

論文 3D プリンティングに適したセメント系材料の簡易な品質確認方法に関する実験的検討

村田 哲*1・木ノ村 幸士*2・前堀 伸平*3・宮本 昌周*4

要旨: 著者らは3Dプリンティング技術を応用したセメント系材料の施工システムの開発に取り組んでいる。本稿では、この施工システムの現場適用を視野に、簡易な品質確認方法の提案を目的として実験的な検討を行った。当該材料は、速硬性、流動保持性、圧送性、自立安定性の4つの要求性能を兼ね備えている必要があることから、各種フレッシュ性状試験および本システムを用いた積層試験を実施し、両結果を整理することで品質確認方法の提案を試みた。この結果、例えば自立安定性は、静置状態におけるフレッシュ性状の取得が可能なゴム硬度およびペーンせん断強さによって品質確認できる可能性が示唆された。

キーワード: 3Dプリンティング, 自立安定性, 品質確認, ゴム硬度, ペーンせん断強さ

1. はじめに

我が国では、少子高齢化による技能労働者の離職および入職者の減少に伴い建設業の担い手不足が年々深刻化しており、生産性の向上は建設業の維持・発展にとって喫緊の課題となっている¹⁾。コンクリート工場の生産性向上に着目すると、部材のプレキャスト化や規格の標準化、機械式継手の活用等が検討されているが²⁾、飛躍的な生産性向上を実現するためには、従来のコンクリート施工法の概念に囚われず、機械化・自動化を可能とする革新的な技術開発に取り組む必要があると考えられる。

近年、3Dプリンティングによるセメント系材料の施工法の開発が世界各地で行われている^{例えば 3-5)}。材料の付加方法には様々な種類が存在するが、セメント系材料の施工に用いられるものは大きくME (Material Extrusion) 方式とBJ (Binder Jetting) 方式の2種類に分けられる。このうち、ME方式では、3次元の設計データをコンピュータで薄い層状の断面に分割し、セメント系材料の押し出しによって順に積層することで3次元の積層体を得ることができる。本施工法は、型枠不要で迅速かつ正確に複雑形状を製作可能であり、工期短縮や現場作業の省人化に加え、従来の型枠工法では実現困難であった3次元的に交錯する断面から成る複合構造やトポロジー最適化構造など新たな構造の実現等につながる可能性を秘める。

そこで、著者らは、3Dプリンティングに適したセメント系材料の開発および同材料を用いた3Dプリンタシステムの開発に取り組んできた⁶⁾。当該材料は既往の研究⁷⁾に示す通り、下記に示す4つの要求性能を兼ね備える必要がある。すなわち、(a) 積層後の速硬性、(b) 定期的な押し出しに必要な流動保持性、(c) 良好なポンプ圧送性、

(d) ノズル押し出し後の自立安定性である。これまでに、速硬性は凝結時間によって、流動保持性はモルタルフローの経時性状によって、ポンプ圧送性および自立安定性はモルタルフローの適正範囲によって、それぞれ簡易的な品質確認を試みてきたが、各要求性能の定量化および品質管理方法の構築に資するデータは少なく、さらなるデータの蓄積が必要である。

本稿では、セメント系材料の開発過程において、同材料を用いた3Dプリンタシステムの現場適用を視野に簡易な品質確認方法の提案を目的とした実験的検討を行った。2章では各種フレッシュ性状試験を、3章では本システムを用いた積層試験を実施し、4章にて両結果を整理することで品質確認方法の提案を試みた。

2. 積層材料の配合検討

2.1 使用材料およびモルタルの配合

今回使用したセメント系材料の結合材Bは、主成分となるポルトランドセメントに対して、カルシウムアルミネート系の速硬性混和材を混合したものである。細骨材Sの最大粒径は2mmである。混和剤Adには、減水剤、消泡剤、分離低減剤および凝結調節剤を用いている。

表-1 モルタルの配合 (質量比)

配合	W/B	S/B	Ad/B	タイプ
N1	0.370	1.50	0.062	標準型
N2	0.375	1.50	0.062	
N3	0.380	1.50	0.062	
F	0.365	1.50	0.058	速硬型

*1 大成建設(株) 技術センター社会基盤技術研究部材工研究室研究員 修(工) (正会員)

*2 大成建設(株) 技術センター社会基盤技術研究部材工研究室主任研究員 博(工) (正会員)

*3 太平洋セメント(株) 中央研究所第2研究部主任研究員 修(工) (正会員)

*4 太平洋セメント(株) 中央研究所第2研究部研究員

検討した配合を表-1に示す。いずれの配合も、結合材および細骨材は同一の種類である。ここでは、凝結調節剤の添加量を調整することにより、標準型と速硬型の配合を作成した。実際に使用する際は、上記すべての材料を予め混合してプレミックス粉体とした。

2.2 試験概要

凝結試験は JIS A 1147 に準拠して、配合 N1 および F について実施した。圧縮強度試験は JSCE-G 505 に、割裂引張強度試験は JIS A 1113 に準拠して、それぞれ配合 N1 について実施した。それぞれの試験には、φ50×100mm および φ100×110mm の円筒供試体を用いた。養生条件は、材齢 1 日まで 20℃封かん養生、脱型後は所定の材齢まで 20℃、70% R.H.環境にて気中養生とした。

今回実施したフレッシュ性状試験方法の概要を表-2に示す。材料の保管・練混ぜおよび各フレッシュ性状試験は、20℃、70% R.H.の恒温恒湿室にて行った。材料の練混ぜには JIS R 5201 に規定されるホバートミキサーを用い、プレミックス粉体を低速 15 秒空練りし、注水後に低速 2 分練り混ぜ、かき落としの後、低速で更に 2 分練り混ぜた。なお、モルタルフロー試験、回転粘度の測定、ゴム硬度の攪拌状態の測定、ベーンせん断強さの攪拌状態の測定を行う場合は、測定直前にホバートミキサーで低速 20 秒の練返しを行い、再攪拌した試料をそれぞれの試験に供した。

回転粘度計による測定結果の一例を図-1に示す。いずれの配合も、回転初期の立ち上がり時、高速回転時のすべりの影響が見られたため、塑性粘度および降伏値は図-1内に赤枠で示すせん断ひずみ速度 2~25 (1/s) の領域において直線回帰を行い、直線の傾きを塑性粘度、Y 切片を降伏値とした。

写真-1に示すゴム硬度計⁸⁾は、硬度計の自重に対する反力を読み取る仕組みで、読み値 0 は 539mN、読み値 100 は 4460mN に相当しており、スポンジのような軟らかい材料の硬度測定に用いられる。静置状態のゴム硬度の測定用試料は、練上がり直後に作製した後、恒温恒湿室内にて所定時間まで表乾状態で静置し、一度測定に使用した試料は使用しないものとした。

写真-1に示す押込み式ベーンせん断試験機は、十字型の羽根(ベーン)をつけたロッドを試料中に押込んで回転させ、羽根によって形成される円筒形のせん断面に沿うせん断抵抗(粘着力)を回転抵抗から求める試験であり、原位置にて軟弱な粘度地盤のせん断特性を求める方法として用いられている⁹⁾。また、コンクリートのフレッシュ性状を簡便に評価する試験方法としても用いられている¹⁰⁾。測定は、練上がり直後の試料の攪拌状態のベーンせん断強さを測定した後、経時 20 分まで静置、静置状態でベーンせん断強さを測定、試料を攪拌して、攪拌状態のベーンせん断強さを測定、以後、同様の手順を繰り返して実施した。ゴム硬度と静置条件が違うことに留意する必要がある。

2.3 試験結果および考察

(1) 凝結時間および各種強度

凝結試験の結果を表-3に、圧縮強度試験および割裂引張強度試験の結果を表-4に、それぞれ示す。配合 N1 の凝結始発および終結時間が注水から 120 分および 160

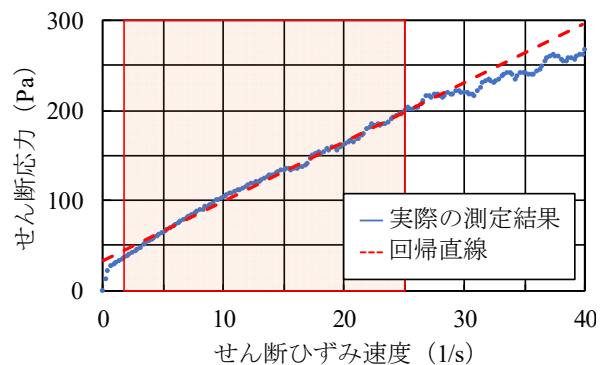


図-1 回転粘度測定結果例(配合 N1: 経時 60 分)



写真-1 ゴム硬度計およびベーンせん断試験機

表-2 フレッシュ性状試験方法の概要

測定項目 (実施回数)	配合	注水からの 測定時間(分)	試料の状態		試験方法	備考
			攪拌	静置		
モルタルフロー (n=1)	N1 N2 N3 F	練上がり直後, 20, 40, 60, 90, 120	○	—	フローコーンを抜き、15 秒間で 15 回の落下運動を与えた後のフロー値をモルタルフローとした。	JIS R 5201 に準拠
塑性粘度および 降伏値 (n=1)		20, 40, 60, 90, 120	○	—	共軸二重円筒形回転粘度計(外側内径 42mm, 内側外径 22mm)を用い、180 秒間で 0~40(1/s)までせん断ひずみ速度を一定に上昇させたときのせん断応力の傾きおよび切片より算出した。	JIS Z 8803 を参照
ゴム硬度 (n=2)		練上がり直後, 20, 40, 60, 90, 120	○	○	試料を φ120mm×25mm のステンレス製シャーレに流し込んで表面を均し、測定時間にラップを掛けてゴム硬度計(ASKER 製デュロメータ F 型)を置いて手を離し、安定した時点での読み値とした。	JIS K 6253 を参照
ベーンせん断 強さ (n=3)		N1 F	○	○	幅 20mm, 高さ 40mm のベーンブレードを有する押込み式ベーンせん断試験機を使用し、試料内にブレードを押し込んで回転させた際の回転抵抗より算出した。	JGS 1411 を参照

分であり、始発から終結までの時間間隔は 40 分であった。一方、配合 F の凝結時間はそれぞれ 60 分と 75 分であり、時間間隔は 15 分であった。普通ポルトランドセメントを用いた W/C = 25% のセメントペーストにおける凝結時間が、それぞれ 120 分および 180 分であること¹⁾を考慮すると、配合 N1 および F は、W/B が高いにもかかわらず短時間で凝結終結に至ることから、十分な速硬性を有することが分かる。また、配合 N1 の圧縮および割裂引張強度は、材齢 7 日までに材齢 28 日の約 90~100% に相当する強度が得られた。

(2) モルタルフロー

モルタルフローの経時変化を図-2 に示す。いずれの配合も、練上がり直後のモルタルフローは概ね 180~200mm の範囲内であった。モルタルフローの値は、速硬型の配合 F で注水 20 分まで、他の配合で注水 90 分まで、それぞれ練上がり直後の値±10mm の範囲内であった。

(3) 塑性粘度および降伏値

塑性粘度および降伏値の経時変化を図-3 に示す。いずれの配合も、注水 20 分後の塑性粘度は 5~6.5 Pa・s の範囲内であり、W/B が高いほど塑性粘度は低くなる傾向が認められた。また、時間の経過とともに塑性粘度は徐々に高くなる傾向があり、速硬型の配合 F ではその傾向が顕著であった。一方、注水 20 分後の降伏値は 26~32Pa の範囲内であり、W/B が高いほど降伏値は低くなる傾向が認められた。しかし、時間の経過による降伏値の増加には、明確な傾向は認められなかった。この要因として、本検討で用いた回転粘度計による測定は、常に攪拌状態の試料を測定するため、静置によるこわばりおよびその増加を、降伏値として評価するのに適していなかったことが考えられる。

(4) ゴム硬度

ゴム硬度の経時変化を図-4 に示す。攪拌状態とした上で測定したゴム硬度は、ほぼ一定の範囲内（読み値で 15~25）にあり、経時変化は認められなかった。一方、静置状態としたゴム硬度は、時間の経過に応じて増加する傾向となり、速硬型の配合 F ではより顕著となった。配合 F の凝結反応が配合 N1~N3 と比較して速く、試料の静置によりこわばりが増加しやすいものと推察される。

(5) ベーンセン断強さ

ベーンセン断強さの経時変化を図-5 に示す。測定直前に試料の練返しを行った攪拌状態の値は、60 分後の速硬型の配合 F を除いて値が変わらなかった。一方、測定試料を次回の測定まで静置状態とした値は、時間の経過とともに増加する傾向が認められ、速硬型の配合 F ではより顕著となった。配合 F の凝結反応が配合 N1~N3 と比較して速く、ゴム硬度の測定結果と同様に、試料の静置によりこわばりが増加しやすいものと推察される。

表-3 凝結試験結果

配合	始発 (min)	終結 (min)
N1	120	160
F	60	75

表-4 強度試験結果 (配合 N1)

(単位:N/mm ²)	材齢 (日)				
	1	3	7	14	28
圧縮	35.5	46.0	57.0	55.7	64.6
割裂引張	2.5	3.3	4.1	4.0	4.1

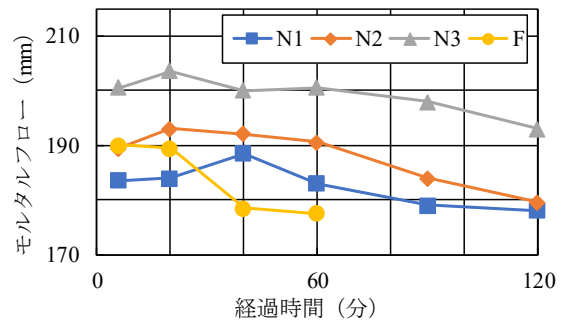


図-2 モルタルフローの経時変化

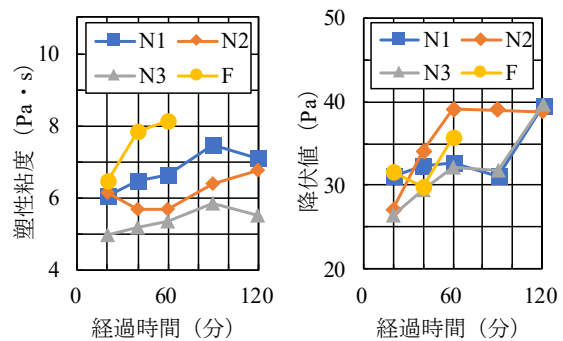


図-3 塑性粘度および降伏値の経時変化

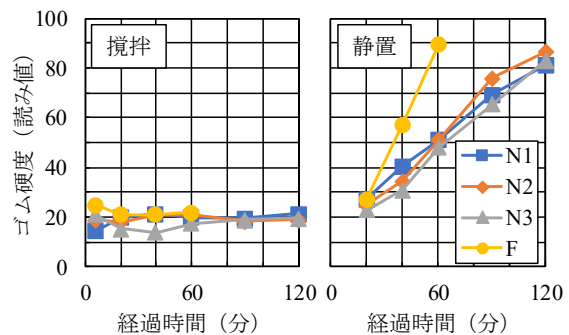


図-4 ゴム硬度の経時変化

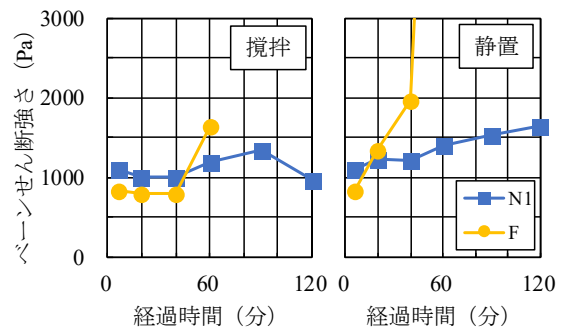


図-5 ベーンセン断強さの経時変化

3. 小型 3D プリンタシステムを用いた積層試験

3.1 試験概要

本章では、図-6 に示す小型 3D プリンタシステムを用いた積層試験を実施し、積層可能高さとスクイーズポンプのポンプ圧力を測定する。以下では、自立安定性を積層可能高さによって、圧送性をポンプ圧力によって評価可能と仮定して検討を行う。小型 3D プリンタシステムは、既往の研究⁹⁾にて使用したものである。試験ケースは表-1 に示した 4 配合である。材料の保管・練混ぜおよび積層試験は 20°C、70% R.H.の恒温恒湿室にて行った。材料の練り混ぜには JIS R 5201 に規定されるホバートミキサーを用い、プレミックス粉体を低速 15 秒空練りし、注水後に低速 3 分練り混ぜ、かき落としの後、低速で更に 2 分練り混ぜた。練上がった材料は、ホップ投入の後、スクイーズポンプにより圧送され、ノズル先端から抽出される。なお、ホップ内には攪拌された材料を少量ずつ投入し、攪拌状態を常に保持した。また、ノズル機構の工夫によりスクイーズポンプの脈動は解消されており、抽出量に影響を及ぼさない⁹⁾。

積層試験では、写真-2 に示すような中空矩形断面柱を積層製作した。積層試験は、注水 20 分後に開始し、積層体下部が写真-2 に示すように自重により崩壊したら終了した。ノズル移動速度は 50mm/s、層厚は 5mm、層幅は 10mm である。積層可能高さは、崩壊する一層前の層の設計高さとした。例えば、28 層目の積層中に崩壊した場合の積層可能高さは 27 層×5mm = 135mm となる。

ポンプ圧力は、スクイーズポンプ吐出口に設置した圧力計により測定した。スクイーズポンプは流量に応じて断続的に運転しているため、一時停止後の運転再開直後は試料静置によるこわばりに起因した圧力上昇が観察された。そのため、1 回転 (2 波) 以上連続運転している際の 2 波目の最大圧力をポンプ圧力として得ることとした。ポンプ圧力の測定は、積層開始する注水 20 分後から、配合 N1、N2 および N3 は注水 60 分後まで、配合 F は注水 40 分後までの範囲の結果から得た。なお、ポンプの最大吐出圧力は 1.5 MPa である。

3.2 試験結果

(1) 積層可能高さ

表-5 に積層可能高さを示す。W/B が小さいほど自立安定性が高いことが分かる。ただし、配合 F の積層可能高さは他の 3 配合と比較して 2 倍以上であり、W/B だけでなく、静置時のゴム硬度やベンセン断強さの経時変化でも確認されたように凝結特性が積層可能高さに影響している可能性がある⁹⁾と示唆される。

(2) ポンプ圧力

図-7 にポンプ圧力を示す。いずれの配合もポンプ圧力は 250~400 kPa の範囲内で概ね一定であった。なお、

ポンプの最大吐出圧力 1.5MPa に対して十分余裕が有り、圧送性は良好であった。

4. 品質確認方法の提案

4.1 概要

本章では、2 章の各種フレッシュ性状試験と、3 章の積層試験との両結果を整理することで、品質確認方法の提案を試みた。

4.2 速硬性

速硬性は、積層後、次ロット積層までの時間間隔を短くすることで施工サイクルを早めることができる性能である。一方、当該材料は凝結する直前までフレッシュ性

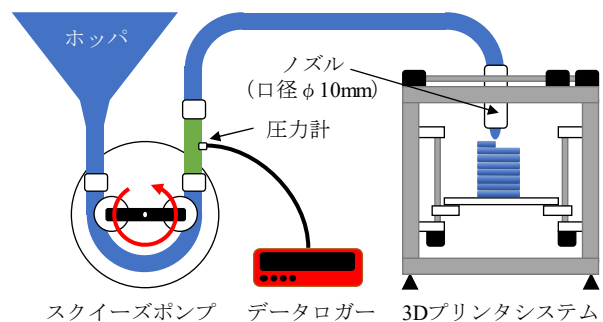


図-6 小型プリンタシステムの概要



写真-2 積層体の積層・崩壊状況

表-5 積層可能高さ

配合	N1	N2	N3	F
W/B(%)	37.0	37.5	38.0	36.5
積層可能高さ(mm)	175	140	135	400

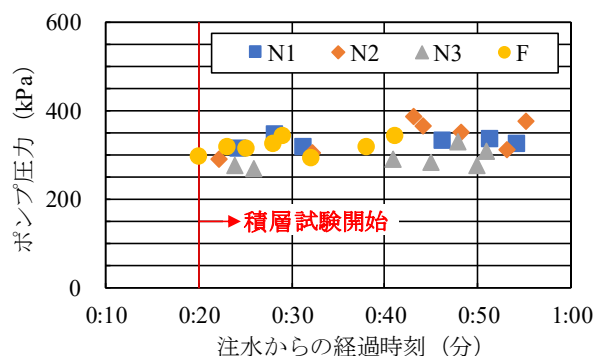


図-7 ポンプ圧力

状を一定に保っているため、凝結始発から終結までの時間が短いほど速硬性が良好であると判断できる。実施工時における速硬性は、施工計画を反映して凝結時間の範囲を設定し、事前の室内試験によって凝結時間が範囲内であるかによって確認することが望ましい。

4.3 流動保持性

図-2、図-4、図-5 より、攪拌状態のフレッシュ性状は配合 F において注水 20 分まで、その他の配合で注水 90 分まで一定である。この範囲内では、図-7 よりポンプ圧力が一定であることが分かる。すなわち、流動保持性はモルタルフロー、ゴム硬度およびベーンせん断強さなど、攪拌状態のフレッシュ性状によって確認できる可能性がある。流動保持性は、事前の室内試験においてはモルタルフローによって、実施工時の材料受け入れにおいては、モルタルフローより簡便に測定可能な攪拌状態のゴム硬度およびベーンせん断強さによってフレッシュ性状が一定であるかどうかを確認する。攪拌状態のフレッシュ性状が一定となる範囲を可使時間としたとき、可使時間内におけるノズル抽出量が一定であるかどうかは検討する余地があり、今後のデータの蓄積が必要である。

4.4 圧送性

既往の研究⁷⁾ではモルタルフローが小さい配合において狭隙部での閉塞が確認されており、モルタルフローにより圧送性を品質確認できる可能性がある。また、流動保持性の節で述べた通り、攪拌状態のゴム硬度およびベーンせん断強さが一定となる時間範囲と、モルタルフローが一定となる時間範囲とはおおむね重なるため、それぞれのフレッシュ性状には相関関係があり、攪拌状態のゴム硬度およびベーンせん断強さによって圧送性を品質確認できる可能性があると考えられる。今後のデータ蓄積により適用性について検討する。実施工時は、事前にポンプの能力および配管レイアウトから圧送可能なフレッシュ性状の範囲を検証し、材料受け入れ時にフレッシュ性状が範囲内となるか確認する。ただし、断続的なポンプ運用を行う際には始動直後にポンプ圧力が上昇することが確認されたため、ホップに攪拌装置を設けることや、ポンプの連続運転により対処することが望ましい。

4.5 自立安定性

(1) モルタルフローおよび塑性粘度による確認

ここでは、自立安定性について、既往の研究⁷⁾で実施したモルタルフローによる確認に加え、塑性粘度を用いた確認を試みた。両パラメータとも、経時 20 分の値を用いた。図-8 より、同一材料を用いて W/B のみ異なる配合 N1、N2 および N3 では、モルタルフローが大きいほど積層可能高さが低下した。しかし、配合 F はモルタルフローが比較的大きいが、積層可能高さは配合 N1 の 2 倍以上であり、凝結特性が異なるとモルタルフローによ

る積層可能高さの整理が困難であることが分かる。この傾向は、塑性粘度と積層可能高さの関係でも同様であった。既往の研究⁷⁾では、結合材種類は異なるが、モルタルフロー180mm 程度の材料の積層可能高さが 200mm を超えており、結合材種類が異なるとモルタルフローによる積層可能高さの整理が困難であることが分かる。この要因は、積層可能高さは材料の静置状態に大きく影響されることから、攪拌状態のフレッシュ性状では整理・予測することが困難であったのではないかと推察される。

(2) 静置状態のゴム硬度による確認

静置状態のゴム硬度を用いて自立安定性の確認を試みた。最も積層高さが高い配合 F は、注水 20 分後に積層開始し、約 20 分間で積層完了していることから、経時 40 分の静置状態のゴム硬度の値を用いた。図-9 より、静置状態のゴム硬度と積層可能高さには相関関係があり、静置状態のゴム硬度によって積層可能高さを予想できる可能性がある。グラフ上には、参考までに指数関数の近似曲線を示した。

しかし、今後結合材種類や凝結特性の異なる配合において、同様の相関関係が成立するかについては検討する余地があり、更なるデータの蓄積が必要である。

(3) 静置状態のベーンせん断強さによる確認

積層体の崩壊は、バランスを崩すことなく自重によって下部が降伏して崩壊に至ったことから、一軸方向の圧縮破壊によって崩壊したと仮定して理論積層可能高さの算出を試みる。算出には、ゴム硬度と同様に経時 40 分後

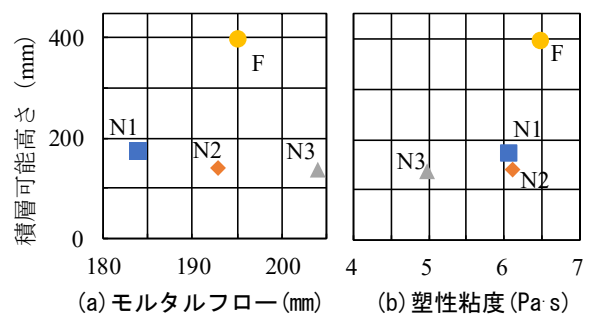


図-8 各項目と積層可能高さの関係（経時 20 分）

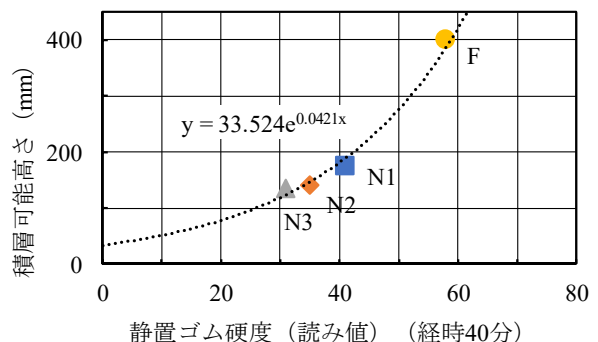


図-9 静置状態のゴム硬度－積層可能高さ

表一6 理論積層可能高さ h' と積層可能高さ h の関係

配合	N1	F
ベーンせん断強さ τ_b (Pa)	1204	1973
理論積層可能高さ h' (mm)	112	183
積層可能高さ h (mm)	175	400
h/h'	1.57	2.19

表一7 簡易な品質確認方法 (案)

要求性能	品質確認手方法 (案)
速硬性	事前の室内試験により、凝結時間および始発/終結の時間間隔によって確認できる可能性がある。
流動保持性	攪拌状態のモルタルフロー、ゴム硬度およびベーンせん断強さによって確認できる可能性がある。
圧送性	攪拌状態のモルタルフロー、ゴム硬度およびベーンせん断強さによって確認できる可能性がある。
自立安定性	静置状態のこわばりが測定可能なゴム硬度およびベーンせん断試験によって確認できる可能性がある。

のベーンせん断強さ τ_b を用いることとした。ベーンせん断強さ τ_b は軟弱な粘土地盤の非排水せん断強度に相当するため⁹⁾、ベーンせん断強さ τ_b から理論積層可能高さ h' を式(1)によって算出する。なお、材料の密度 ρ は 2200 kg/m³、重力加速度 g は 9.81 m/s² を用いた。

$$h' = \frac{2\tau_b}{\rho \cdot g} \quad (1)$$

得られた理論積層可能高さ h' と実測した積層可能高さ h との関係を表一6に示す。積層可能高さの理論値に対する実測値の比を示す h/h' は配合 N1 で 1.57、配合 F で 2.19 であった。図一4より、配合 F は静置状態のベーンせん断強さ τ_b が急激に増大する傾向があるため、積層可能高さ h' の算出が困難であると推察される。

4.6 各要求性能に関する品質確認方法のまとめ

以上より、現場施工時に各要求性能に対し、簡易に確認できると考えられる試験および測定方法の案を表一7にまとめる。

5. 今後の課題

本研究では、速硬性、流動保持性、圧送性、自立安定性の4つの要求性能について実験的に検討し、それぞれの簡易確認方法を提案した。今後、更にデータを蓄積し、妥当性について検証する。また、本材料は粉体量が多く収縮が大きくなる可能性があるため、現在、収縮特性に関するデータを測定中である。これらに加え、耐久性データの取得・対策が今後の課題である。

謝辞

本研究に使用した 3D プリンタシステムは、有明工業高等専門学校および株式会社アクティオとの共同研究により開発したものです。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 国土交通省：平成 29 年度国土交通白書，p.3，2017.
- 2) 土木学会：コンクリートライブラリー148 コンクリート構造物における品質を確保した生産性向上に関する提案，2016.
- 3) Khoshnevis B. : Automated construction by contour crafting - related robotics and information technologies, Automation in Construction, Vol.13, Issue 1, pp.5-19, 2004.
- 4) T. T. Le, S. A. Austin, S. Lim, R. A. Buswell, A. G. F. Gibb, T. Thorpe : Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete, Materials and Structures, Vol.45, Issue 8, pp.1221-1232, 2012.
- 5) Daniel Weger, Dirk Lowke, Christoph Gehlen : 3D printing of concrete structures using the selective binding method - Effect of concrete technology on contour precision and compressive strength, Proc. Of the 11th fib International PhD Symposium in Civil Engineering, pp.403-410, 2016
- 6) 村田哲，木ノ村幸士，小尾博俊，山本悠人：3D プリンタ技術を応用した新たなコンクリート施工法の開発と展望，大成建設技術センター報，第 51 号，pp.23-1~23-6，2018.
- 7) 村田哲，木ノ村幸士，橋本貴之，坂本淳：高チキン性材料のフレッシュ性状および硬化物性に関する基礎検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.40, No.1, pp.1929-1934, 2018.
- 8) ASKER 高分子計器株式会社硬度計 F 型画面参照：<https://www.asker.co.jp> (閲覧日：2019 年 1 月 10 日)
- 9) 公益社団法人地盤工学会：地盤調査の方法と解説一 二分冊の一，pp.404-415, 2013.
- 10) 平野修也，西祐宣：ベーンせん断試験によるフレッシュコンクリートのハンドリングの評価に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.40, No.1, pp.1107-1112, 2018.
- 11) 魚本健人，大下健二：高性能減水剤によるコンクリートの凝結遅延に関する基礎的研究，コンクリート工学論文集，第 5 巻，第 1 号，pp.119-129, 1994.