

# 論文 CO<sub>2</sub> 吸収モルタルで 3D プリンティングした積層体の層間付着強度およびスケーリング抵抗性

池田 響\*1・花岡 大伸\*2・小林 聖\*3

**要旨：** CO<sub>2</sub> 吸収モルタルで 3D プリンティングした積層体の層間付着強度およびスケーリング抵抗性を把握することを目的とし、乾湿繰返し後の引張試験とスケーリング試験を行った。本実験の範囲内では乾湿繰返し作用および積層高さが層間付着強度に及ぼす影響は確認されなかった。また、スケーリング試験においては、炭酸化養生によりスケーリング抵抗性が向上することが分かった。

**キーワード：** 3D プリンティング, CO<sub>2</sub> 吸収モルタル, 層間付着強度, 乾湿繰返し, スケーリング

## 1. はじめに

近年建設業界では少子高齢化による人材不足が課題となっており、その解決策として省人化・省力化技術の一つであるセメント系材料を用いた 3D プリンティング技術が注目されている<sup>1)</sup>。また、2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにするカーボンニュートラルの実現に向け、地球温暖化の一因である CO<sub>2</sub> 排出量の削減も建設業界に求められており、CO<sub>2</sub> と反応する特殊混和材  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S を混和し、強制的に CO<sub>2</sub> を吸収させる環境配慮型コンクリートが開発・実適用されている<sup>2)</sup>。この 2 つの技術は親和性が高く 3D プリンティングにより表面積を大きくした形状にすることで、効率よく CO<sub>2</sub> を吸収させることが可能であり、生産性向上とカーボンニュートラルの実現に寄与できるため、現在 CO<sub>2</sub> 吸収モルタルを使用した 3D プリンティング技術の開発が進められている<sup>3)</sup>。

一方で、3D プリンティングによる施工は締固めができないため、積層体界面の強度や耐久性の確保が重要となる。そのため、ノズルの移動速度や打ち重ね時間間隔等の積層条件が積層間の付着強度に及ぼす影響<sup>4) 5)</sup>などが報告されており、著者ら<sup>6)</sup>も、積層厚さおよび積層数が層間付着強度に及ぼす影響を確認してきた。3D プリンティングでは、乾燥収縮によるひび割れなどで、積層体の強度耐久性が低下することが考えられる。また、耐久性に関しては、中性化や塩害を対象とした研究<sup>7)</sup>の報告はされているが、凍害を対象とした研究報告は少ない。

そこで本研究では、CO<sub>2</sub> 吸収モルタルで 3D プリンティングした積層体を用いて乾湿繰返し試験およびスケーリング試験を行い、乾湿繰返し作用が層間付着強度に及ぼす影響の評価およびスケーリング抵抗性の評価を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

本実験で使用した材料を表-1、モルタル配合およびフレッシュ性状を表-2 に示す。水粉体比を 31%とし、特殊混和材  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S に加えてシリカフュームを結合材の一部として使用した。また、混和剤として高性能 AE 減水剤および消泡剤を使用した。フレッシュ性状の評価としてモルタルフロー試験 (JIS R 5201) および空気量試験 (JIS A 1128) を行った。

表-1 使用材料

| 材料名  | 記号       | 摘要                                                            |
|------|----------|---------------------------------------------------------------|
| 水    | W        | 水道水 密度 1.00g/cm <sup>3</sup>                                  |
| セメント | C        | 普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm <sup>3</sup>                         |
| 混和材  | $\gamma$ | 炭酸化混和材 ( $\gamma$ -C <sub>2</sub> S) 密度 2.85g/cm <sup>3</sup> |
|      | SF       | シリカフューム 密度 2.23g/cm <sup>3</sup>                              |
| 細骨材  | S        | 6 号珪砂 密度 2.61g/cm <sup>3</sup>                                |
| 混和剤  | SP       | ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤 密度 1.06g/cm <sup>3</sup>                   |
|      | DF       | 消泡剤                                                           |

表-2 モルタル配合およびフレッシュ性状

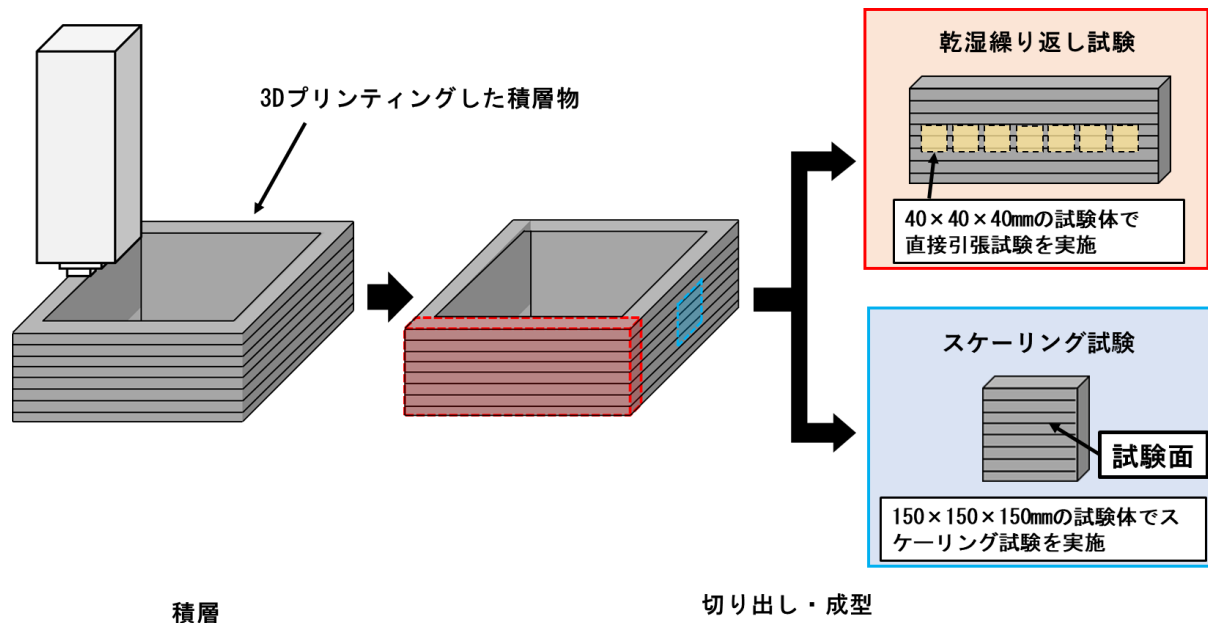
| W/P (%) | 単位量 (kg/m <sup>3</sup> ) |     |          |     |     |      |      |
|---------|--------------------------|-----|----------|-----|-----|------|------|
|         | W                        | C   | $\gamma$ | SF  | S   | SP   | DF   |
| 31      | 280                      | 187 | 496      | 211 | 970 | 8.95 | 4.74 |

モルタルフロー15 打:145mm, 空気量:6.0%

\*1 金沢工業大学大学院 工学研究科 環境土木工学専攻 (学生会員)

\*2 金沢工業大学 工学部 環境土木工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

\*3 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 工修 (正会員)



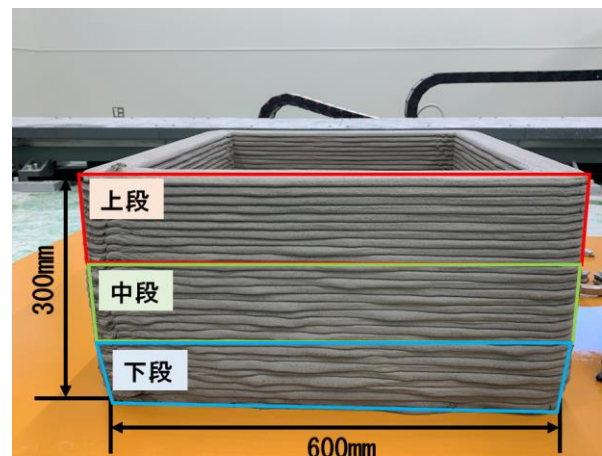
図－1 積層体の作製方法

## 2.2 積層体の作製方法

図－1 に積層体の作製方法を示す。積層体はロボットアーム式 3D プリンタ（ノズル径:幅 40×高さ 20mm）で作製した。積層条件は既往の研究<sup>9)</sup>から積層厚さ（1 層あたりの層厚）10mm の場合、最も層間付着強度が高く、型枠打ち込みと同等の強度であることから、積層厚さを 10mm とし、積層速度:10cm/s、材料吐出量:800cc/m とした。縦 600×横 600×高さ 300mm のロの字型積層体を作製した。この積層体を乾湿繰り返し試験およびスケーリング試験に使用した。また、積層体の作製は室温 20℃、R.H.60%の環境で行った。

## 2.3 乾湿繰り返し試験

表－3 に乾湿繰り返し試験の試験項目と実験ケースを示す。圧縮強度試験（JIS A 1108）および静弾性係数試験（JIS A 1149）には φ100×200mm の型枠打ち込みで作製した供試体を使用した。また、3D プリンティングした積層体（図－2）の直線部から供試体を切り出し、直接引張試験（図



図－2 3D プリンティングした積層体

表－3 乾湿繰り返し試験の試験項目と実験ケース

| 試験名     | 作製方法       | 採取位置 | 暴露環境<br>(サイクル数) |
|---------|------------|------|-----------------|
| 圧縮強度試験  | 型枠打ち込み     | -    | 湿潤              |
| 静弾性係数試験 |            |      | 40℃(3 日)        |
| 直接引張試験  | 3D プリンタで積層 | 上段   | 乾燥              |
|         |            | 中段   | 40℃, R.H.20%    |
|         |            | 下段   | (4 日)           |
|         |            |      | (0, 13)         |



図－3 直接引張試験の状況

ー3)を行った。積層高さ(積層体の高さ:積層厚さ×積層数)が層間付着強度に及ぼす影響を確認するため、底面から1〜10層目を下段, 11〜20層目を中段, 21〜30層目を上段とし, 3箇所から供試体を採取した。

積層体は, 室温 20℃の環境で 28 間気中養生し, 湿式コンクリートカッターで一辺を切り出した。切り出した積層体の両端をエポキシ樹脂でコーティングし, 温度 40℃での水への浸漬(湿潤状態)と温度 40℃, R.H.20%での乾燥とし, 湿潤 3 日, 乾燥 4 日の計 7 日間を 1 サイクルとして乾湿繰返しを行った。その後, 湿式コンクリートカッターで, 40×40×40mm に切断・成型し, 供試体を作製した。その後エポキシ樹脂を使用して供試体の上下面に治具を取付け, 乾湿繰返し前(0 サイクル)と 13 サイクル終了後に直接引張試験を行った。層間付着強度は最大荷重を破断面の面積で除して求めた。また, 破断面の面積は, 供試体の破断した面における長さを 2 か所, ノギスで 0.1mm まで測定し求めた。

## 2.4 スケーリング試験

養生方法がスケーリングに及ぼす影響を確認するため, 気中養生(室温 20℃)と炭酸化養生(室温 50℃, CO<sub>2</sub>濃度 80%)の 2 つの方法で積層体の養生を行った。また, 炭酸化養生供試体にシラン・シロキサンを主成分とする表面含浸材(塗布量:200g/m<sup>2</sup>)を塗布し, 表面含浸材の塗布がスケーリングに及ぼす影響について確認した。表面含浸材は施工要領に準じて炭酸化養生を行う前に試験面に塗布した。各養生終了後, 積層体を湿式コンクリートカッターで 150×150×60mm(試験面積:0.0225m<sup>2</sup>)に切断・成型し, 1 ケースにつき 3 体供試体を作製した。そ

の後, 作製した供試体は試験面以外からの劣化を防ぐため, 供試体側面をエポキシ樹脂でコーティングした。

スケーリング試験の条件を表-4 に示す。試験条件は RILEM CDF を参考に設定した。供試体は材齢 84 日から 7 日間, 図-4 のように試験面が塩化ナトリウム水溶液(濃度 3%)に深さ 5mm まで浸かるように試験溶液に設置し, 毛細浸透により事前吸水を実施した。スケーリング試験は, 事前吸水終了後に試験を開始した。図-5 にスケーリング試験の温度条件を示す。本実験では恒温恒湿機を使用し, 温度制御プログラムにより自動制御で凍結融解温度を調整した。

スケーリング抵抗性は, スケーリング量の測定により評価を行った。スケーリング量の測定方法は, 剥落したスケーリング片をナイロンブラシで採取し, 採取した試験片を 100±5℃の乾燥機で 24 時間乾燥させ, スケーリング片の乾燥質量を計測した。その採取したスケーリング片の乾燥質量を試験面面積で除し単位面積当たりのスケーリング量(kg/m<sup>2</sup>)に換算し, 3 体の平均値とした。測定は, 凍結融解サイクル 6 サイクル毎に実施し, 60 サイクルまで実施した。また, スケーリング劣化の発生傾向を確認する目的としてスケーリング速度<sup>8)</sup>についても検討を行った。スケーリング速度は, 測定サイクル毎のスケーリング量の増加勾配であり, 式(1)で示される。

$$\text{Scaling rate} = \frac{\mu_s}{A \cdot C_{MI}} [kg/m^2 \cdot \text{Cycle}] \quad (1)$$

ここで, *Scaling rete*:スケーリング速度(kg/m<sup>2</sup>・Cycle),  $\mu_s$ :測定間隔サイクル毎のスケーリング量(kg),  $A$ :試験面面積(m<sup>2</sup>),  $C_{MI}$ :測定間隔サイクル数を示す。試験溶液

表-4 スケーリング試験の条件

| 項目        |              | 摘要                |
|-----------|--------------|-------------------|
| 凍結融解温度    | 最低凍結温度       | -20℃              |
|           | 最高融解温度       | +20℃              |
| 凍結融解時間    | 凍結保持時間       | 3 時間              |
|           | 融解保持時間       | 1 時間              |
| 凍結融解サイクル数 | 所要時間(1 サイクル) | 12 時間             |
|           | サイクル数        | 60 サイクル           |
| 試験溶液      | 試験溶液         | 塩化ナトリウム水溶液(濃度 3%) |
|           | 試験前吸水        | 毛管浸透により 7 日間      |
|           | 試験溶液の供給方法    | 下面吸水              |
| 評価方法      | 評価項目         | スケーリング量による評価      |
|           | 測定サイクル数      | 6 サイクル毎           |

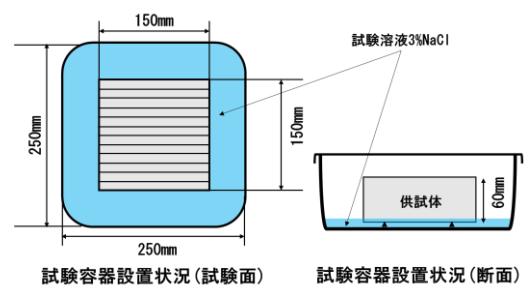


図-4 試験溶液の吸水方法

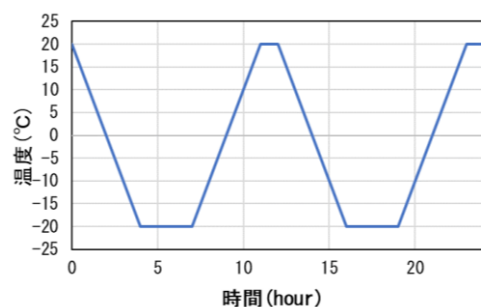


図-5 凍結融解温度条件

は、凍結融解サイクル毎に新しいものに交換した。

また、強度特性を確認するため、各ケースにおいて型枠打込みでφ50×100mmの供試体を4体作製し、材齢84日に圧縮強度試験および静弾性係数試験を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 乾湿繰返し試験

図-6に圧縮強度試験および静弾性係数試験の結果を示す。圧縮強度および静弾性係数は、乾湿繰返し前(0サ

イクル)に比べ、13サイクル後の方がともに値が増加していることが分かる。これは、モルタルの結合材として、普通ポルトランドセメントおよびシリカフュームを用いており、供試体内で水和反応やポズラン反応が進行して圧縮強度および静弾性係数が増加したものと考えられる。この傾向は、既往の研究<sup>9)</sup>でも同様の報告がされており、妥当な結果であるといえる。

図-7に直接引張試験の結果、表-5に供試体の破断位置、図-8に破断後の供試体の状況を示す。乾湿繰

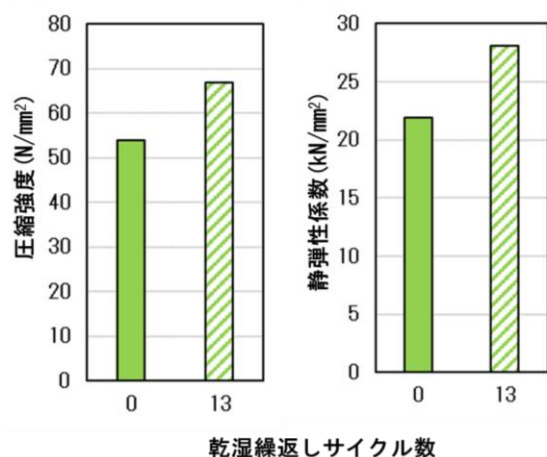


図-6 圧縮強度試験・静弾性係数試験の結果

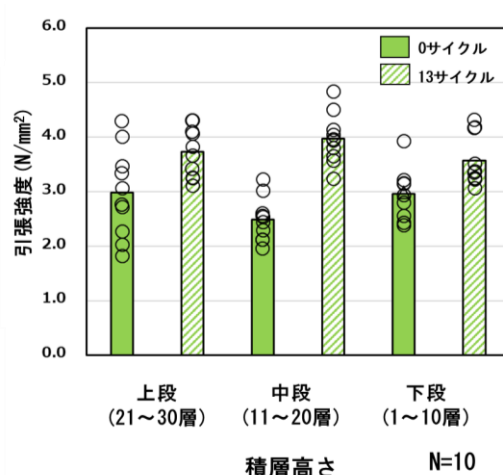


図-7 直接引張試験の結果

表-5 供試体の破断位置

| 採取位置 | サイクル数 | 破断位置の割合 (N=10) |          | 破断位置における引張強度 (N/mm²) |          |
|------|-------|----------------|----------|----------------------|----------|
|      |       | 積層間で破断         | 積層間以外で破断 | 積層間で破断               | 積層間以外で破断 |
| 上段   | 0     | 3              | 7        | 3.46                 | 2.77     |
|      | 13    | 3              | 7        | 3.89                 | 3.05     |
| 中段   | 0     | 5              | 5        | 2.27                 | 2.71     |
|      | 13    | 3              | 7        | 4.16                 | 3.89     |
| 下段   | 0     | 4              | 6        | 2.91                 | 2.98     |
|      | 13    | 3              | 7        | 3.95                 | 3.41     |

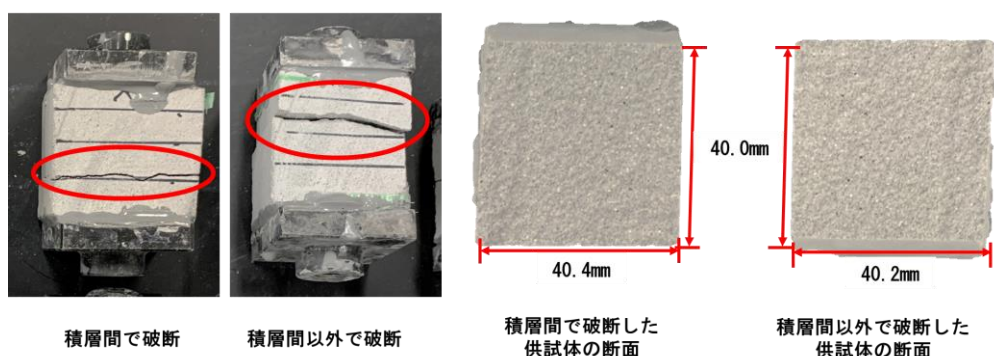


図-8 破断後の供試体の状況

返し前後の層間付着強度について着目すると、積層体に乾燥収縮によるひび割れは見られず、乾湿繰返し前(0サイクル)よりも13サイクル後の方が強度の増加が見られた。これは、前述と同様の反応が供試体内で生じたためだと考えられる。また、乾湿繰返し前後に関わらず、積層間で破断した割合は全てのケースにおいて50%以下であり、引張強度が $3.0\text{N/mm}^2$ 程度であることから、乾湿繰返し後においても積層界面の強度は良好であると判断できる。表-5より積層高さが異なる場合でも全てのケースで積層間での破断が50%以下であった。また、表-5および図-8より、破断位置が異なる場合でも引張強度は同程度であり、破断した断面についても気泡・空隙など目視で確認できる差は見られなかったため、破断位置が異なる場合でも品質に大きな差はないと考えられる。これらのことから、今回の範囲では積層高さが層間付着強度に及ぼす影響はないと考えられる。

### 3.2 スケーリング試験

表-6に材齢84日の圧縮強度試験および静弾性係数試験の結果を示す。結合材として使用した $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ が二酸化炭素と反応して強度増進したため、気中養生に比べ炭酸化養生の方が圧縮強度および静弾性係数ともに大きい値であった。表面含浸材を塗布したものは、無塗布に比べ、圧縮強度は小さいが、静弾性係数は同等の値となった。また、養生終了後に円柱供試体を長辺方向に割裂し、フェノールフタレインの1%アルコール溶液を噴霧後、赤変しなかった部分を炭酸化部とみなして、炭酸化深さをノギスで5点測定し、平均値を求めた。その結果、表面含浸材無塗布の場合は7.8mmで表面含浸材塗布は7.3mmと同等の値であった。

図-9に本実験で得られたスケーリング量と水セメント比45%のコンクリートのスケーリング量<sup>10)</sup>、図-10に両者のスケーリング速度を示す。また、図-11に60サイクル終了後のおける試験面を示す。気中養生は凍結融解24サイクルあたりからスケーリングが発生し、凍結融解サイクルが増加するとともにスケーリング量も増加する傾向が見られた。スケーリング速度においても24

表-6 圧縮強度試験・静弾性係数試験の結果

| ケース                | 圧縮強度<br>( $\text{N/mm}^2$ ) | 静弾性係数<br>( $\text{kN/mm}^2$ ) |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 気中養生               | 45.5                        | 25.5                          |
| 炭酸化養生              | 91.7                        | 29.6                          |
| 炭酸化養生<br>(表面含浸材塗布) | 81.4                        | 29.4                          |

※強度試験はスケーリング試験前に実施

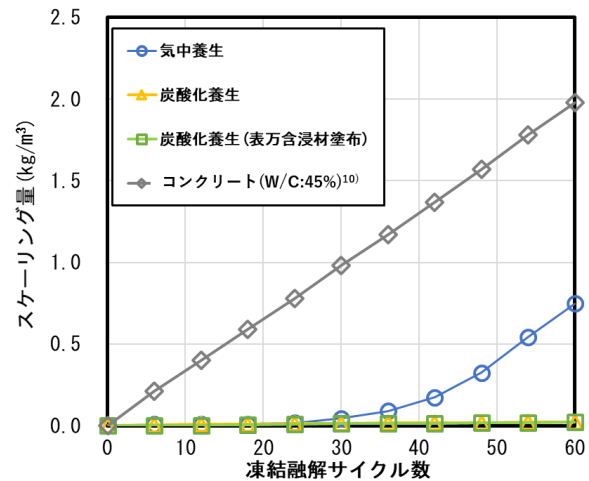


図-9 スケーリング量

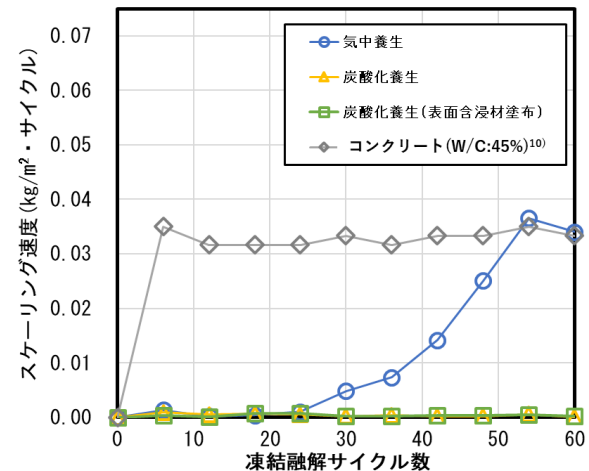


図-10 スケーリング速度

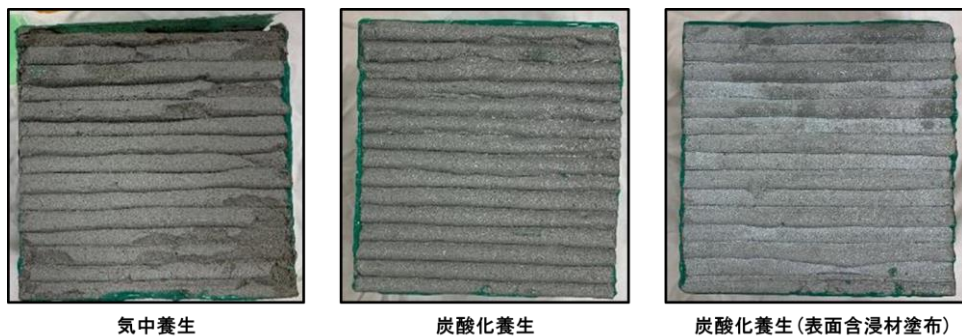


図-11 60サイクル終了後の試験面

サイクルから 54 サイクルまで徐々に大きくなる傾向が見られた。一方、炭酸化養生を行った場合は、60 サイクル終了時のスケーリング量が  $0.024\text{kg/m}^2$  と微量であり、気中養生に比べ高いスケーリング抵抗性が見られ、表面含浸材を塗布した場合でもスケーリング量が  $0.021\text{kg/m}^2$  と、さらに高いスケーリング抵抗性が確認された。また、スケーリング速度は 60 サイクル終了時まで常に小さい値であった。水セメント比 45% のコンクリートのスケーリング速度と気中養生を比較すると、水セメント比 45% のコンクリートでは、0~6 サイクル時のスケーリング速度が最も大きく、6 サイクル以降は一定のスケーリング速度となる傾向が見られるのに対し、気中養生では、24 サイクルから 54 サイクルまで徐々に大きくなる傾向が見られた。図-11 より、気中養生は試験面全体で表面剥離が顕著に見られたが、炭酸化養生では表面含浸材塗布の有無によらず、目視による表面剥離は見られなかった。

スケーリングによる劣化は、コンクリート表層の脆弱な部分から発生しやすいことから、炭酸化により表層が緻密化し、強度が増加したことでスケーリング抵抗性が高まったと考えられる。また、既往の研究<sup>11)</sup>で、シラン系表面含浸材を塗布することで撥水層が形成され供試体内部に水が浸入することを防ぐことができるため、スケーリング抵抗性が向上するという報告がされている。今回も表面含浸材を塗布した供試体に関しては、60 サイクル終了後においても撥水層が残存していたことから表面含浸材を塗布したことでさらにスケーリング抵抗性が向上したと考えられる。

#### 4. まとめ

- (1) CO<sub>2</sub> 吸収モルタルを用いて 3D プリンティングした積層体は、今回の実験の範囲内では、乾湿繰返し作用および積層高さが層間付着強度に及ぼす影響は小さいことが明らかになった。
- (2) CO<sub>2</sub> 吸収モルタルを用いて 3D プリンティングした積層体は、炭酸化養生することで表層が緻密化し、スケーリング抵抗性が向上することが明らかになった。また、表面含浸材を塗布することで、さらにスケーリング抵抗性が向上する。

#### 参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会:3D プリンティングによるコンクリート構造物構築に関する研究委員会報告書, 2021
- 2) 取違剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 中本健二, 盛岡実, 樋口隆行:CO<sub>2</sub>-SUICOM, セメント・コンクリート, Vol.786, pp.26-31, 2012
- 3) (株)日経 BP:特集 コンクリートの新常識, 日経コンストラクション, 2023 年 9 月号, pp.38~40, 2023.9
- 4) 土木学会:3D プリンティング技術の土木構造物への適用に関する研究小委員会(364 委員会)成果報告書, 2023.10
- 5) 阿部寛之, 小倉大季, 山本伸也, 菊池竜:3D プリンティングの打重ねと打継ぎ条件が積層体の付着性状に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1624-1629, 2023
- 6) 池田響, 花岡大伸, 小林聖:CO<sub>2</sub> 吸収モルタルを用いた 3D プリンティングによる層間付着強度の評価, 令和 5 年度土木学会全国大会第 78 回年次学術講演会論文集, 2023
- 7) 張文博, 臼井達哉, 田中俊成, 木ノ村幸士:3D プリンティングで製作した短繊維補強モルタル積層体の耐久性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1612-1617, 2023
- 8) 子田康弘, 岩城一郎:融雪剤によるコンクリートのスケーリング劣化評価に関する一検討, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.367-373, 2006
- 9) 取違剛, 渡邊賢三, 小林聖, 横関康祐:長寿命化コンクリート「EIEN」の長期暴露試験による耐久性評価, 鹿島技術研究所年報第 66 号, 2018.1
- 10) 権代由範, 庄谷征美月永洋一, 子田康弘:塩化物環境下におけるスケーリング抵抗性の評価試験法に関する基礎的研究, コンクリート工学論文集, 第 20 巻第 1 号, pp.59-70, 2009.1
- 11) 遠藤裕丈, 島多昭典, 上原元樹:スケーリング進行抑制に及ぼすシラン系表面含浸材の再塗布の効果, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 23 巻, pp.279-284, 2023