# 論文 産業副産物系骨材を使用した硫黄固化体の耐海水性に関する基礎的 研究

堀井 秀之\*1·審良 善和\*2·濱田 秀則\*3

要旨:結合材に改質硫黄,骨材に産業副産物を用いた硫黄固化体の港湾構造物への適用性評価を目的に,海洋環境での暴露試験を行っている。その結果,ホタテ貝殻やスラグを骨材に用いた硫黄固化体の圧縮強度は低下しないが,割裂引張強度・曲げ強度は低下し普通コンクリートと同程度になることが明らかとなった。低下の原因は,水分浸入による骨材と結合材の界面の強度低下と,骨材中の金属鉄の表面発錆による欠陥発生と推定された。 キーワード:産業副産物,硫黄固化体,耐海水性,材料物性

#### 1. はじめに

硫黄に添加剤を加えて重合させた改質硫黄を 結合材に用いた硫黄固化体は、優れた性能(骨 材を多く含有できる,高い遮水性,高強度,高 耐海水性, 良好な海洋生物の着生など)を有し ていることがわかってきた<sup>1)</sup>。そこで,港湾構造 物のうち,根固めブロック,被覆ブロック,藻 礁などの無筋構造物への硫黄固化体の適用はそ の性能を活かすことができ,かつ産業副産物の 活用の点からも意義のあると考え、港湾構造物 への適用性評価を開始した。現在、(独)港湾空 港技術研究所の暴露試験場(以下,暴露試験場) と久里浜港の実海水を用いた劣化促進試験にて, 耐海水性評価を行っている<sup>2)</sup>。その結果,海洋暴 露約1年経過後の圧縮強度は低下しないが、割 裂引張強度と曲げ強度は低下したため、その原 因について考察した。また、実施中の実海域で の生物着生に関する試験状況も報告する。

なお、硫黄固化体の定義は、「改質硫黄を結合 材として、使用される暴露環境や地域の産業副 産物に応じた骨材と混ぜ合わせて固化させた成 型体」であるが、これでは各種の骨材別に強度 等の性状を把握する必要があり、本研究ではそ れら全てを網羅することができない。そこで、 本研究では使用骨材がわかるよう「硫黄固化体」 の前に,例えば骨材にスラグを用いた硫黄固化 体であれば,「スラグ系硫黄固化体」と表記する。

#### 2. 使用材料と配合

#### 2.1 硫黄固化体の使用材料

表-1 に今回用いた硫黄固化体の使用材料を, 表-2 に骨材の化学成分を示す。製鋼スラグや電 気炉スラグには金属鉄が含まれているためスラ グ系硫黄固化体の密度が高くなる。

骨材粒度に関し, 製鋼スラグと電気炉スラグ は JIS A 5011-4 の電気炉酸化スラグ粗骨材 2005 に適合するように粒度調整を行った。ホタテ貝 殻は 5mm 以下に粉砕したものを使用した。図-1 に今回用いたホタテ貝殻の粒度分布を示す。

## 2.2 比較用コンクリートの使用材料

表-3 に比較用コンクリートの使用材料を示 す。比較用コンクリートは 28 日標準養生後に各 種硫黄固化体と同じ環境へ暴露した。呼び強度 24N/mm<sup>2</sup> コンクリートはホタテ貝殻系硫黄固化 体と,呼び強度 45N/mm<sup>2</sup> コンクリートはスラグ 系硫黄固化体と強度変化を比較した。

2.3 硫黄固化体と比較用コンクリートの配合

表-4 に各種硫黄固化体と比較用コンクリー

\*1 新日本石油(株)研究開発本部 開発部開発2グループ 工修 (正会員) \*2 (独)港湾空港技術研究所 地盤・構造部材料研究室 特別研究員 博士(工学) (正会員) \*3 九州大学大学院 工学研究院建設デザイン部門助教授 博士(工学) (正会員)

## 表-1 硫黄固化体の使用材料の性状

| 材料  | 使用材料の性状  |  |  |  |  |
|-----|--|--|--|--|--|
| 磁畫  | 新日本石油精製(株)室蘭製油所産   |  |  |  |  |
| 柳瓜英 | 純度 99.97%以上  |  |  |  |  |
| 添加剤 | オレフィン系炭化水素   |  |  |  |  |
|     | JISA6201 フライアッシュⅡ種品                                      |  |  |  |  |
| 石炭灰 | 単位容積質量 0.96kg/l, 吸水率 0.83%                               |  |  |  |  |
|     | 表乾密度 2.11g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 2.10 g/cm <sup>3</sup> |  |  |  |  |
|     | 粗骨材  |  |  |  |  |
|     | 粒度 5~20mm,粗粒率 6.45                                       |  |  |  |  |
|     | 吸水率 3.15%,単位容積質量 1.76kg/l                                |  |  |  |  |
| 製鋼  | 表乾密度 3.23g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 3.14g/cm <sup>3</sup>  |  |  |  |  |
| スラグ | 細骨材  |  |  |  |  |
|     | 粒度 0.3~5mm, 粗粒率 3.92                                     |  |  |  |  |
|     | 吸水率 3.49%,単位容積質量 2.04kg/l                                |  |  |  |  |
|     | 表乾密度 3.22g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 3.11g/cm <sup>3</sup>  |  |  |  |  |
|     | 粗骨材  |  |  |  |  |
|     | 粒度 5~20mm, 粗粒率 6.45                                      |  |  |  |  |
|     | 吸水率 2.30%,単位容積質量 1.90kg/l                                |  |  |  |  |
| 電気炉 | 表乾密度 3.50g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 3.42g/cm <sup>3</sup>  |  |  |  |  |
| スラグ | 細骨材  |  |  |  |  |
|     | 粒度 0.3~5mm, 粗粒率 3.92                                     |  |  |  |  |
|     | 吸水率 5.61%,単位容積質量 2.07kg/l                                |  |  |  |  |
|     | 表乾密度 3.15g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 2.98g/cm <sup>3</sup>  |  |  |  |  |
|     | 加熱・粉砕品   |  |  |  |  |
| ホタテ | 粒度 5mm 以下, 粗粒率 4.31                                      |  |  |  |  |
| 貝殻  | 吸水率 2.34%,単位容積質量 1.32kg/l                                |  |  |  |  |
|     | 表乾密度 2.59g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 2.53g/cm <sup>3</sup>  |  |  |  |  |

| 表-2 | 硫黄固化体に用いた骨材の化学成分 |
|-----|------------------|
|-----|------------------|

| ル学                | 骨材中の化学成分比率 (mass%) |             |       |      |  |  |
|-------------------|--------------------|-------------|-------|------|--|--|
| 化子<br>成分          | 製鋼                 | 電気炉         | ホタテ   | て豊康  |  |  |
|                   | スラグ                | スラグ         | 貝殻    | 石灰灰  |  |  |
| CaO               | 39.5               | 39.5 29.6 - |       |      |  |  |
| MgO               | 3.5                | 6.2         | 0.4   | 1.5  |  |  |
| FeO               | 12.7               | 19.1        | 0.01  | 0.3  |  |  |
| Fe                | 13.4               | 22.5        | 1.4   | 3.4  |  |  |
| SiO <sub>2</sub>  | 21.9               | 11.0        | < 1.0 | 70.2 |  |  |
| CaCO <sub>3</sub> | _                  |             | 97.3  | _    |  |  |
| $Al_2O_3$         | 2.3                | 4.5         | < 1.0 | 14.5 |  |  |
| NaCl              | 0.1                | 0.1         | 0.9   | 1.7  |  |  |

トの配合を示す。今回の硫黄固化体の配合は骨 材の実績率をベースに決定した。即ち骨材を密 に充填し,その隙間に改質硫黄を充填し,その 時の単位容積質量を算出して求めた。なお,硫 黄固化体のフレッシュな状態では約 140℃あり, 室温では早期に表面から固化するため,スラン プと空気量は測定できていないが,練り上りは コンクリートに比べ固い状態である。



表-3 比較用コンクリート材料の性状

| 材料       | 使用材料の性状  |
|----------|--|
| セメ<br>ント | 高炉セメント B 種, 密度 3.04 g/cm <sup>3</sup>  |
| 骨材       | 粗骨材 : 粒度 5~20mm<br>粗粒率 6.57, 単位容積質量 1.67kg/l<br>表乾密度 2.70g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 2.69g/cm <sup>3</sup><br>吸水率 0.34%, 山口県美祢市伊佐産<br>細骨材 : 粒度 0.15~5mm<br>粗粒率 2.71, 単位容積質量 1.77kg/l<br>表乾密度 2.61g/cm <sup>3</sup> , 絶乾密度 2.58g/cm <sup>3</sup><br>吸水率 1.25%, 千葉県君津市法木産 |
| 水        | 呼び強度 24N/mm <sup>2</sup> コンクリート:回収水<br>呼び強度 45N/mm <sup>2</sup> コンクリート:上水道水  |
| 混和<br>剤  | AE 減水剤標準型 I 種  |

表-4 硫黄固化体と比較用コンクリートの配合

|                                | 改質硫黄                        | 単位量(kg/m <sup>3</sup> ) |     |      |      | スラ   | 空気   | 練り上 |      |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----|------|------|------|------|-----|------|
| 硫黄固化体の種類                       | /石炭灰                        | 石炭                      | 改質  | 細    | 粗    | 混和   | ンプ   | 量   | り温度  |
|                                | (wt/wt)                     | 灰                       | 硫黄  | 骨材   | 骨材   | 剤    | (cm) | (%) | (°C) |
| 製鋼スラグ系硫黄固化体                    | 2.0                         | 211                     | 423 | 1059 | 1342 | —    | _    |     | 140  |
| 電気炉スラグ系硫黄固化体                   | 2.0                         | 204                     | 408 | 1214 | 1539 | —    | _    |     | 140  |
| ホタテ貝殻系硫黄固化体                    | 2.0                         | 275                     | 551 | 1503 | _    | _    | _    | _   | 140  |
|                                |                             |                         |     |      |      |      |      |     |      |
|                                | W/C 単位量(kg/m <sup>3</sup> ) |                         |     |      | スラ   | 空気   | 練り上  |     |      |
| コンクリートの種類                      | (0/)                        | セメ                      | -   | 紿    | 粗    | 混和   | ンプ   | 量   | り温度  |
|                                | (70)                        | ント                      | 小   | 骨材   | 骨材   | 剤    | (cm) | (%) | (°C) |
| 呼び強度24N/mm <sup>2</sup> コンクリート | 56.8                        | 264                     | 150 | 851  | 1054 | 2.64 | 13.5 | 4.3 | 25.5 |
| 呼び強度45N/mm <sup>2</sup> コンクリート | 35.5                        | 434                     | 154 | 663  | 1087 | 4.34 | 6.5  | 3.4 | 30.3 |

## 3. 暴露条件と試験方法

## 3.1 海洋環境を模擬した暴露試験

大気部,飛沫部,干満部,海中部の海洋環境 を模擬した暴露試験場へ供試体を1年間暴露し た。大気部は港湾空港技術研究所の防波堤近傍 に,飛沫部は1日に4時間×2回の実海水シャワ 一噴霧を受けるように,干満部は循環水槽内で1 日に2回の人工的な干満を受けるように,海中 部は常に海水面下になるように供試体を設置し た(暴露試験場の海水は久里浜港の実海水であ り,1年間の平均海水温度は約18℃)。

## 3.2 久里浜港の実海水を用いた劣化促進試験

#### (1) 40℃実海水浸漬試験

恒温槽内に供試体を置き,実海水で満たし, 投げ込み式の電気ヒーターで 40℃に加熱した。 試験期間は 448 日で,実海水は約 3 ヶ月に 1 度 の頻度で交換を行った。

## (2) 40℃乾湿繰り返し試験

40℃の実海水シャワーを 3 日間噴霧した後, 40℃の温風で 4 日間乾燥させ,これらを 50 回繰 り返した。

## 3.3 試験方法

#### (1) 材料試験

圧縮強度,割裂引張強度,曲げ強度は,それ ぞれ JIS A 1108, JIS A 1113, JIS A 1106 に従って 行った。供試体の形状は,それぞれφ100× 200mm 円柱,φ150×約200mm円柱,100×100 ×400mm 角柱である。動弾性係数は圧縮試験を 行う円柱供試体に対して,超音波を用いて両端 面間(中心部)の超音波の伝播速度を求め,式(1) を用いて算出した。なお,表面近傍の状態変化 は捉えていないため,目視観察も行った。

$$E_{d} = \rho \times C^{2} \times (1 + \nu) \times (1 - 2\nu) / (1 - \nu) / 1000 \quad (1)$$

ここで、 $E_d$ :動弾性係数 (N/mm<sup>2</sup>)、 $\rho$ 、供試体の密度 (g/cm<sup>3</sup>)、C:超音波の伝播速度 (m/s)、 $\nu$ :ポアソン比

#### (2) 骨材周りの状況調査

スラグ系硫黄固化体の表面に発生した錆び深

さを調査するため、特に錆びの著しい暴露条件 の供試体について深さ方向の断面観察を行った。

### 4. 暴露約1年経過後の試験結果

## 4.1 ホタテ貝殻系硫黄固化体

## (1) 材料強度の変化

図-2 に暴露試験前後の圧縮強度,割裂引張強度,曲げ強度(平均値)を示す。圧縮強度は低下しないが,割裂引張強度と曲げ強度は低下した。呼び強度 24N/mm<sup>2</sup> コンクリートの材料強度は暴露前と比較して材料強度は増加している。

### (2) 曲げ試験後の破面について

写真-1に曲げ試験後の破面を示す。試験直後の破面の特に打設面直下の空隙(写真-1(b)



黄固化体の材料物性

の中央部)を中心に水分が認められた。これは, 内部の空隙が表面と通じており雨水や海水が進 入したと考えられる。この空隙は製造時におい て打設面が外気温により早期に固化するため巻 き込まれた気泡が内部に残留したものであり, 製造方法を工夫することで空隙を低減できると 考えられる。また破面については、暴露前は骨 材であるホタテ貝殻が引き抜かれている状態が 支配的であったが、暴露後はホタテ貝殻と結合 材である改質硫黄の界面での剥離が支配的であ った。一方,図-3に暴露試験前後のホタテ貝殻 系硫黄固化体の動弾性係数を示すが、値の減少 は認められないことからひび割れが暴露により 発生していないと推定される。従って、載荷前 に改質硫黄とホタテ貝殻との界面が剥離してい ることはないが、試験後は貝殻界面で剥離して いることから,界面の付着強度が低下している 可能性があると考えられる。

4.2 スラグ系硫黄固化体

(1) 材料強度の変化

図-4 に暴露試験前後における製鋼スラグ系



硫黄固化体の圧縮強度,割裂引張強度,曲げ強度(平均値)を,図-5に電気炉スラグ系硫黄固化体のそれらを示す。暴露試験場へ設置した供試体は材料強度の低下は少ない。劣化促進試験では,製鋼スラグ系硫黄固化体は曲げ強度が,電気炉スラグ系硫黄固化体は割裂引張強度,曲げ強度が低下した。呼び強度45N/mm<sup>2</sup>コンクリートは暴露前と比較して材料強度は増加した。

#### (2) 曲げ試験後の破面について

**写真-2** に電気炉スラグ系硫黄固化体の曲げ 試験後の破面を示す。骨材を貫通して破壊して いる部分と骨材の界面で破壊している部分が共 に認められ,破面は暴露前後で違いはない。ま



図-4 暴露試験前後における製鋼スラグ系硫 黄固化体の材料物性

た,図-6に暴露試験前後の製鋼スラグ系及び電 気炉スラグ系硫黄固化体の動弾性係数を示すが, 値の減少はない。従って,海洋暴露により内部 のひび割れは発生していないと推定され,骨材 界面の強度は低下していないと考えられる。

## (3) 供試体表面の錆び発生状況

**写真-3** に製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体 表面に発生した錆びの状況を示す。定性的では あるが錆び面積は,飛沫部>干満部>海中部> >大気部の順である。一方,骨材別では製鋼ス ラグ系>電気炉スラグ系硫黄固化体の順である。

また,写真-4,5に製鋼スラグ系硫黄固化体の飛沫部及び40℃海水浸漬後の錆び直下の深さ

方向の断面写真をそれぞれ示すが,錆びによる 最大ひび深さはそれぞれ 0.52mm, 1.84mm であ った。これら錆びによるひび割れが表面欠陥と なって,載荷時の引張側からの破壊が助長され, 図-4,5 に示すように暴露前と比較して曲げ強 度と割裂引張強度が低下したと考えられる。

一方,写真-6に表面から0.55mmの深さにあ る金属鉄の状況を示す。この金属鉄に錆びは認 められないが,これは改質硫黄で囲まれている ためである。暴露期間が1年程度で内部の金属 鉄は錆びることはないが,表面からの錆びによ るひび割れが生じていることから,長期の発錆 挙動については今後確認することにしている。



図-5 暴露試験前後における電気炉スラグ硫 黄固化体の材料物性

写真-3 製鋼スラグ系硫黄固化体表面の錆び (曲げ試験用供試体側面の状況で着色部が錆び)



#### 写真-4 飛沫部における錆び 写真-5 40℃海水浸漬におけ 直下の状況

る錆び直下の状況

写真-6 深さ0.55mm にある 金属鉄 (飛沫部)

## 5. 実海域での生物着生状況について

写真-7 に北海道の実海域へ設置したホタテ 貝殻系硫黄固化体製ブロックの約 2.5 年経過後 の状況を示す。生物の着生状況に関しては、藻 類が多く繁茂しており,その機能を十分果たし ている。また、製鋼スラグ系硫黄固化体につい ても同様な結果が得られている。

以上より, 圧縮応力を考慮する必要のある構 造物へ硫黄固化体を適用することは、海洋暴露1 年経過後の結果ではあるが, 圧縮強度の変化が ほとんどなく、また生物着生も良好であること から可能であると言える。しかし、より長期間 にわたる材料強度のデータを蓄積しその挙動を 把握する必要はある。

### 6. まとめ

本研究の成果は以下の通りである。

- (1) 海洋環境に曝されると、ホタテ貝殻系硫黄固 化体であれば水分が内部へ浸入し骨材界面 の付着強度が低下することで,また製鋼スラ グ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は表面 の錆びにより発生した表面欠陥によって載 荷時の引張側からの破壊が助長されて,曲げ 強度と割裂引張強度が低下すると推定され た。しかし、圧縮強度の低下は生じていない。
- (2) 港湾構造物へ産業副産物系硫黄固化体を適 用する場合は、その構造物の荷重条件を考慮 し、材料設計をする必要がある。

今後の課題は、長期間における耐海水性の評



写真-7 実海域へ設置したホタテ貝殻系 硫黄固化体製ブロックの状況

価と、製造時に発生する内部空隙の低減方法の 検討であり,継続して研究を行う。

#### 謝辞

本研究で用いた硫黄固化体の製造システムの 設計・建設及び, 藻類着生試験については, (財) 石油産業活性化センターの事業にて実施した。 この場を借りて厚く御礼申し上げる。

### 参考文献

- 1) 秋山正成, 細野成一, 鯛谷将司: 鉄鋼スラグ・ 石炭灰を用いた硫黄固化体の耐海水性・生物 着生性·耐酸性,第13回廃棄物学会研究発 表会講演論文集, pp.576-578, 2002.11
- 2) 濱田秀則, 堀井秀之, 審良善和: 数種類の骨 材を用いた硫黄固化体の材料物性,港湾空港 技術研究所資料 No.1129, 2006.6