

# バイオセメンテーションによる砂型試作と砂型特性の評価

森 康暢\*, 金森陽一\*

## An Attempt of Sand Molding by Bio-cementation and its Evaluation

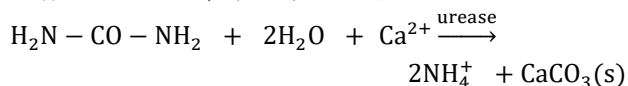
Yasunobu MORI and Yoichi KANAMORI

In this study, sand molds were fabricated by enzyme-induced calcite precipitation (EICP) and evaluated by the sand mold test methods used in the foundry field. In EICP, specimen properties such as bulk density, uniaxial compressive strength (UCS), permeability, and surface stability index were evaluated in relation to reaction time, temperature, and sand grain size. It was found that sand mold fabrications by EICP require a day-scale curing time, and that a reaction temperature of 50°C was effective in reducing the time. In addition, it was revealed that coarse sand (#40) was preferable to a finer (#60) for yielding higher strength in a short curing time. Under the conditions in this study, the EICP method was able to produce specimens exhibiting UCS of 0.5 MPa, mold permeability of 300, and SSI of 71%.

Keywords: Bio-cementation, Enzyme-induced Calcite Precipitation, Artificial Sand, Sand Mold, Inorganic Binder

### 1. はじめに

バイオセメンテーションは、生物反応により砂などの粒子同士を結合させ、固化する技術である。代表的な手法に炭酸カルシウムを析出させる方法があり、大別して、微生物培養による方法 (MICP: microbial-induced carbonate precipitation) と、酵素反応による方法 (EICP: enzyme-induced carbonate precipitation) がある<sup>1)</sup>。いずれも、基本的には、生物が産生する尿素加水分解酵素 (ウレアーゼ) の作用によって、次の反応が促進される<sup>2)</sup>。



この反応系に含まれる粒子間に炭酸カルシウムが析出し、架橋されることで、粒子の塊として強度が発現する。本反応は、水を溶媒として温和な条件下で反応が進むことから、環境性に優れた技術として土壌改良や建築分野等で適用研究が進められており<sup>3)</sup>、今後、様々な産業分野で活用の可能性がある。

本報告では、この EICP により砂を硬化させて砂型試験片を作製し、硬化条件 (時間・温度・基材の種類) が強度に及ぼす影響を評価した。また、作製した試験片について、鑄造分野で普及している砂型試験法を適用し、砂型としての特性を評価した結果について述べる。

### 2. 実験方法

#### 2.1 EICP による試験片作製

試験片は、鑄物砂の試験方法 (JIS Z 2601-1993) の標準試験片  $\phi 50 \times 50$  mm の形状とした。

試験片作製用の型には、水分が漏れ出ないように、気密性に優れたシリコン型を用いた。Fig. 1 に、シリコン型の外観を示す。シリコン型の底部には、反応溶液の入替えや洗浄時の排水用にシリコンチューブを付けた。なお、造型時や硬化反応中は、保形のため、シリコン型を塩ビパイプにはめ込んだ状態とした。

EICP 反応溶液は、1.5 M 尿素 (富士フィルム和光純薬, 試薬特級), 1.0 M 塩化カルシウム二水和物 (キシダ化学, 特級), 6 g/L スキムミルク (富

\* 金属研究室

士フィルム和光純薬, 生化学用), 4.5 g/L ウレアーゼ酵素 (純正化学, 純正一級) の終濃度とし, 純水を用いて調製した. 骨材となる砂には, Fig. 2 に示す溶融系人工砂アルミナサンド(#40, #60)を使用した.

造型では, まず, 反応溶液 (約 35 mL) とアルミナサンド (約 190 g) を混ぜ合わせて, シリコン型に流し込んだ. 棒で突いてつき固め後, 砂の表面が溶液で覆われた状態であることを確認した. 溶液の蒸発を防ぐため上口に蓋をして, 硬化反応は室温 (約 20°C) もしくは 50°C 炉内で静置して起こさせた. 反応溶液を入替える場合は, シリコンチューブにシリンジを接続して溶液を抜き取り, 新しい反応溶液を加えて置換した. 硬化時間経過後, シリコンチューブから反応容器を抜き取った後, 純水を上から流し込み, 再度シリコンチューブから排水することで試験片を洗浄した. その後, 試験片をシリコン型から抜型し, 105°C で完全に乾燥させて試験片とした.

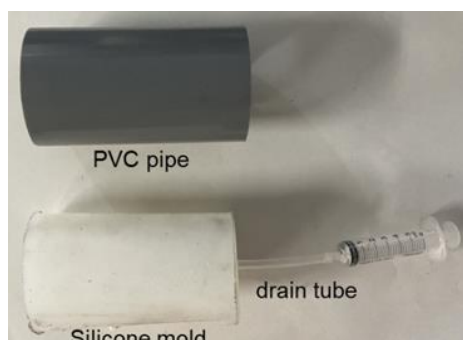


Fig. 1 Silicon mold and PVC pipe for specimen preparation

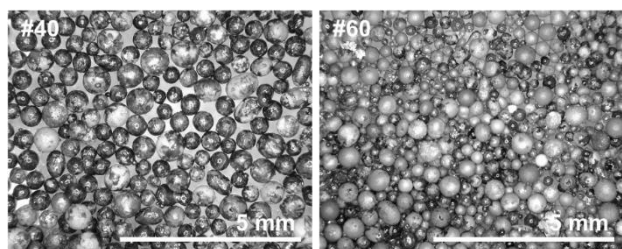


Fig. 2 Sand grains used in this study

## 2.2 試験片の特性評価

得られた試験片について, かさ密度, 一軸圧縮強度(UCS: uniaxial compressive strength), 通気度, 表面安定度(SSSI: surface stability index)の測定を行った. 圧縮強度試験は, 卓上型精密万能試

験機 (AGS-10kNG, 島津製作所社製) により, クロスヘッド速度 5 mm/s の条件で試験片が破壊するまでに試験機が示した最大荷重を測定した. 通気度試験は, JIS Z 2601:1993 のオリフィス法により行った. 表面安定度は, 表面安定度試験方法<sup>4)</sup>に基づき, 試験片を網目 3,360  $\mu\text{m}$  のふるいの上で 60 秒間振とうさせて, 振とう前後での質量変化の百分率を求めた.

## 3. 結果及び考察

### 3.1 反応時間が圧縮強度に及ぼす影響

圧縮強度に及ぼす硬化時間の影響を調べるため, 硬化時間 1 日, 3 日, 7 日の条件で試験片を作製した. いずれの条件においても, 試験片は成型できた. 作製した試験片の外観を Fig. 3 に示す. また, EICP では, 反応溶液の入替えを行うことで, 高強度な試験片が得られると報告されている<sup>3)</sup>. そこで, 1 日, 3 日, 7 日の硬化時間経過後, 反応溶液を入替え, 再度同じ硬化時間を与えた条件でも試験片を作製した. なお, 反応温度は室温, 砂は #40 アルミナサンドを使用した. 得られた試験片の圧縮強度を Fig. 4 に示す.



Fig. 3 Specimen prepared by EICP

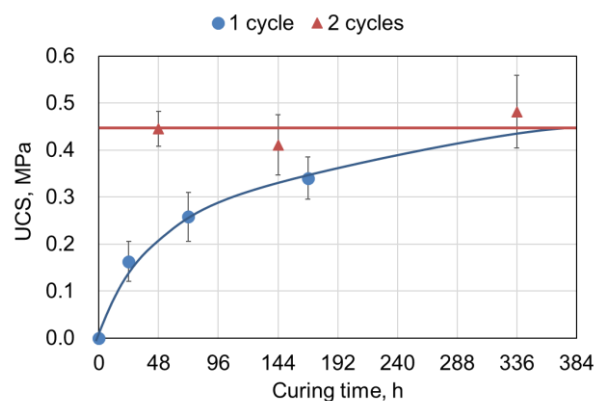


Fig. 4 Relationship between uniaxial compressive strength and curing time (n=3, error bars indicate standard deviations)

溶液の入替えなしの場合 (● : 1 cycle) , 硬化時間の増加に従って, 圧縮強度が増加する傾向がみられた. ただし, 時間に対する強度の増加率は減少しており, 強度には飽和する傾向がみられた. 酵素反応やそれに続く炭酸カルシウムの析出の過程は, 長時間をかけて徐々に進行していくことが示唆される.

これに対して, 溶液を入替えた場合 (▲ : 2 cycles) では, いずれの硬化時間の条件でも, 1 cycle の試験片と比較して高い強度が得られた. 一方で, 異なる硬化時間の条件間で, 強度に有意差は認められなかった. すなわち, 今回の実験条件では, 硬化時間が最短の 1 日であってもそれをもう一度繰り返す 2 cycles, 計 2 日の条件であっても, EICP によって得られる強度は飽和した. 溶液の入替えによって効率的に炭酸カルシウムの析出が進んだと示唆される. 一方で, 2 cycles においては長時間にわたって反応させても強度が向上しなかったことから, 炭酸カルシウムの析出量以外に, 強度の抑制要因があったと考えられる. 一つに, 充填性が不十分であった可能性がある. 今回の造型条件では水分量が多かったため, 砂と反応溶液の混合物が流動性を持ってしまい, つき固めが十分にできなかった. つき固めが不十分で砂粒間の空隙率が高くなったことに, 強度向上の抑制要因があった可能性が考えられる. 水分量を最低限に調整する, 増粘剤により反応溶液の粘度を調整する等して, つき固めの効果を高めることで強度が高まる可能性があると考えられる.

### 3.2 反応温度が砂型特性に及ぼす影響

前節で述べたように, 室温での EICP では日スケールで硬化が進み, 強度を得るには時間を要することが分かった. そこで, より短時間で, かつ, 溶液の入替えをしない条件で, 高強度な試験片を得るため, 高温で反応を促進する手法を検討した. 試薬として用いたナタ豆製ウレアーゼの酵素学的性質として, 至適反応温度は 60°C, 熱安定性は 50°C 以下と報告されている<sup>9)</sup>. そこで, 酵素が熱的安定で, かつ高活性な条件として, 硬化反応温度 50°C を採用した. なお, 反応時間は 1 日とし, 砂は #40 アルミナサンドを使用した. 得られた試験片について各種砂型試験を行った結果を Table 1 に示す.

室温の場合と比較して, 50°C で反応させた場

合ではかさ密度, 圧縮強度, 表面安定度が増加し, いずれも有意差が認められた. 特に, 圧縮強度は, 室温で反応させた場合と比較して 2 倍程度にまで著しく増加した. かさ密度も増加していることから, 炭酸カルシウムの析出量の増加が, 高強度化への主要な要因であると推察される. また, 試験片の高強度化に伴って, 表面安定度も向上した. ただし, 表面安定度は 70% 程度であり, 依然としてポロつきやすい状態であった. 一方, 通気度は反応温度条件による差は認められなかった. 通気度については, 析出量の及ぼす影響よりも, 砂の粒度や粒形による影響が支配的であったと考えられる.

一般的に鑄造で用いられている砂型の特性と比較すると, ベントナイトを粘結剤とする生型の管理値は, 圧縮強度 0.08~0.15 MPa, 表面安定度 80~90% である<sup>9)</sup>. これに対して, EICP で作製した試験片は, 生型と比較して高い強度が得られる一方で, 表面安定度はやや劣るといえる. また, 自硬性鑄型では, 通常, 圧縮強度は 1 MPa 以上であり, 今回の作製した試験片ではこれには遠く及ばなかった. 先行研究では, 高強度な試験片を作製した事例も報告されている<sup>3)</sup>ことから, 一般的な自硬性鑄型と同程度の強度を求める場合には造型方法 (溶液組成, 砂の種類, 硬化条件, つき固め等) の改善が必要であると考えられる.

### 3.3 粒度が砂型特性に及ぼす影響

粒度分布の異なる砂を使用して, EICP による強度の発現に及ぼす粒度の影響を調べた. 前節までの検討で使用した #40 アルミナサンドに代えて, 砂粒の細かい #60 アルミナサンドを使用し, 3.2 節と同様の実験を行った.

Fig. 5 に本節で述べる #60 アルミナサンドの粒度分布を示す (比較のため, 前節で述べた #40 アルミナサンドの粒度分布も併せて示す). 次に, 各種砂型試験の結果を Table 2 に示す.

Fig. 4 に示した #40 の結果と比較して, #60 で作製した試験片の圧縮強度はいずれも 1/10 程度となり, 著しく低下した. 天然けい砂 (Ottawa 砂) を用いて行われた先行研究<sup>7)</sup>においても, 砂粒の細かい砂 (F60) より, 粗い砂 (20/30) を使用した場合に高強度が得られたと報告されている. 先行研究における天然けい砂の粒形は非球形であ

Table 1 Properties of specimens prepared at different temperatures (grain size: #40).

	Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	UCS, MPa	Permeability	SSI, %
Room temp./ #40	1.84±0.04	0.24±0.04	331±37	57±4
50°C/ #40	1.91±0.01	0.48±0.03	300±6	71±1

Table 2 Properties of specimens prepared at different temperatures (grain size: #60).

	Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	UCS, MPa	Permeability	SSI, %
Room temp./ #60	1.89±0.03	0.03±0.00	134±13	24±2
50°C/ #60	1.94±0.03	0.05±0.01	127±10	26±7

るのに対して、今回の溶融系人工砂の粒形は真球に近く、砂粒が細かいと強度が著しく低下するという同様の現象が確認されたことは興味深い。粒径が小さいときに強度が得られなかった要因としては、砂粒が細かくなり構成する粒子数が増加すると、強度の発現に必要な砂粒同士の接点数が増加し、結果的に一つの接点あたりで接合に寄与する炭酸カルシウム析出量が強度発現のための閾値に満たなかったことなどが考えられる。したがって、#60の砂を適用するには、硬化時間をより長くする等、造型方法を改善する必要がある。

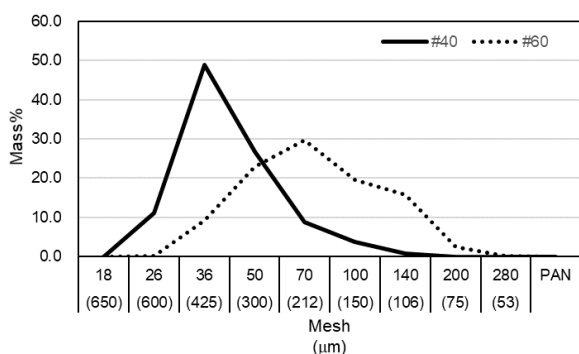


Fig. 5 Grain size distribution of sands

#### 4. 結論

EICPにより砂型試験片を作製し、硬化条件（時間・温度・基材の種類）が強度に及ぼす影響や、砂型としての特性を評価したところ、次のことが明らかになった。

- ・ 室温での硬化は日スケールで進行し、飽和するまではかなりの日数が必要である。より短時間で高強度な試験片を得るには、反応溶液の入替えが有効であった。
- ・ 反応温度を 50°C に上げることにより、反応が促進され、室温での反応と比較して高強度

の砂型を短時間に作製できた。すなわち、50°C、24 時間の反応により、圧縮強度 0.48±0.03 MPa、通気度 300±6、表面安定度 71±1%の試験片が得られた。

- ・ 粒度の異なる溶融系人工砂（アルミナサンド）を用いて同一の造型条件で比較したところ、砂粒の細かい砂(#60)を用いた場合では粗い砂(#40)と比較して、強度が著しく低下した。

#### 参考文献

- 1) T. H. Khodadadi et al.: “Bio-grout materials: a review”. ASCE, Grouting 2017, p1-12 (2017)
- 2) B. Krajewska et al.: “Urease-aided calcium carbonate mineralization for engineering applications: a review”. J. Adv. Res, 13, p59-67 (2018).
- 3) M. G. Arab et al.: “State-of-the-art review of enzyme-induced calcite precipitation (EICP) for ground improvement: applications and prospects”. Geosciences, 11, p492 (2021).
- 4) 多品種少量生産型高能率鑄造技術連絡会議評価法ワーキンググループ：“有機鑄型の試験方法 有機鑄型の表面安定度試験方法”. 連絡会議報告書 I, p7-8 (1986).
- 5) TOYOBO U.S.A., INC.: “UREASE from Jack bean”. <https://www.toyobousa.com/enzyme-URH-201.html>
- 6) 日本鑄造工学会編：“鑄造工学便覧”. 丸善 (2002)
- 7) A. A. Almajed et al.: “Enzyme induced carbonate precipitation (EICP) for soil improvement”. Ph.D. Thesis, Arizona State University (2017)