

# 論文 炭素固定性を有する海洋生物殻を混入したモルタルの基礎力学特性

小室 清人\*1・田村 雅紀\*2

**要旨:** 短期間で海水中の二酸化炭素を吸収することが可能である海洋生物殻の中でも、廃棄物として大量に発生しているほたて貝殻に着目して、ほたて貝の採取・処理の実態調査、ほたて貝殻を再資源化して得られるほたて貝砕砂を細骨材として用いた場合の、モルタルの力学特性を調査した。強度試験の結果、圧縮強度については、通常の骨材と比べて同等の調合だと低くなる傾向が見られたが、引張や曲げ塑性域における変形抵抗性に改善することがわかった。また、熱分析の結果から、ほたて貝殻は通常の脱炭酸温度域では、二酸化炭素が脱離しにくく、熱的抵抗性に優れる可能性が示された。

**キーワード:** 炭素固定性, 海洋生物殻, ほたて貝, モルタル, 力学特性

## 1. はじめに

現代社会では、二酸化炭素排出による地球温暖化問題が顕在化している。それに対応する環境保全対策としては、カーボンリダクション(削減)に留まらずカーボンニュートラル、カーボンフリー、カーボンオフセットという形で、技術とシステムの多面的な適応が求められている<sup>1)</sup>。そこで、本研究では海水中の二酸化炭素を短期間で吸収して生成される、炭素固定性を有する海洋生物殻の中でも、食材としての生産量が多いほたて貝殻に着目した。ほたて貝殻が炭素固定性を有することにより、大気中または海水中の二酸化炭素を固定蓄積することが可能であり、二酸化炭素の削減に貢献できる可能性があると言える。

現在、廃棄された貝殻の利用方法としてチョーク、融雪剤、路盤材などがあり、建設分野では、廃棄物の再利用方法として、ほたて貝殻を混入したコンクリートの基礎的性質、耐久性、強度特性などが研究されてきた。しかしながら、これらは資源環境の改善を主眼にした再利用方法の検討であり<sup>2),3),4)</sup>、炭素固定性を有する材料として新しい位置付けを築く目的は含まれていない。

また、ほたて貝は日本の主要な水産物で、今後も安定して食生活を支える要素となり、それに伴い、ほたて貝殻も安定して発生することが予想されることから、今後もその利用価値を高めた有効活用の研究は必要である。

そこで本研究では、炭酸カルシウムの鉱物形成作用を

有する有機無機融合体と位置づけられる、ほたて貝殻が炭素固定性を有する点に着目し、二酸化炭素を建築物として長期間固定蓄積することが可能となる、コンクリートを想定したモルタルの力学特性の把握と、蛍光 X 線、熱分析による化学的性質の把握を行った。

## 2. 研究概要

### 2.1 ほたて貝殻利用の実態調査

表-1 に実態調査の概要を示す。また、海洋生物殻の有効利用に関わる各種統計資料<sup>5),6),7)</sup>を基に、作製したほたて貝殻の現状に関わる情報を図-1~4 に示す。本研究は、平成 22 年 11 月 16 日から 17 日にかけて、ほたて貝養殖の発祥地であり、養殖生産量が全国 1 位である北海道虻田郡豊浦町に赴き、実態調査およびヒアリング調査を

表-1 実態調査の概要

項目	内容
調査日時	平成 22 年 11 月 16~17 日
調査場所	北海道虻田郡豊浦町
調査目的	日本で成育するほたて貝を対象に、成育環境、生産状況、貝殻発生量、貝殻の再利用現場を調査対象に実態・ヒアリング調査を実施
結果分析	ほたて貝殻骨材製造工程 ほたて貝の水揚げ→身と貝殻の分別→洗浄→屋外存置→粗破砕(ローラーミル破砕機)→異物取り→焼成処理(350℃)→細粉砕(ハンマーミル)→分級 (写真-1 参照)

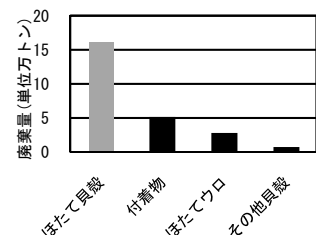
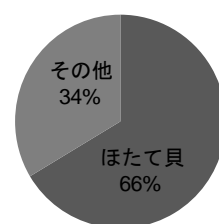
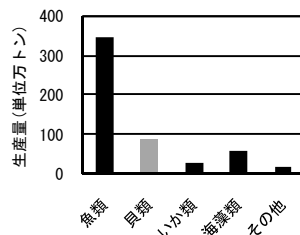
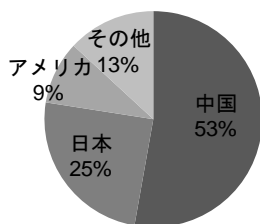


図-1 世界のほたて貝生産量 図-2 日本の水産系生産量 図-3 貝類の内訳 図-4 水産系廃棄量(北海道)

\*1 工学院大学 工学研究科建築学専攻 (正会員)

\*2 工学院大学 建築学部建築学科准教授 工博 (正会員)



a) ほたて貝採取現場



b) 貝殻存置状況



c) 骨材焼成処理



d) 骨材破砕機



e) 屋外タイル利用



f) 路盤材表面利用

写真-1 ほたて貝殻骨材製造工程および再利用現場

行った。調査対象は、日本で成育するほたて貝を対象に、成育環境、生産状況、貝殻発生量、貝殻の再利用現場を調査対象に実態・ヒアリング調査を実施した。日本のほたて貝の生産量は、世界的に見ても非常に多く、その量は全世界の 1/4 を占める。また、日本の貝生産量は水産系生産量の中で 2 番目に多く、全体の 1/4 を超えており、その内訳は、ほたて貝が大半を占めていることが確認された。図-4 から、ほたて貝殻は水産系廃棄量の中で最も多く発生しており、その量は年間で 15 万トン以上に及ぶ。現在のほたて貝殻の再資源化方法として、ほたて貝殻を 1 次破砕、異物取り、焼成、2 次破砕、分級し、骨材として再利用するものがある。本研究ではその骨材を細骨材として使用した。

## 2.2 使用材料と計画調査

表-2 に使用材料を、表-3 に実験の要因と水準を、表-4 にモルタルの調査表を、図-5 に細骨材の粒度分布を、写真-2 にほたて貝砕砂を示す。本研究では、ほたて貝砕砂の細骨材としての性能を明瞭にするため、また、試験結果が粗骨材の影響を受けないようにするため、粗骨材を除いたモルタル部分で評価することとした。使用細骨材は、ほたて貝砕砂と比較用として同等成分を有する石灰石砕砂を用いた。細骨材量は、骨材の特性を明確にするため、モルタル部分の細骨材量の影響が確認できる調査とし、コンクリートの単位粗骨材かさ容積を基

表-2 使用材料

材料	記号	種類	内容
セメント	C	普通ポルトランドセメント	密度 3.15 g/cm <sup>3</sup>
細骨材	H	ほたて貝砕砂	表乾密度 2.70g/cm <sup>3</sup> 吸水率 1.8% 実積率 50.9%
	B	石灰石砕砂(秩父産)	表乾密度 2.71g/cm <sup>3</sup> 吸水率 0.33% 実積率 67.6%

備考)ポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤を使用

表-3 実験の要因と水準

実験の要因	水準
骨材種	ほたて貝砕砂(H シリーズ), 石灰石砕砂(B シリーズ)
細骨材量	標準(0), 増大(1)
水セメント比(%)	40(高強度), 60(普通強度)

表-4 モルタルの調査表

細骨材量	W/C (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			想定空気量 (%)
		W	C	S	
X0(標準) Bv=0.76	60	450	750	793	1.9
X1(増大) Bv=0.60		380	632	1094	1.6
X0(標準) Bv=0.76	40	342	856	817	8.4
X1(増大) Bv=0.60		289	722	1114	7.1

備考)Bv: コンクリートを想定した粗骨材かさ容積

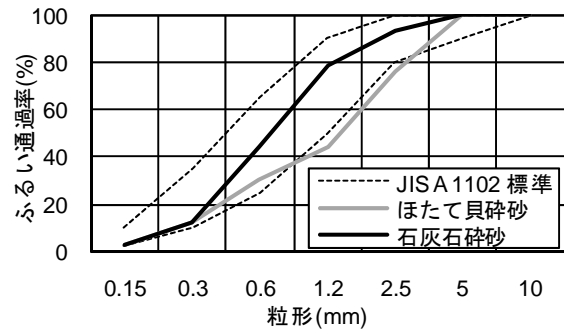
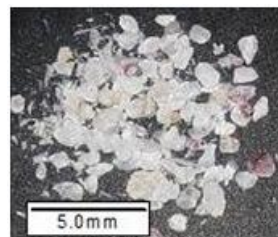
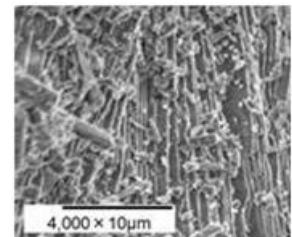


図-5 細骨材の粒度分布



a) ほたて貝砕砂外観



b) ほたて貝 SEM 画像

写真-2 ほたて貝砕砂

表-5 試験項目と方法

試験項目		方法および内容
フレッシュ性状	フロー試験	JIS R 5201：セメントの物理試験方法のフロー試験によりフロー試験を行い、フロー値を測定
	単位容積質量	JIS A 1116：フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法(質量方法)を参照して、モルタル供試体の単位容積質量を算出
	空気量	JIS A 1116：フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法(質量方法)を参照して、モルタル中の空気量を算出
力学特性	圧縮試験	JIS A 1108：コンクリートの圧縮試験方法を参照して、モルタル円柱供試体(直径 50mm, 高さ 100mm)で圧縮強度を測定
	曲げ試験	JIS R 5201：セメント物理試験方法に準じモルタル角柱供試体(40×20×160 mm)の供試体を作製し、3線式中央1点荷法により、曲げ強さとたわみ量の関係を測定
	破壊試験	コンクリートによる試験方法 <sup>9)</sup> を参照してモルタル角柱供試体(40×40×160 mm)の供試体を作製し、3線式中央1点荷法により、荷重とCMODの関係を測定
化学組成	蛍光X線分析	平均的な試料を採取し、使用骨材の化学組成を測定 分析条件 装置：EDX、X線管球：Rh、電圧-電流：50kV-(Auto)μA、雰囲気：大気、分析径：10mmφ
	熱分析	重量変化(%), 吸発熱ピーク(μV)を測定 分析条件 装置：TG-DTA、雰囲気：大気、測定温度：常温~1000°C

準に定めることとし、0.76(標準)(X0)と材料分離の生じない最大量の0.60(増大)(X1)の2水準とした<sup>8)</sup>。なお、本研究で想定したコンクリートの調合は、水セメント比が40%(高強度)の場合はAEコンクリート(空気量4.5%)、60%(普通強度)の場合はプレーンコンクリート(空気量1.0%)としているが、モルタルの調合に置き換えた場合、水セメント比、細骨材量の違いにより空気量に変化する。本研究では、その値をモルタルの想定空気量とした。モルタルの練り混ぜは、モルタルミキサーで行い、各試験に対応する供試体を作製し、作製翌日に脱型し20°C水中で養生した。

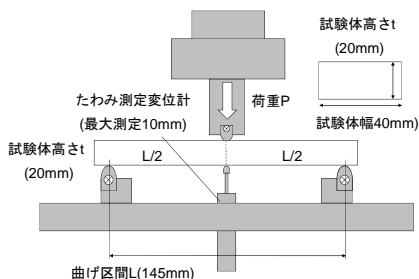


図-6 曲げ試験図

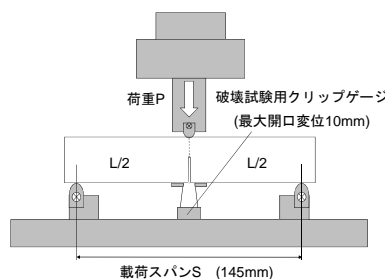


図-7 破壊試験図

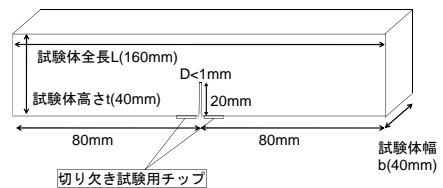


図-8 破壊供試体詳細図

## 2.3 試験項目と方法

### (1) フレッシュ試験

表-5 に試験項目と方法および内容を示す。本研究では、フレッシュ性状の把握に JIS R 5201(セメント物理試験方法)により、フロー値を測定し、また、JIS A 1116(フレッシュコンクリートの単位容積質量試験方法および空気量の質量による試験方法)を参照して、モルタルの単位容積質量および空気量を算出した。ただし、単位容積質量は硬化後の供試体寸法と質量により算出した。

### (2) 圧縮試験

圧縮強度試験は JIS A 1108(コンクリートの圧縮試験方法)を参照して、モルタルの円柱供試体(直径 50 mm, 高さ 100 mm)を作製し、各シリーズ3本ずつ、計24本の圧縮強度を測定した。

### (3) 曲げ試験

図-6 に曲げ試験図を示す。JIS R 5201(セメントの物理試験方法)を参照して、モルタルの角柱供試体(40×20×160 mm)を作製し、3線式中央1点荷法により、荷重とたわみ量の関係を評価し、曲げたわみ曲線を求めた。さらに、供試体が破断するまでの荷重と、たわみ曲線下の面積(N・mm)を計算し、それを曲げエネルギーとして評価した。

### (4) 破壊試験

図-7 に破壊試験図を、図-8 に破壊供試体詳細図を示す。コンクリートの破壊試験方法<sup>9)</sup>を参照して、モルタルの角柱供試体(40×40×160 mm)を作製し、供試体下端の引張域に、開口ひび割れが生じるように長さ20mm、幅1mmの切り欠きを入れ、3線式中央1点荷法により、荷重ひび割れ開口幅 (CMOD : Crack Mouth Opening Displacement)を測定し、その関係を評価した。なお、実際のコンクリートの破壊現象は、安定した引張型で評価されることが多いため、本研究でも引張型(モード1)で検討した。また、安定した荷重-開口変位曲線を計測するうえで、最大荷重以降については、軟化域を精度よく検出するため、切り欠き端部開口変位の変位速度は、0.1mm/minの低速条件下で一定に荷重した。

破壊エネルギーの算出方法は、切欠きはりの3点曲げ試験による破壊エネルギー算出方法を参照して、式(1)に示される破壊エネルギー $G_F$ を算出した。

$$G_F = \frac{0.75W_0 + W_I}{A_{lig}} \quad (1)$$

$$W_I = 0.75 \left( \frac{S}{L} m_1 + 2m_2 \right) g \cdot CMOD_C \quad (2)$$

ここに

- $G_F$ : 破壊エネルギー(N/mm)
- $W_0$ : 供試体が破断するまでの荷重-CMOD 曲線下の面積(N・mm) (有効数字4けた)
- $W_I$ : 供試体の自重及び載荷治具がなす仕事(N・mm)
- $A_{lig}$ : リガメントの面積(b×h) (mm<sup>2</sup>)
- $m_1$ : 供試体の質量(kg)
- $S$ : 載荷スパン(mm)
- $L$ : 供試体全長(mm)
- $m_2$ : 破断までに供試体に影響を及ぼす治具の質量(kg)
- $g$ : 重力加速度(9.807m/s<sup>2</sup>)
- $CMOD_C$ : 破断時のひび割れ開口変位(mm)

表-6 各種モルタルのフレッシュ性状

供試体名	単位容積質量 (kg/m <sup>3</sup> )	フロー値 (mm)	空気量 (%)
H0-60	1963	259	3.3
H1-60	1583	160	26.0
B0-60	2145	255	—
B1-60	2112	265	1.3
H0-40	2051	179	6.8
H1-40	1915	141	16.4
B0-40	2035	208	7.5
B1-40	2223	186	2.9

備考)B0-60 は測定値に疑義があり記載せず

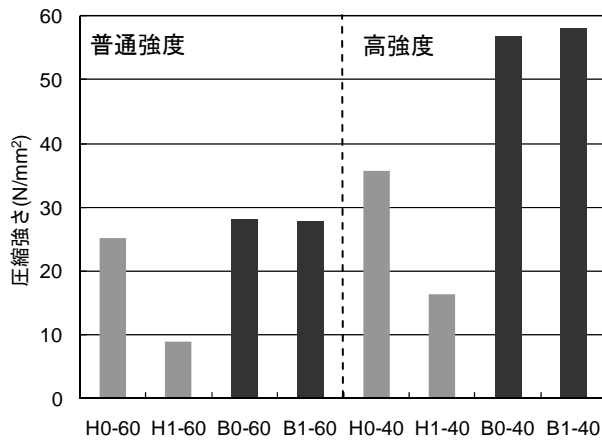


図-9 圧縮強度試験結果

### 3. 試験結果および考察

#### 3.1 フレッシュ性状に関する結果および考察

表-6に各種モルタルのフレッシュ性状を示す。ほたて貝砕砂を用いた場合のモルタル供試体(Hシリーズ)は、細骨材量を増やした場合、フロー値が大幅に下がり、また空気量は大幅に増加する傾向がみられた。石灰石砕砂を用いた場合のモルタル供試体(Bシリーズ)は、細骨材量の増減によるフロー値または空気量の増減の相関が、本研究ではみられなかった。以上より、ほたて貝砕砂を細骨材として用いる場合、細骨材量によりフロー値、空気量が大幅に変化するため、調合に配慮が必要である。

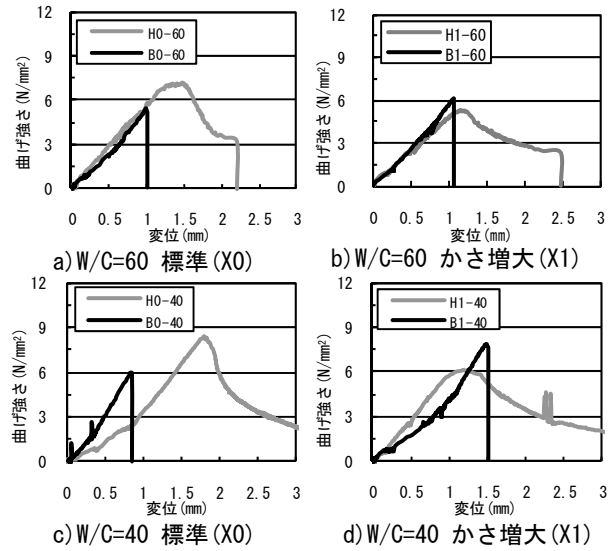


図-10 曲げたわみ曲線

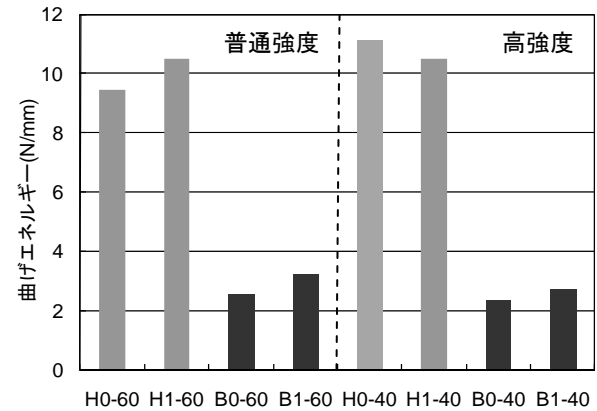


図-11 曲げエネルギー

#### 3.2 モルタルの力学特性に関する結果および考察

##### (1) 圧縮試験

図-9に圧縮強度試験結果を示す。Hシリーズの圧縮強度は、Bシリーズと比較した場合、細骨材量標準(X0)、水セメント比60%(普通強度)の場合では同等であるが、水セメント比40%(高強度)の場合、圧縮強度の差が顕著になった。また、Hシリーズは細骨材量を増やすことで、圧縮強度が低下する傾向がみられたが、Bシリーズはあまり変化が見られなかった。これは、Hシリーズは、ほたて貝砕砂の扁平な粒形等の影響により、細骨材量を増やすことで、フロー値が下がり、空気量が大幅に増加したため強度が低下したが<sup>8)</sup>、Bシリーズは、細骨材量を増やしてもフロー値、空気量に大幅な変化が見られず、その結果、強度には大きな変化は見られなかったと思われる。以上より、ほたて貝砕砂を細骨材として用いる場合、一般的なコンクリート用細骨材よりも、細骨材量の増加により、モルタルの圧縮強度に影響を及ぼしやすいことが確認された。

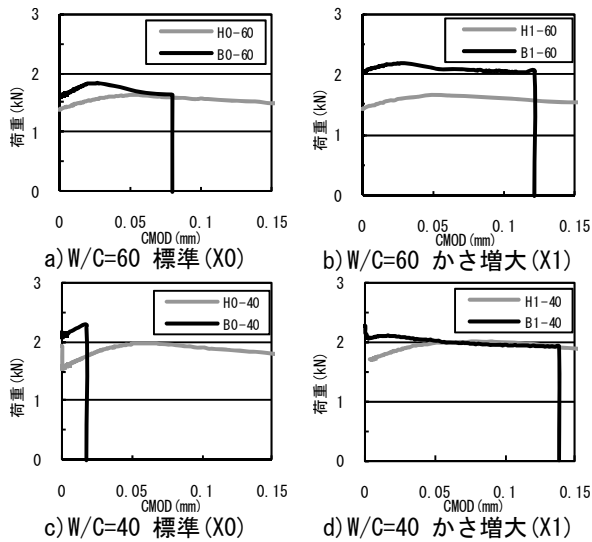


図-12 荷重 - CMOD 曲線

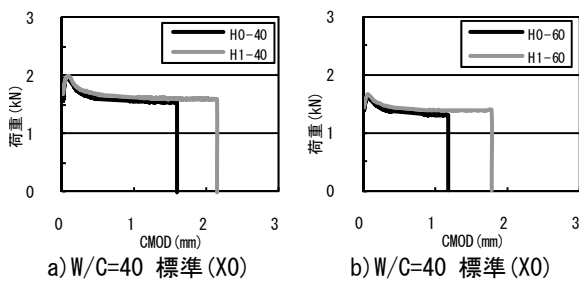


図-13 細骨材量による比較 (H シリーズ)

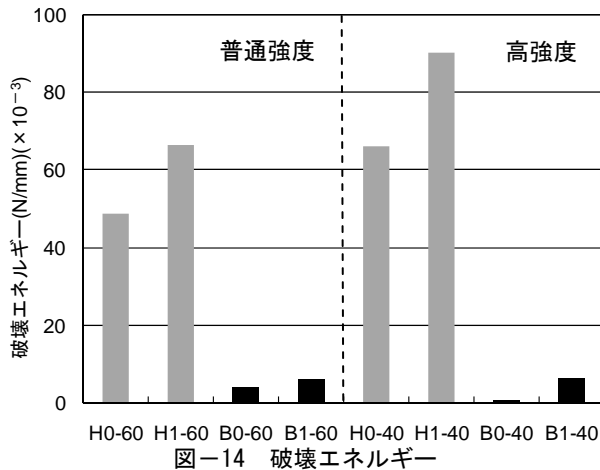


図-14 破壊エネルギー

## (2) 曲げ試験

図-10 にモルタルの曲げ - たわみ曲線を、図-11 にモルタルの曲げエネルギーを示す。図-10 より、H シリーズの曲げ-たわみ曲線の曲げ強さは、圧縮強度試験結果と同様に、細骨材量の増加により強度が低下したが、B シリーズは強度が増加した。たわみ量については、H シリーズは、最大荷重に到達後も急激に曲げ強度が低下することなく、ひずみが軟化しながら一定の靱性が得られる変形特性を有していた。B シリーズは、曲げ強度が急激に低下し、脆性的に破断した。図-11 より、曲げ

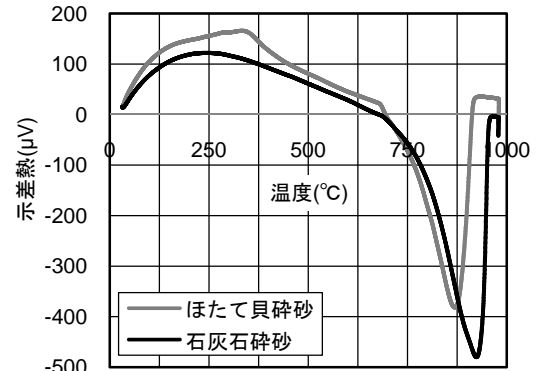


図-15 示差熱分析

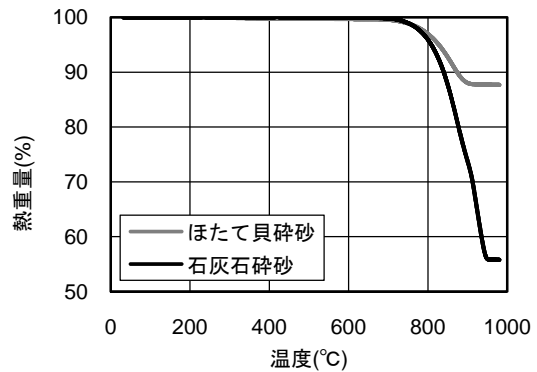


図-16 熱重量分析

表-7 主要成分の構成割合

名称	CaCO <sub>3</sub> 脱炭酸	CaCO <sub>3</sub> 変化なし	脱炭酸による CO <sub>2</sub> 排出割合
ほたて貝砕砂	27.6%	69.3%	12.3%
石灰石砕砂	98.0%	0.0%	43.1%

エネルギーは全ての供試体で H シリーズが B シリーズを上回る結果を示した。

## (3) 破壊試験

図-12 にモルタルの荷重 - CMOD 曲線を、図-13 に細骨材量による比較(H シリーズ)を、図-14 にモルタルの破壊エネルギーの比較を示す。図-12, 13 より、荷重の値は曲げ試験と異なり、細骨材量に依存する傾向は見られなかった。これは、値が小さいため明確な変化が見られなかったためと思われる。H シリーズは、最大荷重に到達後も、同じ条件下でありながら、引張軟化が B シリーズに比べ緩やかであった。また、破断時の CMOD は、細骨材量の増加により、いずれのシリーズでも増加したが、H シリーズの方が大きい傾向が示された。

図-14 より、破壊エネルギーは、全ての供試体で H シリーズが B シリーズを上回る結果を示した。以上より、ほたて貝砕砂を用いたモルタルは、通常モルタルに比べ圧縮強度は低いですが、曲げ塑性域における変形量が大きくなる傾向にあり、仕上げ材として必要な引張や曲げ塑性域での変形抵抗性に優れることが確認された。

### 3.3 化学的特性と二酸化炭素の削減に関する考察

図-15 に示差熱分析を、図-16 に熱重量分析を、表-7 に主要成分の構成割合を示す。本研究では、使用細骨材として、ほたて貝砕砂と石灰石砕砂を用いたが、図-15 の結果から、双方ともにほぼ同一成分であると考えられる。しかし、図-16 より、ほたて貝砕砂は、脱炭酸現象 ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ ) が生じる 800~850 度あたりでの熱重量変化が、石灰石砕砂は 50%以上減少しているのに対し、ほたて貝砕砂は 10%程度であった。この結果から、ほたて貝砕砂は石灰石砕砂と同等の成分を持ちながら、脱炭酸が生じる通常温度では脱炭酸現象が生じにくく、熱に対する二酸化炭素の固定性能は、石灰石砕砂に比べて優れる可能性があると言える。これは、無機物であるカルシウムが海洋生物の生物学的機能によって炭酸化して鉱物となり、多層状の組織を形成したため、骨材の微細界面の表面積が増大したことが想定され、熱的性質が向上したと考えられる。以上より、脱炭酸による二酸化炭素排出分を含め、蛍光 X 線分析による化学組成を再計算したところ、表-7 に示す成分で構成されていると考えられる。

現在、木材の積極的利用によって、炭素の固定蓄積量を増大させることで、大気中の二酸化炭素の削減を推進しているが<sup>10)</sup>、本研究で用いたほたて貝殻は、短期間で二酸化炭素を固定するので、ほたて貝殻を用いることで、大気中の二酸化炭素を建築物に固定蓄積することが可能であり、その結果、大気中の二酸化炭素の削減に貢献する可能性があると言える。

### 4. まとめ

本研究により以下の知見が得られた。

- (1) ほたて貝砕砂を細骨材として用いる場合、細骨材量によりフロー値、空気量が大幅に変化するため、調合に配慮が必要である。
- (2) ほたて貝砕砂を混入したモルタルの曲げ試験より、最大荷重に到達後も、急激に強度が低下せず、曲げ塑性域での変形抵抗性に優れており、曲げエネルギーは通常のものに比べて高い値を示した。
- (3) ほたて貝砕砂を混入したモルタルの破壊試験より、同じ条件下でありながら、最大荷重に到達後も、引張り軟化が緩やかになり、破壊エネルギーは通常のものに比べて高い値を示した。
- (4) 圧縮、曲げおよび破壊試験の結果から、ほたて貝砕砂を細骨材として用いたモルタルは、通常モルタルに比べて圧縮強度は低いが、曲げ塑性域における変形量が大きくなる傾向にあり、仕上げ材として必要な引張りや曲げ塑性域での変形抵抗性に優れる。
- (5) 熱分析の結果より、ほたて貝砕砂は脱炭酸が生じる

通常温度では脱炭酸現象が生じにくく、熱に対する二酸化炭素の固定性能は、石灰石砕砂に比べて優れる可能性がある。

- (6) ほたて貝殻を用いることで、大気中の二酸化炭素を建築物に固定蓄積することが可能であり、大気中の二酸化炭素の削減に貢献する可能性がある。

### 謝辞

本研究は、(株)北海道裕雅高柳雅保氏および技術員各位、(株)ぎよれん室蘭食品関係各位、(有)北海スキャロップ 丹田美智男氏、豊浦町議会村井洋一氏、(株)イワタ舗装外構事業部古川真弘氏および関係各位に、多大な協力を頂いた。また、本研究の一部は、平成 22 年工学院大学都市減災センター(課題 3)、平成 22 年度総合研究所プロジェクト研究費、平成 21 年度文部科学省科学研究費 若手研究 B(代表田村)による。

### 参考文献

- 1) 田村雅紀：リサイクルコンクリートによるカーボンニュートラル化、コンクリート工学, Vol.48, No.9, pp.124-128, 2010.9
- 2) 山内匡, 清宮理, 横田季彦, 八木展彦：ホタテ貝殻を細骨材として活用したコンクリートの基本的性質、コンクリート工学年次論文集 28(1), pp.1649-1654, 2006
- 3) 山内匡, 清宮理, 高橋久雄, 山路徹：ホタテ貝殻を細骨材として活用したコンクリートの耐久性および実証試験、コンクリート工学年次論文集 30(2), pp.469-474, 2008
- 4) 清宮理, 山内匡, 横田季彦：シェルコンクリートの強度特性について、コンクリート工学年次論文集 30(2), pp.475-480, 2008
- 5) (株)週刊水産新聞：ホタテデータマップ 2010, 613 号, 2010.8
- 6) 農林水産省大臣官房統計部：平成 21 年漁業・養殖業生産統計, 農林水産統計, 2010.4
- 7) 北海道水産林務部：水産系廃棄物発生量, 水産局水産振興課, 2009
- 8) 田村雅紀, 高比良充, 橋高義典：材料保存を可能とする骨材回収型コンクリートの開発(その 5 二相材料指向型の提案とフレッシュ性状), 第 61 回セメント技術大会, pp.146 - 147, 2007
- 9) (社)日本コンクリート工学協会：コンクリートの破壊特性の試験方法に関する調査研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, 2001.5
- 10) 建築関連分野の地球温暖化対策ビジョン 2050 カーボン・ニュートラル化を目指して：建築雑誌, 日本建築学会, vol.125, no.1600, pp.92-96, 2010.2