場レベルでも、現状としてどの程度海水劣化が発生しているかについては必ずしも明確ではない。

Photo. 1 Steps deteriorated by seawater action (tidal zone – splash zone)

そこで本研究では、まず異なる海洋環境の条件のコンクリートを調査し、海水劣化が発生・進行する条件を整理した。具体的には、環境条件が一定に制御された港湾空港技術研究所の暴露試験場に長期間設置された試験体を調査対象とした。次に、海水劣化が発生する環境条件を簡易的に模擬した条件で熱力学的相平衡計算を行い、計算結果から水和物の相組成の変化について比較した。これらの結果を基に海水劣化の機構について推定した。

2. 海水劣化が発生・進行する条件の整理

本章では、港湾空港技術研究所の暴露試験場のコンクリート試験体を調査し、それぞれの環境(大気中・飛沫帯・干満帯・海中部)に暴露されている試験体のうち、海水劣化が発生した試験体における共通要素を整理した。

2.1 海水劣化の発生する環境条件の整理

海水劣化は飛沫帯を模擬した試験場に設置した試験体

においてのみ認められた。この試験場は、海水を試験体へ約 3 時間散水し、約 9 時間乾燥させるサイクルを繰り返すことで飛沫帯を模擬する。散水時間は 9～12 時、21～24 時である。ただし、2014 年 5 月～2015 年 9 月は散水が停止していたため、その期間中の暴露環境は海上大気中であった。

海水劣化が認められたのは上記試験場に暴露された試験体のうちの一部のみであり、大半には海水劣化の兆候は認められなかった。劣化部は試験体の上部に集中しており、下部には認められないといった局所的な傾向がみられた。なお、今回海水劣化の認められた試験体は、散水停止以前から海水劣化が確認されていたものであり、散水停止期間中に海水劣化が発生・進行したものではない。また、屋外での暴露のため、試験体の上部は日射の影響を強く受ける。

各暴露環境を日射・乾湿・海水供給の観点から一般化して Table 1 に整理した。日中は気温だけでなく、日

射によってコンクリート表層の温度は 60℃以上まで上昇する場合がある^{例え 3)}。また、散水時には海水(15～27℃)⁴⁾との接触等を通して急激に温度低下が生じる。このような散水・日射・相対湿度によりコンクリート表面には乾湿が生じ、コンクリート中へのイオンの浸透量に影響を与えと考えられる。浸透したイオンは水和物の相組成を変化させ、海水劣化の程度に影響をもたらす。

2.2 使用材料および配合の海水劣化に対する影響

海水劣化の進行が特に顕著であった試験体 A～D を調査対象とした。Photo. 2 に試験体 A～D の劣化状況を、Table 2 に使用材料および配合を示す。Table 2 において記した暴露期間は 2.1 節における散水停止期間を除いたものである。Photo. 2 において、試験体 A、B は図中にセメント種類と W/C を記載している。試験体 A は高炉セメント B 種(BB)を使用し、W/C は 35.5%および 56.8%である。このうち、後者においてのみ、試験体上面の隅角部に海水劣化によると思われる欠損が認められた。

試験体 B は普通ポルトランドセメント(N)または高炉セメント B 種(BB)を使用し、W/C は 50%および 55%である。いずれのセメント種類であっても海水劣化は発生していたが、劣化の程度は普通ポルトランドセメントで顕著であった。また、W/C の違いによる劣化の程度への影響について高炉セメント B 種にて比較した場合、55%の方が顕著であった。

試験体 C は早強セメントを使用し、W/C は 52.5%である。試験体上面の隅角部に海水劣化によると思われる

Table 1 Relationship between exposure environment and deterioration by seawater action

environment	solar radiation	dry and wet	seawater supply	deterioration
marine atmosphere	strong	no	almost none	no
splash zone	strong	exist	much	in some
tidal zone	weak	exist	much	no
submerged zone	weak	no	much	no

Photo. 2 Deterioration on the top of specimens

る欠損が認められた。

試験体 D はセメントに高炉セメント B 種、細骨材にスラグ骨材、粗骨材に硬質砂岩が使用されている。スラグ細骨材の種類は高炉スラグ、銅スラグ、フェロニッケルスラグ、電気炉酸化スラグがあり、それぞれ 100 % または 80 % と山砂 20 % にて使用した。W/C は 65 % である。試験体上面の隅角部に海水劣化によると思われるひび割れや欠損として顕著に現れていたが、同じスラグ細骨材を用いた配合であっても、海水劣化の程度に差が生じていることが確認された。

これらのことから、程度の差はあるものの、海水劣化はコンクリートの使用材料にかかわらず発生していると考えられた。また、コンクリートの W/C が高い場合に海水劣化が発生しやすいことが確認された。

2.3 劣化状況の観察

Photo. 3 は高炉スラグ細骨材を大量混合(スラグ骨材 80 %、山砂 20 % の混合)した試験体 D の断面写真である。劣化は試験体の上面と側面がなす隅角部付近にひび割れとして認められた。ひび割れは、上面においては円周に沿って生じており、上面から側面へ斜め方向に貫通

する特徴が見られた。このひび割れの形態は、程度の違いはあるものの、他の試験体 A、B、C についても同様であった。隅角部に劣化が集中する原因としては、隅角部は海水中からのイオン浸透量が他の部位と比較して多く、また日射と散水による温度変化や乾湿の影響を受けやすい箇所であることが考えられる。

Fig. 1 は、Photo. 3 の試験体における劣化箇所から作製した研磨薄片(厚さ 15 μ m)の反射電子像(BEI)である。ひび割れはセメントペーストと高炉スラグ細骨材との界面に沿って生じており、そのひび割れをエトリンサイト(Ett)やブルーサイト(Br)が充填していることを EDS で確認した。Ett や Br の生成は海水由来の SO_4^{2-} や Mg^{2+} が関与したと思われる。なお、アルカリシリカ反応など、骨材に起因する膨張ひび割れは認められなかった。

3. 熱力学的相平衡計算による海水劣化機構の推定

前章の結果から、主に飛沫帯で海水劣化が生じやすいこと、使用材料に関係なく生じること、W/C が高いほど生じやすいことがわかった。

先述の通り、飛沫帯では 20~60 $^{\circ}\text{C}$ 近い温度履歴を受

Table 2 Mixture proportions of concrete

		A		B			C	D
cement type		BB		N	BB		H	BB
exposure duration		2005/8~2013/2		1999~2016/8			2005/4~2017/2	2009~2017/2
fine aggregate		mountain sand		land sand			no informations	mountain sand
coarse aggregate		crushed stone		crushed stone			no informations	crushed stone
W/C (%)		35.5	56.8	55	50	55	52.5	65
W (kg/m³)		154	150	154	148	148	168	180
C (kg/m³)		434	264	280	296	269	320	277
S (kg/m³)	Sand	663	851	793	790	800	619	0~228
	Slag	0	0	0	0	0	0	707~1248
G (kg/m³)		1087	1054	1096	1092	1106	1029	942~961

Photo. 3 Cross section of specimen D
blast furnace slag fine aggregate : 80 %
crushed sand & mountain sand : 20 %
arrows : cracking

Fig. 1 BEI of specimen D
blast furnace slag fine aggregate : 80 %
crushed sand & mountain sand : 20 %
arrows : cracking

Table 3 Chemical compositions of cement for analysis (mass%)

	N	H	BB
SiO ₂	21.2	20.3	25.9
Al ₂ O ₃	5.17	5.10	9.10
CaO	64.5	64.6	55.9
CaCO ₃	5.00	5.00	3.00
MgO	1.47	1.27	3.15
SO ₃	2.02	3.10	2.01
S	0	0	0.254
Na ₂ O	0.284	0.259	0.280
K ₂ O	0.421	0.388	0.373

け、かつ乾湿の影響を受ける。乾湿は空隙水を濃縮させる効果も有する。これらの海水劣化に対する影響を検討するため、本研究では熱力学的相平衡計算により簡易的に飛沫帯をはじめとする各暴露環境を模擬した。熱力学的相平衡計算で得られた水和物の相組成から、その組成変化に伴う体積膨張の可能性を推定するとともに、海水劣化が発生・進行する原因について考察した。

3.1 熱力学的相平衡計算

熱力学的相平衡計算による解析には、GEMS(the Gibbs free energy minimization program)⁵⁾を用いた。GEMSは、固相および液相の平衡状態を想定し、Gibbsエネルギーが最小となるように計算するものである。データベースは、GEMS-PSIに実装されているデータベース^{6, 7)}に加え、セメント鉱物等に関するデータベース^{例えば 8-12)}を用いた。

3.2 解析における条件設定

(1) セメント種類および配合の設定

解析に用いるセメントの種類は、今回海水劣化が認められた普通ポルトランドセメント(N)、早強セメント(H)、高炉セメント(BB)の3種類とした。W/Cは50%とし、練混ぜ水は純水とした。

解析に使用した各セメント種類の成分をTable 3に示す。Nの組成は文献¹³⁾を参考とし、不純物として石灰石(CaCO₃)量が全体の5%となるように計算した。Hの組成については当研究所の保有するデータを使用し、不純物として石灰石量が全体の5%となるように計算した。BBの組成は上述のNの組成と、文献¹⁴⁾の高炉スラグ微粉末の組成にSO₃量が2%となるよう無水石膏(CaSO₄)を加えたものにより計算した。なお置換率は40%とした。反応率は一律70%とした。

なお、本計算では主に主要な水和生成物の相組成変化に着目するため、Fe₂O₃、TiO₂、P₂O₅、MnOを除いて計算した^{1, 15)}。

(2) 海水成分および海水量の設定

コンクリートが海水に長期間接触する場合、各種イオンは濃度の高い方から低い方へと移動し、水和物の組成変化を生じさせる。この組成変化による体積変化を再現

Table 4 Concentration of the main ions in seawater of Kurihama Bay

ion	mg/L	ion	mg/L
Ca ²⁺	380	SO ₄ ²⁻	2800
Mg ²⁺	1200	Cl ⁻	18000
Na ⁺	8200	HCO ₃ ⁻	120
K ⁺	540		

Table 5 Assumption on environmental conditions

	temperature	concentration of sea water
marine atmosphere	20 °C ⇔ 60 °C	original condition
splash zone	20 °C ⇔ 60 °C	original ⇔ 4 times
tidal zone	20 °C	original
submerged zone	20 °C	original

するため、Weerdt ら¹⁾や Loser ら¹⁶⁾の用いた手法に倣い、セメント 100g および純水 50g に対し、海水を 1~10000mL まで加えた解析を行った。海水成分は、暴露試験との整合の観点から、暴露試験場において使用されている久里浜湾の海水の成分を用いた。海水成分をTable 4に示す。イオン濃度は標準的な海水の組成に近い値である¹⁷⁾。

(3) 温度および濃度の設定

日射および散水を受ける場合、コンクリート表層の温度は著しく変化するが、その温度差が最も大きいのは夏季である。そこで海水温を20°Cと仮定し、コンクリート表層の到達する最低温度を20°Cと設定した。また、日射によりコンクリート表層の到達する最高温度を60°C³⁾と設定した。60°Cでは、コンクリート表層の空隙水の水分が蒸発し、空隙水が濃縮する。そこで本計算ではそのような状況を想定し、試行的に海水の濃度を4倍としたケースも計算した。

Table 5は各暴露環境の情報を計算で再現するためにまとめたものである。大気中は日射による温度変化はあるものの、海水が直接供給されないため、濃度変化は考慮しなくてよいと考えた。飛沫帯は日射と散水による温度変化と空隙水の濃縮を考慮した。干満帯は日射の影響が飛沫帯に比べて弱く、コンクリートの温度は海水温に依存すると考えた。したがって、温度変化はほとんどないと考え、解析では海中部と同様、20°Cのみを考慮した。

(4) プログラム上の設定

本計算ではコンクリートの温度を20°Cおよび60°Cと設定した。したがって、コンクリートで15°C以上では不安定となるとされるソーマサイトは生成しない設定とした。また、石英についても生成しない設定とした。

3.3 計算結果

Fig. 2~4にN、H、BBそれぞれに海水を1~10000mLまで加えた場合の相組成の計算結果を示す。

Fig. 2 Phase composition change of N

Fig. 3 Phase composition change of H

Fig. 4 Phase composition change of BB

温度は 20℃ および 60℃、海水のイオン濃度は 1 倍と 4 倍の設定である。海水量 3000mL まで、主にエトリンガイトの生成によって体積が増加した。また、温度および海水のイオン濃度を上昇させることによって、エトリンガイトによる体積増加のピークが現れる海水量は減少した。N と H の水和物はほぼ同じ構成となったのに対し、BB はそれらと大きく異なる構成となった。これは、セメント組成の CaO 量、Al₂O₃ 量、MgO 量の違いによるところが大きい。

以下では、各暴露環境における体積変化の計算結果について記述する。

(1) 大気中

大気中における海水供給は風による飛来のみと想定されるため、海水の供給量は他の環境に比べて極端に少ない。そこで、計算では海水の濃度変化を考慮せず、日射による温度変化のみを想定し、比較対象を 20℃・濃度 1 倍・海水 1～10mL と 60℃・濃度 1 倍・海水 1～

10mL とした。本研究では 60℃・濃度 1 倍に関して図示していないが、海水 1～10mL における相組成および体積は、20℃・濃度 1 倍とほぼ同等の計算結果であった。したがって、同じ海水量における相組成および体積の変化は生じなかった。

(2) 飛沫帯

飛沫帯は日射・散水による温度変化および乾湿による空隙水のイオン濃度の変化が生じることを想定した。各セメント種において、20℃・濃度 1 倍、20℃・濃度 4 倍、60℃・濃度 4 倍での体積変化を、エトリンガイトの溶解・析出の影響が大きい 1000mL までにおいて比較した。各海水量での最小体積で最大体積を除くと、N は海水量 800mL で 1.17 倍、H は 700mL で 1.15 倍、BB は 1000mL で 1.19 倍がそれぞれの最大値となった。

(3) 干満帯・海中部

海中部でのコンクリートの温度は海水温に依存し、乾湿もないため空隙水の濃度は基本的に変化しない。した

がって、ここでは 20℃・濃度 1 倍を想定して考察する。

温度変化の小さい干満帯では、空隙水の濃縮による空隙水中のイオン濃度速度も緩慢となる。したがって、干満帯の環境は海中部と同じく 20℃・濃度 1 倍を想定して考察すると、これらの条件では温度変化・濃度変化が生じない。したがって、同じ海水量における相組成および体積の変化は生じない結果となった。

3.4 考察

本計算結果は飛沫帯においてのみ、主にエトリンガイトの析出・溶解の繰り返しによる体積変化が生じる可能性を示唆した。この体積変化は一般的な硫酸塩劣化であるエトリンガイトの長期的析出とは異なる。最小体積で最大体積を除すと、1.15～1.19 程度であった。その原因として、日射や海水の散水によるコンクリート表層の温度変化および乾湿による空隙水の濃縮が考えられた。一方、海水の供給量が少ない大気中や、温度変化の小さい干満帯や海中部では、エトリンガイトの溶解・析出が生じず、体積変化は生じなかった。本計算結果は、前章で飛沫帯にのみ海水劣化が発生した試験体が認められた点と合致する。ただし、実海洋環境においては、強い日射を受ける H.W.L. 付近の干満帯においても、海水劣化が生じる可能性はあると考えられる。

また、本計算結果は、飛沫帯であればセメント種類によらず海水劣化が進行する可能性を示した。しかし実際には、飛沫帯においても海水劣化が認められない試験体の方が多い。また、同じ配合であっても海水劣化の程度にばらつきがあったことから、種々の要因が複雑に作用することで海水劣化の発生・進行に至っているものと考えられる。したがって、本研究の計算結果では断定的な議論は困難であるものの、海水劣化の発生原因の可能性を推定することができた。今後、実験等による検証を進め、海水劣化の発生機構をより深く検討したい。

4. まとめ

本研究では、局所的な膨張を伴ったコンクリートの海水劣化の機構の推定を目的として、海水劣化が進行した試験体に共通する要素を整理し、海水劣化が進行する条件を推定した。また、これらの条件を基に熱力学的相平衡計算による計算を実施し、海水劣化機構について考察した。以下に本研究で得られた知見を記す。

- (1) 海水劣化の認められた試験体は、飛沫帯を模擬した暴露場に設置されたものであった。コンクリートの使用材料に関係なく海水劣化が発生しており、W/C が高いほど劣化の程度が大きかった。
- (2) 熱力学的相平衡計算を用いた試算から、日射による温度変化および乾湿による空隙水の濃度変化によって、主にエトリンガイトの溶解・析出による体積変化が生じる可能性が示され、これが海水劣化を生じさせる原因の一つであると推定された。

参考文献：

- 1) Klaartje De Weerd et al. : Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 47, pp. 53-63 (2014)
- 2) 山路徹ほか：海洋環境におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する検討、*土木学会論文集 E*, Vol. 66, No. 1, pp. 21-37 (2010)
- 3) 地濃茂雄：日射に代えて赤外線照射した場合のコンクリート表面の温度上昇、*コンクリート工学年次論文集*, Vol. 30, No. 30, pp. 331-336 (2008)
- 4) <http://www.agri-kanagawa.jp/suisoken/kaikyozu/KantoTokaiIZ.asp?n=3>
- 5) D. Kulik : GEMS 3 software, <http://gems.web.psi.ch/>, PSI, Villingen, Switzerland (2013)
- 6) T. Thoenen, D. Kulik : Nagra/PSI Chemical Thermo-dynamic Database 01/01 for the GEMS-Selector (V.2-PSI) Geochemical Modeling code, <http://gems.web.psi.ch/doc/pdf/TM-44-03-04-web.pdf>, PSI, Villingen (2003)
- 7) W. Hummel et al. : Nagra/PSI Chemical Thermo-dynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/uPUBLISH.com, (USA also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland) (2002)
- 8) B. Lothenbach, F. Winnefeld : Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 36, pp. 209-226 (2006)
- 9) T. Matschei, et al. : Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O, *Cem. Concr. Res.* 37, pp. 1379-1410 (2007)
- 10) B. Lothenbach et al. : Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 38, pp. 1-18 (2008)
- 11) M. Balonis et al. : Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, *Cem. Concr. Res.* 40, pp. 1009-1022 (2010)
- 12) B. Z. Dilnesa et al. : Iron in carbonate containing AFm phases, *Cem. Concr. Res.* 41, pp. 311-323 (2011)
- 13) セメント協会：セメントの常識, pp. 19-20 (2009)
- 14) 高松伸之ほか：高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の若材齢体積変化と水和反応に関する研究、*コンクリート工学年次論文集*, Vol. 31, No. 1, pp. 187-192 (2009)
- 15) Klaartje De Weerd et al. : Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol. 68, pp. 196-202 (2015)

- 16) Roman Loser et al. : Chloride resistance of concrete and its binding capacity - Comparison between experimental results and thermodynamic modeling, Cement & Concrete Composites, Vol. 32, pp. 34-42 (2010)
- 17) 腐食防食協会：腐食・防食ハンドブック、丸善出版株式会社、p. 171 (2000)

A STUDY ON LOCAL CRACKING OF CONCRETE EXPOSED TO SEAWATER

Kazuhide YONAMINE^{*1}, Toru YAMAJI^{*1} and Yuichiro KAWABATA^{*1}

^{*1} NATIONAL INSTITUTE OF MARITIME, POAT AND AVIATION TECHNOLOGY, PORT AND AIRPORT RESEARCH INSTITUTE, Structural Engineering Dept. (3-1-1, Nagase, Yokosuka-shi, Kanagawa 239-0826, Japan)

ABSTRACT : On surface layer of concrete subjected to seawater action over a long period of time, cracks and weakening accompanying local expansion may occur (hereinafter referred to as seawater deterioration). In this study, in order to estimate the cause of seawater deterioration, progress conditions of seawater deterioration were evaluated by marshalled common elements of specimens with seawater deterioration on exposure test sites and their environments. In addition, based on these, in order to grasp occurrence factors of seawater deterioration, the compositional change of hydrated cement was analyzed by thermodynamic phase equilibrium calculation, and volume change by the compositional change was estimated. From the result, it was inferred that the cause of seawater deterioration may be repetition of dissolution and precipitation of ettringite accompanying change of temperature and concentration of pore water.

KEY WORDS : Seawater, Exposure test, Solar radiation, Dry and wet, Ettringite