

## バチルス菌を用いた補修材によるASRひび割れの補修に関する研究

Experimental Study on Repair of ASR Induced Crack in Concrete Using Bacillus

埼玉大学 助教 薬 堯

### (研究計画ないし研究手法の概略)

#### 1. 研究背景と目的

近年、微生物を用いた斬新なひび割れ補修手法が提案されている。この手法では、微生物の代謝産物である二酸化炭素とひび割れ中のカルシウムイオンが反応し、生成された炭酸カルシウム析出物によってひび割れを塞ぐものである。コンクリートの練り混ぜ段階で微生物が導入された場合の補修効果が確認できているが、既設のコンクリートに対する補修効果の検討は十分であるとは言いがたい。また、これまでの研究ではひび割れを外的作用により導入したコンクリート供試体を対象としたものが殆どであり、塩害、アルカリ骨材反応（ASR）、硫酸塩侵食などのように化学反応を伴うひび割れに対する修復効果は未だに明らかになっていない。本研究では、日本で被害が顕著化しているASRを対象として、土壌に普遍的に存在する好アルカリ性のバチルス菌を用いて補修材を調製し、補修効果について実験的検討を行った。また、修復効果を比較するため、既往の研究で効果が報告されているイースト菌も使用して補修を行った。

#### 2. 実験概要

##### 2.1 補修材の調製と供試体の作製

イースト菌は市販されているパン発酵用のドライイーストを使用し、スクロースを栄養源、酢酸カルシウムをカルシウム源として補修材を調整した。バチルス菌は*Sporosarcina pasteurii*という1種類のものを使用した。バチルス菌補修材は、バチルス菌を含んだ原液にペプトン、酵母エキス、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムを加え、9倍の滅菌水で希釈して調整した。



図1 イースト菌とバチルス菌の補修材

その後、30°Cに設定した培養器に入れて48時間の培養を行い、使用直前に栄養源である尿素とカルシウム源である酢酸カルシウムを添加した。炭酸カルシウムの析出による急激なpHの低下を抑制するため、2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol ( $C_4H_{11}NO_3$ )をトリス緩衝剤として補修材に混入した。図1に2種類の補修材を示す。色はイースト菌補修材が白、バチルス菌補修材が黄色であり、いずれも半透明かつ粘度が低い液体である。

本実験では、人工ひび割れ、ASRひび割れを導入したモルタル供試体の補修をそれぞれ行った。人工ひび割れを導入した供試体は、川砂を使用し、直径50mm、高さ70mmの円柱、および40mm×40mm×80mmの角柱を作製した。円柱供試体は予め結束線を内部に入れ、幅0.1mm～0.5mmのひび割れを割裂載荷により導入した。角柱供試体は曲げ載荷により2部分に分け、破断面を突き合わせて間に0.5mmのスペースを設置することで貫通ひび割れを模擬した。ASR供試体は、反応性骨材を粉砕して得られた砂を用い、直径100mmで高さ40mmの円柱、40×40×160mmの角柱をそれぞれ作製した。ASR反応を促進するために予めNaClを混和した。ASR促進試験はASTM C1260に準じて、温度

80°C、濃度1.0mol/LのNaOH溶液に浸漬してひび割れを導入した。浸漬後、供試体の表面に亀甲状のひび割れが目視で確認できた。

ひび割れの補修作業は、割裂ひび割れを有する円柱供試体に対し、10 mlの補修材を注射器で供試体の上面からひび割れに沿って内部に均一に注入し、1日に1回の頻度で2週間行った。その以外の曲げひび割れ、ASRひび割れを有する供試体に対し、補修材をモルタル表面に含浸させ、2週間続けた。

## 2.2 各試験概要

人工ひび割れを導入した供試体に対し、補修効果を確認するため、透水試験と吸水試験を行った（図2、図3）。透水試験においては、割裂ひび割れを有する円柱供試体の側面をエポキシ樹脂で封緘し、プラスチック漏斗を接着剤で上面の縁部に接着し、チューブで水槽に接続して0.95mの水位を保つことで透水試験を実施した。補修前に行った単位時間あたり透水量を $k_1$ として、表1に示すグループで補修を行い、補修後の単位時間当たりの透水量を $k_2$ とした。吸水試験では、曲げひび割れを導入した角柱供試体の側面と底面をエポキシ樹脂により封緘し上面にプールを作製した。表2のように補修期間の温度を変化させたそれぞれの配合で補修を行った。50°Cの恒温槽で72時間の乾燥を行い、その後吸水試験を行い、単位面積当たりの吸水量を算出した。

ASRひび割れに対する補修効果について、吸水試験、透気試験をそれぞれ行った（図3、図4）。吸水試験は角柱供試体を用い、供試体グループを表3に示す。透気試験は、簡易透気試験装置を用い、供試体に対して補修前と補修後の透気量を計測した。供試体グループを表4に示す。透気試験直前に40°Cで48時間の乾燥を行った。載荷圧力を0.5MPaとし、透気量が安定するまで約1時間放置した。透気係数は単位時間あたりの透気量、供試体の厚さおよび面積によりを算出した。また、比較のため、ASRひび割れを導入しない供試体（促進無）も作製し、補修前後の透気性の計測を行った（表4）。

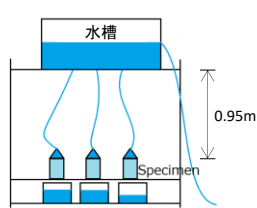


図2 透水試験

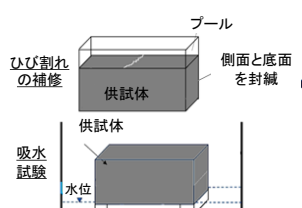


図3 吸水試験

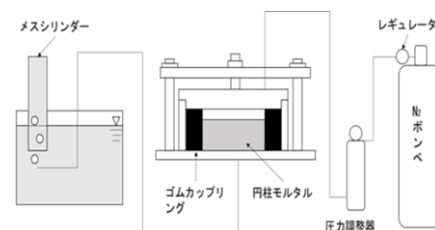


図4 透気試験

表1 透水試験のグループ（人工ひび割れ）

グループ	微生物の種類	補修材の配合
i	イースト菌： 3.0g/L	スクロース：34.2 g/L 酢酸カルシウム：8.8 g/L トリス緩衝剤：6.0 g/L
ii	イースト菌：6.0 g/L	
iii	バチルス菌（希釈液）	尿素：3.0 g/L 酢酸カルシウム：8.8 g/L
iv		尿素：4.5 g/L 酢酸カルシウム：13.2 g/L

表2 吸水試験のグループ（人工ひび割れ）

グループ	微生物の種類と配合	温度環境
A	イースト菌：3.0 g/L スクロース：34.2 g/L	20°C
B	酢酸カルシウム：8.8 g/L トリス緩衝剤：6.0 g/L	30°C
C	バチルス菌（希釈液）	20°C
D	尿素：4.5 g/L 酢酸カルシウム：13.2 g/L	30°C
E	ひび割れあり・補修無し	
F	ひび割れ無し・補修無し	

表3 吸水試験のグループ (ASRひび割れ)

グループ	微生物の種類	補修材の配合
(1)	イースト菌: 3.0 g/L	スクロース: 34.2 g/L 酢酸カルシウム: 8.8 g/L トリス緩衝剤: 6.0 g/L
(2)	バチルス菌 (希釈液)	尿素: 3.0 g/L 酢酸カルシウム: 8.8 g/L
(3)		尿素: 4.5 g/L 酢酸カルシウム: 13.2 g/L
(4)	ひび割れ有・補修無	

表4 透気試験のグループ (ASRひび割れ)

グループ	微生物の種類	補修材の配合	ASR促進
1	バチルス菌 (希釈液)	尿素: 4.5g/L ; 酢酸カルシウム: 13.2 g/L	有
2			無
3	イースト菌: 3.0 g/L	スクロース: 34.2 g/L ; 酢酸カルシウム: 8.8 g/L ; トリス緩衝剤: 6.0 g/L	有
4			無

補修後、一部の供試体に対し、ひび割れ間に析出した白い結晶物を採取し、示差熱重量分析装置を用い熱重量分析 (TG) により炭酸カルシウムの定量を行った。30~40mg程度の試料を用い、常温より15°C/minの昇温速度で950°Cまで加熱してTG曲線を測定した。雰囲気は窒素ガスを用い流量を50mL/minと設定した。

一部のASRひび割れを有す角柱供試体に対し (表4のグループ1, 3と同様の補修材)、補修後、供試体を再度アルカリ環境下に浸漬し、膨張変化の測定を行った。再浸漬は80°C、0.1mol/LのNaOH溶液を用い、浸漬期間中の長さ変化をレーザー変位計で定期的に測定した。

(実験調査によって得られた新しい知見)

3. 結果と考察

割裂ひび割れを有する円柱供試体は、補修材の注入による補修後、すべての供試体のひび割れ面を目視で観察し、炭酸カルシウムと考えられる白い結晶を確認した (図5)。また、含浸で補修を行った供試体 (曲げひび割れ, ASRひび割れを有するもの) は、マイクロスコープでの観察によれば、修復後の供試体には炭酸カルシウムと考えられる白い結晶の析出によりひび割れが閉じ、表面のモルタルにも白い生成物が見られた (図6)。

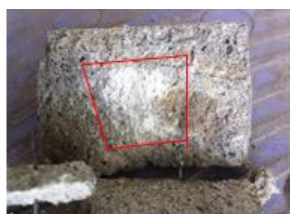


図5 ひび割れ表面の結晶

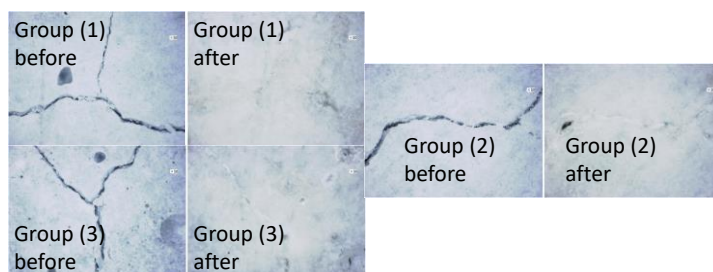


図6 ASRひび割れの補修効果 (表3と対応する)

各ひび割れ幅における透水試験結果について、補修後と補修前の透水速度の比率 $k_2/k_1$ を図7に示す。すべての供試体においては、補修後の透水速度が修復前より大幅に低下する傾向が見られた。さらに、ひび割れ幅が小さくなるとともに、透水速度の低下がより著しくなり、高い修復度を示すことが明らかとなった。特に、ひび割れ幅が0.3mm以下の場合、補修後一部の供試体は透水速度がゼロになり、ひび割れがほぼ閉鎖したことを示している。

人工ひび割れ供試体の吸水試験結果を図8に示す。補修された供試体は、いずれの補修無しの供試体より吸水量が大幅に減少したことが明らかになった。また、ひび割れ無しの供試体(F)と比較して、補修を行った供試体の吸水率も低下していることが確認できた。これは、補修によって生成された炭酸カルシウムがひび割れの補修だけではなく、補修面の微細な空隙にも補修効果が得られたことによる現象であると考えられる。

ASR供試体の吸水試験結果を図9に示す。修復無の供試体と比べ、グループ(1)～(3)においては、吸水量がすべて小さくなったことが認められた。一方、18時間後の吸水量によれば、人工ひび割れ供試体の場合、修復後の供試体は、吸水量が未修復の場合の1/3以下になった。これに比べ、ASR供試体の場合、補修した供試体は吸水量が未補修の約2/3となり、補修効果が若干低いことが分かった。その理由については、ASR供試体のpHが高いことが考えられる。ASR供試体は1.0mol/LのNaOH溶液に浸漬を行ったため、内部のpHが普通のモルタルより高くなった。補修期間中にアルカリイオンが補修材に拡散し、イースト菌、バチルス菌の生存・増殖を阻害することが一因ではないかと考えた。また、2種類の菌の補修効果によれば、吸水量はグループ(1)、(2)、(3)の順で小さくなり、バチルス菌補修材を用いた供試体は吸水率が低く、人工ひび割れの吸水試験結果と異なる傾向である。これは、バチルス菌は耐アルカリ性が高く、ASR環境に受ける影響がイースト菌より小さいことが要因である可能性がある。

ASR供試体の透気試験結果を図10に示す。ASR促進を行った供試体は、行っていない供試体と比べ、透気係数が大きく増加したことが見られ、ひび割れの影響が顕著に見られた。一方、すべてのグループでは、補修後透気試験が著しく低下したことが明らかになった。これは吸水試験の結果と一致しており、炭酸カルシウムの析出によるひび割れの補修と表層モルタルの緻密化が要因であると考えられる。従って、酸素、二酸化炭素などの気体の侵入を抑制できると考えられる。

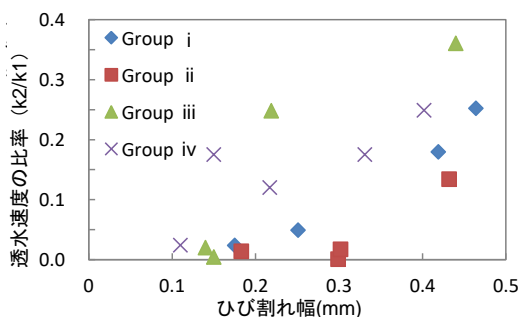


図7 透水試験結果

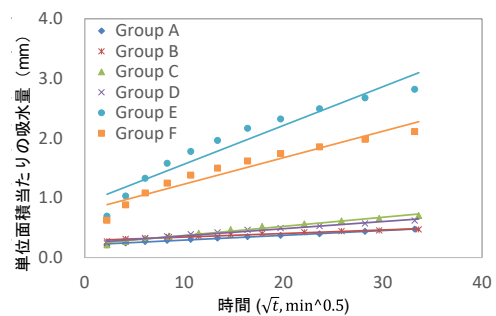


図8 吸水試験結果 (人工ひび割れ)

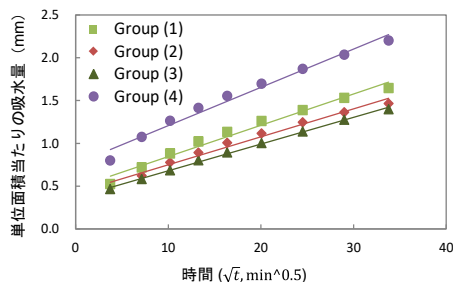


図9 吸水試験結果 (ASRひび割れ)

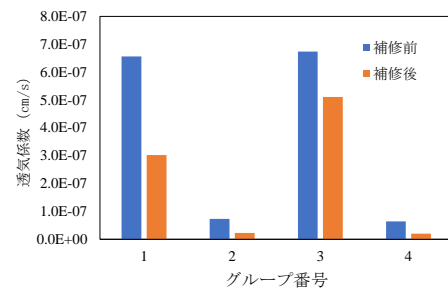


図10 透気試験結果

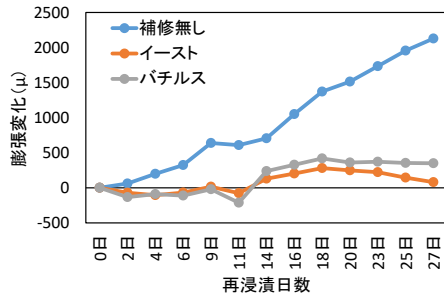


図11 再浸漬による膨張の測定結果

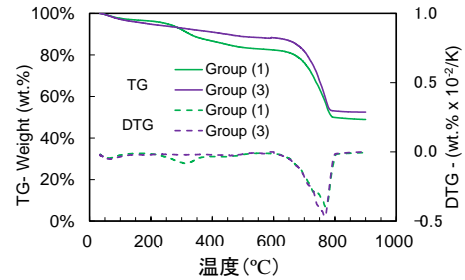


図12 熱重量分析の結果 (表3の (1) と (3))

再浸漬試験の膨張量測定結果を図11に示す。いずれの補修材において、補修を行った供試体は、補修を行っていない供試体と比べ、膨張量が大きく低下したことが明らかになった。よって、本補修方法では、ひび割れの修復とモルタル表面の緻密化により水分の侵入を抑制し、ASRの再進行による膨張を抑えることが可能であると考えられる。

熱重量分析の結果について、すべての試料は、600°C～900°Cにおいて炭酸カルシウムからCO<sub>2</sub>脱離の反応が大きく認められており、多量の炭酸カルシウムを含むことが確認できる。その結果の一例を図12に示す。質量変化の微分曲線 (DTG) により、イースト菌を用いた場合 (グループ (1))、200°C～400°Cにもう一つのピークが検出された。既往の研究により、スクロースは188°C付近に融解が開始し、200°C～500°Cにおいて脱水反応により質量が減少する。従って、イースト菌を用いた場合の析出物は、栄養源であるスクロースの残分を含んでいると考えられる。

析出物に含まれる炭酸カルシウムの割合を算出した。イースト菌を用いた場合、炭酸カルシウムの割合は55%～60%になっている。それに対し、バチルス菌を用いた場合の炭酸カルシウムの割合は若干高くなり、75%～80%になっている。すなわち、本実験に用いた補修材の範囲内で、バチルス菌による炭酸カルシウム結晶の純度はイースト菌より高いことが明らかになった。それに加え、吸水試験前の供試体表面に残留した補修材を洗った際、イースト菌補修材を用いた供試体では、表面における結晶の一部が水で流された現象が見られた。従って、イースト菌による析出物の結晶は、バチルス菌と比べモルタル表面への付着が弱くなった。その原因の一つとして、上述のイースト菌による炭酸カルシウム結晶の純度が低く、不純物が炭酸カルシウムのモルタル表面近傍での析出を阻害するのではないかと考えた。それに加え、イースト菌は一般的に数μm～数十μm程度のサイズであり、バチルス菌と比べ著しく大きい。寸法が大きいイースト菌は、セメント硬化体の多くの細孔に入ることが困難であり、また炭酸カルシウム結晶粒子の相互の接触・連結および緻密な構造の形成に影響を及ぼす可能性もある。しかしながら、上記の考察は限られた情報からの推察に過ぎず、炭酸カルシウム結晶粒子の形態、セメント硬化体への付着およびセメント硬化体の細孔への充填について、今後実験により詳細に検討することが必要である。

### ( 発表論文 )

1. 夔堯, 睦好宏史, 房捷, 川名梨香子: 微生物によるコンクリートのひび割れ修復に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, pp.1557-1562, 2018
2. 夔堯, 睦好宏史, 房捷, 川名梨香子: 異なる微生物を利用したコンクリートのASRひび割れの修復に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp.328-335, 2019