

Строительные материалы и изделия

Научная статья

УДК 666.972

<http://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-3/64-80>

Г.С. Славчева, О.В. Артамонова, Д.С. Бабенко, М.А. Шведова

СЛАВЧЕВА ГАЛИНА СТАНИСЛАВОВНА – д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, gslavcheva@yandex.ru[✉],
<https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>

АРТАМОНОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА – д.т.н., профессор кафедры химии и химической технологии материалов, ol_artam@rambler.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>

БАБЕНКО ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ – инженер Высшей школы строительного материаловедения, babenko.dmitrii@bk.ru

ШВЕДОВА МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА – ассистент кафедры химии и химической технологии материалов, marishwedowa@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>

Воронежский государственный технический университет
 Воронеж, Россия

Регулирование вязкопластических свойств цементных смесей для строительной 3D-печати

Аннотация. Представлены результаты экспериментальных исследований реологического поведения многокомпонентных цементных смесей для 3D-печати, содержащих в своем составе наполнитель, модификатор вязкости и армирующий компонент – волокно. Для изучения реологического поведения использованы сдвигающие тесты. Для оценки показателя пластичности, характеризующего способность смесей сохранять агрегативную устойчивость в процессе экструзии, использован сдвигающий тест с постоянной скоростью деформирования. Для оценки формоустойчивости применялся сдвигающий тест с постоянной скоростью нагружения, по результатам которого найдены значения структурной и пластической прочности, пластических деформаций многокомпонентных цементных систем, характеризующие их способность сохранять форму при действии возрастающих сжимающих напряжений в процессе печати. Получены количественные данные о влиянии видов наполнителей и модификаторов вязкости различного химико-минералогического состава и дисперсности на пластичность и формоустойчивость цементных смесей. Установлено, что наиболее эффективные модификаторы вязкости – это метакраолин и комплексный модификатор тетракалий пиррофосфат в сочетании с камедью. Регулирование вязкопластических свойств и агрегативной устойчивости цементных систем при их введении определяется изменением свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды в гетерогенной системе «цемент – вода». Определены рациональные дозировки наполнителя, модификаторов вязкости, при которых обеспечиваются критериальные для процессов 3D-печати значения показателей пластичности, структурной прочности и деформативности при действии нагрузки.

Ключевые слова: 3D-печать, цементные смеси, наполнители, модификаторы вязкости, реологическое поведение, пластичность, формоустойчивость

Для цитирования: Славчева Г.С., Артамонова О.В., Бабенко Д.С., Шведова М.А. Регулирование вязкопластических свойств цементных смесей для строительной 3D-печати // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2022. № 3(52). С. 64–80.

© Славчева Г.С., Артамонова О.В., Бабенко Д.С., Шведова М.А., 2022.

Статья: поступила: 21.06.2022; рецензия: 25.07.2022; финансирование: Исследование выполнено в рамках государственного задания, тема 3.1.1.2 Плана фундаментальных исследований РААСН и Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации на 2021 г. Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

Введение

В настоящее время 3D-печать в строительстве является инновационным и приоритетным направлением. Однако одной из проблем применения 3D-печати в строительстве является создание печатных смесей [4–11, 13, 15, 16]. Строительные смеси для 3D-печати должны не только соответствовать требованиям универсальности и экономичности, но и удовлетворять всем этапам процесса печати – от создания смеси до получения готового печатного изделия. Такие смеси должны обладать экструдированностью для их перекачки к головке экструдера и осуществления процесса печати, формоустойчивостью для формирования слоя, который не будет деформироваться под собственным весом и весом вышележащих слоев, а также обладать определенной скоростью схватывания и твердения. Ранее авторами было установлено, что экструдированность смесей можно оценить при помощи предела пластичности $K_i(I)$, а количественными критериями формоустойчивости являются структурная прочность σ_0 , характеризующая способность системы сопротивляться деформированию, а также величины пластической прочности $\sigma_{пл}$ и относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$, отражающие способность системы пластически деформироваться без разрушения [1, 2, 14]. В результате найдены критериальные значения указанных реологических характеристик, определяющие успешную реализацию процесса 3D-печати: $K_i(I) = 1,0 \div 2,5$ кПа, $\sigma_0 \geq 2,5$ кПа, $\sigma_{пл} \geq 30$ кПа, $\Delta_{пл} \leq 0,05$ мм/мм.

Так как строительные смеси для 3D-печати представляют собой высококонцентрированные гетерогенные системы, состоящие из жидкой дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы, то их реологическое поведение будет зависеть от их структуры, которая в процессе печати будет изменяться от коагуляционной (стадия приготовления и перекачки смеси в экструдер) до коагуляционно-кристаллизационной (схватывание и твердение смеси в напечатанных слоях). В связи с этим для 3D-печати существенное значение имеют понимание и управление реологическим поведением данных смесей. Для управления реологическим поведением дисперсных систем в процессе 3D-печати можно использовать традиционные рецептурно-технологические факторы (химико-минералогический состав и гранулометрию связующего, наполнителей, механохимическую активацию поверхности при помоле и перемешивании, температуру и т.п.), введение различных модификаторов. При этом можно регулировать характеристики дисперсной фазы (ее концентрацию, размер частиц и их морфологию, химико-минералогический состав, физико-химические свойства поверхности частиц) и дисперсионной среды (ее ионный состав, вязкость, плотность) путем подбора оптимальных рецептурно-технологических факторов [5].

Одним из наиболее эффективных и экономичных способов управления реологическим поведением строительных смесей для 3D печати является введение в исходную сырьевую смесь наполнителя и добавок-модификаторов вязкости. Они будут изменять свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды в гетерогенной системе «цемент–вода», тем самым воздействуя на вязко-пластические свойства и агрегативную устойчивость. При этом механизм действия наполнителей и модификаторов вязкости (химических добавок) зависит от их химико-минералогического состава и дисперсности [1]. Добавки модификаторы-вязкости способны изменять плотность и вязкость дисперсионной среды, увеличивая структурную прочность системы.

Целью данной работы является определение вида и рациональных дозировок наполнителя и модификаторов вязкости, обеспечивающих критериальные для 3D-печати значения пластичности и формоустойчивости цементных систем.

Материалы и методы

Для проведения экспериментальных исследований были использованы многокомпонентные смеси различного состава, отличающиеся по виду и дисперсности применяемых наполнителей с различными модификаторами вязкости. В качестве исходных компонентов для создания цементных систем использовались портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108–

2016), техническая вода и суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров (марки Sika® ViscoCreate® T100).

В качестве наполнителей использованы кварцевый песок рядовой ($d < 1,2$ мм), известняковая мука ($d < 0,055$ мм, $348 \text{ м}^2/\text{кг}$).

В качестве модификаторов вязкости использовали:

- метакаолин (МКЛ) марки ВМК-45 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $\text{SiO}_2 - 53\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 47\%$);
- комплексный модификатор вязкости (КМ + ТКПФ), состоящий из ксантановой камеди марки FUFENG®80 ($(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29})_n \sim 91\%$) в сочетании с тетракалий пиррофосфатом техническим ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 98\%$);

- комплексная наноразмерная добавка (КНД) на основе диоксида кремния состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор», полученную золь-гель синтезом в соответствии с методикой, предложенной в работе [3]. Были определены форма и размер частиц SiO_2 методами лазерной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, а также изучен процесс агломерации частиц методом динамического рассеяния света. Установлено, что средний размер частиц КНД составляет 5–10 нм, при этом они являются агрегативно устойчивыми в течение 7 суток от момента синтеза.

Для микроармирования цементных композитов использовали полипропиленовую фибру (ВЛ) марки Sika Fiber PPM-12, которая представляет собой полимеризованные олефины ($l = 12$ мм, $d = 0,022\text{--}0,034$ мм; $\rho = 910 \text{ кг/м}^3$, предел прочности на разрыв 300–400 МПа). Массовая доля ВЛ от массы цемента для всех систем составляла 0,5%.

Концентрация добавок-модификаторов вязкости и наполнителей была оптимизирована на этапе предварительных исследований [14] и принималась постоянной. Концентрация суперпластификатора для каждой системы определялась эмпирически для достижения необходимой консистенции и связности цементного раствора (табл. 1).

Для оценки пластичности и формоустойчивости цементных систем проводили сдавливающие тесты, методика которых обоснована в [2, 12]. Испытания реализованы с использованием системы INSTRON 5982. Для проведения сдавливающих тестов из полученных смесей формировали свежееотформованные цилиндрические образцы цементного теста размером $R = h_0 = 25$ мм. Изготавливались три образца, каждый из которых помещался между двумя гладкими пластинами, диаметр которых соответствовал размеру образца.

Для оценки пластичности использовали сдавливающий тест с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с [16]. Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка P – перемещение Δ » интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R (соотношение 1):

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2}, \quad (1)$$

Для точек перегиба на данной кривой рассчитывались величины предела ползучести $K_i(I)$ и предела текучести $K_i(II)$ согласно соотношению (2):

$$K_i\left(\frac{h}{R}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^*. \quad (2)$$

Для оценки формоустойчивости испытание было реализовано при постоянной скорости нагружения 0,5 Н/с, что соответствует средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов промышленно производимыми принтерами [13]. Образцы испытывали через 10 мин после формования. Эксперимент проводился до разрушения образца, в процессе испытания фиксировались кривые «перемещение Δ – время t » и «нагрузка σ – перемещение Δ ».

Значения прочности исследуемых систем на различных этапах деформирования рассчитывали по формуле (3):

$$\sigma_0 = \frac{P}{\pi R^2}. \quad (3)$$

Таблица 1

Состав и основные характеристики исследуемых систем

№ системы	Состав системы	В/Ц	Доля наполнителя по отношению к цементу	$\omega_{СП}$, % от массы цемента	$\omega_{доб.}$, % от массы цемента	Обозначение системы
1	Цемент, вода, суперпластификатор, кварцевый песок, волокно	0,28	1,25	0,8	0	Ц–В–СП–П–ВЛ
2	Цемент, вода, суперпластификатор, известняковая мука, волокно	0,38	1	1,2	0	Ц–В–СП–ИМ–ВЛ
3	Цемент, вода, суперпластификатор, метакаолин, кварцевый песок, волокно	0,29	1,25	1	2	Ц–В–СП–МКЛ–П–ВЛ
4	Цемент, вода, суперпластификатор, ксантановая камедь, тетракалий пирогосфат, кварцевый песок, волокно	0,28	1,25	1,2	0,2	Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–П–ВЛ
					0,2	
5	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе SiO_2 , кварцевый песок, волокно	0,26	1,25	0,7	0,01	Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ
6	Цемент, вода, суперпластификатор, метакаолин, известняковая мука, волокно	0,39	1	1,2	2	Ц–В–СП–МКЛ–ИМ–ВЛ
7	Цемент, вода, суперпластификатор, ксантановая камедь, тетракалий пирогосфат, известняковая мука, волокно	0,40	1	1,2	0,2	Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ–ВЛ
					0,2	
8	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе SiO_2 , известняковая мука, волокно	0,37	1	0,7	0,01	Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ

По результатам испытаний характеризовали показатели формоустойчивости цементных систем:

- структурную прочность σ_0 , значения которой рассчитывались исходя из величины нагрузки в момент начала деформирования образцов;
- пластическую прочность ($\sigma_{пл}$), значения которой рассчитывались исходя из величины нагрузки в момент начала трещинообразования образцов;
- относительные пластические деформации вязко-пластичных образцов ($\Delta_{пл} = \Delta / h_0$), значения которой рассчитывались исходя из величины абсолютной деформации образцов Δ в момент начала трещинообразования.

Для всех полученных систем с использованием сдвигающего теста с постоянной скоростью нагружения оценивались закономерности изменения агрегативной устойчивости структуры при $h_i/R \approx 0,90$, $h_i/R \approx 0,93$, $h_i/R \approx 0,77$. Процесс трещинообразования исследовали с помощью оптического стереомикроскопа MEIGI RZ с общим основным объективом СМО (Common Main Objective).

Результаты и их обсуждение

Оценка пластичности и устойчивости структуры при сдавливании с постоянной скоростью деформирования

Основными критериями, позволяющими оценить способность вязко-пластичных цементных систем к экструзии, являются устойчивость и способность к пластическому течению с неразрушенной структурой под действием сжимающих напряжений.

Исследуемые смеси и их реологические характеристики пластичности представлены на рис. 1 и в табл. 2. Реологическое поведение для всех исследуемых систем можно классифицировать по трем типам кривых $F^* = f(h_i/R)$.

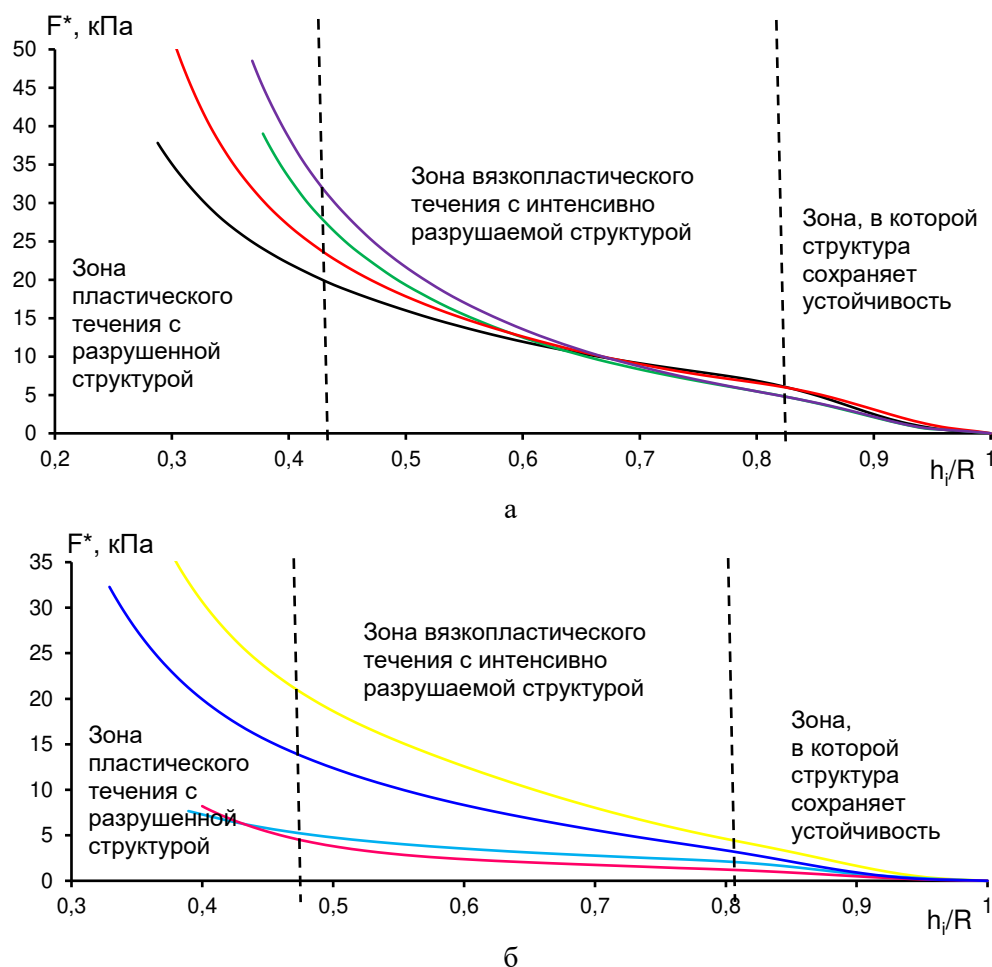


Рис. 1. Экспериментальные кривые $F^* = f(h_i/R)$ для систем с разным типом наполнителя:

а) кварцевый песок, б) известняковая мука. Системы:

- Ц-В-СП-П; — Ц-В-СП-П-МКЛ-ВЛ; — Ц-В-СП-П-КНД-ВЛ;
- Ц-В-СП-П-ТКПФ-КМ-ВЛ; — Ц-В-СП-ИМ;
- Ц-В-СП-ИМ-МКЛ-ВЛ; — Ц-В-СП-ИМ-КНД-ВЛ; — Ц-В-СП-ИМ-ТКПФ-КМ-ВЛ

К первому типу кривых, имеющему выраженный горизонтальный участок пластического деформирования между двумя точками перегиба, можно отнести систему Ц-В-СП1-МКЛ2-П1,25-ВЛ0,5-0,29, что говорит о жесткости данной системы. При этом значение предела пластичности $K_i(I) = 2,59$ кПа.

Ко второму типу кривых, для которых не фиксируются ярко выраженные переходы между участками кривой, относятся все эталонные системы, а также системы Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ; Ц-В-СП-КМ-ТКПФ-П-ВЛ; Ц-В-СП-КМ-ТКПФ-ИМ-ВЛ; Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ. Для данных систем значения предела пластичности $K_i(I)$ находятся в диапазоне $0,98 \div 4,21$ кПа. Данные системы обладают хорошей способностью к экструзии вследствие их достаточной пластичности и способности к вязкопластическому течению без разрушения структуры.

Таблица 2

**Характеристики пластичности, формоустойчивости, агрегативной устойчивости структуры
исследованных цементных смесей для 3D-печати**

№ системы	Исследуемые системы	Показатели пластичности и агрегативной устойчивости структуры					Показатели формоустойчивости		
		K _i (I), кПа	Ширина трещ. при $h/R \approx 0,77$, мм	Начало трещинообразов ания h/R	Нагрузка F при $h/R \approx 0,77$, кПа	Отношение ширины трещины к нагрузке a/F, мм/кПа	σ ₀ , кПа	σ _{пл} , кПа	Δ, мм/м м
Эталонные смеси без модификаторов вязкости									
1	Ц – В – СП – П – ВЛ	4,21	0,44	0,92	7,7	0,06	2,47	36,74	0,035
2	Ц – В – СП – ИМ – ВЛ	2,55	0,21	0,97	3,51	0,12	1,18	48,20	0,081
Смеси с кварцевым песком									
3	Ц – В – СП – МКЛ – П – ВЛ	2,59	1	0,77	6,41	0,16	2,47	36,74	0,035
4	Ц – В – СП – КМ – ТКПФ – П – ВЛ	2,20	0,8	0,92	6,41	0,87	3,50	33,15	0,035
5	Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ	2,55	0,55	0,77	2,50	0,22	5,44	26,75	0,03
Смеси с известняковой мукой									
6	Ц – В – СП – МКЛ – ИМ – ВЛ	0,98	0,5	0,92	2,38	0,21	4,69	31,31	0,034
7	Ц – В – СП – КМ – ТКПФ – ИМ – ВЛ	1,65	1	0,77	5,89	1,30	3,53	41,65	0,040
8	Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ	0,50	0,67	0,77	1,62	0,41	3,04	40,75	0,07

К третьему типу кривых, характеризующихся плавным течением без перегибов, относится система Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ. Она является пластичной, но неустойчивой, значение предела пластичности $K_i(I) < 0,5$ кПа. В данной системе снизить текучесть можно изменением водоцементного отношения.

Таким образом, по реологическому поведению требуемой пластичностью характеризуются системы, относящиеся ко второму типу кривых $F^* = f(h_i/R)$.

Фактор изменения вида наполнителя наиболее существенно влияет на пластичность смесей. При всех видах используемых модификаторов жесткость (величина $K_i(I)$) для смесей на песке оказывается в 2–2,5 раза выше, чем для смесей на известняковой муке, при сопоставимых показателях.

Использованные в исследованиях кварцевый песок (П) и известняковая мука (ИМ) – наполнители разной дисперсности и кристаллохимического состава. Распределение по размерам и частиц кварцевого песка ($d = 0,16 - 0,63$ мм), и известняковой муки является полифракционным ($d = 1 - 55$ мкм). Влияние песка на свойства дисперсионной среды в силу достаточно большого размера представляется пренебрежимо малым. Для ИМ такое влияние, определяемое кристаллохимическими особенностями строения и, соответственно, свойствами поверхности, может быть более существенным из-за его более высокой дисперсности и большей поверхностной активности CaCO_3 по сравнению с SiO_2 .

Сопоставительный анализ полученных кривых « $F^* = f(h_i/R)$ » (рис. 1) показывает, что системы на кварцевом песке с волокном независимо от вида модификатора вязкости имеют меньшую пластичность (в 2 раза более высокий показатель предела пластичности $K_i(I)$). Системы на известняковой муке изменяют свою пластичность в более широких пределах. С одной стороны, введение волокна позволяет повысить $K_i(I)$ не более чем на 20–30%. С другой стороны, введение модификаторов вязкости приводит к повышению текучести систем независимо от содержания волокна. По сравнению с эталонными системами без модификаторов вязкости при введении метакаолина $K_i(I)$ снижается в 1,8–2 раза, при введении камеди и пирофосфата калия – в 2,0–2,5, КНД – почти в 3 раза. Системы с КНД характеризуются значениями $K_i(I) < 1,0$ кПа, что свидетельствует о необходимости снижать В/Ц данных систем.

Анализ закономерности изменения агрегативной устойчивости структуры цементных систем

Для всех систем на кварцевом песке после извлечения образцов из формы они слегка деформируются, однако структура сохраняет целостность, трещины не образуются.

Для системы Ц–В–СП–П–ВЛ при нагрузке $F^* = 1,60$ кПа образуется первая трещина (рис. 2а) на торце образца под углом к направлению действия нагрузки, при значении абсолютной деформации 1,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,92$) ширина раскрытия трещины составляет 0,077 мм. При нагрузке $F^* = 2,47$ кПа наблюдается развитие и раскрытие первой трещины (рис. 2б), при значении абсолютной деформации 2,39 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,9$) ширина раскрытия трещины составляет 0,25 мм. При нагрузке $F^* = 7,70$ кПа наблюдается образование новых трещин (рис. 2в), при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$) наибольшая ширина раскрытия трещины составляет 0,44 мм.

Для системы Ц–В–СП–МКЛ–П–ВЛ при нагрузке $F^* = 0 \div 1,94$ кПа система сохраняет целостность и деформируется без образования трещин (рис. 2 а, б). При нагрузке $F^* = 6,41$ кПа наблюдается образование трещин (рис. 2в), при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$) наибольшая ширина раскрытия трещины составляет ~1 мм, наличие трещины, развивающейся в глубину позволяет предположить, что изначально трещина образуется внутри образца. Данный эффект обусловлен влиянием модификатора вязкости – метакаолина.

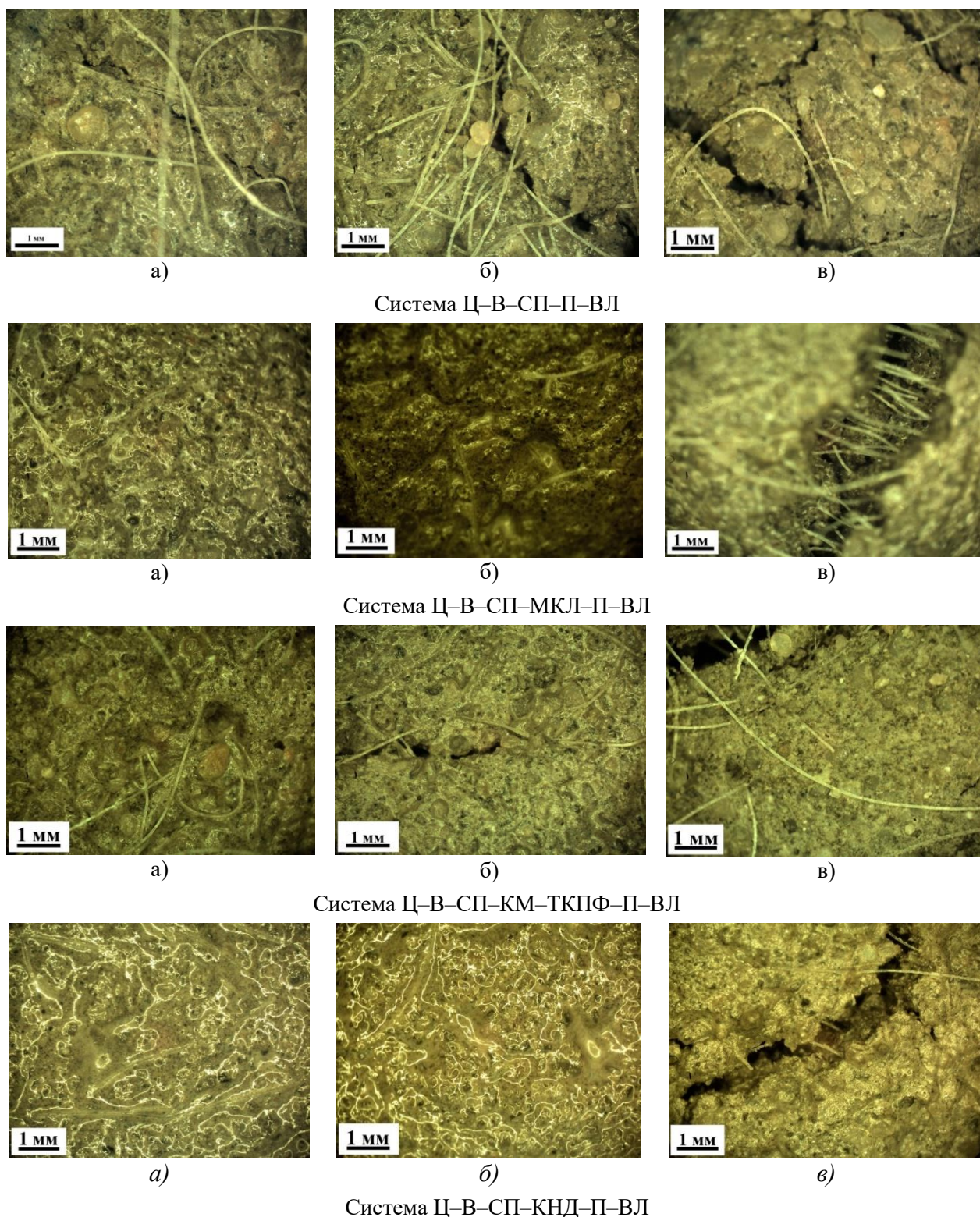


Рис. 2. Микрофотографии свежееотформованных образцов исследованных систем на кварцевом песке (увеличение $\times 30$):
а) $h = 1,89$ мм; б) $h = 2,39$ мм; в) $h = 5,89$ мм

Для системы Ц-В-СП-КМ-ТКПФ-П-ВЛ при нагрузке $F^* = 1,25$ кПа, абсолютная деформация 1,89 мм (относительная деформация 0,92) система сохраняет целостность и деформируется без образования трещин (рис. 2а). При нагрузке $F^* = 2,01$ кПа наблюдается образование первой трещины (рис. 2б), при значении абсолютной деформации 2,39 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,9$) ширина раскрытия трещины составляет 0,08 мм. При нагрузке

$F^* = 6,51$ кПа продолжается развитие первой трещины (рис. 2в), при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$) ширина раскрытия трещины составляет 0,8 мм.

Для системы Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ при нагрузке $F^* = 1,15$ кПа, абсолютной деформации 1,89 мм (относительная деформация 0,92) система сохраняет целостность и деформируется без образования трещин (рис. 2а).

При нагрузке $F^* = 1,60$ кПа продолжается деформирование системы без образования трещин (рис. 2б), при значении абсолютной деформации 2,39 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,9$), однако, намечаются возможные зоны развития. При нагрузке $F^* = 2,50$ кПа образуются трещины (рис. 2в), при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$) ширина раскрытия трещины составляет 0,5 мм.

Введение в систему с наполнителем армирующего волокна увеличивает жесткость системы, при этом улучшается целостность, для образования трещины соответствующей ширины необходимо приложение большей нагрузки. Присутствие в качестве заполнителя песка позволяет равномерно распределить армирующие волокна по всему объему образца, что повышает агрегативную устойчивость смеси.

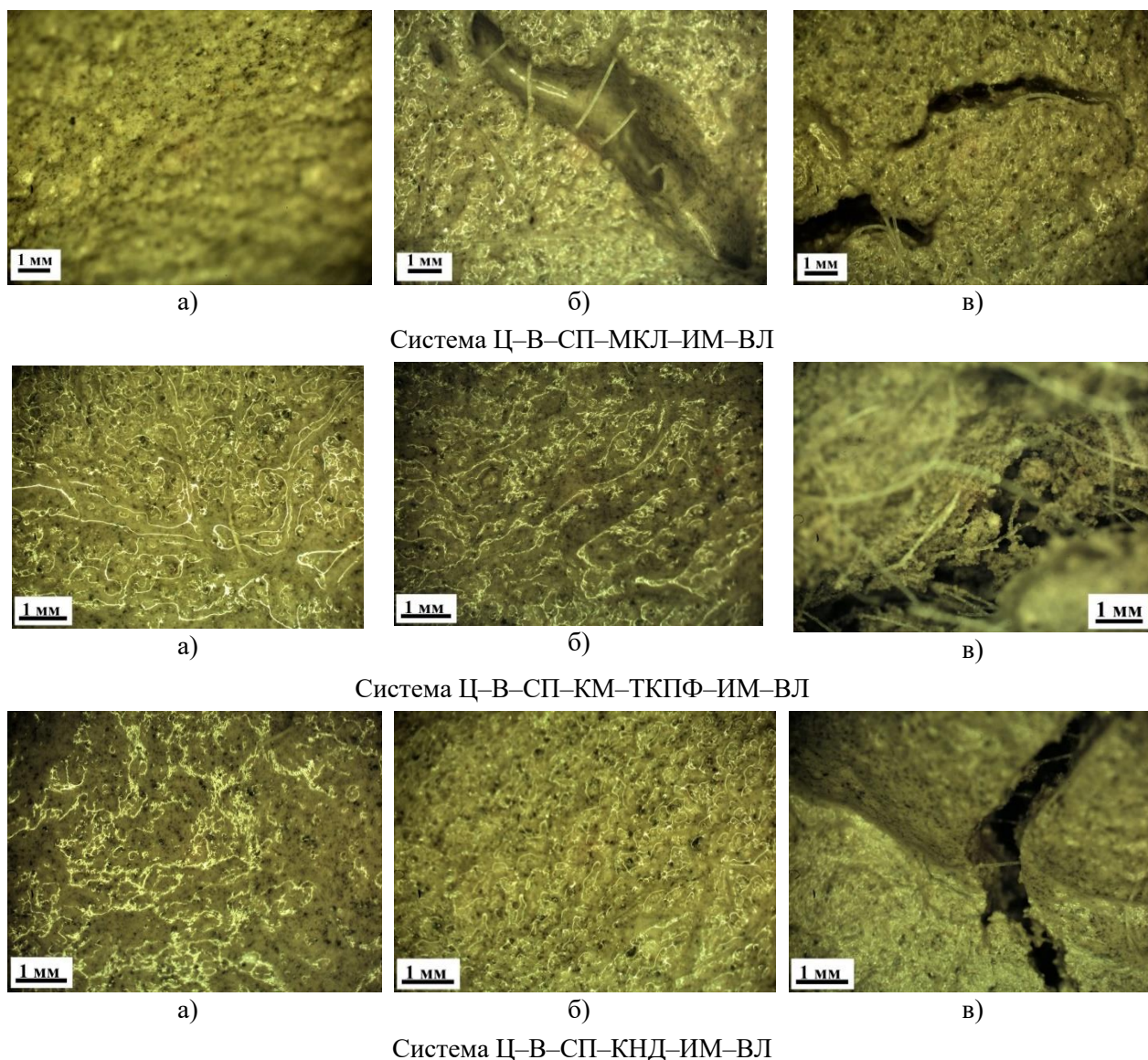


Рис. 3. Микрофотографии свежееотформованных образцов исследованных систем на известняковой муке (увеличение $\times 30$):
а) $h = 1,89$ мм; б) $h = 2,39$ мм; в) $h = 5,89$ мм

Система Ц–В–СП–ИМ–ВЛ на известняковой муке без модификаторов вязкости после извлечения образцов из формы теряет устойчивость под действием собственного веса.

Для системы Ц–В–СП–МКЛ–ИМ–ВЛ при нагрузке $F^* = 0,55$ кПа значения абсолютной деформации составляет 1,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,92$) система сохраняет целостность и деформируется без образования трещин (рис. 3а). При нагрузке $F^* = 0,80$ кПа наблюдается «залечивание» разрывов, образованных при извлечении образца из формы (рис. 3б).

За счет высокой пластичности система Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ–ВЛ при небольших нагрузках сохраняет целостность и деформируется без образования трещин (рис. 3а, б). При нагрузке $F^* = 4,12$ кПа наблюдается образование трещин (рис. 3в), при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$) наибольшая ширина раскрытия трещины составляет 1 мм.

Система Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ очень пластичная, поэтому при нагрузке до $F^* = 1$ кПа система сохраняет целостность и деформируется без образования трещин (рис. 3а, б). При нагрузке $F^* = 1,62$ кПа наблюдается образование трещин (рис. 3в), при значении абсолютной деформации 5,89 мм (относительная деформация $h_i/R \approx 0,77$) ширина раскрытия трещины составляет 0,67 мм.

По результатам эксперимента можно заключить, что вид наполнителя и модификаторов вязкости влияет на агрегативную устойчивость систем смесей для 3D-печати.

Системы на кварцевом песке с волокном независимо от вида модификатора вязкости имеют меньшую пластичность, при этом начало трещинообразования для всех систем соотносится с $h_i/R \approx 0,77$. Таким образом, смеси на грубодисперсном наполнителе отличаются большей жесткостью и агрегативной устойчивостью. Системы на известняковой муке изменяют свою пластичность в более широких пределах. Введение волокна позволяет повысить порог начала трещинообразования до $h_i/R \approx 0,77$. Особо следует подчеркнуть факт залечивания трещин во всех системах с метакаолином.

Таким образом, фактор микроармирования является приоритетным для регулирования агрегативной устойчивости, структурной прочности и деформативности цементных растворов. Введение волокна позволяет повысить структурную прочность смесей в 3–4 раза, снизить относительные пластические деформации в 1,5–2 раза, **уменьшить** отношение ширины трещины к сдвигающей нагрузке a/F в 2–3 раза. Однако мера влияния фактора микроармирования определяется свойствами заполнителя и дисперсионной среды, зависящими от вида применяемых химических добавок-модификаторов вязкости.

Оценка формоустойчивости при сдавливании с постоянной скоростью нагружения

Экспериментальные данные, полученные при проведении сдавливающего теста с постоянной скоростью нагружения, представлены на рисунках 4, 5 и в табл. 2. Данный тест использовали для оценки потенциала сопротивления смесей деформированию и разрушению при возрастании нагрузки.

Анализ полученных кривых « $\Delta - \tau$ » показывает, что все системы на кварцевом песке и известняковой муке с модификаторами вязкости и включениями волокон показывают более высокие значения структурной σ_0 и пластической σ_{pl} прочности и минимальные пластические деформации Δ_{pl} (табл. 2, рис. 4). Наилучшими показателями формоустойчивости обладают системы Ц–В–СП–МКЛ–ИМ–ВЛ, Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ–ВЛ, Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–П–ВЛ. Для них обеспечиваются самые высокие значения $\sigma_0 = 3,5 - 4,5$ кПа, минимальные $\Delta_{nl} = 0,035$ мм/мм.

Без модификаторов вязкости высокая структурная прочность системы на уровне $\sigma_0 = 3,85$ кПа и $\Delta_{nl} = 0,034$ мм/мм сохраняется только для системы на кварцевом песке при минимальном $V/C = 0,28$.

Все системы с КНД обладают наименьшими значениями структурной прочности $\sigma_0 = 0,8 - 1,5$ кПа и максимальной деформативностью $\Delta_{nl} = 0,057 - 0,133$ мм/мм. При этом наиболее высокой формоустойчивостью отличается система на кварцевом песке с включениями волокон.

При прочих равных условиях наиболее высокой формоустойчивостью отличаются системы с добавкой метакаолина $\sigma_0 = 2,05 - 4,5$ кПа, $\Delta_{pl} \leq 0,05$ мм/мм.

При введении волокон и эффективного модификатора вязкости для систем на кварцевом песке можно обеспечить значения $K_i(I) = 2 - 2,5$ кПа, структурной прочности $\sigma_0 \cong 3,5$ кПа, а пластические деформации $\Delta_{nl} < 0,035$ мм/мм. При использовании известняковой муки удается обеспечить наиболее рациональное соотношение характеристик пластичности и формоустойчивости $K_i(I) = 0,8 - 1,2$ кПа, $\sigma_0 \cong 4,5$ кПа, а пластические деформации $\Delta_{nl} < 0,035$ мм/мм. Таким образом, смеси на песке отличаются меньшей пластичностью по показателю $K_i(I)$, но практически одинаковой структурной прочностью и деформативностью при нагружении по сравнению со смесями на известняковой муке.

Введение модификаторов вязкости наиболее существенно повышает пластичность систем и формоустойчивость смесей. Так, в системах на известняковой муке введение МКЛ и КМ + ТКПФ приводит к снижению $K_i(I)$ в 2–2,5 раза, КНД – в 3–4 раза, в системах на песке введение МКЛ и КМ + ТКПФ приводит к снижению $K_i(I)$ в 1,5–2,0 раза, КНД – в 2–2,5 раза по сравнению с эталонными системами без модификаторов. Отметим также, что во всех системах с модификаторами величина a/F оказывается на порядок выше, чем в эталонных системах. Введение волокна в системы на песке повышает данные показатели всех систем. Особенно значительно использование модификаторов вязкости влияет на повышение структурной прочности и снижение деформативности смесей на известняковой муке: при введении МКЛ σ_0 повышается в 3,5–4 раза, Δ_{nl} снижается в 2,5–3 раза; при введении КМ + ТКПФ σ_0 повышается в 2–2,5 раза, Δ_{nl} снижается в 1,5–2 раза.

Смеси с КНД отличаются наименьшей формоустойчивостью из всех исследованных систем. При одинаковом виде наполнителей структурная прочность систем с КНД в 3–4 раза ниже, чем в системах с МКЛ и комплексным модификатором КМ + ТКПФ, а пластические деформации данных систем достигают значений $\Delta_{nl} \cong 0,12 - 0,13$ мм/мм.

Таким образом, независимо от вида наполнителя при оптимизированных дозировках СП и значениях В/Ц все системы с метакаолином, КМ + ТКПФ имеют рациональное соотношение показателей пластичности и формоустойчивости (см. рисунки 1, 4, 5): $K_i(I) = 1,0 - 2,5$ кПа, $\sigma_0 \cong 3,5 - 4,7$ кПа и $\Delta_{nl} \cong 0,035$ мм/мм. При использовании КНД обеспечить рациональное соотношение показателей пластичности и формоустойчивости удастся только для смесей на песке; смеси на ИМ обладают повышенной текучестью и низкой структурной прочностью при нагружении, однако очевидно, что это можно изменить, уменьшив количество вводимого суперпластификатора и водоцементное отношение.

Стоит отметить, что основным параметром, влияющим на критериальные для процесса строительной 3D-печати реологические характеристики вязко-пластичной смеси, является отношение твердой и жидкой фаз в смеси. Технологически необходимая пластичность, агрегативная устойчивость и структурная прочность смесей достигаются путем оптимизации соотношения фаз. Вид, морфология и дисперсность наполнителей определяет изменение соотношения показателей пластичности и формоустойчивости смесей. Применение песка и известняковой муки как полифракционных наполнителей позволяет эффективно регулировать структурно-механические свойства цементных систем. Двухфазная цементная смесь обладает способностью к вязко-пластическому течению без разрушения структуры при экструзии и достаточной структурной прочностью, обеспечивающей формоустойчивость при оптимизированной дозировке данных наполнителей. При этом аморфная структура известняковой муки обеспечивает более высокую пластичность, агрегативную устойчивость и структурную прочность свежеприготовленной смеси при действии нагрузки, из-за способности к формированию большего числа полимолекулярных слоев адсорбированной воды на поверхности. Полипропиленовая фибра длиной 12 мм повышает формоустойчивость, устойчивость к трещинообразованию, увеличивает прочность на растяжение при изгибе. Введение модификаторов вязкости является главным фактором регулирования реологических характеристик цементных смесей для строительной 3D-печати. Введение метакаолина позволяет регулировать структурно-

механические свойства цементной системы за счёт сходного кристаллохимического строения. В силу развитой и активной поверхности метакеолин проявляет способность к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды на поверхности, что способствует повышению пластичности и структурной прочности цементной системы.

Одновременно снижение взаимодействия частиц цемента благодаря наличию в межзерновом объеме частиц, покрытых полимолекулярными слоями адсорбированной воды, способствует повышению пластичности системы при оптимизированном содержании метакеолина. Тетракалий пирофосфат является ускорителем процесса гидратации цемента и модификатором вязкости, регулирующим пластичность смеси, он позволяет повысить плотность и устойчивость смеси за счет взаимодействия с ионами жидкой фазы; с другой стороны, откладывающиеся на зернах вяжущих продукты взаимодействия в виде пленок разной плотности и проницаемости сохраняют свои свойства (форму), но под действием внешней нагрузки пленки способны разрушаться, вода вновь поступает к частицам смеси, тем самым смесь становится пластичной и проявляет текучесть. Камедь ксантановая является загустителем, она химически инертна по отношению к минералам смеси, но изменяет плотность и вязкость смеси, увеличивая структурную прочность системы, что в результате повышает формоустойчивость смеси, необходимую для послойной укладки смеси без деформирования нижележащих слоев при печати без опалубки.

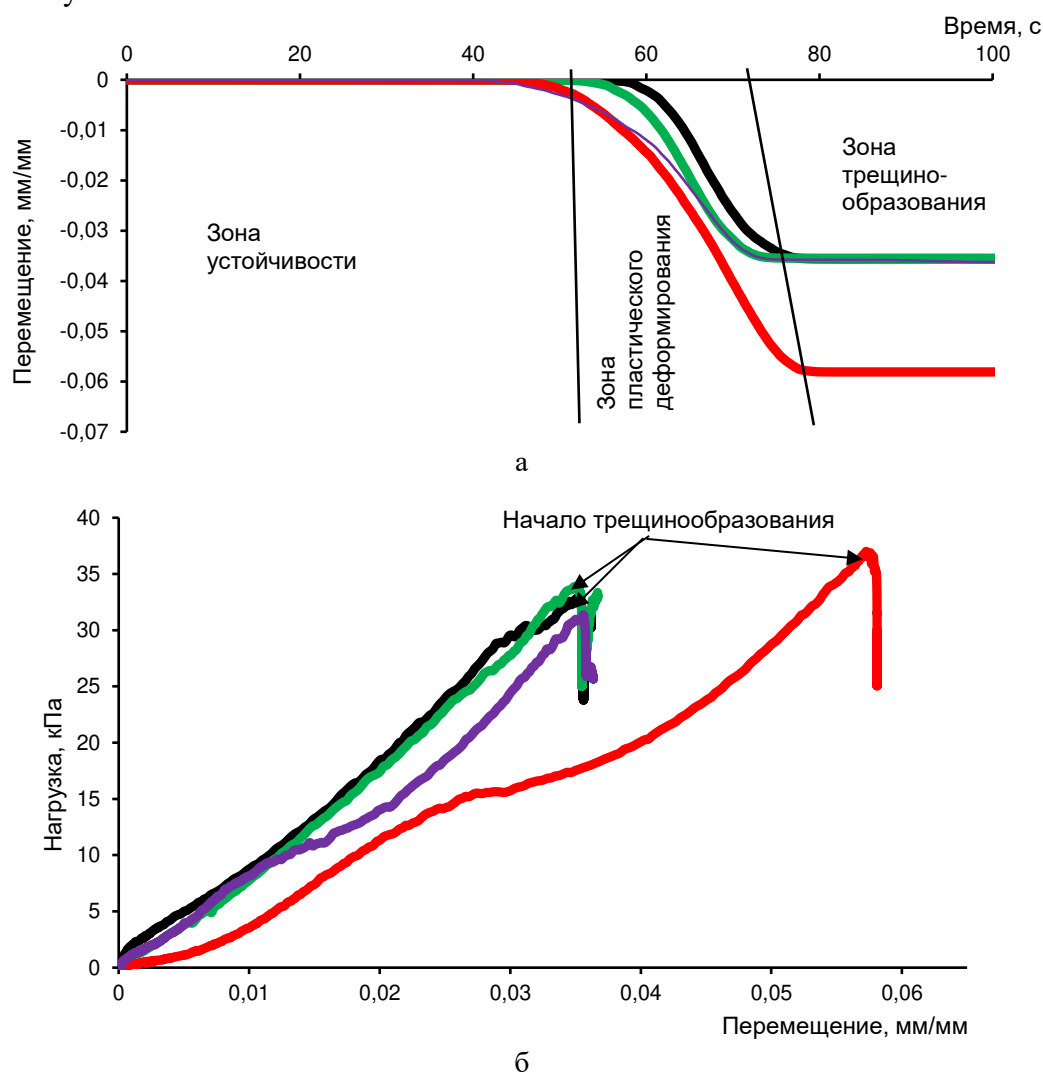


Рис. 4. Экспериментальные кривые для цементных систем с наполнителем кварцевый песок:

а) «перемещение Δ – время τ », б) «нагрузка σ – перемещение Δ ».

Системы: — Ц-В-СП-П; — Ц-В-СП-П-МКЛ-ВЛ; — Ц-В-СП-П-КНД-ВЛ;
— Ц-В-СП-П-ТКПФ-КМ-ВЛ

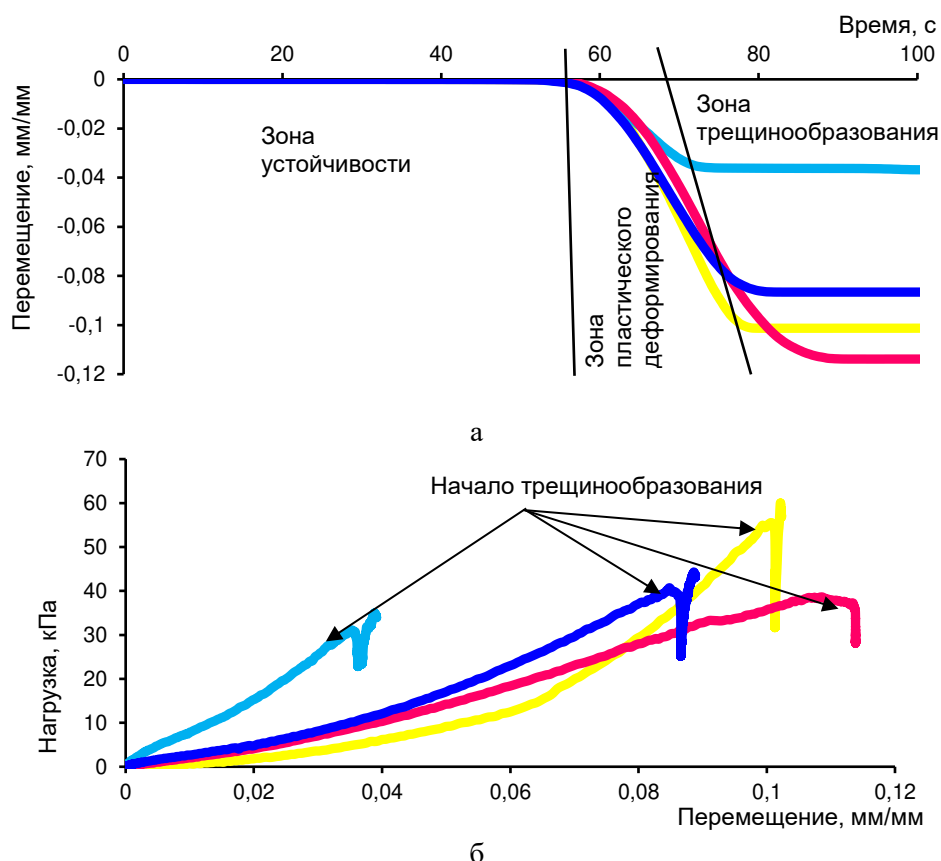


Рис. 5. Экспериментальные кривые для цементных систем с наполнителем известняковая мука:
 а) «перемещение Δ – время τ », б) «нагрузка σ – перемещение Δ ». Системы: — Ц-В-СП-ИМ; — Ц-В-СП-ИМ-МКЛ-ВЛ; — Ц-В-СП-ИМ-КНД-ВЛ; — Ц-В-СП-ИМ-ТКПФ-КМ-ВЛ

В результате независимо от вида наполнителя при оптимизированных дозировках СП и значениях В/Ц все системы с метаксаолином, КМ + ТКПФ имеют рациональное соотношение показателей пластичности и формоустойчивости: $K_i(I) = 1,0 - 2,5$ кПа, $\sigma_0 \cong 3,5 - 4,7$ кПа и $\Delta_{пл} \cong 0,035$ мм/мм (рисунки 6, 7).

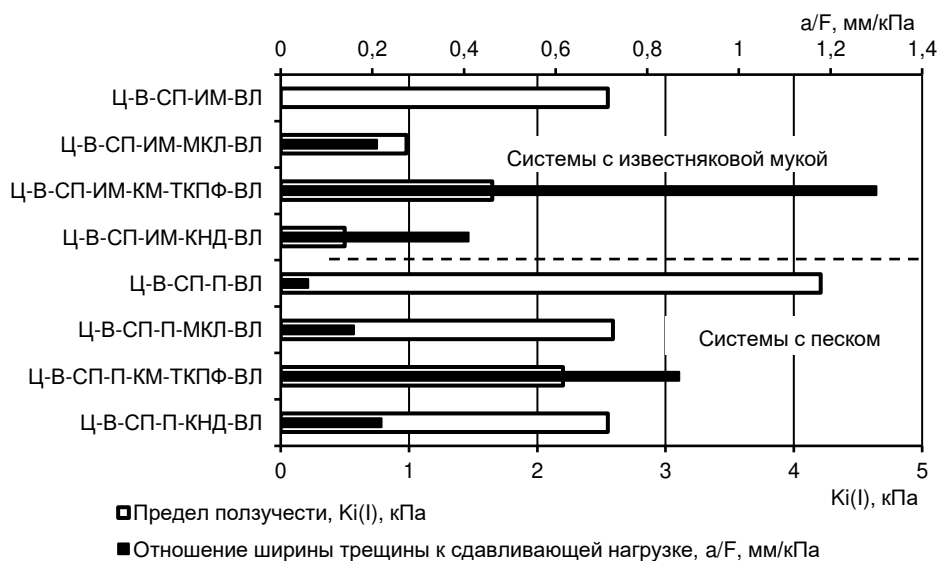


Рис. 6. Характеристики пластичности агрегативной устойчивости структуры смесей для 3D-печати при сдавливании

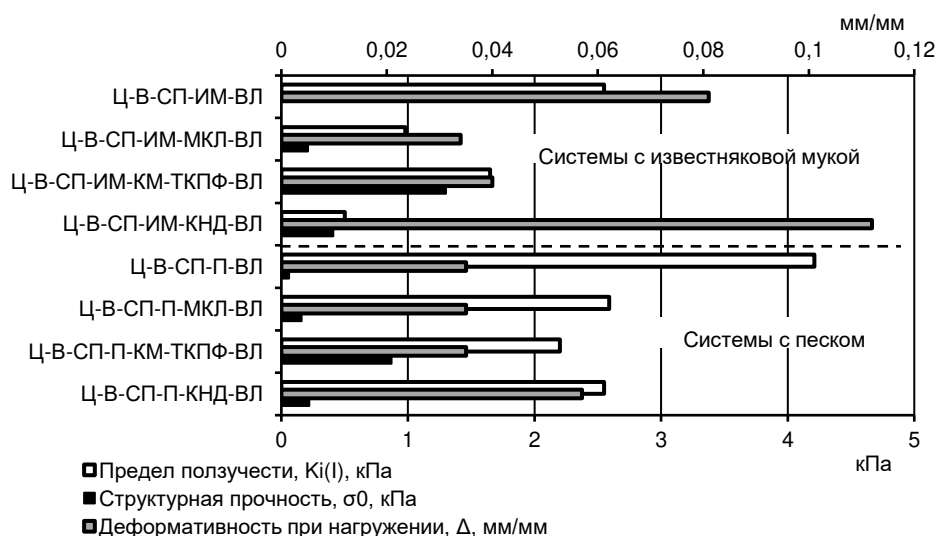


Рис. 7. Характеристики пластичности и формоустойчивости смесей для 3D-печати

Заключение

Сравнение реологического поведения цементных систем позволяет утверждать, что при варьировании видов наполнителей именно введение модификаторов вязкости позволяет регулировать их структурно-механические свойства в широком диапазоне. Использование метакаолина, комплексного модификатора на основе камеди и пирофосфата калия позволяет повысить пластичность цементных смесей и одновременно обеспечивает их высокую структурную устойчивость при действии нагрузки.

На основании полученных данных рациональными для обеспечения оптимального сочетания пластичности, агрегативной устойчивости, формоустойчивости цементных смесей для 3D-печати следует считать использование смесей на основе кварцевого песка (Ц: П = 1: 1,25) или на основе известняковой муки (дозировка 100% от массы цемента). При этом введение волокна в количестве 0,5% от массы цемента является эффективным средством повышения структурной прочности и снижения деформативности. Для получения оптимальных значений всего комплекса реологических характеристик рациональными являются дозировки СП = 1,0 – 1,2%, МКЛ = 2%, КМ = 0,2%, ТКПФ = 0,2% от массы цемента. При этом следует жестко регулировать значения В/Ц для каждой конкретной системы.

Смеси с КНД отличаются наименьшей формоустойчивостью из всех исследованных систем. При одинаковом виде наполнителей структурная прочность систем с КНД в 3–4 раза ниже, чем в системах с МКЛ и с комплексным модификатором КМ+ТКПФ, а пластические деформации данных систем достигают значений $\Delta_{пл} \cong 0,12–0,13$ мм/мм. При использовании КНД обеспечить рациональное соотношение показателей пластичности и формоустойчивости удастся только для смесей на песке; смеси на ИМ обладают повышенной текучестью и низкой структурной прочностью при нагружении.

Исследование выполнено в рамках государственного задания, тема 3.1.1.2 Плана фундаментальных исследований РААСН и Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации на 2021 г. Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

Заявленный вклад авторов: Г.С. Славчева, О.В. Артамонова – постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение результатов экспериментов; Д.С. Бабенко, М.А. Шведова – проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание их результатов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2018. Т. 10. № 3. С. 107–122. DOI: 10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122
2. Славчева Г.С., Бабенко Д.С., Шведова М.А. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати // Строительные материалы. 2018. № 12. С. 34–40. DOI: 10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40
3. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов: монография. Воронеж: Научная книга, 2016. 132 с.
4. Asprone D., Auricchio F., Menna C., Mercuri V. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach. *Construction and Building Materials*. 2018;165:218–231. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.018
5. Duballet R., Baverel O., Dirrenberger J. Classification of building systems for concrete 3D printing. *Automation in Construction*. 2017;83:247–258. DOI: 10.1016/j.autcon.2017.08.018
6. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste. *Cement and Concrete Composites*. 2017;79:62–70. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.02.001
7. Kazemian A., Xiao Y., Cochran E., Khoshnevis B. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*. 2017;145:639–647. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015
8. Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y., Leong K.F., Tan M.J., Qian S. A systematical review of 3D printable cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2019;207:477–490. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144
9. Mechtcherine V., Bos F.P., Perrot A., da Silva W.R.L., Nerella V.N., Fataei S., Wolfs R.J.M., Sonebi M., Roussel N. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review. *Cement and Concrete Research*. 2020;132:106037. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106037
10. Biranchi P., Chandra P.S., Hui L.J., Tay Y.W.D., Tan M.J. Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment. *J. of Cleaner Production*. 2018;167:281–288. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.165
11. Perrot A. 3D Printing of Concrete. State of the Art and Challenges of the Digital Construction Revolution. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2019. 155 p. DOI: 10.1002/9781119610755
12. Russel N., Lanos C. Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test. *Applied Rheology*. 2003;13(3):132–141. DOI: 10.1515/arh-2003-0009
13. Shakor P., Nejadi S., Paul G., Malek S. Review of Emerging Additive Manufacturing Technologies in 3D-Printing of Cementitious Materials in the Construction Industry. *Frontiers in Built Environment*. 2019;4:85. DOI: 10.3389/fbuil.2018.00085
14. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation. *Magazine of Civil Engineering*. 2018;(8):97–108. DOI: 10.18720/MCE.84.10
15. Zhang J., Wang J., Dong S., Yu X., Han B. A review of the current progress and application of 3D printed concrete. *Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing*. 2019;125:105533. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105533
16. Zhang Y., Zhang Y., She W., Yang L., Liu G., Yang Y. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Construction and Building Materials*. 2019;201:278–285. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.061

Original article

<http://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-3/64-80>

Slavcheva G., Artamonova O., Babenko D., Shvedova M.

GALINA S. SLAVCHEVA, Doctor of Engineering Sciences, Professor of Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, gslavcheva@yandex.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>

OLGA V. ARTAMONOVA, Doctor of Engineering Sciences, Professor of Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, ol_artam@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>

DMITRY S. BABENKO, Engineer of Higher School of Building Materials Science, babenko.dmitrii@bk.ru

MARIA A. SHVEDOVA, Assistant of Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, marishwedowa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>

Voronezh State Technical University

Voronezh, Russia

Visco-plastic properties regulation of 3D-printable cement mixtures

Abstract. The results of experimental studies of the rheological behavior of 3D printing multicomponent cement mixtures containing a filler, a viscosity modifier and the fiber reinforcing are presented. Squeezing tests were used to study the rheological behavior. To assess the plasticity index, which characterizes the ability of mixtures to maintain aggregative stability during extrusion, the squeezing test with a constant strain rate was used. To assess the shape stability, the squeezing test with a constant loading rate was used, according to the results of which the values of structural and plastic strength, plastic deformations of multicomponent cement systems were found, characterizing their ability to retain their shape under the action of increasing compressive stresses during printing. Quantitative data have been obtained on the effect of types of fillers and viscosity modifiers of various chemical and mineralogical composition and fineness on the plasticity and form stability of cement mixtures. It has been established that the most effective viscosity modifiers are metakaolin and complex modifier tetrapotassium pyrophosphate in combination with gum. The regulation of viscoplastic properties and aggregative stability of cement systems during their introduction is determined by the change in the properties of the dispersed phase and the dispersion medium in the heterogeneous system "cement - water". Rational dosages of the filler, viscosity modifiers are determined, at which the criteria values for 3D printing processes are provided for the values of plasticity, structural strength and deformability under load.

Keywords: 3D-printing, cement mixture, filler, viscosity modifier, rheological behavior, plasticity, shape retention

For citation: Slavcheva G., Artamonova O., Babenko D., Shvedova M. Visco-plastic properties regulation of 3D-printable cement mixtures. *FEFU: School of Engineering Bulletin*. 2022;(3):64-80. (In Russ.).

Contribution of the authors: G.S. Slavcheva, O.V. Artamonova – setting the goals and objectives of the study, analysis and generalization of experimental results; D.S. Babenko, M.A. Shvedova – conducting experimental studies, systematization and description of their results.

The authors declare no conflict of interests.

REFERENCES

1. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. The rheological behavior of disperse systems for 3D printing in construction: the problem of control and possibility of "nano" tools application. *Nanotechnology in construction: scientific online journal*. 2018;3(10):107–122. (In Russ.). DOI: 10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122

2. Slavcheva G.S., Babenko D.S., Shvedova M.A. Analysis and criteria assessment of rheological behavior of mixtures for construction 3D printing. *Construction materials*. 2018;(12):34–40. (In Russ.). DOI: 10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40
3. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of hardening systems in the structure of building composites. Voronezh, Nauchnaya kniga, 2016. 132 p. (In Russ.).
4. Asprone D., Auricchio F., Menna C., Mercuri V. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach. *Construction and Building Materials*. 2018;165:218–231. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.018
5. Duballet R., Baverel O., Dirrenberger J. Classification of building systems for concrete 3D printing. *Automation in Construction*. 2017;83:247–258. DOI: 10.1016/j.autcon.2017.08.018
6. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste. *Cement and Concrete Composites*. 2017;79:62–70. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.02.001
7. Kazemian A., Xiao Y., Cochran E., Khoshnevis B. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*. 2017;145:639–647. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015
8. Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y., Leong K.F., Tan M.J., Qian S. A systematical review of 3D printable cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2019;207:477–490. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144
9. Mechtcherine V., Bos F.P., Perrot A., da Silva W.R.L., Nerella V.N., Fataei S., Wolfs R.J.M., Sonebi M., Roussel N. Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials – Production steps, processes, and their underlying physics: A review. *J. Cement and Concrete Research*. 2020;132:106037. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106037
10. Biranchi P., Chandra P.S., Hui L.J., Tay Y.W.D., Tan M.J. Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment. *J. of Cleaner Production*. 2018;167:281–288. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.165
11. Perrot A. 3D Printing of Concrete. State of the Art and Challenges of the Digital Constructions Revolution. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2019. 155 p. DOI: 10.1002/9781119610755
12. Russel N., Lanos C. Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test. *Applied Rheology*. 2003;13(3):132–141. DOI: 10.1515/arh-2003-0009
13. Shakor P., Nejadi S., Paul G., Malek S. Review of Emerging Additive Manufacturing Technologies in 3D-Printing of Cementitious Materials in the Construction Industry. *Frontiers in Built Environment*. 2019;4:85. DOI: 10.3389/fbuil.2018.00085
14. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation. *Magazine of Civil Engineering*. 2018;(8):97–108. DOI: 10.18720/MCE.84.10
15. Zhang J., Wang J., Dong S., Yu X., Han B. A review of the current progress and application of 3D printed concrete. *Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing*. 2019;125:105533. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105533
16. Zhang Y., Zhang Y., She W., Yang L., Liu G., Yang Y. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Construction and Building Materials*. 2019;201:278–285. DOI: 10.1016/j.conbu-ildmat.2018.12.061