

令和元年6月20日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04025

研究課題名(和文) 微生物代謝を利用したコンクリートのひび割れ等の補修方法の実用化に関する研究

研究課題名(英文) Study on practical application of repair method of concrete crack using microbial metabolism

研究代表者

氏家 勲(Ujike, Isao)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：90143669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は微生物の代謝による炭酸ガスとカルシウム源との反応により析出する炭酸カルシウムを充填材(以下、バイオグラウト)とする補修方法の実用化に向けて、炭酸カルシウムの析出率の高い条件を見出すことおよびひび割れや漏水箇所への充填方法について検討することを目的としている。バイオグラウトの配合やその濃度および温度により炭酸カルシウムの析出率は変化するが、アルカリ緩衝作用を適切に調整することにより、24時間経過後のpHが7.5を下回らないことが炭酸カルシウムの高い析出率が持続する条件であり、また、バイオグラウトを繰り返しひび割れに注入することで止水することができることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実用化を目指した微生物代謝による炭酸ガスとカルシウム源との反応により析出する炭酸カルシウムを充填材とするバイオグラウトをコンクリート構造物の補修材に用いようとする試みは国内では先駆的な研究であり、独創的な補修方法である。また、実用化のために補修箇所の充填に必要な炭酸カルシウムの析出量を定量的に評価する必要があり、バイオグラウトの析出条件を明確にし、析出量を定量的に評価できるようにしたことに学術的意義がある。さらに、本研究から新たな補修方法が開発されることが予想され、今後増加するコンクリート構造物の補修において、その技術向上に大きく貢献しと考える。

研究成果の概要(英文)：The filler made of calcium carbonate precipitated by the reaction of carbon dioxide with a calcium source due to the metabolism of microorganisms is called bio-grout. For practical application of repair method by bio-grout, the purpose of this research is to find out the conditions of high precipitation rate of calcium carbonate and to study the method of filling in the places where cracks and water leaks.

Although the precipitation rate of calcium carbonate changes depending on the composition of bio-grout and its concentration and temperature, it became clear that calcium carbonate can maintain a high precipitation rate when the pH of bio-grout does not fall below 7.5 after 24 hours by properly adjusting the alkaline buffer action. Moreover, water leakage can be stopped by injecting bio-grout repeatedly into a crack.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：バイオグラウト コンクリート 補修 ひび割れ 漏水

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

社会基盤施設には主に鉄筋コンクリートが用いられている。入念な施工計画に基づき施工が行われた場合においても、橋梁の高欄と床版との接合部には微細な間隙が生じ、降雨時にはその間隙から漏水する場合がある。このような漏水箇所を対象とした補修においては、次のような課題がある。一般にコンクリート構造物の間隙やひび割れ補修には、樹脂系あるいはセメント系材料を注入してひび割れ、間隙を閉塞する補修工法が用いられている。エポキシ樹脂などの樹脂系材料は酸・アルカリに強く腐食を生じず、弾性係数が小さく接着性に優れるなどの利点があるが、水の混入による補修効果への悪影響やコンクリート面が湿潤状態である場合に接着性への悪影響があり、紫外線劣化が懸念されるなどの欠点がある。そのため欠陥部が特定されていない漏水箇所の補修には向いていないと考えられる。また、セメント系材料は既設コンクリートと同質の材料で、比較的低コストであるため広範囲における利用が可能である利点が挙げられる。しかし、充填材が外部に流出すると環境に悪影響を及ぼす可能性がある。従って、漏水箇所が明確ではない場合にはこれらの補修工法を用いることは困難であると考えられる。以上の背景を踏まえて、本研究では新たな補修材の開発及び実構造物への適用性について検討を行った。

2. 研究の目的

本研究はひび割れ補修に加えて経路が不明な漏水箇所の補修にも着目し、上述の問題点を解決すべく、微生物の代謝による炭酸ガスとカルシウム源との反応により析出する炭酸カルシウムを充填材（以下、バイオグラウト）とする補修方法の実用化に向けて、炭酸カルシウムの生成効率が良いバイオグラウトの条件（微生物の種類、配合、温度など）を見出すことおよびひび割れや漏水箇所への充填方法について検討することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究で用いるバイオグラウトは、微生物代謝によって生成される炭酸イオンとグラウト中に混入したカルシウム源が結合することで炭酸カルシウムを生成するものである。

バイオグラウトの構成材料と配合に関しては次のとおりである。微生物には培養する手間がなく、入手が容易である市販のドライイーストを用いた。カルシウム源としては、コンクリートに影響を及ぼさないこと、溶解度が高いこと、安価であることが必要条件を満たす酢酸カルシウム一水和物($\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$)を用いた。有機栄養源には、二糖類のスクロースと単糖類であるグルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) を用いた。また、イースト菌は、グラウト中の pH が高いと息が難しいといわれている。そして炭酸イオンの生成過程に伴いグラウト中の pH は低下し、著者らの既往の研究より pH が 7.5 以下になると炭酸カルシウムの析出が持続されないことが分かっているため、本研究ではバイオグラウトの pH を制御するためアルカリ緩衝機能を有する溶液として生化学分野で一般的に用いられている Tris 緩衝溶液を用いた。

バイオグラウトの配合は著者らの既往の研究において炭酸カルシウムの析出率が最も高かった以下の配合を基本として、実験項目に応じてそれぞれの構成材料の添加量および温度を変化させた。

表1 バイオグラウトの基本の配合

ドライイースト (g/L)	グルコース (mol/L)	酢酸カルシウム (mol/L)	Tris 緩衝溶液 (mol/L)	温度 (°C)
9.0	0.1	0.05	0.5	20

バイオグラウトはビーカーに 60mL の Tris 緩衝溶液を入れ、所定の量のイースト菌、酢酸カルシウム、栄養源の試料を少しずつ加えながら攪拌機で溶解させて作製した。

バイオグラウトは、微生物代謝により生成される炭酸イオンとカルシウムイオンが反応することにより炭酸カルシウムが析出することを利用するものであるため、炭酸カルシウムが析出する過程で、溶液中のカルシウムイオン濃度は減少する。そこで本研究では、グラウト中のカルシウムイオン濃度をポータブルイオン計で測定し、減少したカルシウムイオン濃度から炭酸カルシウムの析出量を推定した。本研究では炭酸カルシウムの析出率 P_{cal} を次式より算出した。

$$P_{cal} = \frac{x(g)}{Q(\text{mol/L}) \times m(L) \times M(\text{g/mol})} \times 100$$

ここで、 x : 炭酸カルシウムの析出量、 Q : 酢酸カルシウムの濃度、 m : 溶液量、 M : 炭酸カルシウムの分子量(100.09)である。

炭酸カルシウムの析出量の測定には、あらかじめ試験管と濾紙の質量を測っておき、カルシウム源を入れたグラウトとカルシウム源を入れていないグラウトの 2 種類を作製し、反応が終了した後にそれぞれのグラウトを濾過し、60°C の乾燥炉で濾紙と試験管を 24 時間乾燥させた。乾燥後、試験管と濾紙の質量から、試験前の試験管と濾紙の質量を差し引いた。カルシウム源を入れたグラウトの質量から、カルシウム源を入れていないグラウトの質量を差し引いた値を炭酸カルシウムの析出量とした。また、析出物の分析には粉末 X 線回折試験と FT-IR 試験を行い析出物が炭酸カルシウムか確認を行った。さらに、炭酸カルシウムの析出量 CaCO_3 を次式で

算出した。

$$C_a CO_2 = Q(\text{mol/L}) \times m(\text{L}) \times M(\text{g/L}) \times \frac{C_0 - C_a}{C_0}$$

ここで、 C_0 : 初期カルシウムイオン(g/L)、 C_a : カルシウムイオンの測定値(g/L)である。

また、炭酸カルシウムの析出にはバイオグラウトの pH が影響することからハンディ型 pH 計で測定した。

バイオグラウトを用いた補修方法の検討に関しては幅が同じで長さの異なるコンクリート版を重ねることにより所定の間隙幅 (0.5mm 程度) を有する漏水箇所を模擬したコンクリート供試体を用いた。

4. 研究成果

○炭酸カルシウムの析出に及ぼす要因について

図1は栄養源の違いがバイオグラウトの炭酸カルシウムの析出に及ぼす影響を示す。有機栄養源にスクロースを用いた A1 におけるカルシウムイオン濃度の減少率は、グラウト作製後 24

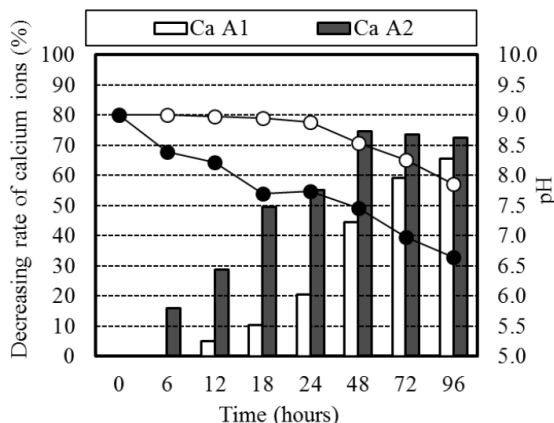


図1 栄養源の違いがバイオグラウトの炭酸カルシウムの析出に及ぼす影響

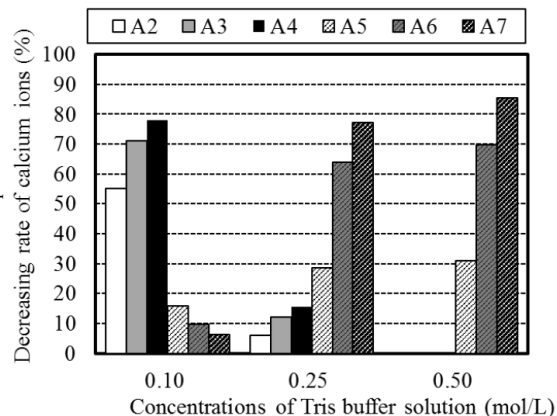


図2 炭酸カルシウムの析出に及ぼすグラウトの初期 pH と Tris 緩衝液の影響

時間で 20%程度、グラウト作製後 96 時間で約 65%に達した。一方、有機栄養源にグルコースを用いた A2 では、グラウト作製後 6 時間でカルシウムイオン濃度の減少が認められ、グラウト作製後 48 時間では 70%を超える減少が確認された。有機栄養源として二糖類であるスクロースを使用した場合、一般的に単糖類に分解された後に解糖系に入るといわれており、そのため微生物代謝による炭酸イオンの生成が早く、グラウト作製後 24 時間での pH 変化が A1 よりも大きくなったと考えられる。このことから、バイオグラウトの栄養源にはグルコースを使用する。

図2はドライイーストの濃度及び使用する Tris 緩衝溶液の濃度を変化させたグラウトのグラウト作製後 24 時間におけるカルシウムイオン濃度減少率を示す。A2~A4 は初期 pH が 9.0 で、A5~A7 は初期 pH が 8.0 である。初期 pH9.0 の A2~A4 では Tris 緩衝溶液の濃度が 0.10mol/L の配合においてカルシウムイオン濃度が著しく減少している。しかしながら、使用した Tris 緩衝溶液による緩衝作用が強くなるに従い、グラウト中のカルシウムイオン濃度の減少率は小さくなることが認められる。一方、初期 pH8.0 の A5~A7 ではより緩衝作用の強い Tris 緩衝溶液 0.50mol/L の配合においてはカルシウムイオン濃度の著しい減少が確認された。このことから、イースト菌の量の違いにより適切な Tris 緩衝溶液量があることがわかる。そこで、図3および

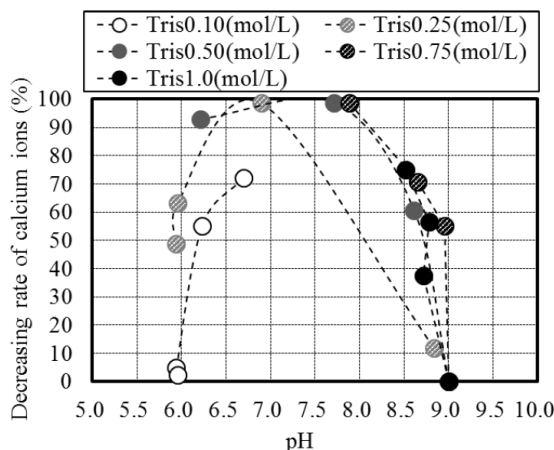


図3 カルシウムイオン濃度減少率と pH の関係 (初期 pH=9.0)

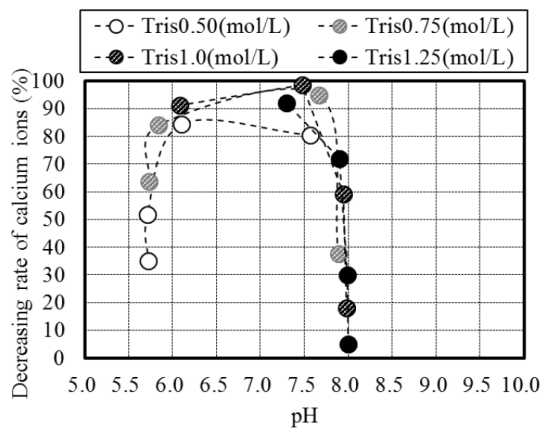


図4 カルシウムイオン濃度減少率と pH の関係 (初期 pH=8.0)

図4は24時間後のカルシウムイオン濃度減少率とpHの関係を示す。Tris緩衝溶液の濃度が低い配合においては、Tris緩衝溶液による緩衝作用が不十分であったためグラウト中のpHが急激に低下し、炭酸カルシウムの析出を持続することが困難とされるpH7.5以下となり、カルシウムイオンの減少が確認されなかったと考えられる。また、24時間後のカルシウムイオン濃度の減少率が100%近くに達したグラウトにおいては作製から24時間後のpHが7.5程度となることが認められる。これらの配合においては微生物による代謝活性とアルカリ緩衝作用が均衡しグラウト中に混入したカルシウム源の大部分が24時間以内に炭酸カルシウムとして析出したと考えられる。以上のことから効率よく炭酸カルシウムを析出させるためには、初期pHを9.0として、Tris緩衝溶液量を調整してグラウトのpHが7.5以下にならないようにする必要があることが明らかとなった。

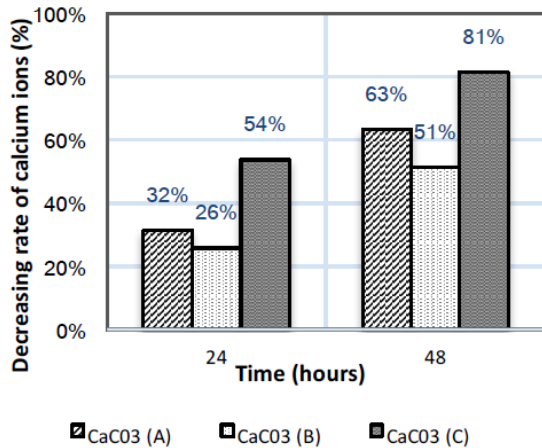


図5 種類の異なるイースト菌を用いたグラウトの炭酸カルシウムの減少率

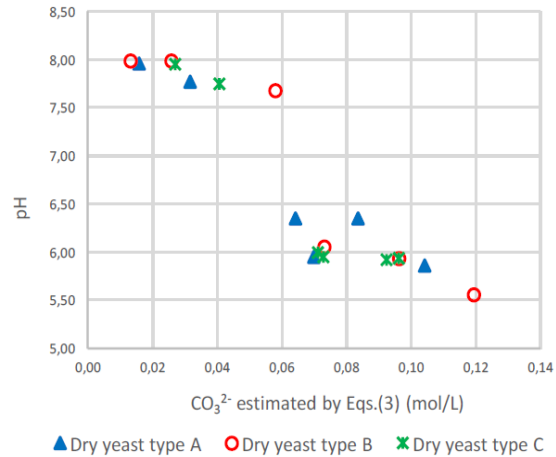


図6 種類の異なるイースト菌を用いたグラウトのpHと炭酸カルシウムイオン推定値との関係

図5は種類の異なる市販のイースト菌を用いたグラウトの24時間後および48時間後のカルシウムイオンの減少率を示す。イースト菌の種類によってカルシウムイオンの減少率、すなわち炭酸カルシウムの析出率に差があり、図5においてはTypeCが最も析出しており、TypeBが最も少ない。そこで、構成材料の各割合は一定として、グラウトの濃度とTris緩衝溶液量を変化させたグラウトにおけるpHと炭酸カルシウムイオン推定値の関係を図6に示す。図からわかるように、イースト菌の種類によらず、pHと炭酸カルシウムイオン推定値の関係には良い相関関係がある。バイオグラウトにおいて多くの炭酸カルシウムを析出させるためにはイースト菌の種類によらずグラウト中のpHを7.5以下にならないようにすることである。

図7はバイオグラウトの環境温度を10℃、20℃、30℃に変えた場合のカルシウムイオンの減少率とpHの経時変化を示す。炭酸カルシウムの析出が化学反応であり温度に依存し、イースト菌の代謝活動も温度に依存することから、温度が高くなるにつれてカルシウムイオンの減少率が高くなる。そこで、実際の環境を考慮して温度変化する場合のバイオグラウトの炭酸カルシウムの析出について検討する。図9は積算温度とカルシウムイオンの減少率の関係を示す。積算温度に関しては温度の基準は0℃とした。図に示すように温度一定の場合と温度変化を与

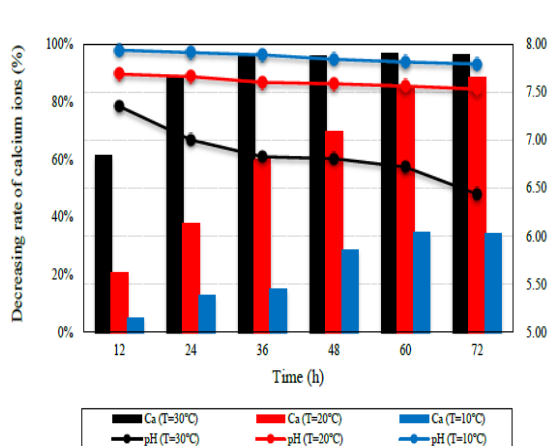


図8 炭酸カルシウムの析出に及ぼすグラウトの温度の影響

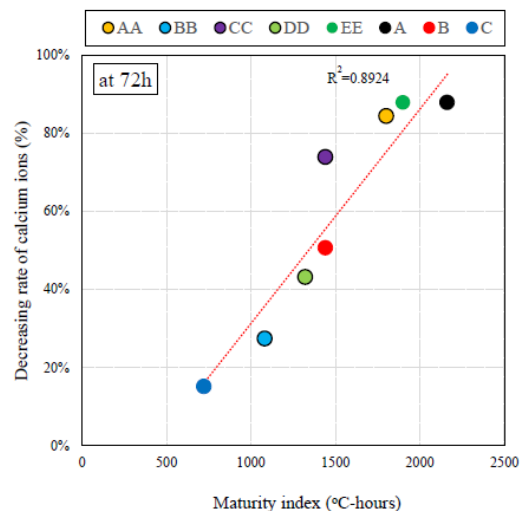


図9 カルシウムイオンの減少率と積算温度の関係

えた場合のカルシウムイオンの減少率は積算温度と比較的良好な相関関係があり、バイオグラウトを使用する現場の温度データが分かれば、積算温度から炭酸カルシウムの析出量を推定することができる。

○バイオグラウトの漏水箇所補修への適用に関する検討

上述の実験結果から、例えば 100×100mm で間隔 0.5mm の間隙を補修するためには約 5g の炭酸カルシウムが必要であり、48 時間後に全てのカルシウムイオンが消費されると仮定すると約 400ml のバイオグラウトが必要となる。しかしながら、間隙の容積は 5ml であるので、一度に全てを注入することができないので図 10 に示すように、繰り返し注入することで間隙を充填する方法について検討する。

図 11 は間隔 0.2mm の供試体にバイオグラウト (TypeA) とバイオグラウトからカルシウム源を取り除いた溶液 (TypeB) からカルシウム源を取り除いた溶液 (TypeB)

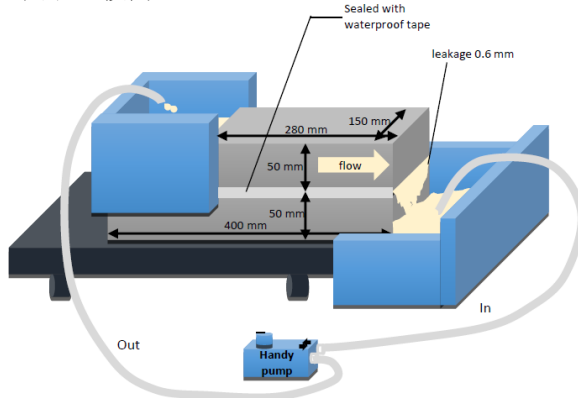


図 10 漏水箇所を模擬した供試体

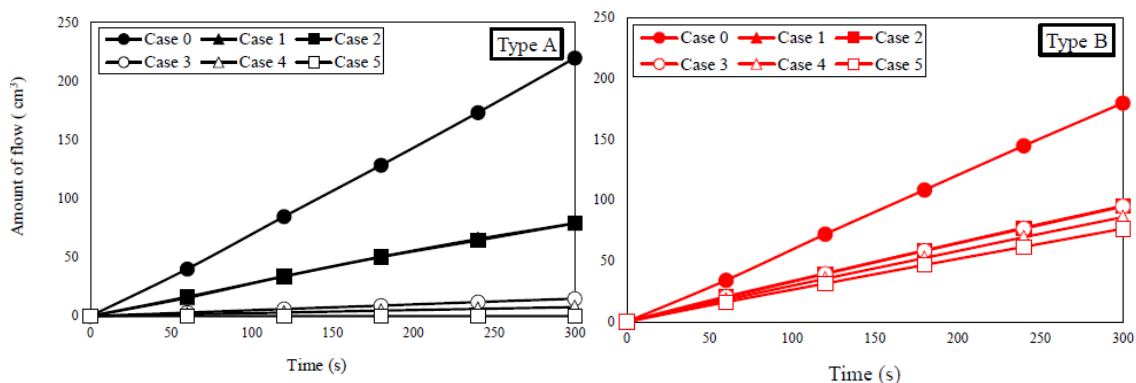


図 11 間隙からの漏水量の変化

をそれぞれ注入した 24 時間おきのバイオグラウトと溶液の漏水量である。イースト菌の単なる溶液である TypeB では初期値 (Case0) から 24 時間目に漏水量は低下するが、96 時間経過しても (Case5) も漏水量は変化していない。一方、バイオグラウトの TypeA で 72 時間後には漏水量が非常に少なくなり、96 時間後にはほとんど止水できている。また、図 12 は 0.6mm 間隙を有する供試体を傾斜させることにより初期の漏水量を変化させた場合のバイオグラウトの漏水量の経時変化を示す。初期漏水量の大きさによらず

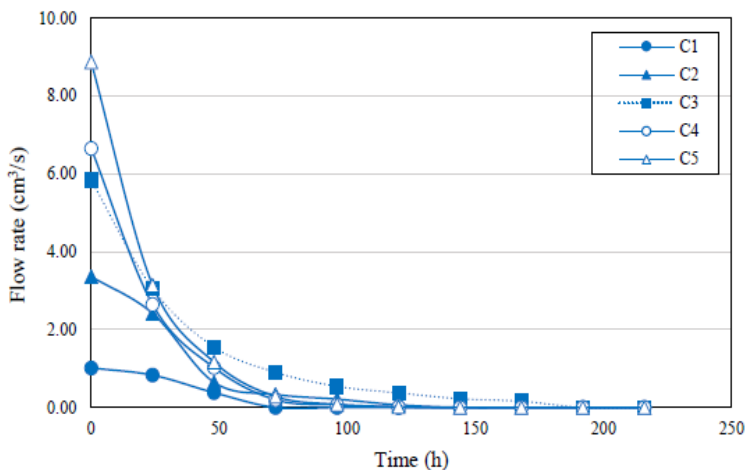


図 12 初期漏水量が異なる間隙からの漏水量の経時変化

約 100 時間後にはほとんど止水されている。ただし、試験終了後に間隙内部を観察すると間隙内全域を炭酸カルシウムが析出して充填しているのではなく、間隙の一部において幅全体に炭酸カルシウムが析出することにより間隙の止水ができたことを確認した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- (1) Application of bio-based material for concrete repair: case study leakage on parallel concrete slab, Prima Yane Puteri, Isao Ujike, Keiyu Kawaai, MATEC Web of Conference 258, 01013, 2019
- (2) APPLICABILITY OF BIO-BASED MATERIALS TO REPAIR WATER LEAKAGE OF CONCRETE, Prima Yane Puteri, Isao Ujike, Keiyu Kawaai, コンクリート工学年次論文集、Vol.40、No.1、pp.1551-1556、2018 (査読有)

(3) Influence of Different Concentration of Tris Buffer Solution on Calcium Carbonate Precipitation in Bio-based Repair Materials, Prima Yane Puteri, Keiyu Kawaai, Isao Ujike, Hiroshi Okuno, International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology, Vol.7, No.5, pp.1879-1855, 2017 (査読有)

(4) Influence of the Type of Dry Yeast on Precipitation Rate of Calcium Carbonate in Bio-based Repair Materials, Prima Yane Puteri, Isao Ujike, Keiyu Kawaai, Proceedings of International Conference on Bio-based Building Materials, pp.133-139, 2017 (査読有)

(5) Effect of Temperature on Precipitation Rate of Calcium Carbonate Produced through Microbial Metabolic Process of Bio Materials, Putri,P.Y., Kawaai,K., Ujike,I., Yamamoto,S., Journal of Civil Engineering Science and Application, Civilengineering Dimension, Vol.18, No.2, pp.103-108, 2016 (査読有)

(6) Some considerations on precipitation rate of calcium carbonate in bio-based materials used for concrete repair, K.Kawaai, I.Ujike, S.Yamamoto, P.Y.Putri, Proceedings of 6th International Conference on Concrete Repair, pp.580-587, 2016 (査読有)

(7) 炭酸カルシウムの析出速度及び析出量に及ぼす諸要因に関する研究、山本沙也、久保郁貴、河合慶有、氏家勲、コンクリート工学年次論文集、Vol.37、No.1、pp.158-1590、2015 (査読有)

[学会発表] (計5件)

(1) 微生物代謝による炭酸カルシウム析出解析モデルの構築、榊原洋子、岡崎慎一郎、氏家勲、河合慶有、土木学会四国支部第24回技術研究発表会、徳島大学工学部(徳島市)、2018.5.19

(2) 納豆菌とアルギン酸を用いたグラウト材のひび割れ補修効果の検討、井手昌彦、河合慶有、氏家勲、土木学会四国支部第24回技術研究発表会、徳島大学工学部(徳島市)、2018.5.19

(3) 枯草菌の代謝を用いたカプセル中の炭酸カルシウム析出過程の検討、奥野宙、河合慶有、氏家勲、土木学会四国支部第23回技術研究発表会、愛媛大学工学部(松山市)、2017.5.20

(4) バイオ材料の炭酸カルシウム析出過程に及ぼす温度の影響、山本沙也、氏家勲、河合慶有、Prima Yane Puteri、土木学会四国支部第22回技術研究発表会、高知工科大学(香美市)、2016.5.28

(5) バイオグラウトの炭酸カルシウム析出時間に影響を及ぼす要因の検討、山本沙也、河合慶有、氏家勲、土木学会四国支部第21回技術研究発表会、香川大学工学部(高松市)、2015.5.23

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cee.ehime-u.ac.jp/~zairyuu/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：岡崎 慎一郎

ローマ字氏名：Okazaki Shinichiro

所属研究機関名：香川大学

部局名：創造工学部

職名：准教授

研究者番号(8桁)：30510507

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：河合 慶有

ローマ字氏名：Kawaai Keiyu

所属研究機関名：愛媛大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号(8桁)：90725631

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。