

令和元年6月19日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14294

研究課題名(和文) コンクリートの耐凍害性改善のための不凍多糖の応用

研究課題名(英文) Application of Antifreeze Polysaccharide for Improving the Freezing Resistance of Concrete

研究代表者

鶴田 浩章 (TSURUTA, HIROAKI)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：90253484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、天然材料である不凍多糖をコンクリートに混入及び塗布することの耐凍害性改善への有効性、凍結防止剤への適用の有効性を明らかにすることを目指した。

不凍多糖の混入では、効果を発揮する不凍多糖の糖濃度にピークがあること、不凍多糖には界面活性効果があり、高い糖濃度で適用すると多量の空気を連行することがわかった。塗布においても、最適な糖濃度が存在するが、表面からの不凍多糖の流出の可能性があることがわかった。また、凍結防止剤への適用に関しては、不凍多糖単独では、従来の凍結防止剤を上回る利点は確認できなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンクリート構造物の凍害被害に対して、本技術は水の凍結時の膨張圧を低減するという、凍害の根本原因を解消するものである。そのような有益な技術を確立するためのステップとしての知見が本研究の成果で得られたことは学術的意義が大きいと考えている。

この技術の実用化により、コンクリート構造物の凍害被害が減少し維持管理経費も削減でき、構造物の長寿命化や、管理者の財政負担及び技術者の業務負担の軽減が可能となり、数多くの構造物の安全や維持管理をより効率的に行うことができ、社会的意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the research goal is clarifying the validity of mixing or coating for the improvement of freezing resistance in concrete and the validity of the application to anti-freezing agent by using Antifreeze Polysaccharide which is natural material.

In mixing of Antifreeze Polysaccharide, it was found that there were peak in the effective concentration of Antifreeze Polysaccharide and the surfactant effect in Antifreeze Polysaccharide, and much air was entrained in concrete by applying high concentration of Antifreeze Polysaccharide. In coating of Antifreeze Polysaccharide, it was found that there were effective concentration of Antifreeze Polysaccharide and possibility of the outflow of Antifreeze Polysaccharide. The advantage that conventional anti-freezing agent was exceeded couldn't be confirmed by single using Antifreeze Polysaccharide in application to anti-freezing agent.

研究分野：建設材料学、コンクリート工学

キーワード：凍害 コンクリート 不凍多糖 凍結融解 スケーリング 凍結防止剤

### 1. 研究開始当初の背景

寒冷地や寒冷環境にさらされるコンクリート構造物においては、凍害が発生し、コンクリートが表面からボロボロと剥離する現象が生じ、想定よりも早期に構造物としての機能を果たすことができなくなるケースが顕在化している。それに対する対策として土木学会の「コンクリート標準示方書」では、コンクリート用骨材の選択（低品質の骨材を使用しない）、コンクリートの配合面の工夫（できる限り水分量を低減し、クッション材として空気の導入量を確保すること）および施工の工夫（密実なコンクリートとする）で対応することとなっており、必ずしも万全の策とはなっていない。

そこで、申請者は関西大学化学生命工学部の河原秀久教授らが世界で初めて量産化に成功したエノキタケ由来の不凍多糖をコンクリートに適用することにより、これまでの冷凍食品分野への用途から建設・社会基盤分野の用途へと応用を図ることを考えた。不凍多糖は、氷再結晶化抑制機能を有し、その機能により形成される氷の構造が変わることにより、コンクリート中の水分が低温環境において凍結する際に発生する体積増による膨張圧を緩和する効果が期待できるのではないかと考えた。本研究は、世界初の量産化に成功した材料を社会基盤分野に応用するための研究であり、先駆的な研究の位置づけとなる。

### 2. 研究の目的

寒冷地や寒冷環境にさらされるコンクリート構造物においては、凍害の発生が顕著であるが、その対策としては低品質の骨材を使用しないことや配合面や施工面の工夫で対応することとなっており、必ずしも万全の策とはなっていない。そこで、研究代表者は氷再結晶化抑制機能を有し、冷凍食品分野で成果を上げている「不凍多糖」に着目し、それをコンクリートに適用することで、凍害に強いコンクリート構造物の開発に貢献することを目指すこととした。また、不凍多糖のコンクリートへの適用法やその効果、また、凍結防止剤としての応用についても明確にすることを試みることにした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 新設コンクリート構造物の耐凍害性改善のための適用法

コンクリートへの不凍多糖の適用量と凍害抑制効果の関係、セメントの水和反応やコンクリートの強度への不凍多糖の影響を明確にする。

#### (2) 既設コンクリート構造物の耐凍害性改善のための適用法

既設の構造物には、新設のように構築時に混ぜ込んで適用することができないために、塗布や吹付け、含浸などの適用法と凍害抑制効果の関係を明確にする。

#### (3) 凍結防止剤としての効果

凍結が予想される道路等で大量に散布される凍結防止剤が塩害を引き起こしていることから、不凍多糖が凍結防止剤としての効果を有するかどうかを明確にする。

### 4. 研究成果

#### (1) 新設コンクリート構造物の耐凍害性改善のための適用法

新設コンクリート構造物への適用においては、不凍多糖をモルタル、あるいはコンクリートの練混ぜ水に混入することで作製した供試体の凝結性状や強度を調べ、凍結融解試験や小片凍結融解試験の結果から、混入の効果や問題点を抽出することとした。

まず、凝結性状については  $W/C = 50\%$ 、 $W = 200 \text{ kg/m}^3$  の混和剤を使用しない non-AE コンクリートのモルタル分を使用して JIS A 1147 の凝結試験を行った。実験水準としては、N（プレーン）、A-PC6、A-PC59 の 3 条件とした。A-PC6 は、練混ぜ水における不凍多糖濃度が  $6 \mu\text{g/ml}$  を意味している。凝結試験の結果を図 1 と表 1 に示す。

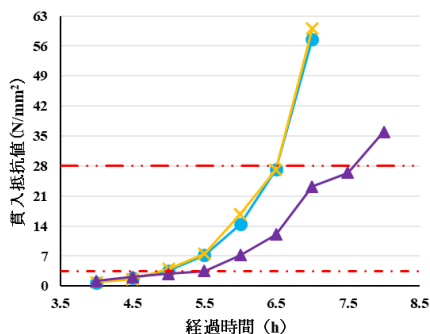


図 1 凝結試験の結果

表 1 凝結試験の結果

種類	始発時間 (min)	Nに対する割合	終結時間 (min)	Nに対する割合
N	300	1.00	390	1.00
A-PC6	295	0.98	390	1.00
A-PC59	330	1.10	455	1.17

図 1 及び表 1 より、不凍多糖濃度を高くすると、セメントの凝結が 10~20%程度遅くなるこ

とが明らかとなった。

次に、このコンクリートの圧縮強度試験結果を図2に示す。ここでは、A-PC0.5という条件を加えて試験を行った。その結果、A-PC0.5では、N(プレーン)とほぼ変わらない強度であるが、A-PC6とA-PC59では10~20%程度Nより低下するという結果であった。これは、前述の凝結試験結果と合わせて考えると、A-PC59は凝結も遅延し強度発現も低下している。一方、A-PC6は凝結には遅延は認められなかったものの、強度では若干の低下が確認されている。したがって、凝結や強度の観点から、不凍多糖は低濃度で適用するのが望ましいと考えられる。

次に、コンクリート内部組織の損傷を調べる凍結融解試験(JIS A 1148、A法(水中凍結水中融解))とスケーリング劣化抵抗性を調べる小片凍結融解試験(モルタルを使用)を行った。凍結融解試験では、凝結試験と同様の水準を用い、小片凍結融解試験では、不凍多糖種類を2種類とし、水準も増やして実験を行った。

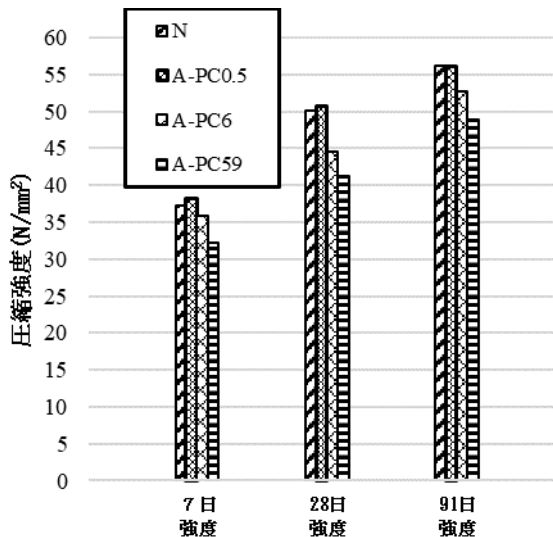


図2 圧縮強度試験結果

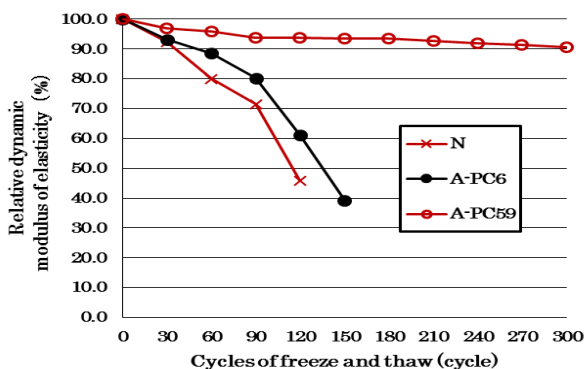


図3 凍結融解試験の結果

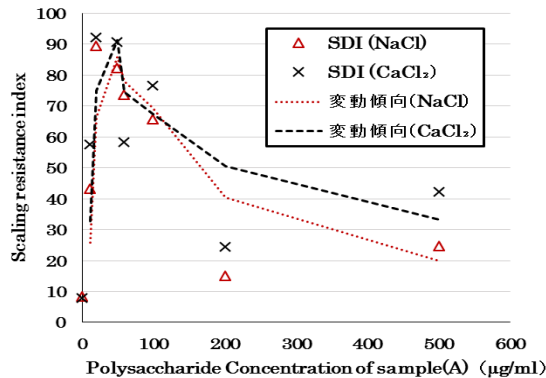


図4 小片凍結融解試験の結果

図3より、凍結融解試験においては、不凍多糖を使用した場合が、N(プレーン)よりも内部劣化および表面劣化に対して高い抵抗性を有した。特に、A-PC59では、優れた内部劣化抵抗性を示した。図4は、NaClとCaCl<sub>2</sub>を溶液として小片凍結融解試験を実施した結果をまとめて示したものである。ここに示されるように、有効な不凍多糖濃度にピークが存在する可能性が示唆され、今後、詳細に調べていく必要性が確認できた。

これ以降の結果については、産業財産権の関係から記載を省略する。

## (2) 既設コンクリート構造物の耐凍害性改善のための適用法

既設の構造物には、新設のように構築時に混ぜ込んで適用することができないために、塗布や吹付け、含浸などの適用法と凍害抑制効果の関係を明確にすることを旨とした。

不凍多糖の塗布による検討においては、まず小片凍結融解試験を行い、その結果を元に、効果が期待できそうな不凍多糖濃度を水準として、凍結融解試験を行った。その結果、N(不凍多糖不使用の供試体)よりも優れた凍結融解試験結果が得られたが、300サイクルで相対動弾性係数60%以上という条件を満たすことはできなかった。この結果に対する考察を行う中で、不凍多糖液が保存中に品質劣化を起こして、糖濃度が大幅に低下していたことが明らかとなった。よって、保存方法の改善を行い、品質劣化しない保存方法の検討も行った。

詳細については、産業財産権に係る内容を含むため、ここでは省略する。

## (3) 凍結防止剤としての効果

凍結が予想される道路等で大量に散布される凍結防止剤が塩害を引き起こしていることから、不凍多糖が凍結防止剤としての効果を有するかどうかを明確にすることを旨とした。

試験内容としては、路面を凍りにくくする「凍結防止性能」、路面に張った氷を融かす「融氷性能」、鋼材などの金属腐食を抑える「腐食防止性能」、環境への影響を考察する「植生への影響」について試験を行い検討した。また、使用した凍結防止剤を表2にまとめる。使用した凍結防止剤は、塩化物系、非塩化物系、不凍多糖系の7種類である。

1) 凍結防止性能

シャーレ (9cm×1.5cm) に水 25ml および、濃度 5% の凍結防止剤を入れて一定温度で 300 分経過した際の状況を確認し、目視で状態を確認する他、表面温度について評価した。

試験は気温-5、-10、-15 における凍結防止剤の状況について検討したが、その中で-5 条件を例にとると結果は表 3 の通りとなった。

表より不凍多糖系の物は水と同じ傾向を示していることから性能が低いことがわかる。凍結の発生を抑えることはできなかったが、水と比較して 30 分程度凍結の発生を遅延することができた。性能が低い原因の一つとして不凍多糖のモル濃度の低さによる凝固点降下度の低さがあると考えられる。

2) 融氷性能

0 の環境において氷供試体 (137×97×15mm) に対して、氷を融かすことを目的として一般に散布される固体の凍結防止剤 40g/m<sup>2</sup> (実散布量 0.53g) および不凍多糖およびその他の凍結防止剤について濃度 1500μg/ml に合わせた凍結防止剤溶液 (水 10g+薬剤 15mg) を散布した際のそれぞれの重さの時間変化を評価した。

表 2 使用した凍結防止剤

	薬剤名	備考
塩化物系	NaCl	
	CaCl <sub>2</sub>	
非塩化物系	尿素	
	CMA	酢酸系
不凍多糖系	A(2)	糖濃度：931 μg / m l
	B(3)	糖濃度：1500 μg / m l
	OP	過冷却促進物質

表 3 時間毎の凍結防止性能試験の状況

経過時間	凍結進行度							
	なし	つぶ	小	中	大	シャーベ	板	完全
経過時間		30	60	90	120	180	240	300
NaCl	なし	なし	なし	つぶ	つぶ	つぶ	つぶ	つぶ
CaCl <sub>2</sub>	なし	つぶ	つぶ	小	小	小	小	小
尿素	なし	つぶ	小	小	小	小	小	小
CMA	なし	つぶ	つぶ	つぶ	つぶ	中	中	
B(3)	つぶ	小	中	中	大	大	大	
B(3)OP1:1	つぶ	小	中	中	大	大	大	
B(3)OP2:1	つぶ	小	中	中	大	シャーベ	シャーベ	シャーベ
B(3)OP2:1	なし	つぶ	小	中	中	シャーベ	シャーベ	完全
水	つぶ	小	中	大	シャーベ	板	完全	

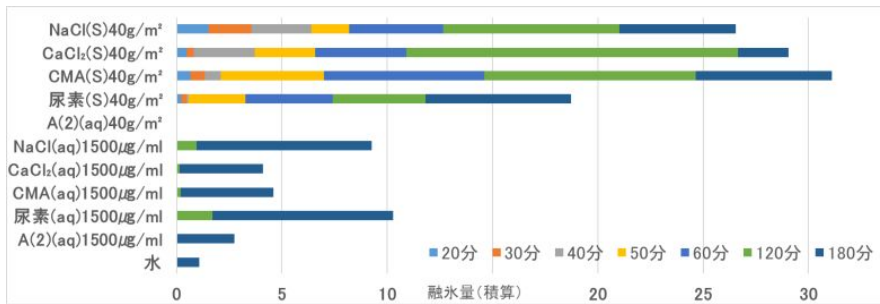


図 5 積算融水量 (固体 40g/m<sup>2</sup> および液体 1500 μg/ml)

図 5 に測定した積算融水量の結果を示す。固体散布は、CMA や CaCl<sub>2</sub> の融氷量が多い一方で溶液散布は NaCl や尿素が多いという結果となった。これは氷を融かす特性の違いによるものである。交通研究室<sup>1)</sup>は融氷性能に影響を与える要因として、凍結防止剤溶液の最低融点、溶液の濃度、水溶熱、熱伝導率、凍結防止剤の溶けやすさを挙げているが、水溶熱について CaCl<sub>2</sub> と CMA は水に溶ける際に発熱反応により氷を融かすと指摘されており、水に溶かす際に熱量を失ったため性能差が生じたと考えられる。

他の凍結防止剤が氷を融かす一方で不凍多糖系は散布したところから凍結したため、氷を融かすことができなかった。これは氷の温度が不凍多糖系の凝固点 (-1 程度) 以下であるという点、不凍多糖は液体散布であることから融解熱を持たない点などが原因であると考えている。

3) 腐食防止性能

一般に散布されている量である 30g/m<sup>2</sup> に準ずる凍結防止剤溶液 3% に鉄片 (45×120×0.5mm) を 1 日おきに漬ける、乾かすというサイクルを 7 日間継続した際の腐食の進行度合いを調べて評価した。評価方法としては、既往の研究<sup>2)</sup>の方法に則り 25 のクエン酸二水素アンモニウム 20% 水溶液に 10 分漬け込み腐食生成物を析出させることで mdd (金属片のうち 1 日当たり 1dm<sup>2</sup> の表面からどの程度の金属が失われたかを表す指標) を求める方法を用いた。



図 6 腐食生成の様子 (7 日目)

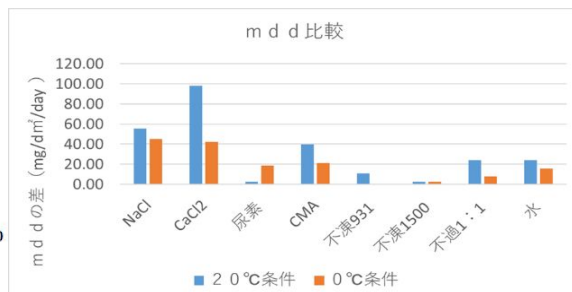


図 7 mdd 計算値比較 (20 および 0 )

水（標準）と比較して塩化物系と酢酸系は腐食量が多いが、尿素と不凍多糖系は腐食生成を抑えることができた。試験の様子およびmddの算定結果はそれぞれ図6、図7の通りとなった。

馬飼野<sup>3)</sup>は金属腐食の原因となりうる環境因子として、pH、溶存酸素量、溶存イオン、温度、水流速があり、腐食の程度が水と比較して激しかったCMAについては酢酸系（酸性）で腐食速度が増大したため、塩化物系については塩素イオン（ハロゲンイオン）により酸化皮膜が破壊されたためであるとしている。一方で金属腐食をあまり生成しなかった尿素についてはpHが高かったことにより腐食速度が抑えられたためであるとしている。このことから不凍多糖系の腐食生成物が少なかった理由としてpHの高さのほかに不凍多糖を形成するキシロマンナン（キシロース C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>、マンノース C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 由来の多糖）に含まれる水酸化物イオンが酸化皮膜の生成を促進させて腐食を抑制させたためであると考えられることができる。

#### 4) 植生試験

植物に対する害に関する栽培試験の方法<sup>1)</sup>に準拠して試験を行った。500mlの供試土壌と凍結防止剤0g、1g、2g、4g、8g(0g/m<sup>2</sup>、100g/m<sup>2</sup>、200g/m<sup>2</sup>・・・)を加えたノウバウエルポット(11.3cm×6.5cm)にコマツナの種25個を播種した。水分量・気温を一定に保ち3週間経過した後の生長の様子を調査した。

結果として、表4および図8を示す。不凍多糖系は富栄養化の懸念はあるものの枯化を起さなかったが、そのほかの凍結防止剤は枯化や発育不良などの問題を起こした。

表4 凍結防止剤が植生に与える影響

影響大	枯化				影響なし	富栄養化	影響大					
CaCl <sub>2</sub>	>	NaCl	>	CMA	>	尿素	>	無添加	>	不凍多糖	>	過不混合

不凍多糖系、とりわけOP混合は発育を促進させることができた。これは不凍多糖OPが栄養となったことや弱酸性であるOPが弱酸性土壌を好むコマツナの発育を促進させたためであると推測される。我が国における植物は空気中のCO<sub>2</sub>を吸収した降雨量が多い環境にさらされており、弱酸性土壌を好むものが多くを占めることから、植生への悪影響は少ないといえることができる。

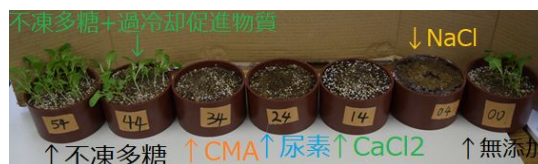


図8 20日目植木鉢の様子(8g散布条件)

本研究によって不凍多糖系の特徴として、基本的な性能が低く、保存や導入にコストがかかるなど問題を抱えているが、植生や金属腐食などの環境負荷が他の凍結防止剤よりも少ないことが解明できた。今後の研究によって活用の余地があると考えられるが、活用の方法として不凍多糖の抽出による高濃度化や固体化、あるいは塩化物系との混合による補完が考えられる。

その他の知見については、産業財産権との関係があるため、省略する。

#### 参考文献

- 1)交通研究室：凍結防止剤の基本的性質、開発土木研究所月報、No.468、1994
- 2)林直宏ほか：複合サイクル試験の腐食促進試験への適用、あいち産業科学技術総合センター研究報告、p.20、2013
- 3)馬飼野信一：金属の腐食はいかに進行するか、実務表面技術、35巻4、pp.190-195、1988

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：セメント硬化体の凍害抑制剤

発明者：鶴田浩章、河原秀久

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-049132

出願年：2018年

国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：河原 秀久

ローマ字氏名：(KAWAHARA, hidehisa)

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。