

粉体状産業副産物を用いたコンクリートの消波ブロックへの適用

木村 仁¹・丸山 久一²・森末 晴男³

¹正会員 研究員 中越環境開発株式会社 研究開発 (〒940-2121 新潟県長岡市喜多町1078-1)

E-mail: kimura@rcstruc.nagaokaut.ac.jp

²フェロー会員 Ph.D 長岡技術科学大学 教授 工学部 環境・建設系 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡1603-1)

³正会員 工博 緑物産株式会社 (〒950-2004 新潟県新潟市平島1-13-6)

鑄造工場から排出される煤塵(以下、鑄物灰という)と、電気炉の還元工程から排出されるスラグ(以下、還元スラグという)を、コンクリート材料として多量に使用し、消波ブロックを作成するために必要な施工性能、力学性能を満たす配合設計の確立を研究の目的とした。これらの廃棄物は粉体であるため、単位水量の増加を招くと共に、還元スラグには固結や膨張といったコンクリートの硬化阻害を引き起こす問題もある。これに対し著者らは、NaClや石膏の添加、鑄物灰と還元スラグの混合使用等により問題点を解消し、更に実寸大の消波ブロックを製作して海中曝露試験を行い、消波ブロックの実挙動についても検討した。また近年問題視されている六価クロム溶出に関しても、還元スラグの抑制効果を検討した。

Key Words : *recycling, ash from iron casting process, reducing slag produced from electric furnaces, hexavalent chromium, concrete armour units*

1. はじめに

近年、廃棄物処分場の残容量が減少してきているにも関わらず、処分場の増新設は社会的風潮から考えると極めて困難なものとなっている。これに対して、産業副産物の再生利用、再使用の研究は盛んに行われているが、コスト的な問題もあり、最終的な処理方法は、未だに埋め立て処分に頼っているのが現状である。

コンクリートの分野では、古くから産業副産物を混和材料として再利用する研究が盛んに行われており、現在では、高炉スラグやフライアッシュといった産業副産物が、混和材料として広く用いられている。しかしながら、これらの産業副産物は、大規模なプラント等から、一度に多量に排出されるものであるため、品質に大きなバラツキが少なく、比較的再利用し易いものである。

近年では上記以外の新しい産業副産物(下水汚泥焼却灰¹⁾、廃ガラス粉末²⁾等)についても、再生利用する研究が行われている。しかしながら、これら産業副産物を使用した研究の多くが、通常のコン

クリートと同様の品質を確保させようとした、汎用性を重視したものとなっているため、少量の副産物しか混入しておらず、現在の深刻な処分場不足を打破できる決定的手段であるとはいえないものである。

処分場のなくなる日が現実のものとなってきている現代において、コンクリートが産業副産物の利用先として注目されている現状を考えれば、今後は汎用性よりは、産業副産物処理の一手段として混入量の増加に着目し、要求性能を満たすことの出来る箇所には、産業副産物をもっと多量に、積極的に利用していくべきであると考えられる。

コンクリートの研究においては、高強度・高耐久性という面が強調されがちであるが、要求性能がそれ程高くないコンクリートも多く使用されている。例えば、消波ブロックや漁礁などの海洋構造物に用いられるコンクリートや、住宅の基礎などに利用される捨てコンクリート、園芸用のコンクリートブロックなどがあげられる。現在のところ、これらには天然骨材を多く使用した通常のコンクリートが使用されているが、このようなコンクリートに用いる材料としては、産業副産物をもっと積極的に利用して

もよいと考える。

こうした状況を踏まえて、著者らは新潟県中越地区の最終処分場にて、現在埋め立て処分されている産業副産物の中でも特に排出量の多い、鋳物灰及び還元スラグに着目し、これら産業副産物を混入したコンクリートを、強度や耐久性への要求が比較的low、無筋コンクリート構造物である消波ブロックに適用し、所要の要求性能の下で、産業副産物を多量に再利用することを研究の目的とした。

2. 使用材料及び製造方法

(1) 使用材料

実験に使用した鋳物灰及び、還元スラグの写真を写真-1, 2に、使用材料の物性値を表-1に示す。また、実験に使用した産業副産物の構成成分を表-2に、X線回折結果を図-1, 2に示す。

尚、使用材料は実験を行った日によって物性値が異なっており、特に産業副産物は排出される日時によって大きく異なるため、密度はその変動の範囲を示し、比表面積、構成成分及びX線回折結果は代表的な値を示した。

ここで、鋳物灰とは、鋳造工場において鋳物製品を製造する際に発生する煤塵を集塵機で回収したものである。鋳型に使用する鋳物砂は珪砂であり、その主成分としてケイ素を多く含んでいるため、排出された鋳物灰にもケイ素分が多く含まれている。図-1のX線回折結果からは、このケイ素分が、石英として含有されていることが分かる。

還元スラグとは、廃鉄を電気炉にて精錬する際の還元工程から発生する産業副産物である。工程では、融剤としてカルシウム、還元剤としてアルミニウムなどを添加しているため、還元スラグにもこれらの成分が多く含まれている。図-2のX線回折結果からは、これら成分が、カルシウムシリケート系の化合物である $3CaO \cdot SiO_2 \cdot CaF_2$ 、 $2CaO \cdot SiO_2$ として、またカルシウムアルミネート系の化合物である $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ として、含有されているのが確認できる。

これらの産業副産物は、新潟県中越地区だけでも、鋳物灰は年間約5000t、還元スラグは年間約18000t排出されており、現在その全てが最終処分場にて埋め立て処分されている。

(2) 製造方法

a) コンクリートの練混ぜ方法

コンクリートの練混ぜには、容量55lの強制練ミキサーを用いた。練混ぜ方法は、骨材と粉体を混入し、30秒間の空練りをした後、ミキサーを停止して

水と混和剤を投入し、再び60秒間攪拌を行った。供試体は、円柱供試体($\phi 10 \times 20$)とし、鋼製型枠で製作を行った。

b) モルタル及びペーストの練混ぜ方法

モルタル及びペーストの練混ぜには、容量1.5lのモルタルミキサーを用いた。練混ぜ方法は、粉体(モルタルの場合は粉体と細骨材)を混合した後、水を投入して、低速回転にて30秒攪拌した後、高速回転にて60秒攪拌した。供試体は、円柱供試体($\phi 5 \times 10$)とし、鋼製型枠及び紙製型枠で製作した。



写真-1 鋳物灰

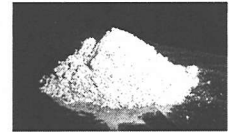


写真-2 還元スラグ

表-1 使用材料の物性値

粉体種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	
普通ポルトランドセメント(C)	3.15	3300	
還元スラグ(RS)	3.03~3.41	1340	
鋳物灰(Ash)	2.53~2.97	1660	
石灰石微粉末(LS)	2.65	4000	
石膏(CaSO ₄ ·2H ₂ O)	2.41	3500	
混和剤		主成分	
AE剤(AE)	アルキルアリルスルホン化合物系陰イオン界面活性剤		
AE減水剤(WR)	リグニンスルホン酸化合物ポリオール複合体		
高性能減水剤(SP)	ナフタレンスルホン酸系化合物		
塩化ナトリウム(NaCl)	-		
骨材種類	密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	粗粒率 (F.M.)
細骨材(川砂S)	2.55~2.67	2.54	2.65
粗骨材(川砂利G)	2.71~2.76	1.49	7.08

表-2 産業副産物の構成成分

産業副産物種類	単位 (%)					
	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C
還元スラグ	53.7	7.0	0.9	6.0	26.1	0.04
鋳物灰	0.2	0.6	18.6	1.8	68.5	1.79

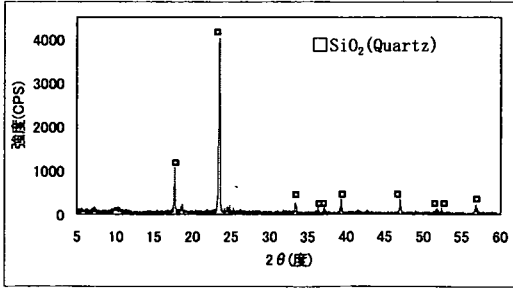


図 - 1 鋳物灰の X 線回折結果

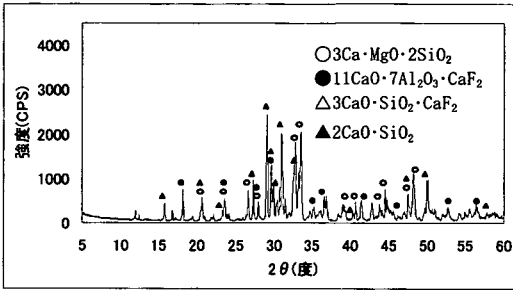


図 - 2 還元スラグの X 線回折結果

3. 配合に関する検討

(1) 配合条件及び目標品質

還元スラグ及び鋳物灰は産業副産物であるため、排出される場所や日時によって、比重等の物性値が一定であるとは限らない。そのため配合の選定は、採取される産業副産物の物性値の変動を想定して行う必要がある。本研究におけるコンクリートの配合選定は、セメント量を極力少なく、産業副産物の混入量を極力多くすることとし、その配合条件で目標とするコンクリートの物性値が得られるように検討を行った。具体的には次の通りである。

- ・単位セメント量は 250kg/m³ とする。
- ・産業副産物の混入量は 1000kg/m³ とする。

また、本研究では、消波ブロックとしての適用を考えているため、上記の条件を踏まえつつ、目標とするコンクリートの物性値を、消波ブロックの設計基準強度 ($f'_{ck28} = 18\text{N/mm}^2$)³⁾ を考慮して、以下の様に定めた。

- ・圧縮強度は、消波ブロックの設計基準強度に、割増係数 1.2 を乗じて $f'_{ck28} = 22\text{N/mm}^2$ 以上とする。
- ・有害物質の溶出は許容限界値以下とする。

(2) 強度改善の検討

a) 実験要因

表 - 3に、スランブを 5±1cm とした場合の、普通コンクリートと、鋳物灰を多量に混入したコンクリ

ート（以下、鋳物灰混入コンクリートという）の配合を示す。表 - 4に物性値を示す。尚、表中の供試体名で、NCは普通コンクリート、ACは鋳物灰混入コンクリートを示しており、Ash比重とは試験に用いた鋳物灰の比重を示している。

表より、鋳物灰混入コンクリートが、普通コンクリートと同一のスランブを得るには、非常に多くの水が必要となるため、W/Cが大きくなり、高い強度が得にくいことが分かる。このため鋳物灰混入コンクリートにおいて、強度改善の検討を行った。

産業副産物をコンクリート材料として利用した研究として、長滝らにより、フライアッシュを多量に用いたコンクリートに、NaClを若干量混入することで、流動性が増し、圧縮強度が増加することが明らかにされている⁴⁾。ここで表 - 2に示すように、鋳物灰はフライアッシュと同じくケイ素分を多く含んでいるため、NaClを添加することで、同様の効果が図れるのではないかと考え、鋳物灰混入コンクリートにおけるNaCl添加の検討を行った。

b) 試験方法

鋳物灰混入コンクリートについて、スランブを 5±1cm で一定とし、単位セメント量を増加して C/W を変化させた配合を表 - 5に、高性能減水剤の添加量を増加して C/W を変化させた配合を表 - 6に示す。

鋳物灰混入コンクリートへの NaCl 添加について、W/C を一定とし、NaCl の添加量を変化させた配合を表 - 7に、スランブを 5±1cm で一定とし、NaCl の添加量を変化させた配合を表 - 8に示す。ここで表中の NaCl (%) とは粉体の合計重量に乗じて添加した、NaCl の添加割合を示している。NaCl は水溶性であるため、通常は配合に容積分を考慮しないが、本研究では添加量が多いため、NaCl 容積分は無視できないと判断し、配合に考慮した。

供試体は、28日間20℃一定にて水中養生した後、強度試験を行った。

c) 実験結果および考察

図 - 3 に、鋳物灰混入コンクリートにおける C/W と圧縮強度の関係を示す。図より、鋳物灰混入コンクリートであっても、C/W の上昇に伴い、強度が増加する傾向にあることが確認できる。尚、高性能減水剤を添加した場合について、高性能減水剤を添加した量に比べて、顕著な強度増加がみられないのは、高性能減水剤が、鋳物灰に含まれる炭素分に吸着されたために、起きたものと考えられる。

図 - 4にW/Cを一定とした場合の、鋳物灰混入コンクリート及び普通コンクリートにおける、NaCl添加率とスランブの関係を、図 - 5にNaCl添加率と圧縮強度の関係を示す。

図 - 4より、NaClの添加率が増加するに従って、
 鋳物灰混入コンクリート、普通コンクリートともに
 スランプが大きくなる傾向を示している。また図 -
 5では、W/Cが一定であるにも関わらず、NaClを添
 加した普通コンクリートは、添加率と共に圧縮強度
 が低下しているのに対し、鋳物灰混入コンクリート
 では圧縮強度にほとんど変化がみられない。

図 - 6にスランプを一定とした場合の、鋳物灰混
 入コンクリート及び、普通コンクリートにおける、
 NaCl添加率と圧縮強度の関係³⁾を示す。図より、普
 通コンクリートでは圧縮強度がほぼ一定であるの
 に対し、鋳物灰混入コンクリートでは添加率が3%程
 度まで、圧縮強度が増加する傾向を示している。

以上より、鋳物灰混入コンクリートのNaCl添加に
 ついては、流動性の改善はみられたが、強度に関し
 ては顕著な増加はみられなかった。長滝らは、フライ
 アッシュを多量に用いたコンクリートにおいて、フ
 リーデル氏塩の生成や、ポゾラン反応によるセメン
 ト水和物の緻密化により、強度が増加すると報告
 しているが⁴⁾、本研究ではSEM画像等による検証を
 行っていないため、原因については定かではなく、
 長滝らの報告と同じ理由であるとは断定できない。
 強度の増加に関しては、今後も継続して検討を行う
 予定である。

本研究は、埋め立て処分に代わる処理方法を目指
 しているため、産業副産物を混入したコンクリート
 を製造する際に掛かるコストは、現在の埋め立て処
 理に掛かるコストよりも低いか、少なくとも同程度
 でなければならない。このため原材料をはじめとし
 た製品の低コスト化は必須条件であり、より安価な
 材料は有利であると考えられる。以上の理由により、
 鋳物灰が混入されたコンクリートに関しては、高性
 能減水剤の代わりとして、安価な NaCl を使用する
 こととした。

表 - 3 コンクリート配合の一例

供試体名	W/C (%)	W/P (%)	単位量(kg/m ³)					Ash 比重
			W	C	Ash	S	G	
NC	56	56	140	250	0	794	1181	-
AC	124	25	310	250	1000	158	490	2.84

AE : C×0.002%添加, WR : C×0.5%添加

表 - 4 物性値比較

供試体名	スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)
NC	4.6	5.5	36.4
AC	4.2	2.7	20.8

表 - 5 単位セメント量の影響を検討した配合

C/W (%)	W/C (%)	W/P (%)	単位量(kg/m ³)					Ash 比重
			W	C	Ash	S	G	
63	160	27	320	200	1000	155	476	2.76
79	127	25	317	250		152	472	2.75
92	108	25	325	300		138	423	2.84
109	91	24	320	350		130	400	2.84
119	84	24	336	400		102	314	2.76

AE : C×0.002%添加, WR : C×0.5%添加

表 - 6 高性能減水剤の添加量の影響を検討した配合

C/W (%)	W/C (%)	W/P (%)	単位量(kg/m ³)					SP (%)
			W	C	Ash	S	G	
77	130	26	325	250	1000	158	486	0
82	122	24	305			172	526	1.0
88	114	23	285			185	567	2.0
89	112	22	280			188	577	5.0
91	110	22	276			191	585	10.0

SP(%)はセメント量に乗じて添加した割合を示す

Ash比重 : 一律で2.71

表 - 7 NaCl添加の影響を検討した配合 (W/C一定)

供試体名	W/C (%)	W/P (%)	単位量(kg/m ³)					NaCl (%)	Ash 比重
			W	C	Ash	S	G		
NC	56	56	140	250	0	794	1181	0	-
						793	1180	1	-
						791	1177	3	-
						790	1175	5	-
AC	124	25	310	250	1000	158	490	0	2.85
						155	482	1	2.85
						150	467	3	2.88
						145	451	5	2.92

AE : C×0.002%添加, WR : C×0.5%添加

NaCl比重 : 2.17

表 - 8 NaCl添加の影響を検討した配合 (スランプ一定)

供試体名	W/C (%)	W/P (%)	単位量(kg/m ³)					NaCl (%)	Ash 比重
			W	C	Ash	S	G		
NC	56	56	140	250	0	794	1181	0	-
						797	1186	1	-
						797	1186	3	-
						799	1190	5	-
						799	1190	5	-
AC	124	25	310	250	1000	158	490	0	2.84
						165	513	1	2.85
						170	528	3	2.89
						175	543	5	2.92

AE : C×0.002%添加, WR : C×0.5%添加

NaCl比重 : 2.17

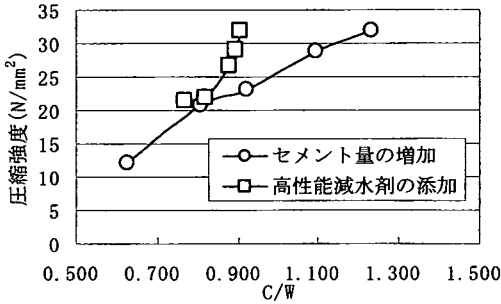


図 - 3 珪物灰混入コンクリートにおけるC/Wと圧縮強度の関係

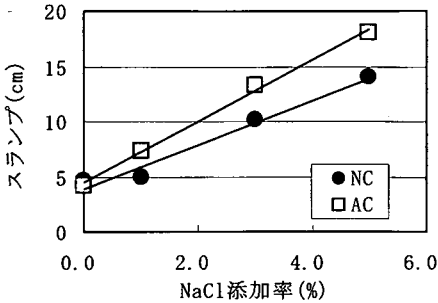


図 - 4 NaCl 添加率とスランプの関係 (W/C一定)

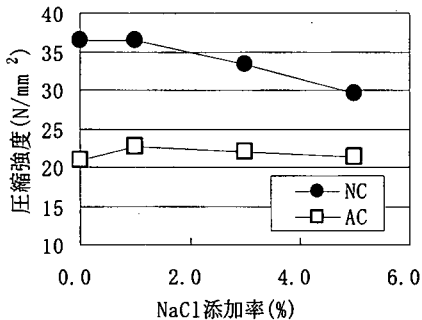


図 - 5 NaCl 添加率と圧縮強度の関係 (W/C一定)

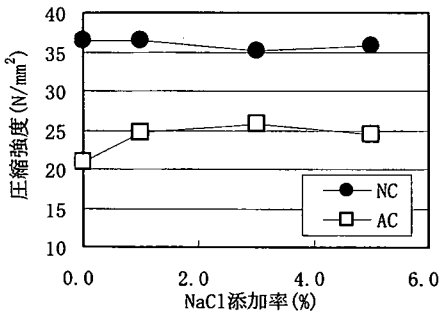


図 - 6 NaCl 添加率と圧縮強度の関係 (スランプ一定)

(3)急結抑制の検討

a) 実験要因

還元スラグは、図 - 2に示すとおり、急結反応の主原因物質として知られている、カルシウムアルミネート系の化合物(以下、CAという)を有している。

写真 - 3は、セメントを250kg/m³、還元スラグを1000kg/m³を混合したセメントペーストであるが、練り上がり15分後には、急結反応を起こしている。

既知の情報として、CAは適量の石膏が存在する場合、エトリンガイトを経て、安定な化合物であるモノサルフェートに変化するが、石膏量が不足すると、接水直後の反応が抑えられなくなり、急結反応を起こす⁶⁾。そこで、還元スラグによる急結反応の抑制を目的に、石膏を添加した場合の試験を行った。

b) 試験方法

石膏を添加した場合の、還元スラグ入りセメントペーストの急結度合いをフロー値で観察した。試験の方法は以下の通りである。

単位容積あたりのセメント及び還元スラグ量を一定とし、還元スラグ重量に対して、添加する石膏の割合を変化させ、フロー値の経時変化を測定した。尚、フロー試験はJISA5201に準じて行った。

表 - 9 に検討配合を示す。尚、表中の石膏(%)は石膏の添加率を表し、還元スラグの重量に乗じて添加した割合を示す。

また、石膏添加による強度への影響を検討するため、石膏の添加量を増加させた場合の、強度変化について検討を行った。配合を表 - 10 に示す。尚、還元スラグ単独では、養生中に膨張する可能性があるため、配合には後述する珪物灰を膨張抑制の目的で混合している。

c) 実験結果および考察

図 - 7に石膏添加率とフローの関係を示す。

図より、石膏無添加の還元スラグ試験体が、練り上がり 20 分程度で固結してしまったのに対し、0.3%、0.5%添加した場合には、それぞれ 30 分後に固結、80 分後に固結と、固結する時間が延びている。また 1.0%添加したものについては、90 分経過した後でも急結が生じなかった⁷⁾。

ここで、還元スラグは産業副産物であるため、排出される日時等により、性状に大きなバラツキが生じる可能性があり、1%の石膏添加でも十分な固結防止効果が得られない場合が考えられる。詳細なデータはとっていないが、本研究でも一度、石膏を1%添加し固結した実験例があり、安全をみて更に多くの石膏を添加する必要がある。本研究では、還元スラグに含まれる CA の量を測定していないため、CA 量から石膏添加量の算出は行っていない。この

ため、普通ポルトランドセメントの構成成分と比較することにより、大まかな石膏添加量を算出することとした。表 - 11 に普通ポルトランドセメントと還元スラグの構成成分比較を示す⁸⁾。

表中の Al_2O_3 と SO_3 についてみると、普通ポルトランドセメントは Al_2O_3 5.2%, SO_3 2.0% である。これに対し還元スラグは、 Al_2O_3 6.0%, SO_3 0.05% であり、比例計算を行うと、還元スラグは SO_3 が 2.26% 不足していることになる。この不足分は $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ に換算すれば 4.86% となり、還元スラグ重量に対して約 5% の石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) を添加すればよいことになる。但しここで算出した値は、あくまでも大まかな値であり、強度への影響が懸念されるため、石膏添加による強度への影響を調べた。図 - 8 に結果を示す。

図より、添加割合 3~6% の範囲では、石膏量による強度変化が殆ど生じていないことが確認できる。このため、これ以降の試験では、3% の石膏を添加することとした。

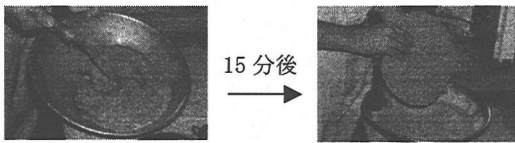


写真 - 3 還元スラグによる急結

表 - 9 フローに対する石膏添加率の影響を検討した配合

石膏 (%)	W/C (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)					石膏
			W	C	RS	LS	石膏	
無添加	170	34	425	250	1000	450	0	
0.3						447	3	
0.5						445	5	
1.0						439	10	

RS 比重：一律 3.06

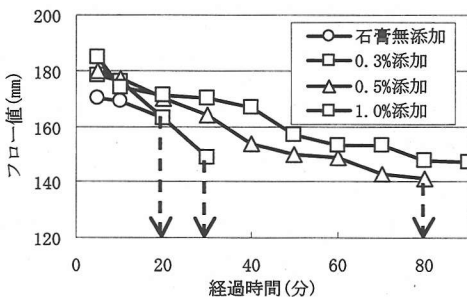


図 - 7 石膏添加率を変化させた場合の経過時間とフロー値の関係

表 - 10 強度に対する石膏添加率の影響を検討した配合

石膏 (%)	W/C (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)						石膏
			W	C	RS	Ash	S	G	
3.0	130	26	324	250	700	300	175	540	21
4.0	130	26	324				173	536	23
5.0	130	26	326				169	525	35
6.0	131	26	327				166	518	42

AE : C × 0.002% 添加, WR : C × 0.5% 添加

Ash 比重：一律 2.75, RS 比重：一律 3.41

表 - 11 普通ポルトランドセメントと還元スラグの構成成分の比較

成分	単位 (%)	
	普通ポルトランドセメント	還元スラグ
CaO	64.0	53.7
MgO	1.5	7.0
Fe ₂ O ₃	2.9	0.90
Al ₂ O ₃	5.2	6.0
SiO ₂	21.5	26.1
SO ₃	2.0	0.05

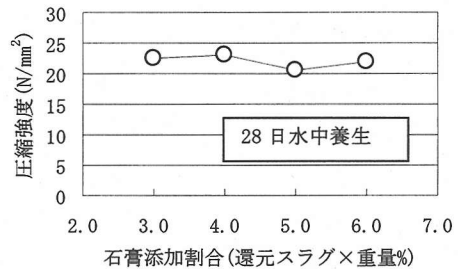


図 - 8 石膏添加率と圧縮強度の関係

(4) 膨張抑制の検討

a) 実験要因

写真 - 4 はセメントを $250kg/m^3$ 、還元スラグを $1000kg/m^3$ 混入したコンクリート供試体を、28日間水中養生した後の写真であるが、膨張反応により供試体にヒビがはいっているのが分かる。図 - 2 に示す X 線回折ではみられないが、表 - 2 の成分表から、カルシウム、マグネシウム成分が膨張の原因であると推測される。

カルシウム成分に起因する膨張反応は、還元スラグに限らず、スラグ類に共通した問題である。これは、スラグ中のカルシウム成分が水和することで、水酸化物を形成するために起こるものと考えられており、水中もしくは湿空状態でのエージングや、シリカ質材料を加えて、安定な化合物を生成させるといった方法が有効であるとされている。

既往の研究として、河内らは、電気炉スラグを水中または湿空状態において 5~6 ヶ月エージングすることで、スラグの膨張がほぼ終了されると報告している⁹⁾。本研究においても、排出されてから 3 ヶ月以上経過した還元スラグを用いた際、膨張反応が殆んど見られなかった場合があり、十分なエージングを行うことにより、還元スラグの膨張は防げるものと考えられる。しかしながら、一日あたり数十トンの単位で排出される還元スラグに対して、養生期間に数週間を要するエージングは、大規模な養生スペースを設けなければならず、適当な方法であるとはいえない。

一方のシリカ質材料を添加する方法としては、既往の文献において、製鋼スラグにフライアッシュを添加することにより、膨張の原因物質である水酸化カルシウムの生成を抑え、代わりにシリカ成分と反応することで、C-S-H系水和物を生成し、スラグの膨張が抑制されるといった報告がされている¹⁰⁾。膨張の原因がカルシウム成分であるとする、本研究においても有効な手段であると考えられるが、フライアッシュやシリカフェームといったシリカ質材料の添加は、産業副産物の処分料との兼ね合いから、製造コストをなるべく低く抑えなければならないため、多量に混入することは極力避けることとした。

こうした産業副産物のおかれている状況から、本研究ではフライアッシュやシリカフェームの代わりに、シリカ成分を含有した産業副産物である鋳物灰を、シリカ質材料として加えることで、還元スラグの安定化を図るべく検討を行った。

b) 試験方法

還元スラグ、鋳物灰の混入割合を変化させたコンクリート(以下、還元スラグ鋳物灰混入コンクリート)を作成し、強度と直径の変化率について調べた。

ここで直径の変化率とは、養生 28 日目の供試体直径を、養生 1 日目の供試体直径で除した値であり、膨張の度合いを示している。尚、本試験では、ノギスを用いて、供試体と垂直方向に計 8 回測定し、その平均を供試体の直径とした。

また混入の割合は、還元スラグ及び鋳物灰の合計混入量を 1000kg/m^3 で一定とし、両副産物を混入する重量比率で変化させた。検討配合を表 - 12 に示す。尚、本試験は、図 - 8 に示す試験結果が判明する前に行った試験であるため、石膏添加割合が 3% に定めておらず、前述のポルトランドセメントとの対比から算出した添加割合 5% で試験を行っている。

c) 実験結果および考察

図 - 9 より、混入した産業副産物中の鋳物灰の混入割合が大きくなるに従い、直径変化率が小さくな

り、それに伴って圧縮強度が増加していることが確認できる。この結果から、鋳物灰がシリカ質材料のように、還元スラグの膨張抑制に寄与していることが分かる⁷⁾。

先に述べた通り、両産業副産物の排出量は、鋳物灰 5000t/年、還元スラグ 18000t/年と、還元スラグは鋳物灰の 3 倍以上の排出量がある。膨張抑制の点から考えると、図 - 9 に示すように、鋳物灰の混入率を増やした方が良好な結果となるが、現状の排出量を考慮し、本研究では還元スラグと鋳物灰は 1:1 の割合で混入することとした。

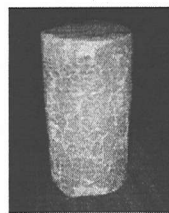


写真 - 4 還元スラグによる膨張

表 - 12 鋳物灰の混合比率の影響を検討した配合

Ash 混入比率	W/C (%)	W/P (%)	単位量(kg/m ³)							Ash 比重
			W	C	RS	Ash	S	G	石膏	
0.1	120	23	300	250	900	100	193	599	45	2.75
0.2	126	24	315		800	200	180	558	40	2.75
0.3	130	25	326		700	300	169	525	35	2.75
0.4	130	25	325		600	400	167	517	30	2.75
0.5	130	25	325		500	500	163	507	25	2.75
0.6	126	25	315		400	600	176	546	20	2.94
0.7	126	25	315		300	700	174	541	15	2.94

AE : C×0.002%添加, WR : C×0.5%添加

RS 比重 : 一律で 3.41

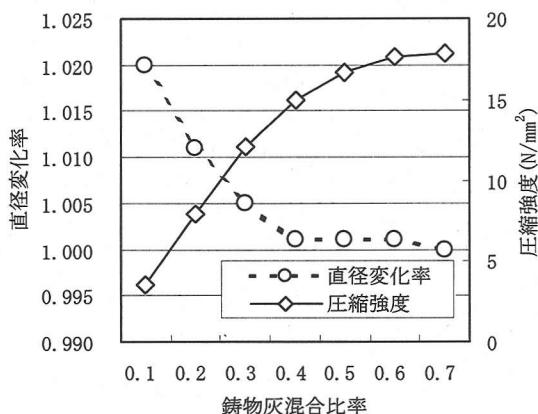


図 - 9 鋳物灰の混合比率と圧縮強度及び直径変化率の関係

(5) 海水の影響検討

a) 実験要因

還元スラグ鑄物灰混入コンクリートを適用する構造物として、対象にあげている消波ブロックは、海洋構造物であるため、海水対策が不可欠である。消波ブロックは無筋コンクリートであるため、塩害による鉄筋腐食は問題とならないが、海水によるコンクリート自体の劣化は軽視できない。

コンクリートの海水劣化としては、一般に硫酸塩による劣化と、塩化物による劣化が知られている。

硫酸塩による劣化は、セメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が、海水中の SO_4^{2-} イオンの浸透を受け、石膏になることが起因となる反応である。ここで生成された石膏は、海水に溶けやすく、セメント硬化体が多孔化する原因となり、また一部の石膏は、セメント中の C_3A と反応することでエトリンガイトを生成し、これがコンクリートの膨張を引き起こす。硫酸塩による劣化を防ぐには、コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を減少させるポゾランの混和や、 C_3A の少ない耐硫酸塩ポルトランドセメント等の使用が有効とされている⁸⁾¹¹⁾。

塩化物による劣化は、コンクリートに浸透した塩化物が、セメント中の C_3A と反応することで、フリーデル氏塩を形成し、その一部が固定化されるとともに、セメント中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が塩化物と反応し、可溶性の CaCl_2 を生成し、これが海水へ溶け出すことで、セメント硬化体の多孔化が促され、組織が脆弱化する現象である。塩化物による劣化を防ぐには、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を減少させるポゾランの混和が有効とされ、また塩化物がフリーデル氏塩として固定化されるため、硫酸塩による劣化の場合とは逆に、 C_3A の多い方が有効であるとされている⁸⁾。

ここで表 - 2 より、鑄物灰はポゾラン材料であるフライアッシュと類似した構成成分を示していることから、先述のポゾラン混和と同じ様な効果を起こすことで、耐海水性の面で有利に働く可能性がある。しかしながら、還元スラグに含まれる CA 成分は、硫酸塩による劣化ではマイナス要因、塩化物による劣化ではプラス要因になると考えられるため、海水への影響は未知である。そこでこれらの可能性を調べるため、還元スラグと鑄物灰を混入したモルタルにおいて、真水で養生した場合と海水で養生した場合の、経時的な強度変化を検討した。

b) 試験方法

試験に用いた粉体の物性は、表 - 1 に示す通り大きく異なっていることから、W/C とフレッシュ性状といった条件を、同時に揃えることができないため、粉体の容積を一定とし、W/C を 130 で一定とした場

合と、フロー値を 150 付近で一定とした場合の、2 種類の配合を作り、双方の結果から海水による劣化を検討した。

試験体は、比較用の石粉入モルタル、還元スラグ鑄物灰混入モルタル及び、 Cl^- の影響を調べるために、 NaCl を加えた還元スラグ鑄物灰混入モルタルの 3 種類を作成し、 20°C 一定とした真水と海水にて養生を行い、養生期間ごとに圧縮強度を測定した。配合及びフロー値を表 - 13, 14 に示す。尚、表中の供試体名で、M1, M4 は石粉入モルタル、M2, M5 は還元スラグ鑄物灰混入モルタル、M3, M6 は NaCl 添加した還元スラグ鑄物灰混入モルタルを表す。 $\text{NaCl}(\%)$ はセメント、還元スラグ及び鑄物灰の合計質量に乗じて添加した NaCl の割合を示す。

c) 実験結果および考察

図 - 10, 11 に W/C を一定にした場合の真水養生及び海中養生における強度比較を、図 - 12, 13 にフロー値を一定にした場合の真水養生及び海中養生における強度比較をそれぞれ示す。

図より、真水養生下では、全ての検体において 13 週目まで強度が増加する傾向を示しているのが分かる。また 4 週目以降の圧縮強度において、M1 及び M4 に比べ、M2 及び M5 の強度増加が著しいのが確認できる。M2 及び M5 の長期強度が増加した理由としては、混入した鑄物灰中のシリカ分が、フライアッシュ等のポゾラン材料のように働いたためではないかと推測する。

一方の海水養生では、M1 及び M4 の強度増加が、養生 4 週目及び 8 週目において、緩慢になっていくのに対し、M2 及び M5 は 4 週目以降も、真水で養生した場合と同様に、強度が劣化することなく、増加していくのが分かる。

また Cl^- の添加に関しては、M3 及び M6 において、 NaCl 添加の有無による強度差が見られないことから、塩化物による劣化は少ないものと考えられる。

硫酸塩による劣化は、長い期間を経なければ顕在化しないが、海水養生において M1 は 4 週目、M4 は 8 週目で、海水による劣化が表れている。これは、還元スラグと鑄物灰を混入したモルタルと、W/C やフロー値をあわせる様に、大量の水を混入したため、コンクリート内部がポーラスとなり、 SO_4^{2-} の侵入を速めたのではないかと考えられる。また、M2 及び M5 の強度が低下しなかった理由としては、鑄物灰中のシリカ分が、フライアッシュ等のポゾラン材料の様な働きをし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をある程度減少させたためでないかと考えられる。

本実験結果では、鑄物灰のポゾラン効果や CA の塩化物固定によるものと考えられる耐海水面のプラ

ス要因となる部分をあげたが、硬化後の供試体について、SEM 画像等による回折を行っていないため、詳細な反応は不明である。硫酸塩による劣化現象は、非常に長い期間を経て行われるものであるため、今後は反応メカニズムの解明とあわせ、検討を行う予定である。

表 - 13 養生条件の違いを検討した配合 (W/C 一定)

供試体名	W/C	W/P	単位量(kg/m ³)						NaCl	flow (m)	
			W	C	LS	RS	Ash	石膏			S
M1	130	27	325	230	970	0	0	0	530	0	168
M2	130	26			0	500	500	15	532	0	118
M3	130	26			0	500	500	15	547	3.0	151

Ash 比重：一律 2.55, RS 比重：一律 3.07
NaCl 比重：2.17

表 - 14 養生条件の違いを検討した配合 (フロー値一定)

供試体名	W/C	W/P	単位量(kg/m ³)						NaCl	flow (m)	
			W	C	LS	RS	Ash	石膏			S
M4	121	27	33B	230	970	0	0	0	648	0	151
M5	139	26	34B		0	500	500	15	534	0	152
M6	130	26	35B		0	500	500	15	547	3.0	150

Ash 比重：一律 2.55, RS 比重：一律 3.07
NaCl 比重：2.17

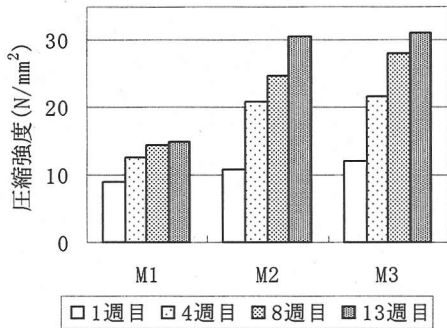


図 - 10 真水養生における強度比較(W/C一定)

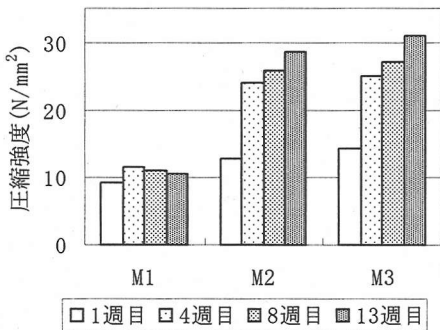


図 - 11 海水養生における強度比較(W/C一定)

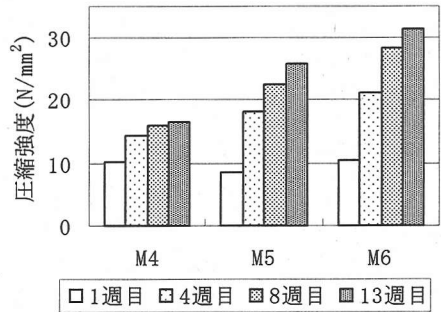


図 - 12 真水養生における強度比較(フロー値一定)

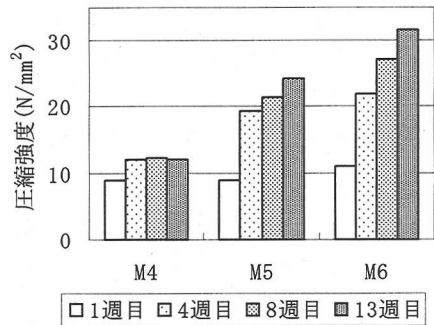


図 - 13 海水養生における強度比較(フロー値一定)

4. 微量成分の溶出に関する検討

(1) 還元スラグ及び鋳物灰の溶出試験

a) 実験要因

使用材料である産業副産物の還元スラグ、鋳物灰について、有害物質の溶出試験を行った。

b) 試験方法

有害物質の溶出試験方法には、代表的なものとして、環境庁告示第 13 号法（産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法）と環境庁告示第 46 号法（土壌の汚染にかかわる環境基準について）があげられるが、本研究では環境への影響を考慮し、より判定基準の厳しい環境庁告示第 46 号法に準拠して行った。尚、以下において、溶出試験方法について記述が無い場合は、全て環境庁告示第 46 号法に準拠して行ったものとする。

有害物質の溶出試験結果を表 - 15 に示す。尚、還元スラグ及び鋳物灰は、産業副産物であることから、排出される日時によって、性状が変化するため、表は代表的な値を示した。

c) 実験結果および考察

表より、還元スラグ及び鋳物灰からは有害物質の溶出は、環境基準値以下であることがわかる。

(2) 還元スラグ鑄物灰混入コンクリートの溶出試験

a) 実験要因

還元スラグ鑄物灰混入コンクリート供試体を作成し、有害物質の溶出試験を行った。

b) 試験方法

配合を表 - 16 に示す。表中の供試体名で、消波 NC は比較用として作成した普通コンクリートを、消波 RSA は還元スラグ鑄物灰混入コンクリートを表す。

製作した消波ブロックは、新潟県近郊の海域に設置するため、実験海域を管轄する国土交通省港湾建設局と協議の結果、試験方法は、28 日間気乾養生した供試体を、同体積の水に 1 週間浸した溶液で行うこととし¹⁰⁾、判定基準には海防法を適用した¹²⁾。尚、同様の方法を用いて、比較用として普通コンクリートについても溶出試験を行った。

c) 実験結果および考察

表 - 17 に、消波ブロックを想定した還元スラグ鑄物灰混入コンクリート及び普通コンクリートの有害物質溶出試験結果を示す。

表より、還元スラグ鑄物灰混入コンクリートからは、有害物質が検出されないか、または検出されても許容限界値以下となる結果が得られた。

(3) 六価クロム溶出抑制物質の特定

a) 実験要因

前節の溶出試験結果より、基準値以下であるが、普通コンクリートから、六価クロムの溶出が見られたのに対し、還元スラグ鑄物灰混入コンクリートからは、六価クロム溶出が見られないという結果が得られた。

表 - 15 産業副産物の溶出試験結果

産業副産物 種類	単位 (mg/l)					
	Hg	Pb	Cd	Cr ⁶⁺	As	Se
還元スラグ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
鑄物灰	ND	ND	ND	ND	ND	ND
環境基準	0.0005	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01

ND : 検出限界値以下

表 - 16 消波ブロックの配合

供試体名	W/C (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)							NaCl (%)
			W	C	RS	Ash	S	G	石膏	
消波 NC	57	57	143	250	0	0	814	1157	0	0
消波 RSA	137	27	342	250	500	500	99	316	15	3.0

AE : C×0.002%添加, WR : C×0.5%添加

Ash 比重 : 2.54, RS 比重 : 3.06, NaCl 比重 : 2.17

NaCl (%) : C+RS+Ash の重量に乗じて添加した NaCl 割合

表 - 17 還元スラグ鑄物灰混入コンクリート及び比較用普通コンクリートの溶出試験結果

	単位	消波 NC	消波 RSA	海防法 水底土砂 基準値
総水銀	cg/l	ND	ND	0.005
カドミウム	cg/l	ND	ND	0.1
鉛	cg/l	ND	ND	0.1
六価クロム	cg/l	0.05	ND	0.5
砒素	mg/l	ND	0.007	0.1
全シアン	mg/l	ND	ND	1.0
銅	mg/l	ND	ND	3.0
亜鉛	mg/l	ND	ND	5.0
フッ化物	mg/l	ND	3.6	15.0
ベリリウム	mg/l	ND	ND	2.5
全クロム	mg/l	0.06	0.04	2.0
ニッケル	mg/l	ND	ND	1.2
バナジウム	mg/l	ND	ND	1.5
セレン	mg/l	ND	0.011	0.1

ND : 検出限界値以下

六価クロムは、環境基準の中でもあげられている有害物質の一つである。これが近年、セメント及びセメント系固化材によって、地盤改良された硬化体から溶出されるケースが問題として知られるようになってきた¹³⁾。これに対し、旧建設省からは「2000年3月「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について」といった通達が出されており、地盤改良の配合設計時と施工後に、環境庁告示第 46 号法による溶出試験を行うことを義務付けている¹³⁾。

前節で示された普通コンクリートからの六価クロムが、セメントからのものであるとすると、同量のセメントを用いた、副産物混入コンクリートから六価クロム溶出が見られないのは、還元スラグ及び鑄物灰が、溶出を抑える何らかの働きをしているからではないかと考えられる。そこで、六価クロムの溶出を抑制している廃棄物を特定するために、廃棄物ごとに供試体を作成し、六価クロムの溶出試験を行った。

b) 試験方法

還元スラグ鑄物灰混入コンクリートからの六価クロム抑制を検証するため、ペーストにて供試体を作成し、溶出試験を行った。

試験に使用した検体は、還元スラグを単体で混入したセメントペースト供試体、鑄物灰を単体で混入したセメントペースト供試体、還元スラグと鑄物灰を混入したセメントペースト供試体、比較用に石灰石微粉末を混入したセメントペースト供試体の 4 種である。これらの配合では、水、セメント及び粉体の混合容積を同一のものとした。

試験体は 1 試験につき 5 検体作成し、20℃、R.H50%の条件のもと、28 日間気中養生を行った後に、2mm 以下に粉碎して、溶出試験を行った。また、使用原料である還元スラグ、鋳物灰、石灰石微粉末及びセメントについては、試験前に溶出試験を行い、六価クロム溶出の有無を確認した。

使用原料の六価クロム溶出試験結果を表 - 18 に、検討配合を表 - 19 に示す。尚、表中の供試体名で、Pe1 は石灰石微粉末混入ペースト、Pe2 は還元スラグ混入ペースト、Pe3 は鋳物灰混入ペースト、Pe4 は還元スラグ鋳物灰混入ペーストをそれぞれ表す。

C) 実験結果および考察

表 - 18 より使用した原料のうち六価クロム溶出が見られるのは、セメントだけであるのが確認できる。セメント中に六価クロムが存在することに関して、宇賀神らは、原料中に含まれる三価クロムの一部が、高温、酸化雰囲気下での焼成過程において、酸化されて六価クロムになると報告している¹⁴⁾。製造する段階で焼成過程を経由するセメントにとって、六価クロムの生成は必然ともいえる現象である。

六価クロムの溶出試験結果を図 - 14~17 に示す。図より、還元スラグの混入されていない供試体から、環境基準値以下であるが、六価クロムの溶出がみられたのに対し、還元スラグ単体混入の供試体、及び還元スラグと鋳物灰が混入された供試体は、六価クロムの溶出が見られないことが分かる。このことから、六価クロムを抑制している産業副産物は、還元スラグであることが確認できる⁷⁾。

(4) 還元スラグの溶出抑制効果

a) 実験要因

本研究は産業副産物である還元スラグ、鋳物灰を、コンクリート材料として、如何に多量に混入できるのかを目的に行っているが、六価クロムの溶出に着目した場合、セメントに対して、還元スラグをどの程度を加えれば、六価クロムを抑えることができるのか確認する必要がある。そこで、セメントに対する、還元スラグの混入量を変化させた場合の、六価クロム抑制効果を検証した。

表 - 18 使用原料の六価クロム溶出試験結果

原料名	六価クロム溶出量(μg/l)
普通ポルトランドセメント	0.52
還元スラグ	ND
鋳物灰	ND
石灰石微粉末	ND

ND: 検出限界値以下

表 - 19 溶出抑制副産物を検討した配合

供試体名	W/C (%)	W/P (%)	単位(kg/m ³)				
			W	C	LS	RS	Ash
Pe1	130	27	423	325	1257	0	0
Pe2	130	24			0	1437	0
Pe3	130	28			0	0	1200
Pe4	130	26			0	664	664

Ash 比重：一律 2.53, RS 比重：一律 3.03

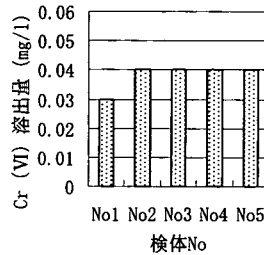


図-14 Pe1 Cr(VI) 溶出結果

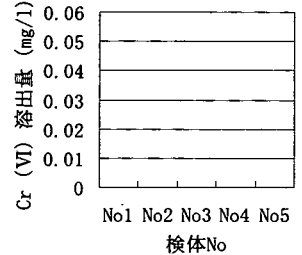


図-15 Pe2 Cr(VI) 溶出結果

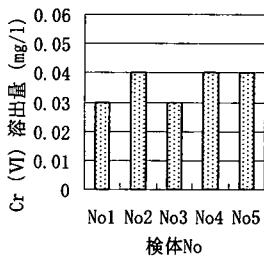


図-16 Pe3 Cr(VI) 溶出結果

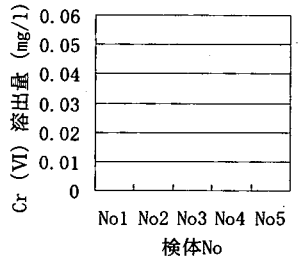


図-17 Pe4 Cr(VI) 溶出結果

b) 試験方法

還元スラグの六価クロム抑制効果を検証するため、ペーストにて供試体を作成し、溶出試験を行った。供試体は、セメント容積 1 に対して、還元スラグを 1 混合した供試体、及びセメント容積 1 に対して、還元スラグを 0.5 混合した供試体を作成した。また同配合にて、還元スラグを石灰石微粉末にて置換した供試体を比較用として作成し、同じ方法で溶出試験を行った。配合を表 - 20 に示す。尚、表中の供試体名で、Pe5 はセメント：石灰石微粉末=1：1、Pe6 はセメント：還元スラグ=1：1、Pe7 はセメント：石灰石微粉末=1：0.5、Pe8 はセメント：還元スラグ=1：0.5 をそれぞれ表す。

C) 実験結果および考察

還元スラグの六価クロム抑制効果を検証するため、溶出試験を行った。結果を図 - 18~21 に示す。

図より、石灰石微粉末を混入した供試体において、環境基準値以下ではあるが、六価クロムが検出された。ここで、セメントの添加量から考えれば、Pe5

より Pe7 の方が、Cr(VI)溶出量が多いはずであるが、結果として同量の Cr(VI)濃度を示したのに関しては不明である。

石灰石微粉末を混入した供試体から、六価クロムが溶出したのに対し、還元スラグを混入した供試体からは、六価クロムの溶出が見られない。更に、セメントに対して、半分の容積の還元スラグを混入した場合でも、六価クロムの溶出は認められない。このことから、本研究のように、還元スラグを多量に混入したコンクリートについては、六価クロム溶出の危険は極めて少ないと考えられる。

六価クロムは、アルカリ金属以外の鉛や水銀といった重金属と反応し、難溶性の化合物を生成する性質を持っている¹⁵⁾。このため、産業副産物中にこれらの重金属が存在すれば、六価クロムを難溶性化合物として固定することが出来ると考えられるが、これまでの溶出試験結果から示されるように、還元スラグにはその様な重金属の存在が確認されていないため、本件では難溶性化合物の生成は考えにくい。

六価クロムは CrO_4^{2-} (クロム酸) や $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (重クロム酸) のような、酸素酸の形でのみ存在している。これらは pH の高低により存在比が変化し、前者は pH がアルカリ側にある場合に多く、後者は pH が酸性側にある場合に多く存在する。六価クロムは、強酸化性で非常に強い酸化力を持つものとして知られているが、これは pH が酸性側の重クロム酸の状態にあるときであり、アルカリ性ではその酸化力が失われてしまう¹⁶⁾。つまり、pH の高いコンクリートの様な硬化体の中では、六価クロムは、酸化力のないクロム酸の形で存在していることになるため、例えば還元剤が存在していたとしても、三価クロム等に還元されることは極めて少ないことになる。すなわち、pH の高いコンクリートの様な条件下において、六価クロムが酸化剤、還元スラグが還元剤として反応し、六価クロムから三価クロム等へ還元された可能性は低いと考えられる。

(5)還元スラグ単体での溶出抑制効果

a) 実験要因

既往の研究として高橋らは、コンクリートからの六価クロム溶出に関して、セメントの六価クロム固定能力について触れ、大半の六価クロムは、セメント水和物に固定されてしまい、ほとんど溶出されないと報告している¹⁷⁾。

ここで本研究がこれまで行ってきた六価クロムの試験をみると、いずれも還元スラグとセメントの硬化体による試験であるため、高橋らの報告のように、硬化することで、セメント水和物中に六価クロムが

表 - 20 還元スラグ添加量とクロム抑制の検討配合

供試体名	W/C (%)	W/P (%)	単位量(kg/t)			
			W	C	RS	LS
Pe5	45	24	415	922	0	775
Pe6	45	23			887	0
Pe7	45	32	486	1080	0	454
Pe8	45	30			519	0

RS 比重：一律 3.03

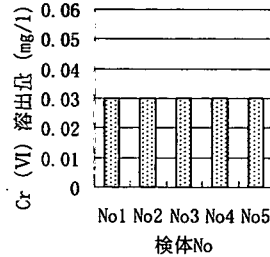


図-18 Pe5 Cr(VI)溶出結果

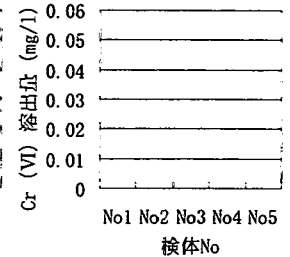


図-19 Pe6 Cr(VI)溶出結果

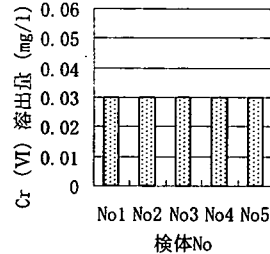


図-20 Pe7 Cr(VI)溶出結果

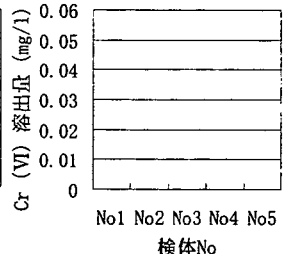


図-21 Pe8 Cr(VI)溶出結果

固定され、溶出されにくくなった可能性がある。そこで還元スラグ単体での六価クロム抑制能力を確かめるため、六価クロム溶液に還元スラグを添加し、クロム酸濃度の経時変化を観察した。

b) 試験方法

クロム酸の溶液に還元スラグを添加し、クロム酸濃度の経時変化を観察した。試験方法を以下に記す。純水 1000ml にクロム酸試薬であるクロム酸カリウムを溶かして、クロム酸濃度を 10mg/l とし、これに還元スラグを 100g 添加して、10 分間攪拌したのち、攪拌直後、1 時間放置後、24 時間放置後に溶液を採取し、それぞれにおいて、水溶性全クロム、水溶性六価クロムの濃度及び pH を測定した。尚、攪拌後の放置は 20°C 恒温室にて行った。

c) 実験結果および考察

クロム溶液に還元スラグを添加し、クロム酸濃度の経時変化を観察した。結果を図 - 22 に示す。

還元スラグを添加する前の溶液は、全クロム、六価クロムとも 10mg/l 程度であったのに対し、還元

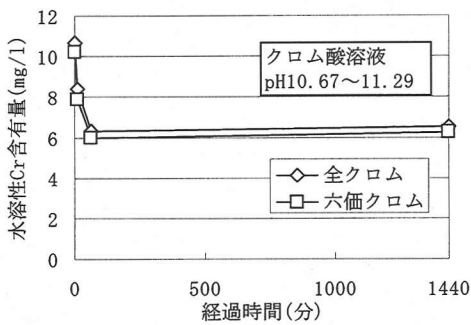


図 - 22 還元スラグ添加によるクロム酸の濃度変化

スラグ添加直後から、クロム濃度が下がり始め、放置後 1 時間で、ほぼ反応が終了した平衡状態に達している。このことから、還元スラグは、単体でも六価クロムを抑制していることが認められる⁷⁾。また、前節でも述べたように、還元剤が添加された状態で、六価クロムは pH が高い場合においてのみ存在するため、図 - 22 で示される全クロムは、ほとんどが六価クロムであると考えられる。すなわち、還元スラグは六価クロムを還元させることで抑制しているのではなく、六価クロムの状態のまま抑制していると考えられる。

5. 消波ブロックの製作

(1) 消波ブロックの製作

a) 実験要因

これまでの結果をもとに、還元スラグ鑄物灰混入コンクリートを用いた消波ブロックを製作した。

消波ブロックの製作に際しては、まず実験室にて供試体を作成し、事前に諸物性の確認を行った後、プラントにて消波ブロックの製作を行った。尚、実験海域管轄の国土交通省第一港湾局と協議の結果、仕様書¹⁸⁾に記載されているセメントのうち、普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートの消波ブロックを、比較用として同時に製作した。

b) 試験方法

表 - 16 に示す消波ブロックの選定配合を用いて試験を行った。

実験室にて行った試験は、フレッシュ性を調べた後、円柱供試体(φ10×20)を取り、気中(20℃, R.H50%)、水中(20℃)の条件下で、28日間養生を行った後に、強度の測定を行った。

消波ブロックの製作は、同一配合を用い、プラントにて行った。ミキサーは傾胴型の重力式バッチミキサーを使用し、一回の練混ぜ量を 1m³ とした。ま

たブロック形状は、一般的なテトラポット型とし、2t 型を各 2 体ずつ製作した。出来上がった消波ブロックは、28 日間屋外ヤードにて養生させた後に、日本海近郊の海域に設置し、約 1 年半に渡り、継続して破損、劣化等の調査を行った。尚、養生を行った屋外ヤードは、特に温度管理を行っていなかったが、養生期間中の温度は 21~28℃の範囲にあり、養生期間中の海水温度は、6.4~30℃であった。消波ブロック製作状況を写真 - 5, 6 に示す。

海中での経時的な強度変化を調査するため、消波ブロック製作時に円柱供試体(φ10×20)を作成した。供試体は消波ブロックと同じ屋外ヤードで養生した後、同海域へ設置した。また消波ブロック製造時の強度を見るため、同じ円柱供試体を屋外ヤードと水中(20℃)において28日間養生を行い、強度を測定した。

C) 実験結果および考察

消波ブロック選定配合を用い、実験室にて行った試験結果を表 - 21 に示す。

表より、還元スラグ鑄物灰混入コンクリートにおいて、目標の 22N/mm² 以上の強度が確認できる。

この結果を踏まえ、同配合でプラント練りを行い、消波ブロックを作成した。結果を表 - 22 に示す。

養生条件が同じである水中養生において表 - 21 と表 - 22 を比較すると、同一の配合であるにも関わらず、消波ブロック製作時の試験体の圧縮強度が 7N/mm² 程度低くなっている。また同様にスランプ値を比較すると、室内試験が 5cm であったのに対し、消波ブロック製造時のスランプは、10cm と非常に大きくなっている。これに対して、普通コンクリートは、圧縮強度及びスランプとも、概ね室内試験と同程度の値を示している。



写真 - 5 消波ブロック養生状況

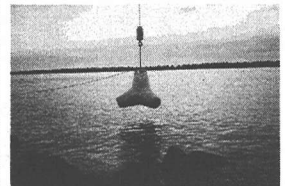


写真 - 6 消波ブロック海中設置

表 - 21 消波ブロック用配合による室内試験結果

供試体名	スランプ (cm)	空気量 (%)	養生条件	圧縮強度 (N/mm ²)	引張強度 (N/mm ²)
消波 NC (室内練り)	6.0	3.4	気中養生	27.5	2.30
			水中養生	29.9	2.41
消波 RSA (室内練り)	5.0	2.5	気中養生	24.6	1.83
			水中養生	25.8	1.84

気中養生：恒温室 20℃ RH50, 水中養生：水槽 20℃

還元スラグ鋳物灰混入コンクリートの物性値が低下した原因として、当日機械のトラブルにより、水が多少余計に混入してしまったこともあるが、もっとも大きな要因は、ミキサーによる練混ぜ性能の違いが考えられる。

練混ぜ水の過剰添加については、JISA116による単位容積質量試験を行っていないため、量的な評価が出来ず、詳細は不明である。

ミキサーについて、今回室内試験において使用したミキサーが強制練りであったのに対し、プラントにて使用したものは重力式のミキサーであった。高粘性を有する高流動コンクリートの場合、粉体粒子を均一に分散させるため、一般的には重力式ではなく強制練りミキサーがよいとされている⁸⁾。本研究の還元スラグ鋳物灰混入コンクリートも、その性格上、ペースト分が多く、粘性の高いコンクリートとなるため、重力式では粉体の分散が不均一となり、結果として、スランプの上昇及び圧縮強度の低下といった現象が起きたものと考えられる。このため、還元スラグ鋳物灰混入コンクリートを練混ぜる際は、強制練りミキサーを使用するなど、今後の技術課題として検討が必要である。

(2) 実海域での暴露試験

a) 実験要因

海中に設置した消波ブロックに関して、劣化具合、強度の変化及び有害物質溶出の調査を行った。

b) 試験方法

消波ブロック製作時に同コンクリートにて作成し、海中へ設置した供試体を、20週後及び47週後に海中から回収して、圧縮強度を調べた。

消波ブロックに関しては、約1年7ヵ月後に海中より引き上げ、形状を調べるとともに、ブロック表面より深さ5cmの箇所から10×20のコア供試体を採取し、圧縮強度試験及び有害物質の溶出試験を行った。

c) 実験結果および考察

海中へ設置した円柱供試体の、圧縮強度の経時変化を図-23に示す。尚、図中の4週目の強度は表-22に示した20℃水中養生の値であり、海中での養生は4週目以降となる。

図より、還元スラグ鋳物灰混入コンクリートと比較用の普通コンクリートにおいて、海中設置前まで8N/mm²以上あった強度差が、20週目には1N/mm²近くまで縮まり、47週目には、比較用の普通コンクリートを超えているのが分かる。これは図-10~13に示した結果とほぼ同様の結果を示している。また比較用のコンクリートについては、図-10~13に示され

表-22 消波ブロックのプラント練り結果

供試体名	スランプ (cm)	空気量 (%)	養生条件	圧縮強度 (N/cm ²)
消波NC (プラント練り)	5.0	5.6	気中養生	20.7
			水中養生	26.6
消波RSA (プラント練り)	10.0	1.8	気中養生	16.3
			水中養生	18.3

気中養生：屋外 21~28℃ 水中養生：水槽 20℃
供試体はプラント練り時に採取した円柱供試体

た様な顕著な劣化は見られなかった。

海水による劣化現象は5年、10年という長い期間を経なければ顕在化することは少ない。長期海水浸漬によるコンクリートの強度変化については、材齢3~5年までは水和反応の進展に伴って強度は徐々に増大し、それ以降は海水の影響が大きくなって強度が低下するという報告¹⁹⁾もあり、コンクリートの海水劣化は、更に長い期間の調査を行う必要がある。

還元スラグ鋳物灰混入消波ブロックの経時状況について、海中設置から、1年7ヶ月後に引き上げ、目視にて形状等の変化を調べ、次いでコア供試体を採取し、圧縮強度を調べた。消波ブロック引き上げ後の状況を写真-7、8に、コア供試体の圧縮強度結果を表-23に示す。

引き上げられた還元スラグ鋳物混入消波ブロックは、大きな破損やひび割れもなく、比較用の消波ブロックと見比べても遜色は見られない。ここで消波ブロックから採取したコア供試体の強度について見てみると、表-23に示すように、還元スラグ鋳物灰混入消波ブロックと比較用消波ブロックの強度に、10N/mm²近くの差が見られる。これは図-23に示した圧縮強度試験結果とは異なるものである。

使用したコンクリートや、養生条件等は全て同じであり、また通常のコンクリートにおいては、強度の差が見られないことから、両者の差は、消波ブロック及び円柱供試体それぞれの型枠への締固めに差があった可能性がある。締固め具合は、JISA116に従って求めた単位容積重量により評価するが、本研究では行っていないため、代わりにプラント練り時に採取した円柱供試体と、消波ブロックより採取したコア供試体の重量を、それぞれの供試体体積で除し、硬化後の密度として算出して比較を行った。表-24に両者の比較を示す。

表より、円柱供試体とコア供試体において、密度に殆ど差がないため、この結果からは、締固め具合に差があったとはいえない。しかしながら、還元スラグ鋳物灰混入コンクリートが、ペースト分の多いコンクリートであることを考慮すれば、普通コンクリートとは別の方法で、締固めを行うことが適当で

あったと考えられる。本試験の消波ブロックへの締固めには、一般的に用いられている棒形内部振動機を使用した。これは普通コンクリートに対しては有効な方法であり、ペースト分の多いコンクリートには、適当な方法であったとはいえないものである。

ペースト分の多いコンクリートを用いた研究の一例として、福留らによる石炭灰を多量に使用したコンクリートの研究がある。この中で福留らは、振動による締固めについて触れ、最適含水比に近い水粉体比で振動を加えることで、粉体形状から流体へ変化し、締固めが可能になることを述べている²⁰⁾。またこれとは別に、石炭灰を消波ブロックとして使用する際の製造技術として、型枠振動機を使用することで、締固め効率を向上させた事例が報告されている²¹⁾。本研究では、締固め効率に関する検討は特に行っていないが、この様な既往の研究報告を参考に、改善すべき技術課題の一つとして、今後検討を行っていく予定である。

海中設置時に波より受ける外力について、力の大部分はブロックの側面部を中心に、多方向から掛けられ、その力の大きさはブロックを反転させるほどの非常に大きなものである。φ10×20の円柱供試体と消波ブロックを比較した場合、波を受ける面積や、反転時に掛かる自重等を考慮すれば、寸法の大きな後者の方に、より大きな負荷が掛けられた可能性は十分考えられる。このため表-23と図-23にみられる、消波ブロックコア供試体と円柱供試体の強度差の違いは、波から受けた負荷にも関係する可能性がある。

ブロック側面部に掛かる付加に対する抵抗性は、圧縮強度よりも引張強度に依存すると考えられる。ここで、表-21より引張強度を比較すると、還元スラグ鋳物灰混入コンクリートの引張強度は、普通コンクリートのそれと比べて、必ずしも高いものでないことが分かる。本研究は産業副産物物性のバラツキを考慮し、セメント量を極力少なく、副産物量を極力多く用いた配合にて、試験を行っているため、目標とする強度は、許容できる最小の値に留めている。海中暴露試験結果より、還元スラグ鋳物灰混入消波ブロックは、外見上の遜色は見られなかったが、長期に渡り海中へ設置されることを考えれば、セメント量の増加または副産物混入量の減少等も考慮に入れ、強度増加を行う必要がある。先述の締固め方法や、前節の強制練り攪拌と同様に、改善すべき技術課題の一つとして、今後検討を行っていく予定である。

消波ブロックからの有害物質の溶出について、先にも述べた通り、海中設置を行う前に実施し、国土

交通省港湾局の定めた基準値を満足しているため、消波ブロックとして支障がないことは、既に確認済みである。但し長期に渡り海中に設置した場合、波等の外力により、コンクリート表面が磨耗し、海水に溶け出す可能性も考えられるため、消波ブロックより採取したコンクリートコア供試体を粉碎し、溶出試験を行った。結果を表-25に示す。

表より比較用消波ブロックコア供試体からは、鉛とセレンが、還元スラグ鋳物灰混入消波ブロックコア供試体からは、セレンが溶出されているが、いずれも基準値以下を示している。このため仮に磨耗等により海水に混入されたとしても、環境への影響は少ないと考えられる。

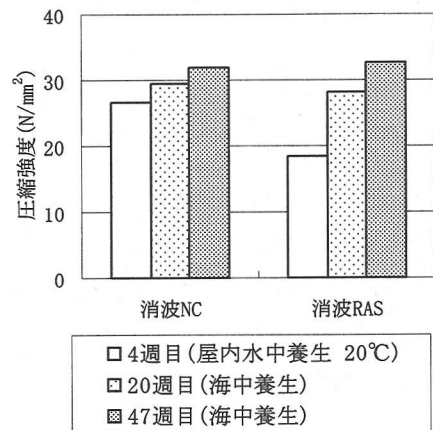


図-23 海中設置した還元スラグ鋳物灰混入コンクリート円柱供試体の圧縮強度の経時変化



写真-7 比較用消波ブロック



写真-8 還元スラグ鋳物灰混入消波ブロック

表-23 消波ブロックコア供試体の圧縮強度

供試体名	単位(N/mm ²)	
	4週目 (円柱供試体)	1年7ヶ月後 (コア供試体)
消波 NC	26.6	31.6
消波 RSA	18.3	22.1

4週目：屋内水中養生20℃

1年7ヶ月後：海中養生

表 - 24 硬化後の円柱供試体とコア供試体の密度

供試体名	密度 (g/cm ³)
消波 RSA 円柱供試体	2.15
消波 RSA コア供試体	2.09

表 - 25 消波ブロックコア供試体の有害物質溶出試験結果

供試体名	単位 (mg/l)					
	Hg	Pb	Cd	Cr ⁶⁺	As	Se
消波 NC	ND	0.007	ND	ND	ND	0.002
消波 RSA	ND	ND	ND	ND	ND	0.008
環境基準	0.0005	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01

ND：検出限界値以下

6. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると以下のようになる。

1. 鋳物灰を多量に混入したコンクリートは、練混ぜ時に、多量の水を必要とするが、適量のNaClを添加することにより、スランプを保持したまま単位水量を減少させ、強度を増加させることができる。
2. 還元スラグを多量に混入したコンクリートは、急結反応を起こすが、適量の石膏添加により、急結反応を抑制することができる。
3. 還元スラグを多量に混入したコンクリートは、養生の段階で膨張反応を起こすが、適量の鋳物灰を混入することにより、膨張を抑えることができる。
4. 還元スラグと鋳物灰を多量に混入したモルタルに関して、真水養生と海水養生では強度に大きな差は見られない。またNaClの添加有無においても、大きな強度差は見られない。
5. セメント容積に対し、半分程度の還元スラグを混入すれば、六価クロムの溶出を抑制することができる。このため本研究のように、還元スラグを多量に混入したコンクリートについては、六価クロム溶出の危険は極めて少ない。
6. 還元スラグは単体であっても、六価クロムを抑制する。またこの際、六価クロムは三価クロム等に還元されるのではなく、六価クロムの形のままで抑制されていると推測される。
7. 還元スラグと鋳物灰を多量に混入したコンクリートに関して、練混ぜ方法や、強度増加及び締固めの方法に改善の余地はあるが、これを用いて製作した消波ブロックは、1年7ヶ月の間、海中に設置しても形状等に変化が見られず、強度も概ね満足しており、また、有害物質の溶出に関して、基準値以下を示していることから、消波ブロックとして利用できる可能性は大きいと考えられる。

謝辞：本研究は、長岡技術科学大学コンクリート研究室と、中越興業グループの共同研究の一環として行ったものであります。研究に行った消波ブロックの海中曝露試験では、国土交通省第一港湾局より実験海域を提供して頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。また、本研究に関して終始ご指導頂きました長岡技術科学大学 下村匠助教授、日比野誠助手、また実験に協力して頂いた大学の在校生及び卒業生の皆様に、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 野尻拓男, 小柳洽, 野崎真司, 徳田信一郎: 下水汚泥焼却灰のコンクリートへの有効利用, コンクリート年次論文集, Vol22, No.2, pp.43 - 48, 2000.
- 2) 小椋紀彦, 訓覇観, 高木宣章, 児島孝之: 廃ガラス粉末を用いたコンクリートの乾燥収縮と耐凍害性に関する研究, 土木学会第 56 回年次学術講演会講演概要集, V - 189, pp.378 - 379, 2000.
- 3) 第一港湾局: 第一港湾局コンクリート品質基準, 1988.
- 4) 長滝重義: フライアッシュを用いた新硬化体の海洋構造物への適用性, コンクリート工学年次論文報告集, 9 - 1, pp.211 - 216, 1987.
- 5) 桜井邦昭, 丸山久一, 下村匠, 森末晴男, 木村仁: 鋳物灰を多量に混入したコンクリートの圧縮強度特性, 土木学会年次講演会講演概要集, V - 12, pp.24 - 25, 1999.
- 6) 大門正機: セメントの科学, 内田老鶴圃, 1995.
- 7) 木村仁, 丸山久一, 森末晴男: 粉体状産業副産物を用いたコンクリートの特性, コンクリート工学年次論文集, Vol24, No1, pp.1371 - 1376, 2002.
- 8) 日本コンクリート工学協会: コンクリート便覧, 第二版, 技報堂出版, 1996.
- 9) 河内睦雄: 電気炉スラグコンクリートの自然崩壊, セメント技術年報No33, pp.184 - 188, 1979.
- 10) 運輸省第二港湾建設局横浜調査事務所: FS コンクリート利用手引書, 沿岸環境開発資源利用センター, 1999.
- 11) 河野清, 田澤栄一, 門司唄: 新しいコンクリート工学, 朝倉書店, 2000.
- 12) 環境庁環境法令研究会: 環境六法, 中央法規出版, 1994.
- 13) セメント及びセメント系固着材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について, 建設省, 2000.3.
- 14) 宇賀神 尊信: セメントに含まれる微量成分の環境への影響, コンクリート工学, Vol.39, No4, pp.14 - 19, 2000.

- 15) 産業環境管理協会：公害防止の技術と法規 水質編，丸善，1999.
- 16) 今井雄一：工業全書金属表面 メッキ排水処理技術，1974.
- 17) 高橋茂：セメントに含まれる微量成分の環境への影響，セメント・コンクリート，No640，pp. 20 - 29，2000.
- 18) 運輸省港湾局：港湾工事共通仕様書，(財)港湾建設技術サービスセンター，1995.
- 19) 岡田清：コンクリートの耐久性，朝倉書店，1989.
- 20) 福留和人，坂本守，鈴木達雄，長滝重義：石炭灰を多量に用いた新しい硬化体製造方法，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 19，No. 1，pp. 223 - 228，1997.
- 21) 土木学会・中国支部 Newsletter，Vol. 18，2000.

(2002. 8. 6受付)

THE APPLICATION OF POWDERED INDUSTRIAL BY-PRODUCTS TO CONCRETE ARMOUR UNITS

Hitoshi KIMURA , Kyuichi MARUYAMA and Haruo MORISUE

This paper deals with how to use a large amount of powdered industrial by-products, such as ashes from the iron casting process and reducing slag from the electric furnace, for concrete. The key in this study lies in how to reduce water content in concrete for getting proper mixing capability. The second point is how to control flash setting and expansion of concrete caused by reducing slag. The addition of proper amount of sodium chloride and gypsum in concrete can solve the problems and the application of the concrete to armour unit was done successfully in the field of sea. In addition, it is confirmed that the reducing slag can prevent hexavalent chromium dissolving out from concrete.