

港湾空港技術研究所 資料

TECHNICAL NOTE
OF
THE PORT AND AIRPORT RESEARCH INSTITUTE

No. 1129

June 2006

数種類の骨材を用いた硫黄固化体の材料物性

濱 田 秀 則
堀 井 秀 之
審 良 善 和

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	3
1. まえがき	4
1.1 背景	4
1.2 本報告の内容	5
1.3 硫黄固化体の製造方法	6
1.4 硫黄固化体の定義と表記	6
2. 硫黄固化体の材料と配合	6
2.1 硫黄固化体製造に用いた材料	6
2.2 硫黄固化体の配合	9
2.3 比較用コンクリート材料	10
2.4 配合表	10
3. 試験方法	11
3.1 概要	11
3.2 各試験項目について	11
4. 試験結果	13
4.1 硫黄中間資材の圧縮特性の温度依存性	13
4.2 硫黄固化体の材料特性	14
5. まとめ	21
6. あとがき	21
謝辞	21
参考文献	22
付録A 改質硫黄固化体製造研究施設	23
付録B 使用材料の写真	27
付録C 石油精製工程の一例	28
付録D 土壌の汚染に係る環境基準について	29
付録E 硫黄固化体の圧縮応力-ひずみ曲線	33
付録F 硫黄固化体の圧縮特性	35

Mechanical properties of Modified-Sulfur Concretes mixed with several kinds of aggregates

Hidenori HAMADA *
Hideyuki HORII **
Yoshikazu AKIRA ***

Synopsis

Recycling has become increasingly important in recent days, and applicability of by-products such as steel slag and marine life shells to cement concrete or solidified materials for port and harbor structures is often studied. To use a large quantity of by-product's aggregates is desirable. However, the aggregates such as steel slag often contain metal iron which will be expanded as corrosion develops then often cause damage to structures.

Modified-sulfur concrete, which is used as binder of by-product's aggregates, has such good properties as high aggregate content, less water absorption, high strength, high salt resistance and good affinity for living organisms. However, long term durability in seawater of modified-sulfur concrete has not been investigated enough.

This study shows modified-sulfur concrete's fundamental properties and applicability to port and harbor structures. In this study, the modified-sulfur concretes are made of industry's and fishery's by-products such as steel slag and scallop shells. This paper focuses on initial and early ages' mechanical properties. The main results are as follows,

- (1) In temperature range between 0°C and 80°C, as temperature of specimen increases, compressive strength and modulus decrease.
- (2) In temperature range between 0°C and 40°C, the modified-sulfur concretes show about the same properties as normal concretes.

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

* Head of Materials Division, Geotechnical and Structural Engineering Department

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

*** Research Engineer 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 : hamada@pari.go.jp

数種類の骨材を用いた硫黄固化体の材料物性

濱田 秀則*
堀井 秀之**
審良 善和***

要 旨

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用途への研究が盛んに行われており、セメントコンクリートあるいは各種固化体の骨材等に適用されている。それら骨材をより多量に使用できることは望ましいが、スラグなどの骨材中には金属鉄が存在している場合があり、錆びて体積膨張を起し構造物に損傷を与えることが懸念される。結合材に改質硫黄を用いた硫黄固化体は、骨材が密に充填されているため骨材の含有量が高く、かつ緻密な構造であるため高い遮水性を有していることから、これら課題を克服する材料の一つとして有効であると考えられる。

本研究では、さらなる再利用が期待されている数種類の骨材、具体的には工業系の副産物である製鋼スラグと電気炉スラグ、及び水産系の副産物であるホタテ貝殻を骨材として用いた硫黄固化体の、根固めブロックや藻礁などの無筋の港湾構造物への適用性について研究するものである。本報告では初期における材料特性について検討した。特に、圧縮特性に関しては0～80℃の温度範囲での温度依存性を検討した。その主な結果を以下に示す。

- (1) 温度の上昇に伴い圧縮強度、静弾性係数が減少する。
- (2) 0～40℃の温度範囲では、骨材に製鋼スラグあるいは電気炉スラグを用いた硫黄固化体は普通コンクリートと同等以上の性能を、また骨材に粉砕したホタテ貝殻を用いた硫黄固化体は軽量コンクリートと同等以上の性能を有している。

キーワード：硫黄固化体，スラグ，ホタテ貝殻，材料特性，港湾構造物

* 地盤・構造部材料研究室長
** 地盤・構造部材料研究室依頼研修員（新日本石油株式会社研究開発本部開発部）
*** 地盤・構造部材料研究室特別研究員
〒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：hamada@pari.go.jp

1. まえがき

1.1 背景

近年、海岸法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用途への研究開発がさかんに行われている。例えば、再生骨材を使用したコンクリート¹⁾や鉄鋼スラグを用いた固化体²⁾がこれにあたる。それら産業副産物はセメントコンクリートや各種固化体等の骨材へ適用されており、より多量に骨材として使用できることは望ましい。一方、骨材を質的な面から見ると、スラグなどの骨材中には金属鉄が存在している場合があり、骨材として使用した場合に密度を高くすることができるという利点はあるが、湿潤環境では錆びて体積膨張を起こし構造物に損傷を与えることも考えられるため、そのようなことが起きにくい材料の研究は重要である。

これらの課題を克服する材料の一つに、結合材に硫黄を用いた硫黄固化体がある。表-1 に製鋼スラグを用いた硫黄固化体の配合を、表-2 に予備処理スラグ、高炉スラグの微粉末といった鉄鋼スラグを用いた固化体の配合例²⁾を、表-3 に製鋼スラグを細骨材に高炉スラグを粗骨材として扱い、フライアッシュを添加してセメントで固化した FS コンクリートの配合例²⁾を示す。硫黄固化体は他の材料よりも多量の骨材を使用することができる。

また、写真-1(a)に骨材に製鋼スラグを用いた硫黄固化体の断面の電子顕微鏡写真を、写真-1(b)に同じ断面の EPMA 写真を示す。EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) は固体試料表面に電子線を照射し、試料と電子線との相互作用により発生する特性 X 線を検出して試

料を構成する元素とその量を知る分析手法である。骨材の周りに硫黄が存在し、緻密な構造になっており、吸水率は 0.1%以下と高い遮水性を有する³⁾ため、内部に存在する骨材のうちの金属鉄が錆びて体積膨張を起こして構造物が損傷することは少ないと推定され、さらに、遊離石灰による水和膨張性を有する材料を硫黄固化体の骨材として使用することも期待できる。

その他にも硫黄固化体は、高強度、高耐海水性、高耐摩耗性、良好な藻類等の着生、安全性の特徴も有していることが報告されている^{3), 4), 5)}。写真-2 に室蘭市追直漁港付近の実海域へ設置したブロックの約 1 年経過後の状況を示すが、硫黄固化体はコンクリートと同程度の藻類が着生していることを確認している (現在も継続調査中)。また、高効率な製造装置に関する研究開発⁶⁾も実施されている。ところが、この硫黄固化体の港湾構造物への適用を目指した長期耐久性試験に関しては、図-1 に人工海水に浸漬した硫黄固化体の圧縮強度の経時変化を示すが、硫黄固化体の圧縮強度の低下は認められていない⁵⁾ことを確認しているものの、試験事例数は少ない。従って、実海域あるいはそれに近い環境における材料の長期耐久性の検討は重要性が高い。

表-1 製鋼スラグを用いた硫黄固化体の配合例(kg/m³)

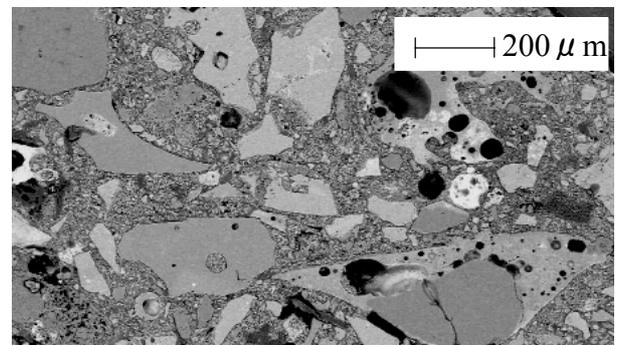
石炭灰	改質硫黄	水	細骨材	粗骨材	混和剤
211	423	0	1059	1342	0

表-2 鉄鋼スラグを用いた固化体の配合例²⁾ (kg/m³)

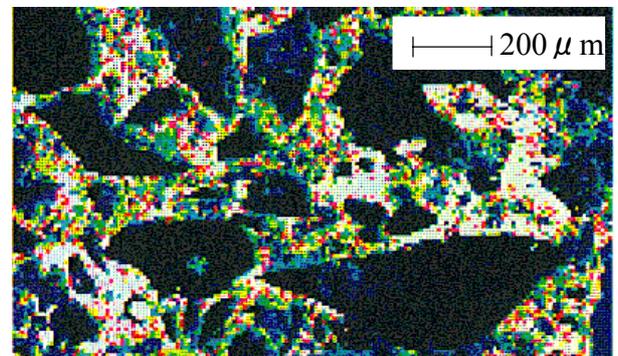
石炭灰	消石灰	水	高炉スラグ [※] の微粉末	予備処理スラグ [※]	混和剤
0	36	270	600	1450	減水剤
250	36	270	350	1450	減水剤

表-3 FS コンクリートの配合例²⁾ (kg/m³)

石炭灰	セメント	水	製鋼スラグ [※]	高炉スラグ [※]	混和剤
187	230	170	599	1100	AE 減水剤

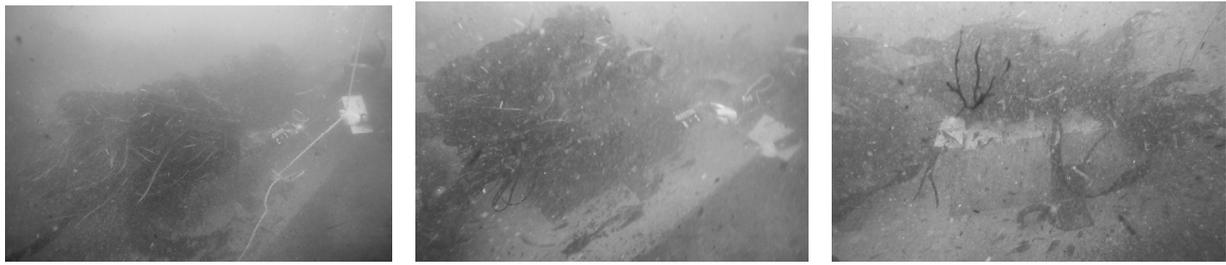


(a) 断面の電子顕微鏡写真



(b) EPMA での断面写真 (着色部が硫黄)

写真-1 製鋼スラグを用いた硫黄固化体の断面写真



(a) 普通コンクリート (b) 製鋼スラグ系硫黄固化体 (c) ホタテ貝殻系硫黄固化体
写真-2 室蘭市追直漁港付近の海域へ設置したブロックの状況（約1年経過後）

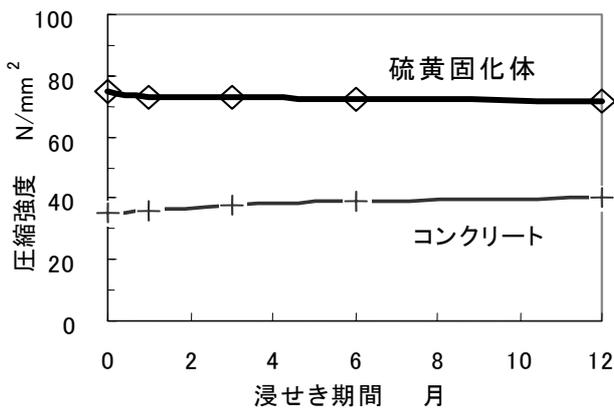


図-1 人工海水に浸漬した硫黄固化体の圧縮強度の経時変化⁵⁾

以上のような背景から、量、質共により多くの骨材を用いることができる硫黄固化体の、港湾構造物のうち根固めブロック、被覆ブロック、藻礁、魚礁などの無筋構造物への適用性に関する研究は、高強度や藻類等の着生が良好であることといった特徴を活かすことができ、かつ各産業からの副産物のさらなる需要創造の点からも意義のあることと言える。なお、次のステップである RC 港湾構造物への適用性については別途検討が必要であり、今回の研究成果を踏まえて進めて行く予定である。

1.2 本報告の内容

本研究は、さらなる再利用が期待されている数種類の骨材、具体的には工業系の副産物である製鋼スラグと電気炉スラグ、また水産系の副産物であるホタテ貝殻を骨材として用い、結合材として改質硫黄を用いた硫黄固化体の無筋の港湾構造物への適用性を材料物性の面から研究するものである。図-2 に本研究の流れを示すが、初期の材料物性から、高温（40℃）海水下での劣化促進試験、及び海中部・干満部・飛沫部・海上大気部を模擬した暴露試験後の材料物性について評価を行う。

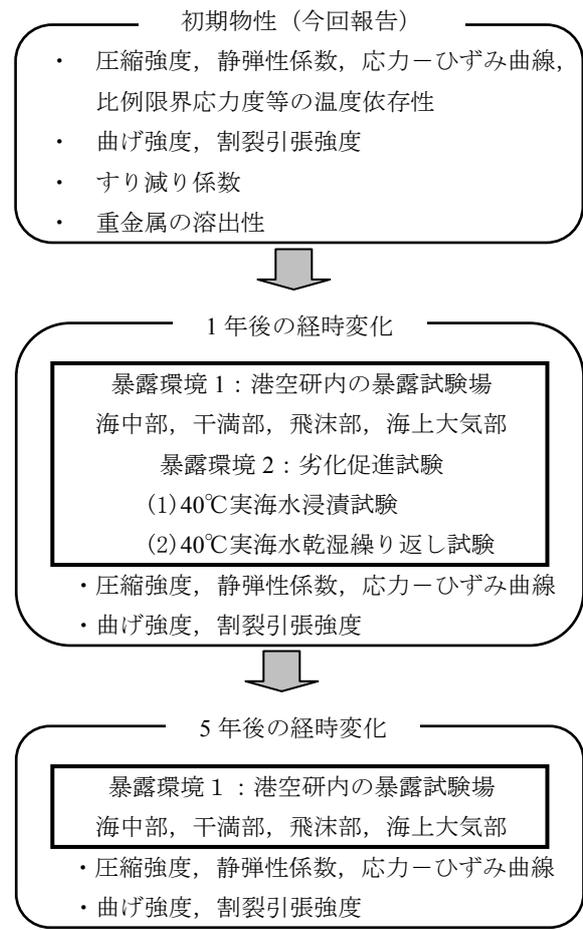


図-2 本研究の流れ

比較として、無筋構造物の設計基準強度 18N/mm^2 以上であるか否か他に、一般に港湾構造物で用いられている呼び強度 24N/mm^2 及び 45N/mm^2 のコンクリートを実際に製造して求めた材料物性値や必要に応じて文献値と比較する。

今回の報告では、基礎的な材料物性として、圧縮特性の温度依存性、曲げ強度、割裂引張強度の初期物性、すり減り係数、重金属分の溶出性について述べる。

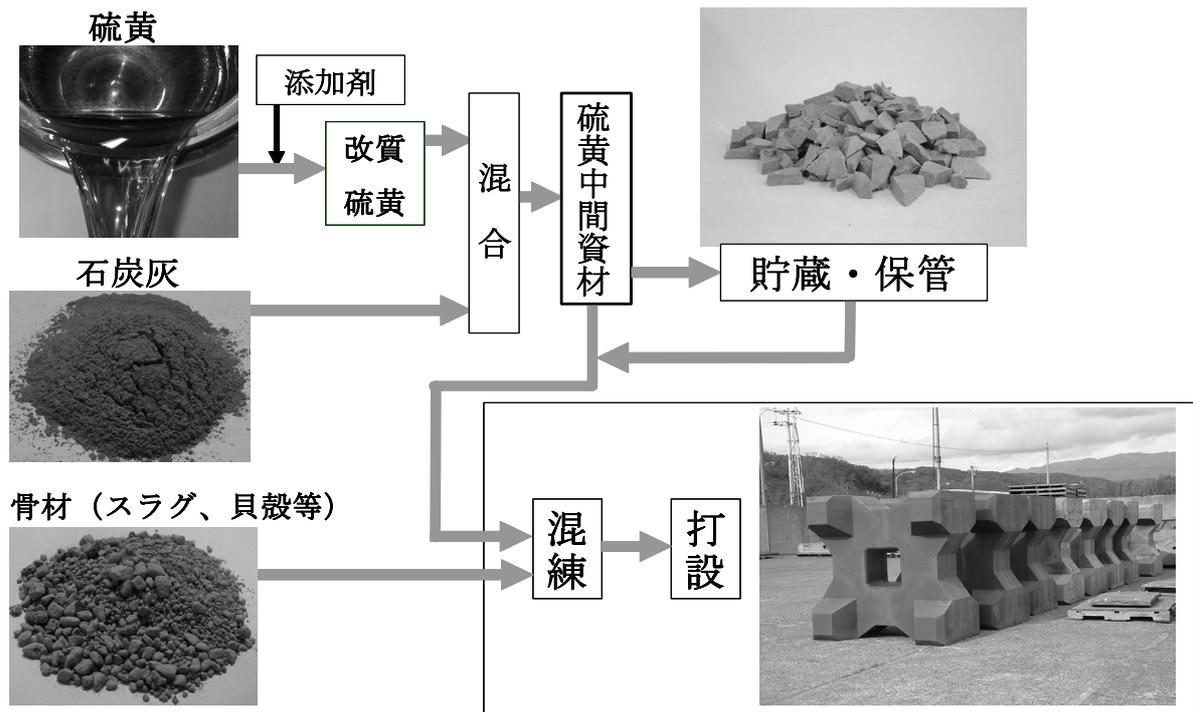


図-3 硫黄固化体の製造方法

1.3 硫黄固化体の製造方法

硫黄固化体は熔融状態の改質硫黄が冷えて固まる現象を利用して製造する。また、製造過程では水を一切使用しない。図-3 に硫黄固化体の製造方法を示す⁶⁾。製造手順としてはまず硫黄を改質することから始まるが、改質とは熔融状態の硫黄をオレフィン系炭化水素と反応させることであり、硫黄酸化細菌に対する耐久性、燃焼性の低減に効果がある。次に、硫黄固化体の燃焼性のさらなる低減等のため、骨材と混練する前に改質硫黄に石炭灰を加えた硫黄中間資材と呼ばれる中間製品を作っておく。一方骨材は、加熱・乾燥させた後に熔融状態の硫黄中間資材と混練し、その混練物を型枠へ打設し、冷却して製品ができる。付録Aに製造能力15トン/時の製造装置「改質硫黄固化体製造研究施設」を示す。硫黄固化体を製造する過程では、熔融状態で硫黄や硫黄固化体を取り扱わなければならないため、加熱・保温する装置を使用する点で、セメントコンクリートと大きく異なる。

1.4 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。しかしながら、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、例えば骨材に製鋼スラグを用いた硫黄固化体であれば、「製鋼スラグ系硫黄固化体」と表記する。

2. 硫黄固化体の材料と配合

2.1 硫黄固化体製造に用いた材料

(1) 材料の粒度について

表-4 に今回用いた硫黄固化体の使用材料の性状を、表-5 にそれら骨材の化学成分分析結果を、またそれら使用材料の写真を付録Bに示す。製鋼スラグ及び電気炉スラグに関しては、入手した骨材の粒度分布を調査しJISに規定の粗骨材及び細骨材の粒度分布に適合するように、かつ硫黄中間資材に含まれる石炭灰の量を考慮して、粒度の調整を行い、骨材として用いた。図-4 に今回用いた製鋼スラグの粒度調整前後の粒度分布を示す。実際には、JIS A 5011-4:2003 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、1.2mm<2.5mmの大きさの骨材を増やし、また細骨材は5mm~0.3mm電気炉酸化スラグ細骨材の粒度に適合するように、5mm<10mmの大きさの骨材を減らした。また、0.15mm以下の骨材は硫黄中間資材中の石炭灰に置き換えるため細骨材より除外した。なお、電気炉酸化スラグの粒度を適用した理由は、①製鋼スラグに関する規定がないこと、②本報告で使用する後述の電気炉スラグと粒度分布を揃えた方が比較しやす

いと考えたためである。一方、ホタテ貝殻については、5mm以下に粉碎したものを使用した。

表-4 硫黄固化体の使用材料の性状

項目	使用材料の性状
硫黄	新日本石油精製(株)室蘭製油所産 純度 99.97%以上
添加剤	A 社産、オレフィン系炭化水素
石炭灰	JIS A 6201:1999 プライッシュII 種品 単位容積質量：0.96kg/リットル，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 粒度：5～20mm，吸水率：3.15% 粗粒率：6.45，単位容積質量：1.76kg/リットル 表乾密度：3.23g/cm ³ ，絶乾密度：3.14g/cm ³ ②細骨材 粒度：0.3～5mm，吸水率：3.49% 粗粒率：3.92，単位容積質量：2.04kg/リットル 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 粒度：5～20mm，吸水率：2.30% 粗粒率：6.45，単位容積質量：1.90kg/リットル 表乾密度：3.50g/cm ³ ，絶乾密度：3.42g/cm ³ ②細骨材 粒度：0.3～5mm，吸水率：5.61% 粗粒率：3.92，単位容積質量：2.07kg/リットル 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 粒度：5mm以下，吸水率：2.34% 粗粒率：4.31，単位容積質量：1.32kg/リットル 表乾密度：2.59g/cm ³ ，絶乾密度：2.53g/cm ³

表-5 硫黄固化体に用いた骨材の化学成分

化学成分	骨材中の化学成分比率 (mass%)			
	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

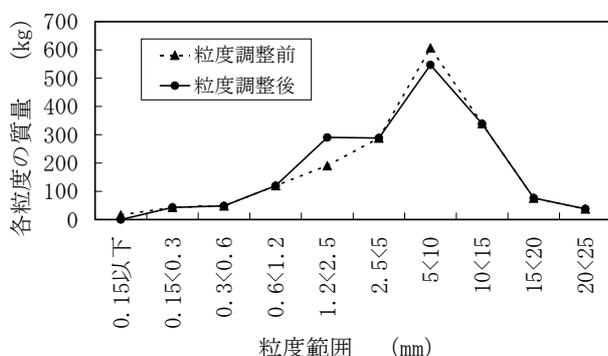


図-4 製鋼スラグの粒度調整前後の粒度分布

(2) 製鋼スラグ

製鋼スラグは、製鉄会社において、銑鉄から炭素、珪素、リン等の不純物を取り除く精錬過程で発生するスラグであり²⁾、我が国の平成16年度の転炉スラグの生産量は938.0万トンである⁷⁾。表-5の化学成分に示されているように、金属鉄が多く存在しているため、製鋼スラグ系硫黄固化体の密度は大きくなる(電気炉スラグについても同様である)。図-5に今回使用した粒度調整後の製鋼スラグの粒度分布を示す。点線はJIS規格の上下限値を表している。

(3) 電気炉スラグ

電気炉スラグは電気炉で鉄スクラップ等を融解して粗鋼を生産する際に生産される⁸⁾。電気炉スラグには酸化スラグと還元スラグの2種類があり、我が国の平成16年度の生産量は両スラグ合わせて354.2万トンである⁷⁾。今回使用したものは、電気炉酸化スラグであり、図-6にその粒度調整後の電気炉スラグの粒度分布を示す。

(4) ホタテ貝殻

我が国の平成16年度の貝類の生産量(海面漁業漁獲量+海面養殖業収獲量)86.3万トンのうち、ホタテ貝は52.9万トン(貝類全体の61.3%)、かき類(海面養殖業)は

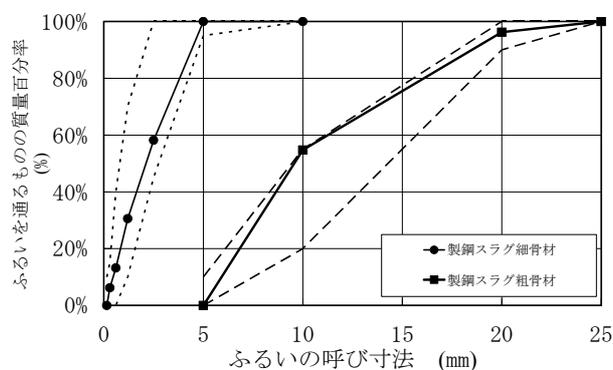


図-5 製鋼スラグの粒度分布

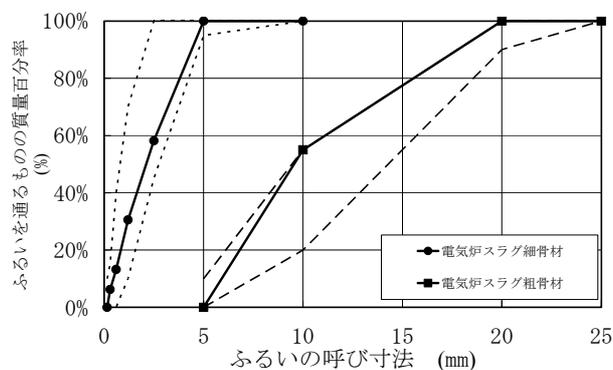


図-6 電気炉スラグの粒度分布

23.6 万トン (27.3%)、あさり (海面漁業) は 3.6 万トン (4.2%) であり⁹⁾、ホタテ貝は最も多く生産されている貝である。ホタテ貝殻の質量は捕獲したホタテの質量の約半分であるため、年間約 26 万トン発生していると推定され、路面標示用塗料、チョーク (白墨) などへの有効利用に関する取り組みがなされている。しかしながら、それらホタテ貝殻の大部分は未利用の状態ですべて屋外に保管され、その保管場所の減少が問題になりつつあり、早期にホタテ貝殻の大量でかつ有効な活用方法を見いだす必要がある。今回使用したホタテ貝殻はキルン型の加熱器で乾燥後 5mm 以下に粉碎したものを使用した。図-7 にその粒度分布を示す。

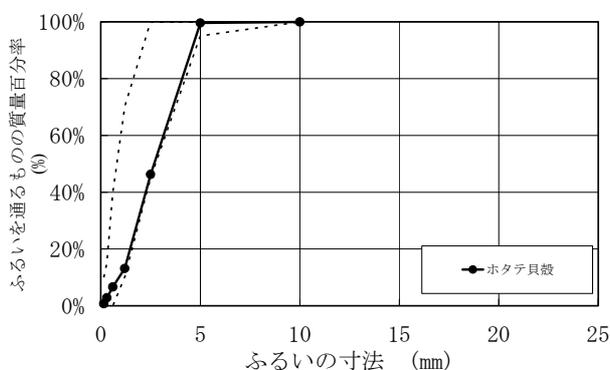


図-7 ホタテ貝殻 (粉碎品) の粒度分布

(5) 石炭灰

石炭灰もさらなる用途開発が望まれている産業副産物である。今回用いた石炭灰は、JIS A 6201:1999 コンクリート用フライアッシュのうち、フライアッシュ II 種の製品を用いた。

(6) 硫黄

我が国の硫黄生産量は年間約 200 万トンであり、そのほとんどは石油会社が生産している。最近では、環境問題の観点から石油製品に含まれている硫黄分の低減が叫ばれており、各石油会社はさらに硫黄分の少ない石油製品を製造すべく硫黄分を取り除く装置の新設や増強、触媒開発を行って、社会のニーズに対応している。このため、今後さらに硫黄の生産量は増加する傾向に進むと推定される。一方、需要に関しては、生産量の約半分以上が輸出されており、肥料 [硫酸: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] 等として使用されている。内需については、肥料の他に、漂白剤、タイヤの加硫剤等に用いられているが、生産構造の変化や硫黄を含まない漂白剤の使用などにより内需量は減少傾向にある。輸出への期待もあるが需要や価格の変動が予想され、安定的に国内消費ができるリサイクルシステ

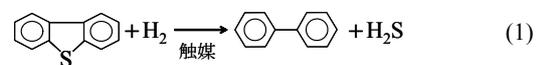
ムの構築が必要である。従って生産された硫黄の有効活用方法の検討も重要な課題である。

また、硫黄は我が国において消防法第二条第七項及び別表第一に示されているように危険物第二類可燃性固体に属し、消防法に適合した設備・施設にて貯蔵・取扱いを行わなければならない (硫黄の屋外放置が許されている国もある)。また、硫黄を取り扱う者は甲種または乙種二類の危険物取扱者の資格が必要である。

今回用いた硫黄は製油所で生産された純硫黄 (純度 99.97%) である。製油所から出荷される硫黄は熔融状態 (融点 113°C 、配送時温度約 140°C) であり、蒸気による保温が可能な専用ローリー車で配送される。

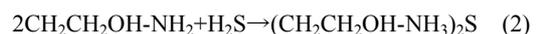
製油所における硫黄は、①原油を沸点の違いによって LPG、ガソリン、軽油、灯油、重油に分け、②それぞれの油を水素化脱硫装置や重油脱硫装置等で処理し硫黄分を硫化水素の形で取り出し、③硫化水素ガスのみを分離し、④硫化水素を硫黄へ転化するという流れで製造される。ここでは、②~④について以下に述べる。なお、付録 C には石油精製工程の一例¹⁰⁾を示す。

②の一例として、式(1)に軽油中の硫黄分の脱硫反応式を示す。硫黄分は、主にベンゾチオフェンと呼ばれる構造を基本骨格とした化合物であり、高温高压の水素環境下で触媒作用によって、硫化水素の形で硫黄を取り除く。



③の硫化水素ガスのみを分離する方法の一例として、式(2)、式(3)にモノエタノールアミンを用いた方法の反応式を示す¹¹⁾。吸収工程では吸収剤であるモノエタノールアミン (化学式: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{NH}_2$) は硫化水素を選択的に抽出し、再生工程で加熱によりモノエタノールアミンから硫化水素を分離させる。モノエタノールアミンは回収・再使用する。

<吸収工程>

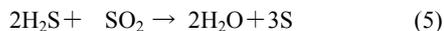
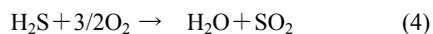


<再生工程>



④について式(4)、式(5)に硫化水素をさらに酸化して元素硫黄を製造する反応式を示す。硫化水素を効率良く酸化して元素硫黄にするためには、硫化水素と亜硫酸ガスの比率が 2:1 になるように硫化水素の一部を燃焼させ

ばよい。これらの反応は発熱反応であり、できるだけ低温のほうが好ましいが、反応速度を促進するために触媒を必要とし、通常 250～350℃の反応温度で行われる。



(7) 改質硫黄

改質硫黄は、熔融硫黄(粘度約 10 mPa・s)に添加剤(オレフィン系炭化水素)を添加し、重合反応させたものであり、その粘度約 80～150 mPa・s である。

(8) 硫黄中間資材

熔融状態の改質硫黄と石炭灰を混合・分散させたものが硫黄中間資材である。以下に、硫黄中間資材の利点を示す。なお、配合比率(質量比)は改質硫黄:石炭灰=2:1とした。

利点1: 骨材との混合・混練時間の短縮

微粉末分を液体に均一に分散させるには時間がかかる(身近な例で言えば、料理において小麦粉を水に溶くことを考えると、必要量の小麦粉を一気に水に溶くとダマになり、均一な状態にするにはさらに長い時間を要す)。そこで、細骨材のうちの微粉末分を予め改質硫黄と混合・分散させておくことで、後工程での骨材との混合・混練時間を短くすることができる。なお、硫黄中間資材を製造する工程は前述のとおり微粉末分を改質硫黄と混合・分散させるため十分な時間(約1時間)が必要であるが、夜間や昼休みなどの非就業時間を活用するため、製造工程へ与える悪影響はない。

利点2: 製造設備の非防爆化

硫黄を取り扱う設備・施設は消防法に適合させる必要がある。具体的には、防爆性を有する計装機器・電動機の使用、設備を取り巻く防油堤や火災報知器の設置等が必要であり、特に防爆性を有する機器は非防爆品と比較して高額がかつ納期もかかる。ところが、改質硫黄に石炭灰などの微粉末分を混合・分散させた硫黄中間資材にすることで、非危険物にすることができる(危険物の規制に関する政令 第一条の四に定める危険物第二類判定試験「小ガス炎着火試験」で「危険性なし」と判定)。従って、硫黄・添加剤・改質硫黄を取扱う設備とそれ以外の設備(混練機、混練物搬送設備、打設設備、骨材乾燥設備、集塵装置など)を効率的に配置することで、製造設備の防爆化を最小限にすることができ、建設費用の縮減、建設工事工程の短縮を図ることができる。

2.2 硫黄固化体の配合

(1) 基本的な考え方

硫黄固化体における改質硫黄の占める割合が多くなると熔融状態の硫黄固化体(セメントコンクリートで言えばフレッシュな状態のもの)の流動性が高まり、ワーカビリティは向上するが、**写真-3**のように打設面にへこみが生じ、製品の仕上がりに課題が残る。この現象は、硫黄や改質硫黄単独では熔融状態から固化する過程で収縮することが原因である。すなわち、硫黄固化体中の改質硫黄が多いと打設後に骨材は下へ沈降し、打設面上部の一部が改質硫黄過剰になり収縮に至る。そこで、改質硫黄の含有量を下げることによって、**写真-4**のように打設面のへこみを解消することができる。このことをふまえて、硫黄固化体の製造に関する現状での基本的な考え方は、工場でのプレキャスト製品の製造に重きを置き、熔融状態でのワーカビリティよりも製品の仕上がりを優先して骨材を密に充填する配合を定め、低下したワーカビリティは硫黄固化体の製造方法や製造装置を工夫することで対応するというものである。従って、現場打設時などでそれら工夫ができない場合は、ワーカビリティの向上に向けた配合等の検討が別途必要になってくる。

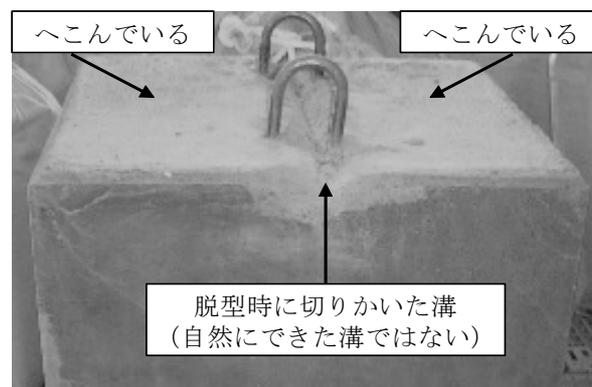


写真-3 改質硫黄の含有量が多い場合の打設面



写真-4 改質硫黄の含有量が少ない場合の打設面

(2) 改質硫黄の含有量を減らす方法

改質硫黄の占める割合を減らすことで、骨材を密に充填することができ、骨材間の改質硫黄量を減らし、収縮量を減らすことができる。このような考え方で配合を決定する方法として水量法を用いた。図-8に水量法による配合比率の求め方を示す。手順としては、容器内へ体積一定の状態を保ちつつ振動させながら、骨材→水の順番に入れ、それぞれの質量を計量し、配合比率を求めるといものである（なお、ここでの水は硫黄中間資材に当たるためその密度を使って換算する）。この方法で製品を製造すると練りの固い混練物になる。

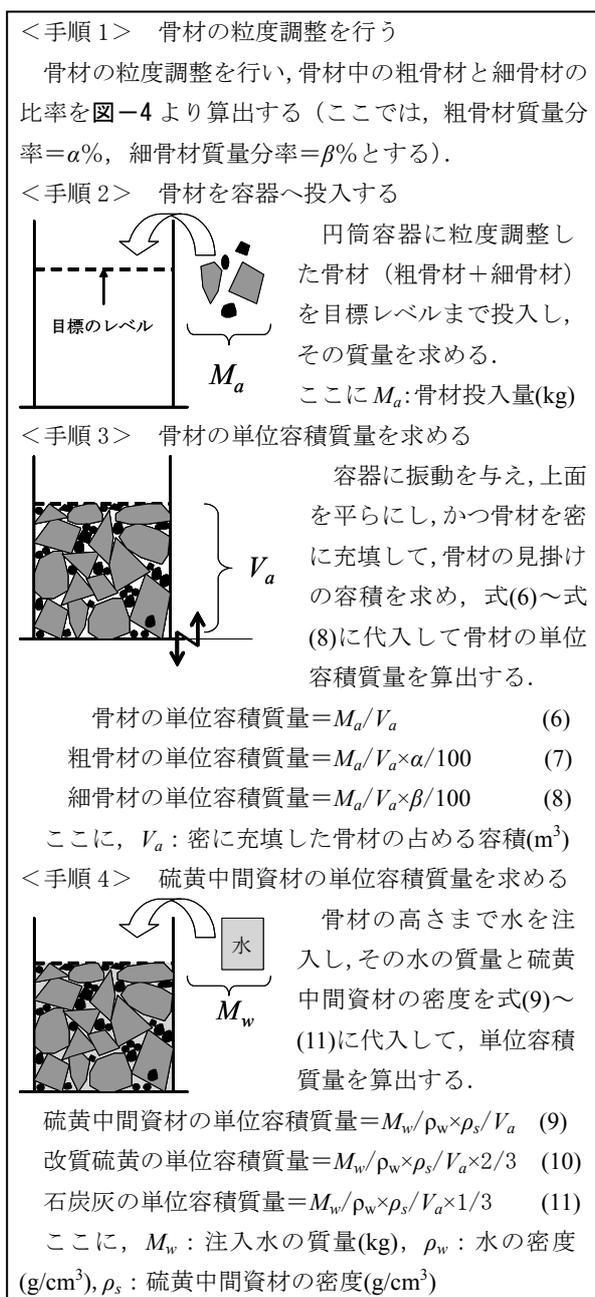


図-8 水量法による配合比率の求め方

(3) 低下したワーカビリティの対応策

低下したワーカビリティの対応策を以下に示す。

a) 石炭灰の予混合

均一にむらのない製品を得るため、細骨材のうち特に熔融状態の改質硫黄に混ざりにくい石炭灰を予め改質硫黄と混合しておく。

b) 混練方法

骨材と硫黄中間資材を混ぜる方法として、骨材を先に混練機へ投入し、2軸のパドルミキサーで攪拌し骨材を浮かせた状態にしたところへ、熔融状態の硫黄中間資材を投入し混練させる。

c) 機器の加熱・保温

熔融状態の硫黄中間資材や硫黄固化体は、温度が低下すると固化してしまう。そこで、骨材と硫黄中間資材を混ぜる混練機から型枠まで混練物が接する部分を加熱・保温できるようにする。

d) テーブル式振動機の適用

打設はテーブル式の振動機を導入し、十分振動するように能力に余裕を持たせた。

2.3 比較用コンクリート材料

表-6に比較用コンクリート材料の性状を示す。比較用コンクリートは、各種硫黄固化体と同じ環境へ暴露し、強度等の変化を比較するために用いるものであり、製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体との比較用に呼び強度 $45N/mm^2$ のコンクリートを、一方ホタテ貝殻系硫黄固化体との比較用に呼び強度 $24N/mm^2$ のコンクリートの2種類を製作した。

2.4 配合表

表-7に、比較用コンクリートと各種硫黄固化体の配合表を示す。硫黄固化体はフレッシュな状態で $140^\circ C$ 程度あり、室温では早期に表面から固化するため、スランブと空気量の測定はできないが、練りは固い状態である。

表-6 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	粒度：5～20mm、吸水率：0.34% 粗粒率：6.57、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	粒度：0.15～5mm、吸水率：1.25% 粗粒率：2.71、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	呼び強度 $24N/mm^2$ コンクリート：回収水 呼び強度 $45N/mm^2$ コンクリート：上水道水
混和剤	AE減水剤標準型I種

表-7 配合表

硫黄固化体の種類	改質硫黄 /石炭灰	単位量 (kg/m ³)					スランプ ^a (cm)	空気量 (%)	練り上がり 温度 (°C)
		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

コンクリートの種類	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)					スランプ ^a (cm)	空気量 (%)	練り上がり 温度 (°C)
		セメント	水	細骨材	粗骨材	混和剤			
呼び強度24N/mm ² 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 ² コンクリート	35.5	434	154	663	1087	4.34	6.5	3.4	30.3

3. 試験方法

3.1 概要

硫黄の融点は 113°Cであるが、根固めブロックや藻礁などの無筋の港湾構造物の使用温度範囲を 0~40°Cと考えると、その使用温度範囲は硫黄の融点に近く、硫黄固化体の強度や静弾性係数が温度により変化することが懸念された。そこで、まず結合材に相当する硫黄中間資材と各種硫黄固化体の圧縮強度・弾性係数・ポアソン比等の温度依存性を把握した(供試体温度は、0, 20, 40, 60, 80°Cとし、恒温槽内に 24 時間放置した後、圧縮試験を行った)。曲げ試験、割裂引張試験、すり減り試験については、供試体温度を 20°Cにして行った。供試体温度を 20°Cと設定した理由は、セメントコンクリートの養生等で比較的容易に得られる温度が 20°Cであるためである。なお、20°Cにおける見掛けの密度の算出、重金属の溶出性試験も行った。

一方、比較用のコンクリートの初期物性は 28 日間標準養生(水中)後のデータ(材令 28 日)であるが、すり減り試験は材令 30 日である。表-8 に試験項目を示す。

3.2 各試験項目について

(1) 圧縮強度： σ_c

$\phi 100 \times 200 \text{mm}$ の円柱供試体を製造し、JIS A 1108 に従って実施した。

(2) 静弾性係数： E_c と応力-ひずみ曲線

圧縮試験を行う円柱供試体に予め長さ 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→静ひずみ計付きデータロガーで記録し、応力-ひずみ曲線を求めた。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

表-8 供試体の種類と試験項目

試験項目	供試体の種類		
	硫黄固化体 3 種類	比較用 コンクリート	硫黄中 間資材
圧縮強度	○	○	○
静弾性係数	○	○	○
応力-ひずみ曲線	○	○	○
比例限界応力度	○	○	×
臨界応力度	○	○	×
ひずみエネルギー	○	○	×
ポアソン比	○	×	○
動弾性係数	○	×	○
割裂引張強度	○	○	×
曲げ強度	○	○	×
密度	○	○	○
すり減り係数	○	○	×
溶出試験	○	×	×

って静弾性係数とした。

(3) 比例限界応力度： σ_p

コンクリートにおける比例限界応力度は応力-ひずみ曲線が直線からはなれる限界の応力度で付着ひび割れが発達しだす応力度に相当する¹²⁾。そこで硫黄固化体も同じ考えに立ち、圧縮試験で得られた応力-ひずみ曲線の直線区間の上限圧縮応力を比例限界応力度として、比較を行った。この応力まで繰り返し載荷をしても弾性域であるため、破壊しにくいと捉えることもでき、疲労破壊に対する耐久性の目安になると考える。

(4) 臨界応力度： σ_{cr}

コンクリートにおける臨界応力度は図-9 に示すように体積ひずみが減少から増加に移る応力度であり、付着ひび割れおよびモルタルひび割れが連続したひび割れを形成する応力度に相当する¹²⁾。そこで硫黄固化体も同じ考えに立ち、臨界応力度の比較を行った。なお、体積ひずみは縦ひずみと横ひずみを式(12)に代入して求めた。

$$\varepsilon_v = \varepsilon_x - 2\varepsilon_y \quad (12)$$

ここに、 ε_v ：体積ひずみ、 ε_x ：縦ひずみ、 ε_y ：横ひずみ

$$\nu = |\varepsilon_y| / |\varepsilon_x| \quad (14)$$

(5) 破壊に至るまでのひずみエネルギー

図-10 に応力-ひずみ曲線とひずみエネルギーの関係を示す。点 A は破壊した位置であるが、材料が破壊に至るまでに吸収する全ひずみエネルギーは、式(13)で表され、応力-ひずみ曲線の斜線部の面積 0-AB に供試体体積を乗じた値である。延性に富んだ材料は延性の少ない材料よりも破断に至るまでに吸収するひずみエネルギーが大きい¹³⁾。実際には、離散化された圧縮応力とひずみの測定データから求まる面積が、単位体積当たりのエネルギーに相当し、この値で比較を行った。

$$E_s = W = \int F \cdot d\delta = A L \int \sigma d\varepsilon_x \quad (13)$$

ここに、 E_s ：破壊に至るまでに供試体が吸収する全ひずみエネルギー(J)、 W ：供試体を破壊するのに必要な仕事(J)、 F ：圧縮荷重(N)、 δ ：ちぢみ量(mm)、 A ：供試体断面積(mm²)、 L ：供試体長さ(m)、 σ ：圧縮応力(N/mm²)

(6) ポアソン比

応力-ひずみ曲線の直線区間における縦ひずみと横ひずみを式(14)に代入して平均のポアソン比を算出した。

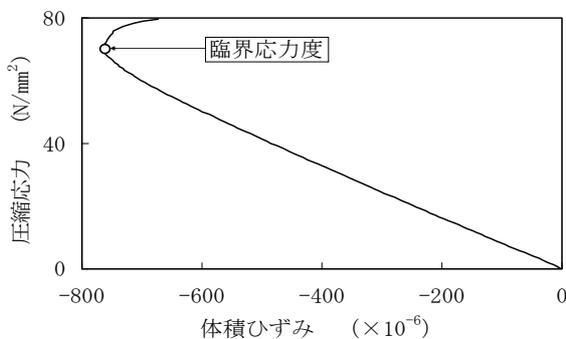


図-9 体積ひずみと臨界応力度

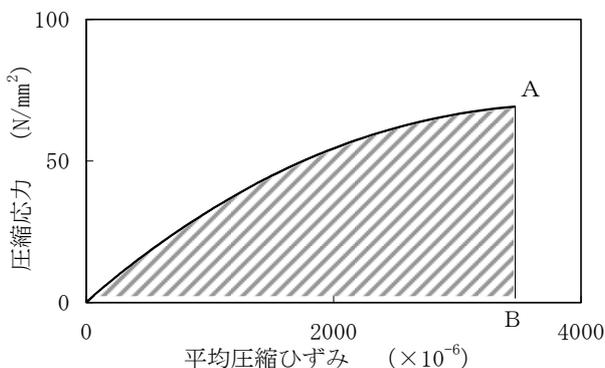


図-10 応力-ひずみ曲線とひずみエネルギー

ここに、 ν ：ポアソン比

(7) 動弾性係数

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の超音波の伝播速度を求め、式(15)を用いて、動弾性係数を算出した¹⁴⁾。

$$E_d = \rho \times C^2 \times (1 + \nu) \times (1 - 2\nu) / (1 - \nu) / 1000 \quad (15)$$

ここに、 E_d ：動弾性係数(N/mm²)、 ρ ：供試体の密度(g/cm³)、 C ：超音波の伝播速度(m/s)

(8) 曲げ強度

100×100×400mmの角柱供試体を製造し、JIS A 1106に従って行った。

(9) 割裂引張強度

φ150×200mmの円柱供試体を製造し、JIS A 1113に従って行った。

(10) 見掛けの密度

圧縮試験を行う円柱供試体の体積で質量を割ることで見掛けの密度を算出した。

(11) すり減り係数

港湾構造物は漂砂による摩耗が懸念され、耐摩耗性を有している方がより好ましい。そこで、ASTM C418-98に準拠してすり減り試験を行い、式(16)を用いてすり減り係数を算出した。図-11 にすり減り試験の概要図を示す。供試体は200×200×50mmの平板であり、打設下面である200×200mmの面に対してすり減り試験を行った。

$$A_c = V / S \quad (16)$$

ここで、 A_c ：すり減り係数(cm³/cm²)、 V ：すり減り減量の容積(cm³)、 S ：すり減りを受けた面の面積(cm²)

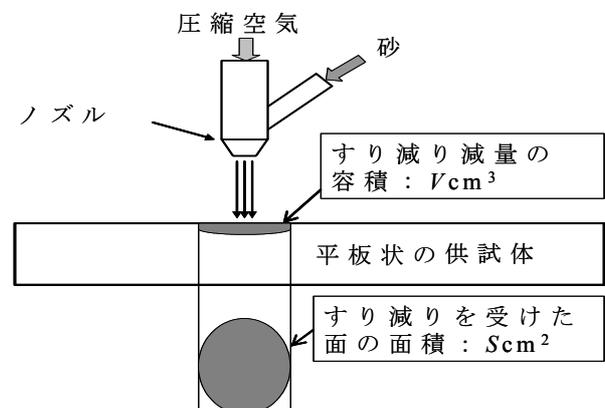


図-11 すり減り試験の概要図

(12) 重金属の溶出性

港湾構造物から有害物質が溶出することは好ましくない。そこで、環境庁告示 46 号に従って溶出試験を行い、土壌の汚染に係る環境基準と比較した。付録 D に環境庁告示 46 号を示す。この溶出試験は供試体を細かく粉碎しその粉末からの溶出物質を定量分析するものであり、新材料の安全性を確認・評価する際に最も一般的に用いられている方法である。試験項目は、重金属の溶出性の確認に重きを置き、カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、総水銀、アルキル水銀、PCB、セレンとした。

4. 試験結果

4.1 硫黄中間資材の圧縮特性の温度依存性

(1) 圧縮強度

図-12 に硫黄中間資材の供試体温度と圧縮強度の関係を、付録 F 表-F.1 に圧縮特性の試験結果を示す。全体的には供試体温度の上昇に伴い、強度は低下する。

(2) 静弾性係数と応力-ひずみ曲線

図-13 に硫黄中間資材の応力-ひずみ曲線の温度依存性を、図-14 に供試体温度と静弾性係数の関係を、付録 E 図-E.1 に応力-ひずみ曲線を示す。全体的には、供試体温度の上昇に伴い、応力-ひずみ曲線の傾き（静弾性係数）は減少し、破壊に至るまでのひずみが増加する。なお、40~60℃温度域の応力-ひずみ曲線の傾きが逆転している傾向が認められたが原因は明らかではない。

(3) 動弾性係数

図-15 に供試体温度と動弾性係数の関係を示す。0~60℃の温度範囲では概ね一定であり、80℃ではやや低下する。静弾性係数に比べると温度依存性は低い。

(4) ポアソン比

図-16 に供試体温度とポアソン比の関係を示す。全体的には、ポアソン比は 0.2~0.3 の値を取り、供試体温度の上昇に伴い、ポアソン比は減少する。

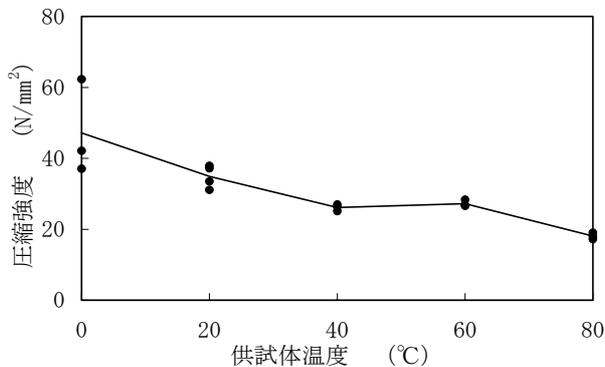


図-12 硫黄中間資材の供試体温度と σ_c の関係

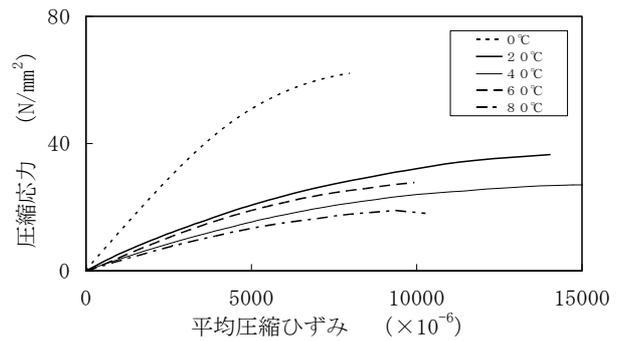


図-13 硫黄中間資材の応力-ひずみ曲線の温度依存性

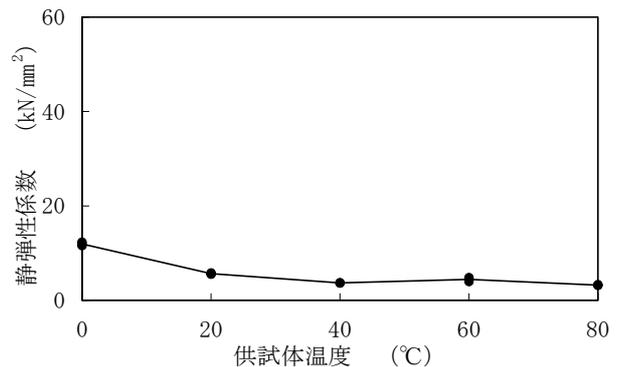


図-14 硫黄中間資材の供試体温度と E_c の関係

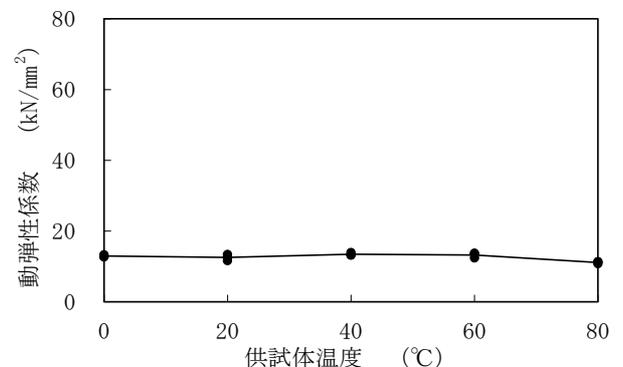


図-15 硫黄中間資材の供試体温度と E_d の関係

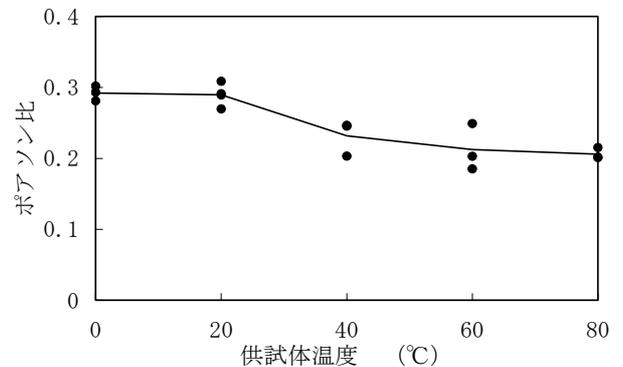


図-16 硫黄中間資材の供試体温度と ν の関係

4.2 硫黄固化体の材料特性

(1) 圧縮強度

図-17～図-19 に供試体温度と圧縮強度の関係を示す。実線は各供試体温度の平均値を結んだもの、破線は比較用コンクリートの圧縮強度の平均値である。また付録 E 図-E.2～図-E.4 に応力-ひずみ曲線を、付録 F 表-F.2～表-F.4 に圧縮特性の試験結果を示す。全体的には 0～40℃の温度域では圧縮強度が一定で、40℃より高温になると圧縮強度は低下する傾向であった。これは 0～40℃の温度域では骨材で破壊し、40℃より高温では硫黄中間資材の温度依存性に従うと推定している。このように硫黄固化体の強度は温度依存性を有している。コンクリートとの比較では、0～60℃の温度範囲では製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は呼び強度 45N/mm² コンクリートよりも高い圧縮強度を示し、ホタテ貝殻系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートよりも高い圧縮強度を示した。また、図-20 に供試体温度と 0℃における平均圧縮強度を 100%とした時の各温度の平均圧縮強度の相対値との関係を示す。これら圧縮強度の相対値の温度上昇に伴う減少傾向は骨材の種類に係わらず、同じであった。

次に、無筋の港湾構造物への適用を考えると、圧縮強度は設計基準強度 18N/mm² 以上必要である。港湾構造物での使用温度範囲は高くても 40℃と考えられ、0～40℃の温度範囲における製鋼スラグ系、電気炉スラグ系及びホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮強度最小値はそれぞれ 59.5N/mm²、53.6N/mm²、34.5N/mm² であり、十分使用に耐えうると言える。

(2) 静弾性係数

図-21～図-23 に供試体温度と静弾性係数の関係を示す。実線は各供試体温度の平均値を結んだもの、破線は比較用コンクリートの静弾性係数の平均値である。全体的には、供試体温度の上昇に伴い、静弾性係数は低下したが、これは硫黄中間資材とほぼ同様な傾向である。コンクリートとの比較では製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は、40℃以上の高温域において呼び強度 45N/mm² コンクリートよりも低い静弾性係数を示し、ホタテ貝殻系硫黄固化体は 0～80℃の温度域において呼び強度 24N/mm² コンクリートよりも低い静弾性係数を示した。また、図-24 に 0℃における平均の静弾性係数を 100%とした時の各温度の平均静弾性係数の相対値と供試体温度との関係を示す。これら静弾性係数の相対値の温度上昇に伴う減少傾向は骨材の種類に係わらず、同じであった。

次に、図-25～図-27 に圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。合わせて、コンクリート標準示方書に記載の圧縮強度と静弾性係数の関係を併記した。製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は供試体温度が 0～80℃の温度範囲であっても普通コンクリートと同等以上の値であり、同じ圧縮強度の普通コンクリートと同様に考えることができる。また、ホタテ貝殻系硫黄固化体は、軽量コンクリートと同等以上の値であり、静弾性係数に関しては軽量コンクリートと同様に考えることができる。

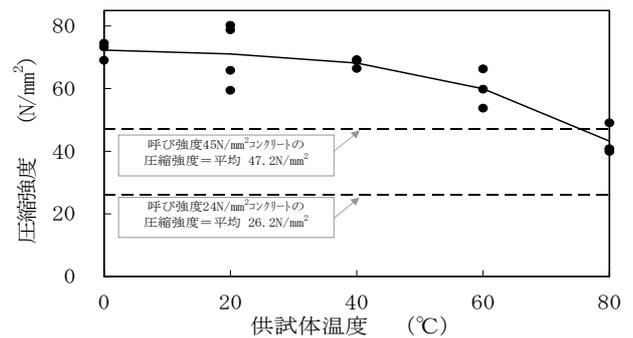


図-17 製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体温度と σ_c の関係

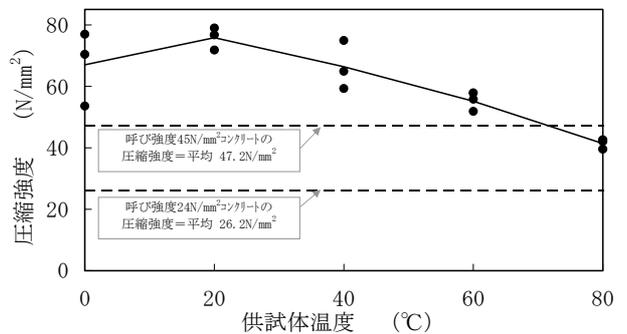


図-18 電気炉スラグ系硫黄固化体の供試体温度と σ_c の関係

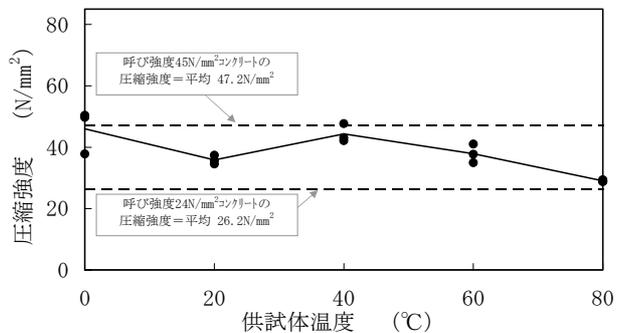


図-19 ホタテ貝殻系硫黄固化体の供試体温度と σ_c の関係

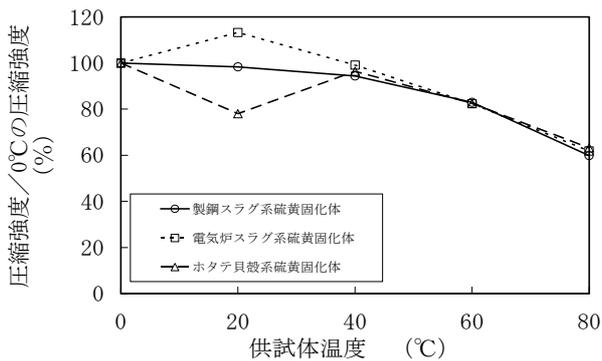


図-20 供試体温度と σ_c の相対値の関係

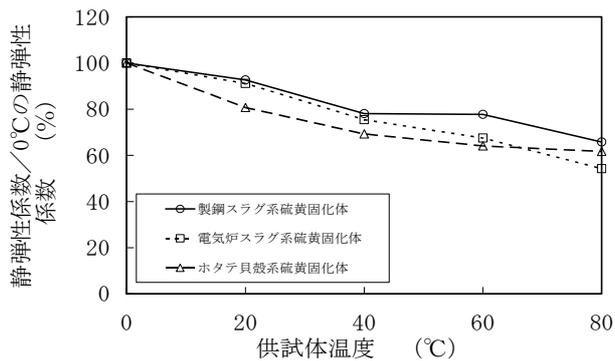


図-24 供試体温度と E_c の相対値の関係

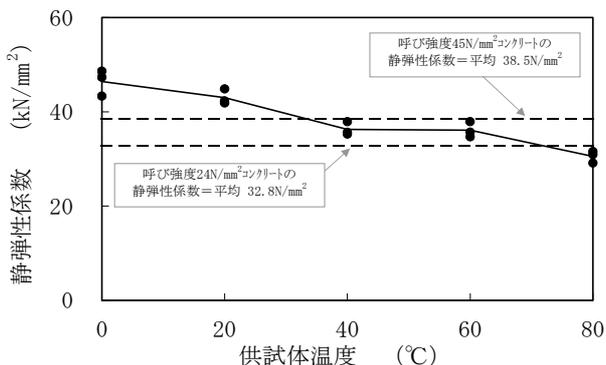


図-21 製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体温度と E_c の関係

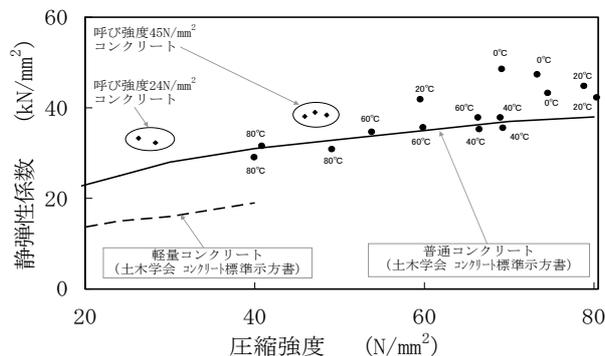


図-25 製鋼スラグ系硫黄固化体の σ_c と E_c の関係

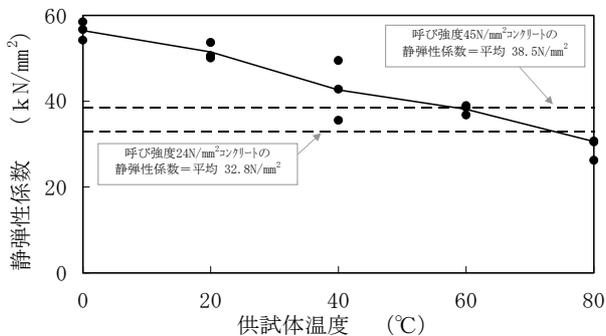


図-22 電気炉スラグ系硫黄固化体の供試体温度と E_c の関係

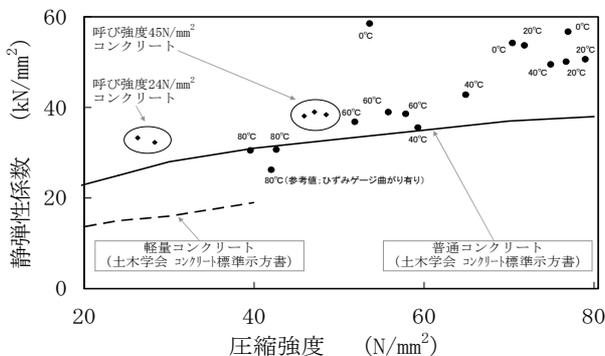


図-26 電気炉スラグ系硫黄固化体の σ_c と E_c の関係

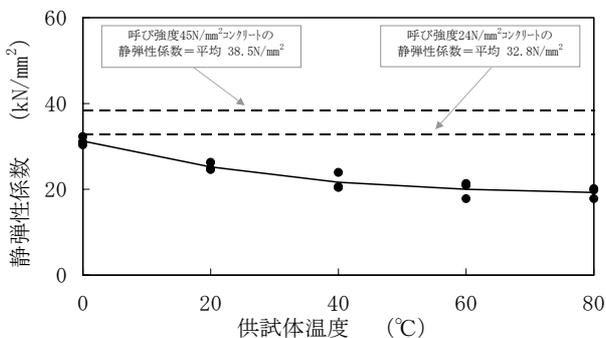


図-23 ホタテ貝殻系硫黄固化体の供試体温度と E_c の関係

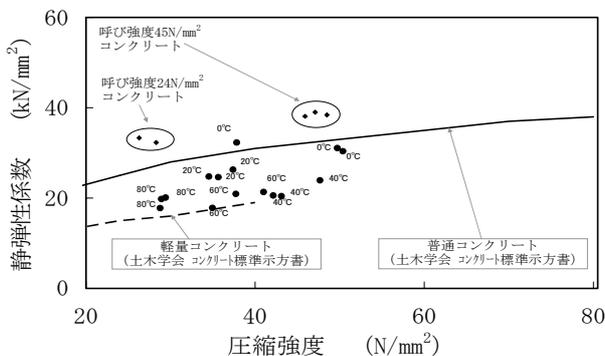


図-27 ホタテ貝殻系硫黄固化体の σ_c と E_c の関係

(3) 圧縮強度と静弾性係数のバラツキ

図-28 に各種硫黄固化体の供試体温度と圧縮強度の変動係数の関係を、図-29 供試体温度と静弾性係数の変動係数の関係を示す。圧縮強度と静弾性係数にバラツキが認められたが、変動係数には明確な温度依存性は認められなかった。さらに圧縮試験後の破面の観察を行った。写真-5 に、製鋼スラグ系硫黄固化体のうち 20℃において低い圧縮強度（圧縮強度が 59.5N/mm²）であった供試体の破面を示すが、小さな空隙が観察された。これらは、熔融状態の硫黄固化体中に存在するガス分を打設時に除去することができなかつたために生じたと考えられた。従って、硫黄固化体中の気泡を低減すれば強度と静弾性係数のバラツキを低減できると考えられる。

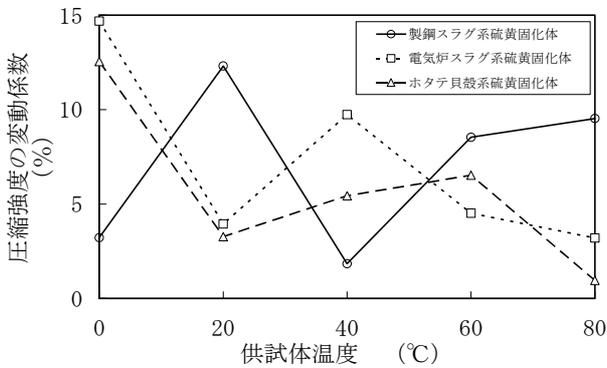


図-28 供試体温度と σ_c の変動係数の関係

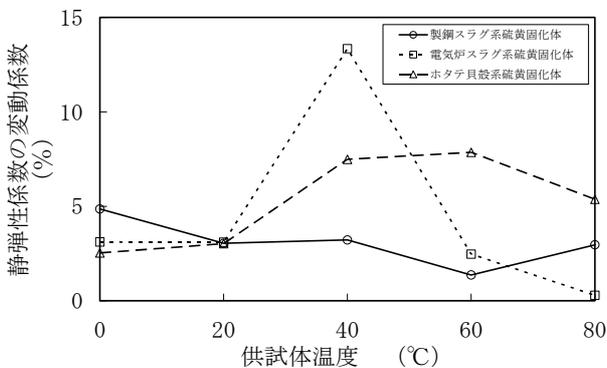


図-29 供試体温度と E_c の変動係数の関係

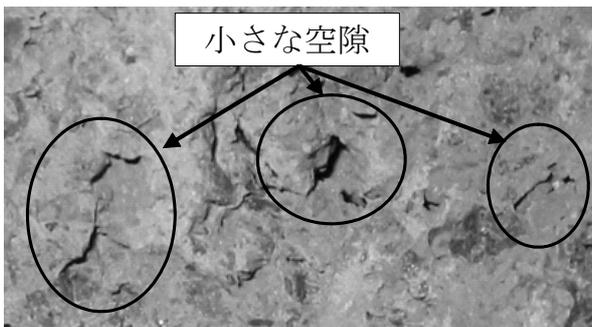


写真-5 製鋼スラグ系硫黄固化体の破面

(4) 応力-ひずみ曲線

図-30~図-32 に応力-ひずみ曲線の温度依存性を示す。全体的には、供試体温度の上昇に伴い、傾きが緩やかになり、伸びが増加する傾向にあり、温度依存性を有している。

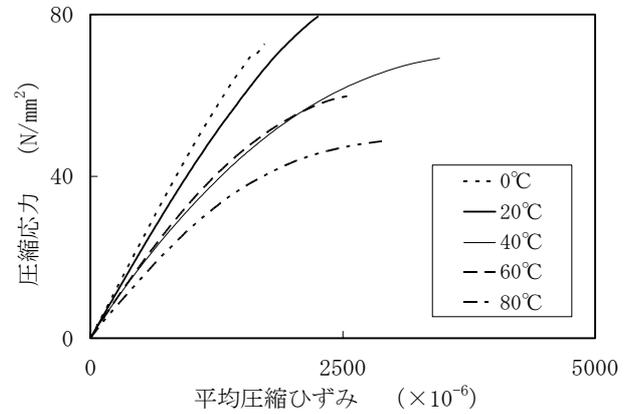


図-30 製鋼スラグ系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線の温度依存性

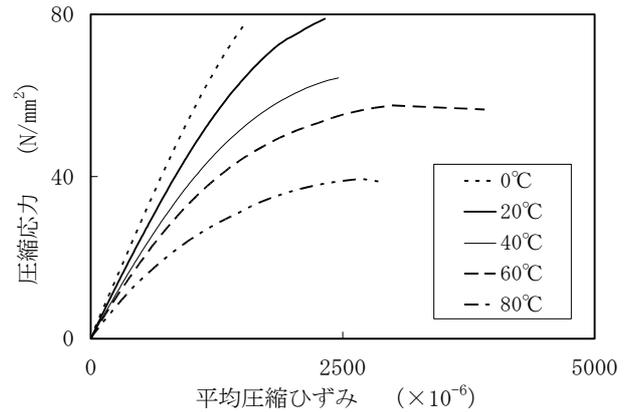


図-31 電気炉スラグ系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線の温度依存性

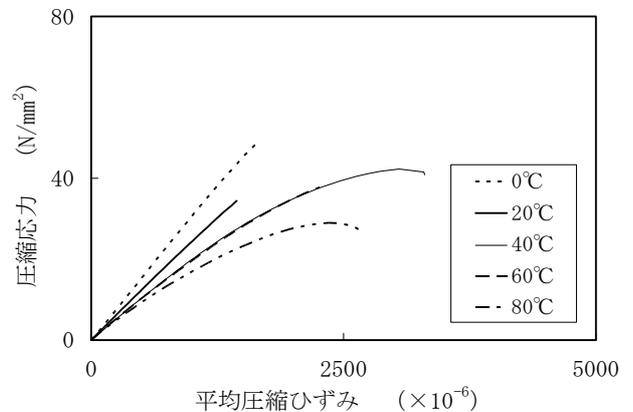


図-32 ホタテ貝殻系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線の温度依存性

(5) 比例限界応力度

図-33～図-35 に供試体温度と比例限界応力度の関係を示す。実線は各供試体温度の平均値を結んだもので、破線は比較用コンクリートの平均値である。全体的には、供試体温度の上昇に伴い、比例限界応力度も減少する傾向であった。また、0～40℃の温度範囲において、呼び強度 45N/mm² コンクリートの平均の比例限界応力度 18N/mm² と比較して各種の硫黄固化体の方が低い場合があり、高い応力が作用する使用条件では繰り返し载荷に対する耐久性を確認する必要がある。

次に、無筋の港湾構造物への適用を考えると、設計基準強度 18N/mm² のコンクリートではその 0.3～0.5 倍¹⁵⁾ (5.4～9.0N/mm²) が比例限界応力度と考えられ、また呼び強度 24N/mm² コンクリートの平均の比例限界応力度は 8.4N/mm² であったことから、十分使用に耐えうるものと言える。

(6) 臨界応力度

図-36～図-38 に供試体温度と臨界応力度の関係を示す。実線は各供試体温度の平均値を結んだものである。全体的には供試体温度の上昇に伴い、臨界応力度も減少する傾向であった。コンクリートとの比較では、0～60℃の温度範囲において、製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は呼び強度 45N/mm² コンクリートの臨界応力度の平均値 41.7N/mm² より高い値であった。一方、ホタテ貝殻系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートの平均値 26.0N/mm² より高い値であった。

次に無筋の港湾構造物への適用を考えると、設計基準強度 18N/mm² のコンクリートでは圧縮強度の 0.8～0.9 倍 (14.4～16.2N/mm²) が臨界応力度と考えられ、硫黄固化体の臨界応力度はそれ以上あることから十分使用に耐えうるものとする。

(7) 破断に至るまでのひずみエネルギー

図-39～図-41 に供試体温度と単位体積当たりのひずみエネルギーの関係を示す。実線は各供試体温度の平均値を結んだものである。全体的には、0℃と 80℃のひずみエネルギーが低い値となった。これは 0℃では圧縮強度が高いものの破断に至るまでのひずみが小さく、80℃では破壊ひずみが 60℃の時よりも小さく、また圧縮強度が低いため、このような傾向になったと考える。コンクリートとの比較では、供試体温度 20～80℃の温度範囲において、製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は、呼び強度 45N/mm² コンクリートのひずみエネルギーの平均値 40.1 J/mm³ 以上あり、またホタテ貝殻系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートの平均値 24.7 J/mm³ 以上あったが、0℃近傍ではコンクリートの値を下回る場

合があるため、冬期などの低温環境における施工時の取り扱いには衝撃を与えないよう注意する必要がある。

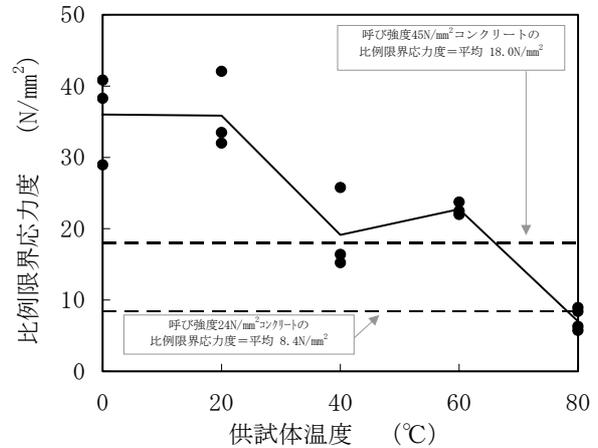


図-33 製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体温度と σ_p の関係

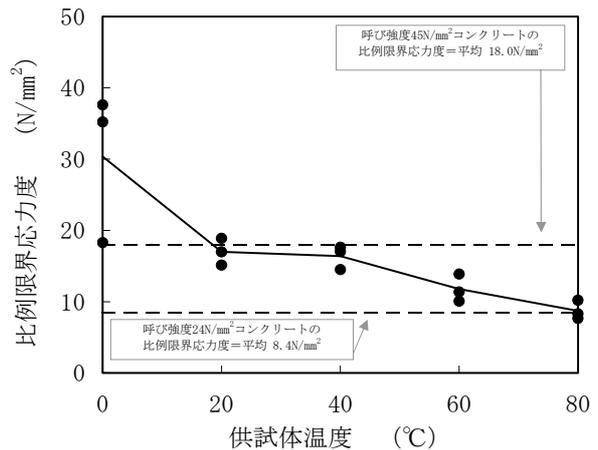


図-34 電気炉スラグ系硫黄固化体の供試体温度と σ_p の関係

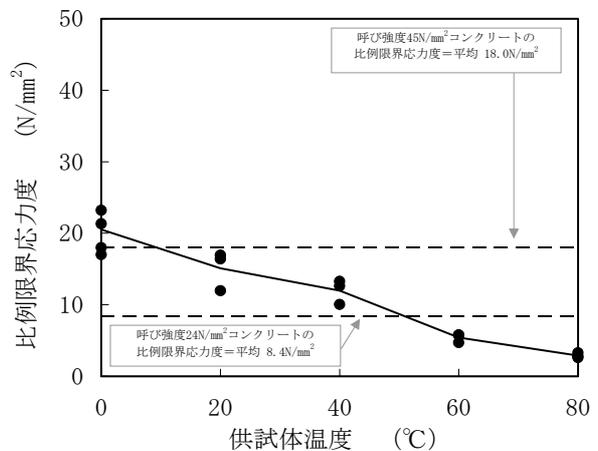


図-35 ホタテ貝殻系硫黄固化体の供試体温度と σ_p の関係

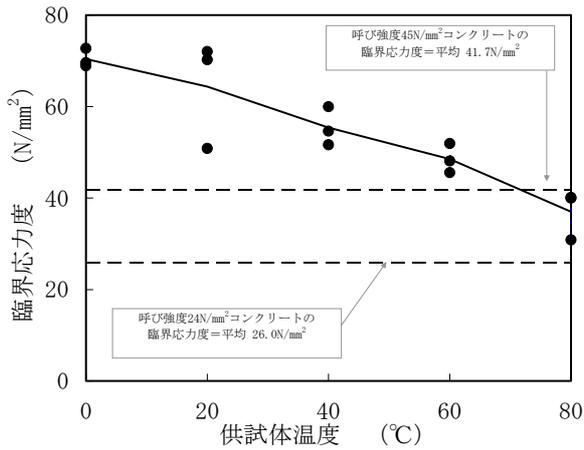


図-36 製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体温度と σ_{cr} の関係

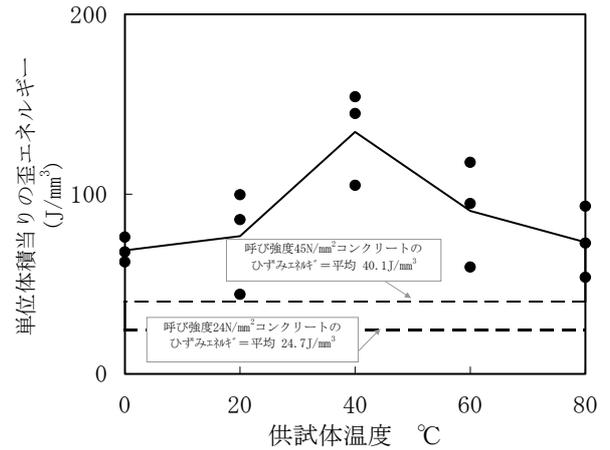


図-39 製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体温度と E_s の関係

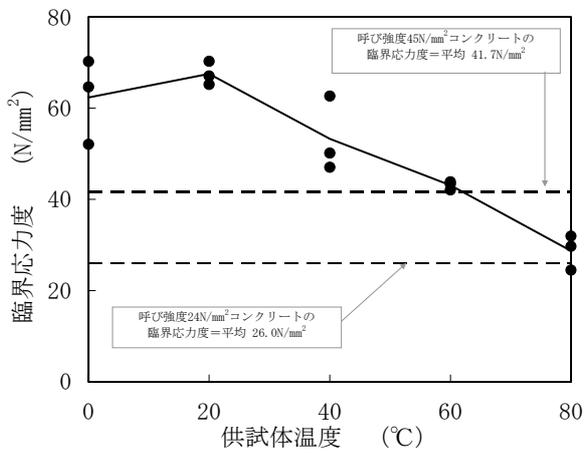


図-37 電気炉スラグ系硫黄固化体の供試体温度と σ_{cr} の関係

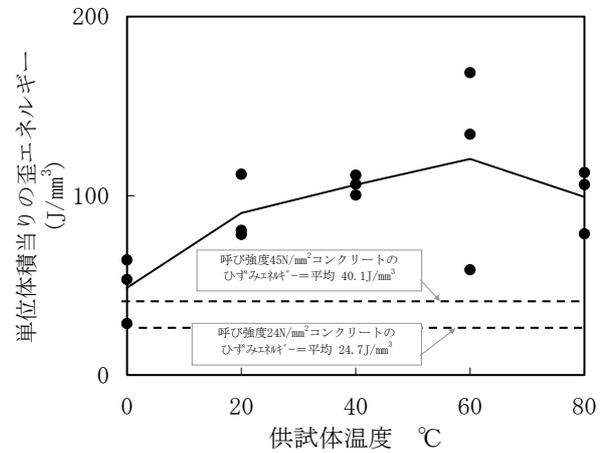


図-40 電気炉スラグ系硫黄固化体の供試体温度と E_s の関係

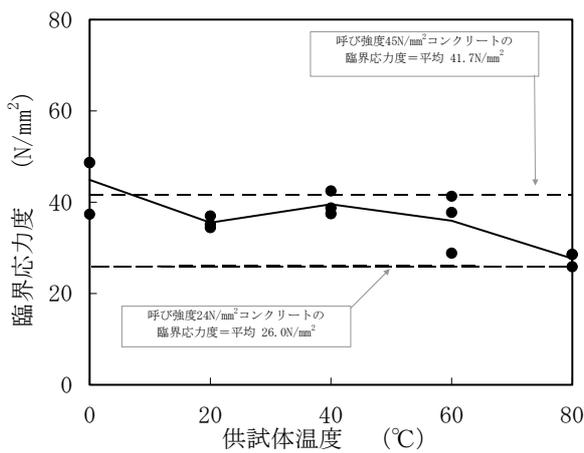


図-38 ホタテ貝殻系硫黄固化体の供試体温度と σ_{cr} の関係

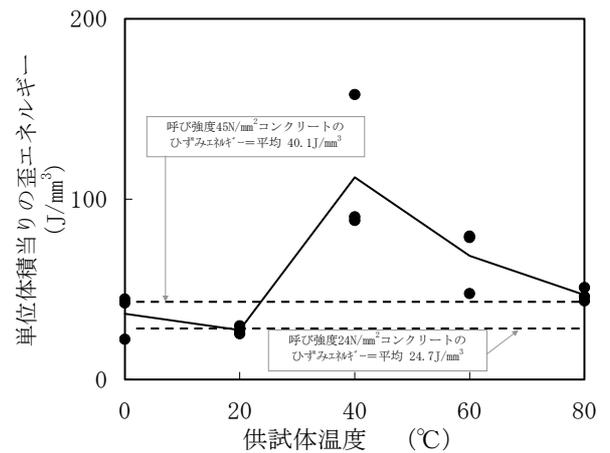


図-41 ホタテ貝殻系硫黄固化体の供試体温度と E_s の関係

(8) ポアソン比

図-42～図-44 に供試体温度とポアソン比の関係を示す。実線は直線近似式である。供試体温度の上昇に伴い、ポアソン比は減少傾向にあるものの、0～80℃の温度範囲ではその変化は極わずか（ポアソン比の温度変化率は-0.0001～-0.0002 /℃）であり、概ね一定と考えて良いと言える。

コンクリートの初期ポアソン比は、軽量コンクリートでは0.20～0.22、普通コンクリートでは0.18～0.20、高強度コンクリートでは0.20～0.23である¹⁵⁾。コンクリート標準示方書構造性能照査編によると弾性範囲内のコンクリートでは一般に0.2、また鋼材では0.3と考えてよいとされている。0～40℃の温度範囲において製鋼スラグ系、電気炉スラグ系及びホタテ貝殻系硫黄固化体のポアソン比はそれぞれ0.22～0.26（平均値0.24）、0.21～0.30の範囲（平均値0.24）、0.21～0.25（平均値0.23）であり、コンクリートよりも若干大きく、鋼材よりは小さい値である。今回の配合におけるポアソン比は0.24として設計できると考えられる。

(9) 動弾性係数

図-45～図-47 に供試体温度と超音波法による動弾性係数の関係を示す。実線は各供試体温度の平均値を結んだものである。0～60℃の温度範囲では一定であり、80℃近傍では低下する傾向にある。動弾性係数の温度依存性は圧縮強度、静弾性係数や比例限界応力度より小さい。

(10) 曲げ強度、割裂引張強度

図-48 に圧縮強度と曲げ強度の関係を、図-49 に圧縮強度と割裂引張強度の関係を示す。合わせて、コンクリート標準示方書に記載の圧縮強度と曲げ強度、割裂引張強度の関係を併記した。製鋼スラグ系、電気炉スラグ系及びホタテ貝殻系硫黄固化体共に供試体温度が0～80℃の温度範囲であっても普通コンクリートの基礎式に沿った値以上であり、曲げ及び割裂引張強度に関しては、同じ圧縮強度の普通コンクリートと同様に取り扱うことができると言える。またホタテ貝殻系硫黄固化体はコンクリートの基礎式より高い値を示した。これは、骨材であるホタテ貝殻の補強効果によるものと考えられる。

(11) 見掛けの密度

製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体の平均の見掛け密度はそれぞれ2.92g/cm³、3.26g/cm³であり、呼び強度45N/mm²コンクリートの平均値2.39g/cm³に比べて高い。これは骨材の密度が高いためであり、藻礁や魚礁といった無筋の港湾構造物を重くすることができ、海中での安定性が向上する方向になる。

ホタテ貝殻系硫黄固化体の平均の見掛けの密度は、2.21g/cm³であり、呼び強度24N/mm²コンクリートの平均値2.34g/cm³より若干低い値であり、海中での安定性については必要に応じて事前に検討する必要がある。

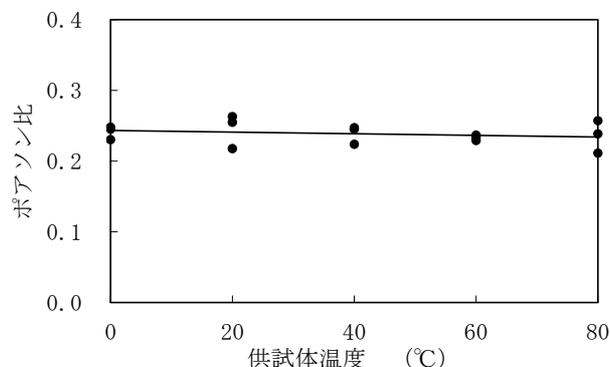


図-42 製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体温度と ν の関係

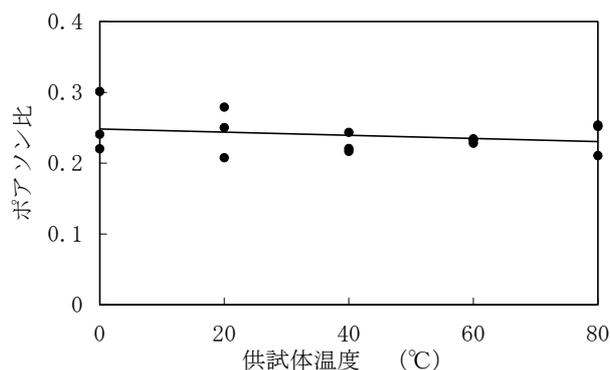


図-43 電気炉スラグ系硫黄固化体の供試体温度と ν の関係

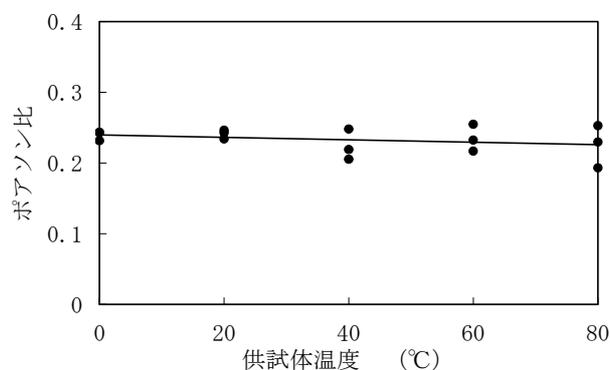


図-44 ホタテ貝殻系硫黄固化体の供試体温度と ν の関係

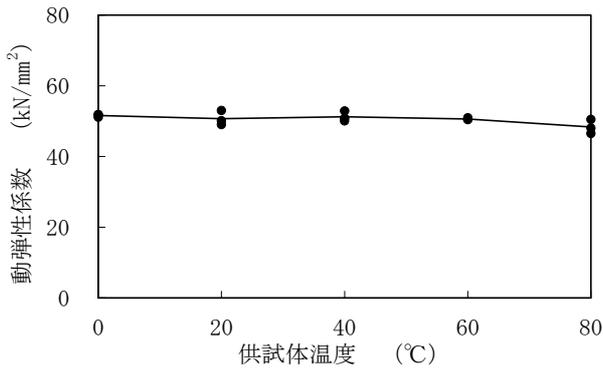


図-45 製鋼スラグ系硫黄固化体の供試体温度と E_d の関係

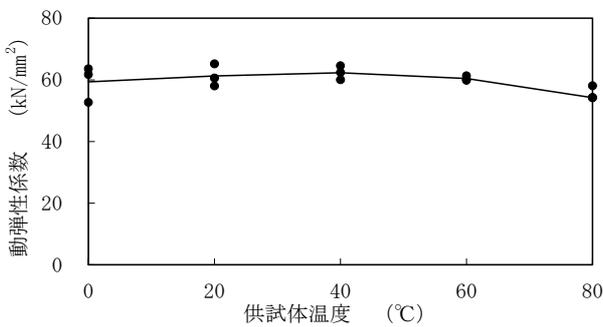


図-46 電気炉スラグ系硫黄固化体の供試体温度と E_d の関係

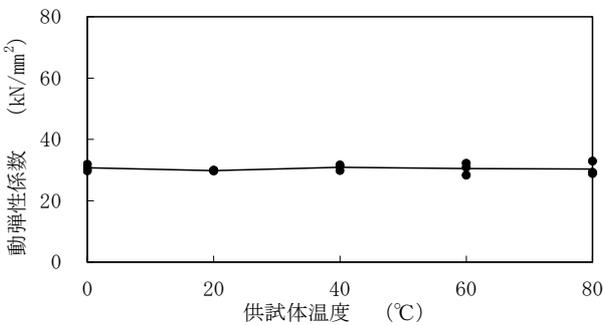


図-47 ホタテ貝殻系硫黄固化体の供試体温度と E_d の関係

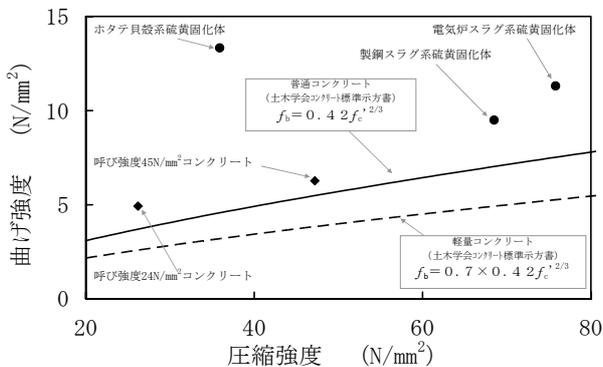


図-48 σ_c と曲げ強度の関係

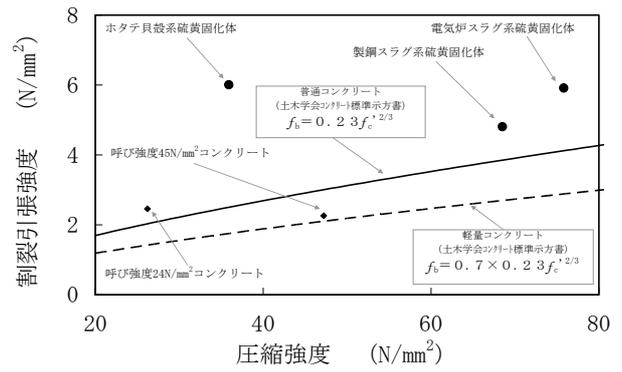


図-49 σ_c と割裂引張強度の関係

(12) すり減り係数

表-9 にすり減り試験結果を示す。呼び強度 45N/mm² コンクリートと比較して製鋼スラグ系硫黄固化体は 1.6 倍、電気炉スラグ系硫黄固化体は 1.8 倍の耐摩耗性を有し、ホタテ貝殻系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートと比較して平均 1.2 倍の耐摩耗性を有している。また、圧縮強度で整理した全体的な比較を図-50 に示す。硫黄固化体はコンクリートと同等以上の耐摩耗性を有していると推定されることから、無筋の港湾構造物への使用に十分耐えうると言える。

(13) 重金属の溶出性

表-10 に試験結果を示す。試験項目は土壤環境基準を満足しており、海中へ設置しても悪影響はないと考える。

表-9 すり減り試験結果

供試体の種類	すり減り係数の平均値 (cm ³ /cm ²)
製鋼スラグ系硫黄固化体	0.089
電気炉スラグ系硫黄固化体	0.082
ホタテ貝殻系硫黄固化体	0.158
呼び強度 24N/mm ² コンクリート	0.190
呼び強度 45N/mm ² コンクリート	0.147

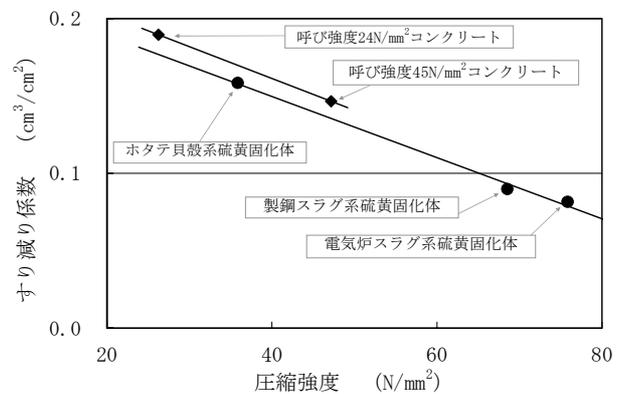


図-50 σ_c とすり減り係数の関係

表-10 硫黄固化体の環境省告示 46 号溶出試験結果

供試体の種類	測定項目							
	カドミウム (mg/l)	全シアン (mg/l)	鉛 (mg/l)	六価クロム (mg/l)	総水銀 (mg/l)	アルキル水銀 (mg/l)	PCB (mg/l)	セレン (mg/l)
製鋼スラグ系硫黄固化体	<0.01	検出されず	<0.01	<0.05	<0.0005	検出されず	検出されず	<0.01
電気炉スラグ系硫黄固化体	<0.01	検出されず	<0.01	<0.05	<0.0005	検出されず	検出されず	<0.01
ホタテ貝殻系硫黄固化体	<0.01	検出されず	<0.01	<0.05	<0.0005	検出されず	検出されず	<0.01
土壌環境基準	≦0.01	検出されない	≦0.01	≦0.05	≦0.0005	検出されない	検出されない	≦0.01

5. まとめ

製鋼スラグ系、電気炉スラグ系及びホタテ貝殻系硫黄固化体の初期の材料物性について以下のことが明らかになった。

- (1) 0～40℃の温度範囲における材料物性について述べると、圧縮強度、臨界応力度に関し、製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は呼び強度 45N/mm² コンクリートより高い値を、ホタテ貝殻系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートより高い値を示した。静弾性係数に関して、製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートより高い値を、ホタテ貝殻系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートの値より低く軽量コンクリートと同程度の値を示した。比例限界応力度、破壊までのひずみエネルギーに関して、3種類の硫黄固化体とも呼び強度 24N/mm² コンクリートと同等以上の値を示した。
- (2) 0～80℃の温度範囲において、温度の上昇に伴い、圧縮強度、静弾性係数、比例限界応力度、臨界応力度が低下する傾向にある。また、単位体積当たりのひずみエネルギーは低温側と高温側で低下する傾向にある。一方、ポアソン比と動弾性係数は温度の影響が少ない。
- (3) 上述のような材料物性の温度依存性は結合材に相当する硫黄中間資材の温度依存性に起因している。
- (4) 密度に関して製鋼スラグ系及び電気炉スラグ系硫黄固化体は呼び強度 45N/mm² コンクリートより高い値を、ホタテ貝殻系硫黄固化体は呼び強度 24N/mm² コンクリートより若干低い値を示した。
- (5) 20℃における曲げ強度、割裂引張強度、すり減り係数に関し、製鋼スラグ系、電気炉スラグ系及びホタ

テ貝殻系硫黄固化体は普通コンクリートと同等以上の性能を有している。

- (6) 環境庁告示 46 号溶出試験の結果、重金属等の溶出は土壌環境基準を満足している。
- (7) 以上のことから、骨材である製鋼スラグ、電気炉スラグ及びホタテ貝殻が密に充填されている硫黄固化体は、骨材の含有量が高く、かつ初期であるが十分な材料物性を有しており、港湾構造物のうち無筋の構造物への適用が期待できる。

6. あとがき

今後の課題として、骨材に含まれる金属鉄の挙動が材料物性にどのように影響を及ぼすのかを実海水での長期暴露試験で評価することが大きなテーマであり、海中部・干満部・飛沫部・海上大気部を模擬した暴露試験や高温実海水を用いた劣化促進試験は現在実施中である。また、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、及び実海域での長期の海洋生物親和性の評価も重要な課題である。まとめ次第報告する予定である。

(2006年2月10日受付)

謝辞

最後に、供試体製造及び材料試験にあたりご協力いただきました LCM 研究センターの山路徹特任研究官、依頼研修員 中野松二氏、山内浩氏、材料研究室の高橋良輔研究官、構造強度研究室の依頼研修員 白根勇二氏、新日本石油株式会社の津島潤一氏、吉田幸平氏、木原勉氏、中野裕一氏に感謝の意を表します。また、硫黄固化体製供試体の製造に当たっては、(財)石油産業活性化センタ

ーで建設されました装置を使用させていただきました。
ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 田中順・福手勤・濱田秀則・堂園昭人：再生骨材を使用したコンクリートの材料特性に関する研究，港湾技術研究所報告 第36巻 第3号，1997.9
- 2) 小菊史男・濱田秀則・山路徹・松永久宏：鉄鋼スラブを用いた固化体の基礎的性状および港湾構造物への適用性に関する研究，港湾技研資料 No.999,2001.6
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 武井義久・堀井秀之：改質硫黄固化体「レコサール」の開発，ENEOS Technical Review,Vol.47, No.2,2005.5,pp.5-8
- 7) 鉄鋼スラグ協会調査広報委員会：鉄鋼スラグ統計年報（平成16年度実績），鉄鋼スラグ協会，2005.8,pp.3-4
- 8) （社）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），2003.3,1p.
- 9) 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），2005.4,10p.,20p.
- 10) 日石三菱（株）：石油便覧 2000，（株）燃料油脂新聞社，2000.3,262p.
- 11) 石油連盟広報部：石油製品のできるまで，石油連盟，1998.4,pp.121-123
- 12) 山田順治・有泉昌：わかりやすいセメントとコンクリートの知識，鹿島出版会，1999.4,pp.135-136
- 13) 前澤成一郎 訳：改訂 材料力学要論，（株）コロナ社，1984.3，pp.40-45
- 14) （社）日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の診断のための非破壊試験方法研究委員会報告書（2001・3），（社）日本コンクリート工学協会，2001.3，pp.8-9
- 15) （社）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（株），1996.2,242p.

付録 A 改質硫黄固化体製造研究施設

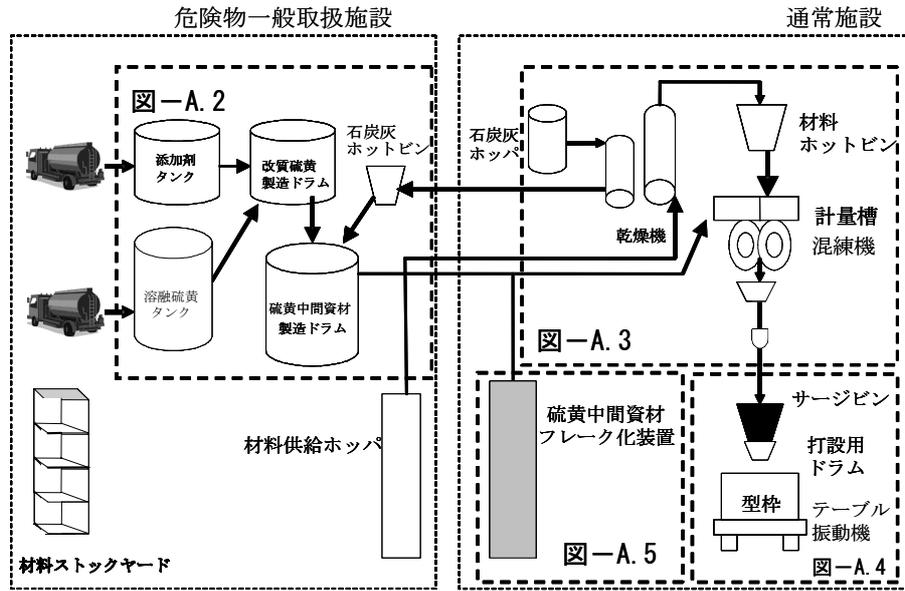


図-A.1 改質硫黄固化体製造研究施設の概要

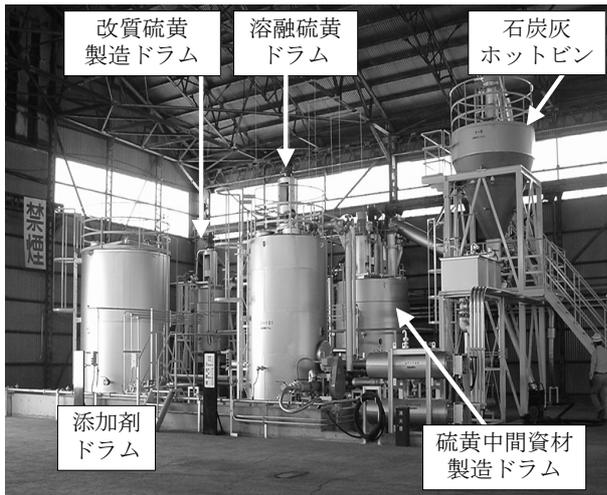


図-A.2 硫黄改質及び硫黄中間資材製造装置群

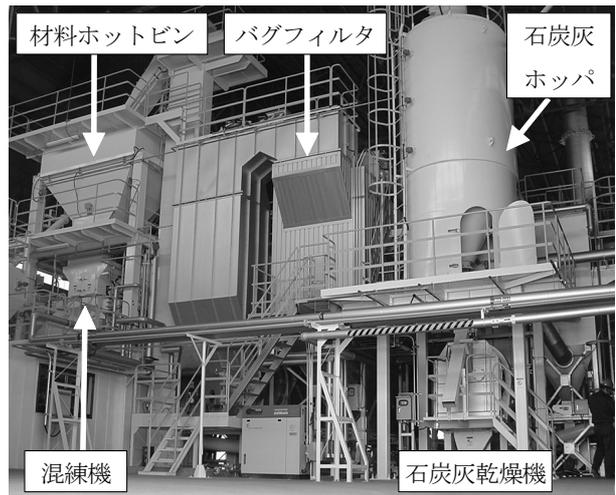


図-A.3 乾燥機及び混練機群



図-A.4 打設設備



図-A.5 硫黄中間資材をフレック化する装置

付録 A 改質硫黄固化体製造研究施設（続き）

1. 概要

ここでは、硫黄固化体の製造工程とその留意点について説明する。図-A.6 に改質硫黄固化体製造研究施設の概要と説明区分を示す。製造工程は、(a)改質硫黄の製造、(b)硫黄中間資材の製造、(c)骨材の乾燥、(d)硫黄固化体の製造の順である。当然ながら、配合量の計算、必要な原材料の調達、骨材供給ホッパーへの骨材搬入、装置や型枠の予備加熱などの段取りは事前に行っておくこと。なお、骨材の乾燥には乾燥設備を用いるため資格を有する者（乾燥設備作業主任者）の指導、指示に従い作業を行うこと。また、硫黄や添加剤の受け払いから硫黄中間資材の製造までの機器・装置は危険物一般取扱所に該当するため、資格を有する者（甲種、または乙種2類と乙種4類危険物取扱者）の指導、指示に従い作業を行うこと。具体的には、作業前のKYK活動（危険予知訓練）、2人作業の励行（一人では作業しない）、万一に備えての保護具（保護眼鏡、防塵マスク、手袋、防災面等）の使用を遵守すると共に、装置に対する日常点検、運転中点検、定期点検、排ガス測定の実施とそれらの報告書の作成・保管を行うこと。さらに、定期的な安全教育（例えば、他社の類似災害事例に関して発生原因と対策を作業員全員で話し合う勉強会）を実施し、作業員の安全を十分確保すること。

2. 各製造工程について

(a) 改質硫黄の製造

熔融硫黄に添加剤を加えて、粘度が $80\sim 150\text{mPa}\cdot\text{s}$ になるまで攪拌することで、改質硫黄ができる。以下の手順で製造する。

- ① 熔融硫黄を積載できる加熱保温装置付きのローリー車から熔融硫黄を硫黄タンクへ移送する。
- ② 添加剤を添加剤タンクへ移送する。
- ③ 熔融硫黄を改質硫黄タンクへ必要量移送する。
- ④ 改質硫黄製造ドラムへ必要量の添加剤を少量ずつ加えた後、十分に攪拌する。これにより、硫黄の改質反応が均一に起こる（発熱反応）。改質硫黄製造ドラムの保温性にもよるが温度は約 10°C 上昇する。
- ⑤ 適切な時期（約1時間毎）に熔融状態の改質硫黄を採取し、粘度を測定する（粘度測定方法は後述する）。
- ⑥ 改質硫黄の粘度が $80\sim 150\text{mPa}\cdot\text{s}$ に達したら改質反応は終了とし、次の硫黄中間資材の製造を行う。

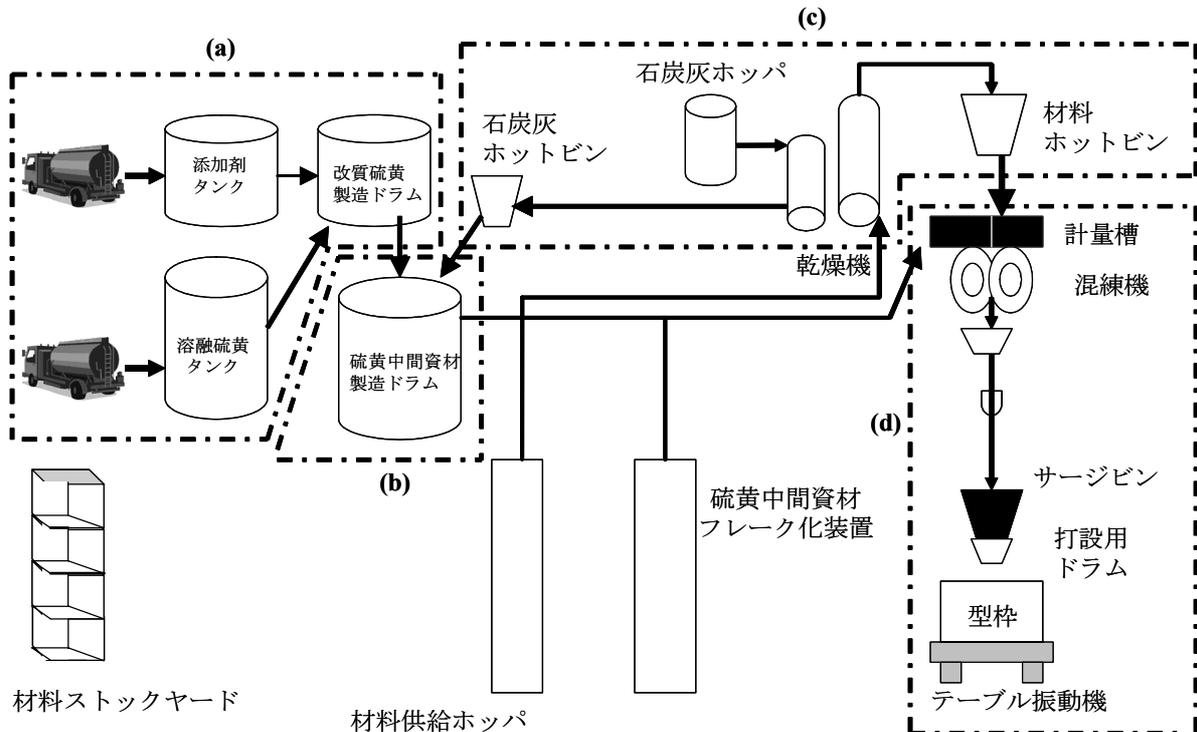


図-A.6 改質硫黄固化体製造研究施設の概要と説明区分

(b) 硫黄中間資材の製造

熔融状態の改質硫黄に、加熱・乾燥させた石炭灰を投入し、よく混合すべく攪拌する。これにより、硫黄中間資材ができる。以下の手順で製造するが、本工程では、石炭灰に水分が含まれていると亜硫酸ガスや硫化水素ガスが発生するため、万々に備えて、密閉性の高い容器内で石炭灰と混合させ、ベント（上部のガス抜き孔）より活性炭を通して亜硫酸ガスや硫化水素ガスを除去し、排出する。

- ① 熔融状態の改質硫黄を硫黄中間資材製造ドラムへ移送する。
- ② 硫黄中間資材製造ドラムへ加熱乾燥させた石炭灰を少量ずつ加えて攪拌し、十分に混合する。
- ③ 適切な時期に改質硫黄と石炭灰の混合物を採取し、粘度を測定する。
- ④ 硫黄中間資材の粘度が約 1000mPa・s に達したら、硫黄固化体の製造を行う。

(c) 骨材の乾燥

以下の手順で骨材を加熱・保温する。ただし、この作業では粉塵が発生するおそれがあるため、粉塵を集塵できる装置を設置するなどして、また作業者は防塵マスクを着用して、粉塵対策を実施すること。また乾燥設備作業主任者を置き、その指示・指導に従って作業を行うこと。

- ① 骨材を乾燥機へ導入する。
- ② 乾燥機で骨材を加熱・乾燥させ、140℃になったら乾燥機より抜き出す。
- ③ 抜き出された骨材は、保温機能を有する容器へ投入し、硫黄中間資材と混合するまで、140℃で保持しておく。

(d) 硫黄固化体の製造方法

加熱・乾燥させた骨材と熔融状態の硫黄中間資材を混練機内へ投入して、適切な時間混練した後、混練物を型枠へ打設する。以下の手順で製造する。なお、打設場所においては、やけど対策等を取る（混練物の温度は140℃程度と高温であるため、万々に備えて、耐熱手袋・保安帽・防災面・マスク等を着用しやけどに注意する）。決して素手で熔融状態の混練物や熱せられた型枠を触ってはいけない。

- ① 混練機の攪拌翼を回転させる。
- ② 混練機内へ加熱・乾燥させた骨材を投入する。
- ③ 熔融状態の硫黄中間資材を投入する。
- ④ 骨材と硫黄中間資材が十分混ざるまで攪拌する。必要に応じて、試験練りを行い、適切な混練時間を求めると良い。
- ⑤ 十分混ざり合った混練物を型枠へ打設する。打設の際、型枠を振動させるか、あるいは振動する棒を型枠内へ投入し混練物に振動を与え、型枠の隅々にまで混練物が行き渡るようにする。型枠を加熱すると表面の仕上がり状態が良くなる。
- ⑥ 打設後は、室温で放冷する。
- ⑦ 十分温度が下がったら（例：大きさにもよるが、2トンの根固めブロックで1晩放置後）脱型できる。成型体の大きさや厚みにより、予め試験打設を行い、脱型までに必要な時間を把握すると良い。
- ⑧ 温度が常温まで下がれば、強度が発現されているので、つり上げ等成型体へ荷重を加えても良い。

3. 改質硫黄や硫黄中間資材の粘度測定方法について

改質硫黄や硫黄中間資材の粘度は、140℃の状態で行う。図-A.7に粘度計と主要な周辺機器を示す。以下の手順で粘度を測定するが、硫黄や改質硫黄、硫黄中間資材は常温で固化するため、熱養生は十分に行うと共に、約140℃の液体や器具を取り扱うため、耐熱手袋、保護眼鏡、マスクを着用して安全には十分留意する。なお、下記の記述では、改質硫黄の粘度測定について述べているが、硫黄中間資材の粘度測定は、改質硫黄の場合と同じであるので、改質硫黄を硫黄中間資材と読み替えること。

- ① 以下のものを用意する。

ステンレス製ビーカー、回転式粘度計、オイルバス（200℃まで加熱できるもの）、熱媒油、恒温槽（200℃まで加熱できるもので実際には140℃で使用する）、ステンレス製の皿（回転子やステンレス製ビーカー、ビーカー蓋を恒温槽内で保持するためのもの）、耐熱手袋（作業時に使用する）、マスク、保護眼鏡

- ② オイルバス内にオイルを入れ、140℃に設定し昇温・保持する。

- ③ 恒温槽内にステンレス製の皿を置き、粘度計の回転子、ステンレス製ビーカー、ビーカー蓋をその皿に乗せて、恒温槽を 140℃に設定し昇温・保持する。なお、測定される粘度によって粘度計の回転子の形状が異なる場合があるので、付属の粘度計の回転子はひとまずすべて入れておくと良い。
- ④ 熔融状態の改質硫黄をステンレス製ビーカーへ採取する。採取量は、粘度計で良好に測定できる液量とし、常に一定量になるよう目印を付けておく。
- ⑤ 採取した改質硫黄をステンレス製ビーカーごとオイルバスに入れる。この時、オイルがステンレス製ビーカーへ入らないよう十分注意する。
- ⑥ ステンレス製ビーカー内中央に粘度計の回転子を挿入できるよう粘度計の位置を調整する。
- ⑦ 粘度計の回転子と回転子保護具を粘度計に取り付け、回転子についている目印まで回転子を下げる。
- ⑧ 回転子の軸がステンレス製ビーカーの内側面や底部にぶつからないよう調整し、測定を開始する。
- ⑨ 粘度計の回転子の負荷が約 50%前後になるよう粘度計の回転数を調整する。
- ⑩ 粘度の値が安定したところで、その値を記録する（測定終了）。
- ⑪ 回転子と回転子保護具を粘度計から外し、付着している改質硫黄を除去し、恒温槽内に戻す。
- ⑫ ビーカー内の改質硫黄は、別の容器へ移し、サンプルとして保管する。
- ⑬ すべての測定が終了した後、使用した器具類は次の測定に備えて清掃する。



図-A.7 粘度計と主要な周辺機器

付録B 使用材料の写真



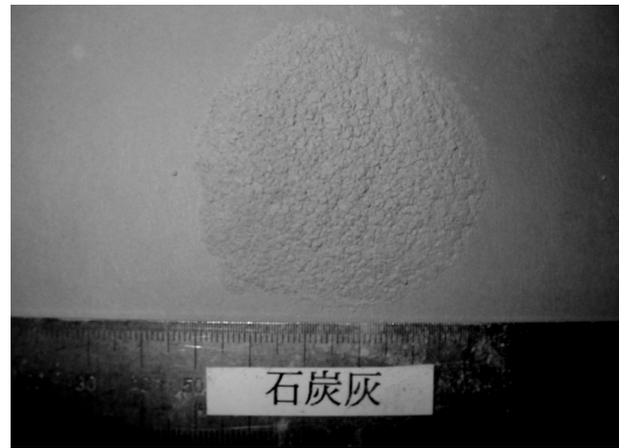
(a) 製鋼スラグ



(b) 電気炉スラグ

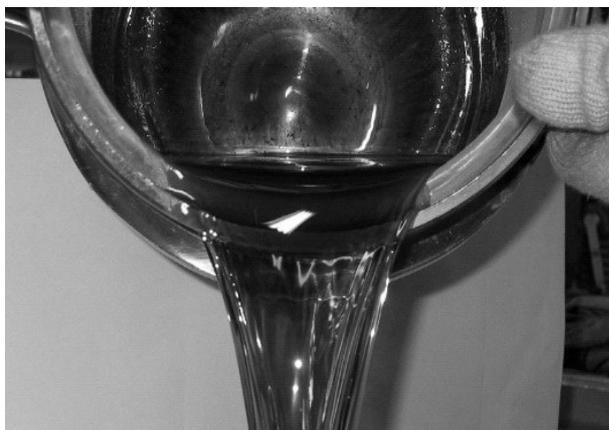


(c) ホタテ貝殻



(d) 石炭灰

図-B.1 使用骨材の写真



(a) 硫黄(熔融状態)



(b) 硫黄中間資材(熔融状態)

図-B.2 結合材関連の写真

付録 C 石油精製工程の一例

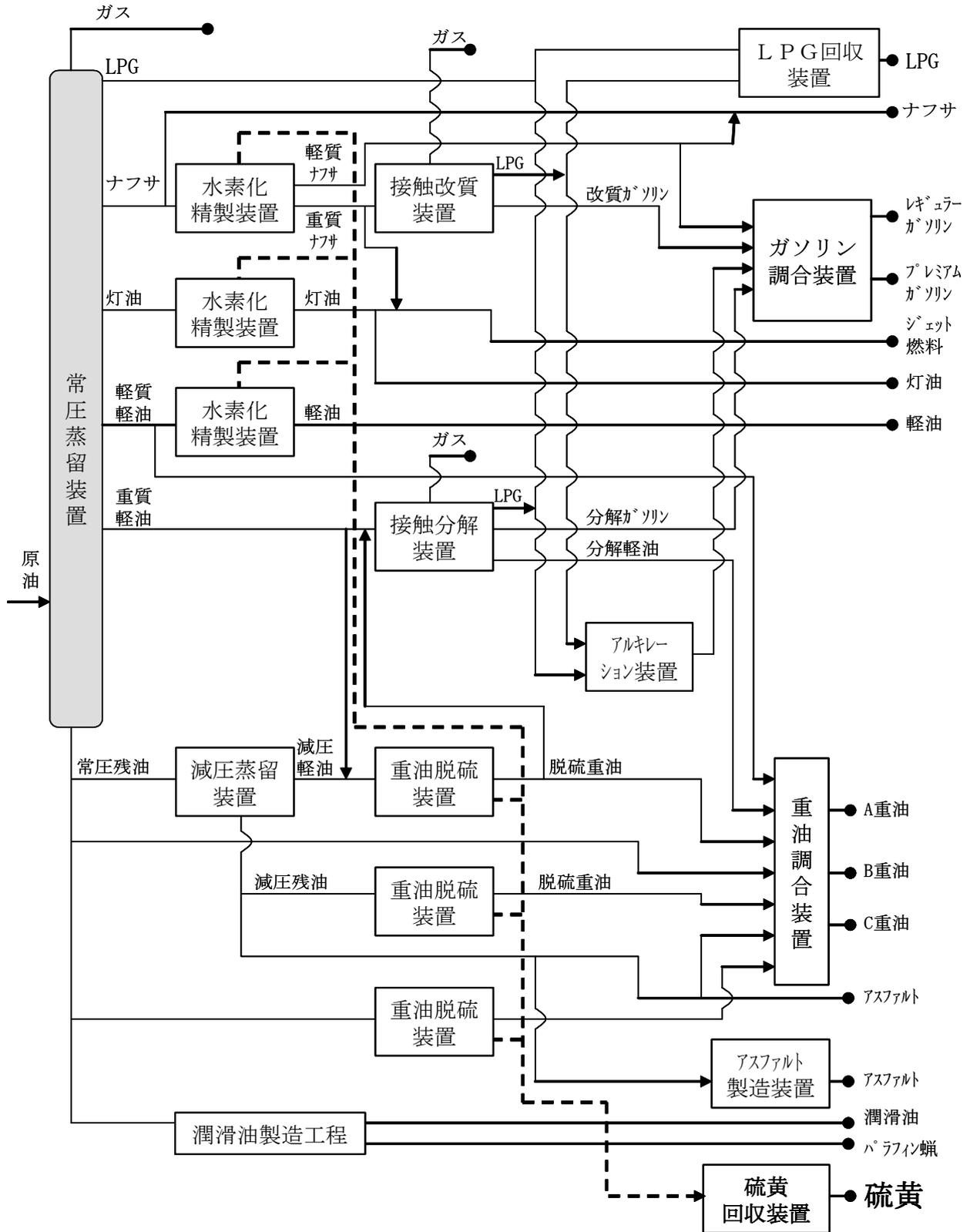


図-C.1 石油精製工程の一例

付録D 土壌の汚染に係る環境基準について

平成3年8月23日
環境庁告示第46号

公害対策基本法（昭和42年法律132号）第9条の規定に基づく土壌の汚染に係る環境基準について次のとおり告知する。

環境基本法（平成5年法律第91号）第16号第1項による土壌の汚染に係る環境上の条件につき、人の健康を保護し、及び生活環境を保全するうえで維持することが望ましい基準（以下「環境基準」という。）並びにその達成期間等は次のとおりとする。

第1 環境基準

- 1 環境基準は、別表の項目の欄に掲げる項目ごとに、同表の環境上の条件の欄に掲げるとおりとする。
- 2 1の環境基準は、別表の項目の欄に掲げる項目ごとに、当該項目に係る土壌の汚染の状況を的確に把握することができると思われる場所において、同表の測定方法の欄に掲げる方法により測定した場合における測定値によるものとする。
- 3 1の環境基準は、汚染がもつばら自然的原因によることが明らかであると認められる場所及び原材料の堆積場、廃棄物の埋立地その他の別表の項目の欄に掲げる項目に係る物質の利用又は処分を目的として現にこれらを集積している施設に係る土壌については、適用しない。

第2 環境基準の達成期間等

環境基準に適合しない土壌については、汚染の程度や広がり、影響の態様等に応じて可及的速やかにその達成維持に努めるものとする。

なお、環境基準を早期に達成することが見込まれない場合にあつては、土壌の汚染に起因する環境影響を防止するために必要な措置を講ずるものとする。

表一D.1 土壌の汚染に関する環境基準の別表

項目	環境上の条件	測定方法
カドミウム	検液1リットルにつき0.01mg以下であり、かつ、農用地においては米1kgにつき1mg未満であること。	環境上の条件のうち、検液中濃度に係るものにあつては、JIS K0102 55に定める方法、農用地に係るものにあつては、昭和46年6月農林省令第47号に定める方法
全シアン	検液中に検出されないこと。	JIS K0102 38に定める方法（JIS K0102 38.1.1に定める方法を除く）
有機燐（りん）	検液中に検出されないこと。	昭和49年9月環境庁告示第64号付表1に掲げる方法又はJIS K0102 31.1に定める方法のうちガスクロマトグラフ法以外のもの（メチルジメトンにあつては、昭和49年9月環境庁告示第64号付表2に掲げる方法）
鉛	検液1リットルにつき0.01mg以下であること。	JIS K0102 54に定める方法
六価クロム	検液1リットルにつき0.05mg以下であること。	JIS K0102 65.2に定める方法
砒（ひ）素	検液1リットルにつき0.01mg以下であり、かつ、農用地（田に限る。）においては、土壌1kgにつき15mg未満であること。	環境上の条件のうち、検液中濃度に係るものにあつては、JIS K0102 61に定める方法、農用地に係るものにあつては、昭和50年4月総理府令第31号に定める方法
総水銀	検液1リットルにつき0.0005mg以下であること。	昭和46年12月環境庁告示第59号付表1に掲げる方法
アルキル水銀	検液中に検出されないこと。	昭和46年12月環境庁告示第59号付表2及び昭和49年9月環境庁告示第64号付表3に掲げる方法

項目	環境上の条件	測定方法
PCB	検液中に検出されないこと。	昭和46年12月環境庁告示59号付表3に掲げる方法
銅	農用地(田に限る.)において、土壌1kgにつき125mg未満であること。	昭和47年10月総理府令第66号に定める方法
ジクロロメタン	検液1リットルにつき0.02mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2又は5.3.2に定める方法
四塩化炭素	検液1リットルにつき0.002mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2, 5.3.1, 5.4.1又は5.5に定める方法
1,2-ジクロロエタン	検液1リットルにつき0.004mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2, 5.3.1又は5.3.2に定める方法
1,1-ジクロロエチレン	検液1リットルにつき0.02mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2又は5.3.2に定める方法
シス-1,2-ジクロロエチレン	検液1リットルにつき0.04mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2又は5.3.2に定める方法
1,1,1-トリクロロエタン	検液1リットルにつき1mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2, 5.3.1, 5.4.1又は5.5に定める方法
1,1,2-トリクロロエタン	検液1リットルにつき0.006mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2, 5.3.1, 5.4.1又は5.5に定める方法
トリクロロエチレン	検液1リットルにつき0.03mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2, 5.3.1, 5.4.1又は5.5に定める方法
テトラクロロエチレン	検液1リットルにつき0.01mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2, 5.3.1, 5.4.1又は5.5に定める方法
1,3-ジクロロプロペン	検液1リットルにつき0.002mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2又は5.3.1に定める方法
チウラム	検液1リットルにつき0.006mg以下であること。	昭和46年12月環境庁告示第59号付表4に掲げる方法
シマジン	検液1リットルにつき0.003mg以下であること。	昭和46年12月環境庁告示第59号付表5の第1又は第2に掲げる方法
チオベンカルブ	検液1リットルにつき0.02mg以下であること。	昭和46年12月環境庁告示第59号付表5の第1又は第2に掲げる方法
ベンゼン	検液1リットルにつき0.01mg以下であること。	JIS K0125の5.1, 5.2又は5.3.2に定める方法
セレン	検液1リットルにつき0.01mg以下であること。	JIS K0102 67.2又は67.3に定める方法
ふっ素	検液1リットルにつき0.8mg以下であること。	JIS K0102 34.1に定める方法又は昭和46年12月環境庁告示第59号付表6に掲げる方法
ほう素	検液1リットルにつき1mg以下であること。	JIS K0102 47.1若しくは47.3に定める方法又は昭和46年12月環境庁告示第59号付表7に掲げる方法
備考	<p>1 環境上の条件のうち検液中濃度に係るものにあつては付表に定める方法により検液を作成し、これを用いて測定を行うものとする。</p> <p>2 カドミウム、鉛、六価クロム、砒(ひ)素、総水銀、セレン、ふっ素及びほう素に係る環境上の条件のうち検液中濃度に係る値にあつては、汚染土壌が地下水水面から離れており、かつ、原状において当該地下水中のこれらの物質の濃度がそれぞれ地下水1リットルにつき0.01mg, 0.01mg, 0.05mg, 0.01mg, 0.0005mg, 0.01mg, 0.8mg及び1mgを超えていない場合には、それぞれ検液1リットルにつき0.03mg, 0.03mg, 0.15mg, 0.03mg, 0.0015mg, 0.03mg, 2.4mg及び3mgとする。</p> <p>3 「検液中に検出されないこと」とは、測定方法の欄に掲げる方法により測定した場合において、その結果が当該方法の定量限界を下回ることをいう。</p> <p>4 有機燐(りん)とは、パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及びEPNをいう。</p>	

表-D.2 土壌の汚染に関する環境基準の付表

検液は、次の方法により作成するものとする。

1. **カドミウム、全シアン、鉛、六価クロム、砒（ひ）素、総水銀、アルキル水銀、PCB及びセレンについては、次の方法による。**
 - (1) 採取した土壌の取扱い
採取した土壌はガラス製容器又は測定の対象とする物質が吸着しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、暗所に保存し、できるだけ速やかに試験を行う。
 - (2) 試料の作成
採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合する。
 - (3) 試料液の調製
試料（単位 g）と溶媒（純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が5.8以上6.3以下となるようにしたもの）（単位 ml）とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500ml以上となるようにする。
 - (4) 溶出
調製した試料液を常温（おおむね20℃）常圧（おおむね1気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの）を用いて、6時間連続して振とうする。
 - (5) 検液の作成
(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を10分から30分程度静置後、毎分約3,000回転で20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする。

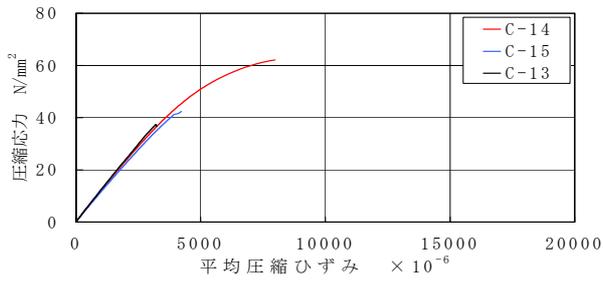
2. **有機磷（りん）、チウラム、シマジン及びチオベンカルブについては、次の方法による。**
 - (1) 採取した土壌の取扱い
採取した土壌はガラス製容器又は測定の対象とする物質が吸着しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、凍結保存し、できるだけ速やかに試験を行う。
 - (2) 試料の作成
採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合する。
 - (3) 試料液の調製
試料（単位 g）と溶媒（純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が5.8以上6.3以下となるようにしたもの）（単位 ml）とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が1,000ml以上となるようにする。
 - (4) 溶出
調製した試料液を常温（おおむね20℃）常圧（おおむね1気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの）を用いて、6時間連続して振とうする。
 - (5) 検液の作成
(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を10分から30分程度静置後、毎分約3,000回転で20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする。

3. **有機磷（りん）、チウラム、シマジン及びチオベンカルブについては、次の方法による。**
 - (1) 採取した土壌の取扱い
採取した土壌はガラス製容器又は測定の対象とする物質が吸着しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、凍結保存し、できるだけ速やかに試験を行う。
 - (2) 試料の作成
採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合する。
 - (3) 試料液の調製
試料（単位 g）と溶媒（純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が5.8以上6.3以下となるようにしたもの）（単位 ml）とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が1,000ml以上となるようにする。
 - (4) 溶出
調製した試料液を常温（おおむね20℃）常圧（おおむね1気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの）を用いて、6時間連続して振とうする。
 - (5) 検液の作成
(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を10分から30分程度静置後、毎分約3,000回転で20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする。

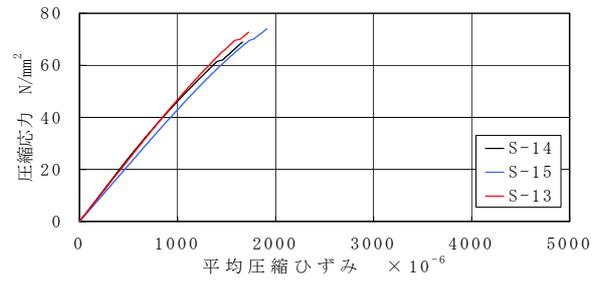
4. ふっ素及びほう素については、次の方法による。

- (1) 採取した土壌の取扱い
採取した土壌はポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、暗所に保存し、できるだけ速やかに試験を行う。
- (2) 試料の作成
採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合する。
- (3) 試料液の調製
試料（単位 g）と溶媒（純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が5.8以上6.3以下となるようにしたもの）（単位 ml）とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500ml以上となるようにする。
- (4) 溶出
調製した試料液を常温（おおむね20℃）常圧（おおむね1気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの）を用いて、6時間連続して振とうする。振とう容器は、ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器を用いる。
- (5) 検液の作成
(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を10分から30分程度静置後、毎分約3,000回転で20分間遠心分離した後の上澄み液を孔径0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする。

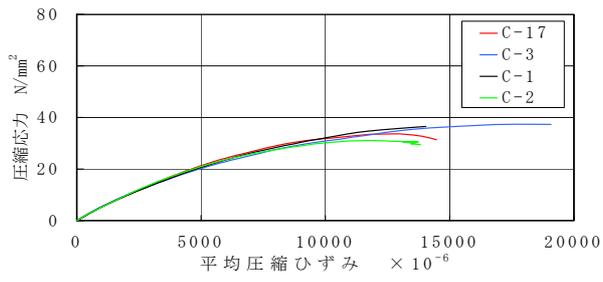
付録E 硫黄固化体の圧縮応力-ひずみ曲線



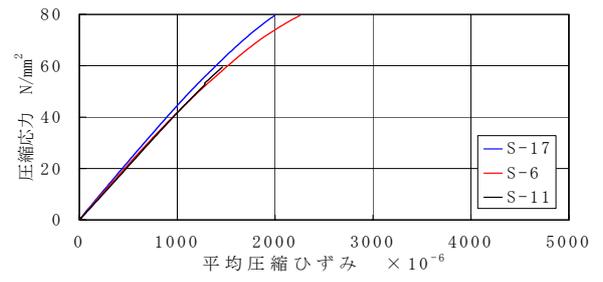
(a) 温度-1°C



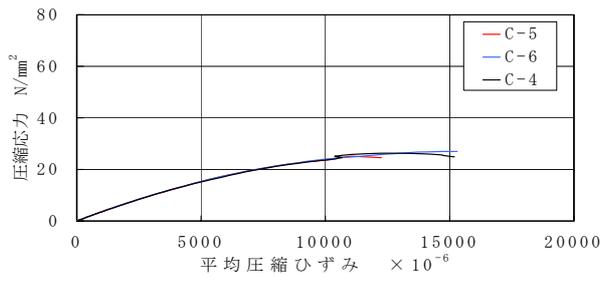
(a) 温度0°C



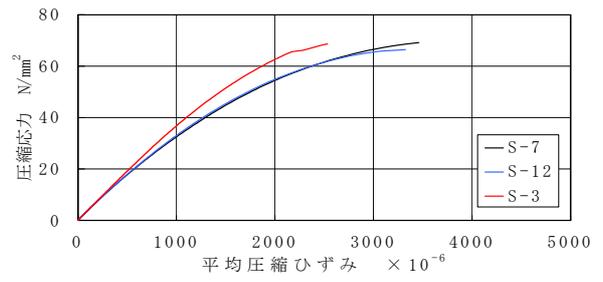
(b) 温度20°C



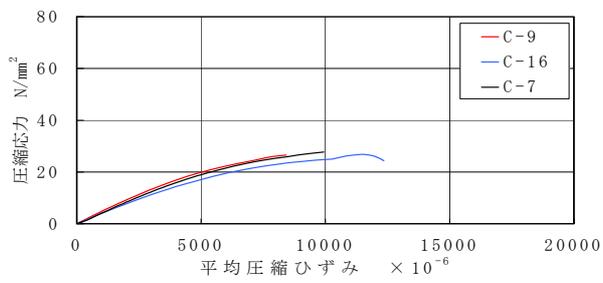
(b) 温度20°C



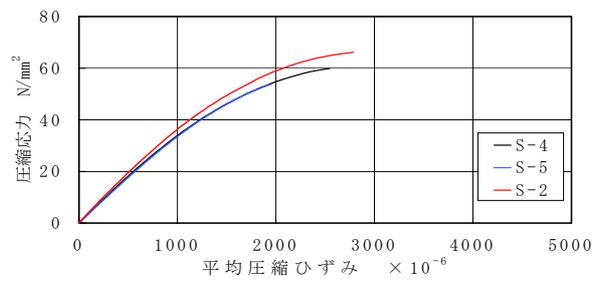
(c) 温度40°C



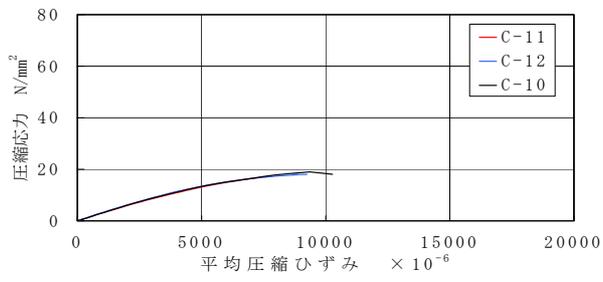
(c) 温度40°C



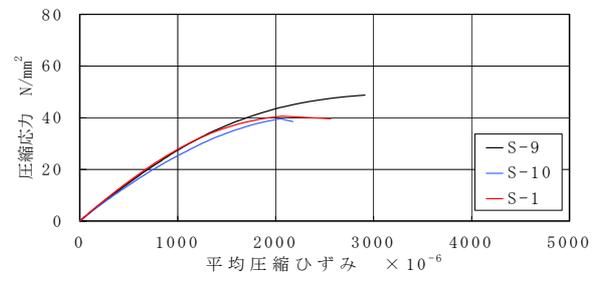
(d) 温度60°C



(d) 温度60°C



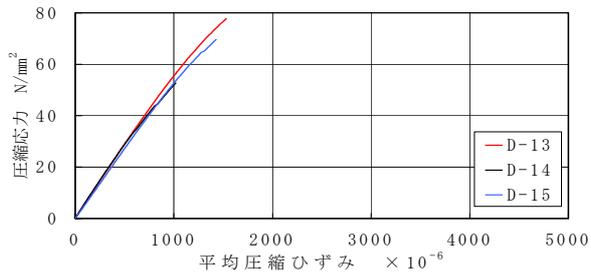
(e) 温度80°C



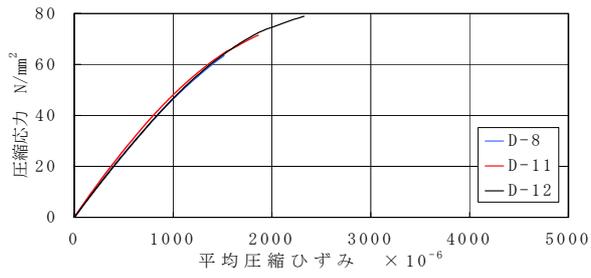
(e) 温度80°C

図-E.1 硫黄中間資材の応力-ひずみ曲線

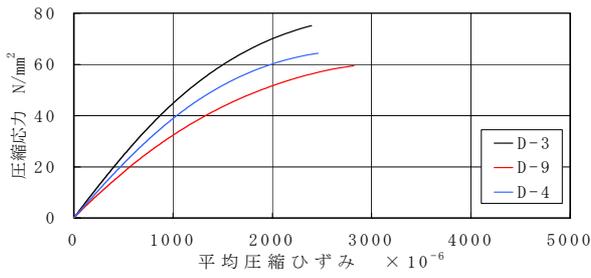
図-E.2 製鋼スラグ系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線



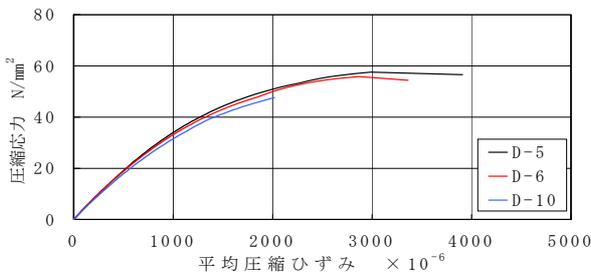
(a) 温度0°C



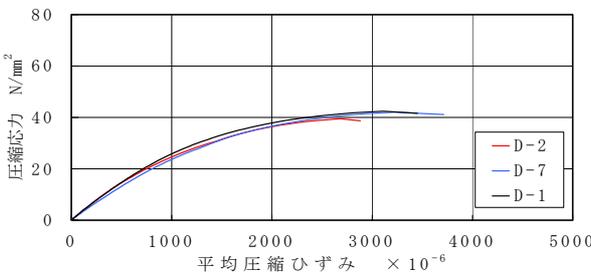
(b) 温度20°C



(c) 温度40°C

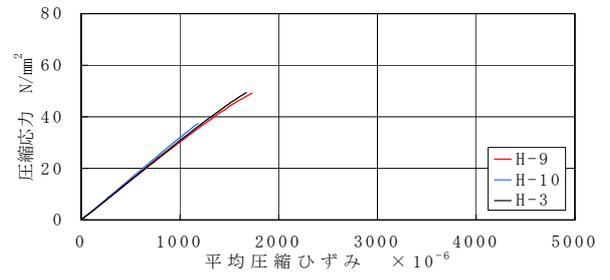


(d) 温度60°C

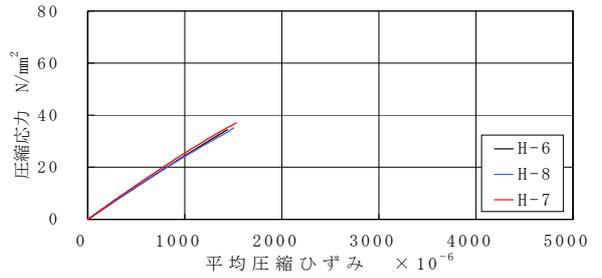


(e) 温度80°C

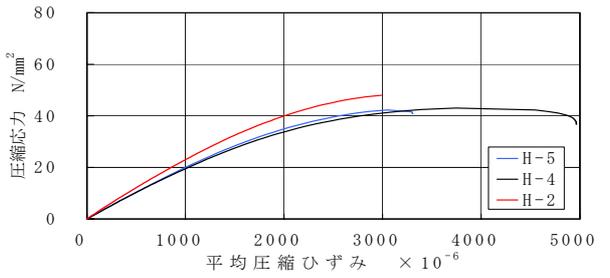
図-E.3 電気炉スラグ系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線



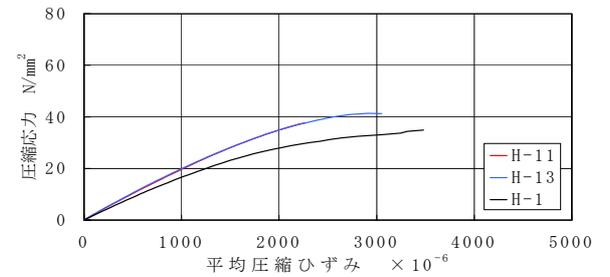
(a) 温度-1°C



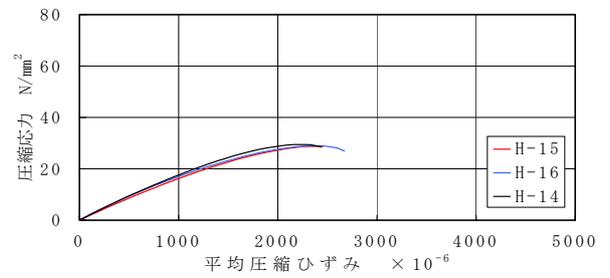
(b) 温度20°C



(c) 温度40°C



(d) 温度60°C



(e) 温度80°C

図-E.4 ホタテ貝殻系硫黄固化体の応力-ひずみ曲線

付録F 硫黄固化体の圧縮特性

表-F.1 硫黄中間資材の圧縮特性

供試体温度 ℃	見掛けの密度 g/cm ³	圧縮強度 N/mm ²	静弾性係数 kN/mm ²	ポアソン比	動弾性係数 kN/mm ²
-1	1.89	37.0	12.3	0.30	12.7
	1.90	62.3	11.9	0.29	12.9
	1.89	42.1	11.6	0.28	13.3
20	1.92	37.9	5.55	0.27	13.4
	1.85	31.1	5.67	0.31	11.7
	1.90	37.2	5.79	0.29	12.6
	1.89	33.5	5.55	0.29	12.5
40	1.89	26.3	3.75	0.20	13.9
	1.90	25.1	3.64	0.25	13.2
	1.90	27.0	3.64	0.25	13.3
60	1.90	28.3	4.53	0.19	13.8
	1.88	26.8	3.93	0.20	13.5
	1.89	26.6	4.82	0.25	12.4
80	1.90	19.1	3.18	0.20	11.2
	1.89	17.2	3.14	0.22	10.8
	1.90	18.0	3.31	0.20	11.4

表-F.2 製鋼スラグ系硫黄固化体の圧縮特性

供試体温度 ℃	見掛けの密度 g/cm ³	圧縮強度 N/mm ²	静弾性係数 kN/mm ²	ポアソン比	動弾性係数 kN/mm ²
0	2.93	73.3	47.4	0.25	51.1
	2.95	69.1	48.6	0.25	51.9
	2.88	74.5	43.3	0.23	51.8
20	2.91	80.3	42.3	0.25	50.1
	2.96	65.9	—	—	—
	2.90	59.5	41.9	0.26	49.0
	2.90	78.8	44.8	0.22	53.0
40	2.89	68.9	37.9	0.25	50.1
	2.94	69.3	35.6	0.25	50.8
	2.94	66.5	35.3	0.22	52.9
60	2.91	66.3	37.9	0.24	50.6
	2.92	59.8	35.7	0.23	51.0
	2.87	53.8	34.7	0.23	50.4
80	2.92	40.8	31.6	0.24	48.0
	2.94	49.1	30.9	0.21	50.0
	2.92	39.9	29.1	0.26	46.5

注) 供試体温度 20℃の覧の“—”は、ひずみゲージ不調により測定できなかった。

表-F.3 電気炉スラグ系硫黄固化体の圧縮特性

供試体温度 ℃	見掛けの密度 g/cm ³	圧縮強度 N/mm ²	静弾性係数 kN/mm ²	ポアソン比	動弾性係数 kN/mm ²
0	3.27	76.9	56.7	0.24	61.7
	3.20	53.6	58.5	0.30	52.7
	3.26	70.4	54.2	0.22	63.6
20	3.29	76.7	50.1	0.21	65.2
	3.33	71.8	53.7	0.28	58.0
	3.27	79.0	50.6	0.25	60.6
40	3.33	74.9	49.5	0.22	64.6
	3.23	64.9	42.8	0.24	60.0
	3.23	59.3	35.6	0.22	62.4
60	3.23	57.8	38.6	0.23	59.8
	3.28	55.8	39.0	0.23	61.3
	3.24	51.8	36.8	0.23	60.1
80	3.24	42.6	30.7	0.25	54.2
	3.23	39.6	30.5	0.25	54.3
	3.24	42.0	26.2*	0.21*	58.1

注*) 供試体温度 80℃の静弾性係数 26.2kN/mm²、ポアソン比 0.21 は、ひずみゲージの貼りつけ不良が認められたため参考値とする。

表-F.4 ホタテ貝殻系硫黄固化体の圧縮特性

供試体温度 ℃	見掛けの密度 g/cm ³	圧縮強度 N/mm ²	静弾性係数 kN/mm ²	ポアソン比	動弾性係数 kN/mm ²
-1	2.22	49.7	31.1	0.23	31.9
	2.18	50.4	30.4	0.24	29.7
	2.20	37.8	32.3	0.24	30.6
20	2.16	34.5	24.8	0.23	30.0
	2.18	37.4	26.3	0.25	29.7
	2.17	35.6	24.6	0.24	29.8
40	2.21	47.7	23.9	0.25	29.4
	2.19	43.1	20.4	0.21	31.2
	2.20	42.1	20.6	0.22	30.7
60	2.18	35.0	17.8	0.23	32.2
	2.25	37.7	20.9	0.22	28.4
	2.25	41.0	21.3	0.25	30.9
80	2.27	29.4	20.1	0.19	32.9
	2.25	28.8	17.8	0.23	29.3
	2.26	28.9	19.8	0.25	28.9

港湾空港技術研究所資料 No.1129

2006.6

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(84)5010 URL.http: www.pari.go.jp

印刷所 ニッセイエプロ株式会社

Copyright © (2006) 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。