天然氷制御物質を用いた コンクリートの凍害抑制技術

関西大学 環境都市工学部
都市システム工学科
教授 鶴田 浩章

2022年9月22日

研究背景

- 豪雪地帯は532市町村、特別豪雪地帯は201市町村に及び、豪雪地帯の面積は全国の51%、特別豪雪地帯の面積は全国の20%を占める¹⁾。

1) 国土交通省ホームページ: 地方振興 活力と魅力のある地域づくり

コンクリート構造物の凍害

水は、凍結時に**9%**の体積膨張を生ずる⇒
コンクリート中の水分が凍結する時の体積膨張によりコンクリートが劣化

凍害を受けたら

内部にひび割れも発生

従来の凍害対策

ポップアウト：軟石の骨材を使用しないこと

ひび割れ：AEコンクリートを使用すること

スケーリング：W/Cを小さくすること、十分に養生すること

従来技術とその問題点

従来技術

膨張圧を緩和したい、水の逃げ道を確保するために細かい空気泡を導入する

→現場施工で確実に空気泡を導入できない場合も発生する。

最近では、中空微粒子の導入技術が開発されたが、いずれも膨張圧に対する対応策であり、未解明の点もある。

もっと積極的な対策ができないか？

新技術の特徴・従来技術との比較

不凍材料をコンクリートに
混入、あるいは塗布

凍結時体積
約0.8倍に

凍害を
抑制できる？

**凍害の根本原因である水の凍結膨張に作用する技術で、
より積極的な対応が取れるのではないか？**

海外において、コロラド大学のWil Srubar Ⅲ氏がポリエチレングリコールとポリビニルアルコールの合成ポリマーを導入（添加量220 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）することで、コンクリート構造物の凍害を抑制できることを2020年5月に発表。我々の技術は、同様のことを**天然成分**を用いて行うもので、既に**低添加量**（10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）の成果も出しており、優位性を有するものと考えている。

不凍材料(不凍多糖)

寒冷地に棲息する**生物種**の体内に含まれる**不凍タンパク質**から分解されたキシロマンナン多糖のこと

魚、軟体動物、植物、昆虫、カビ、キノコ、地衣類、細菌、酵母などの微生物

不凍多糖

(キシロマンナン多糖)

耐pH変化
耐高温

氷の結晶成長を抑制機能を
有する天然の多糖類

不凍材料(不凍ペプチド)

- 不凍多糖の生産コストが高いため、コスト低減の検討を行い、代替材料として、**コラーゲンペプチド**を使用することにした。
- コラーゲンペプチドの機能は、不凍多糖とほぼ同等

不凍ペプチド

コラーゲンペプチド

過冷却促進物質

- **コラーゲンペプチド**:ゼラチンを酵素で分解し、低分子化したもの。水に溶けて冷めても固まらない、氷の結晶成長を抑制する特徴がある。
- **過冷却促進物質**: 0°C 以下での水の氷核形成を抑制する物質である。具体的にはメラノイジン、コーヒー粕エキス、みそエキスなどがある。

不凍材料の特性

特性：氷結晶成長抑制効果と氷再結晶化抑制効果

前者は凍結時の氷結晶の成長を抑える効果、後者は凍結温度下における氷結晶の成長を抑える効果で、4℃付近で不凍多糖と不凍ペプチドの親水性構造が氷結晶と結合することで、反対側の疎水性構造が小さい氷結晶と結合し、大きな氷結晶になるのを妨げる

● 水

● 不凍材料

○ 氷結晶

不凍材料を適用した水の凍結膨張

コラーゲンペプチド+過冷却促進物質名で表示 添加量の単位はµg/ml

不凍材料の混入の結果(一例)

新設構造物を想定

計画配合

W/C (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量(kg/m ³)			
			W	C	S	G
50	50.6	2	191	382	875	878

28日圧縮強度

28日静弾性係数

10

5

50

10μg/ml

10

5

50

10μg/ml

凍結融解試験結果

耐久性指数

凍結融解試験後の試験体断面の ひび割れの発生状況

N

コーヒー粕エキス10

メラノイジン10

みそエキス50

脱塩しょう油エキス5

ひび割れ面積率

不凍材料の塗布の結果(一例)

既設構造物を想定

表一1 不凍材料の性質

名称		色	粘性	pH	匂い	保存方法
不凍多糖Ⅲ		薄い茶褐	水程度	12.1	無	冷凍保存
不凍ペプチド	コーヒー粕エキス	濃い緑		8.6	薄いコーヒー香	
	みそエキス	茶褐		8.7	無	
	メラノイジン	濃い茶褐		8.6	無	

表一2 不凍材料の写真(冷凍保存時)

材料名	不凍多糖Ⅲ	コーヒー粕エキス	みそエキス	メラノイジン
写真	不凍多糖Ⅲ . 1mg/ml	コーヒー粕エキス . 10mg/ml	みそエキス . 10mg/ml	メラノイジン . 10mg/ml

No.2

W/C (%)	目標空気量 (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)		
			水	セメント	細骨材
			W	C	S
40	8.0	1.5	284	710	1065

モルタル (角柱)	原液濃度 (μ g/ml)	濃度 (μ g/ml)	原液量 (g)	水 (g)	水+不凍材料 (g)
N	---	---	---	50.00	50.0
メラノイジン原液	10000	10000.00	50.00	0.00	
コーヒー粕エキス原液			50.00	0.00	
みそエキス原液			50.00	0.00	
メラノイジン-CC140		140.00	0.70	49.30	
コーヒー粕エキス-CC140			0.70	49.30	
みそエキス-CC140			0.70	49.30	
メラノイジン-CC5000		5000.00	25.00	25.00	
コーヒー粕エキス-CC5000			25.00	25.00	
みそエキス-CC5000			25.00	25.00	
不凍多糖Ⅲ原液	1000	1000.00	50.00	0.00	
Ⅲ-PC180 (接着剤なし)		180.00	9.00	41.00

小片凍結融解試験結果

凍結融解試験(A法) 配合条件・供試体一覧

G.max	目標空気量 (%)	W/C	s/a	単体量(kg/m ³)			
				W	OPC	S	G
20	1.5	55	45.8	193	352	807	980

供試体(角柱)	原液濃度 (μ g/ml)	塗布用濃度 (μ g/ml)	原液量 (g)	水 (g)	塗布量 (水+不凍材料) (g)
N	---	---	---	210.00	210.00
コーヒー粕エキスCC(140)	10000	140.00	2.94	207.06	
みそエキスCC(140)		140.00	2.94	207.06	
メラノイジンCC(140)		140.00	2.94	207.06	
Ⅲ-PC180-A1.0 (接着剤あり)	1000	189.00	37.80	162.20	200.00
供試体(角柱)	原液接着剤濃度 (μ g/ml)	添加用接着剤濃度 (μ g/ml)	原液量 (g)	水 (g)	添加量 (水+接着剤) (g)
Ⅲ-PC180-A1.0 (接着剤あり)	300	94.50	3.15	6.85	10.00

凍結融解試験結果

- 300サイクル終了まで、各ケースの相対動弾性係数が60%を下回ったため、十分な凍結融解抵抗性を有するケースはなかった。
- 塗布ありの耐久性指数が無塗布より3%~33%増加
- 塗布ありの供試体の相対動弾性係数と質量減少率の変化速度(劣化速度)が無塗布より低い。
- ⇒ 不凍材料を塗布したことで劣化進行をある程度抑制

蛍光樹脂によるひび割れの可視化

コーヒー粕エキス(No.8) メラノイジン(No.11)

みそエキス(No.4)

不凍多糖III(No.9)

N(No.2)

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、生コンクリート製造のための化学混和剤として適用することで現状のシステムを活かせるメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、既設構造物に対しては表面に塗布することで凍害抑制の効果が得られることも期待される。
- また、過冷却促進物質等との組合せにより、道路等の凍結防止の分野や用途に展開することも可能と思われ、既に検討を行っている。

実用化に向けた課題

- 現在、効果を発揮する適用条件についての明確化が可能なところまで開発済み。しかし、そのメカニズムや再現性、耐久性の点が未解決である。
- 今後、より高い効果を発揮する適用方法や耐久性について実験データを取得し、実構造物に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、材料の品質管理やコスト低減、容易な取扱いができるよう技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- 実用化に向けての課題の抽出や問題点に着目した検討により克服できると考えている。
- 混和剤としての製品化技術や試験フィールドを持つ、企業との共同研究を希望。
- また、凍害に強いコンクリート製品を開発中の企業、コンクリート構造物の補修分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : セメント硬化体の凍害抑制剤
- 特許番号 : 特許第7016529号(2022.1.28)
- 出願人 : 関西大学(2018.3.16)
- 発明者 : 鶴田浩章 河原秀久

産学連携の経歴

- 2014年 河原教授がエノキタケ由来の不凍多糖を初めて量産化、コンクリート構造物への適用を発案
- 2015年- 関西大学氷制御物質化成品コンソーシアム(代表:河原秀久)で関係企業と本格的な検討を開始
- 2016年-2018年 科学研究費挑戦的萌芽研究(代表:鶴田)に採択
- 2017年 日本コンクリート工学会2017年度研究助成金(代表:鶴田)に採択
- 2018年-2019年 国土交通省平成30年度建設技術研究開発助成制度(代表:鶴田)に採択
- 2022年-2024年 科学研究費基盤研究B(代表:鶴田)に採択

お問い合わせ先

関西大学
KANSAI UNIVERSITY

社会連携部

<https://www.kansai-u.ac.jp/renkei/>

産学官連携センター・知財センター

<https://www.kansai-u.ac.jp/renkei/industry/>

sangakukan-mm@ml.kandai.jp