

論文 焼成ホッキ貝殻粉末を混入したモルタルの初期膨張特性

上村 清志*1・廣川 一巳*2・渡辺 暁央*3

要旨: 本研究は、ホッキ貝殻の有効利用を目的とした研究である。ホッキ貝殻を粉末化し、焼成したものをセメントの一部と置換したモルタルを作製すると膨張が発生する。初期の膨張量を定量評価するために ASTM C 1698-09 に準じたコルゲートチューブによる長さ変化試験を行った。打設後密閉環境では、凝結後から材齢 1 日程度まで膨張を示す。膨張原因は焼成ホッキ貝殻粉末の CaO と水が反応し、生成された Ca(OH)₂ が原因である。また、焼成ホッキ貝殻粉末を 10%以上置換したモルタルは粉末 X 線回折の 18° のピークが大きくなり、破断面の SEM 画像では比較的大きな棒状の結晶が確認された。

キーワード: ホッキ貝殻, コルゲートチューブによる長さ変化試験, Ca(OH)₂

1. 序章

一般的な産業廃棄物は有効利用するシステムの確立が進んでいる一方、水産系廃棄物はシステムの確立が遅れているのが現状である。その背景には、処理コストが高額、最終処分場の不足などが挙げられ、法律の整備も遅れている。水産系廃棄物は北海道のみで約 40 万トン排出されており、そのうち貝殻のみで約 18 万トンと約半数を占めている¹⁾。貝殻のうち最も発生量が多いものはホタテ貝殻であり、これについては、貝殻を焼成して石灰系材料として使用したり²⁾、コンクリートの分野では、細骨材や粗骨材などに利用し、物理的性質を改善することに主眼が置かれているようである^{3), 4), 5)}。

著者らは、「地元で生産されたものを地元で消費する」という地産地消の観念に注目し、漁獲高日本一を誇る苫小牧市の特産物であるホッキ貝殻を主に取り上げ、コンクリート用材料への適用性を検討している。ホッキ貝殻は地域に限られていることからホタテ貝殻に比べて発生量は少なく、有効利用が進んでいない状況である。これはホタテ貝殻より、付加価値が大きくなければ、ホッキ貝殻の利用は進まないことを意味している。そのため、ホッキ貝殻の利用に関するハードルは、ホタテ貝殻に比べて高いといえる。筆者らもホッキ貝殻の研究ではまず、ホタテ貝殻の研究と同様に、フィラーとして用いることを検討し、セメントの水和反応の促進に寄与していることを明らかにした⁶⁾。しかし、ホッキ貝殻をフィラーとして利用しても、性能はホタテ貝殻を使用した場合と大きな相違はなく、必ずしもホッキ貝殻が有用であると示せなかった。

本研究では、セメント硬化体の化学的性質の改善を目指し、ホッキ貝殻を混和材として利用することを目的とした。ホッキ貝殻を粉砕して焼成した粉末をセメントに

置換しモルタルを作製して、物理的性質を把握し、焼成ホッキ貝殻粉末の混入効果について検討する。

2. 焼成ホッキ貝殻粉末の特徴⁷⁾

2.1 ホッキ貝殻について

ホッキ貝は、苫小牧市の特産物であり、日本一の漁獲高を誇る(約 800 トン)。その一方、ホッキ貝殻は有効利用の遅れから、野ざらしに放置されている状況にあり、景観的問題や土壌・水質汚染に繋がる恐れがある。ホッキ貝殻はホタテ貝殻と同じ CaCO₃ から構成されているが、結晶構造が異なる。図-1 は、貝殻の粉末 X 線回折の結果である。ホッキ貝殻はアラゴナイト型の主要ピーク値である 26.59, 33.15, 38.10°を同定しているのに対し、ホタテ貝殻は一般的な CaCO₃ であるカルサイト型の主要なピーク値 29.65, 47.57, 48.93°を同定している。このことから、ホッキ貝殻がアラゴナイト型であることが確認される。

石灰岩から作られる石灰などは 9 割以上がカルサイト型であり、セメントや鉄鋼などに利用されている安定な

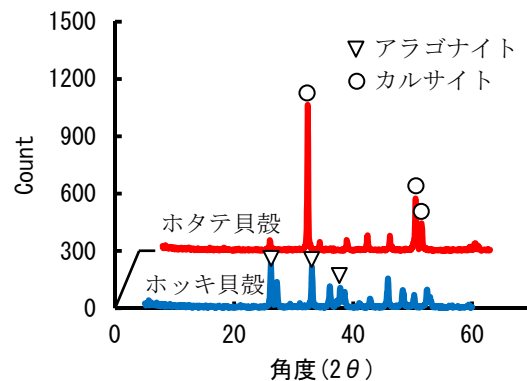


図-1 粉末 X 線回折による貝殻の分析結果

*1 苫小牧市役所 上下水道部 下水道建設課 (正会員)

*2 苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科 准教授 (正会員)

*3 苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科 准教授 博(工) (正会員)

結晶構造である。これに対し、アラゴナイト型は準安定相と呼ばれるサンゴや貝殻の一部にしか見られない結晶構造であり、カルサイト型よりも固く、約 500° で焼成するとカルサイト型に変化するなどの特徴がある。このような、特徴を有していることからアラゴナイト型であるホッキ貝殻は、ホタテ貝殻よりも有効利用に関して様々な可能性を秘めているものと考えている。

2.2 焼成ホッキ貝殻粉末の作製方法

本研究で使用するホッキ貝殻は、実験前に洗浄および乾燥後、粉碎し 75 μm ふるいを通過したものをホッキパウダー(以下、HP)とした。これを 1000°C で 1 時間焼成した物を焼成 HP と呼ぶ。なお、焼成した貝殻は焼成後に再度粉碎して、再び粉末状に加工し、セメントの一部と置換してモルタルを作製した。

2.3 成分分析

(1) 粉末 X 線回折 (XRD)

無焼成 HP と 1000°C で焼成した HP、試薬の CaO の粉末 X 線回折結果を図-2 に示す。HP は前述のようにアラゴナイト型の CaCO_3 であるのに対し、1000°C で焼成すると、試薬の CaO と同様なピーク値を示す。すなわち、 CaCO_3 から CaO に変化していることが確認できる。

(2) 走査型電子顕微鏡 (SEM)

写真-1 は焼成 HP および CaO の SEM 画像である。無焼成の HP は、表面が微細な凹凸があるのに対して、焼成した HP の表面は平滑であり、試薬の CaO に近い表面状態であることが確認される。

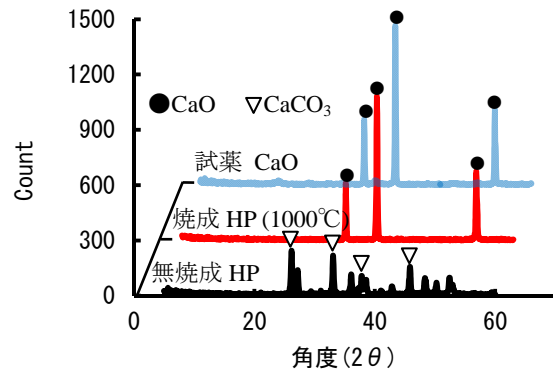
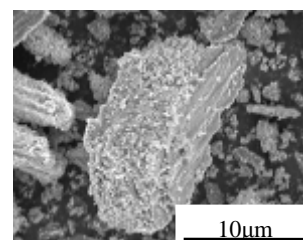
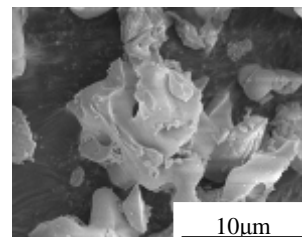


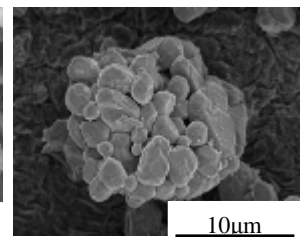
図-2 粉末 X 線回折の結果



(a) 無焼成 HP



(b) 焼成 HP (1000°C)



(c) 試薬 CaO

写真-1 SEM 画像

3. 焼成ホッキ貝殻粉末混入モルタルの強度特性⁷⁾

3.1 実験概要

普通ポルトランドセメントおよび川砂を使用して、JIS R 5201 に準じて、40×40×160mm の角柱供試体を作製した。この配合をベースとして、基準となる普通モルタル(以下、N)、焼成 HP をセメント質量に対して 5%、10% および 15% 置換したモルタルを作製した(以下、HP5、HP10 および HP15)。また、比較のために低添加型の石灰系膨張材(以下、B)を 5% および 10% 用いたモルタルも作製した(以下、B5 および B10)。打設後 24 時間で脱型して、20°C の水中養生を行った。そして、材齢 7 日および 28 日において、圧縮強度試験を実施した。使用材料の物理性状を表-1 に、化学成分を表-2 に、配合を表-3 に示す。

表-1 使用材料

使用材料	種類および主な性質
セメント(C)	普通ポルトランドセメント 密度: 3.14g/cm ³
細骨材(S)	厚真産川砂 表乾密度: 2.77g/cm ³ 吸水率: 1.96%
焼成HP	密度: 2.95g/cm ³
膨張材(B)	密度: 3.16g/cm ³ 比表面積: 3450cm ² /g

3.2 考察および結果

(1) 圧縮強度試験結果

圧縮強度試験結果を図-3 に示す。N を基準に考えると HP5 は材齢 7 日および 28 日ともに圧縮強度が若干低下する程度であった。しかし、HP10 は材齢 28 日においても 5N/mm² 程度の圧縮強度であり、非常に低い値となっ

表-2 化学成分

	化学成分(%)						
	lg.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
焼成HP	1.4	0.05	0.03	0.19	98	0.08	0.24
B	1.2	4.2	1.1	1	74	0.51	16.5

た。これは写真-2 に示すように、HP10 は長軸方向に10mm 程度の長さ変化が確認されるほど著しい膨張が認められ、それにとまなう微細なひび割れが多数発生したことが原因である。また、HP15 の供試体は、崩壊するほどの膨張が認められた。膨張した原因としては、焼成ホッキ貝殻粉末のCaO が水と反応し生成されたCa(OH)₂ であると考えられる。これは石灰系膨張材と同様な反応である。

膨張材を使用したモルタルについては、5%で置換したものは材齢7日で40N/mm²以上を示し、強度発現は早いが材齢28日ではNと同程度の強度である。10%置換したものは、Nより若干強度が小さく、焼成HPを5%置換したものと同程度である。

4. 焼成ホッキ貝殻粉末混入モルタルの膨張特性

4.1 モルタル供試体の長さ変化試験

モルタルの膨張量を計測する試験としては、JIS A 6202 に規定されている拘束膨張による方法が広く用いられているが、モルタルの練混ぜ直後から脱型するまでの詳細な膨張量の変化は知ることができない。特に石灰系のCaOの膨張は、水との反応であるため、練混ぜ直後から反応が始まる。そこで本研究では、練混ぜ直後から脱型までの体積変化を評価できる、ASTM C 1698-09に準じた長さ変化試験を採用して、初期の膨張特性を検討することとした。この試験は本来、低水セメント比における自己収縮を評価するものであり、コルゲートチューブに打設したセメントペーストやモルタルについて、凝結時の長さを基準として、ダイヤルゲージで長さ変化を調べる手法である。また国内では、この試験方法を用いられた研究例は少ないが、自己収縮抑制を目的とした内部養生法に用いられる超吸水性ポリマーを混和したセメントペーストの長さ変化に使用された例がある⁸⁾。海外では、セメントペースト中のブリーディング水が収縮量に影響を与える際の長さ変化⁹⁾、初期材齢時におけるセメントの水と反応の収縮量変化をコルゲードチューブを用いた試験方法で求めている例が多々あり、積極的に行われている様である^{10), 11)}。この試験方法は、拘束膨張による方法よりも簡易的で、一定温度管理下における閉鎖環境下での長さ変化の測定が可能であり、初期材齢の水と反応による体積変化を把握することができる。この装置を改良し、ダイヤルゲージの代わりにレーザー変位計を装着して、打設直後からの長さ変化を測定できるようにした⁸⁾。

4.2 実験概要

直径約30mm、長さ約425mmのポリエチレン製コルゲートチューブを振動台の上に鉛直に設置し、振動を加えながら、モルタルを上部から注ぎこんだ。その後、テフ

表-3 配合表

記号	W/C(%)	水(g)	セメント(g)	置換量(g)	細骨材(g)
N	50	980	1960	0	6677
HP5			1862	98	
HP10			1764	196	
HP15			1666	294	
B5			1862	98	
B10			1764	196	

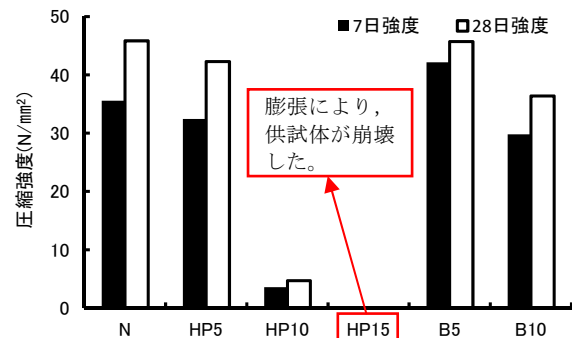


図-3 圧縮強度試験の結果



写真-2 膨張したモルタル(上: HP10, 下: N)

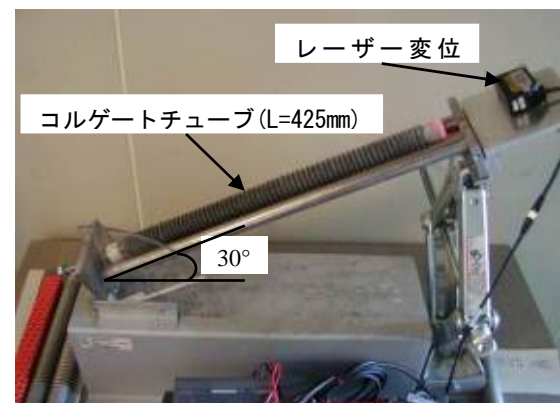


写真-3 長さ変化測定装置

ロン製の栓をして、長さ変化測定用の供試体とした。これを 20℃の恒温室で 30°の角度に固定した台に設置し、写真-3 に示す長さ変化測定装置を用いて長さ変化を測定した。供試体本数は表-3 の配合に対して 3 本ずつ測定した。この試験装置で測定できる範囲は-10~+10mm となっている。また、焼成 HP および B を用いたモルタルの凝結時間を知るため、細骨材を除いたセメントペーストで凝結試験(JIS R 5201)を行った。

4.3 結果および考察

(1) 長さ変化試験結果

モルタル供試体の長さ変化の測定結果の例を図-4 に示す。変位は初期の長さ 425mm からの長さを示している。各供試体共に打設直後から 4~5 時間の間までに著しい収縮を示した。これはセメントの水和反応による収縮であると考えられる。N, HP5 および B5 においてはそれ以降ほとんど長さ変化は見られなかった。HP5 および B5 の供試体で膨張が認められなかったのは、添加量が少なく膨張に至るほどの反応が起きなかったためと考えられる。一方、HP10 は収縮後、材齢 1 日経過するまでに著しい膨張を示し、1 日経過以降はほとんど長さ変化は認められなかった。膨張の原因としては焼成 HP に含まれる CaO と水が反応することにより、Ca(OH)₂ が生成されたためであると考えられる。そのため、1 日経過以降ほとんど長さ変化がなかったのは、コルゲートチューブという密閉空間内では反応する水の量が限られているためであると考えられる。HP15 も同様な傾向を示したが、材齢 1 日で計測不能となるまでの膨張を起こした。また、B10 は材齢 1 日後から、徐々に膨張していることを確認した。これは、CaO の添加量が少なく、代わりに SO₃ が添加されているため、長期間にわたって膨張するように制御されているためだと考えられる。

(2) 凝結試験結果

各供試体のセメントペーストの凝結試験結果および長さ変化試験において膨張が開始した時間を表-4 に示す。HP10 は N に比べて若干凝結時間が早くなるようである。長さ変化試験の結果と合わせると、HP10 および HP15 の膨張は始発前後から発生しているようである。

5. 焼成ホッキ貝殻粉末混入モルタルの膨張原因

5.1 実験概要

圧縮強度試験後の供試体から試料を採取して、粉碎し、アセトンに浸漬して水和反応を停止させた後に、真空乾燥を行い示差熱質量分析(以下、TG-DTA)、粉末 X 線回折を用いて化学的分析を行った。また、焼成ホッキ貝殻粉末混入モルタルの膨張特性の長さ変化試験後の供試体から試料片を採取して、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。

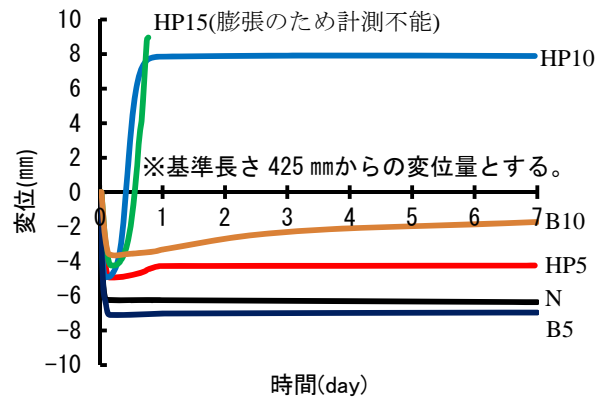


図-4 長さ変化の測定結果

表-4 凝結試験結果

タイプ	始発(h-m)	終結(h-m)	膨張開始(h-m)
N	6-20	8-05	——
HP5	5-42	7-51	5-00
HP10	5-00	7-35	5-00
HP15	4-58	7-15	5-30
B5	5-21	7-16	6-00
B10	5-01	6-58	5-30

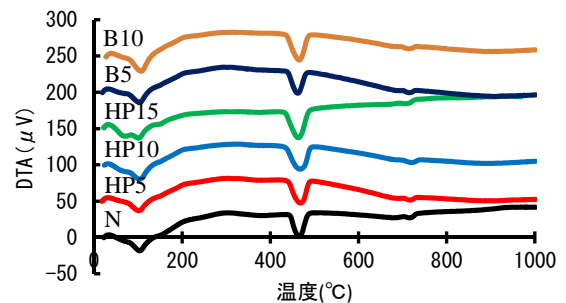


図-5 材齢 7 日における TG-DTA の結果

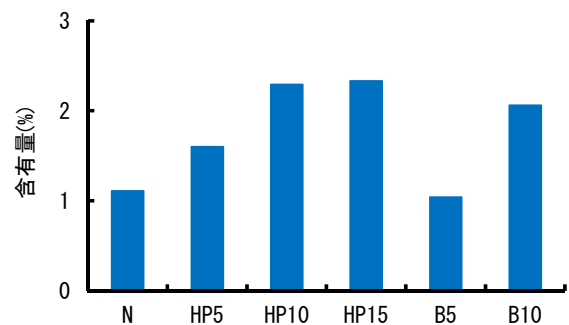


図-6 材齢 7 日における Ca(OH)₂ の含有量

5.2 結果および考察

(1) 示差熱質量分析(TG-DTA)

図-5はTG-DTAによる材齢7日における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量分析の結果である。TG-DTAの測定条件は、25ml/min空気気流中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、標準物質はアルミナを用いて行った。図-6に検量線法により定量評価を行った結果を示す。

Nには約1.0%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれているが、HP5には約1.5%、HP10およびHP15には約2.0%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれている。つまり、HP10およびHP15には標準モルタルの2倍程度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれていることが確認された。すなわち、HP10およびHP15の異常な膨張は、焼成HPのCaOが水と反応したことにより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成されたためと判断される。HP5が膨張しなかった理由は焼成HP(CaO)の添加量が少なく、モルタルが膨張するほどの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成されなかったためと考えられる。

一方、B5の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量はNと同程度である。B10にはHP10およびHP15と同程度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれていた。膨張が少ないのは、表-2に示すように、膨張材はCaOが74%、 SO_3 が17%であり、ほぼ純粋なCaOである焼成HPと異なり膨張が制御されているためと考えられる。

(2) 粉末X線回折(XRD)

図-7は材齢7日の粉末X線回折結果である。HP5はNと同程度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークとなっている。しかし、HP10およびHP15は、Nと比較して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 18° の

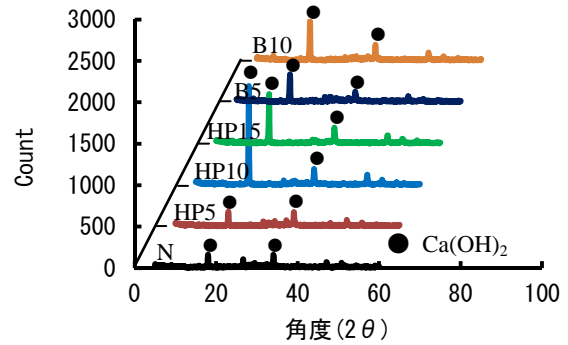
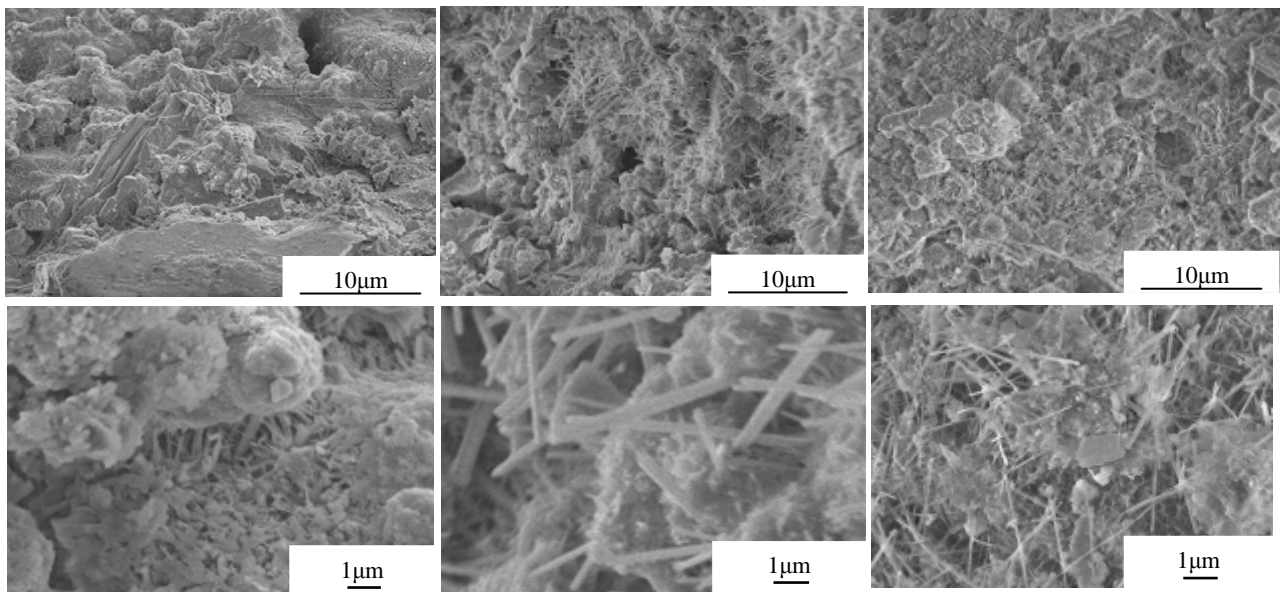


図-7 材齢7日におけるモルタルのXRD結果

ピークが大きくなっている。これは主成分がCaOである石灰系膨張材を置換した場合(B10)よりも大きいピークである。 18° のピークは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶の配向により大きくなる。つまり、TG-DTAではHP10とHP15およびB10の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量はほぼ同程度あることを考慮すると、膨張原因は、単純に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量だけではなく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶の配向も重要であると推察される。

(3) 走査型電子顕微鏡(SEM)

写真-4は長さ変化試験後のN、HP10およびHP15のSEM画像である。NのSEM画像には、エトリングایتと見られる長さ $1\mu\text{m}$ 程度の針状の結晶が若干確認できる。一方、HP10のSEM画像には、観察倍率2000倍でも確認できる数 μm ~ $10\mu\text{m}$ の大きさの棒状結晶が多量に



(a) Nの表面状態

(b) HP10の表面状態

(c) HP15の表面状態

写真-4 モルタル供試体のSEM画像(上:2000倍,下:1万倍)

確認できる。この結晶はサイズが大きいため一般的なエトリンガイトと異なると考えられる。また、HP15のSEM画像には針状の結晶が多量に確認できるが、HP10と比較して長さは同じ程度であるが、細い結晶である。

図-7の粉末X線回折の結果からは、全ての供試体についてエトリンガイトのピーク(例えば9°)が確認できず、多量のエトリンガイトが生成したとは考えにくい。しかし、この棒状結晶が多量に観察されることから、モルタルの膨張に関連する結晶であると考えられる。仮に、この結晶がTG-DTAや粉末X線回折で検出されたCa(OH)₂に起因する結晶であるならば、粉末X線回折(図-7)における18°のピークの大きさに違いを説明することができると考えられる。すなわち、原因は不明であるが、HP10では結晶が太く発達したため、粉末X線回折のピークが大きくなったのに対し、HP15は結晶が細いためピークが小さくなった可能性が示唆される。この結晶が何であるかを追求する必要があるといえる。

6. 結論

本研究では、ホッキ貝殻を混和材利用することを目的とし、焼成ホッキ貝殻粉末をセメントに置換したモルタルを作製し、焼成ホッキ貝殻粉末の混入効果について検討した。結果をまとめると以下ようになる。

- (1) ホッキ貝殻は1000℃で焼成することによりCaCO₃からCaOに変化し、試薬のCaOに成分的に近いものになる。
- (2) 焼成したホッキ貝殻をセメントに10%程度以上置換したモルタルは、著しい膨張を示す。
- (3) 普通モルタルと比較して、焼成したホッキ貝殻を加えたものはCa(OH)₂の生成量が増加しており、膨張の原因は焼成ホッキ貝殻粉末のCaOが水と反応して、Ca(OH)₂が生成したためと考えられる。
- (4) 膨張が発生したモルタルは粉末X線回折の強度のCa(OH)₂の18°のピークが大きくなるが、TG-DTAの定量分析ではほぼ同程度Ca(OH)₂が含まれていた。
- (5) 打設直後から凝結までの時間において、全てのモルタル供試体の長さ変化は収縮を示す。
- (6) 凝結後、HP10およびHP15は著しい膨張を示したが、打設から1日経過以降モルタル供試体の長さ変化はほとんど見られなかった。
- (7) コルゲートチューブを用いたレーザー変位計による測定が膨張量を定量評価する方法として有効であることを示した。
- (8) HP10の供試体片のSEM画像からは、多量の棒状結晶が見られた。
- (9) これらの結果より、焼成ホッキ貝殻粉末を混入したモルタルは膨張を起し、焼成ホッキ貝殻粉末が石灰系膨張材などの代替材料としての使用できる可能性がある。しかし、膨張のメカニズムについては不明な点もあり、膨張の制御を目的とした研究を進めていく必要がある。

参考文献

- 1) 北海道庁ホームページ 2012年3月23日：
<http://www.pref.hokkaido.lg.jp/sr/ssk/hasseijyoukyou.htm>
- 2) ふるさと物産ホームページ 2012年3月23日：
<http://www.furusatobussan.jp/index.html>
- 3) 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, Vol.28, No.1, pp.1649-1654, 2006
- 4) 菅田紀之, 渡辺新一: ホタテ貝殻混入ポーラスコンクリートの諸特性について, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.325-330, 2008
- 5) 迫井裕樹, 阿波稔, 小笠原哲也, 酒井貴洋: 簡易破碎した貝殻を用いたセメント固化体に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.1571-1576, 2010
- 6) 藤澤尚隆, 廣川一巳, 三小田吉邦: 産業廃棄物であるホッキ貝殻を用いたコンクリートに関する基礎的研究, 平成20年度土木学会北海道支部論文報告集第65号, E-19, 2008
- 7) 上村清志, 渡辺暁央, 廣川一巳: 焼成ホッキ貝殻を使用したモルタルの膨張特性について, プレストレストコンクリート技術協会 第20回シンポジウム論文集, pp.519-522, 2011.
- 8) 荒金延明, 五十嵐心一, 小池祐輝: 空間分布特性から見た超吸水性ポリマーの内部養生効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.449-454, 2010.
- 9) Mohr, B. J. and Hood, K. L.: Influence of bleed water reabsorption on cement paste autogenous deformation, Cement and Concrete Research, Vol40, No.2, pp.220-225, 2010
- 10) Millard, M. J. and Kurtis, K. E.: Effects of lithium nitrate admixture on early-day cement hydration, Cement and Concrete Research, Vol38, No.4, pp.500-510, 2008
- 11) Sant, G. and Lothenbach, B. et al.: The origin of early age expansions induced in cementitious materials containing shrinkage reducing admixtures, Cement and Concrete Research, Vol41, No.3, pp.218-229, 2011