

港湾空港技術研究所 資料

TECHNICAL NOTE

OF

THE PORT AND AIRPORT RESEARCH INSTITUTE

No. 1166

December 2007

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

審良 善和

堀井 秀之

濱田 秀則

山路 徹

独立行政法人 港湾空港技術研究所

Independent Administrative Institution,
Port and Airport Research Institute, Japan

目 次

要 旨	2
1. まえがき	4
1.1 はじめに	4
1.2 硫黄固化体の定義と表記	4
2. 実験概要	4
2.1 硫黄固化体の製造に用いた材料	4
2.2 硫黄固化体の製造方法の概要	5
2.3 比較用コンクリートの製造に用いた材料	6
2.4 硫黄固化体と比較用コンクリートの配合・製造	6
2.5 試験環境	6
2.6 試験項目	8
3. スラグ系硫黄固化体の材料物性	10
3.1 暴露試験後の材料物性	10
3.2 硫黄の表面侵食の原因に関する考察	19
4. ホタテ貝殻系硫黄固化体の材料物性	21
4.1 暴露試験後の材料物性	21
4.2 暴露試験後の硫黄固化体表面の残留物質	27
5. 実海域での生物着生状況	28
6. まとめ	29
7. あとがき	30
謝辞	30
参考文献	30
付録	32

Fundamental study on resistance to seawater of the Modified-Sulfur Concrete using by-products

Yoshikazu AKIRA *
Hideyuki HORII **
Hidenori HAMADA ***
Toru YAMAJI ****

Synopsis

This report shows the modified-sulfur concrete's fundamental properties and applicability to port and harbor structures. The modified-sulfur concrete of this report is made of modified-sulfur, by-product's aggregate, and filler like fly-ash. This report focuses on the resistance to seawater of one-year old modified-sulfur concrete under some marine environments (marine atmosphere, submerged zone, tidal zone, splash zone), and accelerated environments using 40°C seawater. The main results are as follows,

- (1) The modified-sulfur concrete's compressive strength doesn't decrease under seawater and 40°C seawater environment. Compressive strength of all specimens was higher than 18N/mm² of design strength. Also the modified-sulfur concrete has good affinity for living organisms. Therefore, the modified-sulfur concrete has the applicability to non-reinforced concrete structures such as algae reef and marine block.
- (2) The modified-sulfur concrete's flexural strength was decreased under the acceleration test using 40°C seawater. Therefore, if the modified-sulfur concrete is applied to the structure that the bending stress is loaded, it is necessary to design the mix proportion and material selection in consideration of load conditions.

Key Words: modified-sulfur concrete, slag, shell, properties, port and harbor structures

* Researcher of Materials Division, Geotechnical and Structural Engineering Department

** Trainee of Materials Division, Geotechnical and Structural Engineering Department (NIPPON OIL Corp.)

*** Associate professor, Faculty of engineering, Kyusyu University (Former Head of Materials Division)

**** Senior Researcher of Materials Division, Geotechnical and Structural Engineering Department

3-1-1 Nagase, Yokosuka, 239-0826 Japan

Phone : +81-46-844-5061 Fax : +81-46-844-0255 e-mail : akira@pari.go.jp

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

審良 善和*
堀井 秀之**
濱田 秀則***
山路 徹 ****

要 旨

本研究は、スラグや貝殻などの産業副産物を主としたリサイクル材料の港湾への適用を目指して、硫黄に添加剤を加えて重合させた改質硫黄と石炭灰の混合物を結合材とし、産業副産物（製鋼スラグ、電気炉スラグ、ホタテ貝殻）を骨材として用いた硫黄固化体の耐海水性について検討を行ったものである。本報告では、各種海洋環境下（海上大気中、海中部、干満部、飛沫部）における1年間の暴露試験後の材料物性について報告する。また、劣化促進を目的として、40℃の海水を用いた浸漬試験後、および乾湿繰り返し試験後の材料物性についても報告する。その主な結果を以下に示す。

- (1)海中部、および40℃海水へ浸漬させた製鋼スラグ、電気炉スラグ、ホタテ貝殻を骨材に用いた硫黄固化体の圧縮強度は低下傾向を示さず、かつ「港湾の施設の技術上の基準・同解説」に示されるコンクリート強度の参考値（無筋コンクリートで圧縮強度18N/mm²）以上を有していた。また、藻類の着生も良好であることから、根固めブロック、被覆ブロック、藻礁などの無筋の構造物に適用できると考えられる。
- (2)40℃海水浸漬試験において、いずれの硫黄固化体についても曲げ強度が低下傾向を示していることから、曲げ応力を考慮する必要がある構造物へ適用する場合は、その構造物の荷重条件を考慮して配合設計や材料選択をする必要がある。

キーワード：産業副産物、硫黄固化体、スラグ、ホタテ貝殻、材料特性、港湾構造物

* 地盤・構造部材料研究室研究官
** 地盤・構造部材料研究室依頼研修員（新日本石油株式会社）
*** 九州大学大学院 工学研究院建設デザイン部門准教授（前 材料研究室室長）
**** 地盤・構造部材料研究室主任研究官
〒239-0826 横須賀市長瀬3-1-1 独立行政法人港湾空港技術研究所
電話：046-844-5061 Fax：046-844-0255 e-mail：akira@pari.go.jp

1. まえがき

1.1 はじめに

近年、海岸法の改訂や循環型社会形成基本法の施行、公共工事コスト縮減対策に関する新行動計画等の取り組みにより、各産業からの副産物を主としたリサイクル材料の港湾施設への利用に関する研究開発がさかんに行われている。

結合材に改質硫黄を、骨材に産業副産物を用いた硫黄固化体は、骨材を多く含有できる、高い遮水性、高強度、良好な海洋生物の着生などの優れた性能を有していることが明らかとなっており^{1), 2), 3)}、港湾構造物への適用が期待される。しかし、実際の海洋環境における硫黄固化体の材料物性については十分明らかになっていない。

このような背景から、まずは硫黄固化体自体の海洋環境での材料物性を明らかにすることで、港湾構造物のうち、根固めブロック、被覆ブロック、魚礁、藻礁などの無筋の構造物への硫黄固化体の適用を試みた。このことは、硫黄固化体の性能を活かすことができ、かつ産業副産物の有効利用の点からも意義はあると考えられる。最終的には、ケーソン等の港湾の RC 構造物への適用を考えている。また、本研究で用いた副産物系骨材は、硫黄固化体に成形した場合に質量が大きく、海中での高い安定性が期待される工業系副産物の製鋼スラグと電気炉スラグ、および漁業系副産物のうち特に国内で発生量が多いホタテ貝の貝殻⁴⁾の3種類とした。

本研究では、無筋の港湾構造物の使用環境を模擬した独立行政法人港湾空港技術研究所（以下、港空研と称す）の屋外暴露試験場での暴露試験を開始し⁵⁾、1年間暴露した後の強度変化等の材料物性に関する検討を行った。また、海水中の成分と硫黄固化体の間で物理・化学的作用による強度低下が生じる可能性があるため、40℃の海水を用いた促進試験も同時に行った。

硫黄固化体の材料強度については、強度変化を検討すると共に、「港湾の施設の技術上の基準・同解説」に示されるコンクリート強度の参考値⁶⁾以上の値を有しているかを確認した。表-1 にその参考値を示す。圧縮強度は根固めブロックなどの無筋コンクリートの強度の参考値

表-1 構造部材別のコンクリート強度の参考値

材料物性	特性値 N/mm ²	備考
圧縮強度	18	無筋コンクリート (根固めブロックなど)
曲げ強度	4.5	エプロン舗装

18N/mm²と比較した。また、曲げ強度はエプロン舗装の強度の参考値 4.5N/mm²を用いた。また、海洋環境へ暴露することで、表面侵食が懸念されることから、それらの侵食状況を定量的に調査した。

1.2 硫黄固化体の定義と表記

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。本研究では、骨材に製鋼スラグを用いた場合は「製鋼スラグ系硫黄固化体」、電気炉スラグを用いた場合は「電気炉スラグ系硫黄固化体」、ホタテ貝殻を用いた場合は「ホタテ貝殻系硫黄固化体」と表記する。

2. 実験概要

2.1 硫黄固化体の製造に用いた材料

表-2 に実験に用いた硫黄固化体の使用材料を、写真-1 に使用骨材の写真を、表-3 に使用骨材と石炭灰の化学組成を示す。石炭灰は JIS A 6201 「コンクリート用フライアッシュ」に規定される II 種のものを用いた。硫黄は熔融状態では非常に粘度が低いため粘性を高め材料分離の抵抗性を向上させる目的と、硫黄の燃焼性を低減させる目的で石炭灰を混入させた。製鋼スラグは、遊離石

表-2 硫黄固化体の使用材料の性状

項目	使用材料の性状
硫黄	純度 99.97%以上
添加剤	オレフィン系炭化水素
石炭灰	JIS A 6201:1999 フライアッシュ II 種品 単位容積質量：0.96kg/L, 吸水率：0.83% 表乾密度：2.11g/cm ³ , 絶乾密度：2.10g/cm ³
製鋼スラグ	①粗骨材 粒径：5~20mm, 粗粒率：6.45 吸水率：3.15%, 単位容積質量：1.76kg/L 表乾密度：3.23g/cm ³ , 絶乾密度：3.14g/cm ³ ②細骨材 粒径：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 ³ , 絶乾密度：3.11g/cm ³
電気炉スラグ	①粗骨材 粒径：5~20mm, 粗粒率：6.45 吸水率：2.30%, 単位容積質量：1.90kg/L 表乾密度：3.50g/cm ³ , 絶乾密度：3.42g/cm ³ ②細骨材 粒径：0.3~5mm, 吸水率：5.61% 粗粒率：3.92, 単位容積質量：2.07kg/L 表乾密度：3.15g/cm ³ , 絶乾密度：2.98g/cm ³
ホタテ貝殻	加熱・粉碎品 粒径：5mm 以下, 粗粒率：4.31 吸水率：2.34%, 単位容積質量：1.32kg/L 表乾密度：2.59g/cm ³ , 絶乾密度：2.53g/cm ³



(a) 製鋼スラグ (b) 電気炉スラグ (c) ホタテ貝殻

写真-1 使用骨材硫黄固化体の製造方法

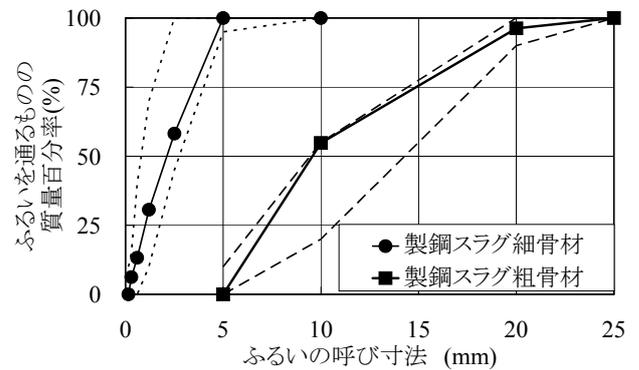
表-3 硫黄固化体に用いた骨材の化学組成

化学成分	骨材中の化学成分比率 (質量%)			
	製鋼スラグ	電気炉スラグ	ホタテ貝殻	石炭灰
CaO	39.5	29.6	—	<0.3
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 ₂	21.9	11.0	<1.0	70.2
CaCO ₃	—	—	97.3	—
Al ₂ O ₃	2.3	4.5	<1.0	14.5
NaCl	0.1	0.1	0.9	1.7

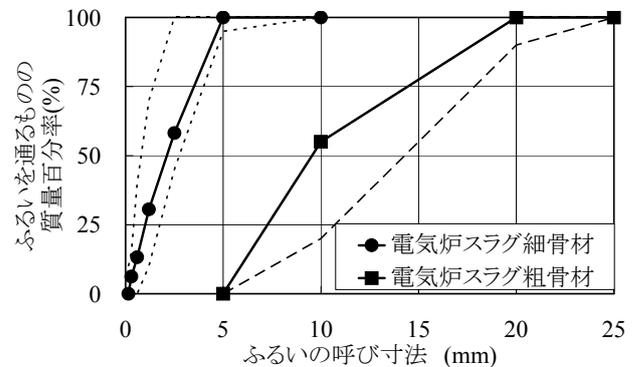
灰 (free-CaO) を多く含有し、膨張性の高い骨材で非 JIS 品である。また、電気炉スラグも非 JIS 品を用いた。図-1 に使用骨材の粒度分布を示す。製鋼スラグおよび電気炉スラグの粒度分布は、JIS A 5011-4「コンクリート用スラグ骨材第 4 部：電気炉酸化スラグ骨材」のうち、「電気炉酸化スラグ粗骨材 2005」に適合するように調整した。ホタテ貝殻は、水蒸気で蒸して中身の貝柱を取り、5mm 以下に粉砕したものを用いた。

2.2 硫黄固化体の製造方法の概要

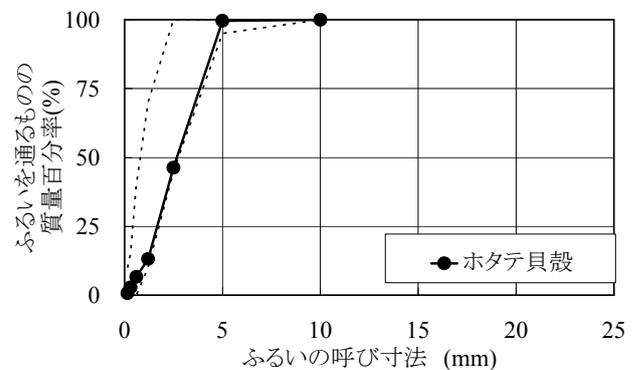
硫黄固化体は、熔融状態の硫黄固化体を徐冷養生させることで、凝固させて製造する。図-2 に、硫黄固化体の製造方法のフロー⁷⁾を示す。製造手順としては、まず、硫黄を改質することから始まる。これは、熔融状態の硫黄とオレフィン系炭化水素を反応させて、ポリマー状に改質させることで、硫黄酸化細菌に対する耐久性の向上と燃焼性を低減させる。次に、硫黄固化体の燃焼性のさらなる低減を主目的として、改質硫黄に石炭灰を加え、ペースト状の中間製品を作製する（以下、硫黄中間資材と称す）。一方、骨材は、約 140℃に加熱・乾燥させた後に、約 140℃の熔融状態の硫黄中間資材と混練する。熔融状態の硫黄固化体は振動締固めにより型枠へ打設し、徐冷・固化後、脱型して製品となる。なお、熔融状態の



(a) 製鋼スラグ



(b) 電気炉スラグ



(c) ホタテ貝殻

図-1 使用骨材の粒度分布

硫黄固化体は固化した段階で強度が発現することから、製品の大きさにもよるが、養生にかかる日数がおよそ半日から1日程度となり、養生期間の短縮による工期削減が可能な材料である。

2.3 比較用コンクリートの製造に用いた材料

表-4 に比較用として用いたセメントコンクリート用材料を示す。一般に用いられているレディーミクストコ

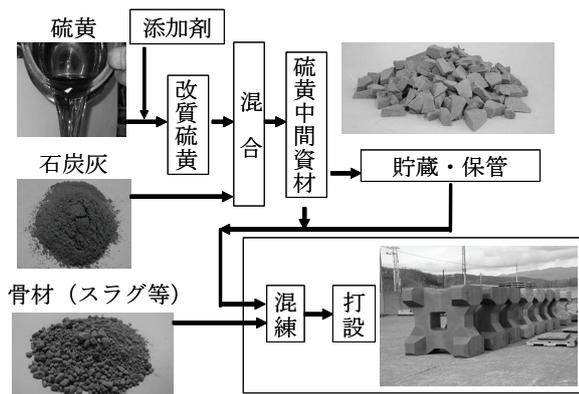


図-2 硫黄固化体の製造方法

表-4 比較用コンクリート材料の性状

項目	使用材料の性状
セメント	高炉セメント B 種，密度：3.04g/cm ³
粗骨材	粒径：5～20mm，粗粒率：6.57 吸水率：0.34%，山口県美祢市伊佐産 表乾密度：2.70g/cm ³ ，絶乾密度：2.69g/cm ³
細骨材	粒径：0.15～5mm，粗粒率：2.71 吸水率：1.25%，千葉県君津市法木産 表乾密度：2.61g/cm ³ ，絶乾密度：2.58g/cm ³
水	回収水
混和剤	AE 減水剤標準型 I 種

ンクリートで、JIS A 5308 に準拠したコンクリートである。なお、呼び強度は 24N/mm² に設定した。

2.4 硫黄固化体と比較用コンクリートの配合・製造

製造した供試体の形状は、硫黄固化体および比較用コンクリート共に、φ100×200mm 円柱（圧縮試験用）、100×100×400mm 角柱（曲げ試験用）、φ150×200mm 円柱（割裂引張試験用）とした。個数は、各暴露条件で3個ずつとした。

表-5 に硫黄固化体の配合を示す。今回の硫黄固化体の配合は、骨材の実積率をベースに決定した。配合設計の方法は実積率分の骨材の隙間に硫黄中間資材を充填したと仮定した場合の容積比を基に、各材料の単位容積質量を算出した。練り上がり時の硫黄固化体（フレッシュな状態）は、スランブの測定は困難であるが、練り上がりの状態はスランブ8cm程度の普通コンクリートに比べて少し固い状態となる。そのため、十分な振動締固めを行うことにより供試体を作製した。なお、暴露前の材料試験は打設後5～12週の間に行った。

比較用コンクリートの配合を表-6 に示す。供試体の作製は、JIS A 1132「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準じて行った。養生は、28日間の標準養生（20℃水中）とし、その後、暴露前の材料試験を行い、硫黄固化体と共に暴露試験を開始した。

2.5 試験環境

(1) 暴露試験場の暴露環境

暴露試験場で用いた海水は、久里浜港内の自然海水（以下、海水と称す）である。図-3 に暴露試験期間中の暴露試験場の気温を、また、図-4 に海水循環水槽内の海水温度の推移を示す。最高気温 32℃，最低気温-0.9℃，

表-5 硫黄固化体の配合

硫黄固化体の種類	改質硫黄 /石炭灰 (質量比)	単位量(kg/m ³)					スランブ (cm)	空気量 (%)	練り上がり温度 (℃)
		石炭灰	改質硫黄	細骨材	粗骨材	混和剤			
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	

表-6 比較用セメントコンクリートの配合

コンクリートの種類	W/C (%)	単位量(kg/m ³)					スランブ (cm)	空気量 (%)	練り上がり温度 (℃)
		セメント	水	細骨材	粗骨材	混和剤			
比較用コンクリート	56.8	264	150	851	1054	2.64	13.5	4.3	25.5

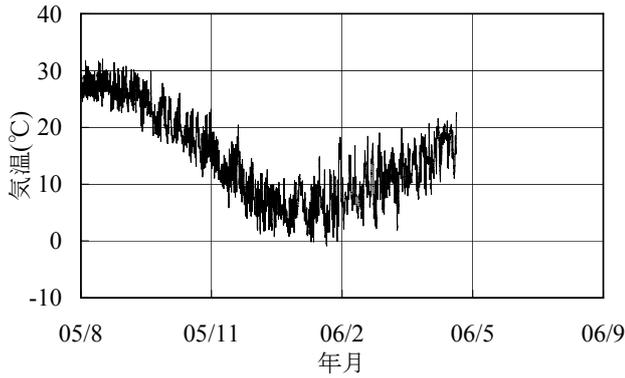


図-3 暴露試験場の気温（港空研）

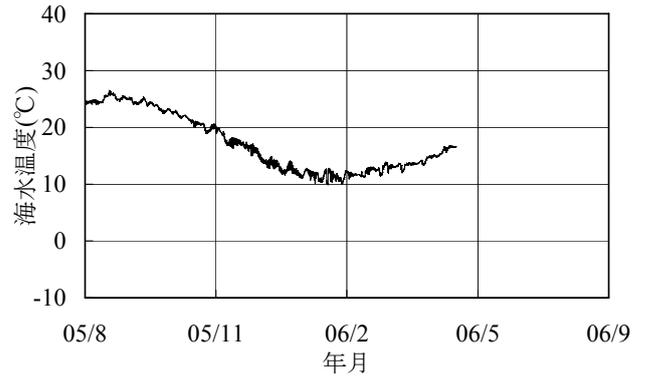


図-4 海水循環水槽内の海水温度（港空研）

平均気温 14.5°Cであり，最高水温 26.5°C，最低水温 9.9°C，平均水温 17.1°Cであった．供試体は，海中部，干満部，飛沫部，海上大気部を模擬した場所にそれぞれ暴露した．それぞれの1日の暴露環境を図-5に示すが，海中部では常時海水中に浸漬され，干満部では1日2回の海水浸漬と大気中の乾湿繰り返しが行われ，飛沫帯ではシャワー散布と大気中の乾湿繰り返しが行われた．また，海上大気部は，港空研内の護岸から9～12m離れた箇所に供試体を設置した．暴露状況を写真-2に示す．

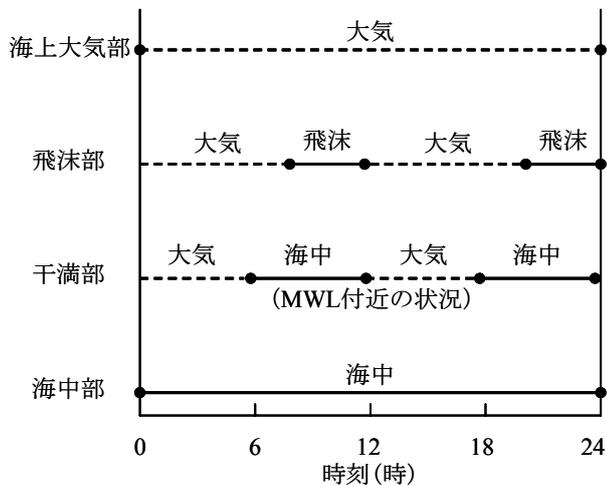


図-5 1日の暴露環境の変化（屋外暴露試験場）

(2) 40°C海水浸漬試験

図-6に40°C海水浸漬試験の模式図を示す．断熱処理を施したプラスチック製の600×700×1000mmの水槽内に供試体を設置し，海水で満たした．そこへ，投げ込み式の電気ヒーターを投入し，温度管理を行った．また，流量約20L/分の小型ポンプを用い，海水を常に循環させた．なお，海水の入れ替えは約3ヶ月に1回の頻度で行った．

(3) 40°C海水による乾湿繰り返し試験

40°C海水乾湿繰り返し試験は，温海水シャワー散布と

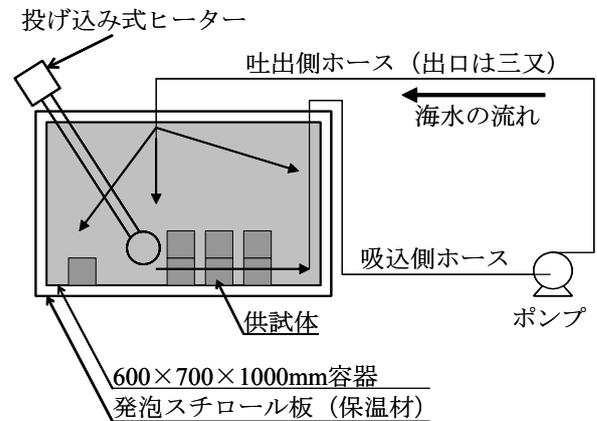


図-6 40°C海水浸漬試験の模式図



(a) 海上大気部



(b) 飛沫部
(海水シャワー設備)



(c) 干満部，海中部
(海水循環水槽)



(d) 干満部
(海水循環水槽内)

写真-2 港空研の屋外暴露試験場

温風乾燥を自動的に繰り返すことのできる装置を用いた。40℃の海水を3日間シャワー状に滴下させ、次に40℃の温風で4日間乾燥させる操作を50回繰り返した。

2.6 試験項目

所定の期間終了後、材料物性および耐久性を検討するため、表-7に示すように、硫黄固化体の力学的特性、表面侵食、および物質透過性について検討した。以下に各項目についての試験方法を示す。

(1) 力学的特性

a) 圧縮強度

圧縮強度は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に従って試験した。ここで、硫黄固化体の材料物性は供試体の温度の影響を受けるため⁵⁾、20℃の恒温室内に24時間放置し、供試体温度を一定にしてから試験を行った。

b) 曲げ強度

曲げ強度は、JIS A 1106「コンクリートの曲げ強度試験方法」に従って試験した。なお、圧縮試験時と同様に、20℃の恒温室内に24時間放置し、供試体温度を一定にしてから試験を行った。

c) 割裂引張試験

割裂引張強度は、JIS A 1113「コンクリートの割裂引張強度試験方法」に従って試験した。なお、圧縮試験時と同様に、20℃の恒温室内に24時間放置し、供試体温度を一定にしてから試験を行った。

d) 応力-ひずみ曲線と静弾性係数

圧縮試験を行う円柱供試体に対して、予め長さ60mmのひずみゲージを、円柱の母線中央部に2箇所（縦ひずみ測定用）、母線中央の円周方向2箇所（横ひずみ測定用）に、それぞれ180°ずらして貼りつけ、ひずみゲージから静ひずみ計付きデータロガーへ記録し、応力-ひずみ曲線を求めた。なお、3章、4章に記載する応力-ひずみ曲線は、静弾性係数の平均値に近い供試体の応力-ひずみ曲線とした。

静弾性係数は、表計算ソフトを用いて、圧縮試験で得られた応力-ひずみ曲線の直線区間を目視と近似直線の相関係数の値で確認して決定し、その近似直線の傾きをもって静弾性係数とした。

e) 超音波の伝播速度

供試体内部の劣化状況を調査するため、φ100×200mm円柱供試体を用いて、超音波伝播速度を測定した。図-7に超音波伝播時間の測定の方法の模式図を示す。円柱供試体の両端面の中央に振動子を当て、超音波の伝播時間を測定し、その値で両端面の距離（円柱供試体の高さ）

表-7 材料物性と試験項目

材料物性の分類	試験項目
力学的特性	圧縮強度、曲げ強度、割裂引張強度、超音波伝播速度、ビッカース硬さ
表面侵食	侵食深さ、空孔深さ
物質透過性	可溶性塩化物イオン量、EPMA 面分析

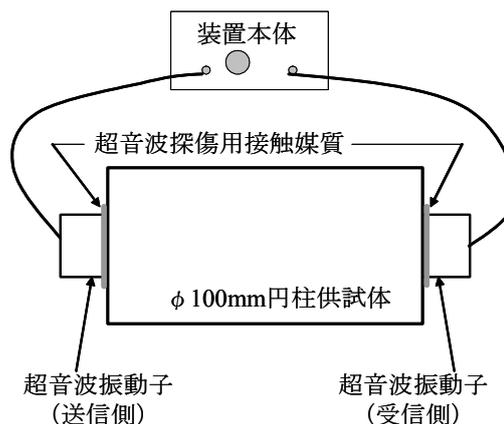


図-7 超音波伝播時間の測定方法の模式図

を除することで、伝播速度を算出した。なお、圧縮試験時と同様に、超音波伝播速度も供試体温度の影響を受けると考えられるため、20℃の恒温室内に24時間放置し、供試体温度を一定にしてから試験を行った。この方法は、硫黄固化体内部に発生したひび割れなどの欠陥の有無を捉えることを目的として行った。

f) 硫黄中間資材のビッカース硬さ

ビッカース硬さは、その材料の材質変化や劣化の状況を確認する方法として用いられる。硫黄固化体の結合材に相当する硫黄中間資材の劣化状況を調査するため、暴露面から深さ方向に硫黄中間資材部分のビッカース硬さを測定した。硫黄中間資材部分と骨材の選別は、顕微鏡による目視観察にて行った。ビッカース硬さは平滑な測定対象の表面にビッカース圧子を一定荷重負荷させ、圧子を取り除いた時に観察されるくぼみの大きさと硬さを評価するものである⁸⁾。ビッカース圧子は、図-8に示すようなダイヤモンド製の正四角錐である。測定条件は、圧子の負荷荷重2.94N (0.3kgf)、保持時間15秒とした。

試験体は、図-9に示すように、割裂引張試験後のφ150mm円柱供試体の中央部分の健全部から切り出した。測定箇所は表面から、0.4、0.6、0.9、2、3、5、10、15mmの8深度で1深度あたり10点もしくは11点とした。な

お、ビッカース硬さも供試体温度の影響を受ける可能性があるため 23℃の恒温室で測定を行った。

(2) 表面侵食

海洋環境へ暴露することで、硫黄固化体の表面が侵食を受けることが懸念される。懸念される主な理由として、硫黄はアルカリ水溶液中と、硫黄酸化細菌の繁殖環境で表面から侵食（減肉）することが考えられる。詳細については後で説明する。ここでは、硫黄固化体の表面侵食の定義について述べる。図-10に硫黄固化体の表面侵食の模式図を示す。まず、結合材である硫黄中間資材の減肉量を侵食深さと定義する。また、製鋼スラグや電気炉スラグの場合であれば骨材中に存在している鉄の溶出および鉄の腐食膨張に伴うポップアウトが生じる。一方、ホタテ貝殻系硫黄固化体ではホタテ貝の内靱帯の膨潤^{9),10)}に伴うポップアウトによる減肉と混練時に連行された気泡が表面に現れる。このような、顕在化した局所的な孔状の劣化の深さを空孔深さと定義する。

a) 侵食深さ

図-11に侵食深さ測定用試験体の切り出し方法を示す。試験体はφ150mm 円柱供試体の平らな底部側端面

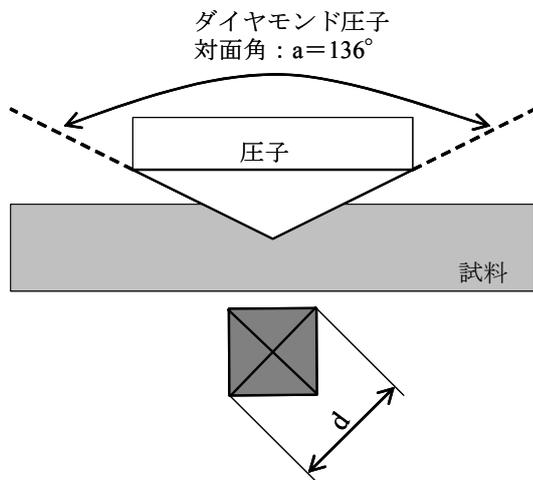


図-8 ビッカース圧子とくぼみの模式図

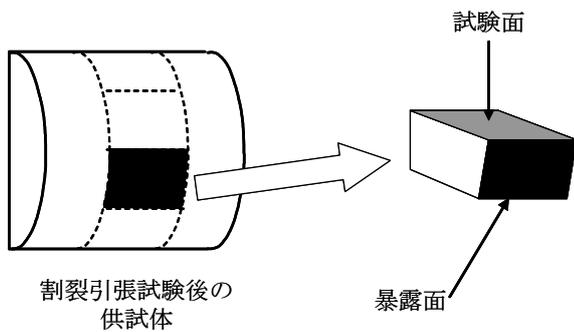


図-9 ビッカース硬さ試験体の切り出し方法

(打設面の反対側)を割裂引張試験前に切り出した。この端面には予め暴露前に供試体識別用のシールを貼りつけた。この識別用シール下は減肉していないことから、ここを基準面として、レーザー変位計で他の部位の高さを測定し、基準面から減ずることで侵食深さを算出した。測定範囲は、中央部を含む幅 10mm 長さ 80mm の範囲とし、レーザー変位計の測定間隔は、長さ方向に 200μm 間隔、幅方向に 1mm 間隔とした（高さ方向の測定精度は ±3μm）。なお、この測定方法では、錆びによる膨れ、および貝殻内靱帯の膨潤に伴うポップアウトや気泡の空孔部分といった空孔深さも計測される。したがって、これらの空孔深さについては、侵食深さの評価の際には除外した。

b) 空孔深さ

製鋼スラグ系および電気炉スラグ系硫黄固化体の場合、

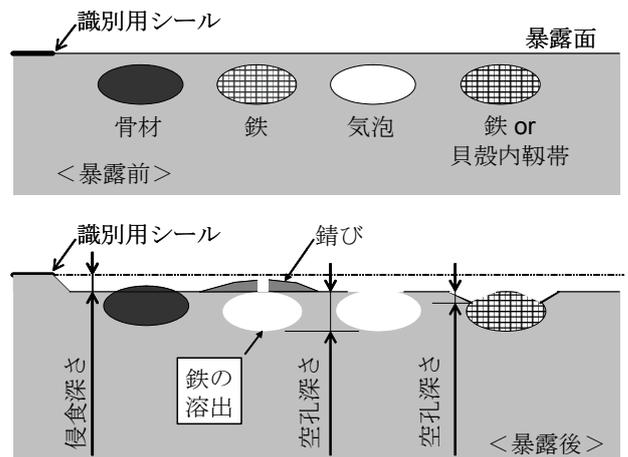


図-10 硫黄固化体の表面侵食の模式図

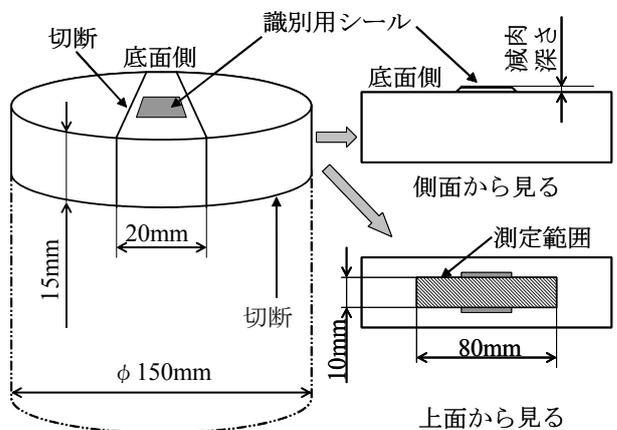


図-11 侵食深さ測定用試験体の切り出し方法

ポップアウトや空孔が錆びの下に隠れており、表面からのレーザー変位計による測定は困難である。そこで、減肉深さを測定するφ150mm 円柱供試体の底面のうち、広がり大きい錆びを目視にて大きい順に10箇所選択し、錆び部の深さ方向の断面を観察できるように切り出し、研磨した後、顕微鏡にてその深さを計測した。一方、ホタテ貝殻系硫黄固化体は錆びが生じていないため、レーザー変位計を用いて暴露面からの空孔深さを求めた。

(3) 塩化物イオン浸透性

a) 可溶性塩化物イオン量

暴露面からの可溶性塩化物イオン量を測定するため、深さ方向の塩化物イオン量を測定した。試験体は40℃海水浸漬させたφ150mm 円柱供試体を用い、割裂引張試験後の中央部分の健全部の暴露面から深さ方向に5, 15, 25mmの位置で同心円状に切り出し、粉碎後、50℃の温水にて振とうしながら1時間かけて抽出した。抽出液の塩化物イオン量の測定は、硫黄固化体の場合はイオンクロマトグラフィーにより、比較用コンクリートの場合は電位差滴定法により行った。

b) EPMA 面分析

硫黄固化体の暴露面近傍における塩化物イオンの浸透状況を調査するため、海中部および40℃海水に浸漬させた製鋼スラグ系硫黄固化体について EPMA 面分析を行った。試験体は、ビッカース硬さ試験に用いたものを使用し、同じ面を分析した(図-9参照)。分析範囲は、表面から深さ方向に2.5mm、幅方向に2.5mmとした。試験条件は、加速電圧15kV、試料電流0.1μAとした。そして、塩素原子の浸透状況を調査するため、硫黄中間資材部分における塩素原子のX線カウント数の深さ方向毎の平均値を算出した。算出範囲は EPMA 面分析のマップから骨材の少ない、幅方向約0.4mm×深さ方向2.0mmの範囲とした(粒径0.2mm以下の骨材中の塩素原子のカウント数も含まれる)。

3. スラグ系硫黄固化体の材料物性

3.1 暴露試験後の材料物性

(1) 力学的特性

a) 圧縮強度

図-12に、暴露環境別のスラグ系硫黄固化体の圧縮強度の変化を示す。なお、各硫黄固化体の初期強度(暴露前の圧縮強度)も併せて示す。スラグ系硫黄固化体の圧縮強度は、無筋コンクリートの強度の参考値である18N/mm²に比べ非常に高い強度特性を有している。また、暴露前と比べると、若干のばらつきは認められるが、概

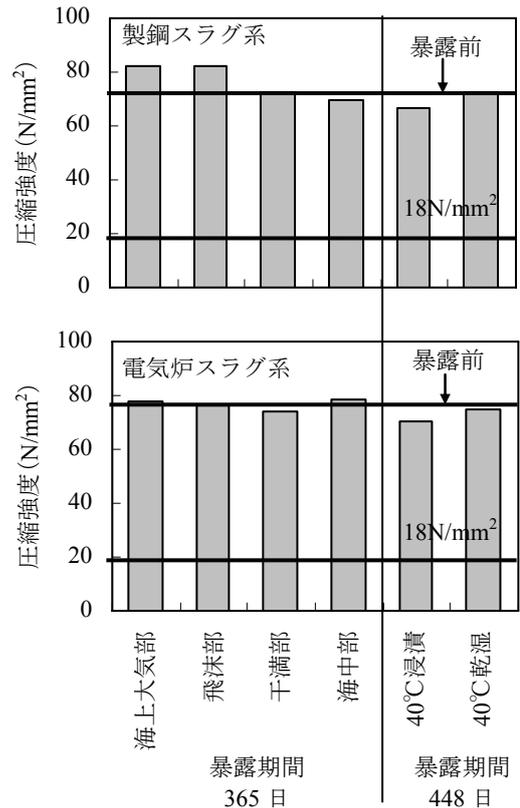


図-12 スラグ系硫黄固化体の圧縮強度の変化

ね圧縮強度の低下は認められないと考えられる。

図-13に硫黄固化体および比較用コンクリートの海中部における圧縮強度の時間変化を示す。なお、既往の研究から引用したスラグを用いたセメントコンクリートの圧縮強度^{11), 12), 13)}の経時変化も示した。コンクリートの場合にはセメントの水和反応の進行に伴って強度の増進が認められる。一方、スラグ系硫黄固化体の圧縮強度は初期からの強度変化が少なく、高い圧縮強度を維持している。硫黄固化体は改質硫黄の凝固作用を利用した固化体のため、強度の増進はない。したがって、セメントコンクリートのような長期にわたる強度の増加は見込めないが、初期強度が高強度であり、現段階では急激な強度低下も認められないことから、無筋の港湾構造物へ適用可能な圧縮強度特性を有していると考えられる。

b) 曲げ強度

図-14に、暴露環境別のスラグ系硫黄固化体の曲げ強度の変化を示す。製鋼スラグ系硫黄固化体の自然海水環境へ暴露した供試体の曲げ強度は暴露前と比べて低下は見られないものの、40℃の促進環境へ暴露した供試体は若干低下傾向が見られた。一方、電気炉スラグ系硫黄固化体の曲げ強度は、自然海水暴露、40℃促進環境共に低下傾向にあり、特に促進養生を行った場合の強度低下が

顕著に現れた。しかしながら、エプロン舗装の強度の参考値である曲げ強度 4.5N/mm^2 と比べて、現時点では、スラグ系硫黄固化体の曲げ強度は高い値を有していた。ただし、電気炉スラグ系硫黄固化体の場合は、全ての供試体において低下傾向を示し、長期的な強度変化を確認する必要があると考えられる。

図-15 にスラグ系硫黄固化体および比較用コンクリートの海中中部における曲げ強度の時間変化を示す。なお、既往の研究から引用したスラグを用いたセメントコンクリートの曲げ強度の経時変化^{14), 15)}も示した。圧縮強度と同様に、セメントコンクリートの場合は水和反応が進行することで強度が増加している。一方、スラグ系硫黄固化体は強度増進が見込めず、低下傾向にあるが、現段階では高い曲げ強度を維持していると考えられる。

写真-3 に、海中中部へ暴露した電気炉スラグ系硫黄固化体の曲げ試験後の破壊面の一例を示す。曲げ試験後の破壊面は、骨材が破壊している部分と骨材界面で破壊している部分の両方が観察された。なお、暴露前の破壊面も同様に、骨材が破壊している部分と骨材界面で破壊している部分の両方が観察されていた。これは、骨材と結合材である硫黄中間資材の付着が不十分になる場合があることを示している。両者間の付着強度が低下する要因としては、電気炉スラグ骨材表面に付着しているフィラ

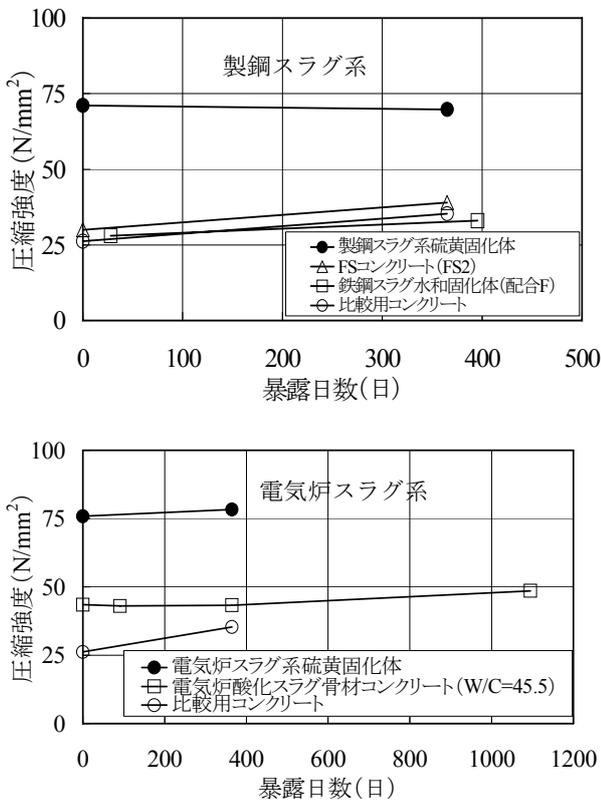


図-13 圧縮強度の時間変化 (海中中部)

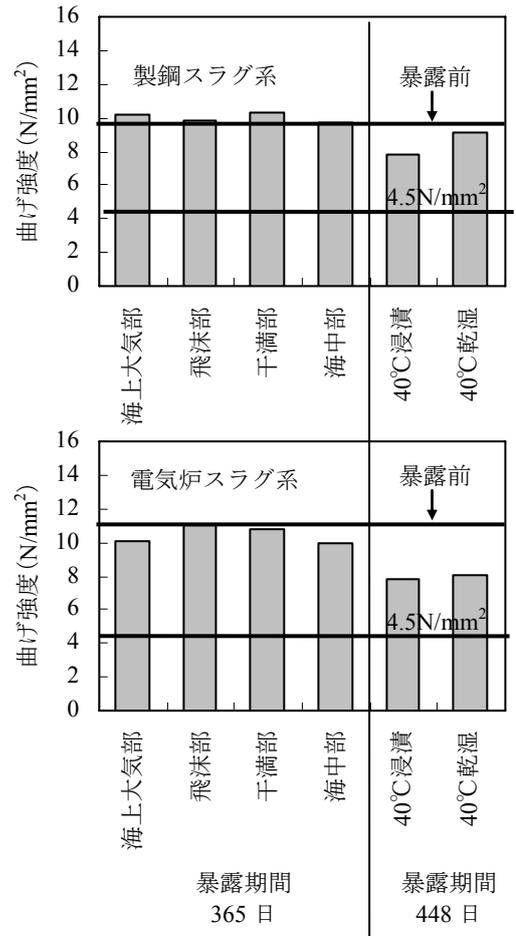


図-14 スラグ系硫黄固化体の曲げ強度の変化

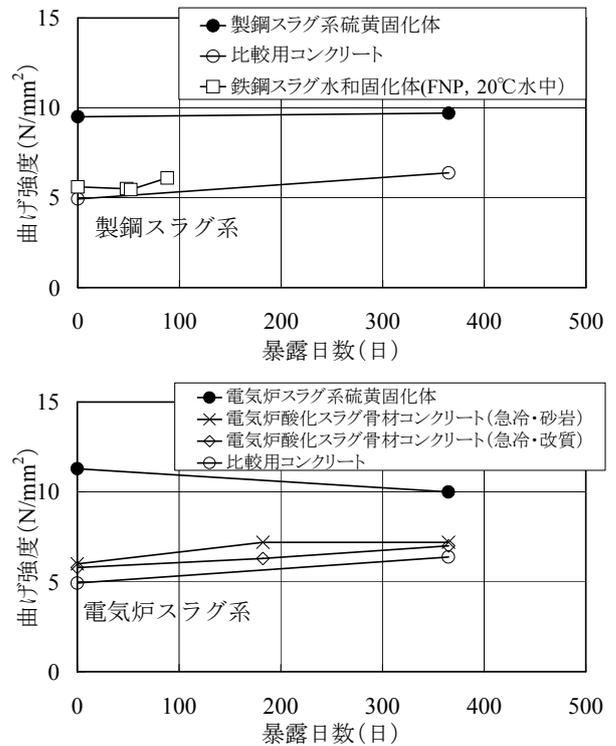


図-15 曲げ強度の時間変化 (海中中部)

一分の影響で硫黄中間資材との間に界面の空隙が生じてしまっていることが考えられる。

c) 割裂引張強度

図-16 に暴露環境別のスラグ系硫黄固化体の割裂引張強度の変化を示す。製鋼スラグ系硫黄固化体の自然海水環境へ暴露した供試体および 40℃の促進環境へ暴露した供試体の割裂引張強度は暴露前と比べて低下は見られない。一方、電気炉スラグ系硫黄固化体の割裂引張強度は、干満部、海中部、40℃の促進環境で低下の傾向が

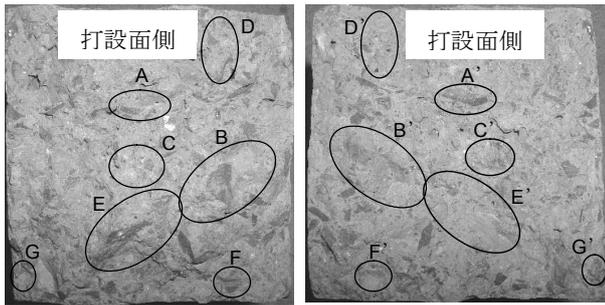


写真-3 電気炉スラグ系硫黄固化体の曲げ試験後の破壊面（海中部）

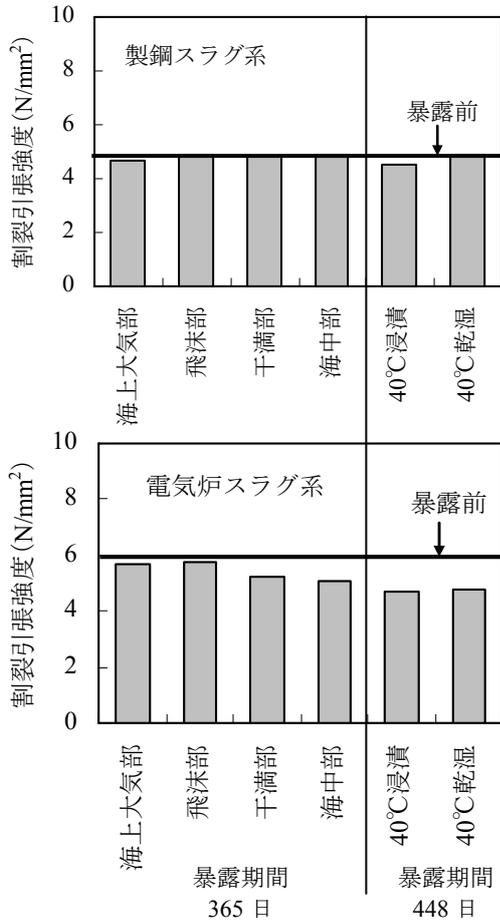


図-16 スラグ系硫黄固化体の割裂引張強度の変化

認められたことから、長期的な強度変化を確認する必要があると考えられる。なお、海中部へ暴露した比較用コンクリートの割裂引張強度は 2.83N/mm²であり、暴露 1 年までのところ、スラグ系硫黄固化体の割裂引張強度は比較用コンクリートと比べて高い値を示した。

d) 静弾性係数と応力-ひずみ曲線

図-17 に、暴露環境別のスラグ系硫黄固化体の静弾性係数の変化を示す。いずれのスラグ系硫黄固化体も、暴露環境の違いにより若干のバラツキはあるものの、静弾性係数の大きな低下は認められなかった。

また、図-18 に、暴露環境別のスラグ系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線を示す。全体的な傾向として、海中部と干満部へ暴露した供試体は暴露前に比べてひずみ量の高い範囲において、傾きが低下する傾向にあった。一方、40℃の促進環境の供試体は暴露前と比べてひずみ量の高い範囲において、傾きに変化がないか、あるいは傾きが大きい傾向にあり、海中部、干満部の傾向とは異なる結果であった。

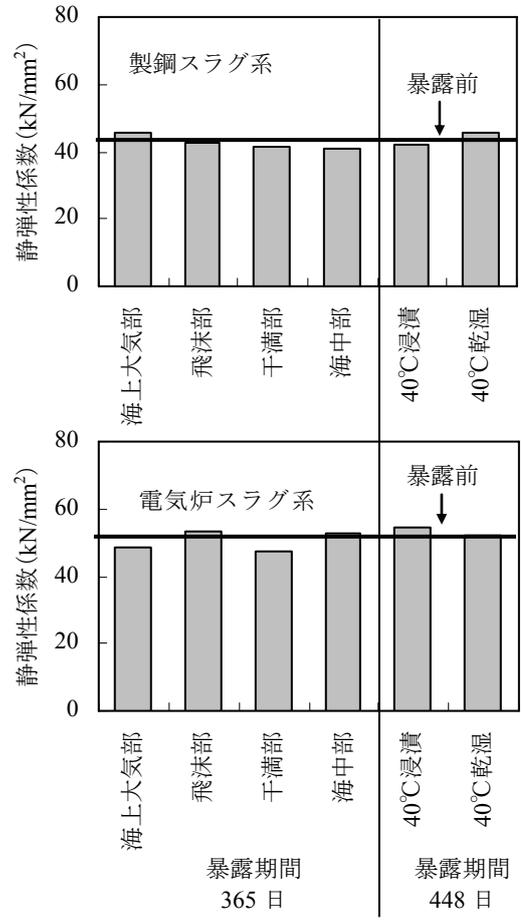


図-17 スラグ系硫黄固化体の静弾性係数の変化

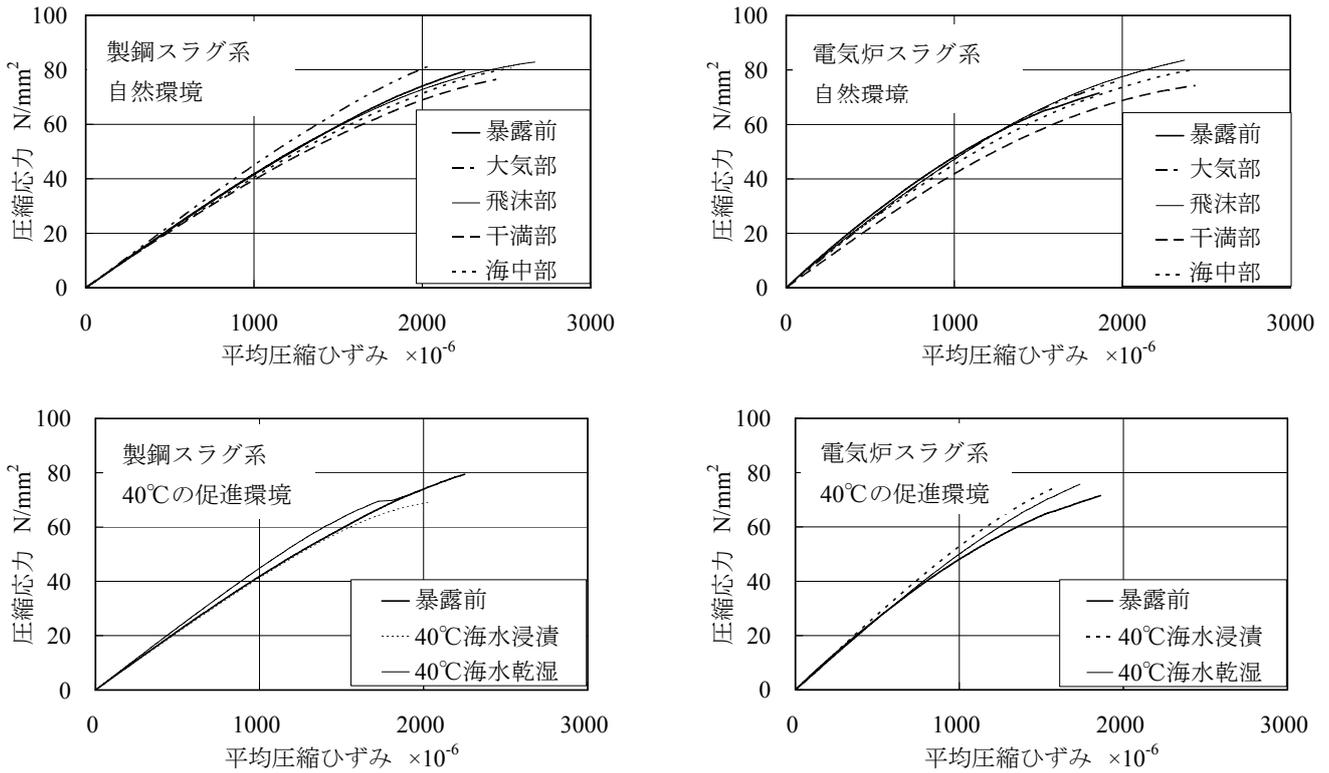


図-18 スラグ系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線の変化

以上より、応力-ひずみ曲線は暴露環境による影響を受けると考えられるが、十分明らかではなく、さらに長期的な応力-ひずみ曲線の変化を確認する必要があると考えられる。

e) 供試体内部の超音波伝播速度

図-19に、供試体内部の超音波の伝播イメージを示す。図に示すように、内部にひび割れ等の欠陥が発生していると、空隙中は超音波が伝播せず、その周囲を伝わるようになるため伝播速度が低下する。したがって、暴露期間中に骨材膨張によるひび割れ発生や海水の浸透による多孔質化が生じた場合は、伝播速度は低下する。図-20に、暴露環境別のスラグ系硫黄固化体の超音波伝播速度の変化を示す。いずれのスラグ骨材を使用した硫黄固化体も超音波伝播速度は暴露前と比較して同程度となった。したがって、超音波の伝播を妨げるようなひび割れの欠陥が内部に発生していないと考えられる。このことから、3.1 (1) b)で述べた骨材界面の空隙による劣化の進行やスラグ骨材の異常膨張によるひび割れ等は生じていないと考えられる。

f) 硫黄中間資材のビッカース硬さ

ビッカース硬さが低下すると、荷重を一定としてビッカース圧子を押つけた場合、圧子の圧痕面積が広がる。これは、その材質が柔らかくなったことを意味しており、ビッカース硬さを測定することで材料の劣化などによる力学的な材質変化を把握することができる。図-21に海中部暴露の場合と曲げ強度で最も強度低下が生じた40°C海水浸漬の場合のスラグ系硫黄固化体中にお

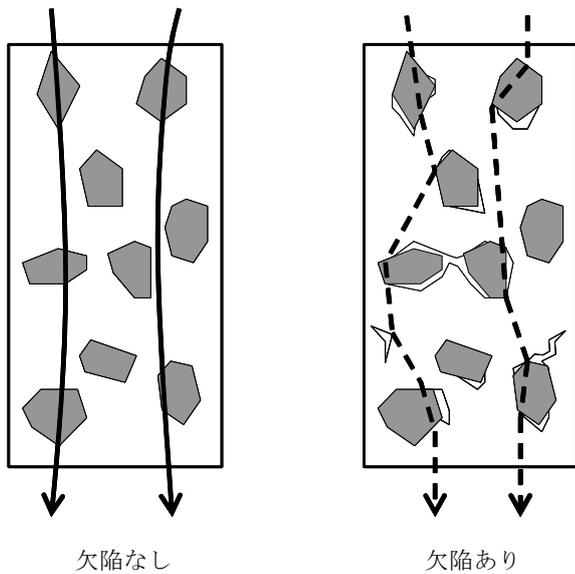


図-19 超音波の伝播イメージ

ける硫黄中間資材部分でのビッカース硬さを示す。また、各深度の平均値を実線で示す。全体的にバラツキが多いが、平均値で評価すると、いずれの場合も概ね同様の値を示しており、スラグの種類に関わらず硫黄中間資材の硬度低下は認められないと考えられる。また、硫黄固化体表面付近と内部で材質の変化がないことから、海水の浸透に伴う硬度の低下は現時点ではないと考えられる。

(2) 表面侵食

a) 表面の状況

写真-4、写真-5に製鋼スラグ系硫黄固化体と電気炉スラグ系硫黄固化体の海中部および海上大気部に暴露した供試体の外観を示す。また、写真-6にスラグ系硫黄固化体の40℃海水浸漬後の供試体の外観を示す。硫黄固化体表面には錆びが観察された。これらの錆びは、表層部に存在したスラグ骨材中に含まれる鉄が海水中の酸素と反応して発錆したためであると考えられる。錆びの程度は、海洋環境の鋼材の腐食傾向と同様に、大気部よりも海中部の方が多い傾向を示し、骨材別では電気炉スラグよりも製鋼スラグを用いた硫黄固化体の方が多かった。

b) 侵食深さ

図-22および図-23に製鋼スラグおよび電気炉スラグ系硫黄固化体の表面侵食の状況を示す。また、図-24

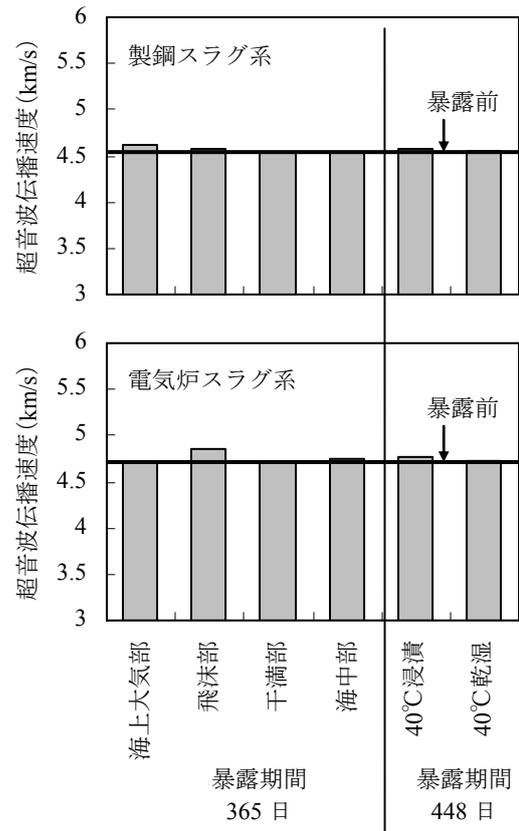


図-20 スラグ系硫黄固化体の超音波伝播速度

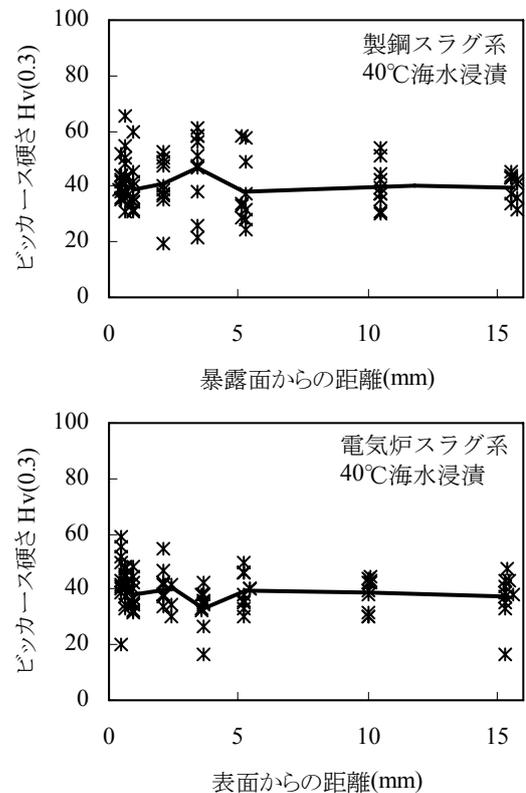
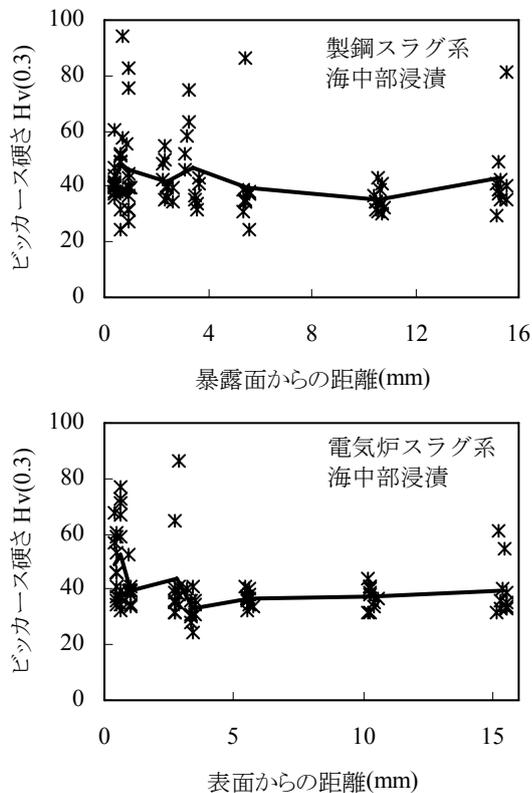
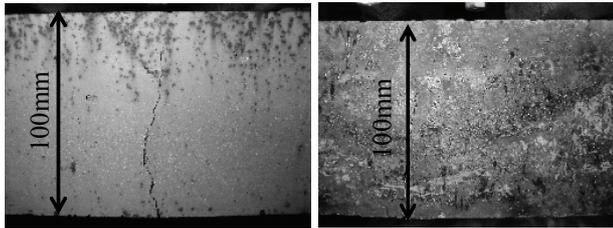


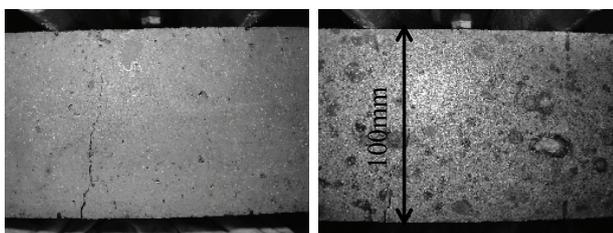
図-21 スラグ系硫黄固化体のビッカース硬さ

にスラグ系硫黄固化体の侵食深さを示す。多少のばらつ



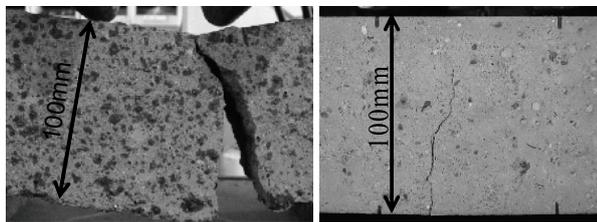
大気部 海中部

写真-4 暴露後の製鋼スラグ系硫黄固化体の外観
(曲げ試験後のため、ひび割れが入っている)



大気部 海中部

写真-5 暴露後の電気炉スラグ系硫黄固化体の外観
(曲げ試験後のため、ひび割れが入っている)



製鋼スラグ系 電気炉スラグ系

写真-6 40°C海水浸漬後のスラグ系硫黄固化体の外観
(曲げ試験後のため、ひび割れが入っている)

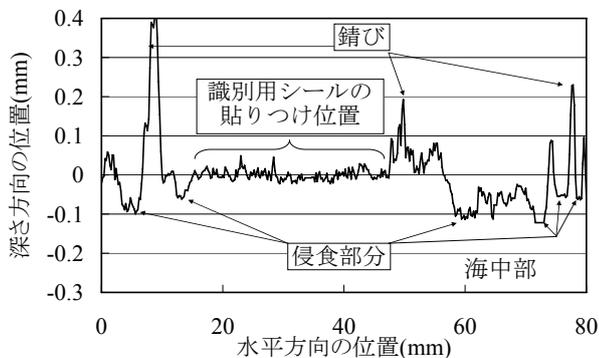


図-22 製鋼スラグ系硫黄固化体の表面侵食の状況

きは認められるが、スラグ骨材の違いによる侵食深さの差異はないと考えられる。このことから、侵食深さは骨材の影響は受けず、硫黄中間資材が物理・化学的に侵食・溶出したものと考えられる。この硫黄中間資材の侵食は、面分布から平均値程度の範囲が多く、局所的に大きな侵食が認められる結果となっている。また、その侵食深さの平均値は、1年間で60~70 μm 程度と非常に小さいことが分かる。

c) 骨材中の鉄錆びによる空孔深さ

写真-7に海中部へ暴露したスラグ系硫黄固化体の錆び直下の断面写真の一例を示す。この空孔発生の原因は、表面近傍に存在した骨材中の鉄が錆びることで、体積膨張が生じポップアウトが生じた、あるいは鉄分が溶出し空洞ができたためと考えられる。また、写真-8に40°C海水中へ暴露したスラグ系硫黄固化体の錆び直下の断面状況を示す。海中部暴露の供試体同様、表面近傍の鉄が錆びて溶出あるいは脱落し、侵食されたと考えられる。今回作製した硫黄固化体は骨材を密に充填させた配合であったため、硫黄中間資材が骨材周囲に充填されず、骨材同士が接触している可能性がある。そのため、硫黄固化体内部(今回は最大2mm)まで写真-7、写真-8に

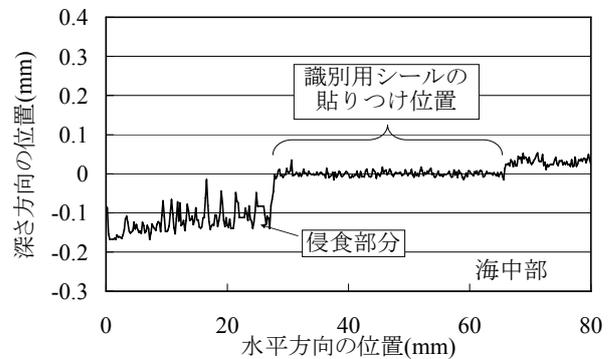


図-23 電気炉スラグ系硫黄固化体の表面侵食の状況

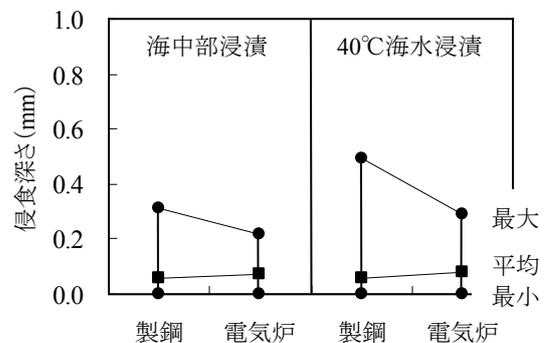


図-24 スラグ系硫黄固化体の侵食深さ

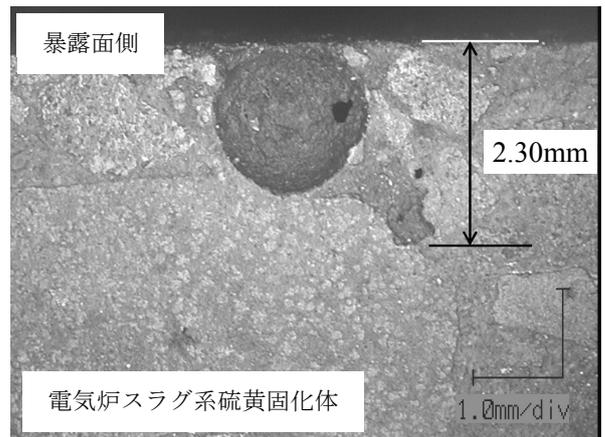
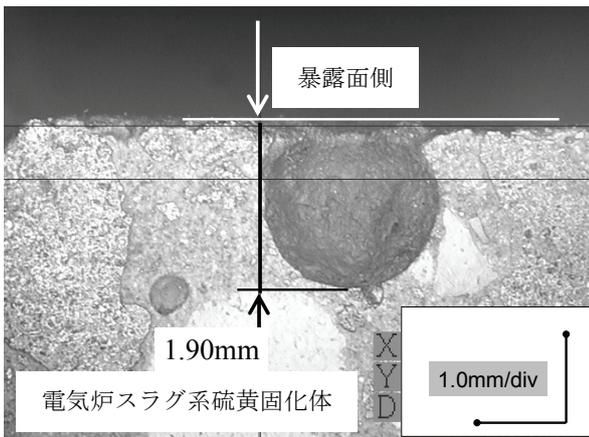
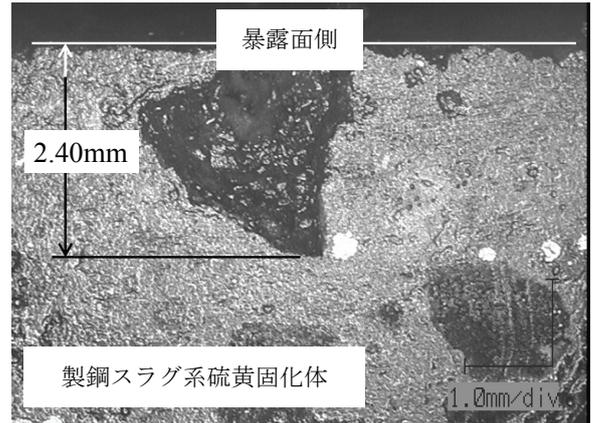
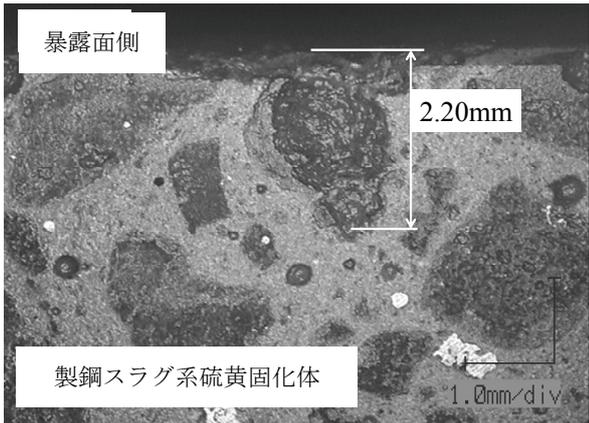


写真-7 暴露試験後のスラグ系硫黄固化体の錆び直下の断面状況（海中部）

写真-8 暴露試験後のスラグ系硫黄固化体の錆び直下の断面状況（40℃海水浸漬）

示すような空孔が生じたものと考えられる。

しかしながら、硫黄固化体の製造に関して、配合の見直しを行い、ペースト部分である硫黄中間資材が満遍なく骨材周囲を覆う配合で製造することで、空孔による欠陥を減少することができると考えられる。このことは、写真-9 において供試体表面から 0.55mm の深さにある

鉄が、結合材である硫黄中間資材に十分覆われているために発錆していないことから明らかである。

図-25 にスラグ系硫黄固化体の空孔深さを示す。また、図-26 に海中部に浸漬させた供試体の空孔深さの度数分布を、図-27 に 40℃海水中に浸漬させた供試体の空孔深さの度数分布を示す。侵食深さよりも明らかに深く、平均で 2mm 程度となった。また、製鋼スラグ系硫黄

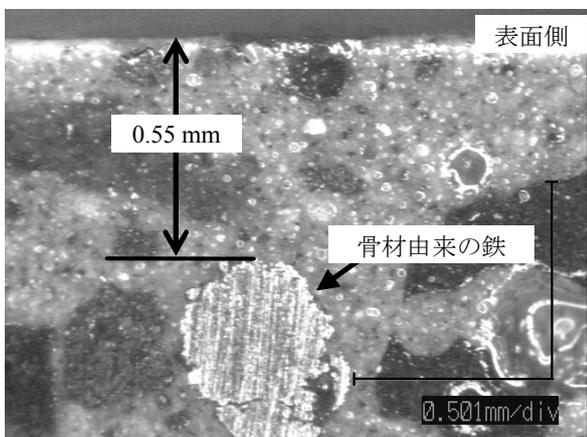


写真-9 表層部にある骨材由来の鉄の状況

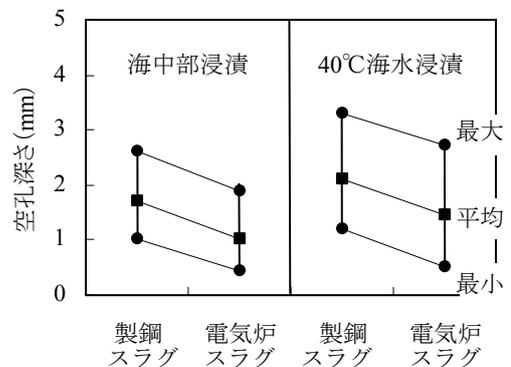


図-25 スラグ系硫黄固化体の空孔深さ

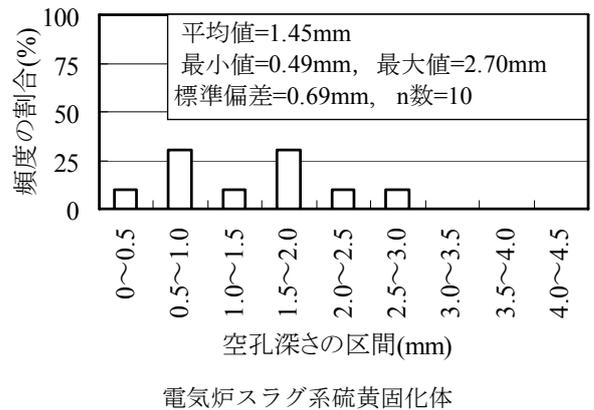
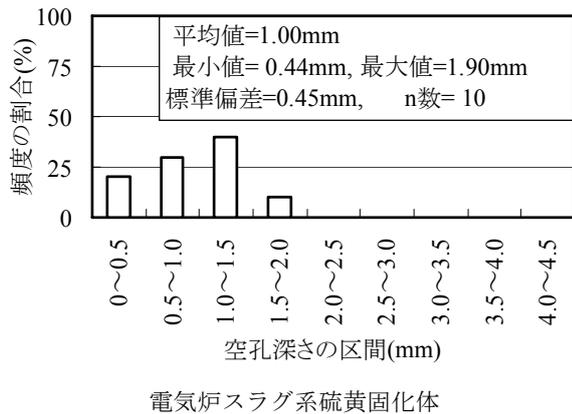
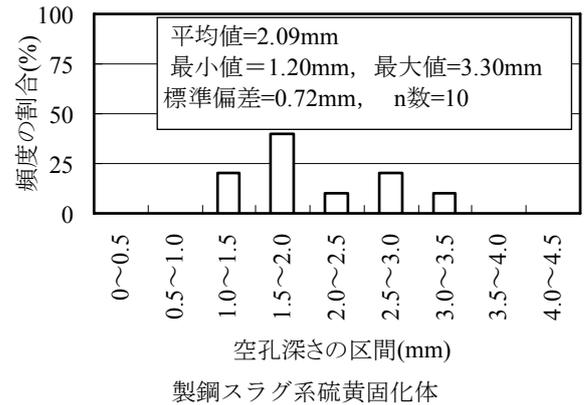
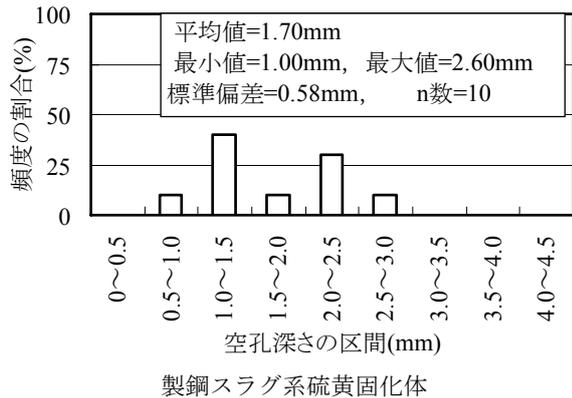


図-26 スラグ系硫黄固化体の空孔深さの度数分布 (海中部浸漬)

図-27 スラグ系硫黄固化体の空孔深さの度数分布 (40°C海水浸漬)

化体の方が大きな値を示した。このことは、写真-4、写真-5、および写真-6 に示した供試体の外観の発錆の状況からも分かるように、製鋼スラグ系硫黄固化体の方が骨材中の鉄の含有量が多いためであると考えられる。また、海中部に比べて40°C海水浸漬後の方が空孔深さは大きくなった。これは、海水温度が上昇したことで、鉄の錆びの進行や溶出などの化学的作用が促進されたためであると考えられる。

なお、空孔深さの分布は、最大値付近の測定値は少なく、平均値付近の測定値が多かった。

d) 侵食深さ・空孔深さで補正した曲げ強度

曲げ強度を求める時に、曲げ試験後の破壊面の寸法をノギスで測定するが、ノギスの測定面と供試体とは平面で接触していた。したがって、測定範囲の中で最も外側の幅を測定していたことから、侵食深さや空孔深さが無視され、有効断面積が大きめに算出されていたと考えられる。そこで、測定した侵食深さおよび空孔深さを用い、下記の2つの場合を仮定して、曲げ強度の補正計算を行った。

【ケース1】

平均侵食深さまで全表面が侵食した場合

【ケース2】

平均侵食深さと平均空孔深さを足した深さまで全表面が侵食した場合

結果を表-8 に示す。ケース1の平均侵食深さのみの場合は補正なしの曲げ強度と変わらない結果となった。

また、ケース2の平均侵食深さと平均空孔深さを足した深さまで全表面が侵食を受けたと仮定した場合において

表-8 侵食・空孔深さで補正した場合の曲げ強度

種類	有効断面積の補正方法	曲げ強度 N/mm ²		
		暴露前	海中部	40°C浸漬
製鋼スラグ系	(補正無)	9.50	9.70	7.84
	ケース1: 侵食深さ		9.73	7.87
	ケース2: 侵食+空孔深さ		10.8	8.94
電気炉スラグ系	(補正無)	11.3	10.0	7.78
	ケース1: 侵食深さ		10.0	7.82
	ケース2: 侵食+空孔深さ		10.7	8.53

も、暴露前の曲げ強度に比べ小さな強度となり、表面侵食および空孔の形成のみの曲げ強度の低下ではないと考えられる。

(3) 塩化物イオン浸透性

図-28 に 40℃海水へ浸漬させた供試体の固化体内部の可溶性塩化物イオン量分布を示す。比較用セメントコンクリートと比較して、スラグ系硫黄固化体への塩化物イオンの浸透は、ほとんど確認されなかった。これは、重合された硫黄による硫黄中間資材が高い遮水性であることと各種イオンの浸透抵抗性が高いためであると考えられる。

そこで、硫黄固化体表面からの塩化物イオンの浸透を詳細に検討するため、EPMA 面分析による微視的な分析を行った。図-29 に EPMA 面分析による製鋼スラグ系硫黄固化体表層部の塩素の分布状況を、付録 A に図-29 と同じ部位における二次電子像、反射電子像、炭素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、硫黄、塩素、カルシウム、鉄の EPMA 面分析結果を示す。また、図-30 に EPMA 面分析の結果より得られた製鋼スラグ系硫黄固化体の硫黄中間資材部分の表面部分から深さ 2mm までの塩素原子の平均 X 線カウント数を示す。海中部暴露および 40℃海水浸漬のいずれの場合においても、製鋼スラグ系硫黄固化体表層部の塩素分布は深さ方向に対して変化がないことが分かる。理論的には外部からのイオンの浸透は、固化体内部での反応や吸着等がないと仮定すると溶液中をイオンの濃度勾配を駆動力として移動する。硫黄固化体の場合、硫黄中間資材が高い遮水性を有していることから、骨材や骨材界面に生じる微細な連続空隙やひび割れ等が存在しないと、硫黄固化体内部への水分およびイオンの移動はないと考えられる。

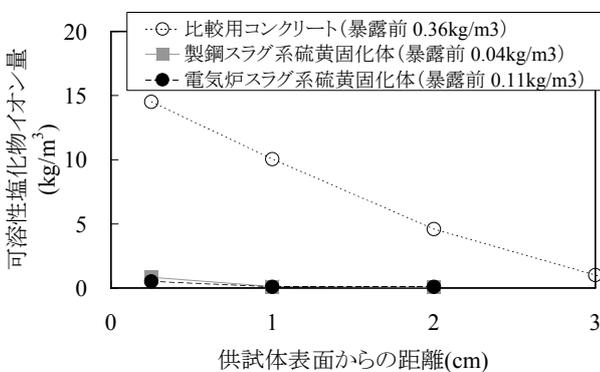
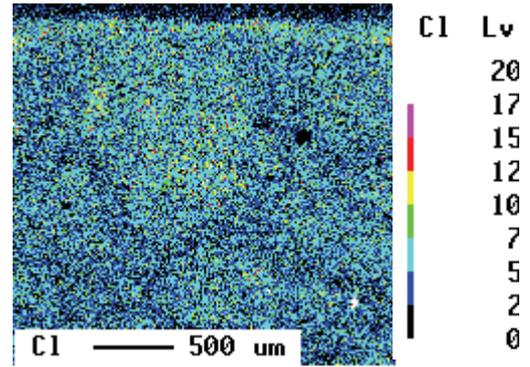
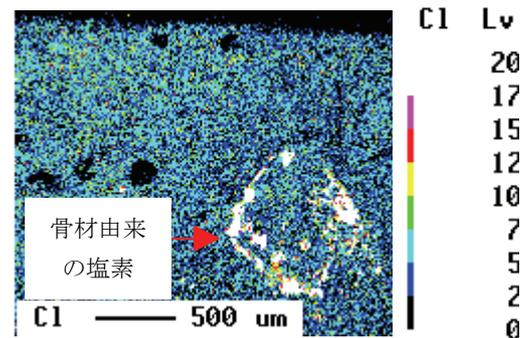


図-28 各種硫黄固化体と比較用コンクリートの可溶性塩化物イオン量 (40℃海水浸漬)



海中部浸漬



40℃海水浸漬

図-29 EPMA 像

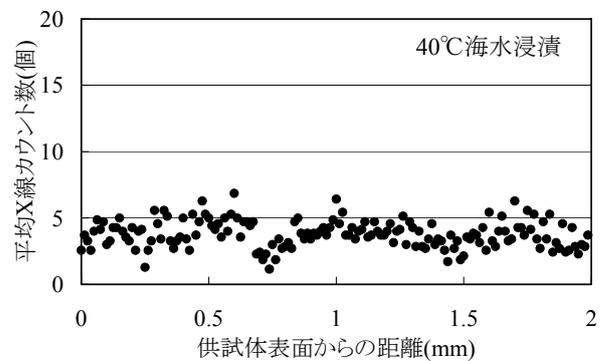
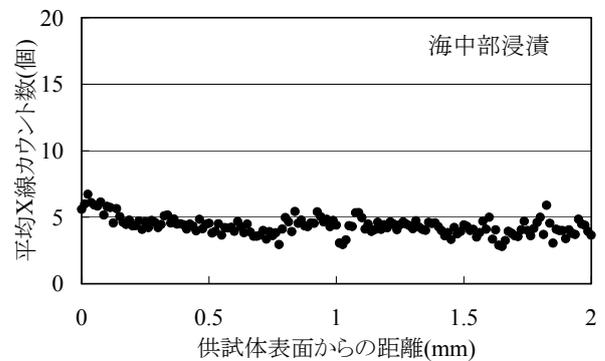


図-30 EPMA 面分析から求めた硫黄中間資材部分の塩素原子の X 線カウント数 (製鋼スラグ系硫黄固化体)

(4) 40℃海水浸漬による曲げ強度低下の原因に関する考察

曲げ強度低下の要因として、供試体内部での欠陥発生による強度低下、結合材である硫黄中間資材の強度低下および表面侵食に伴う表面欠陥の発生による強度低下について検討を行った。以下に、これまでの結果から曲げ強度低下の要因について考察する。

図-20 に示すように供試体の超音波伝播速度は暴露前と比較して経時変化はないことから、供試体内部にはひび割れなどの欠陥は発生していないと考えられる。また、図-21 に示すようにビッカース硬さは供試体表面から深さ方向に変化していないことから、軟化していないと考えられ、物理的な劣化は生じていない。さらに、図-28、図-29、および図-30 に示すように塩化物イオンの浸透が見られなかったことから、外部から硫黄固化体内部への物質の浸透も生じにくいと考えられる。以上の結果より、現在までのところ、海洋環境下においては、環境要因によるスラグ系硫黄固化体内部への劣化はないと考えられる。

供試体表面からの劣化については、図-24、図-25 に示すように、暴露環境により表面侵食を受けること、および空孔深さは 40℃海水へ浸漬させると大きくなる傾向にあることが分かった。このことから、硫黄固化体は、表面から非常に緩やかでも徐々に侵食が進行することを示しており、経時的にその影響を確認する必要があると考えられる。しかしながら、表-8 に示すように、侵食深さと空孔深さをを用いて補正した曲げ強度は、暴露前の強度と一致しなかった。したがって、表面侵食のみが曲げ強度の低下の原因ではなく、その他の要因もあると予想されることから、今後、暴露試験を継続し、より詳細に検討する必要があると考えられる。

3.2 硫黄の表面侵食

(1) 硫黄が表面侵食を受ける要因

硫黄は、一般にアルカリ性溶液中、あるいは硫黄酸化細菌の繁殖環境では、硫黄の溶出が起こる。ここでは、硫黄中間資材の主成分である硫黄の表面侵食の要因について述べる。

(2) アルカリ性水溶液中での硫黄の挙動

a) 硫黄の化学種と酸化還元電位

図-31に硫黄化学種と酸化還元電位の関係¹⁶⁾を示す。アルカリ性溶液中で硫黄は不安定であり、純硫黄は硫黄イオンとチオ硫酸イオンへ変化するが、このような硫黄の化学種へ変化するには溶液中の酸化還元電位が図-31中の各硫黄化学種間の数値以上でないと移行しない。

b) 硫黄の酸化還元電位図

硫黄は前述のように、アルカリ環境では酸化還元電位の違いにより様々な硫黄化学種へ変化するが、その中でも支配的に存在する化学種を予測することで、全体の硫黄の挙動が考えやすくなる。図-32に水溶液のpHと酸化還元電位の関係¹⁷⁾を示す。この図は、水溶液のpHと酸化還元電位から安定に存在する硫黄化学種を示すものである。海水の酸化還元電位は300~350mVであり、pHは約8.0程度であることから、安定に存在する硫黄化学種は硫酸イオン(SO₄²⁻)となる。ただし、図-31に示したように各硫黄化学種への変化に必要な電位は海水の電位より高いため、変化は生じにくいと考えられる。

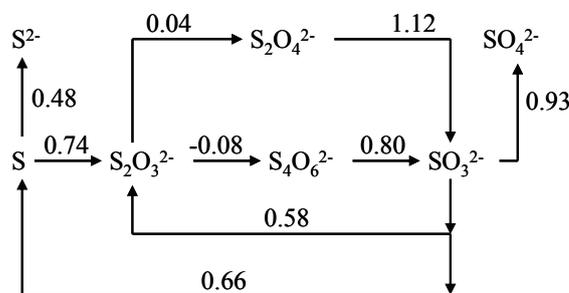


図-31 硫黄化学種と酸化還元電位¹⁶⁾
(矢印上の数値が酸化還元電位 mV)

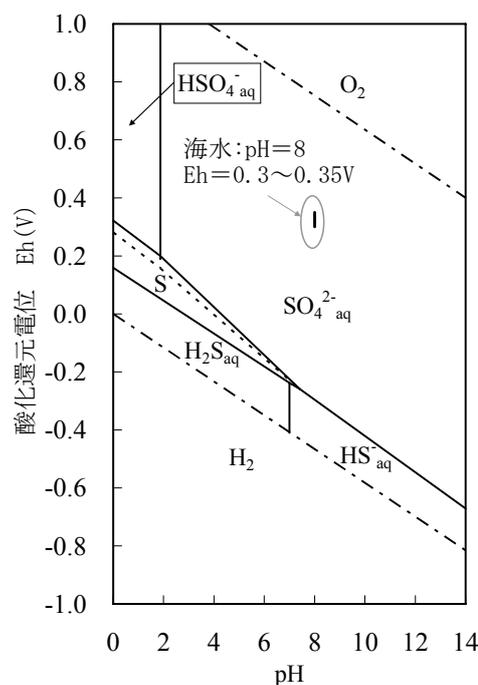


図-32 pHと酸化還元電位の関係¹⁷⁾

c) 純硫黄と改質硫黄のアルカリ浸漬試験

図-33にpHの異なる水酸化ナトリウム水溶液へ純硫黄および改質硫黄を浸漬させ、6ヶ月後の水溶液中の硫黄の濃度の測定結果を示す。pH=9.94の時には、水溶液中の硫黄濃度が純硫黄は31ppm、改質硫黄は20ppmと低い。pH12.0以上から純硫黄および改質硫黄共に水溶液中の硫黄濃度が急激に増加していることから、pHが8程度の海水であれば、硫黄の溶解量は微量であると考えられる。したがって、表面侵食に対する海水中的のアルカリ性の影響は、ほとんどないと考えられる。

(3) 硫黄酸化細菌の繁殖環境での硫黄の挙動

a) 硫黄の循環

自然界において、硫黄は不可欠な元素である。図-34に、自然界における硫黄の循環の模式図を示す。硫黄は

微生物の働きにより徐々にではあるが、硫酸イオンの形で溶出することになる。硫酸塩還元菌も生態系には存在しており、結果的には生態系を通して循環している。

b) 改質硫黄の硫黄酸化細菌中への浸漬試験

一般的な硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus thiooxidans* IFO 12544) を用い、それら細菌が活動しやすい環境下で純硫黄と改質硫黄を暴露し表面の変化を調査した。試験条件は、28℃恒温室内で pH=3.0 に調整した水溶液へ硫黄酸化細菌を入れ、170rpm で 65 日間回転振とうさせた。硫黄酸化細菌の菌数は、試験においては 9.8×10^{10} cells/g であった。自然界で最も硫黄酸化細菌が生育しやすい環境である硫黄・硫化鉄鉱床周辺土壌で最大菌数 8.0×10^6 cells/g¹⁸⁾ であり、この試験条件はかなり過酷な条件であると考えられる。写真-10 に、試験前後の供試体の状況を

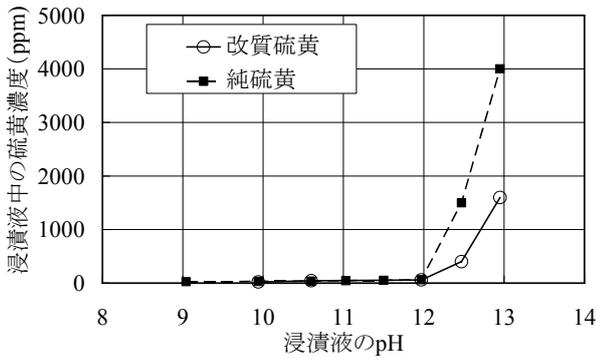


図-33 硫黄を水酸化ナトリウム水溶液中へ6ヶ月浸漬させた場合の浸漬液の硫黄濃度

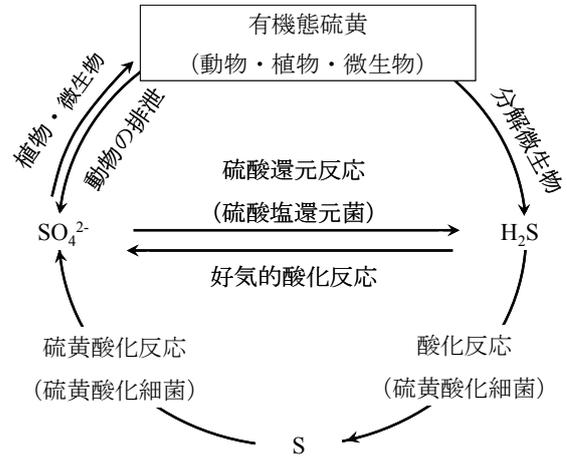
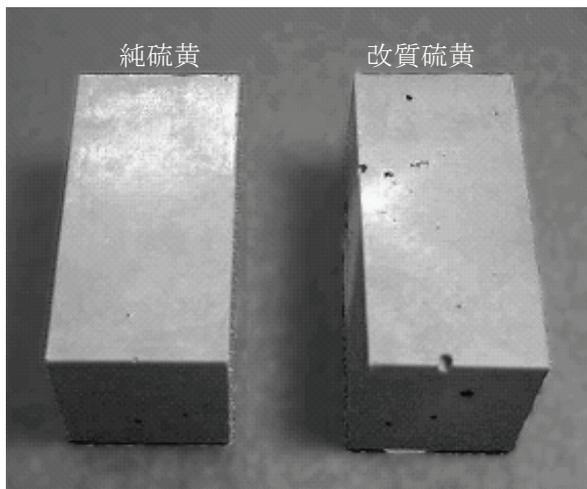
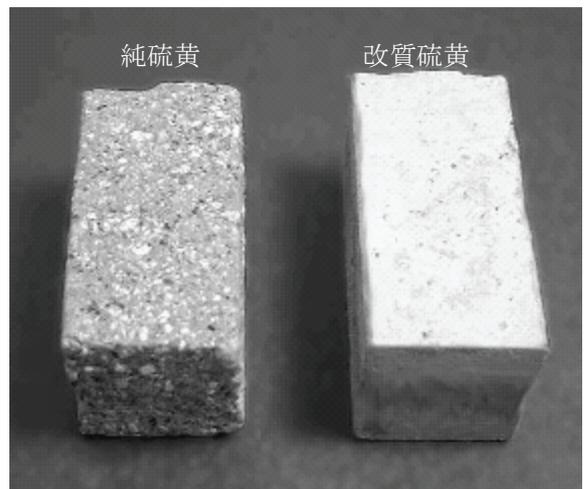


図-34 自然界における硫黄の循環の模式図



試験前



暴露 65 日後

写真-10 硫黄酸化細菌による加速試験後の純硫黄と改質硫黄の状況

示す。純硫黄の表面は浸漬前と比較して骨材が露出している状態になり、一方、改質硫黄の表面には、骨材の露出はないが、肌荒れが認められた。硫黄を改質させることで硫黄酸化細菌による侵食の程度は大幅に低減されているものの、完全には抑制されていないことがわかる。硫黄酸化細菌による侵食の影響は、未だ定量的な評価に至っていないため、さらに検討する必要がある。

3.2 (2) で述べたように、pH8.0 程度のアルカリ溶液中では硫黄の溶出が認められないことから、硫黄固化体における表面侵食は海水中の硫黄酸化細菌の繁殖による影響が大きいと考えられる。ただし、3.1 で述べたようにその侵食深さは非常に小さい。

4. ホタテ貝殻系硫黄固化体の材料物性

4.1 暴露試験後の材料物性

(1) 力学的特性

a) 圧縮強度

図-35 に暴露環境別のホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮強度の変化を示す。なお、ホタテ貝殻系硫黄固化体の初期強度（暴露前の圧縮強度）も併せて示す。ホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮強度は、無筋コンクリートの強度の参考値である 18N/mm^2 に比べ高い強度を有している。また、暴露前と比べてホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮強度に低下は認められなかった。

図-36 に硫黄固化体および比較用コンクリートの海中中部への暴露の結果とホタテ貝殻を用いたセメントコンクリートの圧縮強度¹⁹⁾の経時変化を示す。コンクリートの場合にはセメントの水和反応の進行に伴って強度の増進

が認められる。一方、ホタテ貝殻系硫黄固化体は、スラグ系硫黄固化体と同様に、固化した段階で強度が定まるため強度増進は認められない。現時点では、ホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮強度は、比較用コンクリートおよび貝殻コンクリートより強度が高いが、長期的に見れば同程度の圧縮強度になると予想される。しかしながら、所要の強度は十分確保しているため、無筋の港湾構造物へ十分適用可能であると考えられる。

b) 曲げ強度

図-37 に暴露環境別のホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ強度の変化を示す。暴露前と比較して、いずれの暴露環境においても、曲げ強度は低下する結果となった。暴露期間約1年で曲げ強度が半分程度まで低下していることから、今後暴露供試体の継続した観察が必要であると考えられる。しかしながら、低下後の曲げ強度は、現時点ではエプロン舗装の強度の参考値である曲げ強度 4.5N/mm^2 は満足していた。図-38 に比較用コンクリ

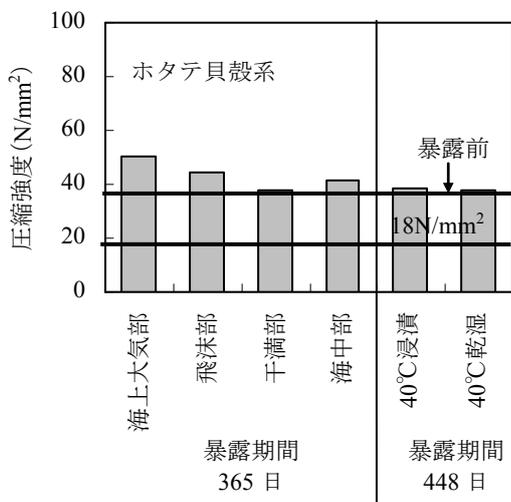


図-35 ホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮強度の変化

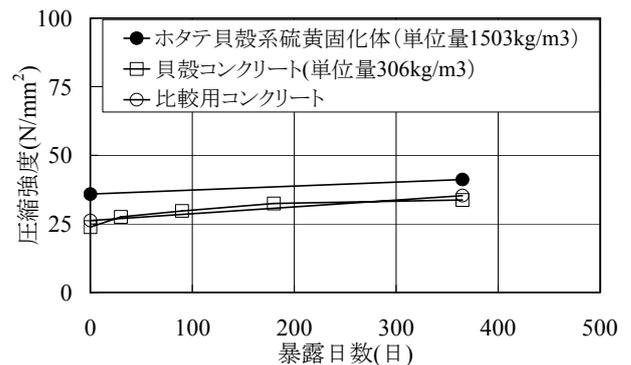


図-36 ホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮強度の変化

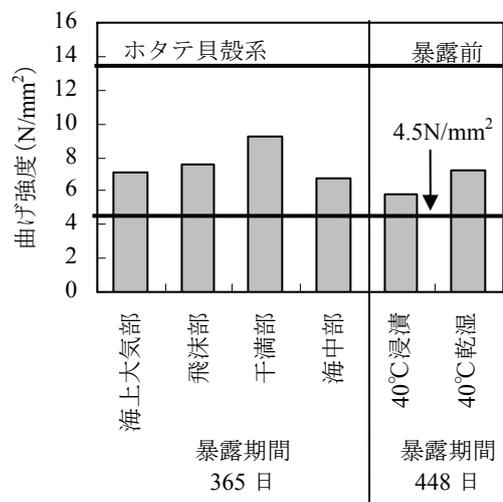


図-37 ホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ強度の変化

トとホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ強度の経時変化の一例を示す。いずれの暴露環境も、暴露後の曲げ強度は比較用コンクリートと同程度の値となった。ホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ強度の低下割合は非常に大きく、長期的な劣化の進行を確認する必要がある。

写真-11 にホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ試験直後の破壊面を示す。打設面側上部より内部にかけて水分が浸透していることが確認できた。硫黄中間資材は、高い遮水性を有した材料で、スラグ系硫黄固化体で示したように水やイオンの浸透抵抗性は高い(3.1(3)参照)。ホタテ貝殻系硫黄固化体内部への水分の浸透は、表面から硫黄固化体内部へ通じている空隙が生じたためであると予想される。また、写真-12 に暴露前後の曲げ破壊面の状況を示す。定性的な判断であるが、暴露前の破壊面は骨材であるホタテ貝殻が引き抜かれた部分が多く観察されたのに対して、暴露後は結合材である硫黄中間資材とホタテ貝殻との界面で剥離している部分が多く、また、曲げ破壊面において、ホタテ貝殻自体が切断しているものが多く観察された。

このように、打設面からの水分の浸入が認められるこ

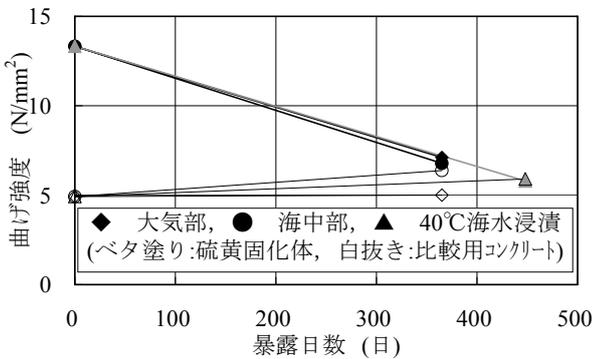


図-38 ホタテ貝殻系硫黄固化体および比較用コンクリートの曲げ強度の経時変化

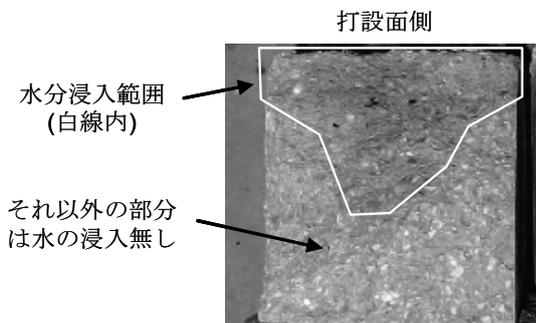
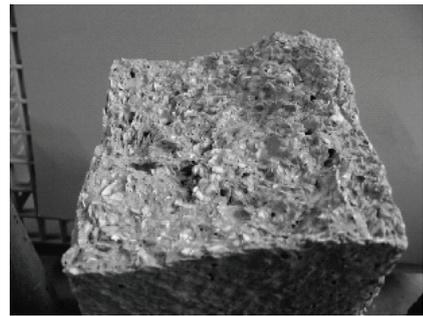


写真-11 ホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ破壊面 (暴露環境：海中部)

と、および破壊形態が暴露前後で大きく変化していることから、暴露環境の影響が内部にまで及び、曲げ強度の低下につながったと予想される。

c) 割裂引張強度

図-39 に暴露環境別のホタテ貝殻系硫黄固化体の割裂引張強度の変化を示す。特に、海中部と40°Cの促進環境で低下の傾向が認められることから、長期的な強度変化を確認する必要があると考えられる。なお、海中部



暴露前



暴露後 (海中部浸漬)

写真-12 ホタテ貝殻系硫黄固化体の破壊面の状況

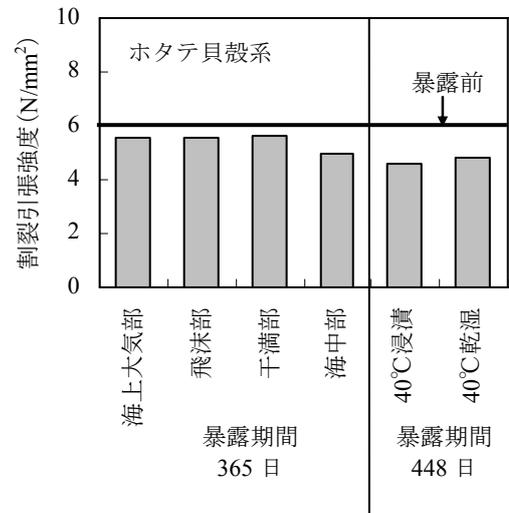


図-39 ホタテ貝殻系硫黄固化体の割裂引張強度の変化

へ暴露した比較用コンクリートの割裂引張強度は 2.83N/mm^2 であり、暴露 1 年までのところ、ホタテ貝殻系硫黄固化体の割裂引張強度は比較用コンクリートと比べて高い値を示した。

d) 静弾性係数と応力-ひずみ曲線

図-40 に、暴露環境別のホタテ貝殻系硫黄固化体の静弾性係数の変化を示す。ホタテ貝殻系硫黄固化体の静弾性係数は暴露前に比べて大きな変化はない。

また、図-41 に、暴露環境別のスラグ系硫黄固化体の

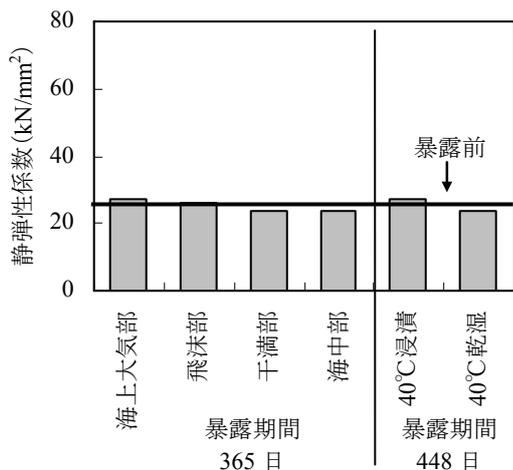


図-40 ホタテ貝殻系硫黄固化体の静弾性係数の変化

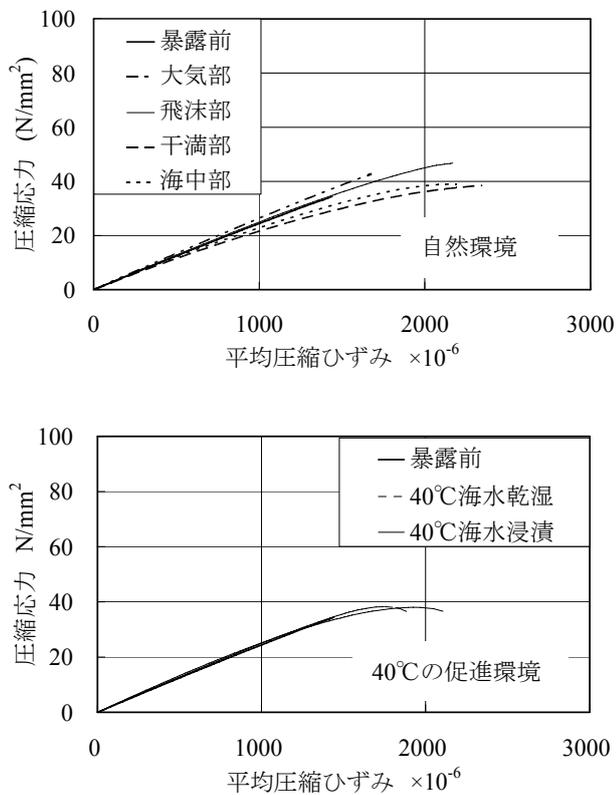


図-41 ホタテ貝殻系硫黄固化体の応力ひずみ曲線

応力-ひずみ曲線を示す。全体的な傾向として、海中部と干満部へ暴露した供試体は暴露前に比べてひずみ量の高い範囲において、傾きが低下する傾向にあった。一方、40°Cの促進環境の供試体は暴露前と比べて変化はなく、海中部、干満部の傾向とは異なる結果であった。

以上より、スラグ系硫黄固化体の場合と同様に、応力-ひずみ曲線は暴露環境による影響を受けると考えられるが、十分明らかではなく、さらに長期的な応力-ひずみ曲線の変化を確認する必要があると考えられる。

e) 供試体内部の超音波伝播速度

図-42 に暴露環境別のホタテ貝殻系硫黄固化体の超音波伝播速度の変化を示す。スラグ系硫黄固化体と同様に、暴露前と比較して超音波伝播速度の低下は認められなかった。なお、超音波伝播速度の測定は、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ 円柱供試体で行っている。円柱供試体には打設面側内部の空隙が少なく、曲げ供試体の打設面側内部の空隙のような打設時に生じた欠陥は生じていない。このことは、圧縮試験後の供試体の観察で確認しており、超音波伝播速度の測定結果は空隙の少ない部分(健全部)の値であると考えられる。一方、曲げ試験用の供試体は、打設面側内部の水分が認められた空隙が多い部分(施工時欠陥部)と水分がなく空隙の少ない部分(健全部)の2つの部位に分かれていると考えられる。曲げ供試体の健全部では、円柱供試体の超音波伝播速度と同じ挙動を示すと考えられ、ひび割れなどの有害な欠陥は生じていないと考えられる。

d) 硫黄中間資材のビッカース硬さ

図-43 にホタテ貝殻系硫黄固化体の硫黄中間資材部分のビッカース硬さを示す。なお、前述した電気炉スラグ系硫黄固化体の結果も併せて示す。ホタテ貝殻系硫黄

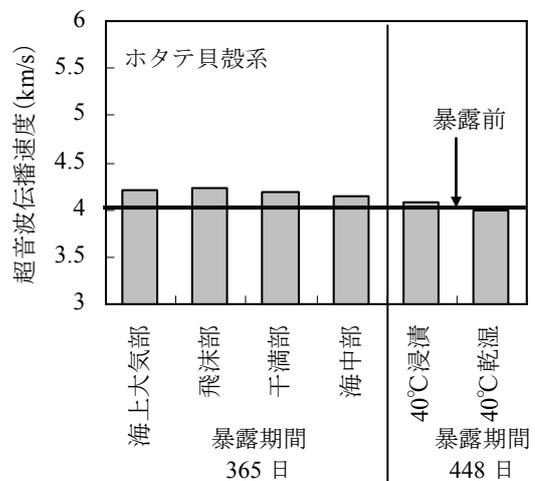


図-42 ホタテ貝殻系硫黄固化体の超音波伝播速度の変化

固化体のビッカース硬さは電気炉スラグ系硫黄固化体に比べ各深度での硬さのばらつきは小さく、0~15mmの範囲における各深度の平均値は、ほぼ一定であった。このことから、表層部(0~15mm)においては、物理的に同じ材料性能を有していると考えられる。しかしながら、硫黄中間資材は、電気炉スラグ系硫黄固化体と同じ改質硫黄炭灰質量比が2.0のものを使用しているにもかかわらず、電気炉スラグ系硫黄固化体のビッカース硬さに

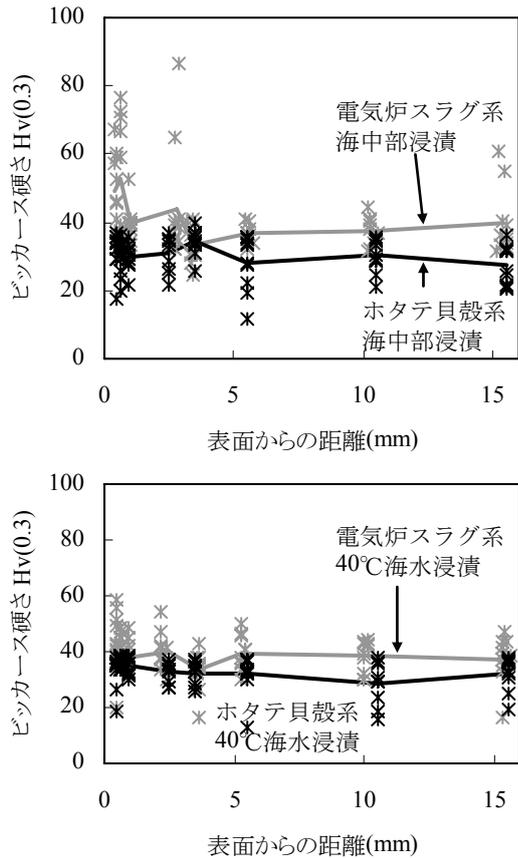


図-43 ホタテ貝殻系硫黄固化体および電気炉スラグ系硫黄固化体の硫黄中間資材部のビッカース硬さ

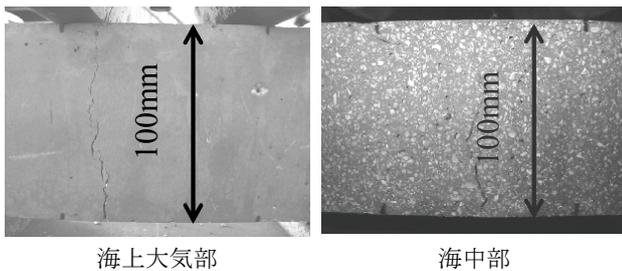


写真-13 暴露後のホタテ貝殻系硫黄固化体の表面

比べると、ホタテ貝殻系硫黄固化体の表層部(0~15mm)の範囲において若干低い傾向(軟化傾向)を示していることが分かる。ただし、測定結果にばらつきが多く、暴露1年の結果のみの検討となっていることから、今後、長期暴露供試体で再度測定を行い、硫黄中間資材の軟化の傾向を定量的に把握する必要がある。

(2) 表面侵食

a) 表面の状況

写真-13 に大気中および海中部へ暴露したホタテ貝殻系硫黄固化体の表面状況を示す。海中部へ暴露した供試体の表面はホタテ貝殻が露出し、また骨材に含まれているホタテ貝殻の内靱帯の膨潤に伴うポップアウトや練り混ぜ時に連行した気泡が確認された。ホタテ貝殻内靱帯の膨潤に伴うポップアウト面積率(100×100×400mm 角柱供試体の全面積に対するポップアウトの正面から見た面積の割合)は約0.2%程度であり、ホタテ貝殻系硫黄固化体の強度低下等への影響は小さいと考えられる。

b) 侵食深さ

図-44 に海中部へ暴露した供試体のホタテ貝殻系硫黄固化体の表面侵食の状況を、図-45 に侵食深さの最大値、平均および最小値を示す。海中部へ暴露したホタテ

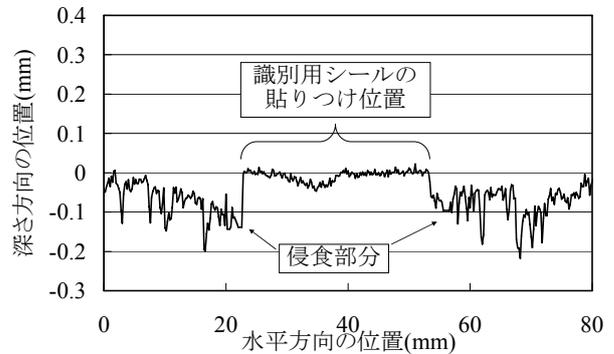


図-44 ホタテ貝殻系硫黄固化体の表面侵食の状況

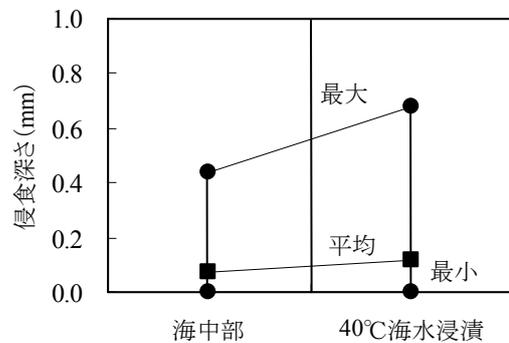


図-45 ホタテ貝殻系硫黄固化体の侵食深さ

貝殻系硫黄固化体の侵食深さは、平均 0.07mm、最大 0.44mm であった。同じ海中部へ暴露したスラグ系硫黄固化体の平均侵食深さは製鋼スラグ系硫黄固化体で 0.06mm、電気炉スラグ系硫黄固化体で 0.07mm である(図-24 参照)。このことから、硫黄固化体中の硫黄中間資材部分の侵食深さは骨材の影響を受けず、硫黄中間資材自体が海水の影響を受け、物理・化学的な作用により侵食されると考えられる。

c) 空孔深さ

図-46 に海中部におけるホタテ貝殻系硫黄固化体の空孔深さの最大値、平均値および最小値を示す。また、図-47 に空孔深さの度数分布を示す。40℃海水浸漬供試体において、4mm 程度の大きな空孔が生じている箇所も存在したが、ホタテ貝殻系硫黄固化体の空孔は、殆どが 1mm 以下に集中している。また、これら空孔は、練り混ぜ時に生じた気泡もカウントしており、暴露によって生じたホタテ貝殻内靱帯の膨潤に伴うポップアウトは非常に少なかった。これは、ホタテ貝殻の主成分が、炭酸カルシウム (CaCO₃) であり、一般環境では安定な鉱物である。そのため、ホタテ貝殻骨材は、外的要因を受けにくく、唯一、内靱帯のみ膨張したものと考えられる。よ

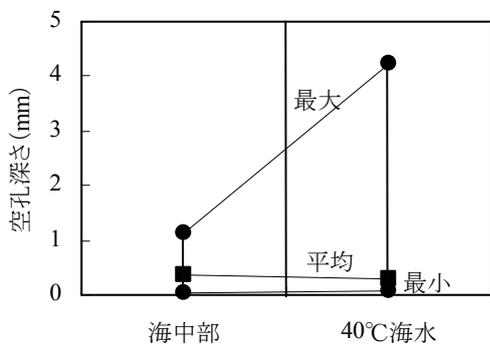


図-46 ホタテ貝殻系硫黄固化体の空孔深さ

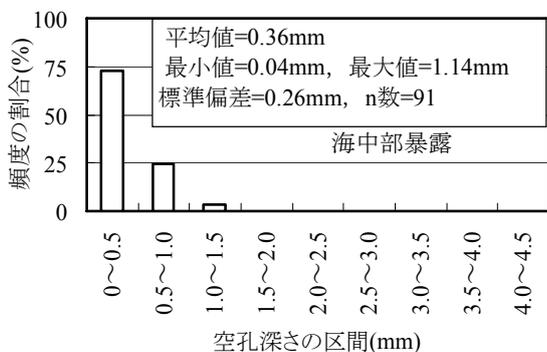


図-47 ホタテ貝殻系硫黄固化体の空孔深さの度数分布

って、ホタテ貝殻系硫黄固化体においては、空孔による影響は小さいと考えられる。

(3) 塩化物イオン浸透性

図-48 に 40℃海水へ浸漬させたホタテ貝殻系硫黄固化体および比較用コンクリート内部の可溶性塩化物イオン量分布を示す。なお、ホタテ貝殻系硫黄固化体の結果は、水分の浸入が見られない箇所における結果である。ホタテ貝殻系硫黄固化体の塩化物イオン量分布では、スラグ系硫黄固化体と同様に、固化体内部への塩化物イオンの浸透は認められなかった。このことから、写真-11 に示すように打設面上部の欠陥空隙が生じていない箇所では、高い遮水性およびイオン透過阻止性を有していると考えられる。

(4) 曲げ強度低下の原因に関する考察

a) 曲げ強度低下の要因

大気部および海中部に暴露したホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ強度が低下傾向を示した。今回は、曲げ強度低下の原因として、表面侵食に伴う表面欠陥の発生による強度低下、供試体内部での欠陥発生による強度低下、硫

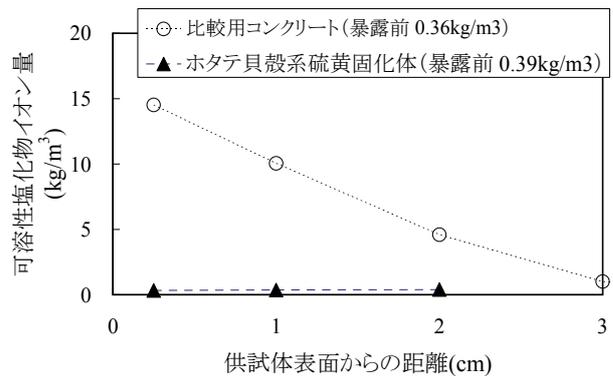
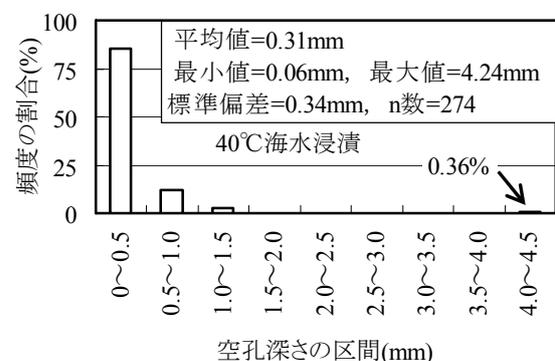


図-48 ホタテ貝殻系硫黄固化体の可溶性塩化物イオン量分布 (40℃海水浸漬)



黄中間資材の強度低下、打設面側内部の空隙に水分が浸入したことによるホタテ貝殻の強度低下について検討を行った。

b) ホタテ貝殻の強度に関する検討結果

ホタテ貝殻に海水が作用した場合のホタテ貝殻の強度に及ぼす影響を把握するために、写真-14に示すように貝殻の中心から左右へ幅10mmに切断し、一方は20℃の海水に40日浸漬、もう一方を乾燥状態にした試験体を作製し、図-49に示すようなホタテ貝殻の3点曲げ試験を行った。その結果を表-9および図-50に示す（詳細の試験方法と試験結果に関しては、付録Bに記載した）。なお、予めホタテ貝殻強度に関する左右対称性について確認し、ホタテ貝殻の曲げ強度の平均値で、海水に浸漬していない乾燥状態の試験片が約10%程度高かった。

海水浸漬したものは乾燥したものに比べて約30%の強度低下が生じた。また、図-50よりホタテ貝殻の曲げ強度は大ききばらつきがあるが、浸漬後の強度の低下は、そのばらつきのまま全体的に低下する傾向にあった。

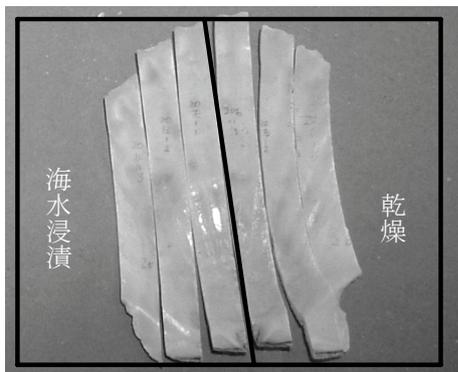


写真-14 10mm幅に切断したホタテ貝殻

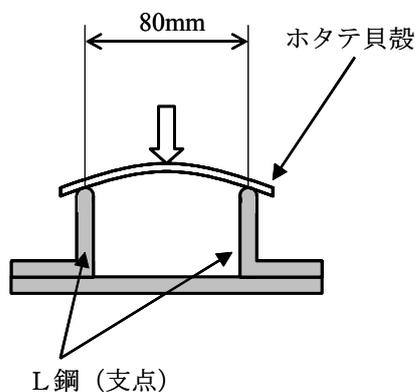


図-49 ホタテ貝殻の3点曲げ試験の模式図

c) 曲げ強度低下の原因に関する考察

表面侵食については、暴露前の曲げ強度 13.3N/mm^2 に対して、表面侵食がほとんど見られない大気部へ暴露した供試体の曲げ強度は 7.11N/mm^2 、表面侵食が起これ骨材の露出が顕著であった海中部の供試体の曲げ強度は 6.78N/mm^2 であった。それぞれ異なる暴露環境に暴露させた暴露後の曲げ強度に差異はほとんどないことから、表面侵食の影響は小さいと考えられる。

次に、今回作製したホタテ貝殻系硫黄固化体内部の状況は、写真-11に示したように、打設面側より水分が浸透した含水率の高い部分と水分が浸入していない部分の2つの状態が存在していると思われる。水分が浸透していない部分については、図-42に示したように超音波伝播速度の変化はなく、また図-43に示したようにビッカース硬さの深さ方向の変化もないことから、スラグ系硫黄固化体と同様に、暴露環境の影響を受けにくいと考えられる。

一方、水分が浸透している部分について、ホタテ貝殻が水分を吸収することで、表-9に示すように、ホタテ貝殻自体の曲げ強度が低下し、ホタテ貝殻系硫黄固化体の強度も低下したと考えられる。

以上の結果より、ホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ強度の低下の主たる要因は、ホタテ貝殻自体の吸水に伴う強度低下であると考えられ、その対策としては、打設面か

表-9 ホタテ貝殻の海水浸漬の有無と曲げ強度

項目	曲げ強度 N/mm^2	
	海水浸漬試験片	乾燥試験片
平均値	73.5	103.9
標準偏差	25.1	44.5

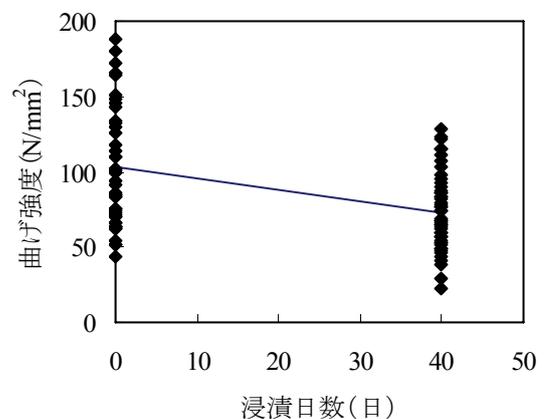


図-50 ホタテ貝殻の海水浸漬後の曲げ強度

ら内部への水分の浸入を防ぐことが、最も有効であると考えられる。

(5) 打設面側内部の空隙を低減する方法

このような曲げ強度低下の対策として、供試体の打設面側内部の空隙を低減する方法を検討した。その結果、溶融状態の硫黄固化体を型枠に打設後、養生する際に、打設面が大気温度で急激に冷却・固化しないうちに、加熱板を打設面に当てることで、打設表面を加熱・保温する方法が有効であることが分かった。写真-15に打設後、加熱板にて打設面を養生した場合としていない場合の100×100×400mm角柱供試体の供試体中の空隙の分布状況について示す。その結果、打設直後から打設面を加熱することで、内部に連行された空気は硫黄固化体上部から排出され欠陥空隙として残存することなく、比較的密実に充填されることがわかった。

そこで、熱養生の有無によるホタテ貝殻系硫黄固化体の吸水状態を評価するために、水道水中への浸漬試験を行った。図-51に結果を示す。硫黄中間資材のみを浸漬させた場合には、3ヶ月が経過した現時点においても吸水は認められなかったものの、ホタテ貝殻系硫黄固化体は、いずれの養生方法でも吸水した。ただし、熱養生を行った場合は、その吸水率が半分程度まで低減され、養生の効果が認められた。

4.2 暴露試験後の硫黄固化体表面の残留物質

(1) ホタテ貝殻系硫黄固化体表面の残留物質の分析

これまで述べてきたように、海中部へ1年間暴露した供試体は表面侵食を受ける。その供試体表面に残留した物質を採取し、構成する元素を推定した。分析にあたり、水に不溶なものと可溶なものに分けて行った。なお、スラグ系硫黄固化体は表面に錆びが付着していたため、残留物質のみを採取することが難しく、今回はホタテ貝殻系硫黄固化体の残留物質について分析を行った。

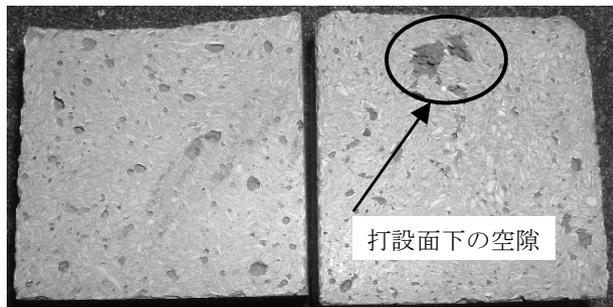


写真-15 打設面の加熱の有無と供試体内部の空隙

(2) 不溶性残留物質について

赤外分光光度法では、CaCO₃とSiO₂が検出され、蛍光X線分析ではSi、S、Al、Ca、Feが検出された。CaCO₃はホタテ貝殻由来のものであり、SiO₂、Alは硫黄中間資材中の石炭灰に由来するものである。また、Sは硫黄中間資材中の硫黄に由来するものであり、Feはホタテ貝殻と石炭灰に由来するものである。したがって、不溶性残留物質は、ホタテ貝殻系硫黄固化体に由来するものと考えられる。

(3) 水溶性残留物質について

表-10にホタテ貝殻系硫黄固化体の表面に残留していた物質の抽出液の化学成分を示す。表に示すようにカルシウム(Ca²⁺)と硫酸イオン(SO₄²⁻)の存在割合が多い。カルシウムはホタテ貝殻由来のカルシウムであると考えられる。また、硫酸イオンは硫黄固化体への硫黄酸化細菌の働きによる硫黄酸化反応によって生じたものと考えられる。

したがって、硫酸イオンとカルシウムが反応し、硫酸

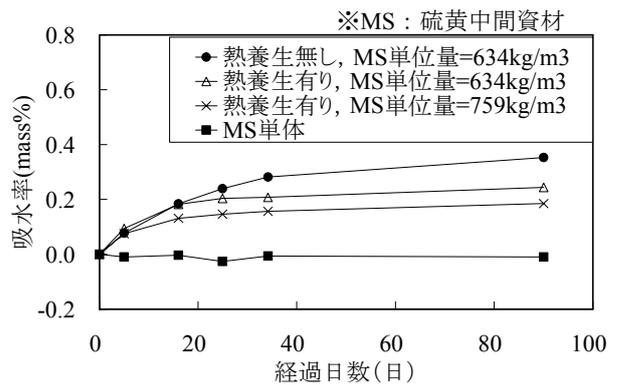


図-51 ホタテ貝殻系硫黄固化体の吸水率 (暴露環境: 20℃水道水中)

表-10 残留物質の抽出液の化学成分

暴露環境	分析元素の濃度(ppm)				
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
海中部	18	25	3	21	28
飛沫部	34	200	7	44	420
干満部	11	32	2	12	53
自然海水	10000	470	1500	18200	2500
	Na ⁺ を1とした時の濃度の比率				
暴露環境	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
海中部	1	1.39	0.17	1.16	1.5
飛沫部	1	5.88	0.21	1.29	12.35
干満部	1	2.91	0.18	1.09	4.81
自然海水	1	0.047	0.15	1.82	0.25

カルシウム (CaSO₄) が生成したと考えられる。ここで、硫酸カルシウムは、水に対する溶解度は低く、難溶な物質である。そのため、生成した硫酸カルシウムは、沈殿・堆積していると考えられる (25℃の水 100g に対する溶解度は、硫酸カルシウムで 0.208g²⁰、水酸化カルシウム 0.129g²⁰)。また、その他の不溶性残留物質は硫酸カルシウムの生成反応に取り残される形で、硫黄固化体の表面に残留したものと考えられる。今回はホタテ貝殻系硫黄固化体表面の残留物質のみの分析結果であることから、骨材の違いによる影響は言及できないが、図-24、図-45 に示すように、各種硫黄固化体の侵食深さに大きな違いがないことから、骨材の影響は少ないと考えられる。

5. 実海域での生物着生状況

実海域での海洋生物着生状況を調べるため、2003年11月に北海道A漁港付近の海域へ硫黄固化体制の藻礁ブロックを設置し、海洋生物着生に関する観察を行った。図-52に藻礁ブロックの寸法、形状を示す。藻礁ブロック

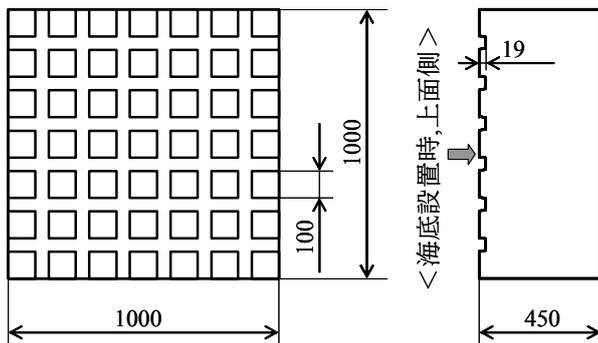


図-52 藻礁ブロックの形状
(海底設置時の暴露上面：凹凸面)

の材質は、製鋼スラグ系硫黄固化体、ホタテ貝殻系硫黄固化体とセメントコンクリートの3種類とし、1種類当たり3個の藻礁ブロックを設置した。

2004年11月(1.1年経過)と2006年7月(2.7年経過)に行った潜水調査では、藻礁ブロックの上面のうち、0.5×0.5mの範囲に着生していた海藻および海草類を採取し、種類毎にその湿質量等を測定した。図-53に藻礁ブロックに着生していた海藻および海草類と、そのうちの水産有用種であるミツイシコンブ(褐藻類)に関する単位面積当たりの平均湿質量を、写真-16に着生した藻類の状況を示す。藻礁ブロックで観察された藻類としては、緑藻類のアナアオサ、褐藻類のミツイシコンブとチガイソ、紅藻類のアカナギンナンソウであった。対照区である天然の岩礁ではさらに紅藻類の有節サンゴモ、ダルス、オキツノリ、ハケサキノコギリヒバと裸子植物のスガモが少量ではあるが観察された。全体として、1.1年経過後よりも2.7年経過後の方が海藻等の着生が多く、また海藻および海草類に占めるミツイシコンブの割合が多いことが分かる。藻礁ブロックの材質別の海藻類、海草類の着生量は多い順に、製鋼スラグ系硫黄固化体、ホタテ貝殻系硫黄固化体、セメントコンクリート、天然の岩礁であった。

一般に、海藻類や大型底生動物などの着生生物について、「漁場環境影響評価技術指針(海域編)」では、「群集の変化(遷移)途中かどうかを見るためには、数年間にわたった付着生物群集の変化を見ておく必要がある²¹⁾」とされていることから、現時点では最終判断はできないため、今後も継続して観察する予定である。

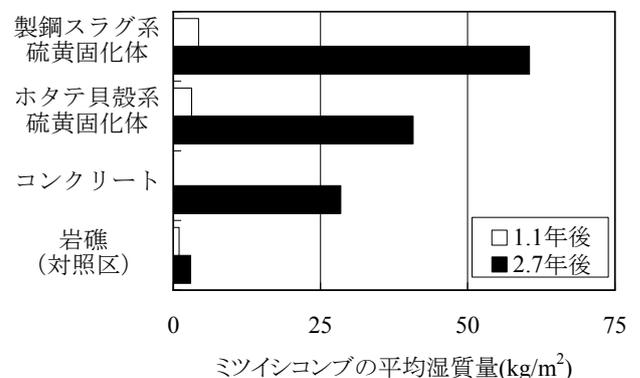
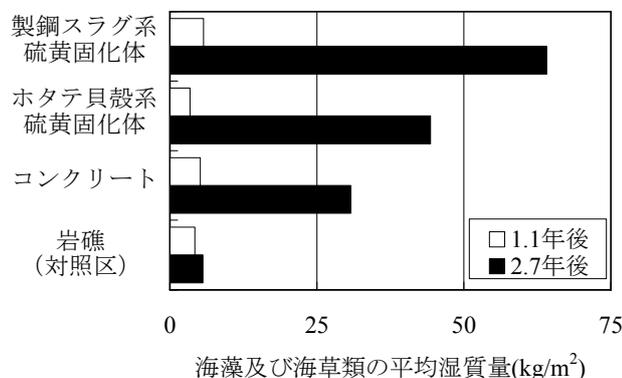


図-53 材質別の藻礁ブロックに着生した海藻及び海草類の単位面積当たりの平均湿質量



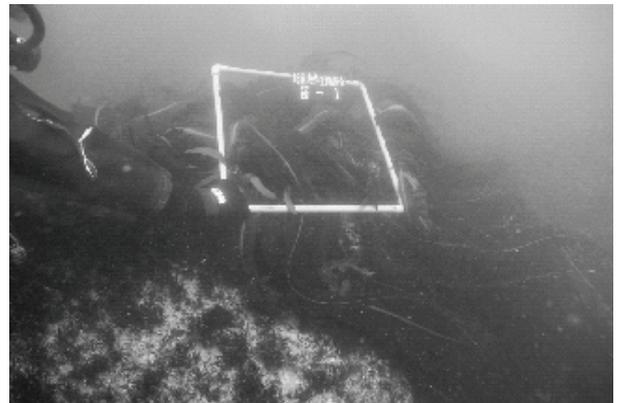
製鋼スラグ系硫黄固化体



ホタテ貝殻系硫黄固化体



セメントコンクリート



対照区（近傍の天然岩礁）

写真-16 材質別の藻礁ブロックに着生した藻類の状況

6. まとめ

約1年間の暴露試験場での暴露試験，および高温海水を用いた劣化促進試験を実施し，工業系副産物骨材を使用した製鋼スラグ系，電気炉スラグ系硫黄固化体および漁業系副産物骨材を使用したホタテ貝殻系硫黄固化体の材料物性について検討を行った．その結果，以下のことが明らかとなった．

- (1) スラグ系硫黄固化体は，実海水の暴露試験において，暴露前と比較して圧縮強度の低下はなく，「港湾の施設の技術上の基準・同解説」における無筋コンクリートの強度の参考値以上の圧縮強度を有していることから，無筋の港湾構造物への適用は可能であると考えられる．また，劣化促進試験においては，圧縮強度の低下は認められないが，曲げ強度に低下傾向が認められた．その原因は十分明らかになっておらず，今後，継続して暴露試験を実施し，時間が経過し侵食が進んだ供試体で再度検討を行うことで暴露環境の違いによる影響をより明確に捉えることがで

きると考えられる．

- (2) ホタテ貝殻系硫黄固化体は，実海水の暴露試験において，圧縮強度に低下はなく，「港湾の施設の技術上の基準・同解説」における無筋コンクリートの強度参考値以上の圧縮強度を有していることから，無筋の港湾構造物への適用は可能であると考えられる．しかし，曲げ強度の低下が著しく，曲げ応力を受ける構造物へ適用する場合は，その構造物の荷重条件を考慮して利用する必要があると考えられる．なお，曲げ強度が低下した原因としては，打設面側表面から水分が浸透することで，ホタテ貝殻が吸水し，貝殻単体の曲げ強度が低下したためと考えられる．
- (3) 硫黄固化体は微量ではあるが，海洋環境に曝される面から侵食する．また，表面侵食量を結合材である硫黄中間資材の侵食深さと骨材自体の腐食や膨張による空孔深さに分けて整理することで，表面侵食全体の挙動を示すことができた．硫黄中間資材の侵食の主な原因は，硫黄酸化細菌の繁殖が挙げられるが，十分に明らかになっていない，更に長期にわたって

の暴露試験を実施し、劣化の進行を定量化する必要がある。

- (4) 製鋼スラグ系硫黄固化体、およびホタテ貝殻系硫黄固化体製の藻礁ブロックを実海域へ設置した結果、藻類が多く繁殖した。このことから、硫黄固化体の海洋生物着生性は良好であると考えられる。

7. あとがき

今後の課題として、さらに長期間の海洋暴露試験での材料物性の評価が大きなテーマである。海中部、干満部、飛沫部、大気部を模擬した暴露試験は現在、継続実施中である。また、別途、打設面下の空隙を低減した供試体での海洋暴露試験を行う予定である。一方、「数種類の骨材を用いた硫黄固化体の材料物性」⁹⁾で示した課題である、材料物性のバラツキの低減方法、熔融状態の硫黄固化体の性状、大型検体製造・評価を通して硫黄固化体の挙動を把握すること、および実海域での長期の海洋生物親和性の評価も現在継続して検討を行っている。まとめ次第報告する予定である。

(2007年8月10日受付)

謝辞

本研究の遂行にあたり、供試体の製造ならびに試験の実施にあたり多大なるご尽力を承りました新日本石油(株)吉田幸平氏、濱隆志氏、津島潤一氏、木原勉氏、中野裕一氏、井上陽佳氏に深く感謝の意を表します。

また、本研究の実施にあたり、ご協力を頂きましたLCM研究センター センター長 横田弘氏、構造強度研究室 主任研究官 岩波光保氏、LCM研究センター 主任研究官 加藤絵万氏および材料研究室 前研究官 高橋良輔氏に深く感謝の意を表します。

また、実験にご協力いただきました、構造強度研究室 前依頼研修員 白根勇二氏、LCM研究センター 研究官 戴建国氏、依頼研修員 濱田洋志氏、実務訓練生 池尾歩氏、夏期実習生 梅木真理氏に感謝の意を表します。

最後に、本研究で用いた実海域試験用藻礁ブロックの製造および実海域での生物着生調査は、(財)石油産業活性化センターの石油精製等高度化技術開発補助金による事業で実施致しました。この場を借りまして厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 福井英人・小野紘一・杉浦邦征・秋山正成：硫黄・高炉スラグ固化体の基礎物性に関する実験的研究、

コンクリート工学年次論文集、第23巻、第2号、2001.6、pp.913-918

- 2) 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、2002.11、pp.576-578
- 3) 秋山正成・鯛谷将司：鉄鋼スラグ・石炭灰を用いた硫黄固化体の海洋構造物への適用に関する基礎的研究、土木学会第57回年次学術講演会概要集、2002.9、pp.661-662
- 4) 農林水産庁大臣官房統計部：農林水産統計 平成16年度漁業・養殖業生産統計(概数)、2005.4、pp.10-20
- 5) 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
- 6) 運輸省港湾局、港湾の施設の技術上の基準・同解説(上)、(社)日本港湾協会、1999.4、pp.334-338
- 7) 武井義久・堀井秀之：改質硫黄固化体「レコサル」の開発、ENEOS Technical Review, Vol.47, No.2, 2005.5、pp.5-8
- 8) 大脇英司・宇治公隆・坂井悦郎・大門正機：コンクリート構造物の耐久性評価へのビッカース硬さ測定法の応用、セメント・コンクリート、No.638、2004、pp.36-41
- 9) 北川正義・小林充幸：ホタテ貝内靱帯の構造と変形挙動、日本材料強度学会誌、Vol.37, No.4、2003.12.31、pp.71-77
- 10) 北川正義・小林充幸：貝内靱帯の変形挙動、日本機械学会通常総会講演会講演論文集、Vol.75th、No.2、1998.3、pp.479-480
- 11) (財)沿岸技術研究センター：鉄鋼スラグ水和固化体技術マニュアル—製鋼スラグの有効利用技術—、沿岸開発技術ライブラリーNo.16、2003.3、29p.
- 12) 早川健司・伊藤正憲：製鋼スラグ・フライアッシュを用いたコンクリートの耐海水性、土木学会年次学術講演会講演概要集第5部、vol.57巻、2002、pp.749-750
- 13) 土木学会：電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの設計・施工指針(案)、コンクリートライブラリー110、2003.4、97p.
- 14) 森野奎二・淵上榮治・服部裕治：電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの耐海水性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.19、No.1、1997、pp.355-360
- 15) 高橋良輔・濱田秀則：曲げ強度 5N/mm²クラスの鉄

鋼スラグ水和固化体の力学特性, コンクリート工学
年次論文集, Vol.28, No.1, 2006, pp.1613-1618

- 16) 小玉剛二 訳: 非金属の化学, 株式会社 東京化学
同人, 1977, pp.73-76
- 17) Garrels, R.M. and Christ, C.L. : Solutions Minerals, and
Equilibria, A Harper International Student Reprint,1965,450p.
- 18) N.Wakao, K.Hanada, Y.Sakurai, and H.Shiota :
Distribution of Acidophilic Ion- and Sulphur-Oxidizing
Bacteria in a Sulphur and Iron Sulphide Mine , Soil
Science Plant Nutrition,27(4), 1981, pp.505-510
- 19) 多田克彦・福田康昭・福田一見・外崎正: ホタテ貝
殻を用いたコンクリートの魚礁ブロックへの適用,
コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, 2006,
pp.1655-1660
- 20) 国立天文台編:理科年表 平成 13 年, 丸善株式会社,
2000.11.30, 577p.
- 21) (社)日本水産資源保護協会: 漁場環境影響評価技術
指針 (海域編) , 1999.3, 73p.

付録 A 製鋼スラグ系硫黄固化体の表面付近の EPMA 面分析結果

以下の画像は、製鋼スラグ系硫黄固化体（海中部）の暴露面から深さ方向で2mmまでの範囲の EPMA 面分析結果で、本文中の 3.1(3) に記載の図-29 と同じ部位である。分析元素は、C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Fe である。分析元素に関し、硫黄固化体内部までに至るような元素の移動は認められない。

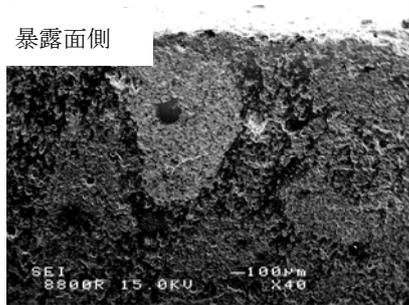


図-A.1 二次電子像（海中部）

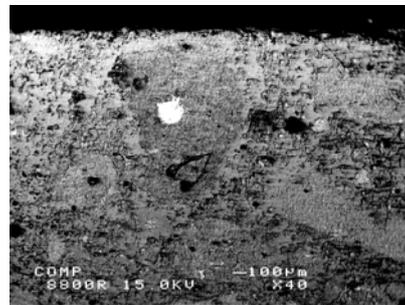
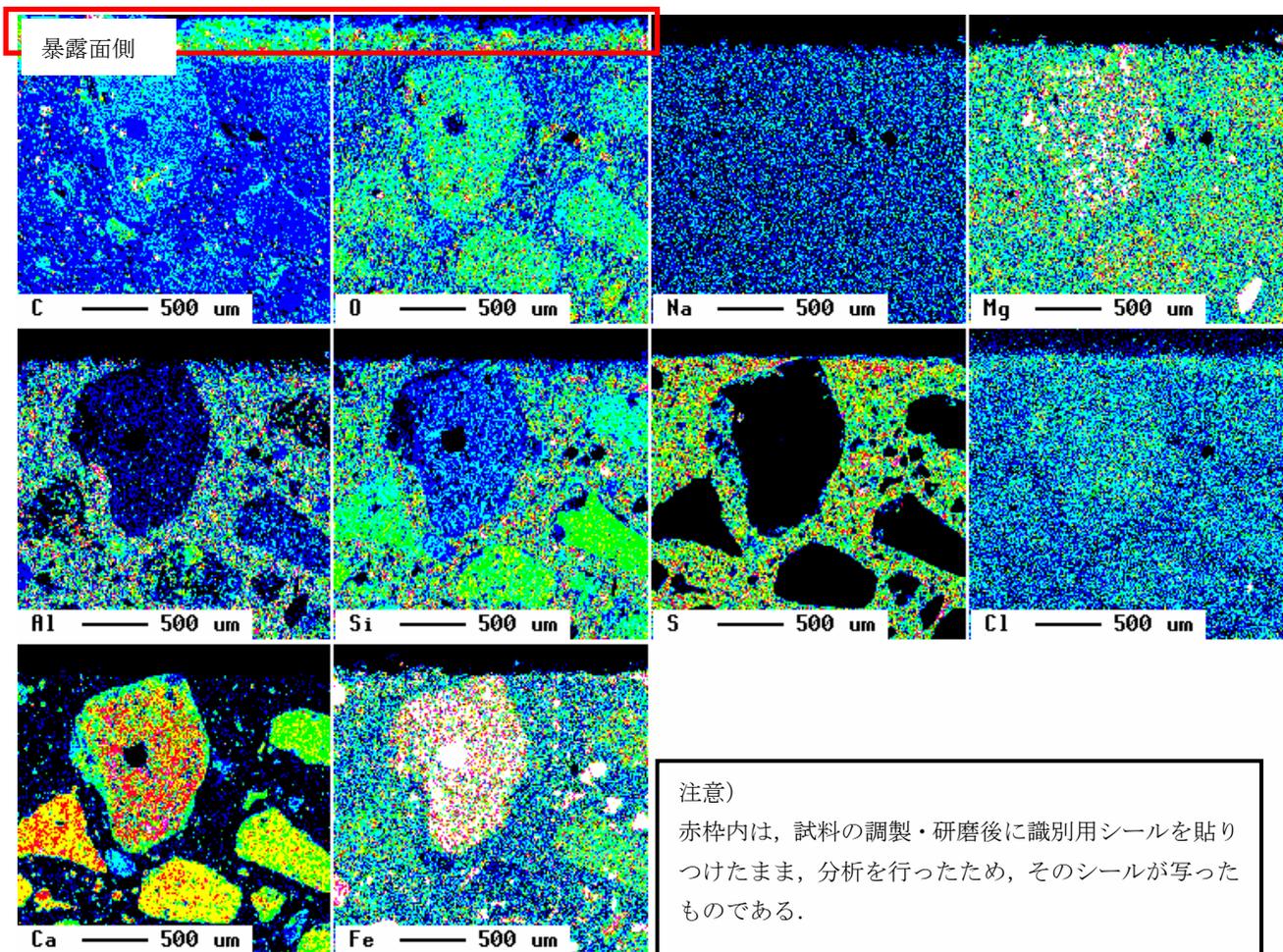


図-A.2 反射電子像（海中部）



C	Lv	O	Lv	Na	Lv	Mg	Lv	Al	Lv	Si	Lv	S	Lv	Cl	Lv	Ca	Lv	Fe	Lv
500		200		20		20		200		1000		1000		20		1500		20	
437		175		17		17		175		875		875		17		1312		17	
375		150		15		15		150		750		750		15		1125		15	
312		125		12		12		125		625		625		12		937		12	
250		100		10		10		100		500		500		10		750		10	
187		75		7		7		75		375		375		7		562		7	
125		50		5		5		50		250		250		5		375		5	
62		25		2		2		25		125		125		2		187		2	
0		0		0		0		0		0		0		0		0		0	

図-A.3 EPMA 面分析（製鋼スラグ系硫黄固化体，暴露環境：海中部）

以下の画像は、製鋼スラグ系硫黄固化体（40℃海水浸漬）の暴露面から深さ方向で2mmまでの範囲のEPMA面分析結果で、本文中の3.1(3)に記載の図-29と同じ部位である。分析元素は、C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Feである。分析元素に関し、硫黄固化体内部まで至るような元素の移動は認められない。

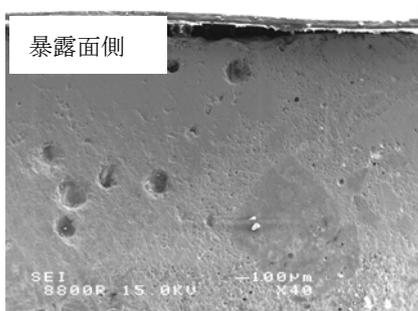


図-A.4 二次電子像（40℃海水浸漬）

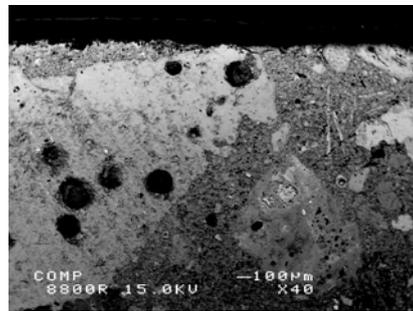
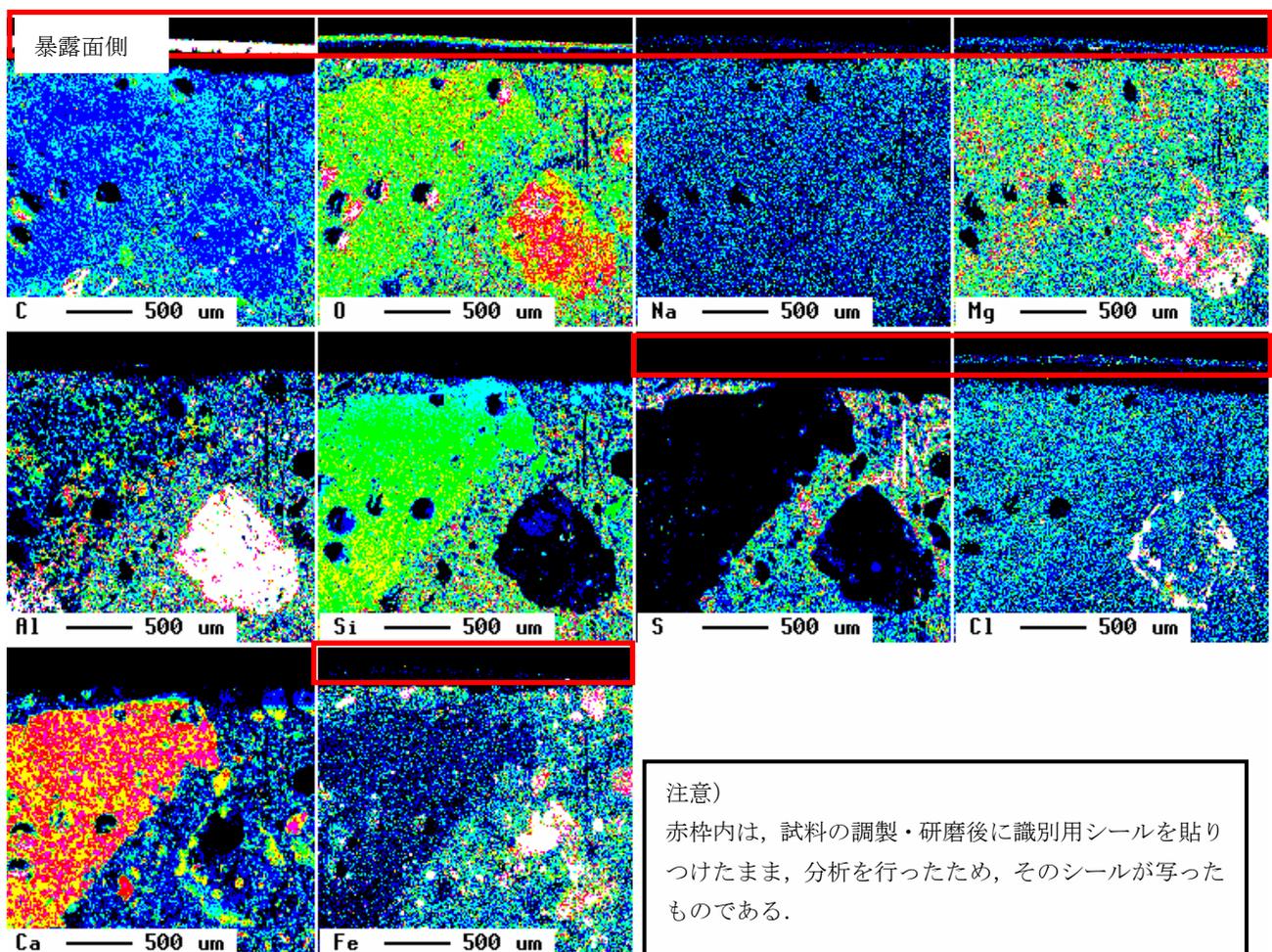


図-A.5 反射電子像（40℃海水浸漬）



C	Lv	O	Lv	Na	Lv	Mg	Lv	Al	Lv	Si	Lv	S	Lv	Cl	Lv	Ca	Lv	Fe	Lv
500		200		20		20		200		1000		1000		20		1500		20	
437		175		17		17		175		875		875		17		1312		17	
375		150		15		15		150		750		750		15		1125		15	
312		125		12		12		125		625		625		12		937		12	
250		100		10		10		100		500		500		10		750		10	
187		75		7		7		75		375		375		7		562		7	
125		50		5		5		50		250		250		5		375		5	
62		25		2		2		25		125		125		2		187		2	
0		0		0		0		0		0		0		0		0		0	

図-A.6 EPMA面分析（製鋼スラグ系硫黄固化体，暴露環境：40℃海水浸漬）

付録B 海水へ浸漬させたホタテ貝殻の曲げ強度の測定方法

1. はじめに

海洋環境を模擬した環境での暴露試験結果、ホタテ貝殻系硫黄固化体の曲げ強度は低下傾向を示すことがわかった。強度低下の要因の1つとして、ホタテ貝殻の強度低下が考えられた。ホタテ貝殻単体の強度に関する既往の研究としては、ホタテ貝殻の引張強度^{1, 2)}や、暗渠疎水材として用いて2年後の1軸強度の変化について報告されている³⁾が、海水へ浸漬させたホタテ貝殻の曲げ強度に関する研究は十分明らかではない。一方では、近年、ホタテ貝殻の有効使用が盛んに行われているが、貝殻単体の強度に関する検討は十分になされていないのが現状である。

本検討の目的は、ホタテ貝殻の曲げ強度が海水浸漬により、相対的に低下するか否かを評価することであり、海水へ浸漬させたものと浸漬させなかったものでの強度を比較すればよいが、ホタテ貝殻は天然のものであるため、全く同じようにできたホタテ貝殻を2つ以上入手することは困難であり、試験体の数を多くこなしても、バラツキの範囲に入った場合に評価が難しくなる。この観点からホタテ貝殻を観察すると、目視上、左右対称に近いことがわかり、強度に関しても左右対称であれば、一方は海水へ浸漬させ、もう一方は乾燥状態にすることができ、曲げ強度の変化を捉えることができる考えた。

図-B.1に本検討の概略フロー図を示す。まずケース1は、目視により比較的欠陥の少ない貝殻を選び、図-B.2のように貝殻の中心線に対して左右へ短冊状に切断する。その後、高温で乾燥させた後、貝殻の左右対称性、貝殻の湾曲に対する荷重方向性を確認すべく、3点曲げ試験を行った。ケース2では、それら短冊状に切断したホタテ貝殻を、一方の側を海水へ浸漬させ、もう一方は室温の乾燥状態で、40日放置し、その後3点曲げを行い、海水浸漬の有無による影響を評価した。なお、硫黄固化体の骨材に用いているホタテ貝殻と貝殻単体の曲げ強度を比較するホタテ貝殻とは寸法、形状は異なるが、ここでは海水浸漬による強度の変化を相対的に評価するため行った。

2. ホタテ貝殻の前処理

2.1 ホタテ貝殻の選別

ホタテ貝殻は、自然のものであるため、個体差の他に変形や異物混入や割れと言った欠陥が生じているものがある。図-B.3にそれらの1例を示す。これら欠陥が曲げ強度のバラツキへ影響することは十分考えられる。本検討の目的は、海水へ浸漬させた場合の強度変化を評価することにあるため、それら欠陥の少ないもので評価することで、明確に有意性を確認することができると考え、目視による選別を行った。

2.2 切断

図-B.2に示したように貝殻の中心線に対して左右へ、試験体の幅が10mmになるように切断する。ここでのホタテ貝殻の右側と左側の定義は、ホタテ貝殻の外側の面に向かって見た方向とし、中心から外側に向かって1, 2, 3と番号を付ける。3番目以降は、支点間距離が短くなるため、試験には用いない。図-B.4に切断したホタテ貝殻を示す。

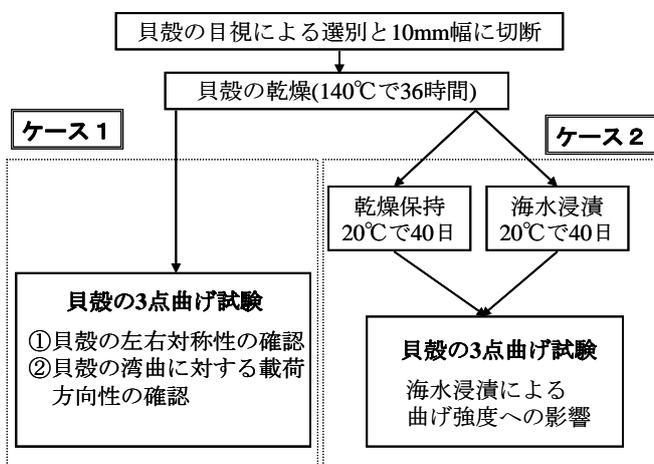


図-B.1 検討フローの概要図

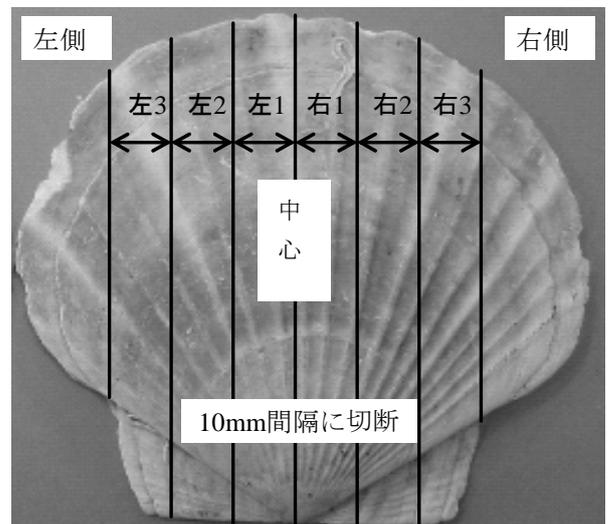


図-B.2 ホタテ貝殻の切断方法

2.3 乾燥

図-B.5 に加熱温度 140℃の時の乾燥時間と貝殻の質量変化率を示す。乾燥開始してから 36 時間以降で質量変化率が一定になるため、ここでは加熱時間 140℃、乾燥時間 36 時間で貝殻試験体を乾燥させた。

3. 曲げ試験方法

3.1 試験装置

3点曲げ試験の概要図を図-B.6 に示す。支点間距離は、80mm とした。その理由は、ホタテ貝殻の厚みが 1~2mm と薄い、ホタテ貝殻は層状の構造であり、層間で破壊する場合は予備実験で認められたためである。すなわち、層間せん断破壊を起こさないように曲げ強度を求めるには、一般に試験片厚さに対する支点間距離の割合が 30~40 とされている。炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法(JIS K 7074)では試験片厚さに対する支点間距離の割合を 40 に規定している(一方、層間せん断破壊については、繊維強化プラスチック ショート・ビーム法による見かけの層間せん断強さの求め方(JIS K 7057)で規定されており、平板試験片の場合の支点間距離は試験片厚さの 5 倍としている)。今回のホタテ貝殻の曲げ試験においても、試験片厚さに対する支点間距離の割合を約 40 とした。

荷重方法は 10mm 幅に切り出した貝殻の中央にワイヤーを掛け、もう一端を容器に繋げてその容器内で砂を入れる方法で行った。荷重速度は約 100g/5 秒としホタテ貝殻が破壊した後、容器を含めた砂の質量を測定し、破壊荷重とした。

3.2 曲げ強度の算出方法

曲げ破壊荷重から曲げ強度を算出するにあたり、式(1)~式(3)のような、一般に用いられている算出式を使った。まず、曲げ破壊時のモーメントであるが、破壊位置が中央の荷重点からずれる場合が認められたため、破壊位置と中央の荷重点との距離を測定し、破壊位置での曲げモーメントを算出した。次に、破壊面の幅と厚みを測定して断面係数を求

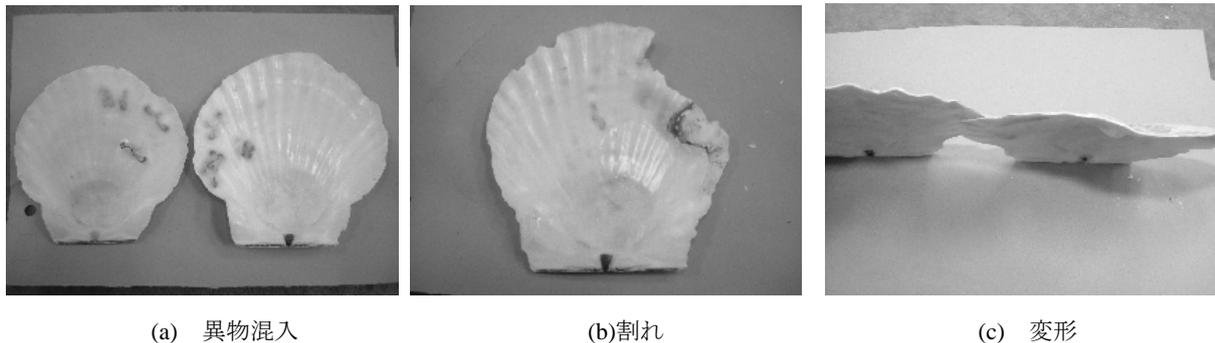


図-B.3 ホタテ貝殻の欠陥例



図-B.4 10mm 幅に切断したホタテ貝殻

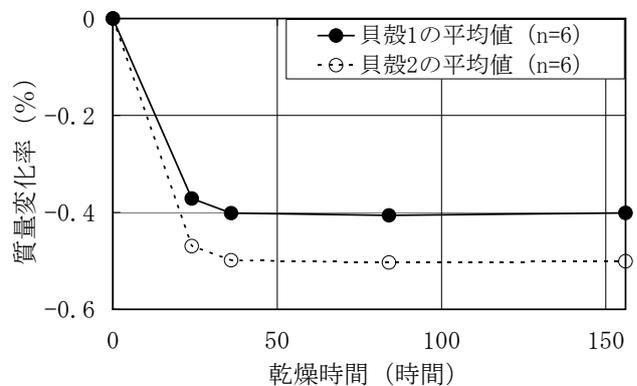


図-B.5 10mm 幅に切断したホタテ貝殻を乾燥させた場合の質量変化率

めるが、断面は厚さ方向に波を打っている形状であり、正確にその断面係数を算出することが困難である。従って、今回は最大厚みと最小厚みの平均値を用いて、断面係数を求めた。また、貝殻の湾曲の曲率は貝殻によって異なるが、貝殻全体の長さを約 100~130mm のものを用いていることから、曲率は大きく変わらないと考え、今回はこの曲率を無視した。

$$\sigma_B \times = M / Z \quad (1)$$

$$Z = b \times h^2 / 6 \quad (2)$$

$$M = P / 2 \times L \quad (3)$$

ここで、 σ_B ：曲げ強度、 M ：曲げ破壊モーメント、 Z ：断面係数、 b ：試験体の幅、 h ：試験体の厚さ、 P ：曲げ破壊荷重、 L ：支点と曲げ破壊位置の距離

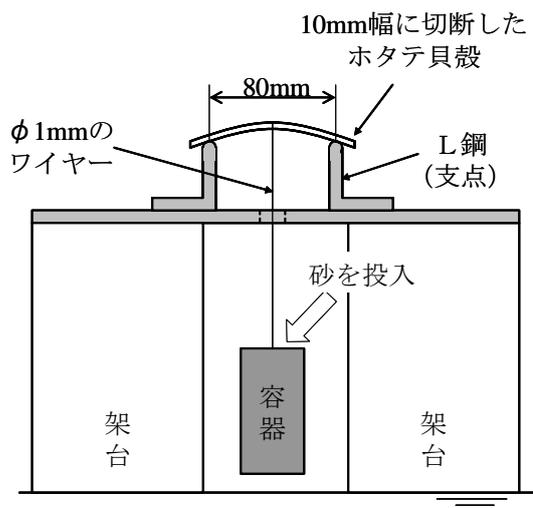
4. ケース 1

4.1 左右対称性

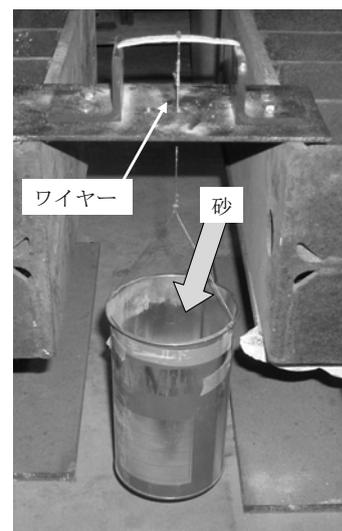
表-B.1 に曲げ試験の結果を示す。試験体は左右共に 30 体(ホタテ貝殻 10 枚分)とした。曲げ強度は、右側 109.4N/mm²、左側 100.4N/mm²と約 10%の違いであった。図-B.7 に右側と左側のホタテ貝殻の曲げ強度に関する度数分布を示す。両者は概ね一致しており、曲げ強度に関しては左右対称であると考えられる。

4.2 ホタテ貝殻の湾曲に対する荷重方向性

図-B.8 に曲げ試験時における荷重方向を、図-B.9 にホタテ貝殻の湾曲状況の一例を示す。ホタテ貝殻は湾曲しているため、上に凸の状態でも荷重した方がアーチ作用を起こして強度が高くなることが考えられた。また、ホタテ貝殻の断面構造は厚さ方向に対して一様ではない層状の構造であり、さらに各層の性状が異なっていることが報告されている¹⁾²⁾。このような構造から、厚さ方向に対して対称ではなく、湾曲に対する荷重方向の曲げ強度へ影響を及ぼすことも考えられた。そこで、ホタテ貝殻試験片を曲げ試験する際に上に凸に置いた場合と、下に凸に置いた場合で曲げ強度を測定した。表-B.2 に曲げ強度を、図-B.10 に曲げ強度の度数分布を示す。上に凸の場合の曲げ強度は 140N/mm²であるのに対して、下に凸の場合の曲げ強度は 92.9N/mm²と強度が異なる。従って、本文中の海水浸漬の影響を検討するにあたり、上に凸の状態でも曲げ試験を行った試験体と下に凸の状態でも曲げ試験を行った試験体は、ほぼ同数とした。



(a) 曲げ試験装置の全体図



(b) 実際の曲げ試験装置の写真

図-B.6 ホタテ貝殻の曲げ試験装置の概要図

5. ケース 2

5.1 海水浸漬方法

左側の試験体は 20℃の海水へ浸漬させ（深さ 150mm），もう一方の右側の試験体は乾燥状態で保管し，共に 40 日経過した後，室温下で 3 点曲げ試験を行った．なお，海水浸漬させた貝殻は曲げ試験を行う直前に海水から引き上げ，ウエス等で表面に付着している海水を拭きとり，一方の乾燥状態で保管した貝殻はそのままの状態ですべての曲げ試験を行った．

5.2 海水浸漬の影響

表-B.3 に曲げ試験の結果を示す．試験体は左右 49 個ずつとした．ホタテ貝殻の吸水率は最大 1.28%，最小 0.45%，平均 0.95%であった．曲げ強度は，乾燥試験体 104N/mm²に対し，20℃の実海水に 40 日浸漬させた試験体は 74N/mm²と約 30%強度が低下した．また，図-B.11 にホタテ貝殻の曲げ強度の度数分布を示すが，海水浸漬により高強度側が減少する傾向にあることがわかった．従って，ホタテ貝殻の左右の違いが約 10%程度としても，海水浸漬による強度低下の結果は有意性があると考えられる．

参考文献

- 1) 小山信次・本田和也：貝殻の構造と変形挙動，八戸工業大学紀要，vol.15，1996.2，pp.139-144
- 2) 小川信次・北川正義・鈴木幸三・伊達薫：貝殻の構造と変形挙動，日本機械学会平成 7 年度材料力学部門講演論文集，vol.A，1995.8，pp.119-120
- 3) 宍戸信貞・森川俊次・中村和正・岡本隆・石渡輝夫：暗渠排水の疎水材として用いた貝殻および埋木チップの効果と耐久性，開発土木研究所，No.574，2001.3，pp.18-28

表-B.1 ホタテ貝殻の曲げ強度の左右対称性

番号	曲げ強度 (N/mm ²)					
	左側(乾燥)			右側(乾燥)		
	左 3	左 2	左 1	右 1	右 2	右 3
1	99	68	86	71	87	96
2	112	74	110	84	56	104
3	69	103	104	121	97	107
4	134	119	80	71	82	153
5	109	111	50	60	124	137
6	132	104	72	75	101	181
7	130	114	99	141	130	126
8	81	83	37	111	109	101
9	140	128	121	176	161	129
10	118	121	103	118	86	102
平均値	100.4			109.8		
標準偏差	25.1			31.6		
変動係数	25.0%			28.7%		

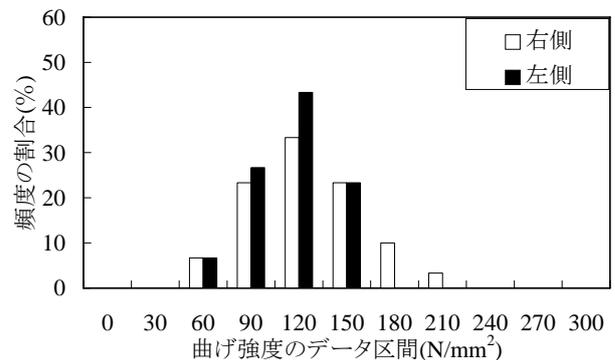
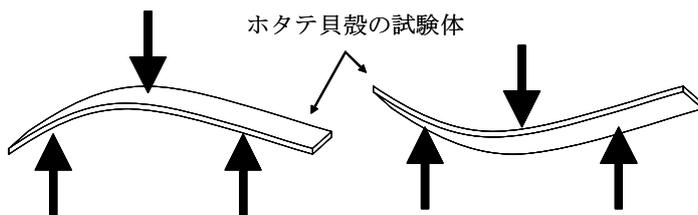


図-B.7 ホタテ貝殻の曲げ強度の度数分布 (左右対称性)



(a) 上に凸の状態で荷重 (b) 下に凸の状態で荷重

図-B.8 ホタテ貝殻試験体の荷重方向

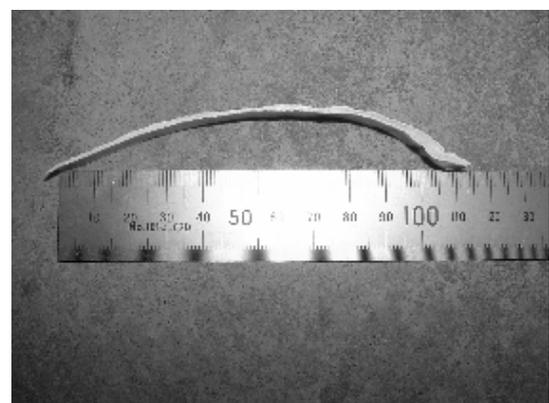


図-B.9 ホタテ貝殻の湾曲状況

表-B.2 ホタテ貝殻の载荷方向と曲げ強度

番号	曲げ強度(N/mm ²)					
	左側(上に凸)			右側(下に凸)		
	左3	左2	左1	右1	右2	右3
1	128	94	190	275	67	82
2	—	126	155	51	55	—
3	134	92	—	—	47	90
4	298	157	—	—	79	104
5	112	113	81	67	86	113
平均値	140.1			92.9		
標準偏差	56.2			58.2		
変動係数	40.1%			62.7%		

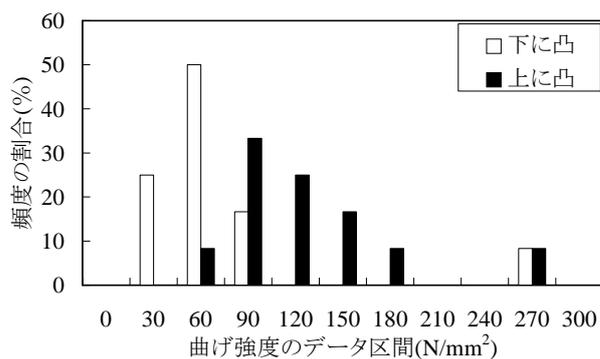


図-B.10 ホタテ貝殻の曲げ強度の度数分布 (载荷方向の違い)

表-B.3 ホタテ貝殻の海水浸漬の有無と曲げ強度

番号	試験片の設置方向	曲げ強度(N/mm ²)					
		海水浸漬試験片			乾燥試験片		
		左3	左2	左1	右1	右2	右3
1	上に凸	115	86	93	189	172	164
2	上に凸	65	62	79	75	84	166
3	上に凸	82	116	112	142	133	145
4	上に凸	—	128	—	—	109	—
5	上に凸	104	—	108	166	—	151
6	下に凸	—	51	—	—	62	—
7	下に凸	38	—	29	52	—	71
8	下に凸	68	43	74	64	70	102
9	下に凸	76	47	49	66	110	94
10	下に凸	69	67	41	63	44	85
11	上に凸	122	83	79	84	76	114
12	上に凸	77	83	67	180	118	101
13	上に凸	90	95	87	125	64	99
14	上に凸	123	54	49	91	73	261
15	上に凸	65	98	—	—	113	87
16	下に凸	60	64	46	55	74	130
17	下に凸	60	85	57	64	83	102
18	下に凸	—	57	22	62	71	—
19	下に凸	74	53	54	52	67	149
平均値		73.5			103.9		
標準偏差		25.1			44.5		
変動係数		34.2%			42.8%		

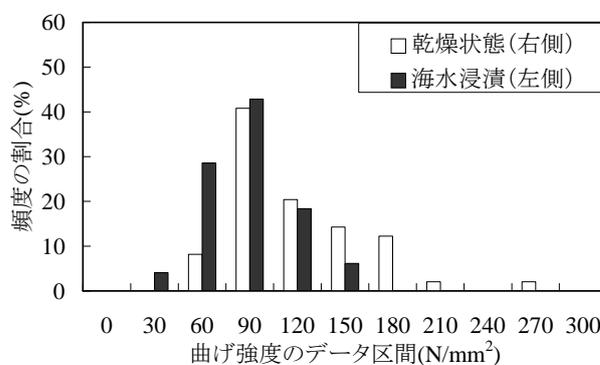


図-B.11 ホタテ貝殻の曲げ強度の度数分布 (乾燥状態と海水浸漬)

注意) 表中の—印は、試験片の取り間違えなどで良好に試験ができなかったものである。

港湾空港技術研究所資料 No.1166

2007. 12

編集兼発行人 独立行政法人港湾空港技術研究所

発行所 独立行政法人港湾空港技術研究所
横須賀市長瀬3丁目1番1号
TEL.046(844)5040 URL.<http://www.pari.go.jp/>

印刷所 株式会社 ポートサイド印刷

Copyright © (2007) by PARI

All rights reserved. No part of this book must be reproduced by any means without the written permission of the President of PARI.

この資料は、港湾空港技術研究所理事長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部または一部の転載、複写は港湾空港技術研究所理事長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。