

論文 硫黄・高炉スラグ固化体の基礎物性に関する実験的研究

福井英人*¹・小野紘一*²・杉浦邦征*³・秋山正成*⁴

要旨: コンクリート工学の分野においても地球環境に優しい建設材料の利用, 資源のリサイクル化, 省エネルギー等に関する様々な検討がなされている。そこで, 骨材として産業副産物である高炉スラグとフライアッシュを用い, 固化剤としてセメントの代わりに硫黄を利用した新材料である硫黄高炉スラグ固化体 (以下 SSC と呼ぶ) を提案する。この SSC は, セメントの水和反応ではなく硫黄の冷却固化により強度を発揮するため養生期間が不要であるといった優れた特徴を持ち, また高強度も期待できる。本研究では SSC の実用化に向けて, まず SSC の力学特性に注目して種々の材料実験を行うことにより基礎物性を明らかにし, またはりの載荷試験を行い, 部材としての挙動を検討した。

キーワード: 硫黄, 高炉スラグ, フライアッシュ, 強度, 基礎物性

1. はじめに^{1) 3)}

近年, 地球環境問題が活発に議論され世界的関心事になっている。特に環境汚染物質である NOx, SOx による被害はますます大きな問題となってきている。今日では NOx, SOx の排出規制の徹底が叫ばれるようになった。自動車等から放出される排気ガスだけでなく工場等から排出される煤煙も規制の対象となっている。現在, 国内で 170 万 t/年の硫黄が発生しているが, 今後, 大気汚染対策の強化により脱硫率の向上が望まれており, さらに増加するものと思われる。日本では硫黄の発生量の 1/2 以上が余剰生産となっているのが現状であり, その余剰生産の用途が様々な分野で検討されている。

また, コンクリート工学の分野においては, 高炉スラグやフライアッシュなどの産業副産物をセメント混和材や骨材として利用する研究がなされてきた。既往の研究では高温で融解し常温で固化する硫黄の性質を利用して, 硫黄と廃棄物を混合させて固化処理するという研究は行われていたが, 廃棄物処理としての利用であり

建設材料としての利用を目指すものではなかった。しかしこの固化物は高強度を有し, 急速に固化するという特徴を有するため, 建設材料として利用することができれば, 急速施工などが可能となる。よって本研究では, セメントを用いない硫黄, 高炉スラグおよびフライアッシュからなる硫黄・高炉スラグ固化体 (以下 SSC と呼ぶ) の建設材料としての実用化に向けて, 種々の材料実験を行うことにより, SSC の強度部材としての力学特性および, 基礎物性の把握を目的として実施したものである。

2. SSC

SSC とは, 硫黄を結合材とし高炉スラグ及びフライアッシュを被結合材とする固化体である。その固化のメカニズムは以下の通りである。

- ① 硫黄を 120℃以上に加熱し流動化させる。
- ② 流動化した硫黄に骨材を混入すると, 液状の硫黄が骨材表面の細孔に浸透する。
- ③ 自然冷却による硫黄の固化に伴って強度が発現する。

*1 京都大学大学院	工学研究科土木システム工学専攻	(正会員)
*2 京都大学大学院教授	工学研究科土木システム工学専攻 工博	(正会員)
*3 京都大学大学院助教授	工学研究科土木システム工学専攻 工博	(非会員)
*4 日石三菱 (株)	技術開発部	(非会員)

また SSC の特徴として、

- ① 産業副産物のみを利用した資源リサイクルシステムであり環境に無害である。
- ② 冷却固化の養生期間が不要であり施工期間の短縮が図れる。
- ③ 硫黄の融点が約 120℃であり、これ以上の高温には耐えられない。

が挙げられる。また結合材として硫黄を利用しているので、

- ① 水に不溶であり、自然状態では化学的に安定である。
- ② 耐酸、耐アルカリ性が強い。
- ③ 凍結融解に対し抵抗性がある。
- ④ 断熱効果を示す。
- ⑤ 電気伝導性が小さい。
- ⑥ 施工時に硫黄の臭気が発生する。

といった特徴を有している。

また SSC の適用として、施工に際して水を必要とせず、速硬性を有する事を利用して、干満の差によって海水の影響を受ける港湾関係の土木工事用資材や、ダム工事等の基礎材や、施工時間の短縮が重要となる道路関連工事などが考えられる。また廃棄物利用という点からも現在のニーズにあった素材であるといえる。

3. 材料試験^{2) 4) 5)}

3.1. 使用材料、配合比

予備検討として圧縮試験を行った結果、最も高強度が得られる配合として表-1 が得られた。これに従い本研究では、硫黄の種類に応じて 2 種類の供試体を作成した。表-2 は試験に用いた全供試体を示したものである。表-2 に示す P とは硫黄として純硫黄を利用したものである。一方 D とは、硫黄として改良硫黄を用いたものである。改良硫黄とは、硫黄の温度を 140～150℃にあげることで環状構造を切断し、そこに炭素-炭素間の二重結合を持つオレフィンを追加することで共重合反応させ、硫黄とオレフィンによる鎖状構造のネットワークを構築したものである。純硫黄に比べ対燃焼性、耐バクテ

表-1 配合比

	硫黄系	高炉 スラグ	フライア ッシュ
配合比 (%)	20.0	66.7	13.3

表-2 供試体一覧

供試体名	形状	寸法(mm)	硫黄
AP1～AP15	円柱	φ 50×100	P
AD1～AD13	円柱	φ 50×100	D
BP1～BP6	立方体	50×50×50	P
BD1～BD6	立方体	50×50×50	D
CP1～CP5	立方体	100×100×100	P
CD1～CD5	立方体	100×100×100	D
DP1～DP5	角柱	50×50×100	P
DD1～DD3	角柱	50×50×100	D
EP1～EP3	円柱	φ 100×200	P
ED1～ED3	円柱	φ 100×200	D
FP1～FP4	角柱	100×100×400	P
FD1～FD4	角柱	100×100×400	D

リア性、および遮水性が改善されており、硫黄単体の強度は著しく改善されている。その一方で弾性係数に関しては低下する傾向にある。全ての試験において、高炉スラグとフライアッシュは同配合としている。高炉スラグは道路用鉄鋼スラグ (JIS A 5015) の粒度調整鉄鋼スラグ (最大粒径 5mm) を用いた。

3.2. 基礎物性の測定

3.2.1. 単位体積質量

単位体積質量の測定は SSC-P, SSC-D それぞれについて 50×50×50mm の立方供試体 6 体と 100×100×100mm の立方供試体 5 体を用いた。測定結果を表-3 に示す。

表-3 単位体積質量

供試体名	単位体積質量
SSC-P	2.48 g/cm ³
SSC-D	2.50 g/cm ³

3.2.2 吸水率

吸水率試験の供試体は、SSC-P、SSC-Dそれぞれ 100×100×100mm の立方供試体 5 体を用いた。試験方法は供試体を水中に没し、24 時間毎の質量を計測する。これを質量変化が収束するまで行い、各計測値から吸水前の初期質量を引いた値を吸水量とし、吸水量を初期質量で割って無次元化して評価する事とした。

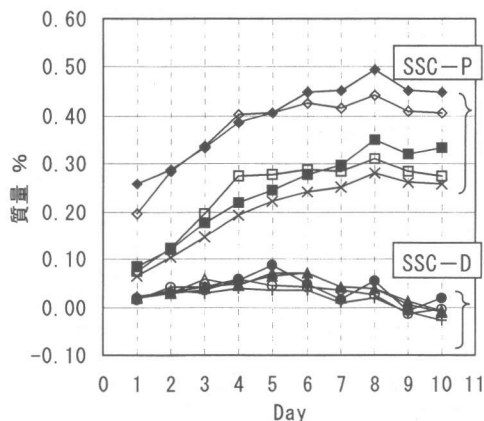


図-1 吸水率試験結果

計測結果を図-1 に示す。SSC-Pでは 7 日程度で収束し質量比にして 0.5%以下の吸水率、SSC-Dでは、0.1%以下の吸水率であった。双方ともに遮水性は高いとの結果が得られた。SSC-Pでは吸水率にばらつきが見られるが、SSC-Dに関しては、全供試体を通して、ほとんど吸水しないという結果となった。この要因としては、表面が SSC-Dの方が滑らかであること、単位体積質量の結果が SSC-Dの方が僅かにではあるが大きい値になっており、供試体内の空隙が少ないと思われることなどが考えられる。この遮水性は、水工構造物はもとより、あらゆる構造物の耐久性の維持には必要な性質である。一方、コンクリートは本質的に多孔質で、透水を許す多くの要素を持っている。これに対して、SSCでは通常の施工を行うだけで高い遮水性を得られるのは、大きな利点である。

3.2.3. 空隙率

単位体積質量の計測値および表-4 に示した使用材料の密度を用いて式(1)のように供試体

体積に占める空隙の体積比を求めた。

$$R_v = 1 - \frac{W}{V} \sum \frac{X_i}{100d_i} \quad (1)$$

R_v : 空隙率 (vol%)

W : 供試体質量 (g)

V : 供試体体積 (cm³)

X_i : 使用材料の配合比 (wt%)

d_i : 使用材料単体の単位体積質量 (g/cm³)

空隙率の平均値を表-5 に示す。ここで、Bシリーズは 50×50×50 mm の立方供試体であり、Cシリーズは 100×100×100 mm の立方供試体である。SSC-P、SSC-Dともに大きい供試体の作成時には空隙が生じ易いことがわかる。また特に SSC-Dに空隙はほとんど存在しないといった結果が得られ、吸水率試験の結果とも合致する。これは SSC-Dにおける改良硫黄の分子構造が純硫黄よりも密に充填しやすい構造であるためと推測される。

表-4 密度

	硫黄系		高炉	フライ
	純硫黄	改良硫黄	スラグ	アッシュ
密度 (g/cm ³)	2.07	1.97	2.76	2.15

表-5 空隙率の算出

	Bシリーズ	Cシリーズ
SSC-P (vol%)	2.00	3.82
SSC-D (vol%)	0.74	0.94

(但し表中の vol%は体積比を示す)

3.2.4. 線膨張係数

線膨張係数を求める試験では、SSC-P、SSC-Dそれぞれ 50×50×100mm の角柱供試体を、SSC-Pの供試体を 5 体、SSC-Dの供試体を 3 体用いた。試験方法はひずみゲージを用いて、常温の 24℃を基準として、-22℃におけるひずみの変化を測定し 1℃毎のひずみ変化を求めた。

その結果を表-6 に示す。SSC-P、SSC-Dの線膨張係数は、それぞれ $5.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、 $8.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ という結果が得られた。一方鉄筋の線膨張係数は $10 \sim 12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、SSC-

Dの値に対して大きな差は見られない。すなわち鉄筋とSSC-Dを複合材料として利用する際、温度変化により発生するせん断応力は小さいと判断できる。コンクリートの線膨張係数が約 $10 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ である事も考慮すると、温度挙動に関して、SSC-Dと鉄筋との複合には問題はないものと思われる。

3.2.5. 静弾性係数, ポアソン比

静弾性係数試験の供試体は、SSC-P, SSC-D それぞれにつき、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体を6体ずつ用いた。ここでの静弾性係数は初期接線係数を指す。ポアソン比は、上記の静弾性試験を求めた同じ供試体の圧縮試験時に測定した。計測結果を表-6に示す。SSCと通常の骨材を用いたコンクリートの弾性係数を比較してみると、SSC-Pの弾性係数は、コンクリートにほぼ一致しており、SSC-Dでは、コンクリートよりも小さくなるという結果となった。弾性係数の値は骨材の品質に大きく影響を受けるが本実験においては同一種類、同一配合の骨材を用いているため、硫黄単体での弾性係数の低下による影響が表れているものと思われる。一方、高強度コンクリートのポアソン比は、通常コンクリートのそれと大差なく、0.2~0.3の範囲にあり、SSCでも同様の結果が得られた。

表-6 基礎物性の計測結果

	SSC-P	SSC-D
静弾性係数 (kN/mm ²)	49.7	41.6
ポアソン比	0.25	0.28
線膨張係数 ($\mu/^\circ\text{C}$)	5.6	8.1

3.3 強度試験

3.3.1. 圧縮強度試験

$\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱供試体を、SSC-P, SSC-Dそれぞれ6体ずつを用いた。試験はコンクリート標準示方書「コンクリートの圧縮強度試験方法」(JIS A 1108-1993)に準じて行った。SSC-P, SSC-Dそれぞれの供試体における圧縮強度試験結果の一例として、応力ひずみ関係を図-2に、また全供試体における圧縮試験結果を表

-7に示す。SSC-Pで平均 81.7 N/mm^2 , SSC-Dで平均 96.7 N/mm^2 の強度となった。SSCでは被結合材に高炉スラグとフライアッシュを利用しており、双方とも表面に細孔をもつ構造のため結合材である硫黄との付着は強固なものであり、前述の高強度が得られたと思われる。また図-2からわかるようにSSC-Pの応力-ひずみ曲線は、急勾配でほぼ直線的な軌跡を描き、最高強度を超えると急激な破壊に至っている。このようにSSC-Pでは完全弾性-脆性破壊型の応力-ひずみ関係を示すのに対して、SSC-Dは脆性的な破壊ではあるが、応力-ひずみ曲線より、圧縮に対してSSC-Pの約3倍のエネルギーを吸収するという結果が得られた。

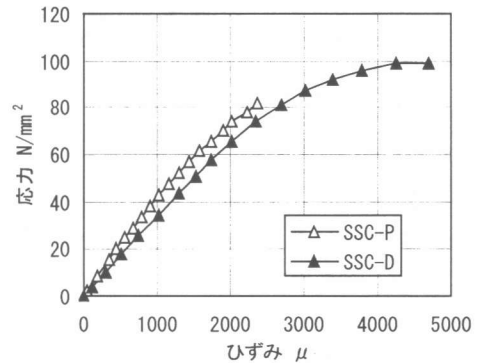


図-2 応力-ひずみ関係

3.3.2. 割裂強度試験

割裂強度試験として $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体を、SSC-P, SSC-Dを3体ずつ用いた。試験はコンクリート標準示方書「コンクリートの引張強度試験方法」(JIS A 1113-1993)に準じて行い、割裂強度は下記の式(2)により求めた。

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi dL} \quad (2)$$

σ_c : 割裂強度 (N/mm²)

P : 最大荷重 (N)

d : 供試体の直径 (mm)

L : 供試体の長さ (mm)

割裂試験結果を表-7に示す。割裂強度はSSC-Pで平均 4.7 N/mm^2 , SSC-Dで平均 5.2

N/mm²の強度が得られた。SSC-P、SSC-Dともに、圧縮強度の約 1/20 の強度となっており、引張には弱い材料であるといえる。これはコンクリートと同様に、結合材と被結合材の複合材料であるためであり、鉄筋での補強等が必要であると思われる。

3.3.3. 曲げ強度試験

曲げ強度試験では、100×100×400mmの角柱供試体を SSC-P、SSC-Dそれぞれ 3 体ずつ用いた。試験は、3 等分点荷重法により「コンクリートの曲げ強度試験方法」(JIS A 1106-1999) に準じて行い、曲げ強度を下記の式(3)により求めた。

$$f_b = \frac{PL_b}{bh^2} \quad (3)$$

f_b : 曲げ強度 (N/mm²)

P : 最大荷重 (N)

L_b : スパン (mm)

b : 破壊断面の幅 (mm)

h : 破壊断面の高さ (mm)

曲げ強度試験の結果を表-7 に示す。SSC-P で平均 9.1 N/mm²、SSC-D で平均 10.8 N/mm² の強度が得られた。SSC-P、SSC-Dともに、圧縮強度の約 1/9 の強度となっており、高強度コンクリートと比べてやや大きい曲げ強度となっている。破壊の状況は、すべての供試体において脆性的な破壊を示した。

表-7 強度試験結果

	圧縮強度 (N/mm ²)	割裂強度 (N/mm ²)	曲げ強度 (N/mm ²)
SSC-P	81.7	4.7	9.1
SSC-D	96.7	5.2	10.8

4. SSC はり供試体を用いた曲げ・せん断試験

4.1. 試験目的

SSC と鋼材からなる複合部材の力学特性、特に鉄筋 SSC のはり部材の曲げおよびせん断特性の把握を目的とする。

4.2. 実験概要および使用材料

100×200×1000mm のはり供試体を用いてはりの荷重試験を行う。供試体シリーズを一括して図-3 に示す。また SSC として SSC-D を用いた。鉄筋は、主鉄筋に D16 の異形鉄筋 (SD390) を、スターラップには φ6 の丸鋼 (SD295A) を用いる。

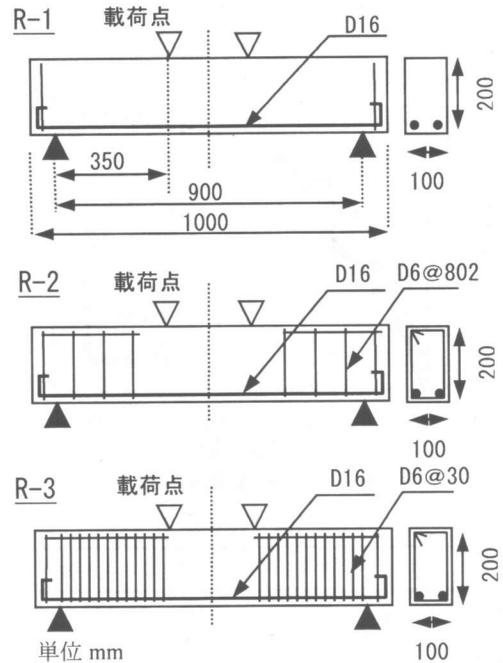


図-3 供試体および荷重概要

4.3. 試験結果および考察

表-8 に、はり荷重試験結果、および等価応力ブロック法より算定した予想最大耐力を示す。ただし、算定の際の応力係数や終局ひずみは、高強度コンクリートの係数を利用している。図-4 に、3 シリーズの荷重変位曲線を示す。表-8 から、実験値は計算値をはるかに上回っている。原因として計算に利用した諸係数の不確かさが挙げられ、今後これらの係数を解明していく必要がある。次に破壊性状であるが、R-1 ではせん断領域における斜めひび割れが発生し、せん断破壊を生じた。R-2 では、鉄筋降伏点付近でせん断破壊を生じた。また R-3 に関しては曲げ破壊をしている。3 つの供試体の破壊性状は、設計通りの破壊を示しているが、その破壊は急激に生じている。曲げ破壊を意図した R

-3 供試体においても、最大耐力後の靱性は見られず、大きな音とともに中央上縁部が急激に圧壊している。今後、より大きな靱性を確保するために、最大耐力後の破壊性状を改善する必要がある。また鉄筋との付着に関しては、荷重変位曲線から判断すれば、大きな滑りなどは生じていなかったものと思われる。

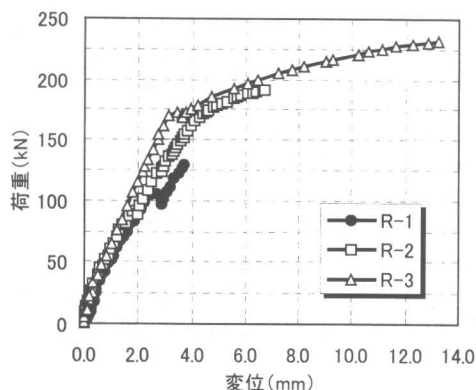


図-4 荷重変位曲線

表-8 はり試験結果

	R-1	R-2	R-3
計算値(kN)	38.1	75.0	120.6
実験値(kN)	147.3	179.9	244.3
破壊形式	せん断	せん断	曲げ

5. 結論

本実験で得られた知見を記すとともに、今後の課題を以下にまとめ本論文の結論とする。

- (1) SSC の単位体積質量は、SSC-P で 2.48 g/cm^3 、SSC-D で 2.50 g/cm^3 が得られた。
- (2) 吸水率については SSC-P、SSC-D それぞれ 0.5 %未満、0.1 %未満となった。これは双方ともに遮水性の高い材料であるといえる。
- (3) 空隙率は SSC-P、SSC-D それぞれ 4 %未満、1%未満と小さいことが確認され、吸水率の計測結果とも合致する結果となっている。
- (4) 線膨張係数は SSC-P、SSC-D それぞれ $5.6 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ 、 $8.1 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ となっている。鉄筋の線膨張係数が $10 \sim 12 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ であり、温度挙動の観点から鉄筋と SSC-D の複合化は可能である。

(5) 圧縮強度試験の結果、SSC-P で 81.7 N/mm^2 、SSC-D で 96.7 N/mm^2 程度の高強度が得られることがわかった。初期接線弾性係数は SSC-P、SSC-D それぞれ 50 kN/mm^2 、 42 kN/mm^2 となった。応力ひずみ曲線から、SSC-P においては破壊に至るまで線形的であり脆性的な破壊となった。これに対して SSC-D ではこの点で改善され、圧縮に対し SSC-P の約 3 倍のエネルギーを吸収できた。ただし破壊の様子は SSC-P と同様に脆性的な破壊であった。

(6) 割裂強度試験の結果、SSC-P で 4.0 N/mm^2 、SSC-D で 5.2 N/mm^2 であり、圧縮強度の約 1/20 の強度であった。また、曲げ強度試験結果は、SSC-P で 9.1 N/mm^2 、SSC-D で 10.8 N/mm^2 となり、ともに圧縮強度の約 1/9 の強度となった。破壊の様子はコンクリートに類似した脆性的な破壊であった。

(7) はり載荷試験の結果、算定耐力を大きく上回ったが、破壊性状はほぼ推定する事が可能であった。また荷重変位曲線から、鉄筋との付着も大きな滑りは生じていないと判断できる。今後、耐力算定における諸係数の決定や、最大耐力後の靱性獲得の方法を検討する必要がある。

以上が本研究で明らかになった点であり、SSC とくに SSC-D は高強度を持つ特殊な建設材料として利用が期待できることが判明した。

今後の課題としては、ワーカビリティの低さを解消する配合比の決定、強度と弾性係数の相関関係や、冷却時に生じる収縮に対する検討などがあり、性能の多様化に向けて、衝撃や振動に対する抵抗性の高い配合比や炭素繊維シートとの付着性の検討も今後の課題である。

参考文献

- (1) 岡田 清, 明石外世樹, 小柳 洽: 新編土木材料学, 国民科学社, 1987.
- (2) 小林和夫: コンクリート構造学(第二版), 森北出版, 1997.
- (3) 猪狩俣将: 硫黄固化(サルフィックス)技術の実用化に向けて, 環境管理, Vol.31, No.7, p.74 ~78, 1995.
- (4) 日本コンクリート工学協会: コンクリート便覧(第二版), 技報堂出版, 1996.
- (5) 岡田 清: 最新コンクリート工学, 国民科学社, 1986.