

# バイオナノファイバーを混入した 溶液型グラウトの基本特性に関する研究

藤岡 大輔<sup>1\*</sup>・鈴木 健一郎<sup>1</sup>・鶴山 雅夫<sup>2</sup>・小山 倫史<sup>3</sup>

<sup>1</sup>株式会社大林組 技術研究所 地盤技術研究部（〒204-8558 東京都清瀬市下清戸4-640）

<sup>2</sup>株式会社大林組 原子力環境技術部（〒108-8502 東京都港区港南2-15-2）

<sup>3</sup>関西大学社会 安全学部（〒569-1098 大阪府高槻市白梅町7-1）

\*E-mail: fujioka.daisuke@obayashi.co.jp

コロイダルシリカを主材とする溶液型グラウト材料は、微小亀裂への浸透性に優れており、また周辺地下環境への影響が小さいという利点がある反面、硬化後の強度発現が小さく、注入後の止水に対する信頼性の低さが問題とされる場合がある。繊維補強は強度を増加させる手法の一つであるが、繊維材の混和によりグラウト材の粘性を上げてしまい、注入性能を損ねる可能性がある。そこで本研究では、コロイダルシリカと繊維径に近いバイオナノファイバーを混和材として練混ぜ、硬化後の強度増加を目的として基礎的検討を行った。その結果、バイオナノファイバーの混入により、低い粘性を保ちつつ強度と耐久性が向上することを示した。

**Key Words :** grouting,colloidal silica,bio-nanofiber,Fiber-reinforce

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物等の地層処分事業では、地下300m以深に高レベル放射性廃棄物を定置・処分する。我が国の深部地質環境は割れ目や高水圧地下水が多く分布することから、堅坑や水平坑といった地下坑道の建設時および操業時の湧水抑制対策として、グラウト技術は重要な工学的対策技術である。粒径10~20nmのコロイダルシリカからなる溶液型グラウト材料(表1-1)は、低透水性場における開口幅数10 $\mu$ mの微小亀裂への浸透性に優れている<sup>1)</sup>。また、セメント系材料と比較して、地層処分におけるバリア材料(ベントナイト材料)や周辺地下環境への影響が小さいという優位性があるため、今後の使用に期待されている材料である。しかし一方で、硬化後の強度が低く、注入後の止水に対する信頼性が低いことが懸念されている。現状では、微小亀裂部の改良が要求される場合に、セメント系材料の代替材料としての使用が模索されている。

グラウト材を繊維補強する場合、グラウト主材の粒径と繊維径、繊維長、繊維と母材の付着強度の関係が重要である。数10 $\mu$ m以下の微小亀裂の止水を目的とするためには、繊維径は微小亀裂よりも小さい必要があり、また、粘性を保つためには繊維の濃度の調整が必要となる。特に、繊維径がグラウト主材に比べて大きい場合、グラ

ウト材の粘性が上がってしまい注入性能を損ねる可能性がある。そこで著者らは、粘性への影響が小さい繊維補強材料として、バイオナノファイバー(Bio-NanoFiber、以下BNFと記す)を提案した。BNFは、木材を原材料とするセルロース材料であるため、半無尽蔵な持続型材料であり、木材の成長過程において炭酸ガスを吸収固定するため、低炭素社会の基盤材料として期待されている材料である。BNFは、繊維径が非常に細いため、グラウト材へ混入させても粘性への影響が小さく、微小亀裂への高い亀裂浸透性も有すると考えられることから、グラウト材の繊維補強材として適用性が高いと考え、BNFの混入により溶液型グラウトの硬化後の強度増加を図った。

本研究では、BNFを混入した溶液型グラウトの基本特性を解明するため、①粘性試験、②ブリーディング試験、③曲げ強さ試験、④一軸圧縮試験、⑤簡易耐久試験、を行った。

表1-1 溶液型グラウト材料の構成（コロイダルシリカ）

| 構成材料  | 製品名称                  | 仕様                                                                                                                          |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 主材    | Hiシリカ-30<br>(ハーマックAT) | コロイダルシリカ(粒径10~20nm)<br>Na <sub>2</sub> O 0.60%以下<br>SiO <sub>2</sub> 濃度30.6%, pH9.0~10.5<br>比重(25℃)1.213<br>粘度(25℃)6mPa・s以下 |
| 硬化促進剤 | アクテα(KCl)             | 中性の無機塩                                                                                                                      |

## 2. バイオナノファイバーの性質<sup>2,4)</sup>

BNF は、主に木材パルプを原材料として、ボールミル、高圧ホモジナイザー、二軸混練機、磨砕器、超音波等の機械的処理で細かく解繊しナノ化させたものであり、一定の濃度で水と混合され、溶液状や湿綿状態として保存される(写真2-1)。

BNF1本の直径やアスペクト比は、製造方法によって調整することが可能である。著者らが用いたBNFは繊維径が直径10-20nm、アスペクト比は50程度であるとされているが、電子顕微鏡によって確認したところ(写真2-2)、複数の繊維同士が絡み合った状態で存在していたため、実際の直径は10nm-100nm程度であり、アスペクト比は100程度となっている可能性がある。

BNFの材料定数を以下に列举する。引張強度や弾性係数は、未解明な部分も多いが、パルプ繊維の引張強度やX線を用いた測定から推測されている。BNFの強度は、鋼材やガラス繊維の強度に匹敵しており、これらの材料の代替あるいはこれらを上回る繊維補強材料なりうる。

- ・ 引張強度：2000MPa (鋼材SS400：400MPa)
- ・ 弾性係数：140GPa (鋼材SS400：200GPa)
- ・ 線膨張係数： $0.17 \times 10^{-6}$  1/K  
(ホウケイ酸ガラス： $4 \times 10^{-6}$  1/K)
- ・ 密度：1.50g/cm<sup>3</sup>程度 (鋼材SS400：7.874g/cm<sup>3</sup>)

BNFは原材料であるセルロースの特徴をそのまま有している。特に耐久性・耐酸性・耐熱性に優れている。繊維と水の相互作用により保水性があり、直径が小さいために液中において沈降速度が遅く、親水性が高い。また、自然由来かつ中性な材料であるため、環境負荷はない。以上の特徴は、グラウトへの繊維補強材として有利であると考えられる。

## 3. 配合

溶液型グラウトの標準配合(BNFなし配合)は、グラウト注入施工時間を考慮して、120分後にせん断粘度が20mPa・s程度に達する配合とした<sup>5)</sup>。その他の配合は標準配合の練混ぜ水とBNF溶液を置き換える考えで、標準配合であるBNFなし配合と、BNFを混入した4種類の配合、さらに後述するマイクロファイバーを混入させた1種類の配合を設定した(表3-1)。いずれの配合においても、硬化促進剤の添加量は一定とした。

BNF溶液は、一定の重量濃度で水と混合されたものであり、水による希釈や炉乾燥により濃度を調整し、0.12%、0.6%、1.0%、1.2%のものを作成した。濃度が高くなるにつれて、BNF溶液に占める水分量が少なくなり、

繊維量が多くなるため、粘性が増加する。BNF溶液の濃度が0.6%濃度の時の粘度は4.9mPa・sであり、1.0%濃度の時の粘度は8.6mPa・sであった。BNF濃度が5.0%となると粘度は500mPa・sまで上昇することから、実験で用いるBNF溶液は1.2%濃度までとした。また、マイクロファイバー(繊維径24~50μm、アスペクト比10~20)を用いて1.0%濃度のマイクロファイバー溶液を作成し、BNFと比較した。マイクロファイバーの原材料も木材パルプであり、材料定数はBNFとほぼ同等であると考えられる。

材料の練混ぜ手順は、まずBNF溶液(あるいは水)と硬化促進剤を混ぜ合わせ、つづいて主材を混練する。コロイダルシリカの粘性は、温度に依存するため恒温槽を利用して、20度の一定温度になるよう調整した。



写真2-1 BNFの保存状態

左：BNF溶液(0.6%濃度)、右：湿綿状BNF(9.4%濃度)

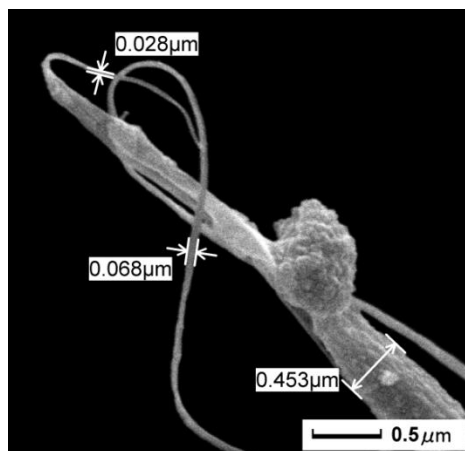


写真2-2 電子顕微鏡で観察したBNF  
(画面中央に移っている塊は不純物)

表3-1 配合表

| 配合                    | コロイダルシリカ | 硬化促進剤 | 水      | BNF溶液  |       |
|-----------------------|----------|-------|--------|--------|-------|
|                       | (mL)     | (mL)  | (mL)   | (mL)   | 濃度(%) |
| BNFなし<br>(標準配合)       | 800      | 7.34  | 192.65 | -      | -     |
| 0.12%濃度               | 800      | 7.34  | -      | 192.65 | 0.12  |
| 0.6%濃度                | 800      | 7.34  | -      | 192.65 | 0.6   |
| 1.0%濃度                | 800      | 7.34  | -      | 192.65 | 1.0   |
| 1.2%濃度                | 800      | 7.34  | -      | 192.65 | 1.2   |
| 1.0%濃度<br>(マイクロファイバー) | 800      | 7.34  | -      | 192.65 | 1.0   |

## 4. 粘性

注入において最も重要である粘性について検討するため、それぞれの配合においてせん断粘度を測定した。現実的な施工を考慮した標準配合のゲルタイムが120分程度であり、ゲルタイム経過時における粘度が $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることから、本検討では注入可能な最大粘度を $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ とした。粘性試験にはB型粘度計を用いた。

図4-1に粘性試験結果を示す。初期粘度は、BNFの混入濃度が高くなるほど大きくなる。マイクロファイバーを混入させた配合は、BNFなしの配合と初期粘度がほとんど変わらなかった。また、各ファイバーを混入させた結果、硬化時間が早くなる傾向となり、 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ に達するまでの時間は約100分程度であった。実際の施工においてゲルタイムを120分と設定するためには、硬化促進剤の添加量を少なくして、硬化までの時間を長くする必要がある。各配合の練り混ぜ直後の初期粘度は最大でも $10.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、施工可能範囲である $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以内であり、グラウトとして注入可能である。参考までに行った高濃度のBNF溶液(5.0%)を用いた配合でも粘性試験を行ったが、初期粘度が $590\text{mPa}\cdot\text{s}$ となり施工可能範囲を大きく逸脱した。

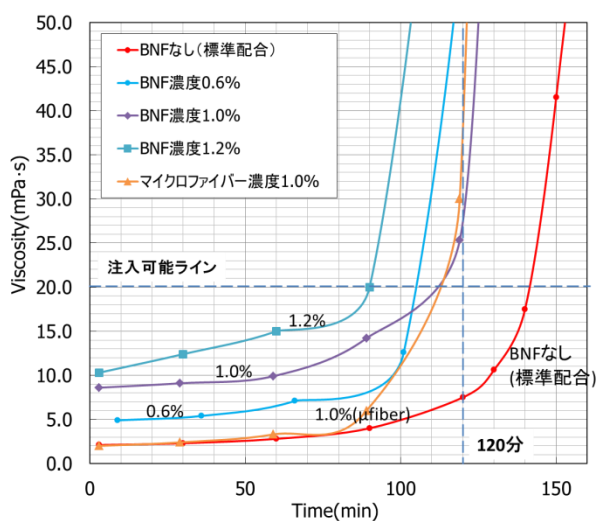


図4-1 粘性試験結果

## 5. 材料分離抵抗性

材料分離抵抗性を確認するために、ポリエチレン袋法によりブリーディング試験を行った(写真5-1)。結果として、いずれの配合においてもブリーディング率は0%であり、BNFを混入させても材料分離は無いことを確認した。



写真5-1 ブリーディング試験実施状況

## 6. 強度特性

表3-1に示した配合において、強度特性の把握のために硬化後の曲げ強さ試験(JIS R5201)および一軸圧縮試験(JIS A1216)を実施した。材令は7日と28日を対象とした。

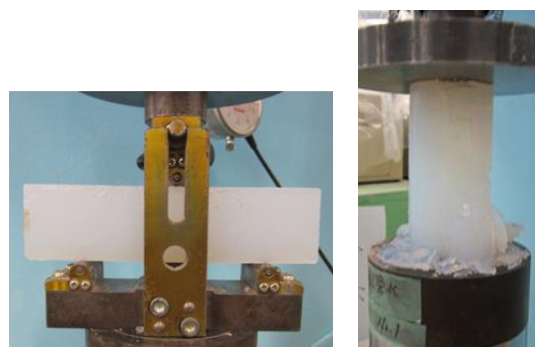


写真6-1 曲げ強さ試験実施状況(左)、一軸圧縮試験実施状況(右)

### (1) 曲げ強さ

図6-1に曲げ強さ試験結果を示す。BNF濃度が0%のデータはBNFなし配合(標準配合)の結果である。材令28日の試験結果はBNF濃度を上げることで増加し、1.2%濃度の配合ではBNFなしの配合に比べて曲げ強さが262%上昇した。材令7日の試験結果はBNF濃度に依存せずほぼ一定であった。図6-2に曲げ強さ試験のうちマイクロファイバーを1.0%混入させた結果を示す。マイクロファイバーを混入させた配合では曲げ強さの向上を確認することができなかった。

### (2) 一軸圧縮強さ

図6-3に一軸圧縮試験結果を示す。材令28日の試験結果はBNF濃度を上げることで増加し、1.2%濃度の配合ではBNFなしの配合に比べて、一軸圧縮強さが25%上昇した。曲げ強さ試験と異なり、材令7日の試験結果においてもBNF濃度を上げることで一軸圧縮強さが増加した。図6-4に一軸圧縮試験のうちマイクロファイバーを1.0%混入させた結果を示す。曲げ強さ試験と同様に、マイクロファイバーを混入させた配合では一軸圧縮強さの向上を確認することができなかった。

試験終了後供試体を取り出すと、試験器具に多くの水分が残っており、圧縮によりBNFの中の水分が絞り出されていることが分かった。

図6-5に、BNFなしの配合とBNF0.6%濃度の配合、BNF1.2%濃度の配合における一軸圧縮試験時の応力-ひずみ関係を示す。BNFなしの配合では、ピーク後に応力低下が起こることなく瞬時に脆性破壊に至る。BNFを混入させた配合では、BNFなしのピークとほぼ同等の応力レベルで一度目の変曲点を迎えて、その後も応力が緩やかに増加して破壊に至る。このようなバイリニア型の応力-ひずみ曲線は、土やコンクリートの繊維補強時の挙動と同様である。BNF0.6%濃度とBNF1.2%濃度の配合を比較すると、BNF濃度が増えるにことで一度目の変曲点を迎えてから破壊に至るまでのひずみ量が増加する。

図6-6にBNFなしの配合とマイクロファイバーを1.0%混入させた配合における一軸圧縮試験時の応力-ひずみ関係を示す。マイクロファイバーを混入させた配合では、一度目のピークを迎えてから速やかに脆性破壊に至っており、マイクロファイバーの混入によってピーク後から破壊にいたるまでのねばりはほとんど示されなかった。

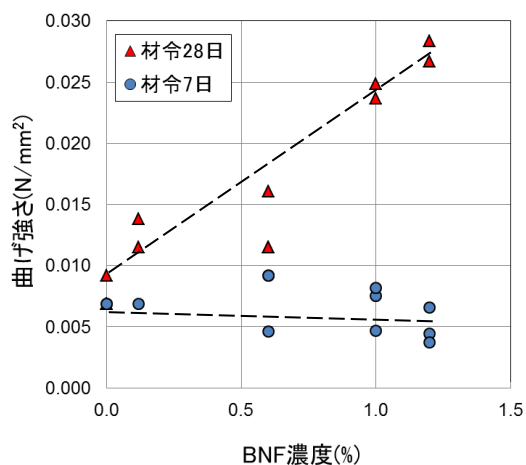


図6-1 曲げ強さ試験結果

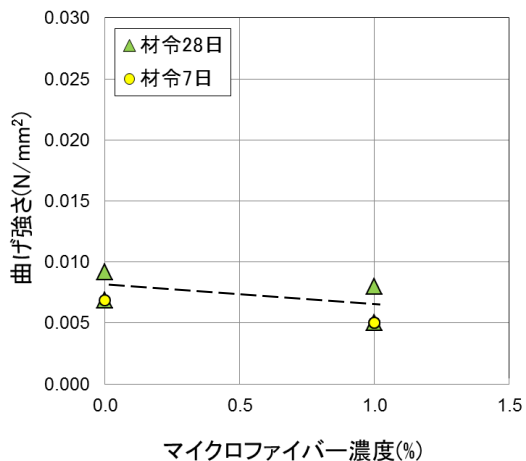


図6-2 曲げ強さ試験結果(マイクロファイバー混入)

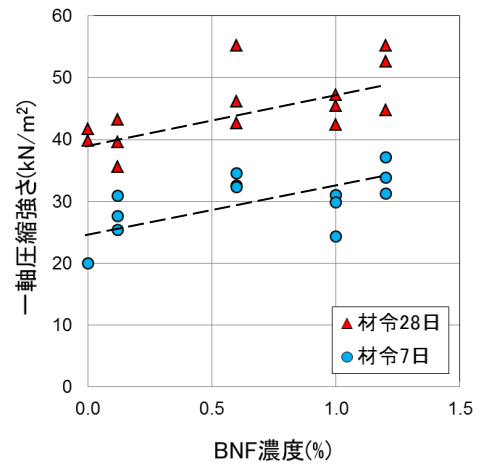


図6-3 一軸圧縮試験結果

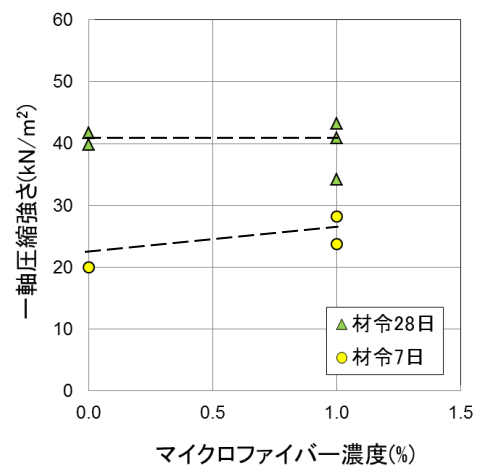


図6-4 一軸圧縮試験(マイクロファイバー混入)

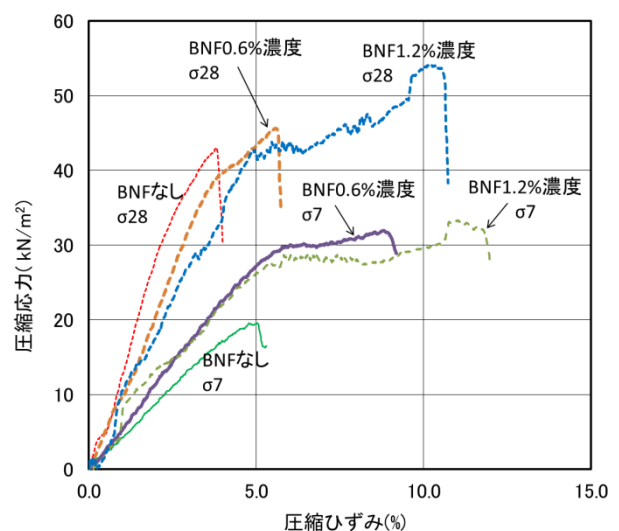


図6-5 応力-ひずみ関係



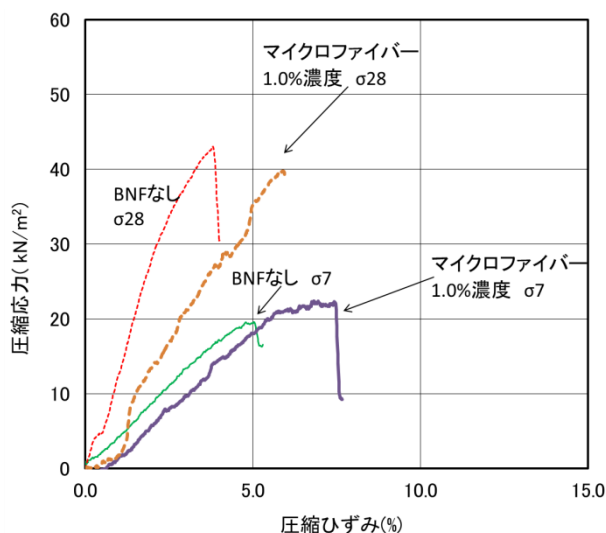


図6-6 応力-ひずみ関係(マイクロファイバー混入)

### (3) 走査電子顕微鏡による供試体の確認

強度試験を実施した供試体の断片を電子顕微鏡により確認した(写真6-1～写真6-2)。繊維状のものがBNFであり、BNFに絡まっているものが硬化後のグラウトである。グラウト塊同士がBNFによって架橋がなされることによって繊維補強効果が発揮されていることを確認できた。電子顕微鏡でのBNF混在状況を見ると、BNF濃度0.6%の配合よりもBNF濃度1.2%の配合のほうがBNFが少ない。この原因は、BNFが供試体中にバラつきを持って混在しているためと考えられる。より効果的に繊維補強効果を生み出すためには、BNFをバラつきなく混練する手法を検討することが重要である。また、施工可能な粘性範囲で、さらにBNF濃度を高くした混合も今後の検討の対象になると思われる。写真6-3はマイクロファイバーを混入させた供試体の電子顕微鏡による観察画像である。硬化後のグラウト塊に比べてマイクロファイバーの直径が大きいことが確認できる。そのため、マイクロファイバーによるグラウト塊同士の架橋がほとんどなされておらず、ほとんど繊維補強効果が得られなかったと推察できる。

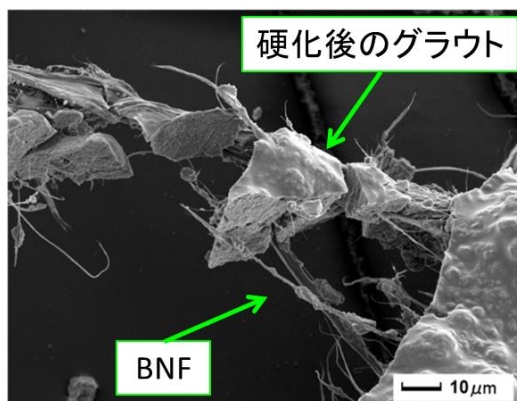


写真6-1 BNF濃度0.6%

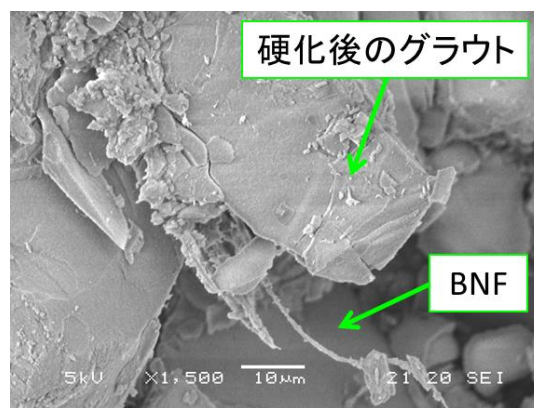


写真6-2 BNF濃度1.2%



写真6-3 マイクロファイバー濃度1.0%

## 7. 耐久性

ブリーディング試験を終えたグラウト供試体を用いて、簡易な耐久試験を行った。表3-1に示した標準配合(BNFなし)と0.6%濃度の配合(BNF入り)を比較対象とし、それぞれを気中(室温20度)、真水、海水に曝露し、その違いを観察した。

写真7-1に簡易耐久試験中の供試体の変化を示す。0日目は、実験開始直後である。容器に入れられた6個の供試体片のうち、上3個がBNF入り試料、下3個がBNFなし試料である。7日目において気中に暴露した試料が収縮を伴って完全に乾燥した。161日目において、気中に暴露した試料のうち、BNFなし試料が完全に崩壊した。BNF入り試料は形状が保たれており、BNFを混入させることにより形状保持効果が生じて耐久性が向上したと考えられる。真水、海水に曝した試料は、ともに顕著な変化は見られなかった。簡易実験であるためシリカ溶出量の分析は行わなかったが、BNFの混入によってシリカ溶出量がどのように変化するかどうかは、今後調査を進めていく必要がある。

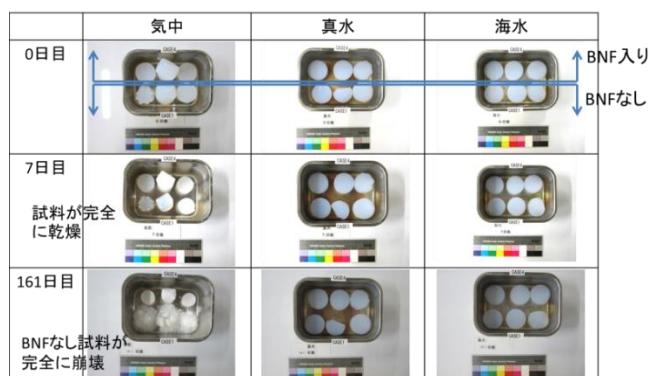


写真7-1 耐久試験中の供試体の変化

適用性は高いことが示された。

今後の課題として、岩盤中の亀裂を模した平行平板装置を用いて、BNF混入溶液型グラウトの湧水に対する抵抗性試験を実施し、強度が増加したことによって実際に止水性が向上するかどうかを確認する必要がある。また、実際の施工に向けて、グラウト中に混在するBNFがバラつきを持つことが懸念されるため、BNF溶液と硬化促進剤を適切に混ぜ合わせる方法について検討しなければならない。

**謝辞：**BNF溶液は、京都大学農学研究科矢野浩之教授と関西大学都市システム工学科大西有三特任教授から頂いたものです。ここに感謝の意を表します。

## 8. まとめ

本研究で得られた知見は以下のようである。

- 一定の濃度のBNFは、溶液型グラウトに添加しても初期粘度を与える影響は少ない。
- ブリーディングは0%であり、材料分離抵抗性を与える影響は小さい。
- BNFを混入することで、硬化時間が早くなる傾向があるため、硬化促進剤の調整が必要である。
- BNFの繊維補強効果を確認した。
  - 一軸圧縮強さは最大25%増加
  - 曲げ強さは最大262%増加
  - 気中における耐久性の向上
- 繊維径が大きくなると繊維補強効果が小さくなる。

以上により、溶液型グラウトの繊維補強材としてBNFの

## 参考文献

- 1) 日本原子力研究開発機構：平成 22 年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連地下坑道施工技术高度化開発報告書，p.1-12，2011.
- 2) 矢野浩之：樹の気持ちを材料に，繊維と工業 ，Vol.62 No.12 (2006)
- 3) 矢野浩之：樹脂含浸・圧密処理による高強度木質材料の製造，木材研究・資料 第 37 号(2001)
- 4) 矢野浩之：バイオナノファイバーを使った複合材料，工業材料 2006 年 5 月号(Vol.54 No.5)
- 5) 日本原子力研究開発機構：平成 21 年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連地下坑道施工技术高度化開発報告書，p.23-30，2010

## STUDY OF BASE PROPERTIES OF LIQUID-TYPE GROUT REINFORCED WITH BIO-NANO FIBER FOR ROCK GROUTING

Daisuke FUJIOKA, Kenichiro SUZUKI, Masao UYAMA, Tomofumi KOYAMA

Liquid-type grout is non-cementitious grout which composed of colloidal silica. It has high permeability to micro crack and gives little impact on the underground environment. However it cannot bear high water pressure because of low strength. When the bio-nanofibers are used as reinforcements in the liquid-type grout, the decrease of injectivity associated with the increase of viscosity by mixing bio-nanofibers is anticipated. In this study, basic properties of the liquid-type grout material mixed with bio-nanofibers were investigated. The results indicate that the strength and the durability were improved by mixing bio-nanofibers within a range of low viscosity of grout.