

焼成貝殻粉末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

○石井 允都

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: More than half of fishery waste is scallop shells and the effective use of them is already established. However, the effective way of using surf clam shells has not been found yet. In the past researches, the mortar with baked shells of surf clam expanded. When the same experiment was conducted with scallop shells, it caused the difference of the amount between scallop shells and surf clam shells. As a result, it was found that the mortar with surf clam shells expanded more than that with scallop shells.

Key words : Scallop shells , Surf clam shells , expand , Corrugated mold

1. はじめに

北海道における水産系廃棄物の約半数はホタテ貝殻であり、年間約 18 万トン発生している¹⁾。そのうち約 8 割 (約 14 万トン) が再利用されており、有効利用法が比較的確立している。一方、著者らが研究を進めているホッキ貝殻の有効利用については遅れており、貝殻の処分に苦労している。その理由は発生量が少ないためであり、ホッキ漁獲量日本一を誇る苫小牧市におけるホッキ貝殻発生量は年間約 120 トンでしかない。そのため、貝殻の利用に関する研究はホタテに主眼を置くことに間違いはなく、結果として大量の貝殻の利用につながっている。また、発生量が多いものであれば、工業的な安定供給能力があることであり再利用も比較的安全にできることを意味しており、利用方法さえ確立すれば非常に有用な材料となる。しかし、ホッキはホタテと比べて少量であり、産地も限られていることから大量処理によるコストの縮減が難しく、安定供給を考慮した利用を考えなければ工業化に結びつけることはできない。そのため、発生量の限られたホッキ貝殻の有効利用に関しては、ホタテと同様の手法を行っても需要は得られないといえ、ホタテより付加価値の高いものを考える必要がある。

ホッキ貝殻はホタテ貝殻と同じ CaCO_3 であるが、結晶構造が異なる。ホタテ貝殻は一般的な 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°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。図-1 は粉末化したホッキ貝殻粉末(HP)とホタテ貝殻粉末(SP)の焼成前後における粉末 X 線回折の結果である。焼成前のホッキ貝殻はアラゴナイト型であるのに対し、

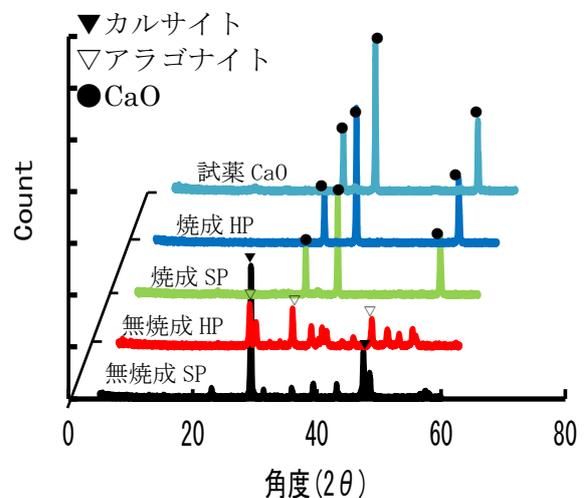


図-1 粉末 X 線回折の結果

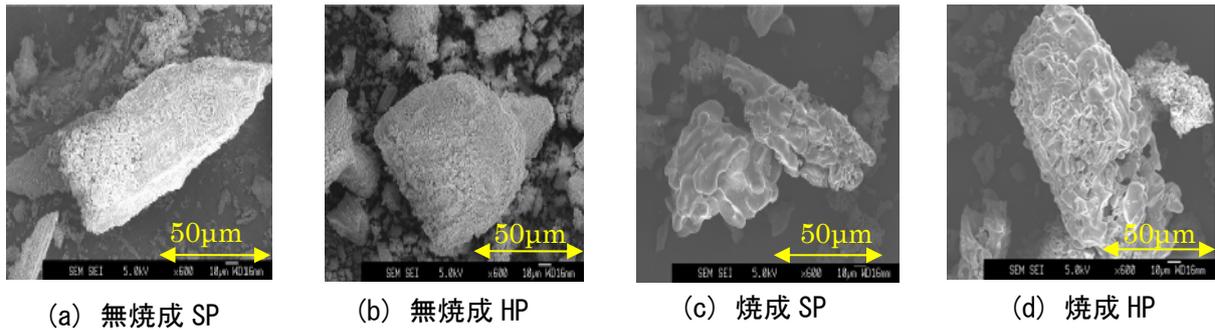


写真-1 焼成前後 SP および HP の SEM 画像

表-1 配合表

ホタテ貝殻はカルサイト型となっているが、焼成すれば双方とも CaO になる²⁾。

既往の研究において、セメントに焼成ホッキ貝殻のパウダーを10%置換したモルタルが膨張する現象が認められた。膨張原因は、CaO と水が反応して生成された Ca(OH)₂ によるものであることを明らかにした²⁾。また、走査型電子顕微鏡(以下、SEM)を用いた表面状態の観察では、焼成した SP および HP の表面状態は平滑で試薬の CaO と似た状態²⁾となる(写真-1)。すなわち、焼成ホタテ貝殻粉末においても、ホッキ貝殻と同様にモルタルの膨張を生じさせる可能性が高いと考えられる。本研究では、焼成ホタテおよびホッキ貝殻粉末をセメント置換したモルタルを作製し、膨張性能の違いを検討することを目的とする。

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

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タテ貝殻およびホッキ貝殻は、実験前に洗浄および乾燥後、粉砕し 75µm ふるいを通したものをホタテパウダー(以下、SP)およびホッキパウダー(以下、HP)とした。これを 1000°C で 1 時間焼成した物を焼成 SP・焼成 HP とする。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 使用材料および配合

普通ポルトランドセメント(密度: 3.14g/cm³)および厚真産陸砂(表乾密度: 2.77g/cm³, 吸水率: 1.96%)を使用し、セメント質量に対して焼成 HP(密度: 2.95g/cm³)および焼成 SP(密度: 3.05g/cm³)を 5%、10%、15%置換したモルタル供試体を作製した(以下、SP5、SP10、SP15 および HP5、HP10、HP15)。配合を表-1 に示す。

2.3 実験方法

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 時間で脱型して、20°C の



写真-2 長さ変化試験装置

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。さらに、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、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)を実施した。

また、膨張量を定量評価するため 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行った³⁾。試験に用いる装置を写真-2 に示す。これは練り混ぜ直後のモルタルのフレッシュな状態からの密閉状況下での体積変化を測定する手法である。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³⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

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-2 に示す。普通モルタルを基準に考えると SP5、HP5、SP10 は材齢圧縮強度が若干低下する程度であった。しかし、HP10%は 5N/mm^2 程度の圧縮強度であり、非常に低い値となった。これは、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³⁾。SP10 では、目視レベルで膨張効果が確認されず強度の低下もなかった。添加量を15%に増やした結果、SP15 と HP15 の供試体には崩壊するほどの膨張が認められ、圧縮強度を出す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。

3.2 示差熱重量分析(TG-DTA)

図-3 は材齢7日の TG-DTA による Ca(OH)_2 の定量分析の結果である。普通モルタルには約1%の Ca(OH)_2 が含まれており、SP5、HP5 は約1.5%、SP10、HP10、SP15、HP15 には約2.0%の Ca(OH)_2 が含まれていた。つまり、焼成貝殻粉末を10%以上置換したモルタルにはほぼ同程度の Ca(OH)_2 が含まれていた。しかし、SP10 は異常膨張が認められず、単に Ca(OH)_2 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。

3.3 粉末X線回折(XRD)

図-4 は材齢7日の XRD 結果である。SP5、HP5、SP10 は普通モルタルと同程度の Ca(OH)_2 のピーク値となっていた。しかし、異常膨張が認められた HP10、SP15、HP15 は Ca(OH)_2 の約18度のピーク値が大きくなっている。18度のピーク値は、一般に Ca(OH)_2 の第二ピークであるが、結晶の配向により最強ピークになる⁴⁾。しかし、今回は18度のピーク値が通常よりもさらに大きくなった。これらを考慮すると、膨張の発生に必要なのは Ca(OH)_2 の生成量の増加だけでなく、結晶構造も重要であることが考えられる。

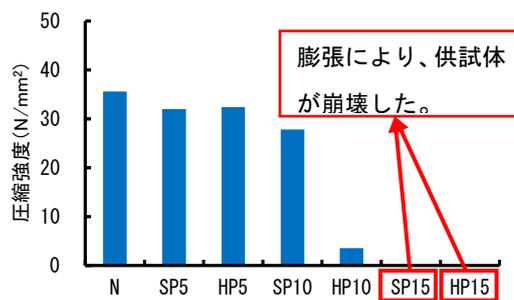


図-2 材齢7日における圧縮強度

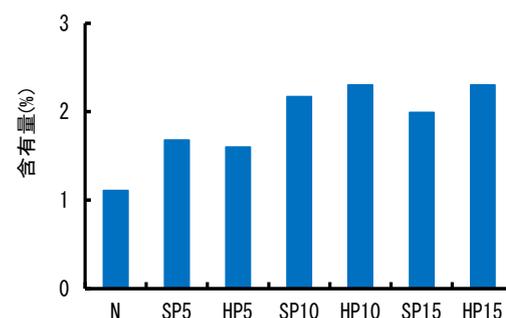


図-3 材齢7日におけるモルタルの Ca(OH)_2 の含有量

3.4 初期膨張量の定量評価

モルタル供試体の長さ変化試験結果を図-5 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。各供試体共に練り混ぜ直後から 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 においてはそれ以降ほとんど長さ変化が見られなかった。SP10 においても収縮量は N のモルタルと比較して少ないが収縮後ほとんど長さ変化は見られなかった。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。これは、膨張の原因が CaO と水の反応であり、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と考えられる。HP15、SP15 においても同様な傾向を示したが、SP15 は HP10 よりも膨張量が少なく、HP15 は材齢 1 日経過までに測定不能となるまでの膨張が発生した。このことから、焼成 HP は焼成 SP より添加量が少なくても著しい膨張を発生させることが分かる。したがって、ホッキ貝殻とホタテ貝殻ではホッキ貝殻の方が膨張能力が高いと考えられる。

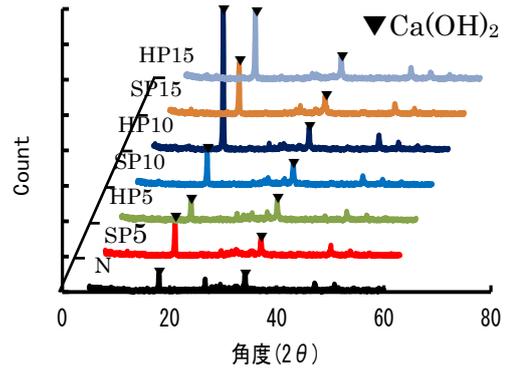


図-4 材齢 7 日におけるモルタルの XRD 結果

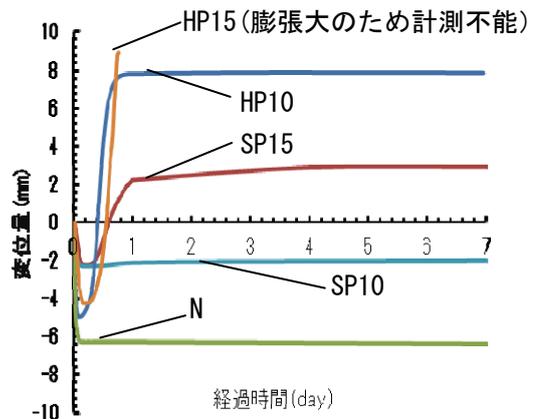


図-5 長さ変化の測定結果

4. まとめ

本研究では、焼成ホタテ貝殻および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、膨張に違いがあるか検討を行った。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膨張量に違いがあり、ホッキ貝殻のほうが添加量が少なくても膨張することが分かった。
- (2) 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 Ca(OH)_2 が生成しているが、膨張が発生したモルタルは、粉末 X 線回折の 18 度のピークが大きくなる。
- (3) コルゲートチューブによる長さ変化試験の結果、ホッキ貝殻は置換率 10%で著しい膨張を示すのに対し、ホタテ貝殻は置換率 10%で収縮後ほとんど長さ変化を示さなかった。置換率 15%ではホタテ貝殻は 2mm 程度の膨張を示し、ホッキ貝殻は測定不能となるまでの膨張を示した。

参考文献

- 1) 北海道 HP 水産系廃棄物発生量 2012 年 5 月 9 日：
<http://www.pref.hokkaido.lg.jp/sr/ssk/hasseijyoukyou.htm>
- 2) 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.
- 3) 石井允都、渡辺暁央、廣川一巳、上村清志：焼成ホッキ貝殻を混入したモルタルの初期の長さ変化試験、平成 23 年土木学会北海道支部論文報告集第 68 号、E-10、2012
- 4) 小林一輔：コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法、pp.90-91、2011 年 10 月発行