

## 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

苫小牧工業高等専門学校

○上村 清志

苫小牧工業高等専門学校 正会員 博(工)

渡辺 暁央

苫小牧工業高等専門学校

廣川 一巳

Abstract: Recently, effective use for industrial waste has been advanced. However, the use of fisheries waste is far behind. In the present study is to identify a cause for expansion of mortar. It was formed that use of baked surf clam. To investigate the cause of expanding, mortar was analyzed by XRD and TG-DTA. As a cause, Baked surf clam has changed to CaO. It causes reaction, and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is formed. It is similar to expansive additive of lime system.

Key words : Surf clam , Expansive additive , Industrial waste

### 1. はじめに

現在の豊かな生活は、大量の資源やエネルギーを消費し、さまざまなものを使用して、その後不要となったものを廃棄する「一方通行型の社会」によって成り立っている。その結果、廃棄物の処理や不法投棄の問題が生じており、この問題を解決するためには「循環型社会」への移行が必要である。

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。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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>、コンクリートの分野では、細骨材や粗骨材などに利用されている。例えば、ホタテ貝殻を細粉砕して、細骨材として活用することにより、石灰石微粉末を混和した場合と同様な水和物が生成され、ホタテ貝殻の微粒分が主体となり強度を向上することが明らかになっている<sup>3)</sup>。また、ポーラスコンクリートにホタテ貝殻を混入すると、空隙率が増加し透水係数が大きくなり、性能が向上することなどが示されている<sup>4)</sup>。他にも、簡易な処理により製造したホタテ貝殻を細骨材・粗骨材として使用したコンクリートは普通骨材を用いたコンクリートと同様の力学特性を示し、ホタテ貝殻が代替骨材として利用できる可能性を示している<sup>5)</sup>。このように、コンクリート分野への貝殻の使用は、骨材として適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。

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、コンクリート材料への適用性を検討している。まずは、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<sup>6)</sup>。その一方で、ホッキ貝殻を使用して、化学的性質を改善し、更なる付加価値を加えることも検討している。その実験において、セメントの一部を焼成ホッキ貝殻のパウダーで置換したモルタルが膨張する現象が認められた。本研究では、焼成ホッキ貝殻粉末を用いたモルタルを作製して、膨張の原因を明らかにすることを目的とした。

### 2. 焼成ホッキ貝殻粉末の特徴

#### 2.1 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、粉砕し75 $\mu\text{m}$ 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ホッキ貝殻粉末と呼ぶ。なお, 焼成した貝殻は焼成後に再度粉砕して, 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 成分分析

### 2.2.1 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-1に示す。無焼成HPはCaCO<sub>3</sub>(アラゴナイト)から構成されていることが分かる。また, ホッキ貝殻を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<sub>3</sub>からCaOに変化していることが確認できた。

### 2.2.2 走査型電子顕微鏡(SEM)

写真-1, 写真-2, 写真-3はHPの焼成前後, 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。

## 3. 焼成貝殻粉末置換セメントモルタルの特徴

### 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, 焼成HPをセメント質量に対して5%および10%置換したモルタルを作製した(以下, HP5%およびHP10%)。また, 比較のために低添加型の石灰系膨張材(以下, B)を用いたモルタルも同様の配合で作製した(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。さらに, 試験後の供試体から試料を採取して, 粉砕し, アセトンに浸漬して水和反応を停止させた後に, 真空乾燥を行い粉末X線回折および示差熱重量分析を実施した。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。

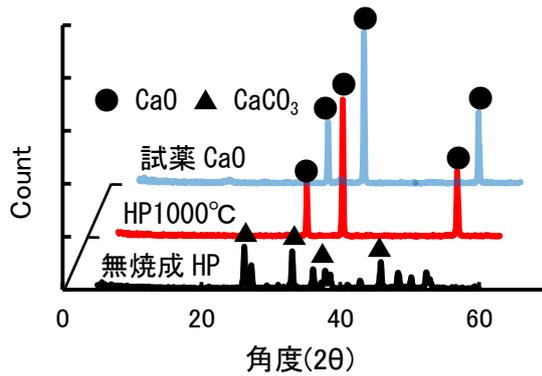


図-1 粉末X線回折の結果

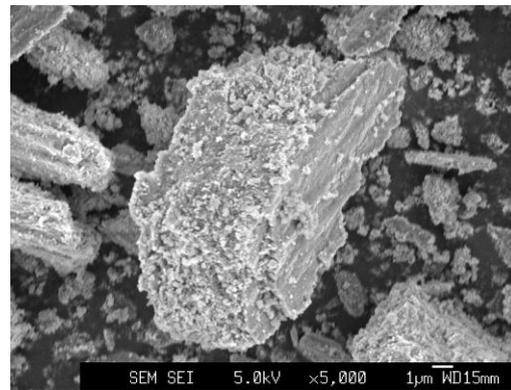


写真-1 無焼成 HP

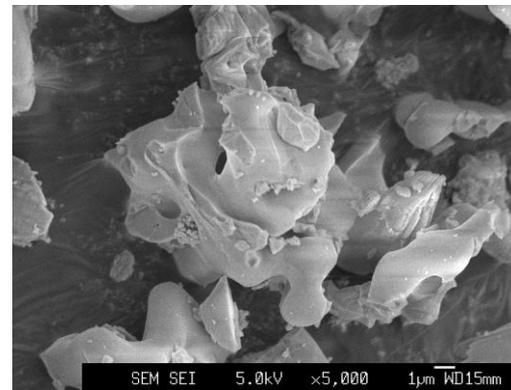


写真-2 HP (1000°C)

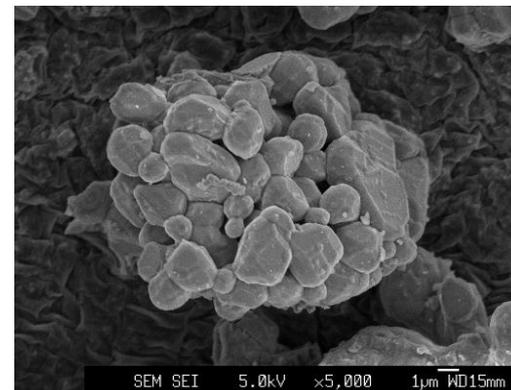


写真-3 試薬 CaO

### 3.2 実験結果および考察

#### 3.2.1 圧縮強度

圧縮強度試験結果を図-2 に示す。普通モルタルを基準に考えると 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/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-4 に示すように、HP10%は長軸方向に 5mm 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。

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、強度発現は早いが材齢 28 日では普通モルタルと同程度の強度である。10%置換したものは、普通モルタルより若干強度が小さく、HP を 5%置換したものと同程度である。

#### 3.2.2 粉末 X 線回折 (XRD)

図-3 は材齢 7 日の粉末 X 線回折結果の一部である。HP5%は普通モルタルと同程度の Ca(OH)<sub>2</sub> のピークとなっている。しかし、HP10%は、普通モルタルと比較して、Ca(OH)<sub>2</sub> 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%)と同様であり、CaO が水と反応して、Ca(OH)<sub>2</sub> に変化したためと考えられる。すなわち、HP10%の異常な膨張は、焼成 HP の CaO が水と反応したことによるものと判断される。また、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 Ca(OH)<sub>2</sub> が生成されなかったためと考えられる。

#### 3.2.3 示差熱重量分析 (TG-DTA)

図-4 は示差熱重量分析による 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、検量線法により定量評価を行った。

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 <sup>3</sup>
細骨材(S)	厚真産普通砂 表乾密度: 2.77g/cm <sup>3</sup> 吸水率: 1.96%
焼成HP	密度: 2.95g/cm <sup>3</sup>
膨張材(B)	密度: 3.16g/cm <sup>3</sup> 比表面積: 3450cm <sup>2</sup> /g

表-2 化学成分

	化学成分(%)						
	lg.loss	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>
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

表-3 配合表

記号	W/C(%)	W(g)	C(g)	置換量(g)	S(g)
N	50	1306	2613	0	6677
HP5			2482	131	
HP10			2352	261	
B5			2482	131	
B10			2352	261	

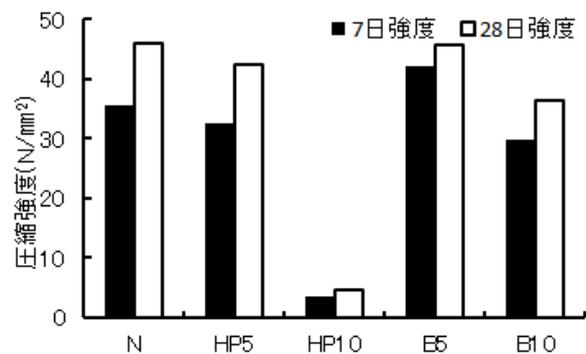


図-2 圧縮強度試験の結果



写真-4 膨張したモルタル (上: Nタイプ, 下: HP10%)

普通モルタルには約 1%の  $\text{Ca(OH)}_2$  が含まれているが、HP5%には約 1.5%，HP10%は約 2.0%の  $\text{Ca(OH)}_2$  が含まれている。つまり、HP10%には標準モルタルの 2 倍以上の  $\text{Ca(OH)}_2$  が含まれていることが確認された。

また、B5%の  $\text{Ca(OH)}_2$  含有量は普通モルタルと同程度であり、膨張が認められなかった。B10%には HP10%と同程度の  $\text{Ca(OH)}_2$  が含まれていたにもかかわらず、HP10%のような目視でわかるほどの膨張が認められなかった。これは表-2 に示すように、膨張材は  $\text{CaO}$  が 74%であり、HP10%の 98%と比較して少なく、膨張が制御されているためと考えられる。

これらのことから、焼成HPがほぼ純粋な  $\text{CaO}$  の成分であり、石灰系膨張材の代替材料として使用できる可能性を示唆するものと考えられる。膨張材の代替として使用するためには、膨張量の定量評価を行い、膨張の制御を目的とした実験を行う必要性があり、今後の研究課題と考えている。

#### 4. まとめ

本研究では、焼成 HP の成分分析、および焼成 HP を用いて作製したモルタルの分析を行った。結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) ホッキ貝殻は  $1000^\circ\text{C}$  で焼成することにより  $\text{CaCO}_3$  から  $\text{CaO}$  に変化する。
- (2) 焼成したホッキ貝殻は、試薬の  $\text{CaO}$  に成分的に近いものになる。
- (3) 焼成したホッキ貝殻をセメントに 10%程度置換したモルタルは、著しい膨張を示す。
- (4) 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  $\text{Ca(OH)}_2$  の生成量が増加しており、膨張の原因は焼成 HP の  $\text{CaO}$  が水と反応して、 $\text{Ca(OH)}_2$  が生成したためと考えられる。
- (5) 焼成 HP が石灰系膨張材の代替材料として使用できる可能性がある。

#### 参考文献

- 1) 北海道庁ホームページ : <http://www.pref.hokkaido.lg.jp/sr/ssk/hasseijyoukyou.htm>
- 2) ふるさと物産ホームページ : <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

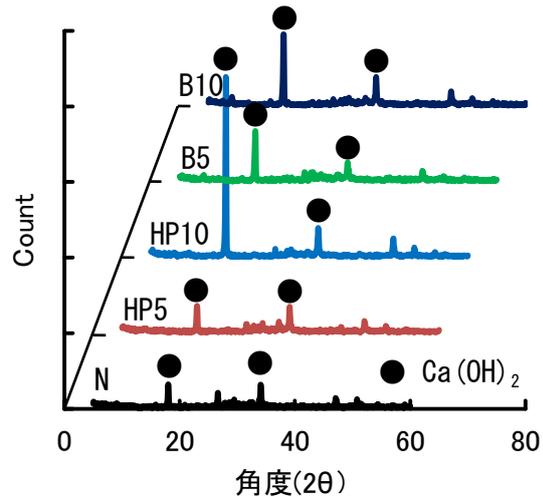


図-3 材齢 7 日におけるモルタルの粉末 X 線回折の結果

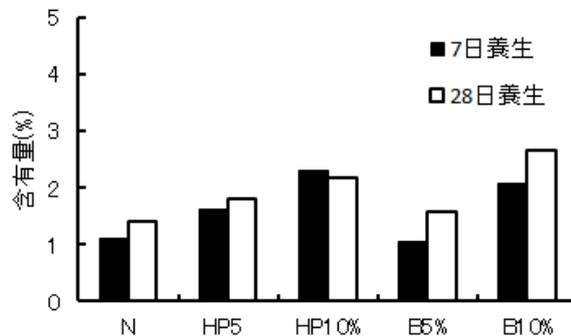


図-4 モルタルにおける  $\text{Ca(OH)}_2$  の含有量