

論文 ノズル移動速度により変化する 3DP モルタルの内部空隙構造と耐凍害性の評価

中瀬 皓太^{*1}・橋本 勝文^{*2}・濱 幸雄^{*3}・^{*4}・杉山 隆文^{*5}

要旨：3DP コンクリート（モルタル）の内部空隙構造において、吐出造形プロセスに起因して内部空隙形状が変化することが示唆されている。また、3DP 施工の普及に向けて耐久性に関する網羅的検討が急務である一方で、耐凍害性に関する検討が不足している。本研究では、ノズル移動速度による内部空隙形状の変化を X 線 CT 法により定量化した。このとき、フィラメント供試体に対する液体窒素を用いた凍結融解サイクルの適用によって、積層パラメータによる耐凍害性の変化を評価した。その結果、ノズル移動速度の増大に伴うノズル移動方向への内部空隙の伸長が見られ、耐凍害性が変化することがわかった。

キーワード：3D コンクリートプリンティング、内部空隙、空隙形状、積層パラメータ、耐久性、凍害

1. はじめに

3D プリンティング技術により造形されたコンクリート・モルタル（3DP コンクリート・3DP モルタル）においては、ひも状の吐出材料（フィラメント）を吐出および堆積させることにより造形する。セメント系材料に限らず、3DP 技術による造形物にはフィラメント内外に空隙が発生および形成されることが知られている^{1) 2)}。大別すると、フィラメント間に残置する残存空隙（inter-filament void）およびフィラメント内部に発生する内部空隙（intra-filament void）の二種類である。残存空隙は3DP コンクリートの破壊進展プロセスにおいて、破壊の起点および経路となることが知られているが³⁾、適切な材料および配合により克服することができる。一方で、内部空隙は流込みコンクリートの気泡および空隙と同義の空気部分であり、その発生は避けられない。このとき、先行研究においては、吐出および積層過程によって、内部空隙の形状が変化することが示唆されている^{4) 5)}。すなわち、流込みコンクリートとは異なり、ノズルからの材料吐出方向とノズル移動方向が垂直になるとき、3DP コンクリートの内部空隙は圧潰および伸長すると考えられる。しかしながら、ノズル形状やノズルサイズ等の幾何学特性および吐出量等の積層パラメータと、内部空隙構造の関連について評価した例は見られない。

他方、3DP コンクリートの耐久性に関して、土木学会において「建設用 3D プリンターによる埋設型枠設計・施工に関する研究小委員会」（委員会名称は原文ママ）が組織され、3DP 技術のさらなる普及に対して、耐久性に関する検討の重要性が増している。3DP コンクリートの

耐久性に関しては、低 W/C の使用を懸念して、乾燥収縮に関する検討が多く見られる⁶⁾。その他、積層界面の一体性評価のために、積層界面における塩分浸透および中性化の局所的進行に関する検討が見られる⁶⁾。しかしながら、耐久性に関して網羅的な検討が求められる一方で、3DP コンクリートの耐凍害性に関する検討はほとんど見られない。3DP 施工のさらなる普及のためには、3DP コンクリートの耐凍害性に関する検討は不可欠である。

コンクリートの耐凍害性においては、単純な空隙の総量である空気量だけでなく、空隙構造が重要な役割を果たすことが知られている⁷⁾。特に、コンクリート中の氷晶の生成に伴う未凍結水の移動圧を緩和するために、微小空隙をコンクリート中に連行し、適切な空隙構造をつくることが重要である⁸⁾。このとき、3DP コンクリートにおける積層パラメータは、耐凍害性において重要な気泡間隔のみならず、空気量、空隙形状および空隙連続性に影響を及ぼすと考えられる。積層界面の一体性の向上により、耐久性においても積層界面および残存空隙等の脆弱部が克服されるとき、積層パラメータにより変化する内部空隙構造が耐凍害性に及ぼす影響を評価することが重要である。

本研究では、積層パラメータの一つであるノズル移動速度を変化させたときの内部空隙形状について、X 線 CT 法を用いて評価した。また、凍結融解サイクル作用時の超音波伝搬速度の経時変化に基づき、耐凍害性を評価した。このとき、積層界面の影響を排除し、純粋に内部空隙構造の影響を評価するために、積層体ではなく、フィラメント供試体に対して、液体窒素を用いた凍結融解試

*1 北海道大学大学院 工学院 環境フィールド工学専攻（学生会員）

*2 北海道大学大学院 工学研究院 土木工学部門 准教授 博士(工学)（正会員）

*3 室蘭工業大学大学院 もの創造系領域 教授 博士(工学)（正会員）

*4 北海道大学大学院 工学研究院 建築都市工学部門 教授 博士(工学)（正会員）

*5 北海道大学大学院 工学研究院 土木工学部門 教授 Ph.D.（正会員）

験を行った。

2. 実験概要

2.1 フィラメント供試体の造形

(1) 使用材料と配合

使用材料として、普通ポルトランドセメント ($3.16\text{g}/\text{cm}^3$) および珪砂 ($2.68\text{g}/\text{cm}^3$) をそれぞれ結合剤 (C) および細骨材 (S) として使用した。使用装置の吐出および積層実績⁹⁾をもとに、 $W/C=19.5\%$ 、 $S/C=55.0\%$ を決定した。混和剤として、高性能 AE 減水剤 (SP) を $SP/C=3.0\%$ の割合で使用した。

練り上がり直後の材料物性として、ペーンせん断試験より求めたせん断抵抗値は $0.47\text{kN}/\text{m}^2$ であり、15 打フロー値は 185mm であった。また、空気量は 6.0%であることを確認した。

(2) 積層パラメータ

使用プリンタには、先行研究⁹⁾で使用したカートリッジ式の材料吐出方式 3D プリンタを使用した。本研究では、特にノズル移動速度の変化に起因するノズル移動方向への内部空隙の形状変化を評価する。このとき、スライサソフトの設定によっては、ノズル移動速度の変化に応じて、吐出量等のその他の積層パラメータが自動的に更新される場合がある。本研究では、ノズル移動速度の影響のみを検討するために、吐出量との比で表される正規化されたノズル移動速度 v/E (v : ノズル移動速度, E : 吐出量) を変数とした。ノズル径を 16mm, 積層ピッチを 24mm としたとき、自動的に算出されるノズル移動速度 $3.91\text{mm}/\text{sec}$ を基準とし、ノズル移動速度を 1.0 倍, 1.5 倍および 2.0 倍に設定して供試体を作製した。これより、それぞれ $v/E=1.0$, 1.5 および 2.0 の供試体とした。

図-1 に示すように、各 v/E を用いて吐出したフィラメントから、長さ 50mm を切出し、各 v/E につき 5 体ずつフィラメント供試体として取得した。また、円筒状の型枠を使用して、同一材料および配合を用いた直径 20mm, 高さ 50mm の流込み供試体を比較用試験体として作製した。供試体は 20°C , 60%R.H.の環境下において気中養生した。

2.2 X線 CT 法

フィラメント供試体の内部空隙構造を三次元的に評価するために、X線 CT 法を行った。管電圧は 100kV, 管電流は $200\mu\text{A}$ とした。撮影中には、アーチファクト低減のために 0.2mm 厚の Cu フィルタを使用した。X線 CT 撮影後、再構成を行い、画像サイズ $2864 \times 2864\text{pixel}$, 解像度 $10.56\mu\text{m}/\text{pixel}$ の連続画像を取得した。

2.3 液体窒素を用いた凍結融解試験

直径約 10~20mm, 高さ 50mm のフィラメント供試体に対して凍結融解サイクルを作用させるため、JIS A 1148 に

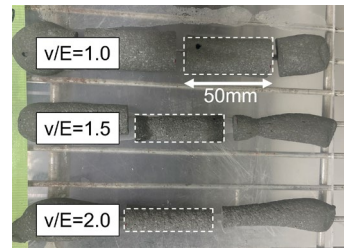


図-1 フィラメント供試体の概観

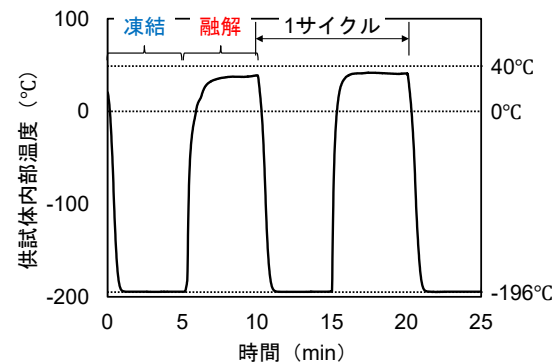


図-2 供試体の内部温度変化

規定される凍結融解試験を適用できない。そのため、流込みコンクリートに適用事例が報告されている液体窒素を用いた凍結融解試験^{10)~12)}を材齢 28 日時点で行った。

液体窒素を用いた凍結融解サイクルでは、水中および液体窒素中に暴露する時間が非常に短時間のため、フィラメント供試体内部に十分に水分が浸透しない可能性がある。先行研究¹¹⁾においては、水中養生後、材齢 28 日時点での試験を行っており、供試体は湿潤状態にあると考えられる。本研究では気中養生を行っており、湿潤状態で試験を開始するために、凍結融解試験の開始 24 時間前から真空吸水を行った。凍結融解サイクルは、液体窒素中に 5 分間供試体を暴露した後に 40°C の水中に浸漬した。これを 1 サイクルとして、計 10 サイクル行った。

予備試験として、同一材料および配合を用いて作製した流込み供試体に対して行った、凍結融解サイクルにおける供試体内部の温度変化を図-2 に示す。液体窒素中に暴露したとき (凍結), 供試体内部の温度は -196°C まで急激に低下し、その後 5 分間、 -196°C で安定している。その後、 40°C の水中に浸漬したとき (融解), 供試体内部温度も約 40°C まで上昇し、その後 5 分間安定している。また、フィラメント供試体では、供試体長さを 50mm に統一したものの、 v/E の変化に伴い、図-1 に示すようにフィラメント供試体の直径が変化している。すなわち、 $v/E=1.0$ に対して $v/E=1.5$ および 2.0 においては、より速いノズル移動速度により、供試体が引きずられるように吐出され、供試体直径が v/E の増加に伴い減少した。その結果、 v/E が増加するにつれて、フィラメント供試体の表面積が小さくなっている。フィラメント供試体直径の

減少は、供試体表面積の減少を伴い、凍結融解作用が変化することが考えられる。しかしながら、図-2 に示す内部温度変化より、凍結および融解開始直後に、内部温度は変化している。そのため、本研究では積層パラメータ変化に伴う表面積の変化が、耐凍害性に及ぼす影響は無視するものとした。この結果から、本試験方法により、適切に供試体内部温度を変化させ、凍結融解サイクルを作用させることができることを確認した。

フィラメント供試体の凍結融解試験時には、1 サイクルごとに、超音波伝搬速度を計測した。超音波伝搬速度の計測は、切断面においてセンサを貼付し、供試体軸方向に対して計測した。本研究で使用する供試体寸法では、凍害の劣化進行評価に用いられる一次共鳴振動数の計測が困難である。このとき、超音波伝搬速度と動弾性係数の関係は、次の式(1)により求められることが報告されている¹³⁾。

$$E_d = 4.0387V_l^2 - 14.438V_l + 20.708 \quad (1)$$

ここで、 E_d ：超音波伝搬速度から得られた動弾性係数 (GPa)、 V_l ：超音波伝搬速度 (km/s) である。本研究では、式(1)により求められる動弾性係数を用いて、式(2)により導出する相対動弾性係数により、凍害劣化の進行を評価した。

$$P_n = \frac{E_{dn}}{E_{d0}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 P_n ： n サイクル後の相対動弾性係数 (%), E_{dn} ： n サイクル後の超音波伝搬速度から得られた動弾性係数 (GPa)、 E_{d0} ：凍結融解サイクル前の超音波伝搬速度から得られた動弾性係数 (GPa) である。

3. 実験結果

3.1 X 線 CT 法を用いた内部空隙構造の評価

X 線 CT 法により取得した画像に対して、二値化処理を行い、空気部分を抽出した。このとき、図-3 に示すように、フィラメント供試体断面方向に x および y 軸を設定し、軸方向に z 軸を設定する。すなわち、吐出造形時のノズル移動方向は z 方向に対応する。また、図-4 に流込み供試体およびフィラメント供試体における xy 断面画像を示す。フィラメント供試体においては、紙面上方向から下方向に向けて、材料が吐出されている。また、図-3 に示す軸設定より、紙面奥行き方向にノズル移動方向が対応する。

図-4 に示すように、流込み供試体における空隙が球状に近い形状を有する一方で、フィラメント供試体の内部空隙形状は、材料吐出方向に圧潰している。すなわち、材料吐出過程に起因して内部空隙形状が変化することが分かる。本研究においては、 z 方向のノズル移動速度を変化させたため、次項では、ノズル移動速度の変化に伴

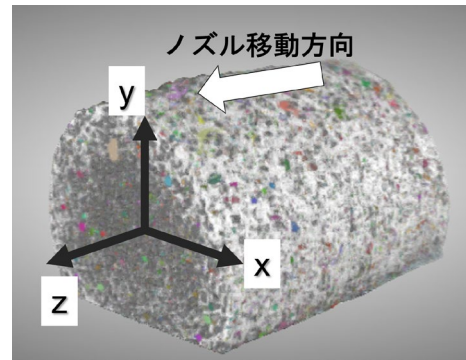


図-3 X 線 CT 画像における軸設定

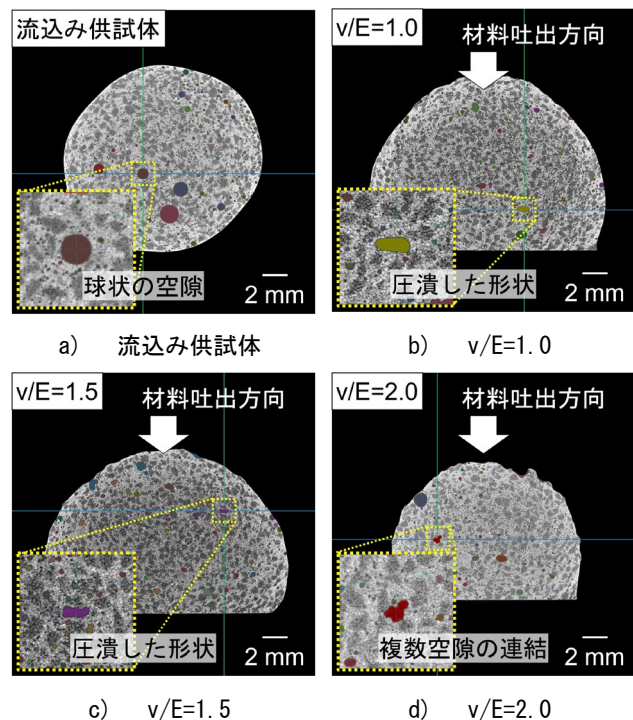


図-4 供試体の xy 断面における X 線 CT 画像

う内部空隙形状の z 方向における空隙形状の変化を評価する。

(1) 空隙径分布と気泡間隔係数

X 線 CT 法により抽出された空隙に対し、各空隙のボクセル数と等価な空隙球の直径 (等価空隙径) を算出した。図-5 に、等価空隙径の空隙径分布を示す。このとき、図-4 に示すように、 v/E によってフィラメント供試体の直径が異なるため、図-5 の結果の算出においては、フィラメント供試体撮影画像から、ランダムに抽出した一辺 5mm の立方体領域を関心領域とした。また、関心領域の抽出位置に基づくばらつきを最小化するため、同一の供試体から抽出した 3 つの関心領域の合計とした。なお、図中右上の数字はそれぞれ空気量および以下の手順により計算される気泡間隔係数を示す¹⁴⁾。

X 線 CT 画像から抽出された空隙に対し、総体積を空隙数で除することにより、関心領域内に等大の空隙が分

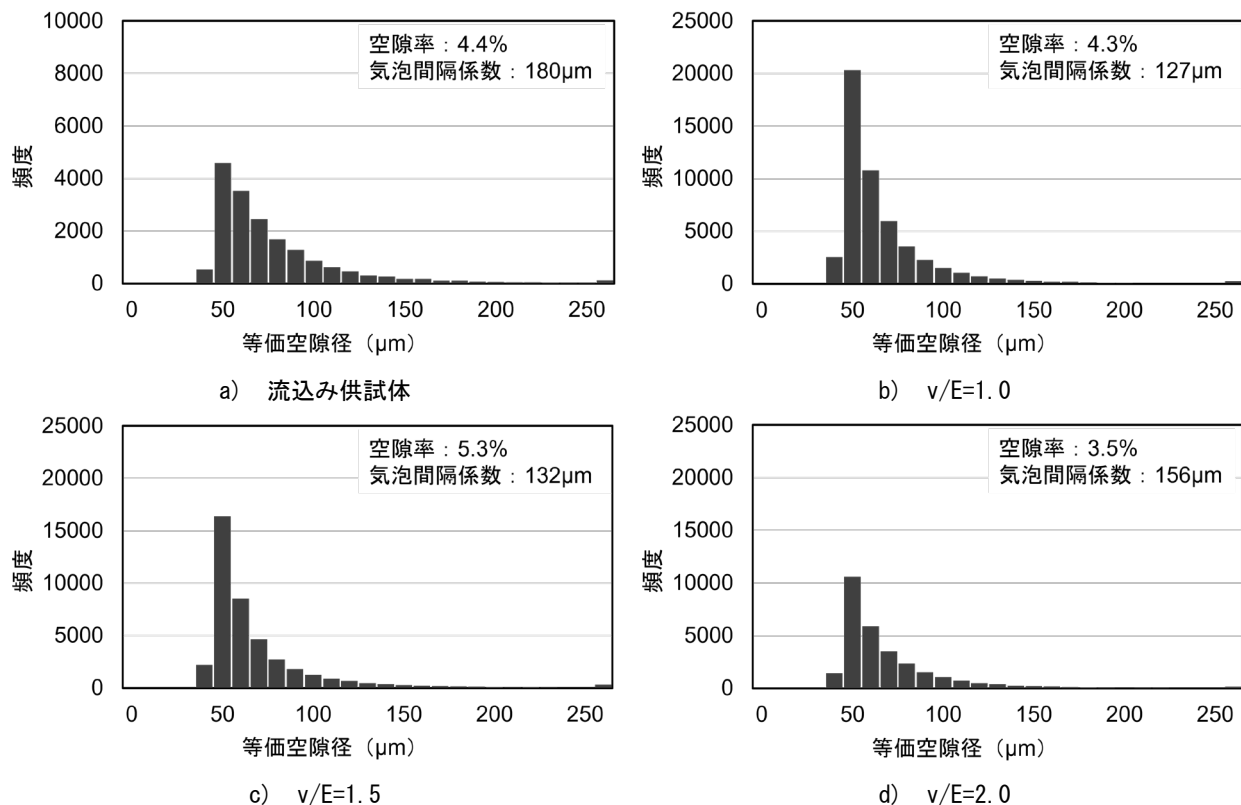


図-5 空隙径分布

布している状態を仮定する。ここで、等価空隙径が R のとき、比表面積 α は以下の式(3)により算出される。

$$\alpha = \frac{3}{R} \quad (3)$$

これより、気泡間隔係数は以下の式(4)により算出される。

$$S.P. = \frac{3}{\alpha} \left(1.4 \sqrt{\frac{P}{A}} + 1 - 1 \right) \quad (4)$$

ここで、 $S.P.$ ：気泡間隔係数 (μm)、 P ：モルタル中のセメントペーストの割合（容積比）、 A ：モルタル中の空気割合（容積比）である。

図-5 より、流込み供試体に対して、フィラメント供試体では、空隙径によらず多数の空隙が見られる。これは、流込み供試体が突固めや振動によって適切に締固められている一方で、フィラメント供試体では、カートリッジに充填する際には振動を与えておらず、突固めのみ行っているためである。本研究では、 v/E が変化するとき、フィラメント供試体サイズが変化するため、フィラメント供試体からランダムに抽出した同一サイズの関心領域を使用している。そのため、空気量は流込み供試体とフィラメント供試体でほとんど変化しないが、わずかにフィラメント供試体が高い空気量を示す。これは、先行研究においても同様に、流込みコンクリートに対して3DPコンクリートは高い空隙率を有する結果が示されている⁴⁾。ただし、連続画像の解像度によって、抽出可能

な最小空隙サイズが変化することに注意する必要がある。

先行研究においては、図-4d)に示すように、吐出造形プロセスに起因する内部空隙形状の伸長および圧潰に加えて、材料吐出によって微細な空隙が複数連結することにより、比較的粗大な単一の空隙が生成されることが示唆されている⁴⁾。図-5に示すように、本研究における v/E の増加に伴う気泡間隔係数の増加は、複数の微細空隙が互いに連結することにより、単一の比較的粗大な空隙が生成しているためである。これにより、 $v/E=1.0$ に対して、 $v/E=1.5$ および 2.0 のとき、総空隙数が減少し、隣接する空隙間の距離が大きくなり、気泡間隔係数が増大したと考えられる。

(2) 積層パラメータによる内部空隙形状の変化

図-6に流込み供試体およびフィラメント供試体の等価空隙径とノズル移動方向 (z 方向)の投影径の関係を示す。投影径として、先行研究⁴⁾でも使用されているように、三次元空間に存在する空隙に対して、 xz (yz) 平面に投影したときの z 方向の長さを使用した。空隙形状が球形に近いとき等価空隙径と投影径は一致し、空隙が伸長するとき等価空隙径に対し投影径は大きい値を示す。

図-6より、流込み供試体の空隙は等価空隙径と z 方向投影径はほぼ一致し、近似直線の傾きは1に近い値を示す。すなわち、流込み供試体における空隙形状は z 方向に対して球状に近い。一方で、フィラメント供試体の内部空隙は、 v/E によらず、等価空隙径に対し z 方向投

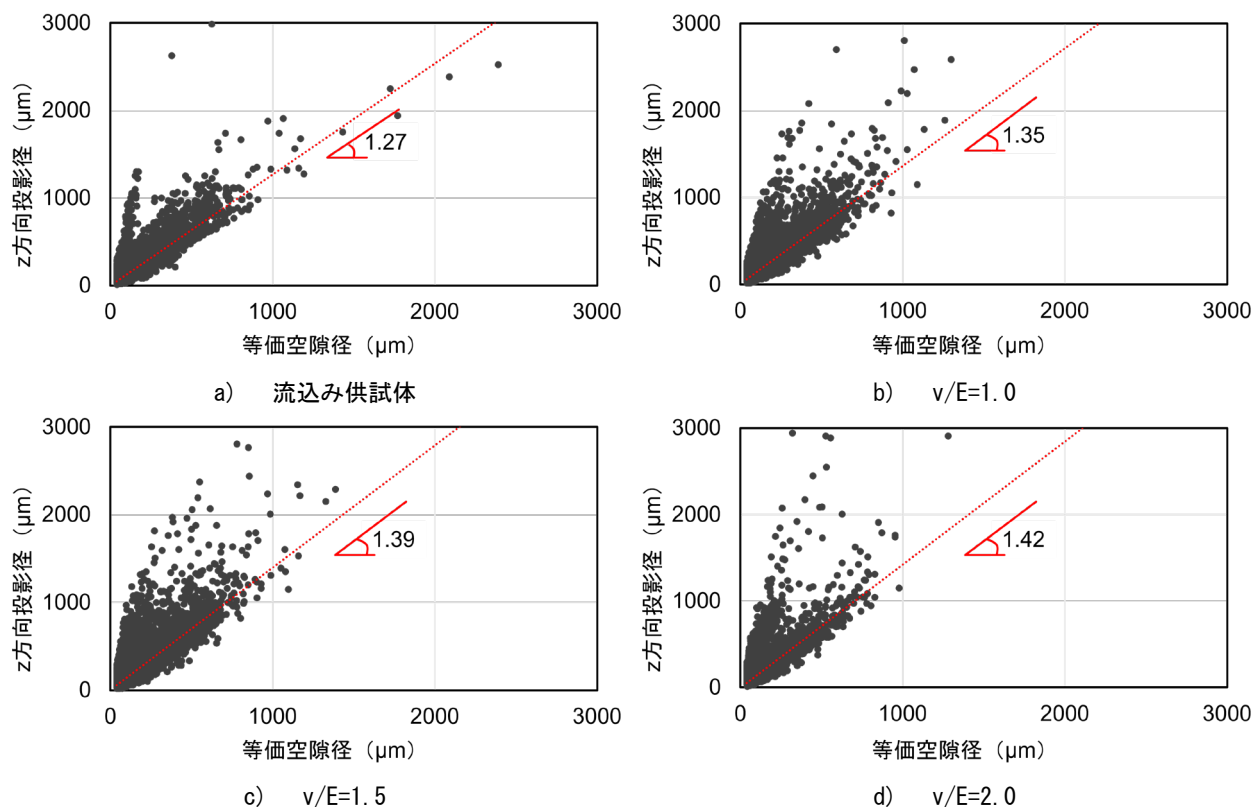


図-6 等価空隙径とz方向投影径の関係

影径は大きい値を示している。ここから、フィラメント供試体の内部空隙はz方向、すなわち、ノズル移動方向に伸長していることが分かる。加えて、 v/E が大きいほど、近似直線の傾きは大きくなり、z方向に伸長している。これにより、ノズル移動速度によって、内部空隙形状が変化することが示された。すなわち、先行研究で考察されていた内部空隙形状の変化に対し、積層パラメータが影響を及ぼすことが明らかとなった。

内部空隙形状を含む空隙構造は、3DP コンクリートにおける物質移動およびイオン拡散に対し、支配的な影響を有すると考えられ、更なる検討が求められる。なお、本研究では、空気量のみならず気泡間隔等の空隙構造が重要な役割を果たす凍害に対し、積層パラメータにより変化する内部空隙構造の影響を検討した。そのため、以下の凍結融解試験結果においては、フィラメント供試体の結果について述べる。

3.2 凍結融解試験結果

図-7 に、液体窒素を用いた凍結融解サイクルを作用させたときのフィラメント供試体における相対動弾性係数の変化を示す。図中の点（○点、□点、△点）は5体のフィラメント供試体における相対動弾性係数の平均を示し、エラーバーは標準偏差を示す。全てのフィラメント供試体において、凍結融解サイクル開始直後から相対動弾性係数が低下しており、本研究で適用した液体窒素による凍結融解作用によって、適切に凍害進行を促進す

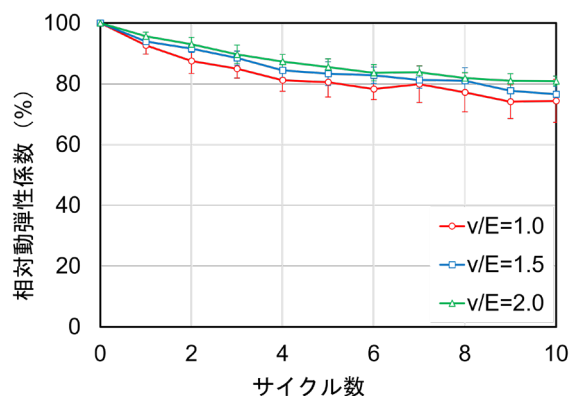


図-7 相対動弾性係数の推移

ることができた。一方で、本研究において用いた配合は、3DP コンクリートの造形における押出性および積層性を両立するために、低W/Cの配合を使用しており、高性能AE減水剤を多量に使用している。しかしながら、10サイクル終了時にはすべてのフィラメント供試体において、相対動弾性係数は80%程度まで低下している。このことから、液体窒素を用いた凍結融解サイクルによって、非常に厳しい環境下での凍結融解作用が適用されたことが分かる。また、凍結融解試験前の真空吸水によって、内部空隙は水分で飽和されており、未凍結水の移動が困難になることで、細孔溶液の凍結による体積膨張が直接的に内部劣化の進行に寄与した可能性がある。すなわち、液体窒素を用いた凍結融解試験においては、JIS A 1148 に

規定される凍結融解試験による劣化機構と異なる可能性がある。先行研究⁹⁾で指摘されているように、3DP コンクリートに対する適切な凍結融解試験方法は確立されておらず、フィラメント単位および積層体に対する凍結融解試験方法の確立が重要な課題である。

図-6 より、各サイクル終了後の相対動弾性係数は、 v/E が 1.0 のとき最小となり、 v/E の増加によって相対動弾性係数が増加しており、耐凍害性が向上したことが理解できる。このとき、図-5b) から d) に示すように、 v/E の増加に伴い、気泡間隔係数は大きくなる。一般的には、気泡間隔係数が 250 μm 程度以下のコンクリートが耐凍害性を有するとされており、フィラメント供試体はすべて当該基準を満たしており、耐凍害性を有すると判定できる。一方で、気泡間隔係数の大小と相対動弾性係数の変化における大小関係が全く逆の傾向を示している。これは、積層パラメータによる内部空隙形状の影響だけでなく、微小空隙の連結に伴う空隙連続性が変化したためであると考えられる。加えて、急激な温度変化により、異なる凍害劣化機構を示したと考えられる。積層パラメータの変化に伴う気泡間隔係数と耐凍害性の関連性の検証は今後の課題である。しかしながら、積層パラメータの変化によって内部空隙構造が変化し、耐凍害性に差異が生じることが明らかになった。

4. まとめ

本研究では、積層パラメータにより変化する内部空隙構造に関して、X 線 CT 法を用いて内部空隙形状を評価した。加えて、積層パラメータがフィラメント供試体の耐凍害性に及ぼす影響を評価するために、液体窒素を用いた凍結融解サイクルを適用した。本研究により得られた主な知見を以下に示す。

1. 流込み供試体の空隙形状が球状であるのに対して、フィラメント供試体の空隙形状は伸長および圧潰された形状を有する。
2. 等価空隙径とノズル移動方向投影径の関係より、ノズル移動速度の増大に伴って、フィラメント供試体の内部空隙形状は、ノズル移動方向に伸長される。これは、積層パラメータが内部空隙形状変化に影響を及ぼすことを示している。
3. フィラメント供試体の凍結融解試験結果において、ノズル移動速度が大きいとき、相対動弾性係数の低下が小さく、耐凍害性が向上する。

参考文献

- 1) Sun, X., Mazur, M., Cheng, C. T.: A review of void reduction strategies in material extrusion-based additive manufacturing, Additive Manufacturing, Vol. 67, 103463,

Apr.2023.

- 2) Tao, Y., et al.: A review on voids of 3D printed parts by fused filament fabrication, Journal of Materials Research and Technology, Vol.15, pp.4860–4879, Nov.2021.
- 3) Nakase, K., et al.: Influence of print paths on mechanical properties and fracture propagation of 3D printed concrete, Construction and Building Materials, Vol.438, 137019, Jun.2024.
- 4) Jacques, K., Anton, P., Gideon, Z.: An investigation into the porosity of extrusion-based 3D printed concrete, Additive Manufacturing, Vol. 37, 101740, Jan.2021.
- 5) Liu, H., et al.: Influence of pore defects on the hardened properties of 3D printed concrete with coarse aggregate, Additive Manufacturing, Vol.55, 102843, Jul.2022.
- 6) Kim, V. T., et al.: On the micro- and meso-structure and durability of 3D printed concrete elements, Cement and Concrete Research, Vol.185, 107649, Nov.2024.
- 7) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 橋本学: コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察, コンクリート工学論文集, Vol. 23, No.1, pp.35–47, 2012.1
- 8) 濱幸雄, 阿波稔, 新大軌: コンクリートの凍害メカニズムと気泡の役割・制御, コンクリート工学, Vol.56, No.5, pp.431–435, 2018.5
- 9) Yoshihara, R., et al.: Evaluation of Aggregate Distribution Heterogeneity in 3D Printed Concrete by Means of X-ray CT, Buildings, Vol.14, No. 4, 1132, Apr.2024.
- 10) 橋本紳一郎, 橋本親典, 渡辺健, 上田隆雄: 液体窒素を用いたコンクリートの簡易的凍結融解試験の提案, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.757-762, 2005.7
- 11) Miyazaki, Y., Watanabe, T., Yamada, Y., Hashimoto, C.: Properties of concrete using treated low-class recycled coarse aggregate and blast furnace slag sand, Materials, Vol.13, No.4, 843, Feb.2020.
- 12) 及川雄大, 三好慶大, 高瀬裕也: 側面が凍害劣化した鉄筋コンクリート梁のせん断耐力と断面修復効果に関する基礎的研究, 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, Vol.22, pp.213–218, 2022.10
- 13) 高田龍一, 郭世文, 緒方英彦, 服部九二雄: 超音波法によるコンクリートの耐凍結融解性能評価に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1911–1916, 2004.7
- 14) 杉山隆文, 志村和紀, 畠田大規: 高解像度型X線CTによるAEモルタル中の空隙構造の透視, 土木学会論文集E2, Vol.67, No.3, pp.351–360, 2011.7