

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：50102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656274

研究課題名(和文) 産業廃棄物のホッキ貝殻を使用したコンクリート用膨張材の開発

研究課題名(英文) Development of concrete expansion material using the surf clam shells of industrial waste

研究代表者

廣川 一巳 (Hirokawa, Kazumi)

苫小牧工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：00100751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：苫小牧市の特産物であるホッキ貝の貝殻の有効利用方法の一つとして、地産地消の観点から利用しようとした。その一つとして、焼成ホッキ貝殻パウダーを作製しモルタルに混ぜて膨張材として実験した。その結果焼成ホタテ貝殻粉末やカルシウム系膨張材に見られるゆっくり膨張していくのとは異なり一気に膨張するがその後は膨張しない特性が見いだされた。原因として水酸化カルシウムの生成と針状結晶の大きさ、ホッキ貝がアラゴナイト型であることに起因していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Recently, effective use for industrial waste has been advanced. However, the use of fisheries waste is far behind. The author has been conducting a study on the recycle of surf clam. In the past researches, the mortar with burnt shells of surf clam expanded. As a result of the experiment, normal mortar did not change the length, but "alternative mortar mixed with burnt surf clam shell powder" turned to great expansion.

The factor that caused it to expand is calcium oxide(CaO) included in clam powder. The mortar expanded due to calcium hydroxide(Ca(OH)<sub>2</sub>) derived by the reaction of CaO and H<sub>2</sub>O. HP10(10% replaced with clam powder) did not change after it expanded at first because it is thought that the reaction of clam powder and water finished after one day passed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：コンクリート リサイクル ホッキ貝 膨張

## 1. 研究開始当初の背景

廃棄物の減少とリサイクルが重要視される中、水産系廃棄物の有効利用については、まだ十分に進んでいない。北海道では、年間約40万トンの水産系廃棄物が発生し、そのうち18万トンが貝殻である。貝殻の有効利用については、ホタテ貝殻の検討が比較的多く行われている。コンクリート分野では、細骨材やフィラーとして利用する研究例がある(例えば、山内匡ら：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。伯井裕樹ら：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など)。一方で、産地が限定されるホッキについては、貝殻の有効利用に関する研究が非常に少なく、大部分が廃棄処分されている。貝殻を大量に利用するためには、コンクリート用材料として適用することが妥当であると考えられる。しかし、貝殻を細骨材やフィラーとして利用しても、従来のコンクリートと同程度の性能が発現するのみであり、フライアッシュなどの混和材のようにコンクリートの品質を大きく改善する効果はなく、積極的に利用するには至っていない。そこで、貝殻の商品価値を高める観点から、本研究では貝殻をコンクリートの品質改善を目的として混和材利用の可能性を検討することを目的としている。

## 2. 研究の目的

本研究は、地元苫小牧市の特産物であるホッキ貝の産業廃棄物である貝殻のリサイクルに関する研究である。

ホッキ貝殻は、アラゴナイト型の炭酸カルシウムであり、これを1000°C程度で焼成すると酸化カルシウムとなる。これは、コンクリート用混和材の1つである石灰系膨張材の主成分と同じ化合物である。膨張材は、コンクリートの高強度化にともない、体積安定性を目的として多くの構造物建設に使用されている。一方で、膨張剤は比較的高価であり、コンクリートの材料費を増大させることが課題である。しかし一般的な混和材は、フライアッシュなどのように産業副産物であり、膨張材も産業廃棄物を利用することにより低価格化が可能であると考えられる。本研究では、ホッキ貝殻を使用したコンクリート用膨張材の開発を目的としている。

## 3. 研究の方法

1) 焼成ホッキ貝殻粉末を使用したモルタルの膨張特性

焼成ホッキ貝殻粉末をセメントに置換して作製したモルタルは、著しい膨張現象が認められる。その原因は焼成することにより、炭酸カルシウムが酸化カルシウムになることで、酸化カルシウムと水の化学反応により水酸化カルシウムが生成されるためである

と判断される。しかし、焼成ホッキ貝殻粉末の膨張性能は明らかにされておらず、まず膨張特性を把握する必要がある。膨張の定量評価を行う手段として、本研究では、次の2つの手法を行うこととする。

### (1) JIS A6202の膨張材の膨張性試験

焼成ホッキ貝殻粉末を膨張材として適用するには、JIS規格の市販膨張材との膨張能力を比較する必要がある。そのため、膨張性試験を実施する。また、比較のため、石灰系膨張材の膨張性試験を行い、焼成ホッキ貝殻粉末を使用したモルタルの膨張特性について検討を行う。

### (2) ASTM C1698-09に準じたコルゲートチューブを使用した長さ変化試験

焼成ホッキ貝殻粉末による膨張は、炭酸カルシウムと水が化学反応して水酸化カルシウムを生成するために発生すると考えられる。この反応は、セメントと水の水和反応と同時に生じていると推察される。焼成ホッキ貝殻粉末の化学反応が、セメントの水和過程のどの段階で活性化するのかを正確に把握するため、フレッシュ時から硬化に至るまでの連続的な体積変化をコルゲートチューブによる長さ変化試験を実施する。

### 2) 苫小牧地区における膨張材の需要調査およびコスト試算

建設分野におけるリサイクル製品の最大の課題は需要と価格である。焼成ホッキ貝殻粉末を膨張材の代替材料として使用するためには、膨張材の需要調査と市販の商品より価格を抑えた高品質の商品を開発することが求められる。また、焼成ホッキ貝殻粉末は、地産地消を目的とした商品想定しているので、まず、苫小牧地区の発注者およびコンクリートプラントの双方に膨張材の需要把握のアンケート調査を実施する。同時に、一般的な膨張材の積算価格や販売価格を調査し、焼成ホッキ貝殻粉末膨張材の商品価格の設定や製造工程のコストを試算する。

### 3) ホタテ貝殻への展開

ホッキは産地に地域性があるため、本研究の汎用性は限られてくる。また、貝殻のうち最大の排出量を誇るのがホタテであり、ホッキ貝殻における成果をホタテに展開すれば、貝殻の有効利用の拡大につながる。ホッキ貝殻とホタテ貝殻は、双方とも炭酸カルシウムであるが、結晶構造が異なり、ホッキはアラゴナイト型に対してホタテはカルサイト型である。化学的には、どちらの結晶構造であっても、焼成により酸化カルシウムになるが、コンクリートの膨張に与える影響は異なる可能性がある。予備実験では焼成ホタテ貝殻粉末は、焼成ホッキ貝殻粉末より膨張能力が低い傾向が認められた。ホタテ貝殻に展開するには、この膨張能力の相違の原因を明らかにし、焼成温度や粉末度等の粉末の作製過程を改良することにより、ホッキと同様の性能が得られるようにしなければならない。そこで、焼成ホタテ貝殻粉末自体の特徴把握と、

膨張性能の定量評価を実施する。

(1) 焼成ホタテ貝殻粉末の特徴分析（担当：代表者）

焼成温度によるホタテ貝殻の結晶構造の変化を把握するため、SEM 観察、X 線回折、蛍光 X 線回折を実施する。これにより、焼成ホタテ貝殻がホッキの場合とどのように異なっているか確認する。また、焼成ホタテ貝殻粉末を混和材として使用した場合のモルタルの水酸化カルシウム生成量を評価するために、X 線回折および示差走査型熱量分析 (DTA) を実施する。

(2) 膨張性試験（担当：分担者）

膨張の定量評価は、ホッキの場合と同様に JIS A6202 の膨張性試験および ASTM C1698-09 に準じたコルゲートチューブを使用した長さ変化試験を行う。

(3) 焼成ホタテ貝殻粉末の膨張材としての適用性（担当：代表者）

(1) および(2)の結果から、ホタテ貝殻の膨張材としての適用性を判断し、必要であれば、焼成方法や粉碎方法の再検討、ならびに配合の修正を行い、商品となり得る膨張材の代替材料の開発を行う。

#### 4. 研究成果

焼成した貝殻粉末を混入したモルタルの練混ぜてからの膨張性能を見るために、ASTM C 1698-09 に準じたコルゲートチューブを使用した長さ変化試験を使用した。本来の目的は収縮量を測定するものだが、レーザー変位計を利用し角度を  $30^\circ$  にしてコルゲートチューブが移動しないようにして、練混ぜ直後から膨張量を測定した。コルゲートチューブに関しては発表論文等の 1), 9), 11), 12), 13) を参照。初期の膨張特性が ASTM に準じた方法で測定できることが分かったため、硬化までを ASTM の方法で、また、硬化したものに関しては JIS A 6202 に従いモルタルの拘束膨張試験を行った。その他、必要に応じて粉末 X 線回折 (XRD)、示差熱重量分析 (TG-DTA)、走査型電子顕微鏡 (SEM) による破断面の観察、モルタル内部の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の生成状況の把握のため反射電子像<sup>7)</sup> も用いた。

今までの成果をまとめると次のようになる。ホッキ貝殻を  $1000^\circ\text{C}$  で焼成することにより  $\text{CaCO}_3$  から  $\text{CaO}$  に変化し、試薬の  $\text{CaO}$  に成分的に近いものになる。普通モルタルと比較して、焼成したホッキ貝殻粉末を加えたものは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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  $\text{CaO}$  が水と反応して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が生成したためと考えられる。また、膨張が発生したモルタルは粉末 X 線回折の強度の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の  $18^\circ$  のピークが大きくなっていた。TG-DTA の定量分析ではほぼ同程度の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が含まれていた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量は変わらないが、 $18^\circ$  のピークが大きい事より配向性が大きいことが考えられる<sup>2)</sup>。さらに、SEM 画像から棒状結晶（針状結晶）が多く観察された<sup>1)</sup>。XRD の観察結果より置換

率 10%（市販の石灰系膨張材）においてはエトリングaitのピークが観察されたが、ホタテ貝やホッキ貝の焼成したものをを用いたモルタルからはエトリングaitのピークは出ていなかった。このことより棒状結晶（針状結晶）はサイズも少し大きいため、エトリングaitではなく、水酸化カルシウム系の結晶が考えられる<sup>5)</sup>。しかし、まだ棒状結晶（針状結晶）を同定出来ていない。

初期の膨張特性に関しては、焼成ホッキ貝殻粉末混入モルタルは材齢 1 日までに最大の膨張を示す。焼成ホタテ貝殻粉末や市販のカルシウム系膨張材では材齢 1 日ではあまり膨張せずゆっくりと膨張している<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。JIS の膨張試験においても、焼成ホッキ貝殻粉末は脱型後水中養生後 1 日で最大の膨張を示した。焼成ホタテ貝殻粉末や市販のカルシウム系膨張材においては徐々に膨張している結果となった<sup>3), 8), 10)</sup>。

焼成貝殻粉末の混入量に関しては、初期膨張については、焼成ホッキ貝殻粉末は 10% 置換率までは測定範囲内ではあるが、それ以上ではコルゲートチューブによる方法では測定不能となった。焼成ホタテ貝殻粉末では置換率 10% から膨張を確認できた。置換率が同じであれば、焼成ホッキ貝殻粉末の方が膨張量がかなり大きいことが分かった。ホッキ貝殻、ホタテ貝殻ともに炭酸カルシウムで出来ているが、ホタテは石灰石と同様のカルサイト型の結晶構造であるのに対して、ホッキ貝殻はアラゴナイト型の結晶構造を持っている<sup>1)</sup>、 $1000^\circ\text{C}$  で焼成すると、ともに酸化カルシウムになるが粉末 X 線回折では同様の結果となっている。しかし、セメントに置換して焼成貝殻粉末として混入すると以上の様な違いが生じている。膨張の違いの一つに結晶構造が関与していることも考えられ、今後の研究を待たなければならない。

以上のことより、焼成ホッキ貝殻粉末はそれだけで、膨張材として用いるためにはセメントに対する置換量を少なくするか、ホタテ貝などの他の貝殻を焼成したものを混ぜて調整する必要がある。また、膨張量と収縮量の関係を調べ市販品と同等の性状になるか検証を行う必要がある。

今後の展望として、焼成ホッキ貝殻粉末を混入したモルタルの膨張量が大きいのを利用して静的破砕剤としての利用やケミカルプレストレスとしての利用あるいは pH が高いのを利用して抗菌効果<sup>6)</sup>を期待したものに利用することも考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 3 件）

1) 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, pp556-561, 2012

2) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央: 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の発展に関するシンポジウム論文集, Vol. 21, pp. 541-544, 2012

3) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 35.No1, p 1567-1572, 2013

[学会発表] (計 10 件)

4) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央: 焼成貝殻粉末を混入したモルタルの初期膨張定量評価について, 土木学会第 67 回年次学術講演会, 2012

5) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央: 焼成貝殻粉末の水和反応における水酸化カルシウムの生成形態について, 平成 24 年度土木学会北海道支部論文報告集, 第 69 号, 2013

6) 加藤悠貴, 岩波俊介, 廣川一巳: 焼成ホッキ貝殻粉末の抗菌効果について, 平成 24 年度土木学会北海道支部論文報告集, 第 69 号, 2013

7) 佐藤隼可, 廣川一巳, 渡辺暁央, 石井允都: 焼成貝殻粉末を混入したモルタルの水酸化カルシウムの反射電子像観察, 平成 24 年度土木学会北海道支部論文報告集, 第 69 号, 2013

8) 篠原将也, 廣川一巳, 渡辺暁央, 石井允都: 焼成貝殻粉末を混入したモルタルの膨張量の評価, 平成 24 年度土木学会北海道支部論文報告集, 第 69 号, 2013

9) 佐藤亜沙美, 渡辺暁央, 廣川一巳: コルゲートチューブを用いたセメントペーストの長さ変化について, 平成 24 年度土木学会北海道支部論文報告集, 第 69 号, 2013

10) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央: 焼成ホッキ貝殻粉末混入モルタルの膨張特性に関する検討, 土木学会第 68 回年次学術講演会, 2013

11) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央, 小野真嗣: Evaluation of Marmor Expansion Using Corrugated Mold in Early Age Containing Burnt Surf Clam Shell Powder, The 7th International Symposium on Advances in Technology Education, 2013

12) 石井允都, 廣川一巳, 渡辺暁央, 鎌田高之: コルゲートチューブを用いた長さ変化試験法に関する検討, 平成 25 年度土木学会北海道支部論文報告集, 第 70 号, 2014

13) 大巻雅篤, 渡辺暁央, 廣川一巳: コルゲートチューブの長さ変化試験に基づく若材齢セメントペーストの内部組織に関する研究, 平成 25 年度土木学会北海道支部論文報告集, 第 70 号, 2014

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣川一巳 (苫小牧工業高等専門学校)

研究者番号: 00100751

(2) 研究分担者

渡辺暁央 (苫小牧工業高等専門学校)

研究者番号: 00422650