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 CaCO3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 CaCO₃ 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 CaCO₃ 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 CaCO₃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 10μm 以下の球形の結晶であり,これはパ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 バテライト型 CaCO3の結晶



図 - 4 カルサイト型 CaCO3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 (Mg²⁺,Sr²⁺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,JISR 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 βp,および変形係数 Ep を求め,各 種 CaCO₃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 CaCO₃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 CaCO₃の混入率をそれぞれ10%,30%,50%と変えた モルタル供試体(f50×100mm)を作成し,20±1 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.

· ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○					
名称	仕様等	密度(g/cm ³)			
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			
ホクテ 日 熱 微 料 主	カルサイト型 CaCO ₃	2.51			
小刀只放城机不	バテライト型 CaCO3	2.44			
細骨材	函館市豊原産天然砂	2.59			

表 - 1 使用材料一覧

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 βp 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 CaCO₃,図-8にバテライト型 CaCO₃ 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 βp 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 βp , 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 CaCO3 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 CaCO3 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 CaCO₃ 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 *βp* も低下する.混入率 30%のケースになると,さらに拘束 水比 *βp* 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 CaCO₃ 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, βp の関係 を図 - 9 に、混入率と変形係数 Ep の関係を図 - 10 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 CaCO3 とバテライト 型 CaCO3 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 CaCO3 とバテライト型 CaCO3 ともに減水効果は小さいが、混入率 30%ではバテライト 型 CaCO3 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 CaCO3 は、フライアッシュとバテラ イト型 CaCO3 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 CaCO3 ではほぼ同じ値であ るが,カルサイト型 CaCO3 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 CaCO3 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 CaCO3 とバテ ライト型 CaCO3 の変形係数 *Ep* は,ほぼ同等の値となる.





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 CaCO₃ 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-11,図-12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 CaCO₃ 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 CaCO₃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 CaCO₃, バテライト型 CaCO₃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 CaCO₃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



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 CaCO₃ 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 CaCO₃とカルサイト型CaCO₃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 CaCO₃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 CaCO₃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 CaCO₃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