

# 論文 焼成ホッキ貝殻粉末および焼成ホタテ貝殻粉末混入モルタルの膨張特性の相違について

石井 允都\*1・廣川 一巳\*2・渡辺 暁央\*3

**要旨:** 焼成したホッキ貝殻粉末とホタテ貝殻粉末をセメントの一部と置換したモルタルを作製し、それらの膨張特性の違いを検討した。膨張特性を評価するために JIS A 6202 コンクリート用膨張材の規格に従い、モルタルの拘束膨張試験を行った。また、モルタルの初期の膨張特性を評価するために ASTM C 1698-09 に準じたコルゲートチューブを用いたモルタルの長さ変化試験も行った。ホッキとホタテ貝殻では添加量によって膨張量に違いがあり、ホッキ貝殻の方が添加量が少なくても膨張することが分かった。

**キーワード:** ホッキ貝殻, ホタテ貝殻, 拘束膨張試験, コルゲートチューブによる長さ変化試験,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

## 1. 序論

コンクリート構造物のひび割れは、機能上、景観上、および耐久性上において、様々な問題を引き起こすため、問題視されている<sup>1)</sup>。コンクリートの収縮現象もひび割れ発生原因の1つであるが、これを防止する方法の一つとして、膨張材の導入が広く利用されている。また、膨張材はケミカルプレストレスの付与による鉄筋コンクリートの曲げ・引張抵抗性の向上にも用いられるなど、利用の幅は広いといえる<sup>2),3)</sup>。

著者らは、苫小牧市の特産物であるホッキの貝殻を有効利用するための研究を進めている。しかし、ホッキ貝殻は発生量が比較的少なく、産地も限られていることから安定した供給能力を確保できず、大量処理によるコストの縮減が難しいため有効利用のシステムの確立が遅れている状態にある。同じ水産系廃棄物のホタテ貝殻に関しては、発生量が多く、工業的な安定供給を考慮できるため、有効利用が進んでいる。その手法を、発生量の限られたホッキ貝殻に適用しても需要は得られないといえ、ホッキ貝殻の有効利用はホタテ貝殻より付加価値の高いものを考える必要がある。

既往の研究において、焼成したホッキ貝殻のパウダーをセメントに10%置換して作製したモルタルが膨張する現象が認められた。膨張原因は、焼成ホッキ貝殻粉末に含まれる  $\text{CaO}$  と水が反応して生成された  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  によるものであることを明らかにし<sup>4)</sup>、焼成ホッキ貝殻粉末が石灰系膨張材の原料として利用できる可能性を示した。しかし発生量の多いホタテ貝殻についても、焼成すると主成分が  $\text{CaO}$  になることから同様に膨張する可能性が高いといえる。

ホッキ貝殻はホタテ貝殻と同じ  $\text{CaCO}_3$  であるが、結晶構造が異なる。ホタテ貝殻は一般的な  $\text{CaCO}_3$  である

カルサイト型から構成されているが、ホッキ貝殻はアラゴナイト型で構成されている。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  $500^\circ\text{C}$  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が、 $1000^\circ\text{C}$  で焼成することにより、ホッキおよびホタテ貝殻粉末共に主成分が  $\text{CaO}$  となることを確認している<sup>4)</sup>。

本研究では焼成ホッキおよびホタテ貝殻粉末をセメントの一部と置換したモルタルを作製し、その膨張性能の違いを検討することで焼成ホッキ貝殻が持つ優位性を見つけることを目的とする。

## 2. 実験概要

### 2.1 焼成貝殻粉末の製造方法

本研究で使用するホッキ貝殻およびホタテ貝殻は、実験前に洗浄および乾燥後、粉碎し  $75\mu\text{m}$  ふるいを通したものをホッキパウダー(以下、HP)およびホタテパウダー(以下、SP)とした。これを  $1000^\circ\text{C}$  で1時間焼成した物を、それぞれ焼成 HP および焼成 SP とする。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。

### 2.2 使用材料および配合

普通ポルトランドセメント(密度:  $3.14\text{g}/\text{cm}^3$ )および厚真産陸砂(表乾密度:  $2.77\text{g}/\text{cm}^3$ , 吸水率:  $1.96\%$ )を使用し、セメント質量に対して焼成 HP(密度:  $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ ) および焼成 SP(密度:  $3.05\text{g}/\text{cm}^3$ )を5%,10%,15%置換したモルタル供試体を作製した(以下、HP5, HP10, HP15

\*1 苫小牧工業高等専門学校 専攻科 環境システム工学専攻 (学生会員)

\*2 苫小牧工業高等専門学校 環境都市工学科 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)

表-1 化学成分

	化学成分 (%)					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
焼成HP	0.05	0.03	0.19	98	0.08	0.24
焼成SP	0.1	0.04	0	98	0.53	0.43
B	4.2	1.1	1	74	0.51	16.5

表-2 配合

記号	W/C	水	セメント	置換量	細骨材
	(%)	(g)	(g)	(g)	(g)
N	50	218	436	0	1113
HP5, SP5, B5			414	22	
HP10, SP10, B10			392	44	
HP15, SP15			370	66	

およびSP5, SP10, SP15)。また、本実験では比較のためにJIS A 6202に適合した低添加型の石灰系膨張材(以下、B)を同様に5%, 10%置換してモルタル供試体を作製した。使用材料の化学成分を表-1に、供試体の配合を表-2に示す。

### 2.3 実験方法

本研究では、焼成HPと焼成SPを混入したモルタルの膨張特性の違いを検討するために圧縮強度および膨張量を測定した。また、モルタルの膨張原因を調べるための成分分析を行った。各実験の方法を以下に示す。

#### (1) 圧縮強度試験

JIS R 5201に準じて、40×40×160mmの角柱供試体を作製した。作製後24時間で脱型し、20℃の水中養生を行った。そして、材齢7日において、圧縮強度試験を実施した。

#### (2) 拘束膨張試験

膨張量を定量評価するためJIS A 6202コンクリート用膨張材の規格に従いモルタルの拘束膨張試験を行った。測長を行った全長約158mm(モルタル部分、約135mm)の拘束器具を型枠に設置し、モルタルを流し込んだ。拘束器具を設置する際には、振動台の振動による拘束器具の浮き上がりおよびゲージの先端へのモルタル付着を防止するために、型枠と拘束器具のすきまにパッキンを挟みこんだ。材齢1日で脱型し、測長後、20℃の水槽に入れて養生し、材齢7日まで測長を行い、膨張率を求めた。供試体本数はそれぞれの配合に対して3本ずつ測定した。

#### (3) コルゲートチューブを用いた長さ変化試験

モルタルの膨張量を計測する方法としては拘束膨張試験が一般的だが、この試験だけではモルタルの練り混ぜ直後から脱型するまでの詳細な膨張量を知ること

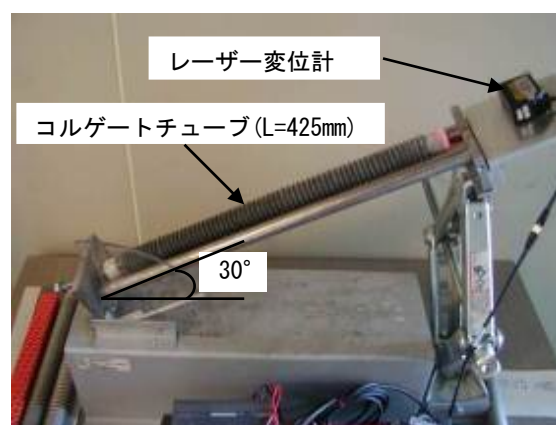


写真-1 長さ変化測定装置

が出来ない。特に石灰系のCaOによる膨張は、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ASTM C 1698-09に準じたコルゲートチューブを用いたモルタルの長さ変化試験を採用し<sup>6)</sup>、初期の膨張特性についても検討を行った。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。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<sup>9)</sup>。モルタルの打設において、フレッシュから硬化に至る過程でブリーディングによる体積減少があることが知られているが、コルゲートチューブは密閉された空間であるため、ブリーディング現象が起こってもモルタル供試体の体積変化に与える影響は少ないと考えられる。試験に用いる装置を写真-1に示す。振動台の上に設置した直径約30mm、長さ約425mmのポリエチレン製コルゲートチューブにモルタルを上部から注ぎ、その後テフロン製の栓をして長さ変化測定用供試体とした。これを30°の角度に固定した台に設置し、レーザー変位計により長さ変化を測定した<sup>4),5)</sup>。

#### (4) 成分分析

圧縮強度試験後の供試体から分析用試料を採取して粉砕し、アセトンに浸漬して水和反応を停止させた。その後に真空乾燥を行い示差熱重量分析(以下、TG-DTA)および粉末X線回折(以下、XRD)を行った。さらに走査型電子顕微鏡(以下、SEM)によるモルタル破断面の観察を行った。

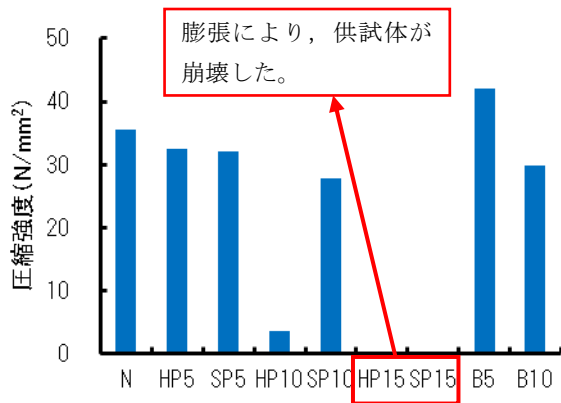


図-1 材齢 7 日における圧縮強度



写真-2 膨張したモルタル（上：HP10，下：N）

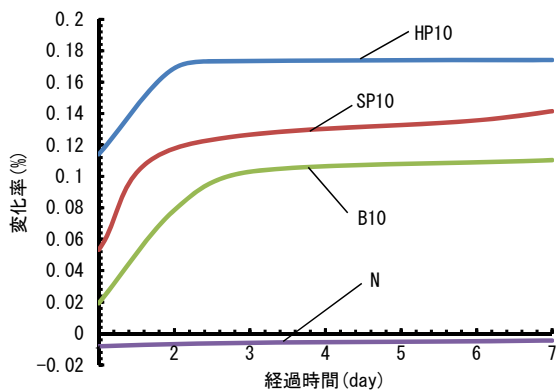


図-2 拘束膨張試験結果

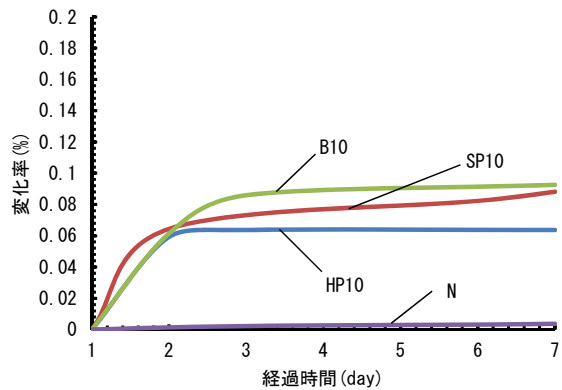


図-3 脱型からの膨張率の変化

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 圧縮強度試験

モルタル供試体の材齢 7 日における圧縮強度試験結果を図-1 に示す。普通モルタルを基準に考えると HP5, SP5, SP10 は圧縮強度が若干低下する程度であった。しかし、HP10 は 5N/mm<sup>2</sup> 程度の圧縮強度であり、非常に低い値となった。これは写真-2 に示すように、HP10 の角柱供試体が長軸方向に 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、それともなう微細なひび割れが多数発生したことが原因である<sup>3)</sup>。SP10 では、目視レベルの膨張が確認されず強度の低下も少なかった。添加量を 15% に増やした場合、HP15 と SP15 の供試体には崩壊するほどの膨張が認められ、圧縮強度を測定することができなかった。このことから、焼成 SP においても焼成 HP と同様に膨張特性を示すものの、膨張を発生させるための置換量は焼成 SP の方が多量に必要であることが示された。

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/mm<sup>2</sup> 以上を示し、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った。

#### 3.2 拘束膨張試験

置換率 10% におけるモルタルの拘束膨張試験結果を図-2 に示す。変化量は打設前の拘束器具をダイヤルゲージを用いて測長したものを基準としている。打設直後から材齢 1 日までの長さ変化率は HP10 が約 0.12% で大きく、B10 は約 0.02% であり小さい。その後、HP10 は材齢 2 日経過するまでに 0.17% まで膨張を示し、それ以降はほとんど長さ変化が見られない。一方、SP10 および B10 は材齢 2~3 日経過するまでに 0.1~0.12% の膨張を示し、それ以降も若干の膨張の継続が確認された。なお、N は脱型までに若干収縮を示すが、その後ほとんど長さ変化が見られなかった。

図-3 は、材齢 1 日の長さを基準とした場合の長さ変化率を示したものである。HP10, SP10, B10 の供試体共に、供試体を水中に入れることにより、1 日程度経過するまでに 0.06~0.09% の著しい膨張を示している。脱型から水中養生することによる急激な膨張の量はいずれの供試体も大きな差はないようである。

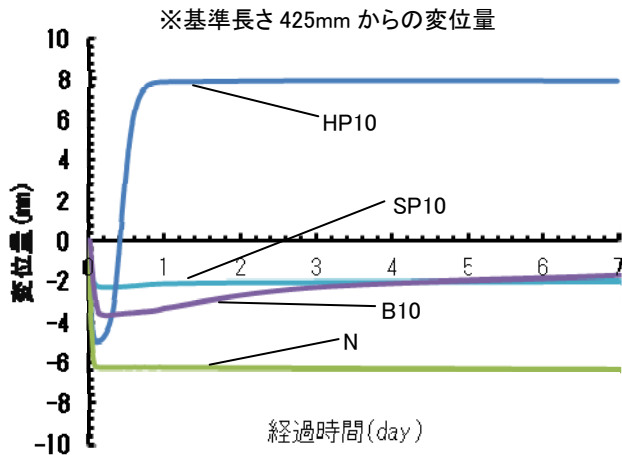


図-4 コルゲートチューブを用いた長さ変化試験結果

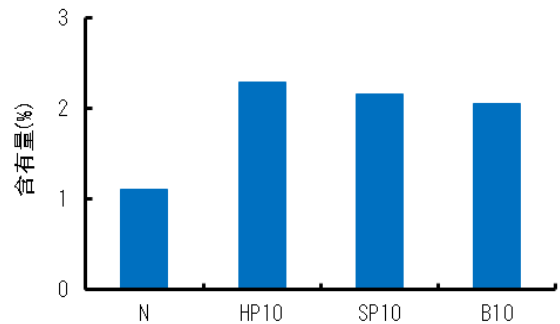


図-5 TG-DTAによるCa(OH)<sub>2</sub>の含有量(材齢7日)

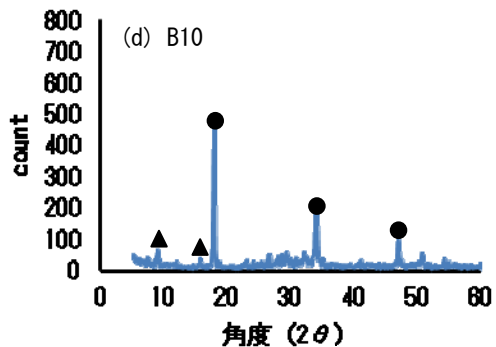
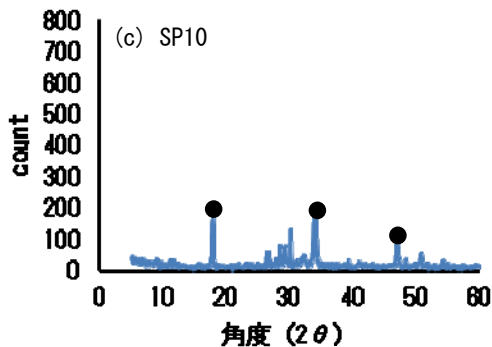
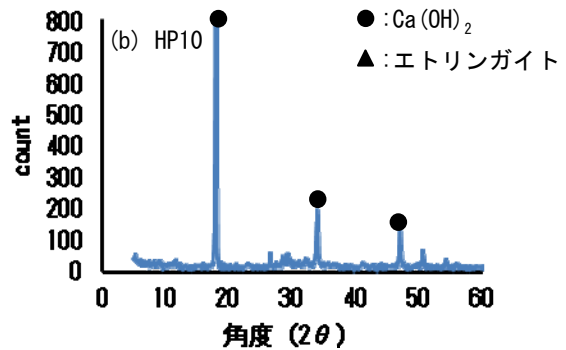
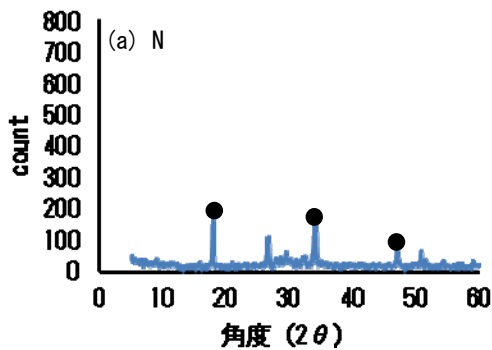


図-6 XRDの結果

### 3.3 コルゲートチューブを用いた長さ変化試験

置換率10%におけるモルタル供試体の長さ変化試験結果を図-4に示す。変位はコルゲートチューブの初期の長さ425mmからの長さ変化を示している。各供試体共に練混ぜ直後から4~5時間の間は収縮を示している。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は急激な収縮以降ほとんど長さ変化が見られなかった。HP10は収縮後、材齢1日経過するまで著しい膨張を示し、1日経過以降ほとんど長さ変化は見られなかった。一方、SP10およびB10はHP10の

ような急激な膨張は認められず、初期の収縮が終了した後、徐々に膨張している。すなわち、焼成HPは初期に反応が完了するため、焼成SPやBと比較して短時間に非常に大きな膨張をすることが確認された。

### 3.4 焼成ホッキ貝殻粉末混入モルタルの膨張特性

拘束膨張試験およびコルゲートチューブを用いた長さ変化試験の結果、ホッキ貝殻とホタテ貝殻および石灰系膨張材では、膨張特性が異なる傾向を示すことが分かった。すなわち、ホタテ貝殻と膨張材を混入した場合、継続的な膨張を示すのに対して、ホッキ貝殻は

凝結から1日経過するまでに急激な膨張を示し、さらに、拘束膨張試験では水中養生によって再度膨張を示し、それ以降はほとんど長さ変化が見られなかった。焼成した貝殻はCaOであり、石灰系膨張材の主成分と同じになる。しかし、焼成前はHPがアラゴナイト型、SPがカルサイト型のCaCO<sub>3</sub>である。そのため、SPは同じカルサイト系のCaCO<sub>3</sub>から製造されていると推定される石灰系膨張材と類似した膨張特性を示したものと考えられる。

### 3.5 示差熱重量分析(TG-DTA)

図-5は置換率10%における材齢7日のTG-DTAによるCa(OH)<sub>2</sub>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°C/min、標準物質はアルミナを用いて行った。

普通モルタルには約1%のCa(OH)<sub>2</sub>が含まれているのに対して、置換率10%のものはいずれも約2.0%のCa(OH)<sub>2</sub>が含まれていた。つまり、焼成貝殻粉末や膨張材を混入することにより、膨張要因であるCa(OH)<sub>2</sub>の量は増加しているものの、膨張量との間には相関が認められていない。すなわち、単にCa(OH)<sub>2</sub>が多量に生成されたために膨張が発生しているわけではないようである。

### 3.6 粉末X線回折(XRD)

図-6はN, HP10, SP10, B10における材齢7日のXRD結果である。いずれもCa(OH)<sub>2</sub>のピークが明瞭に現れているが、異常膨張が認められたHP10はCa(OH)<sub>2</sub>の約18度のピーク値が非常に大きくなっており、またB10もHP10ほどではないものの、18度のピークが大きくなっていることが分かった。

### 3.7 走査型電子顕微鏡(SEM)

写真-3、写真-4、写真-5は、HP10、SP10、B10の破断面のSEM画像である。全てにおいて数μm~10μmの針状結晶が多量に確認できた。HP10,SP10,B10のSEM画像を比較すると、HP10およびSP10の方が比較的大きな結晶となっているが、長さや結晶の形状は類似している。

XRDの結果より、全ての供試体からCa(OH)<sub>2</sub>のピーク値である18度、34度、50度付近に大きなピークが確認された。また、B10の供試体からはエトリンガイトのピーク値とされている9度、15度、18度付近にピークが確認された。これは表-1に示すように、低添加型石灰系膨張材はSO<sub>3</sub>を約16%含有しているため、エトリンガイトが生成しやすい環境であるためと考えられる。HP10およびSP10に関してはSO<sub>3</sub>をほとんど有していないため、エトリンガイトのピークは同定されなかった。

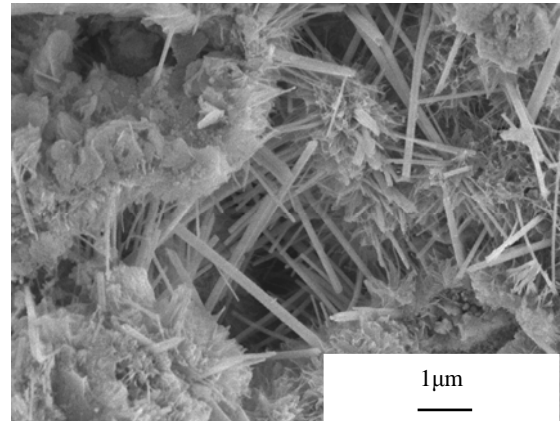


写真-3 HP10のSEM画像(倍率1万倍)

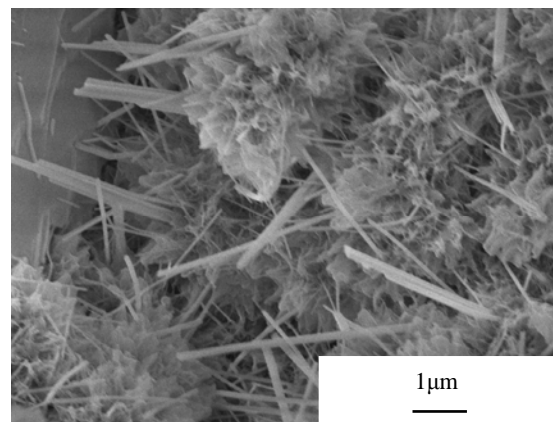


写真-4 SP10のSEM画像(倍率1万倍)

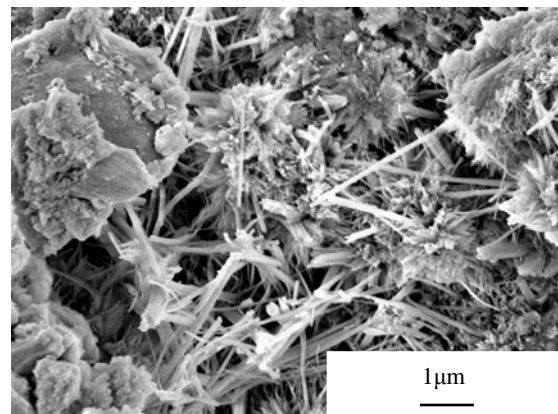


写真-5 B10のSEM画像(倍率1万倍)

## 4. 結論

本研究では、焼成ホッキ貝殻および焼成ホタテ貝殻粉末を混入したモルタルを作製し、膨張特性に関する実験を行った。結果をまとめると以下ようになる。

- (1) ホッキ貝殻とホタテ貝殻では添加量によってモルタルの膨張量に違いがあり、ホッキ貝殻の方が少ない混入量でも膨張することが分かった。

- (2) モルタルの拘束膨張試験の結果、打設から脱型までの膨張率は焼成ホッキ貝殻混入モルタルが最も大きい。また、脱型から水中養生を行うことによる膨張はいずれのモルタルも、水中養生を開始してから1日経過するまで大きな膨張を示すが、その膨張率に大きさ差異はないようである。しかし、その後、焼成ホッキ貝殻混入モルタルは全く膨張を示さないが、焼成ホタテ貝殻および膨張材を混入したモルタルは徐々に継続的な膨張を示すことが分かった。
- (3) コルゲートチューブによる長さ変化試験の結果、材齢1日経過するまでの膨張量は焼成ホッキ貝殻混入モルタルが最も大きかったが、1日経過以降ほとんど長さ変化を示さなかった。焼成ホタテ貝殻および膨張材を混入したモルタルの膨張量は、焼成ホッキ貝殻混入モルタルよりも小さいが、1日経過以降も徐々にではあるが継続的な膨張が確認された。
- (4) TG-DTAの定量分析では置換量が10%以上になるとほぼ同程度の $\text{Ca(OH)}_2$ が生成しているが、異常膨張が発生したHP10は、粉末X線回折の18度のピークが大きくなることが分かった。
- (5) SEM観察より、焼成した貝殻粉末および低添加型の石灰系膨張材を混入したモルタルから数 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ の大きさの針状結晶が確認された。SEM画像を比較すると、焼成貝殻粉末混入モルタルの方が結晶のサイズが大きく、長さや結晶の形状は類似していることが分かった。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金（挑戦的萌芽研究，研究課題番号：24656274，研究代表者：廣川一巳）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 三谷裕二，谷村充，佐久間隆司，佐竹紳也：膨張材を混和したコンクリートの拘束膨張特性に及ぼす養生温度の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.25, No.1, 2003
- 2) 山本賢司，金尚奎，坂井悦郎：膨張材を混和したセメント硬化体の炭酸化における拘束状態の有無の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.2, 2001
- 3) 井出一雄，樋口正典，辻幸和：膨張コンクリートによるひび割れ制御に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24, No.1, 2002
- 4) 上村清志，廣川一巳，渡辺暁央：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.34, No.1, 2012
- 5) 石井允都，渡辺暁央，廣川一巳：焼成貝殻粉末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工学会 第21回シンポジウム論文集，pp.541-544, 2012
- 6) 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