# ホタテ貝殻球状化粒子がセメントペーストの流動性に及ぼす影響

The Influence of Scallop Shell Spherical Gives on Flowability of Cement Paste

函館工業高等専門学校 環境都市工学科 学生員 影浦 亮太(Ryouta Kageura) 函館工業高等専門学校 物質工学科 工藤 吉訓(Yosinori Kudo) 函館工業高等専門学校 環境都市工学科 正 員 澤村 秀治(Syuji Sawamura) 函館工業高等専門学校 物質工学科 小林 淳哉(Junya Kobayashi)

### 1.はじめに

ホタテ貝の養殖は,北海道および東北地方で盛んであり,近年の生産量の増加によって水産廃棄物であるホタテ貝殻の排出量は年間17万トンを超え,今後新たな処理方法や有効利用方法が課題となっている.

昨年,本研究室では破砕したホタテ貝殻を細骨材として用い,コンクリートのフレッシュ性能を極限まで高めることを試みた.その結果,ホタテ貝殻砕砂を高流動コンクリート等の高性能コンクリートに適用するには,粒子形状や粒度分布の改善が不可欠であることがわかった.

函館高専では、ホタテ貝殻の再資源化と有効利用の手法として、ホタテ貝殻を原料とした炭酸カルシウム球状化粒子の製造技術を開発した。本研究では、ホタテ貝殻より生成されたバテライト型炭酸カルシウムを混和材として用いたときの、セメントペーストの流動性およびモルタルの強度特性に及ぼす影響を検討した。

# 2.バテライト型 CaCO<sub>3</sub>の調製

### 2.1 背景

図 - 1は, ホタテ貝殻の主成分であるカルサイト型炭酸カルシウムの低真空型電子顕微鏡写真(以下 LV-SEM写真)である.貝殻は立方体のカルサイト型 CaCO3が積層構造をとっている.板状構造はカルサイトの微結晶が高分子(タンパク質)をシートとして積層化されているためである.

われわれは角柱状のカルサイト型  $CaCO_3$  であるホタテ貝殻を濃硝酸に溶解し、球状構造のバテライト型  $CaCO_3$  を生成する技術を見出している(特願 2005-250431).球状構造のバテライト型  $CaCO_3$  は、コンクリート用混和材として使用すると、フライアッシュのボールベアリング効果と同様な、コンクリートの流動性

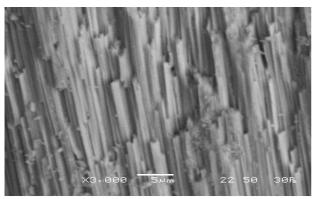


図 - 1 ホタテ貝殻の LV-SEM 写真

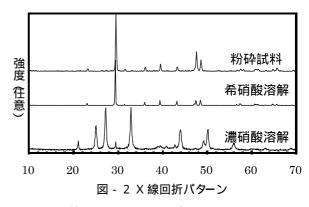
改善効果が期待できる.混合する炭酸カルシウムの構造については,X線回折及びLV-SEM写真により結晶構造に関する定性を行った.

### 2.2 調製工程

粉砕したホタテの貝殻 2kg を ,水槽中で約 60wt%の濃硝酸 8kg に撹拌しながら溶解する . 続いて , この溶液に 0.8mol/L 炭酸アンモニウム水溶液を過剰に加える . ここに 25wt%のアンモニア水溶液を加え , pH を 9~10 に調整することで白色の沈殿を生成させる . 得られた沈殿は吸引ろ過により分離して一晩自然乾燥させた後 , 引き続き 60 の乾燥機で数日間乾燥させた . 結晶構造の比較のため ,約 2N の希硝酸で同様に結晶を生成させたものも用意した . また , 粉砕処理だけを施したホタテ貝殻は ,ボールミルを用いて約 50rpm で 3~4 時間粉砕することで作成した .

### 2.3 結晶構造分析

図 - 2 に粉砕したホタテ貝殻,濃硝酸で溶解後に再結晶させた試料および,比較のため希硝酸で溶解後に再結晶させた試料の X 線回折パターンを示す.図 - 2 の粉砕した貝殻試料および希硝酸に溶解させた後に再結晶させた試料の X 線回折パターンに見られる鋭いピークはカルサイト型炭酸カルシウムを示している.濃硝酸で溶解し再結晶させた試料では,カルサイトのピークが消えており,バテライト型炭酸カルシウムとなっていることがわかる.したがって,バテライト型結晶を生成するためには,濃硝酸による溶解が必要である.



これらの結晶の LV-SEM 写真を図 - 3 ~ 図 - 5 に示す. 濃硝酸に溶解した後, 再結晶化させた試料は  $10\mu m$ 以下の球形の結晶であり, これはバテライト型構造に特

徴的なものである.一部には,球形バテライト粒子の表面を覆うさらに小さなバテライト粒子が確認できる.

一方,希硝酸に溶解させた後に結晶化させた試料は,数十 µm 程度の角柱状の結晶であり,それらはさらに細かな角柱状の結晶から構成されているように見える.粉砕だけを行ったホタテ貝殻は 100µm 程度の大きな結晶も見られ,もともとのホタテ貝殻の構造に由来して,板状のものが残っている.

炭酸カルシウムはカルサイト型が安定構造であり、自然界の炭酸カルシウムの多くはこの結晶構造をとる.例えば石灰岩に代表される炭酸カルシウム(重質炭酸カルシウム)、さらには工業的用途の広い軽質炭酸カルシウム(重質炭酸カルシウムの再結晶により調製)も角柱状のカルサイト型炭酸カルシウムである.



図 - 3 バテライI型 CaCO<sub>3</sub>の結晶

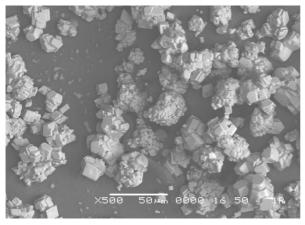


図 - 4 カルサイト型 CaCO<sub>3</sub> の結晶



図 - 5 粉砕 したホタテ貝殻の LV-SEM 写真

バテライト型は自然界ではごくわずかな貝殻で確認されているにすぎない.実験室で作り出す技術も報告されているが,大量生産には向かず,試薬が高価であるといった欠点を持つ.

石灰岩では同様の処理を行っても球状化できないことは確認できており、ホタテ貝殻にもともと含まれる成分が、球状化に重要であると考えている。球状化のメカニズムとしては、貝殻に微量に含まれる、他の陽イオン( $Mg^{2+}$ , $Sr^{2+}$ イオンなど)の影響や、タンパク質成分の影響が考えられるが、詳細は現在検討中である。図 - 5のような粉砕されただけのホタテ貝殻は、コンクリートに使用すると大幅な単位水量の増加を招くが、図 - 3のようなバテライト型の結晶形状は、コンクリートの流動性の向上、あるいは減水効果を期待することができる.

バテライトの安定性はカルサイトに比べると低いことが知られている。空気中でのバテライトからカルサイトへの結晶構造転移温度,すなわち形状がバテライトからカルサイトに変化する温度は 440 であるため,コンクリート作成中の水和熱の影響は考慮する必要はないが,ろ過後の湿潤状態で,乾燥機による 105 での急激な乾燥工程を経ると,一部がカルサイトに変化することを確認している。このため今回の実験では,バテライト構造をより多く残すための乾燥プロセスとして,60 での緩やかな乾燥を行い,吸着水を除去することとした。さらに,コンクリートとして長期間経過後に球状構造を保っているかどうか,さらにはそれによるコンクリート強度の影響については検討を要する.

### 3.実験の概要

本研究では、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に基づいたセメントペーストのフロー試験を行い、これらの結果より拘束水比  $\beta p$  、および変形係数 Ep を求め、各種  $CaCO_3$  粉体の混和が、セメントペーストの流動性に及ぼす影響を評価することとした.

セメントペーストフロー試験は,セメント 100%のペーストとフライアッシュの質量置換率で 10%,30%,50%と変化させて混入したもの,ホタテ貝殻のバテライト型を質量置換率で 10%,30%と変化させて混入したもの,そしてカルサイト型を質量置換率で 10%,30%と変化させて混入したものの合計 8 ケースについて行った.実験は気温変動の影響を受けないように,室温を 20±1 に制御した恒温室内で行った。この試験結果よりセメントペーストの流動性を評価し,バテライト型 CaCO3および,カルサイト型 CaCO3のコンクリート用混和材としての適性について検討した.

また,ホタテ貝殻微粉末であるカルサイト型  $CaCO_3$  がコンクリートの強度特性に及ぼす影響を把握するために,プレーンモルタルとフライアッシュ,およびカルサイト型  $CaCO_3$  の混入率をそれぞれ 10%, 30%, 50% と変えたモルタル供試体(f 50×100mm)を作成し,  $20\pm1$  の水中に浸漬・静置し, 3 日, 7 日, 14 日, 28 日(予定)の圧縮強度を測定した。本実験で作成したモルタル供試体の使用材料を表 - 1 に示す。モルタルの配合では,水セメント比 W/P を 50%, 単位水量を W=280g/L に統一した。

表 - 1 使用材料一覧

名称	仕様等	密度(g/cm³)
セメント	普通ポルトランドセメント	3.15
フライアッシュ	フライアッシュ 種	2.10
ホタテ貝殻微粉末	カルサイト型 CaCO3	2.51
	バテライト型 CaCO3	2.44
細骨材	函館市豊原産天然砂	2.59

#### 4.実験結果

### 4.1 セメントペーストのフロー試験結果

ペーストフロー試験では,フロー値より算出した相対フロー面積比と水粉体容積比の関係から拘束水比  $\beta p$  と変形係数 Ep を求めた.図-6にフライアッシュ,図-7にカルサイト型  $CaCO_3$ ,図-8にバテライト型  $CaCO_3$ の3種類の粉体について,質量混合率を変化させて行ったペーストフロー試験の結果を示す.これによると,相対フロー面積比と水粉体容積比の間には,はっきりとした線形関係が認められる.そこから求められる回帰直線の切片が拘束水比  $\beta p$  であり、傾きとなるものが変形係数 Ep である.これより試験を行った全8ケースについて  $\beta p$  ,Ep を求めた.

ホタテ貝殻粒子との比較のために実施したフライアッシュ混入のケースの結果を図 - 6 に示す.混入率が高くなるにつれて拘束水比と変形係数はともに小さくなっており,ペーストの流動性が向上することが顕著に現れている.一方,図 - 7 のカルサイト型  $CaCO_3$ 混入をした場合では,混入しないものと 10%混入のケースの間にあまり差は出ないが,変形係数は <math>10%のほうが幾分大きくなる傾向がある.混入率が 10%程度では,カルサイト型結晶形状では,ペーストの流動性改善効果は発揮することができない.しかし,カルサイト型でも混入率を 30%まで上げると,拘束水比と変形係数はともに小さくなった.このことから,結晶形状が完全な球形となっていないカルサイト型  $CaCO_3$ でも,混入率を上げることによって,セメントペーストの流動性のアップ,あるいは減水効果を発揮することがわかった.

図 - 8 に示すバテライト型  $CaCO_3$  は、混入率 10%のケースにおいても変形係数 Ep は小さくなり,拘束水比  $\beta p$  も低下する.混入率 30%のケースになると,さらに拘束水比  $\beta p$  は格段に低下し,変形係数 Ep の値もやや小さくなる.このことから,バテライト型  $CaCO_3$  は,その球状の結晶形状によるボールベアリング効果で,大きな減水性能を発揮することがわかる.

これらの試験の結果から、混入率と拘束水比 $\beta p$ の関係を図 - 9 に、混入率と変形係数Epの関係を図 - 1 0 に示す、混入率と拘束水比の関係では、フライアッシュの混入率が増加するに伴い、拘束水比はほぼ一定の割合で減少する傾向があるが、カルサイト型 $CaCO_3$ とバテライト型 $CaCO_3$ では、その減少傾向は一定ではない、混入率10%まではカルサイト型 $CaCO_3$ とバテライト型 $CaCO_3$ ともに減水効果は小さいが、混入率30%ではバテライト型 $CaCO_3$ は、フライアッシュに匹敵する減水効果を発揮する、カルサイト型 $CaCO_3$ は、フライアッシュとバテライト型 $CaCO_3$ ほどではないが、ある程度の減水効果は認

められた.変形係数は,水量の変動がセメントペーストの流動性の変化に及ぼす影響の程度を表し,変形係数が小さくなると水粉体容積比の変化がフロー値の変化に鋭敏に表れるようになる.混入率 10%の変形係数は,フライアッシュとバテライト型  $CaCO_3$  ではほぼ同じ値であるが,カルサイト型  $CaCO_3$  は先の二つよりも変形係数は大きな値を示した.これは,混入量が少ない場合には,カルサイト型  $CaCO_3$  の粒子形状が角張っているために,減水効果を発揮できないと考える.しかし,混入率を30%まで増加させることで,カルサイト型  $CaCO_3$  とバテライト型  $CaCO_3$  の変形係数 Ep は、ほぼ同等の値となる.

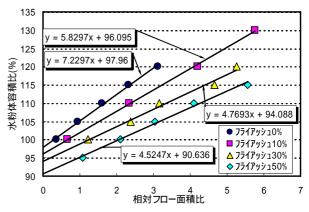


図 - 6 フライアッシュのペーストフロー試験結果

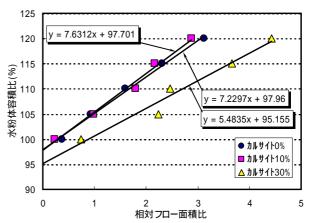


図 - 7 カルサイト型 CaCO3のペーストフロー試験

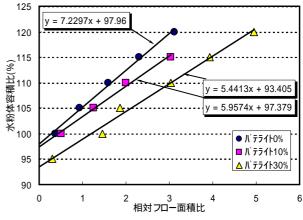
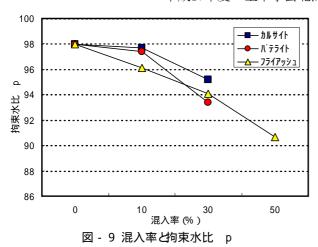


図 - 8 バテライト型 CaCO3のペーストフロー試験



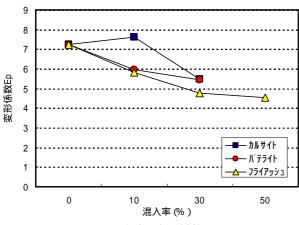


図 - 10 混入率と変形係数 Ep

### 4.2 モルタルの圧縮強度試験

フライアッシュおよびカルサイト型  $CaCO_3$  を混入したモルタルの圧縮強度試験を行った.混入率はそれぞれ0%(プレーンモルタル), 10% , 30% , 50%の 4 水準とした.図 - 1 1 , 図 - 1 2 にモルタル供試体の圧縮強度試験結果を示す.10%程度の混入率であれば強度低下は小さく,フライアッシュとカルサイト型  $CaCO_3$  で差はほとんどない.しかし,混入率が 30%になるとカルサイト型  $CaCO_3$  を混入したモルタルの強度低下が著しい.50% の混入になると,圧縮強度はフライアッシュ混入の場合の 50%以下になる.

混入率が50%ともなると未反応のフライアッシュが硬化体中に残ることになるが,30%までの範囲ではポゾラン反応によって全てのフライアッシュが強度発現に寄与することができ,長期的には更なる強度の増加も期待できる.しかし,カルサイト型 CaCO3 は全く水和活性を有しないと考えられるので,混入率の増加は直接強度の低下に結びつく.

# 5. まとめ

本研究において ,フライアッシュ ,カルサイト型  $CaCO_3$  , バテライト型  $CaCO_3$  の 3 種類の粉体についてペースト フロー試験 ,うち 2 種類については圧縮強度試験を行い , 以下の知見を得ることができた .

バテライト型  $CaCO_3$  は ,温度に非常に敏感で不安定な構造であるので , 乾燥させる際の温度管理が

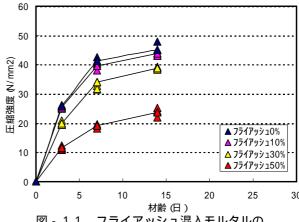


図 - 1 1 フライアッシュ混入モルタルの 各混合率による圧縮強度

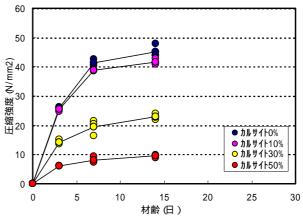


図 - 12 カルサイト型 CaCO<sub>3</sub> 混入モルタルの 各混合率による圧縮強度

非常に重要である.セメント混和材として用いる場合には,絶対乾燥状態で使用することが前提なので,粒子性状が変化しないように適切な温度管理のもとで乾燥させる必要がある.

バテライト型  $CaCO_3$  を作成するには大量の硝酸, および炭酸アンモニウムを使用するため,経済的な面で解決を要する課題がある.

ペーストフロー試験を行った結果,バテライト型  $CaCO_3$  とカルサイト型  $CaCO_3$  はともに減水効果を 発揮することがわかった.特にバテライト型  $CaCO_3$  はボールベアリング効果によりフライアッシュに匹敵する減水効果を発揮する.

ホタテ貝殻より生成したカルサイト型 CaCO<sub>3</sub> を 用いる場合,単純に混入量を増加すると強度が極端に低下する.バテライト型 CaCO<sub>3</sub> の優れた減水効果のメリットを十分に活かした強度特性の検討を行う必要がある.

### 参考文献

- [1] 岡村 甫,前川 宏一,小澤 一雅:ハイパフォーマンスコンクリート,pp35~43,技報堂出版,1993
- [2] 化学大事典編集委員会編:化学大事典 7 pp128,共立出版株式会社,1969