

運輸省港湾技術研究所

# 港湾技術研究所 報告

---

---

REPORT OF  
THE PORT AND HARBOUR RESEARCH  
INSTITUTE  
MINISTRY OF TRANSPORT

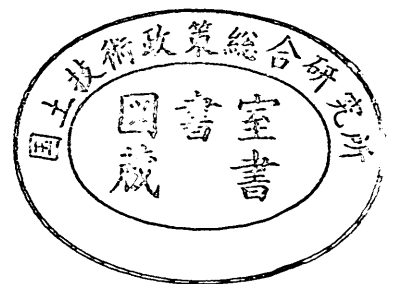
---

VOL. 14

NO. 4

DEC. 1975

NAGASE, YOKOSUKA, JAPAN



# 港湾技術研究所報告 (REPORT OF P. H. R. I.)

第14巻 第4号 (Vol. 14, No. 4), 1975年12月 (Dec. 1975)

## 目 次 (CONTENTS)

1. 不規則波による防波護岸の越波流量に関する実験的研究  
..... 合田良実・岸良安治・神山 豊..... 3  
(Laboratory Investigation on the Overtopping Rate of Seawalls by Irregular Waves.....Yoshimi GODA, Yasuharu KISHIRA and Yutaka KAMIYAMA)
2. 超軟弱粘土の圧密定数の決定法..... 梅原靖文・善 功 企..... 45  
(Determination of Consolidation Constants for very Soft Clays  
.....Yasufumi UMEHARA and Kouki ZEN)
3. 重力式岸壁の震度と地盤加速度  
..... 野田節男・上部達生・千葉忠樹..... 67  
(Relation Between Seismic Coefficient and Ground Acceleration for Gravity Quaywall .....Setsuo NODA, Tatsuo UWABE and Tadaki CHIBA)
4. 海水に浸漬したコンクリートのアクに関する実験的研究  
..... 関 博・善 一章・阿部正美・藤澤孝夫.....113  
(pH Change of Sea Water due to Immersion of Hardened Concrete  
.....Hiroshi SEKI, Kazuaki ZEN, Masami ABE and Takao FUJISAWA)

## 4. 海水に浸漬したコンクリートのアク に関する実験的研究

関 博\*・善 一章\*\*・阿部正美\*\*\*・藤澤孝夫\*\*\*\*

### 要 旨

海水中にコンクリート供試体を浸漬して、コンクリート表層から溶出する各種イオンによる海水の pH 変化、CaO や  $\text{SO}_3$  の溶出量などに関し検討した。

供試体は  $\phi 10 \times 10$  cm,  $\phi 15 \times 20$  cm,  $\phi 15 \times 30$  cm の形状を有するもので、これらの供試体を所要容量の海水 (0.6~27.7 l) を満たした容器中に静置した。用いたコンクリートは、セメントの種類や水セメント比を変化させた。供試体浸漬における実験要因としては、型わく脱型後浸漬までの空气中暴露期間、浸漬する海水の容量と供試体表面積の割合、海水の交換条件 (毎日、1週間毎など)、などを選定した。その他に、比較のために浸漬水として水道水を用いたもの、練りませ直後のコンクリートを直接海水中に投入したものの、などについても浸漬後の pH 変化を測定した。

試験結果によると、セメントの種類が海水の pH 変化におよぼす影響は、供試体脱型後浸漬するまでの期間が長いほど、また、海水浸漬後の日数が長くほど、相違が明瞭となるようであり、普通ポルトランドセメント、A種高炉セメント、B種高炉セメントの順に pH は小さくなる。水セメント比が 45~62% の範囲では、水セメント比が小さいほどに浸漬水の pH は早く上昇するが、1週間毎に海水を交換する限りでは水セメント比の相違によって pH の最大値に著しい差は認められない。

上記のコンクリートの使用材料や配合条件よりも、脱型後浸漬までの空气中暴露期間の影響が大きく、空气中に 25 日間暴露したものの海水の pH は脱型後ただちに浸漬したものに比較し、0.6~1.0 程度小さな値 (1週間毎海水交換) を示す。

浸漬する海水の容量が多いほど海水の pH は小さく、コンクリート単位表面積当りの海水容積が 8.9 cc/cm<sup>2</sup> では pH の最大値は 8.8 (毎日海水交換) 程度であり、海水が大容量となるとコンクリートは浸漬海水の pH 変化にほとんど寄与しない。

1週間毎に浸漬水を交換したときの pH の最大値は、水道水で 11.5 程度であったが、海水では各種塩類による緩衝作用のためにこれを下廻り pH=10 程度である。

---

\* 構造部 材料土工研究室長  
\*\* 構造部 防食主任研究官  
\*\*\* 構造部 材料土工研究室  
\*\*\*\* 構造部 沈埋構造研究室

#### 4. pH Change of Sea Water due to Immersion of Hardened Concrete

**Hiroshi SEKI\***

**Kazuaki ZEN\*\***

**Masami ABE\*\*\***

**Takao FUZISAWA\*\*\*\***

#### Synopsis

This paper discusses the variation of pH and the solution of CaO and SO<sub>3</sub> in the sea water, into which the hardened concrete specimens are immersed. The experimental factors are as follows; kind of cement, water cement ratio, exposed period of specimens to the air, ratio between the sea water volume (0.6~27.7 l) and the surface area of specimens and so forth.

Test results indicated that pH of the sea water effected with concrete of normal portland cement was higher than that with concrete of blast furnace slag cement. Though pH came up to the maximum value within shorter days in the case of concrete of lower water cement ratio, the maximum value was not distinguishable provided that water cement ratio ranged from 45 to 62 percent.

The exposed period to the air showed more influential factor rather than concrete materials and mix proportioning. pH of the sea water of concrete specimen exposed to the air for 25 days was lower by 0.6~1.0 than that immersed instantaneously after being remolded.

Larger the sea water volume, lower the pH value. When the sea water volume per the concrete surface area was 8.9 cc/cm<sup>2</sup>, the maximum value of pH decreased to 8.8 under the condition that the sea water changed every day. It was, therefore, likely that the hardened concrete immersed in the sea water did make little contribution to the increase of pH at the natural condition. Furthermore, the soluted ion from the surface layer of concrete specimens acted the pH value of the water in the quite different pattern. Maximum pH value of the service water showed 11.5, that of the sea water being 10. This reasoned the buffer action of various ions in the sea water.

---

\* Chief of the Materials Laboratory, Structures Division

\*\* Senior Research Engineer, Structures Division

\*\*\* Member of the Materials Laboratory, Structures Division

\*\*\*\* Member of the Subaqueous Tunnel and Pipeline Laboratory, Structures Division

## 目 次

要 旨 .....	113
1. ま え が き .....	117
2. 使用材料および供試体の製作 .....	117
2.1 使用材料 .....	117
2.2 供試体の製作 .....	117
2.3 脱型および養生 .....	117
2.4 供試体の浸漬 .....	119
3. 試験方法 .....	122
3.1 圧縮強度試験 .....	122
3.2 中性化試験 .....	122
3.3 pH の測定 .....	122
3.4 浸漬水の化学分析 .....	122
4. 試験結果および考察 .....	122
4.1 圧縮強度 .....	122
4.2 セメントの種類による影響 .....	122
4.3 水セメント比の影響 .....	125
4.4 空気中での暴露期間の影響 .....	125
4.5 浸漬海水の容量による影響 .....	128
4.6 海水の交換条件の影響 .....	129
4.7 海水と水道水の比較 .....	129
4.8 未硬化コンクリートの海水への投入による pH 変化 .....	131
5. 結 論 .....	132
謝 辞 .....	132
参考文献 .....	132

## 1. まえがき

ポルトランドセメントの主成分は  $\text{CaO}$  であり、結晶鉱物の  $\text{C}_2\text{S}(\text{2 CaO}\cdot\text{SiO}_2)$  および  $\text{C}_3\text{S}(\text{3 CaO}\cdot\text{SiO}_2)$  は水との水和反応によりトパーモライト ( $\text{3 CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{2 H}_2\text{O}$ ) と共に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を形成する。セメントと水を練りまぜるとセメント中のアルカリ成分の溶出などにより、注水直後には  $\text{pH}=13$  程度<sup>1)</sup> となるのが一般であるが、コンクリート硬化後も水が接触すると、未水和セメント粒子の水和反応の進行や水和成分の溶出により、コンクリートに接する水はアルカリ性となるのが普通である。

コンクリートの「アク」とは、コンクリート表層から溶出するアルカリ分や他の塩類を総称するものと思われる。魚類を飼育するモルタルやコンクリート水槽における「アク」の影響に関しては日常経験されている所であり、井水や池水などに浸漬したモルタルブロックの実験例<sup>2)</sup> などによると、溶出量や溶液の  $\text{pH}$  は水質やモルタル硬化体の条件などによって相違するようである。養生水がモルタル強度に及ぼす影響に関する観点から検討したものに、宮川<sup>3)</sup>、竹本<sup>4)</sup>、川田<sup>5)</sup>などの実験例があり、溶出成分はほとんどモルタル強度には影響を与えないようである。竹本や川田は、強度試験と同時に、養生水中に溶出する各種塩類を詳細に検討しており、竹本はセメントの種類と  $\text{pH}$  や  $\text{CaO}$  量 ( $\text{Ca}^{++}$  の換算値) など、また、川田は普通ポルトランドセメントを用いたモルタルの  $\text{pH}$ 、 $\text{CaO}$  量 ( $\text{Ca}^{++}$  の換算値)、アルカリ成分の含量、 $\text{SO}_4^{--}$  などについて報告している。両者の実験結果によると、蒸留水や水道水への  $\text{CaO}$  の溶出量は浸漬後1ヶ月程度で、 $0.003\sim 0.005 \text{ g/cm}^2$  (セメントモルタル単位表面積当りの溶出量) と推察される。これらの実験例からは、浸漬水の交換条件、浸漬水中の炭酸成分、浸漬水と供試体の容積比、なども溶出イオンに影響を与えると思われる。しかし、浸漬水として海水を用いた場合やコンクリートからの溶出量については参考とすべき文献が見当たらない。

本文では、硬化したコンクリートを海水中に浸漬したときの、コンクリート表面からの溶出成分による海水の  $\text{pH}$  変化や海中への溶出量を検討することを目的としたものである。実験方法としてコンクリート表面への海水の接触条件を室内的に再現することは不可能であったために、 $\text{pH}$  に対してはかなり過酷と思われる実験条件を設定した。実験要因に関しては、次のような項目を選

定した。すなわち、セメントの種類やコンクリートの配合条件、コンクリートの養生条件 (特に、空气中に暴露するときのコンクリートの表面の炭酸化の影響)、浸漬水として主に海水使用および比較のための水道水の使用、浸漬水の容量および交換条件、などである。

## 2. 使用材料および供試体の製作

### 2.1 使用材料

使用したセメントは、普通ポルトランドセメント、A種高炉セメント、B種高炉セメントの3種であり、表-1ではセメントの化学的および物理的性質を示した。

使用した骨材は川砂および川砂利であり、それらの物理的性質は表-2に示す通りである。

練りまぜ水は水道水である。減水剤はポゾリス No. 5 L を使用し、AE 剤はポゾリス No. 303 を所定の空気量が得られるよう調整して用いた。

### 2.2 供試体の製作

浸漬試験に供した供試体の概要は表-3に示した通りであり、その形状は  $\phi 10\times 10 \text{ cm}$ 、 $\phi 15\times 20 \text{ cm}$ 、 $\phi 15\times 30 \text{ cm}$  の3種である。圧縮強度試験および中性化試験用の供試体は浸漬試験用供試体 N 57~B 77 に対応して製作したが、その形状はそれぞれ  $\phi 10\times 20 \text{ cm}$  および  $\phi 15\times 20 \text{ cm}$  である。型わくはいずれも鋼製とした。

コンクリートの練りまぜは平型強制練りミキサ (KOKEN FP-70-62 型) を用いた。練りまぜ完了後、ただちにコンクリートのスランプ、空気量および温度を測定した。コンクリートの配合結果は表-4に示した通りである。

コンクリートの締固めには棒状バイブレーターを使用し、2層締固めとした。浸漬試験用供試体では、上層コンクリートの打込み時あるいは打込み完了後に、上層部に硬質塩化ビニール管を差し込んだ。これは、供試体の移動時に直接供試体表面に触れぬ目的で埋め込んだものであり、埋め込みの状況は写真-1に示している。

コンクリート打込み後、ただちに、第一高温恒温槽 (室温約  $14^\circ\text{C}$ 、湿度約  $70\% \text{ R.H.}$ ) に搬入し再度こて仕上げを行なった。浸漬試験用供試体では、1~2時間経過後に再びこて仕上げを行ない、写真-2に示すように薄いビニールシートをコンクリート上面に密着させた。

### 2.3 脱型および養生

所定材令 (1日あるいは3日) において型わくを脱型した。浸漬試験用供試体の上面に接着したビニールシートの取り外し状況は写真-3に示す通りである。脱型後、

表-1 セメントの化学的・物理的性質

(1) 化学的性質

セメントの種類	化 学 成 分 (%)								
	ig. loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Total
普通ポルトランドセメント	0.5	0.3	21.7	5.4	3.2	65.0	1.4	1.8	99.3
A種高炉セメント	0.6	0.2	23.6	8.1	2.0	59.9	2.6	2.0	99.0
B種高炉セメント	0.4	0.6	25.7	9.9	1.0	54.8	3.0	1.8	97.2

(2) 物理的性質

セメントの種類	比 重	粉 末 度		凝 結			安 定 性	曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )			圧縮強さ(kg/cm <sup>2</sup> )		
		ブレン (cm <sup>2</sup> /g)	88μ (%)	水量 (%)	始 発 (時-分)	終 結 (時-分)		3日	7日	28日	3日	7日	28日
普通ポルトランドセメント	3.16	3040	1.8	27.1	2-29	3-48	良	32.4	50.3	71.4	135	240	419
A種高炉セメント	3.11	3700	1.1	27.5	2-25	3-40	〃	34.1	50.6	73.8	143	235	429
B種高炉セメント	3.06	3710	1.0	29.0	3-15	4-40	〃	31.2	44.0	70.8	121	209	407

注：普通ポルトランドセメントは三菱鉱業セメント社製  
 A種高炉セメントは新日本製鉄化学工業社製  
 B種高炉セメントは秩父セメント社製

表-2 使用骨材の物理的性質

種 類	産 地	比 重	吸水量 (%)	粗粒率
細 骨 材	静岡県富士川	2.64	1.94	3.02
粗 骨 材	神奈川県酒匂川	2.65	0.75	6.73

浸漬試験用供試体および中性化試験用供試体は、2.4で述べる浸漬条件にしたがってただちに水中に浸漬あるいは所定期間第一高湿恒温槽内に静置した。

圧縮強度試験用供試体は、脱型後、水槽(20°C)に移し所定材令まで養生を行なった。



写真-1 コンクリートの打込みおよび  
ボール埋込みの状況



写真-2 供試体上面へのビニールシート設置状況

海水に浸漬したコンクリートのアクに関する実験的研究

表-3 浸漬用供試体および浸漬条件の概要

セメントの種類	供試体番号	配合 <sup>①</sup> 番号	供試体		浸漬水量 供試体容積	コンクリート単位表面積 積当り浸漬水量 (cc/cm <sup>2</sup> )	供試体製作後脱型までの日数 (日)	脱型後の空気中暴露期間	浸漬後28日までの浸漬水の交換条件
			形状 (cm)	容器への浸漬本数					
普通ポルトランドセメント	E11	N-IV	φ15×30	2	2.11	6.33	1	0	毎日
	W11	N-V	"	3	1.08	3.22	"	"	1週間毎
	W12	N-IV	"	2	2.11	6.33	"	"	"
	W13	N-V	"	1	5.23	15.65	"	"	"
	E71	N-VI	φ10×10	1	0.77	1.28	3	4	毎日
	E72	"	"	"	1.55	2.55	"	"	"
	E73	"	φ15×20	"	1.84	5.02	"	"	"
	E74	"	"	"	3.26	8.87	"	"	"
普通ポルトランドセメント	N57	N-I	φ15×20	1	3.00	8.17	3	4	1週間毎
	N61 <sup>②</sup>	N-II	"	"	"	"	1	0	"
	N63 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	3	"	"
	N67 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	"	4	"
	N68 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	"	25	"
	N77	N-III	"	"	"	"	"	4	"
	N67W <sup>③</sup>	N-II	"	"	"	"	"	"	"
	N67C <sup>④</sup>	"	"	"	"	"	"	"	"
	S1 <sup>⑤</sup>	"	"	"	55	15,000	"	"	交換せず
S2 <sup>⑥</sup>	"	—	—	—	—	—	—	"	
A種高炉セメント	A57	A-I	φ15×20	1	3.00	8.17	3	4	1週間毎
	A61 <sup>②</sup>	A-II	"	"	"	"	1	0	"
	A63 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	3	"	"
	A67 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	"	4	"
	A68 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	"	25	"
	A77	A-III	"	"	"	"	"	4	"
B種高炉セメント	B57	B-I	φ15×20	1	3.00	8.17	3	4	1週間毎
	B61 <sup>②</sup>	B-II	"	"	"	"	1	0	"
	B63 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	3	"	"
	B67 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	"	4	"
	B68 <sup>②</sup>	"	"	"	"	"	"	25	"
	B77	B-III	"	"	"	"	"	4	"

注：① 配合番号は表-4参照

② 浸漬試験用供試体製作と同時に中性化試験用供試体を製作

③ 浸漬水として水道水を使用，N67Wを除く他の供試体の浸漬水は海水

④ かくはん機3台を設置し海水を容器内で循環

⑤ 大型容器内に供試体を設置

⑥ 海水を張った容器内に直接コンクリートを打込み

2.4 供試体の浸漬

供試体の空気中暴露期間(第一高湿恒温槽に静置)は、0日、4日あるいは25日間とした。これらの供試体の製作後の材令は、それぞれ、1日あるいは3日、7日、28

日である。なお、供試体S2に関しては、練りまぜ後のコンクリート(約1.5l)を直接浸漬用容器に投入した。写真-4は空気中暴露状況の一例を示している。

供試体の浸漬は、図-1に示す要領で行なった。すなわ





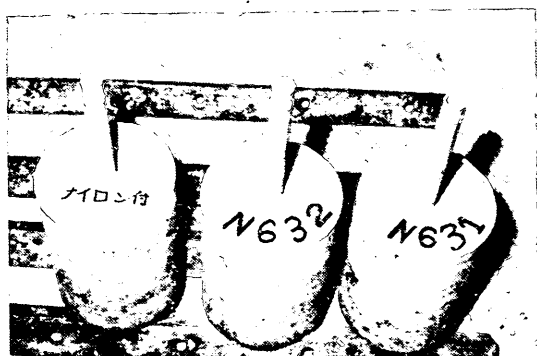


写真-3 型わく脱型時の供試体の状況

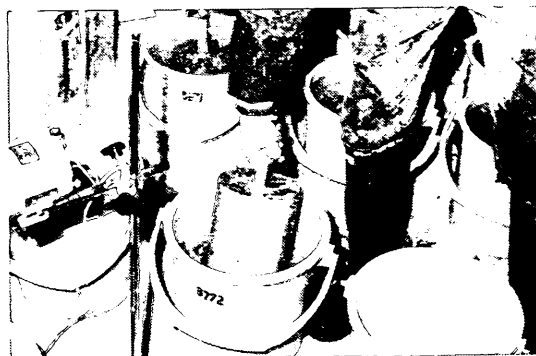


写真-6 供試体の浸漬状況(2)  
(静止海水中への1本浸漬)

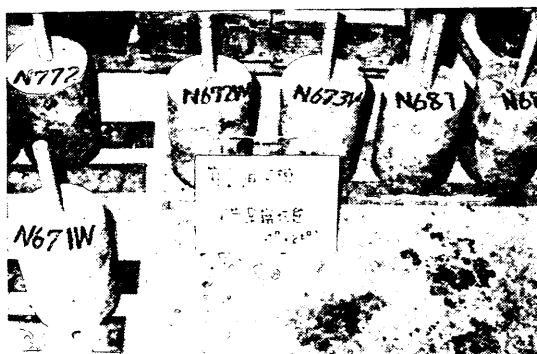


写真-4 空気中での供試体の暴露

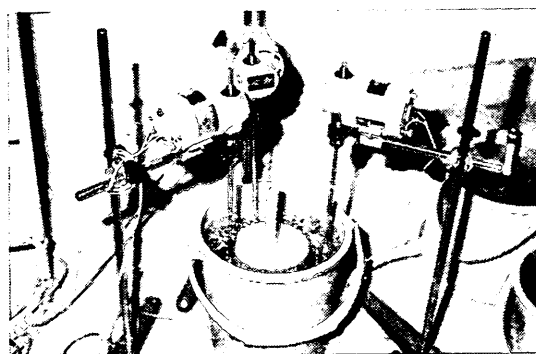


写真-7 供試体の浸漬状況(3)  
(かくはん機3台による海水のかくはん)

ち、容器底面に架台を設け、供試体下面からのコンクリート成分の溶出が供試体の上面および側面と同一条件となるように留意した。供試体の浸漬状況は、写真-5~7に示す通りである。

浸漬用の水は、海水および水道水の2種である。海水は当研究所前面の海より採取して、供試体浸漬の数日前に第一高湿恒温槽内の大型容器(硬質塩化ビニール製)

に貯溜した。なお、1回の準備した水量で所定浸漬期間の所要量が確保できないために、pHの比較的近似した海水の状態を見計らい数回に分けて準備することとした。水道水は所要全量を大型容器(ポリ容器)に1度に準備した。これら浸漬水の分析結果は表-5に示した通りであり、使用海水は清浄な海水である。

表-5 浸漬水の分析結果

浸漬水の種類	pH	Ca <sup>++</sup> (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> (ppm)
海水(1)	8.13	382	2504
海水(2)	8.24	403	2633
水道水	6.96	20	—

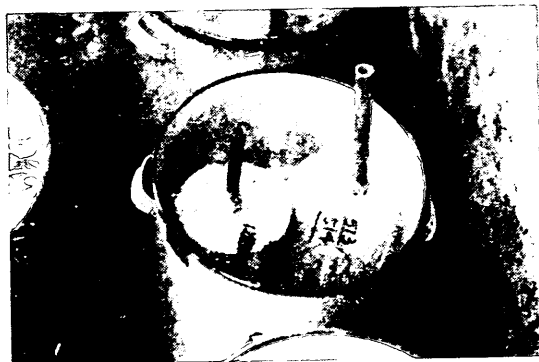


写真-5 供試体の浸漬状況(1)  
(静止海水中での2本浸漬)

海水に浸漬した供試体では、その浸漬水の交換条件を毎日交換、1週間ごとに交換、交換せずの3種とした。水道水に浸漬した供試体では、1週間ごとに浸漬水を交換した。

### 3. 試験方法

#### 3.1 圧縮強度試験

所定材令後、供試体を養生水槽より引き上げ、圧縮強度試験に供した。キャッピングは、材令3日では上面石符、材令28日では上面ウッドメタルにより行なった。試験方法は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に従った。

#### 3.2 中性化試験

浸漬試験用供試体 N 61～B 68 に対応したコンクリートの中性化試験は、空气中暴露期間0日、4日および25日の時点において行なった。使用溶液は、フェノールフタレイン1%アルコール溶液である。

供試体(φ15×20 cm)を縦断方向に切断し、ただちにフェノールフタレイン溶液を吹き付けて切断面周辺部の中性化の状況を観察すると共に、供試体外面にも塗布して中性化の有無を判定した。

#### 3.3 pHの測定

浸漬水からほぼ100 ccを採取して、ただちにデジタル式pH計(ガラス電極法、堀場製作所製)によりpHを測定した。採取した水は測定後ただちに容器に戻した。それぞれの供試体の採取箇所は図-1に示す通りである。試水の採取状況を写真-8に示した。

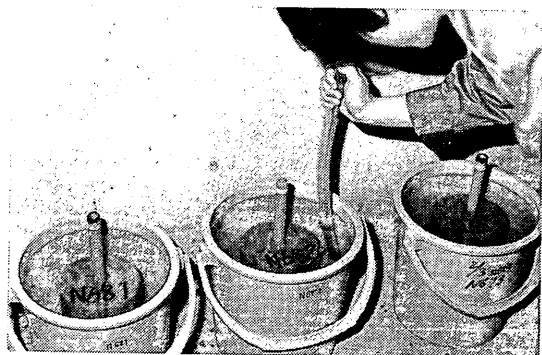


写真-8 pH測定用試水の採取

#### 3.4 浸漬水の化学分析

供試体 E 11～E 74 では、海水交換時に約500 ccを採取してCa<sup>++</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>--</sup>の分析に供した。また、容器底部の沈殿物は、浸漬水をろ紙(No. 6)に通しろ紙に残ったものについて分析を行なった。供試体 N 57～B 77 の海水交換時の試水採取方法は前述におけると同様であるが、浸漬中のものについては約500 ccを採水し、採水分に相当する水を新たに容器に供給し、浸漬水

の容量を一定となるようにした。

Ca<sup>++</sup>の分析は、JIS R 5202「セメントの分析」の「酸化カルシウムの定量」に準じて行なった。すなわち、NN指示薬を用いてpHを12.7～13.2程度に保ち、1/50 MのEDTA液で測定してCa<sup>++</sup>を求めた。なお、ろ紙上の残分については、塩酸(1:1)で溶解させ、溶解した水溶液を煮沸し、ろ液を一定容量にしてアルカリ性としてEDTA液(1/50 M)で測定した。

SO<sub>4</sub><sup>--</sup>の分析は、JIS K 0101「硫酸イオンの定量」に規定する重量法に準じて行なった。すなわち、塩化バリウムを用いてBaSO<sub>4</sub>の沈殿をつくり、電気炉で強熱してSO<sub>4</sub>量を求めた。

なお、上述の方法によって求めたCa<sup>++</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>--</sup>は、本文ではCaO量およびSO<sub>3</sub>量として換算して示してある。

### 4. 試験結果および考察

#### 4.1 圧縮強度

浸漬試験用供試体 N 57～B 77 に対応した供試体の圧縮強度試験結果を表-6に示した。

表-6 圧縮強度試験結果

セメントの種類	水セメント比 W/C (%)	7日 (kg/cm <sup>2</sup> )	28日 (kg/cm <sup>2</sup> )
普通ポルトランドセメント	45	234	418
	54	226	361
	62	166	281
A種高炉セメント	45	240	413
	54	199	319
	62	148	273
B種高炉セメント	45	183	341
	54	122	267
	62	94	201

注：供試体3本の平均値

#### 4.2 セメントの種類による影響

図-2は1週間毎に海水を交換したときの、各種セメントの浸漬日数によるpH変化を示したものである。図-2によると、空気中にほとんど暴露せず海水中に浸漬したときの普通ポルトランドセメントとA種高炉セメントのpHの相違はほとんど認められないようであった。

空気に接する期間が長くなると若干A種高炉セメントのpHが小さくなるようであり、浸漬日数が長くなると

海水に浸漬したコンクリートのアクに関する実験的研究

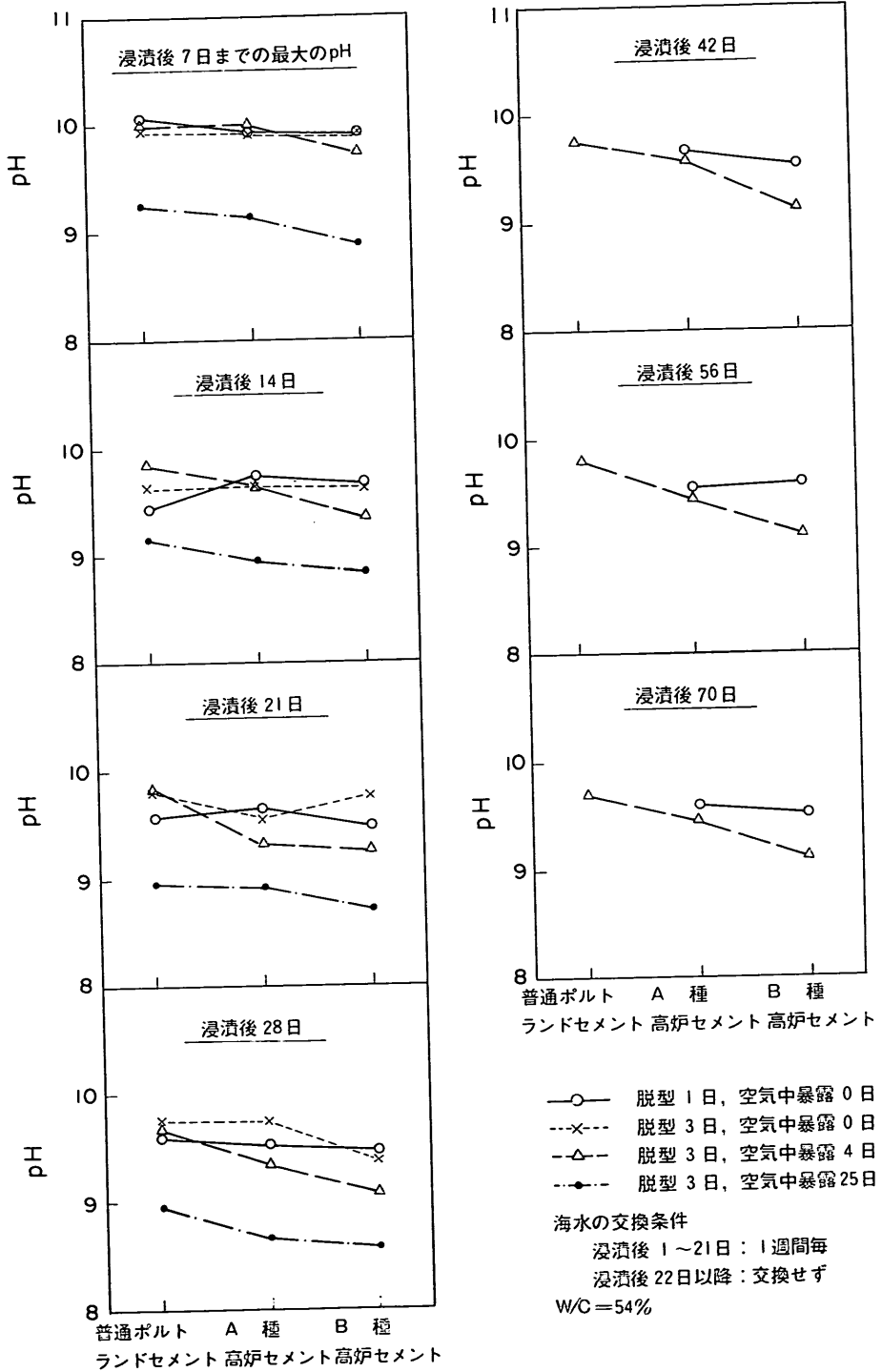


図-2 セメントの種類による pH 変化

この傾向は顕著にあらわれる。高炉セメントにおいては  
潜在水硬性があるためにセメント中の水酸化カルシウム

が固定されるために、普通ポルトランドセメント比較して pH が小さくなったものと考えられる。また、浸漬日

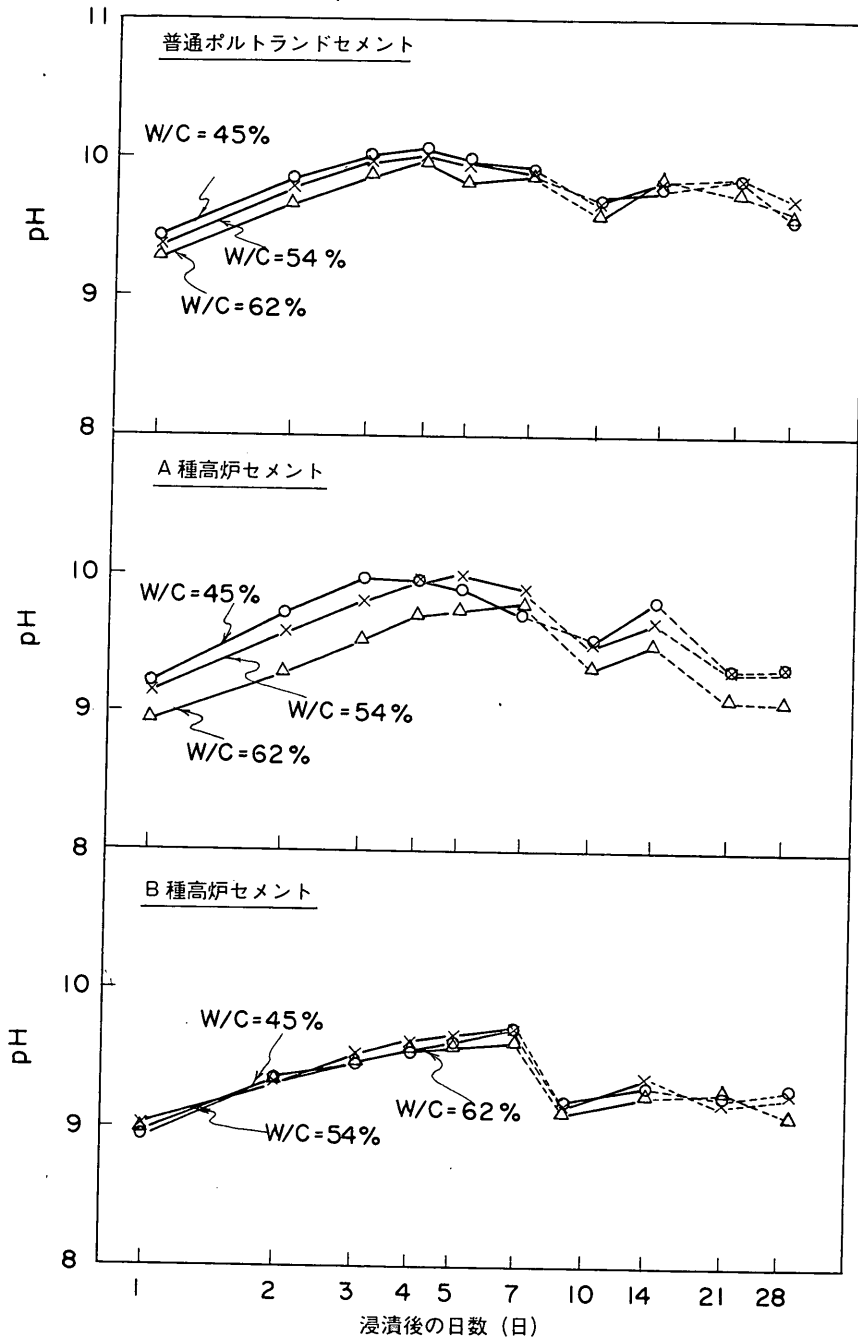


図-3 各種セメントの水セメント比の相違による pH 変化  
(脱型3日, 空气中暴露4日, 海水の pH=8.24 1週間毎に海水交換)

数による pH 変化(図-4 参照)でも明らかなように、普通ポルトランドセメントと A 種高炉セメントでは浸漬初期(浸漬日数 7 日程度まで)における pH の最大値に大きな差は見られないが、海水の交換による pH の回復力は一般に高炉セメントにおいて若干減少し、コンクリート表面からの pH に寄与する溶出イオンの総量は、普通ポルトランドセメントが A 種高炉セメントを上廻ると考えられる。

B 種高炉セメントにおいても、このような傾向はほぼ同様と考えられ、普通ポルトランドセメントとの相違はより明確となるようである。

#### 4.3 水セメント比の影響

水セメント比の異なる(単位セメント量の相違する)コンクリートを海水に浸漬したときの、pH の経日変化を示したものが図-3 である。

pH に影響する水セメント比としては、2 種の要因が考えられる。すなわち、水セメント比が小さいほど単位容積当りのセメント量が多くなるために、コンクリート中の水和反応により生じた水酸カルシウムやその他アルカリ成分は多くなり pH は高くなると予想されるが、一方では、水セメント比が大きいとコンクリート中のポロンチーが増加しキャピラリー水の流動が容易となり pH は高まると考えられる。しかし、普通ポルトランドセメントや A 種高炉セメントでは、浸漬初期の状態の水セメント比が小さいほど pH は大きくなり、水セメント比の pH との関係は単位セメント量の増加による影響が大きいと思われる。

一般には、普通ポルトランドセメントや A 種高炉セメントでは、水セメント比が小さいほど pH は若干大きいようであるが、最大値には大きな相違はないようであり、特に A 種高炉セメントでは最大値に達する浸漬後の日数が水セメント比が大きいほど遅延する傾向が見られる。B 種高炉セメントでは、水セメント比による pH の相違は認められなかった。

#### 4.4 空気中での暴露期間の影響

供試体脱型後、ただちに海水中に浸漬したものでは数日後に供試体表面は写真-9 に見られるような皮膜が形成された。この皮膜は主にコンクリート表面から溶出するカルシウムイオンと海水中に含まれる炭酸イオンの反応により生ずる難溶性の炭酸カルシウムであると思われる。指で強くするとはく離する状態である。浸漬水の表面の一部にもこのような皮膜が形成されていたが、容器底面にもはっきり観察される白色沈没物が滞留してい



写真-9 海水浸漬後の供試体の表面の皮膜状態

た。このような皮膜や沈没物は、供試体の空気中での暴露期間が短いほど顕著であり、脱型後 24 日経過した供試体を浸漬した場合にはほとんど認められなかった。

フェノールフタレイン 1% アルコール溶液を用いた中性化の観察結果によると、脱型時あるいは脱型後 4 日間空気中に暴露したものでは溶液を吹き付けると供試体表面は、赤変した。脱型後 25 日間空気中に暴露した供試体では、供試体表面が部分的に炭酸化しており pH は 10 以下に低下していたと考えられる。空気中に暴露することにより炭酸化が進行することは事実のようであるが、1 ヶ月程度空気中に暴露したときには、フェノールフタレイン 1% アルコール溶液による判定では、供試体の表面が部分的に炭酸化した程度と考えられる。従って 25 日間空気中に暴露後に海水に浸漬しても、コンクリート中の水酸化カルシウムやアルカリ分は溶出するようである。

図-4 は、水セメント比を 54% としたときの脱型後の養生条件と海水浸漬後の pH の経日変化を示したものである。脱型後ただちに海水に浸漬した供試体では、本試験の範囲内ではいずれのセメントを用いても pH の経日変化は脱型時のコンクリートの材令にほとんど関係がないようである。

しかし、脱型後の空気中暴露期間が長くなると、海水浸漬後の pH は空気中に暴露しないものに比較して小さな値を示すようである。これには、コンクリート表面部分の炭酸化や、強度の増進によるモルタルマトリックスの密化が考えられる。ただし、4.3 で検討したように浸漬水に対するコンクリートの水セメント比の影響は比較的小さいと想像されるところから、空気中の暴露期間による pH の相違は主に前者の理由に基づくものと考えられる。

海水の交換条件

浸漬後 1~21日：1週間毎

○ 脱型 1日, 空气中暴露 0日, △ 脱型 3日, 空气中暴露 4日

浸漬後 22日以降：交換せず

× 脱型 3日, 空气中暴露 0日, ◇ 脱型 3日, 空气中暴露 25日

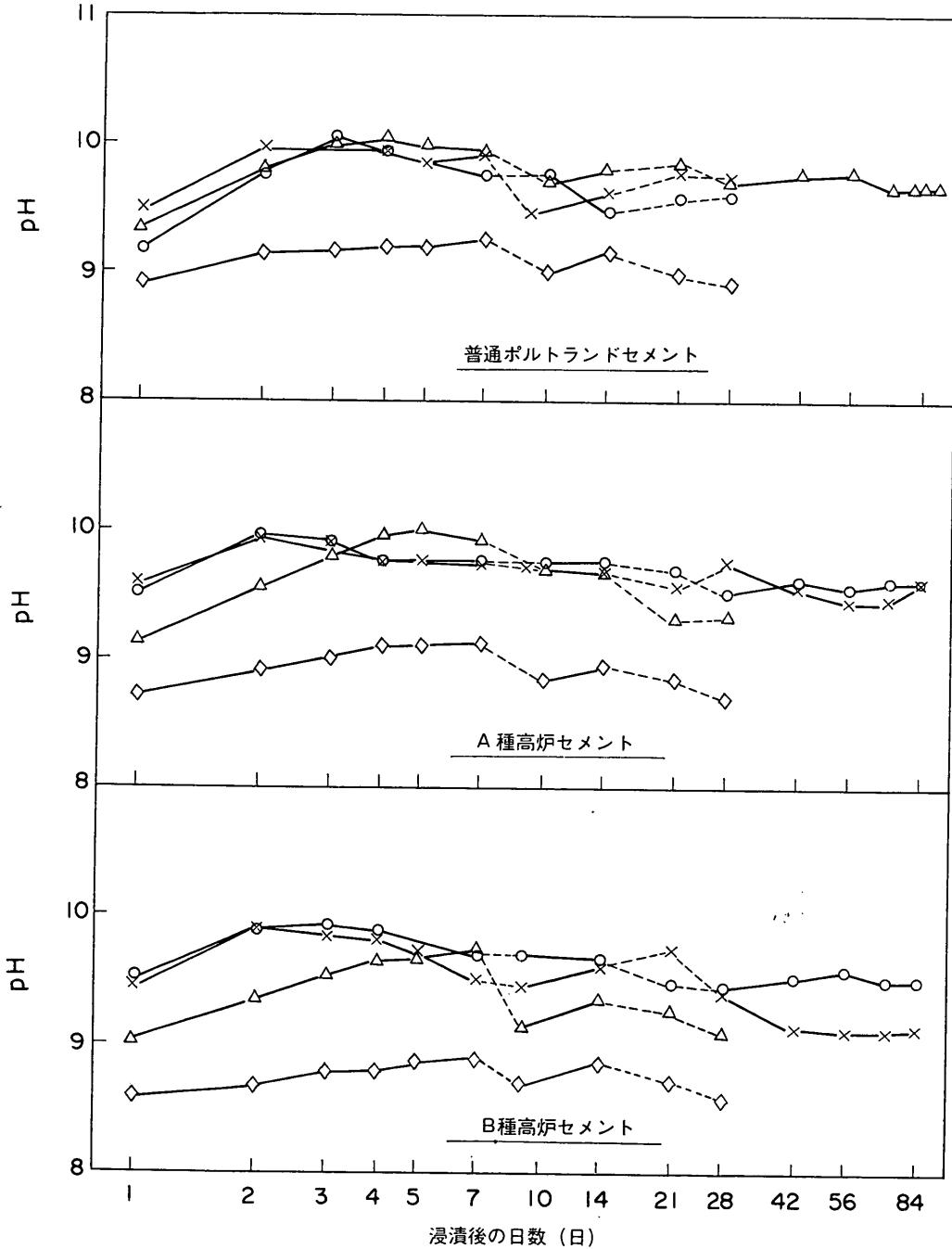


図-4 空气中暴露期間による pH 変化 (W/C=54%)

海水に浸漬したコンクリートのアクに関する実験的研究

脱型後ただちに海水中に浸漬したものに対して、4日間空气中に暴露したものは普通ポルトランドセメントを用いた場合を除いて浸漬後1日のpHの値は小さい。しかし、7日間浸漬したときのpHの最大値は9.8~10.1

程度であり、最大値に対する空气中の暴露期間の影響は少ないようである。25日間暴露したものでは、pHの最大値および増加程度は空气中に暴露しない供試体に比較し著るしく低下する傾向が見られ、pHの最大値は9近

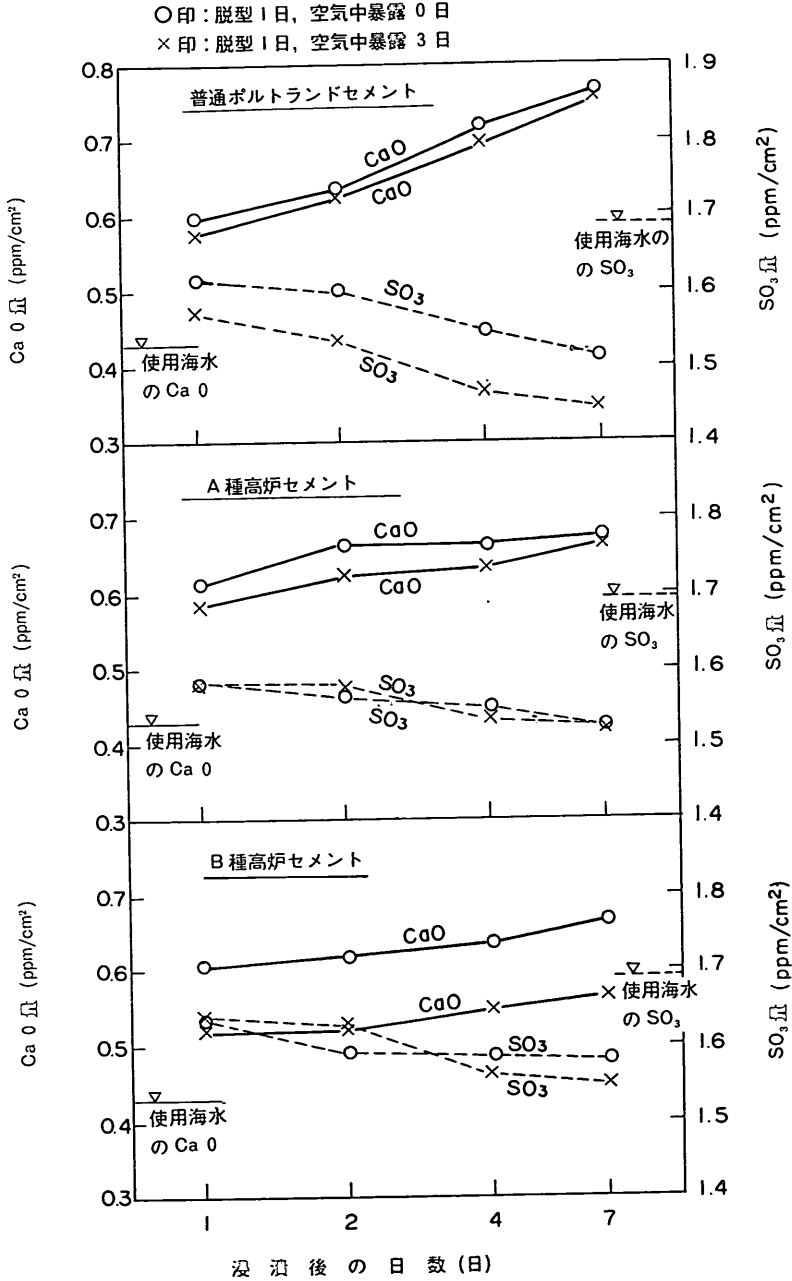


図-5 供試体の浸漬による海水中のCaO量およびSO<sub>3</sub>量の経日変化例 (1週間毎に海水交換, W/C=54%)



辺あるいはこれ以下となった。

図-5は、供試体製作後1日で脱型し、ただちに海水中に浸漬したものおよび空气中に3日間暴露した後に海水中に浸漬したのに関して、海水中のCaO量およびSO<sub>3</sub>量の測定結果を示したものである。いずれもコンクリートの単位表面積当りに換算して表わしている。いずれのセメントにおいてもコンクリートから溶出するCaO量は、次の海水交換(浸漬日数7日)に至るまで徐々に増加しているが、SO<sub>3</sub>量は使用した海水に含まれるSO<sub>3</sub>量を下廻る値であり、しかも漸減する傾向を示している。セメント上澄液に浸漬したモルタル供試体による川田の測定結果によると<sup>5)</sup>、上澄液中にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がかなり存在するためにむしろモルタル硬化体への吸収が行なわれると報告している。この原因は、上澄液中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がモルタル硬化体中のC<sub>3</sub>A水和物と反応して、カルシウムサルホアルミネート水和物を形成することによるものようである。海水中にもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は含まれており、本実験において海水中のSO<sub>3</sub>量(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の換算値)が減少した理由は、上記におけるほぼ同様の現象が生じたものであると推察される。

#### 4.5 浸漬海水の容量による影響

コンクリートを浸漬した海水のpHは、当然予想されるように海水容量により相違する。図-6は、海水を毎日交換した場合についてのpHと海水中に溶出したCaO量の値を示したものである。横軸は浸漬した供試体の単位表面積当り海水容量(cc/cm<sup>2</sup>)に換算して示した。

本図によると、毎日海水を交換した場合における海水容量の増加によるpH低下の傾向は明らかであり、コンクリート単位表面積当りの海水容積が8.9cc/cm<sup>2</sup>程度(φ15×20cmの供試体を11.5lの海水中に浸漬した場合に対応)となると、pHの最大値は約8.8に低下する。コンクリートブロックなどを海水中に設置するときには、コンクリート単位表面積当りの海水容積は無限に大きいと考えられるから、pHの最大値もこれに応じてある値(海水のpH)に収束していると予想される。しかも、このときにはコンクリート表面は絶えず新鮮海水によって洗われた状態であるから、収束するpHに対応するコンクリート単位表面積当りの海水容積は海水毎日交換に対しさらに小さな値となるであろう。

供試体SIは、φ15×20cmのコンクリート体を大容器に浸漬し海水を交換せずにpHの測定を行なったものである。表面は他の同一脱型・暴露条件の供試体と同様に、白色の薄い皮膜が形成された。pHの測定結果によ

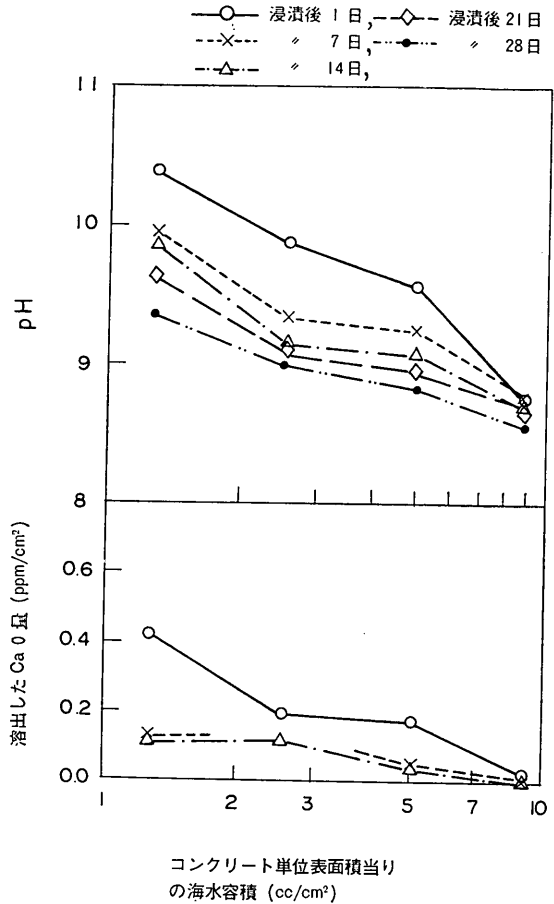


図-6 浸漬海水容量によるpHおよびCaO量の変化 (普通ポルトランドセメント、海水毎日交換、脱型3日、空中暴露4日)

ると、海水を交換しない場合であっても、供試体表面からの距離にかかわらずpHは海水のpHとほぼ同等であった。従って、大容量の海水に浸漬され、しかも、絶えず海水が交換される場合には、コンクリート表層からの溶出イオンによる海水のpHに及ぼす影響はほとんど無視し得る程度と予想される。

図-7は、コンクリートから溶出したCaO量の累積値を示したものである。これによると、コンクリート単位表面積当りの海水容積が小さい(φ15×30cmの供試体3本を17.1lの海水中に浸漬したものに対応)場合を除いては、CaOの溶出量は浸漬後1週間で大きく、以後の溶出量は小さな値となっている。この傾向は毎日海水交換した場合においても同様であり(図-6参照)、CaOの溶出量は浸漬日数と共に減少し、浸漬後21日を経過する

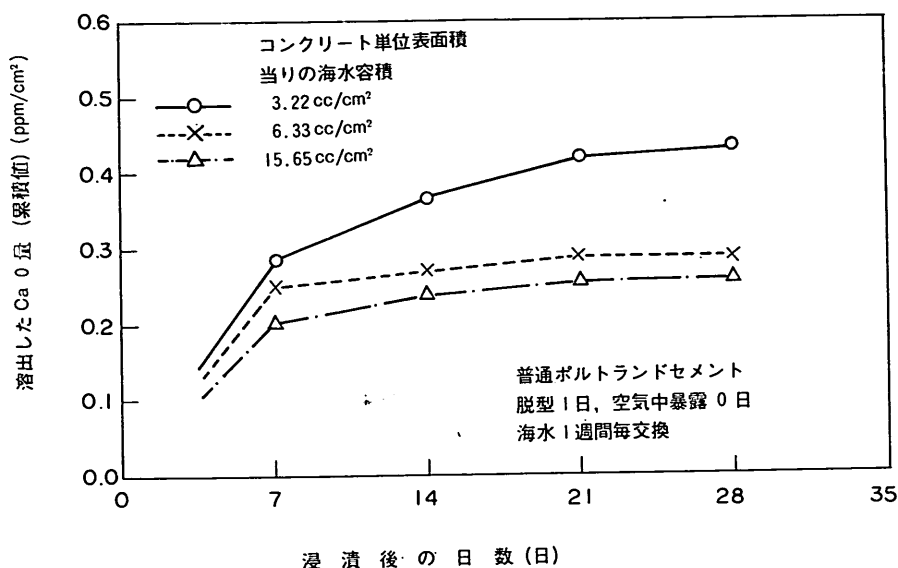


図-7 溶出したCaO量(累積値)の経日変化例

とCaOの捕促が困難となるほどに溶出量は小さくなる。

川田は普通ポルトランドセメントを用いたモルタル供試体を製作し、1日で脱型したただちに水道水中に浸漬したときのCaOの溶出量を測定している<sup>5)</sup>。コンクリート単位表面当りの水道水の容積は3.12 cc/cm<sup>2</sup>である。水道水を1週間毎に交換したときの溶出したCaO量(累積値)は、浸漬後7日で1.17 ppm/cm<sup>2</sup>、浸漬後14日で1.33 ppm/cm<sup>2</sup>、浸漬後21日で1.55 ppm/cm<sup>2</sup>、浸漬後28日で1.72 ppm/cm<sup>2</sup>であった。本実験におけるコンクリート単位表面積当り海水容積の値が3.22 cc/cm<sup>2</sup>の供試体の溶出のCaO量を、上記の値と比較すると、浸漬後7日で0.24、浸漬後14日で0.28であり、14日以降ではあまり変化が見られず、浸漬後21日で0.27、浸漬後28日で0.26である。本実験と川田の実験では、コンクリートとモルタル、浸漬水としての海水と水道水の相違点はあるが、その増加傾向はほぼ同様である。また、コンクリートからのCaOの溶出量はモルタルと比較し著るしく小さいものと考えられる。

#### 4.6 海水の交換条件の影響

海水を毎日交換した場合と1週間毎に交換した場合の浸漬後の日数によるpH変化を示したものが図-8である。なお、図-8には、海水を交換せずにかくはん機により循環させたときの値も併せ示している。

材令1日で脱型したただちに海水中に浸漬したもので

は、浸漬水を1週間毎に交換したときのpHと毎日交換したときのpHの差は漸増する傾向が見られる。前者では、海水交換によって毎日交換するときのpHに近い値に低下するが、数日でpHは10程度と一定となる。しかし、後者の場合には、浸漬日数の経過と共にpHは減少する。

海水をかくはんしたときにも供試体表面には白色の皮膜が観察され、pHの値は4日で最大(pH=10.8)となり、以後は漸減する傾向が見られた。浸漬初期には、海水を1週間毎に交換する条件に対してpHは0.5程度上廻る値であったが、浸漬日数が増加するにつれて両者の差は小さくなった。

#### 4.7 海水と水道水の比較

水道水に浸漬した供試体では、供試体表面には白色の皮膜はほとんど認められなかった。浸漬日数によるpH変化、および、海水中に浸漬したものととの比較を示したものが図-9である。

水道水に浸漬したときには、海水に比較し、pHの値は大きく最大値(pH=11.5)は水酸化カルシウムの飽和溶液(15°CでpH=12.6)に近い値である。溶液中には、セメント中のアルカリ成分も溶出しており、これも溶液のpHに寄与するが、溶出したCaO量からのpH概算値は実測値と大きく相違することはない。しかし、海水に浸漬したときには、海水中の炭酸塩と化合し炭酸カルシウムとして沈殿するなど、コンクリート表面から

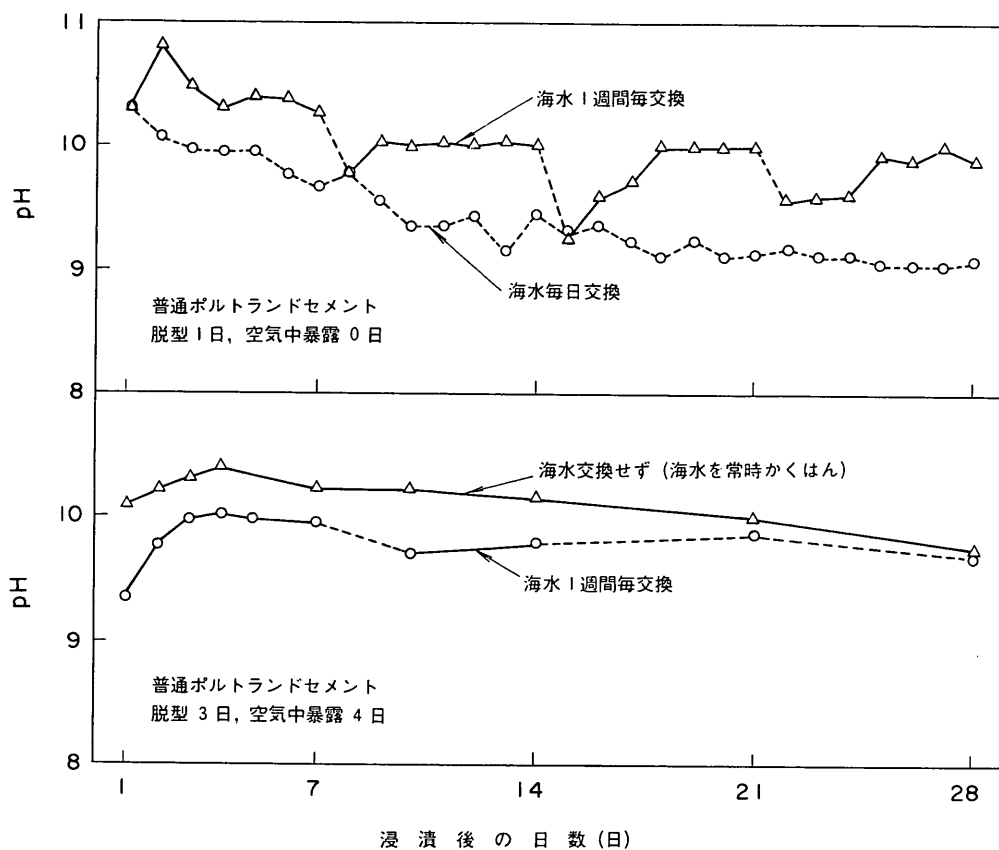


図-8 海水の交換条件による pH の経日変化

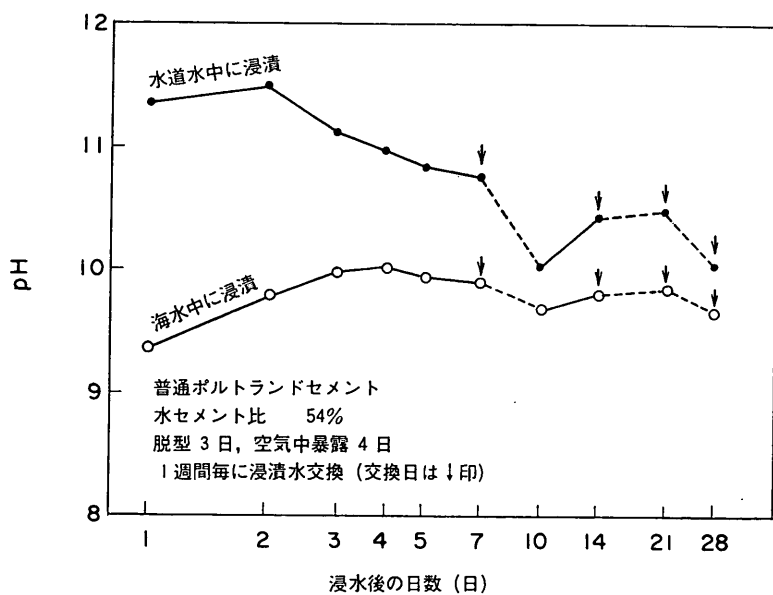


図-9 浸漬水の種類による pH 変化

## 海水に浸漬したコンクリートのアクに関する実験的研究

の溶出イオンが海水中の各種塩類により緩衝作用をうけ、CaOの溶出量のみから海水中のpHを推定することは困難であった。

図-10は250ccの水道水あるいは海水に水酸化カルシウム飽和溶液を添加して、溶液のpHおよびEDTA液によって測定したCaO量(Ca<sup>++</sup>の換算値)を示したものである。本図からも明らかなように、水道水の場合にはCaO量の増加と共にpHは漸増し、12以上に達するが、海水に添加したときにはCaO量を多量に含む場合にもpH=10.5程度に止まる。このように海水では緩衝作用のために、pHは水酸化カルシウム飽和溶液をかなり下廻る値となるようである。

### 4.8 未硬化コンクリートの海水への投入によるpH変化

あらかじめ水を張った容器に練りませ直後のコンクリートを投入すると、数日で水表面に分離したセメント微粒子を含んだ炭酸石灰の皮膜が形成される。pH測定のための海水採水時に、一部の皮膜は壊れて沈下するが、その後皮膜は再び形成され、外気との接触が遮断された状態となっている。

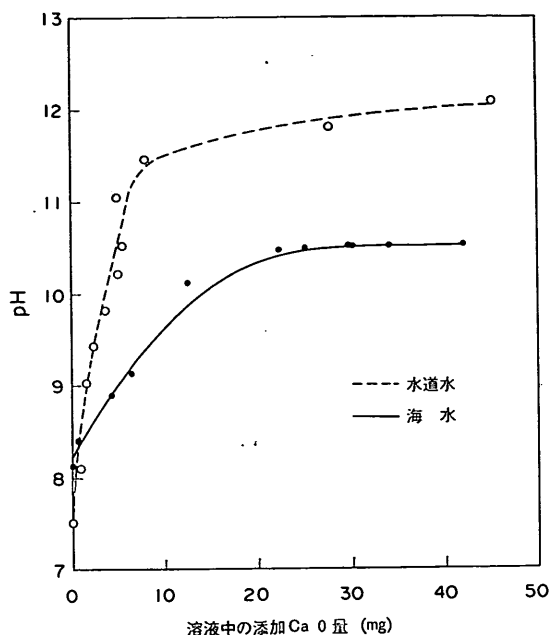


図-10 水道水あるいは海水にCa(OH)<sub>2</sub>を添加したときのCaO量とpH

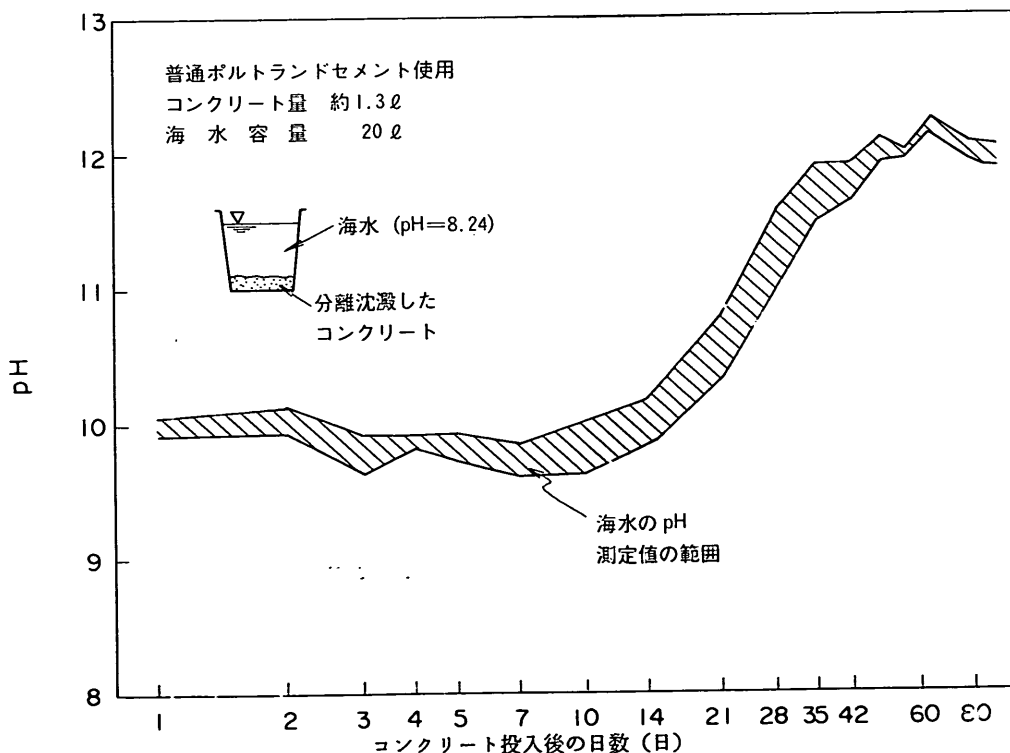


図-11 練りませ直後のコンクリートを直接海水に投入したときのpHの経日変化

採水した海水の pH の測定結果を示したものが図-11 であり、7 日程度まではほぼ pH=10 であったが、それ以降には pH は上昇し約 1 ヶ月で水酸化カルシウム飽和溶液の pH 近い値に達した。投入した初期の時点では海水の緩衝作用により pH は上昇しないが、ほぼ 1 週間でこの作用は少なくなるためと類推される。いずれにせよ、海水であってもその容量がコンクリートに比較し極めて少ない場合には pH=12 程度となることもあり得るが、このような状況は実際には極めて稀なことと考えられる。

## 5. 結 論

コンクリートを海水 (pH=8.2 程度、水温約 14°C) に浸漬し、コンクリート表層からの化学成分の溶出による海水の pH の経日変化や CaO の溶出量などについて検討した。本実験の範囲では、次の事項が明らかとなった。

- (1) 海水を 1 週間毎に交換したときに、コンクリートを空气中に暴露する期間が長いほど、また、海水浸漬後の日数が長くなるほど、セメントの種類による海水の pH の相違は明瞭となるようである。普通ポルトランドセメント、A 種高炉セメント、B 種高炉セメントの順に、海水の pH は小さくなる。
- (2) 材令 3 日で脱型し 4 日間空气中に暴露した後に、海水中に浸漬 (海水は 1 週間毎に交換) すると、普通ポルトランドセメントおよび A 種高炉セメントでは水セメント比が小さいほど pH の最大値に達する浸漬日数が短い。しかし、水セメント比が 45~62% の範囲では、水セメント比が相違しても pH の最大値はほぼ同一である。B 種高炉セメントを用いた場合には、水セメント比による pH の相違はほとんど認められない。
- (3) コンクリートを浸漬した海水 (1 週間毎に交換) の pH は、浸漬するまでのコンクリートの空气中暴露期間による影響が大きい。空气中に 25 日間暴露したもので、脱型後ただちに海水中に浸漬したものに対し pH は 0.6~1.0 程度小さくなる。
- (4) コンクリートに接する海水容量が多いほど、浸漬海水の pH は小さくなり、コンクリート単位表面積当

りの海水容積が 8.9 cc/cm<sup>2</sup> では pH の最大値は 8.8 (毎日海水交換) 程度である。海水の交換期間が長いほど海水の容量による pH の低下割合は小さくなるが、海水を交換しない場合でも海水の容量が大きくなると浸漬海水の pH 変化にほとんど寄与しない。

- (5) コンクリートから溶出する CaO 量 (カルシウム分を換算) は、浸漬後 7 日程度までは多いが以後は減少する。
- (6) 材令 3 日で脱型し空气中に 4 日間暴露後水中に浸漬した場合に、浸漬水道水の pH は 11.5 付近に達するが、海水では pH=10 程度である。海水中では各種塩類による緩衝作用によって、pH の値は水道水ほどに大きくなる。

(1975 年 9 月 30 日受付)

謝辞：本実験に際しては、日本セメント株式会社山崎寛司氏 (前研究所次長)、川田尚哉氏 (研究所主任研究員) より、数々の御教示を賜り、また、化学分析に關し有益な御指唆を頂いた。小野田セメント株式会社河野俊夫氏 (中央研究所主任研究員) には、種々の適切な御助言を賜った。実験の一部は堀井義一技官 (材料施工研究室) に担当して頂いた。ここに、本試験に御協力頂いた関係者各位に感謝の意を表する次第である。

## 参 考 文 献

- 1) 岸谷孝一, “コンクリート中の鉄筋の腐食に関する基礎的な考察 一第 1 報一”, 日本建築学会材料施工委員会資料, 26 pp., 昭和 43 年 5 月
- 2) 佐伯有常, “新造コンクリート水槽のアクについて” 陸水学雑誌, 第 18 卷, pp. 118~124, 昭和 31 年
- 3) 宮川愛太郎, “セメント供試体養生水の pH と強度の關係に就て”, セメントコンクリート, No. 48, pp. 2~8, 昭和 26 年 2 月
- 4) 竹本國博, 高橋秀夫, 高木茂栄, “各種セメントのモルタルよりの石灰溶出率とそれが強度におよぼす影響”, セメント技術年報, No. XIII, pp. 137~144, 昭和 34 年
- 5) 沢村松男, 川田尚哉, 宮野寛司, “JIS モルタル強さに及ぼす養生水の影響について”, セメント技術年報, No. XVI, pp. 176~181, 昭和 37 年

# 港湾技術研究報告 第14巻 索引

論文名・著者

巻号 頁

## 水工部

- 備讃瀬戸における海底砂州，サンドウェーブの調査……………小笹博昭……14 2 3～45
- 矩形断面浮体の波浪動揺に関する研究……………木原力・轟正彦……14 2 47～77
- 円形断面緊張繫留浮体の防波効果と繫留力  
……………木原力・北谷高雄・轟正彦……14 2 79～110
- 数値波動解析法による港内波高分布の計算  
……………谷本勝利・小舟浩治・小松和彦……14 3 35～58

## 海洋水理部

- ADI法による潮流と汚染拡散の数値計算——大阪湾に適用した場合について——  
……………金子安雄・堀江毅・村上和男……14 1 3～61
- 浅海域における波浪の破碎変形……………合田良実……14 3 59～106
- 不規則波による防波護岸の越波流量に関する実験的研究  
……………合田良実・岸良安治・神山豊……14 4 3～44

## 土質部

- 栈橋スラブ上のコンクリート舗装の収縮ひびわれと防止対策  
……………佐藤勝久・森口拓・浅島豊明・渋谷英男……14 2 111～138
- 空港舗装路盤としてのコーラルリーフロックの評価（第1報）  
……………佐藤勝久・福手勤・浅島豊明・渋谷英男……14 2 139～162
- 超軟弱粘土の圧密定数の決定法……………梅原靖文・善功企……14 4 45～65

## 構造部

- 港湾環境における耐食鋼の耐食性調査……………善一章・阿部正美……14 3 107～179
- 重力式岸壁の震度と地盤加速度……………野田節男・上部達生・千葉忠樹……14 4 67～111
- 海水に浸漬したコンクリートのアクに関する実験的研究  
……………関博・善一章・阿部正美・藤澤孝夫……14 4 113～132

索引

機材部

吸込間隙の影響を受ける固体の吸込力について

.....八木得次・岡山義邦・佐藤義博・斎藤 勝.....14 3 3~ 34

電磁波による岩盤の破碎——局部加熱効果と熱破碎——

.....小岩苔生・白鳥保夫・高橋英俊・松本 茂.....14 3 181~209

# Index of Report of P.H.R.I Vol. 14

	Vol. No.	pp.
<b>Hydraulics Division</b>		
Field Investigation of Submarine Banks and Large Sand Waves ..... Hiroaki OZASA.....	14 2	3~ 45
Etude sur les Mouvement d'un Corps Flottant Rectangulaire dans la Houle ..... Tsutomu KIHARA and Masahiko TODOROKI.....	14 2	47~ 77
A Study on the Function and Mooring Force of Floating Breakwaters with Circular Cross Section ..... Tsutomu KIHARA, Takao KITATANI and Masahiko TODOROKI.....	14 2	79~110
Numerical Analysis of Wave Propagation in Harbours of Arbitrary Shape ..... Katsutoshi TANIMOTO, Koji KOBUNE and Kazuhiko KOMATSU.....	14 3	35~ 58
<b>Marine Hidrodynamics Division</b>		
Numerical Simulation on Tidal Currents and Pollutant Dispersion due to Alternating Direction Implicit Method —Application to Osaka Bay— ..... Yasuo KANEKO, Takeshi HORIE and Kazuo MURAKAMI.....	14 1	3~ 61
Deformation of Irregular Waves due to Depth-controlled Wave Breaking .....Yoshimi GODA.....	14 3	59~106
Laboratory Investigation on the Overtopping rate of Seawalls by Irregular Waves..... Yoshimi GODA, Yasuharu KISHIRA and Yutaka KAMIYAMA.....	14 4	3~ 44
<b>Soils Division</b>		
Control of Shrinkage Cranking of Concrete Pavements on pier Slabs .....Katsuhisa SATO, Hiraku MORIGUCHI, Toyoaki ASAJIMA and Hideo SHIBUYA.....	14 2	111~138
An Appraisal of Coral Reef Rock as the Base Course Material of Airport Pavements (Ist Report) .....Katsuhisa SATO, Tsutomu FUKUDE, Toyoaki ASAJIMA and Hideo SHIBUYA.....	14 2	139~162
Determination of Consolidation Constants for Very Soft Clays ..... Yasuhumi UMEHARA and Koki ZEN.....	14 4	45 ~ 65



## Structures Division

Survey of Corrosion Resistance of Corrosion-resistant Steel under Marine Environments .....	Kazuaki ZEN and Masami ABE.....	14	3	107~179
Relation between Seismic Coefficient and Ground Acceleration for Gravity Quaywall .....	Setsuo NODA, Tatsuo UWABE and Tadaki CHIBA.....	14	4	67~111
pH Change of Sea Water due to Immersion of Hardened Concrete .....	Hiroshi SEKI, Kazuaki ZEN, Masami ABE and Takao FUJISAWA.....	14	4	113~132

## Machinery Division

Influence of the clearance between bed and mouth sucking a solid body .....	Yoshikuni OKAYAMA, Tokuji YAGI, Yoshihiro SATO and Masaru SAITO.....	14	3	3~ 34
Rock Breaking by Microwave Radiation—effects of local heating and thermal fractur.....	Taisei KOIWA, Yasuo SHIRATORI, Hidetoshi TAKAHASHI and Shigeru MATSUMOTO.....	14	3	181~209