

論文 3D プリンティングに適したセメント系材料の処方に関する実験的検討

黒澤 真一*1・前堀 伸平*1・小川 洋二*2・村田 哲*3

要旨：著者らは、3D プリンティング技術に適用できるセメント系材料の開発に取り組んでいる。本稿では、建設分野への実用化を見据えて、より汎用的に使用可能なセメント系材料の開発を目的として、フレッシュ性状を中心に材料処方の検討を行った。その結果、細骨材と凝結遅延剤の調整により、当該材料に要求される性能（定常的な流動保持性、ノズル押し後の自立安定性）を満たす処方が調整可能で、さらに温度環境を考慮した処方についても選定することができた。また、品質評価手法の一つであるゴム硬度と積層可能高さの関係は、既報と同様に一定の関係性を有することが示唆された。

キーワード：3D プリンティング, 材料処方, 流動保持性, 自立安定性, 温度依存性

1. はじめに

少子高齢化による技能労働者不足が想定される中で、持続可能なコンクリート生産を行うためには、これまでの練混ぜ・運搬・打込みといったコンクリート製造・施工方法によらず、大幅な機械化・自動化を可能とするような革新的技術開発を推進する必要がある。近年、セメント系材料を用いた材料押し出し (Material Extrusion) 方式の 3D プリンティングによる建設施工の事例が世界各地で報告されているのは、その一例である^{例えは 1), 2)}。しかしながら、3D プリンティングに適した材料処方そのものに関する知見やデータについては、公開されている情報はまだ少ないのが現状である。

ME 方式で 3D プリンティングを行う場合、当該材料は既往の文献³⁾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) 定常的な押し出しに必要な流動保持性、(b) 良好なポンプ圧送性、(c) ノズル押し出し後の自立安定性、(d) 積層後の速硬性である。これまで著者らは、3D プリンティングに適したセメント系材料として、上記の性能を評価する手法を検討した結果、いずれも簡易的な手法によって品質評価できる可能性を示してきた^{4), 5)}。しかしながら、各要求性能の定量化および品質管理手法を構築するためには、まだデータは少なく、こうしたデータを蓄積することが汎用性を高める上で重要である。

そこで本稿では、より汎用的な取扱いや供給が可能となると思われるセメント系の材料を中心として、これまでに得られた知見をもとに、3D プリンティングに求められる上記の要求性能を満たすための、材料処方について検討を行った。なお、材料処方の用語の定義は、材料の種類および量の選定を意味することとした。

2. 使用材料および試験方法

2.1 使用材料

今回の処方検討に際して使用した材料を表-1 に示す。使用した結合材 (P) は、初期の反応性を高めて速硬性を有するセメントで比表面積および構成成分を変えた 3 タイプを用いた。細骨材 (S) は、砕砂および微粉末を併用して使用した。砕砂の最大粒径は 2mm、粗粒率は 2.86 である。微粉末は比表面積 8,160cm²/g、45μm ふるい残分 4.0% のものを使用した。混和剤は、粉末タイプの分離低減剤、高性能減水剤、消泡剤および凝結遅延剤を用いた。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 試験方法

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・練り混ぜおよび各フレッシュ性状試験は、6 章を除いて 20℃、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

表-1 使用材料

材料	種類	記号	密度	概要
結合材	速硬性セメント	P	3.03	結合材A:比表面積4,150cm ² /g
			3.03	結合材B:比表面積4,260cm ² /g
			3.03	結合材C:比表面積4,370cm ² /g
細骨材	砕砂	S1	2.71	最大粒径2mm, F.M.=2.86
	微粉末	S2	2.71	比表面積8,160cm ² /g 45 μ mふるい残分4.0%
混和剤	分離低減剤	V	1.32	水溶性粉末
混和剤	高性能減水剤	SP	-	ポリカルボン酸系粉末
	消泡剤	De	-	非イオン系粉末
	凝結遅延剤	Re	-	オキシカルボン酸系粉末

*1 太平洋セメント(株) 中央研究所 第2研究部 修(工) (正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所 第2研究部 博(工) (正会員)

*3 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 修(工) (正会員)

表-2 フレッシュ試験方法の概要

測定項目 (実施回数)	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)	5(練り上がり直後), 30,60,90,120	●	—	JIS R 5201に準拠して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
ゴム硬度 (n=2)		—	●	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(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 などを参照

パートミキサを用い、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は、測定直前にホパートミキサで低速 20 秒の練り返しを行い、再攪拌した試料をそれぞれの試験に供した。写真-1 に示すゴム硬度計⁴⁾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、練り上がり直後にステンレス製シャーレに流し込んで作製した後、恒温恒湿室内にて所定時間まで気中養生で静置し、一度測定に使用した試料は再び使用しないものとした。



写真-1 ゴム硬度計 (デュロメータ F 型)

凝結試験は JIS A 1147、圧縮強度試験はφ50×100mm の円柱供試体を用いて、JSCE-G 505 に準拠して実施した。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。

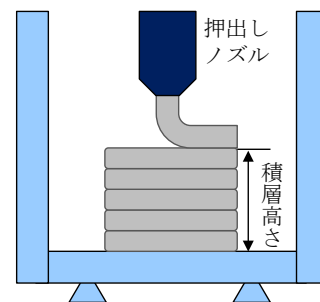


図-1 積層試験の概要

積層試験は既報⁵⁾と同様の手順および装置を用いて実施した。積層試験の概要を図-1 に示す。注水 20 分後から、1 辺が 100mm の中空正方形断面を有する柱を一筆書きで連続的に積層造形した。1 層あたりの層厚は 5mm、層幅は 10mm、ノズル移動速度は 50mm/s とし、積層が完了した層までの高さを積層高さとした。

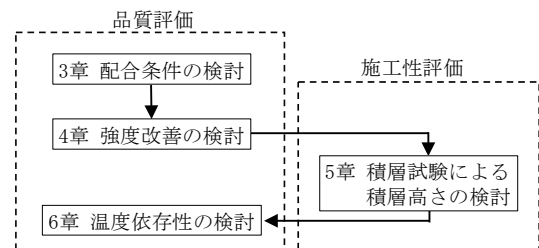


図-2 検討の手順

2.3 検討の手順

今回実施した検討の手順を図-2 に示す。3 章において、要求性能を満足する配合条件について検討を行った。4 章では、強度改善の検討を行った。5 章では、積層試験による積層高さの検討を行い、施工性評価を実施した。6 章では、温度依存性の評価と対応策の検討を行った。

表-3 配合条件の検討

パラメータ	W/P (%)	S1/P (%)	S2/P (%)	Re/P (%)	結合材
細骨材量 (3.3節)	42	150	70	1.0	結合材A
		150	60		
		150	50		
		160	60		
凝結遅延 剤量 (3.4節)	42	150	70	1.1	
				0.9	
				0.7	
				0.5	
水結合 材比 (3.5節)	42	150	70	1.0	
	40				
	37				

※全配合とも V/P=5.0%, SP/P=0.2%, De/P=0.2%

3. 配合条件の検討

3.1 目的

本稿におけるセメント系の材料に求められる性能は、120 分以上の流動保持性と、積層高さ 200mm 以上を実現する自立安定性を両立することである。これを具体的に言い換えると、既報^{3), 5)}の成果より、流動保持性は、15

打のモルタルフローが $170 \pm 10\text{mm}$ の範囲で 120 分以上安定することで評価できると考えられる。また自立安定性は、練り混ぜから 30 分経過した時点でゴム硬度の値が 40 以上必要であることが確認されている⁵⁾。

さらにプレストレストコンクリート構造体への適用を想定し、今回は材齢 7 日の圧縮強度を 40N/mm^2 以上に設定した。以上の内容をすべて満足する材料処方を選定することを目的として、以下の検討を行った。

3.2 試験概要

表-1 に示す結合材 A を用いて、配合条件の検討を行った。細骨材および凝結遅延剤の量、水結合材比をパラメータとして、その他の材料の量は一定として、表-3 に示す配合をそれぞれ検討した。なお、以下の本文と図中では、各材料を結合材 (P) に対する質量百分率で表記した。

3.3 細骨材が及ぼすモルタルフローへの影響

S1 を 150% に固定し、S2 を変化させた配合のモルタルフローの経時変化を図-3 に示す。S2 を 50, 60, 70% と変えることで、練混ぜ直後のモルタルフローは変化し、S2 を 10% 増やすことで、モルタルフローは 10mm~20mm 程度低下した。

S1 と S2 を変化させたモルタルフローの経時変化を図-4 に示す。S1:150%, S2:50% と S1:170%, S2:50% の水準、S1:150%, S2:60% と S1:160%, S2:60% の水準はそれぞれ、モルタルフローが同程度であり、経時変化の傾向は変わらないことから、S1 がモルタルフローへ与える影響は少ないと考えられる。以上のことから、モルタルフローについては、S2 が影響することが示唆された。

3.4 凝結遅延剤の量が及ぼす影響

モルタルフローの経時変化を図-5 に示す。凝結遅延剤 (Re) は 0.5% から 1.1% の間を 0.2% 刻みで変化させた配合にて検討した。Re が 0.5% においては、練り混ぜから 30 分以降、モルタルフローが大幅に低下し測定不能となった。しかし、Re が 0.7% 以上の場合、練り混ぜから 2 時間が経過してもモルタルフローは $170 \pm 10\text{mm}$ の範囲で推移した。凝結試験の結果を図-6 に示す。Re が増加することで、凝結時間は遅延し、Re が 0.7% と 1.1% では、凝結の終結時間が、2 時間程度遅延することを確認した。

ゴム硬度の経時変化を図-7 に示す。今回実施した配合は、既報⁵⁾の結果と比較して、ゴム硬度の立ち上がりは上回っていた。また、各水準とも練り混ぜから 30 分経過した時点で、ノズル押し出し後の自立安定性の目安となる 40 を超えており、十分な自立安定性を有すると判断した。

3.5 検討配合の強度発現

圧縮強度試験結果を図-8 に示す。いずれの材齢にお

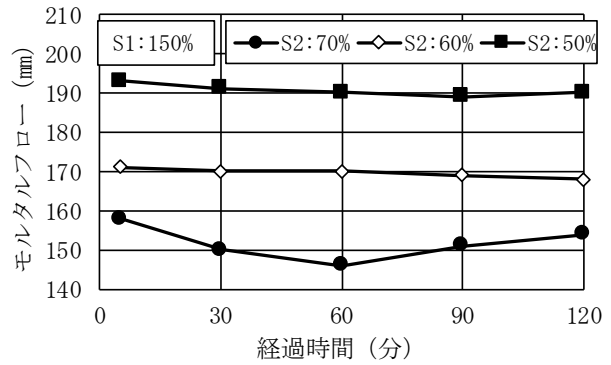


図-3 モルタルフローの経時変化 (S2 の影響)

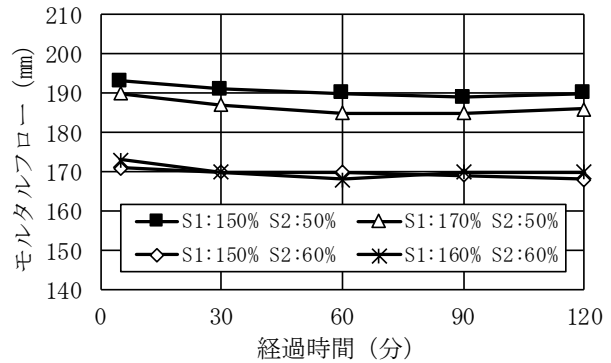


図-4 モルタルフローの経時変化 (S1 の影響)

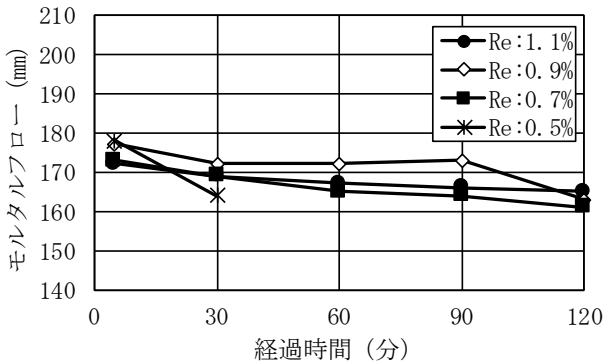


図-5 モルタルフローの経時変化 (Re の影響)

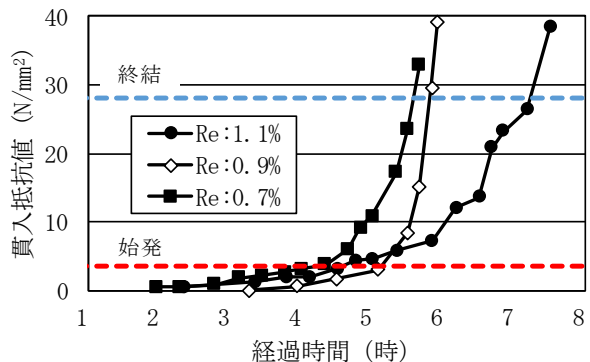


図-6 凝結試験結果

表-4 各結合材の化学成分および物理特性

結合材	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	圧縮強さ(N/mm ²)		ig.loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ Oeq (%)	Cl (ppm)
			材齢1日	材齢7日									
結合材A	3.03	4150	11.4	41.8	1.9	19.2	8.0	0.9	61.5	1.0	6.6	0.37	89
結合材B	3.03	4260	13.8	42.0	1.9	18.3	9.0	1.1	60.4	1.0	7.5	0.37	84
結合材C	3.03	4370	16.5	42.7	1.8	17.4	10.0	1.3	59.2	1.0	8.3	0.37	79

いても、W/Pの低減により強度が増進する傾向が認められた。また各水準とも材齢1日において、15N/mm²を超えており、十分な速硬性を有していることが確認できた。一方、材齢7日において、目標とする40N/mm²にはいずれも達しない結果となった。

4. 強度改善の検討

4.1 試験概要

結合材A処方の強度試験結果を受け、強度改善のために結合材を見直すこととし、結合材Aと比較して、Al₂O₃とSO₃の成分比率を高めた結合材B、Cを用いた。各結合材の化学成分および物理特性を表-4に示す。これらを用いた処方にて、圧縮強度試験とフレッシュ性状の評価を行った。検討した水準を表-5に示す。フレッシュ性状は、練り混ぜ直後のモルタルフローを170±10mmに合わせた上で、経時変化を30分ごとに測定した。

4.2 圧縮強度試験結果

結合材B処方の圧縮強度試験結果を図-9に示す。W/P40%は材齢7日において38.7N/mm²と目標とする40N/mm²を下回ったが、W/P37%は、40N/mm²を上回った。結合材C処方の圧縮強度試験結果を図-10に示す。結合材Cでは、いずれの水準も材齢7日において40N/mm²を上回った。なお、結合材A、B、CのW/P37%を比較すると(結合材Aは図-8参照)、材齢7日では結合材A、B、Cの順で約5N/mm²ずつ強度が増加しており、結合材中のAl₂O₃やSO₃量が、特に初期強度発現に影響したと考えられる。

4.3 モルタルフロー試験結果

モルタルフローの経時変化を図-11に示す。結合材B処方では、Reを0.7%添加した水準では、練り混ぜ後90分以降、フローが測定不能となったが、0.9%添加した水準は120分までフローを維持した。一方、結合材C処方では、Reを0.7%添加した水準は、練り混ぜ後30分以降測定不能となり、Reを1.1%まで増やした水準においても、90分以降測定不能となった。

結合材C処方は、フローの経時変化が急激に変化する傾向が見られ、流動保持性の観点から施工性の確保が難しいと判断し結合材B(W/P:37%, Re:0.9%)を暫定処方とした。

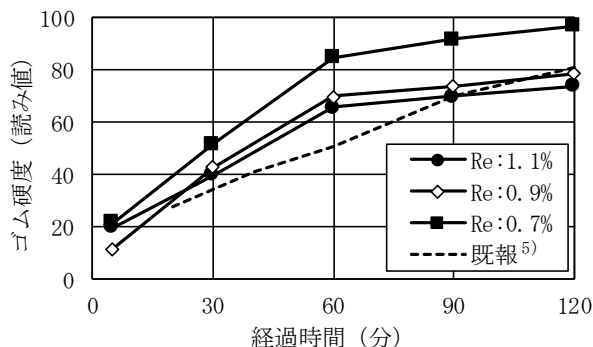


図-7 ゴム硬度の経時変化

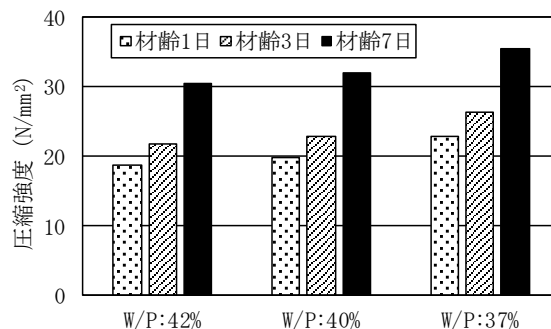


図-8 結合材A処方の圧縮強度試験結果

表-5 強度改善の検討

検討項目	W/P (%)	S1/P (%)	S2/P (%)	Re/P (%)	結合材
圧縮強度 (4.2節)	40	150	60	0.7	結合材B
	37				
	42		50		結合材C
	40				
モルタルフロー (4.3節)	37	150	60	0.7	結合材B
	42			0.9	
				42	0.7
	42				1.1

※全配合ともV/P=5.0%, SP/P=0.2%, De/P=0.2%

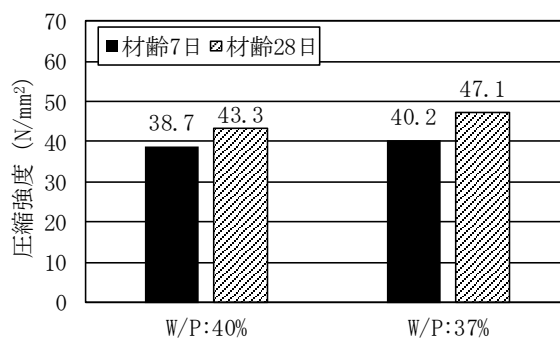


図-9 結合材B処方の圧縮強度試験結果

5. 積層試験による積層高さの検討

5.1 積層試験結果を受けた処方の変更

結合材 B の暫定処方にて、積層試験を実施した。積層状況を写真-2 に示す。練り混ぜ直後のモルタルフローは既報⁵⁾と同様に良好であったが、3D 装置からの押し出しが時間の経過とともに不連続となった。目視で押し出しノズルの周囲を確認したところ、粗粒分が多く認められ、粗粒分の多さが押し出し性能を阻害したと推察した。(写真-2 左)そこで、S1 を 150%から 120%に下げたところ、押し出し性能は改善された。(写真-2 中央)さらに 90%まで下げたところ、今度は粗粒分が不足して、積層早期にモルタルが自重により崩壊した。(写真-2 右)以上の実験結果を踏まえて、今後は S1 を 120%に変更したものを基本配合として以下の検討を進めた。

5.2 積層可能高さの確認

基本配合での積層試験結果について、既報⁵⁾のゴム硬度と積層可能高さの関係に示した結果を図-12 に示す。基本配合での、ゴム硬度の読み値は経時 30 分で 50 を示し、積層高さは 300mm となった。積層高さは材料不足で 300mm に留めたが、実際はさらに積層が可能であったと推察される。また、既報は経時 40 分のグラフであり、本稿とゴム硬度の測定時間が異なるため単純な比較はできないが、推定線付近に推移すると考えられる。以上のことから、本稿の基本配合においても、ゴム硬度と積層可能高さには同じような関係があると考えられ、今回のゴム硬度の目標設定は妥当であることが確認できた。

6. 温度依存性の検討

6.1 試験概要

これまでの検討により、目的を満足する新しい材料処方(表-6 に示す基本配合)を選定できた。一方、試験結果は 20℃環境下に限られており、基本配合の温度依存性については不明である。そこで、基本配合の 10℃および 30℃環境下 (70%R.H.) でのフレッシュ性状を確認した上で、その結果を踏まえた各温度条件下での材料処方の対応策を検討した。

6.2 試験結果

基本配合のモルタルフローの経時変化を図-13 に示す。基本配合のモルタルを 30℃環境下にすると、練り混ぜ直後のモルタルフローが小さくなり、また、練り混ぜから 90 分までしか測定できなかった。よって、30℃環境

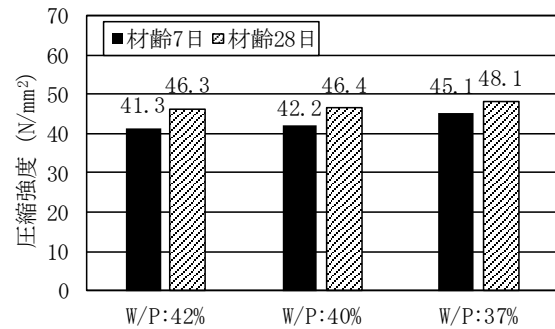


図-10 結合材 C 処方の圧縮強度試験結果

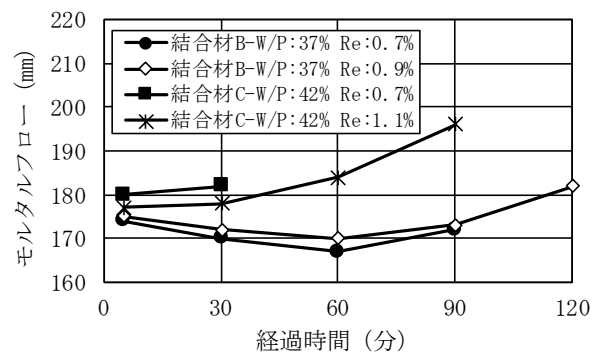


図-11 モルタルフローの経時変化 (結合材 B, C 処方)



写真-2 積層試験実施状況 (左: S1=150%, 中央: S1=120%, 右: S1=90%)

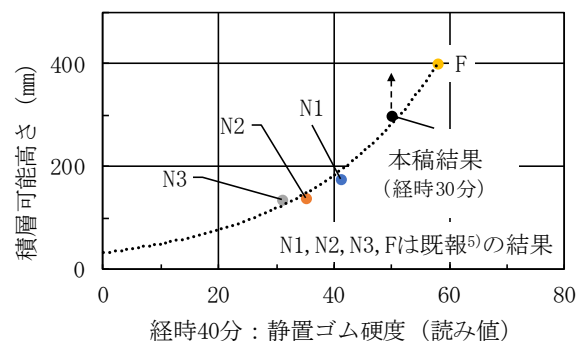


図-12 ゴム硬度と積層可能高さの関係

表-6 各温度条件下の示方配合

環境温度 (°C)	W/P (%)	S1/P (%)	S2/P (%)	V/P (%)	外割添加量 (P×%)			単位量 (kg/m³)				
					SP	De	Re	W	P	S1	S2	V
10	37	120	60	5	0.20	0.20	0.65	264	713	856	428	36
20 (基本配合)	37	120	60	5	0.20	0.20	0.90	264	713	856	428	36
30	37	120	50	5	0.20	0.20	1.20	271	732	879	366	37

下においては、3章で検討した結果より、練り混ぜ直後のモルタルフローを大きくするためには、S2を減らす必要があり、可使時間を延ばすためには、Reを増やす方策が必要であると考えられる。一方、10℃環境下にする、時間が経過するごとにモルタルフローが大きくなったことから、凝結時間も長くなると考えられる。よって、10℃環境下においては、基本配合よりReを減らす必要があると考えられる。

そこで、これまで得られた知見により基本配合を基準として、30℃環境下においては、S2を60%から50%へ下げ、Reを0.9%から1.2%に増やした。10℃環境下においては、Reを0.9%から0.65%へ減らした。各温度条件下の示方配合を表-6に示す。

各温度条件下のモルタルフローの経時変化を図-14に示す。各水準とも170±10mmの範囲に収まり、可使時間はいずれも120分を確保することが確認できた。なお、モルタルフローコーンを抜いた直後の0打フローは、120mmを越えると自立安定性が低下する可能性があるが、いずれの温度条件においても110±10mmを確認した。

各温度条件下でのゴム硬度の経時変化を図-15に示す。ゴム硬度は、いずれも既報⁵⁾のデータより高い値で推移しており、経過時間30分においてノズル押し後の自立安定性の目安となる40を超える結果となった。以上のことから、各温度条件下において調整した処方は、いずれも既報と同等以上の積層可能高さを有することが示唆された。

7.まとめ

本研究において得た知見を以下にまとめる。

- ① 細骨材と凝結遅延剤の調整により、押し出し時の流動保持性、積層後の自立安定性を満たす処方を選定できた。
- ② 初期強度発現を高めた結合材の種類を検討した結果、フレッシュ性状や強度発現の観点から、最適と考えられる処方を選定できた。
- ③ 各温度条件下においても、細骨材と凝結遅延剤の調整により、押し出し時の流動保持性、積層後の自立安定性を兼ね備えた処方を選定できた。

参考文献

- 1) Khoshnevis B. : Automated construction by contour crafting - related robotics and information technologies, Automation in Construction, Vol.13, Issue 1, pp.5-19, 2004.
- 2) T. T. Le, S. A. Austin, S. Lim, R. A. Buswell, A. G. F. Gibb,

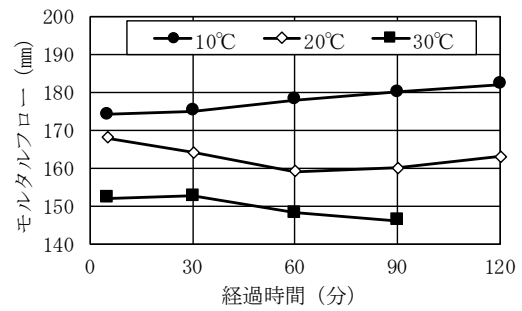


図-13 モルタルフローの経時変化 (基本配合の温度依存性)

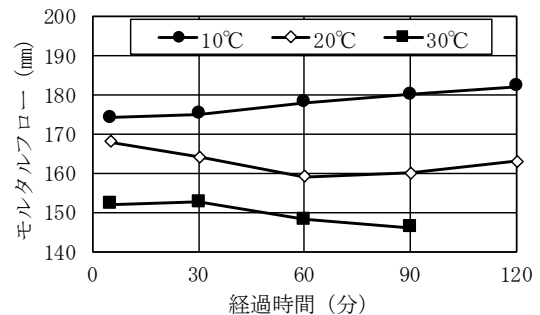


図-14 モルタルフローの経時変化 (各温度に合わせた配合の影響)

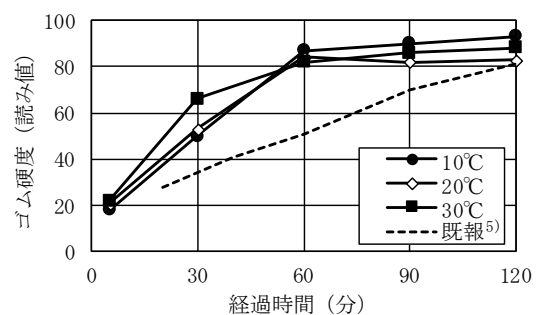


図-15 ゴム硬度の経時変化

T. Thorpe : Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete, Materials and Structures, Vol.45, Issue 8, pp.1221-1232, 2012.

- 3) 村田哲, 木ノ村幸士, 橋本貴之, 坂本淳 : 高キソ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.
- 4) 宮本昌周, 前堀伸平, 小川洋二, 村田哲, 木ノ村幸士, 坂本淳 : 3D Printing に適したセメント系材料の基礎物性, 土木学会年次学術講演会講演概要集, V-103, 2019.
- 5) 村田哲, 木ノ村幸士, 前堀伸平, 宮本昌周 : 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.2027-2032, 2019.