
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Известия вузов. Строительство. 2022. № 6. С. 30–45.

ISSN 0536-1052

News of Higher Educational Institutions. Construction. 2022; (6): 30–45.

ISSN 0536-1052

Научная статья

УДК 691.55:666:9.03

DOI: 10.32683/0536-1052-2022-762-6-30-45

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ, СХВАТЫВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ МИКРОЗЕРНИСТЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

**Галина Станиславовна Славчева, Ольга Владимировна Артамонова,
Мария Александровна Шведова, Дмитрий Сергеевич Бабенко**

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Экспериментально исследованы процессы структурообразования, схватывания и твердения микрозернистых цементных смесей, составы которых были оптимизированы по критериям пластичности, формоустойчивости и приняты в качестве базовых для применения в строительной 3D-печати. Цементные смеси отличаются модификаторами вязкости, в качестве наполнителя использована известняковая мука. Установлено, что по критериям ускорения процессов структурообразования и твердения наиболее приемлемыми являются микрозернистые цементные системы, модифицированные комплексной наноразмерной добавкой на основе диоксида кремния и метакрилата. Показано, что в процессе структурообразования в данных системах формируются более мелкозернистые и однородные структуры, состоящие преимущественно из низкоосновных гидросиликатов кальция. Модифицированные цементные системы имеют оптимальное время начала схватывания (60–108 мин), эффективную скорость набора прочности $R_{сж} \sim 30$ МПа в сутки, $R_{сж} = 63–70$ МПа в 28 сут.

Ключевые слова: цементные композиты, строительная 3D-печать, структурообразование, схватывание цементных смесей, твердение цементного камня

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280. 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.

Для цитирования: Славчева Г.С., Артамонова О.В., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Особенности структурообразования, схватывания и твердения микрозернистых цементных смесей для строительной 3D-печати // Известия вузов. Строительство. 2022. № 6. С. 30–45. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-762-6-30-45.

Original article

FEATURES OF STRUCTURE FORMATION, SETTING AND HARDENING OF CEMENT MIXTURES ON CHALKY FLOUR FOR CONSTRUCTION 3D PRINTING

Galina S. Slavcheva, Olga V. Artamonova, Maria A. Shvedova, Dmitry S. Babenko
Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

Abstract. The processes of structure formation, setting and hardening for modified cement mixtures, the compositions of which were optimized according to the criteria of plasticity, dimensional stability and accepted as the base ones for use in building 3D printing, were experimentally studied. Cement mixtures differ in viscosity modifiers; chalky flour was used as a filler. It has been established that, according to the criteria for accelerating the processes of structure formation and hardening, cement systems based on chalky flour, modified with a complex nano-sized additive based on silicon dioxide and metakaolin, are the most acceptable. It is shown that in the process of structure formation in these systems, finer-grained and homogeneous structures are formed, consisting mainly of low-basic calcium hydrosilicates. Modified cement systems have an optimal setting start time (60–108 minutes), an effective rate of curing $R_c \sim 30$ MPa in 1 day, $R_c = 63\text{--}70$ MPa in 28 days.

Keywords: cement composites, building 3D printing, structure formation, setting of cement mixtures, hardening of cement stone

Acknowledgments: the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 22-19-00280. Experimental studies were carried out using the equipment of the CRC named after Yu.M. Borisov VSTU with the support of the Ministry of Science and Higher Educational of the Russian Federation, project No. 075-15-2021-662.

For citation: Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A., Babenko D.S. Features of structure formation, setting and hardening of cement mixtures on chalky flour for construction 3D printing. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2022; (6): 30–45. (In Russ.). DOI: 10.32683/0536-1052-2022-762-6-30-45.

Введение. В настоящее время развитие современных строительных технологий, например, таких как строительная 3D-печать, требует усовершенствования композиционных материалов на основе цемента с целью придания им комплекса определенных реологических, физико-химических и механических свойств. Необходимо разработать принципы и методы управления процессами структурообразования цементных композитов, так как это лежит в основе получения необходимых свойств конечных материалов. Применение 3D-печати в строительстве связано с рядом проблем, наиболее важной из которых представляется отсутствие эффективных смесей, адаптированных по свойствам к особенностям данной технологии. При создании цементных смесей для строительной 3D-печати необходимо учитывать то, что они должны обладать рациональными показателями технологичности (перекачиваемостью, экструдированностью, формоустойчивостью), скоростью структурообразования и твердения для обеспечения бездефектного процесса печати [1–3].

Вопросы создания и применения смесей для строительной 3D-печати на основе различных вяжущих рассматриваются как в работах отечественных

(Е.В. Королева, В.С. Лесовика, Р.Х. Мухаметрахимова, В.А. Полуэктовой, В.В. Строковой, Г.С. Славчевой, Н.В. Чернышевой) [4–10], так и зарубежных исследователей (S.A. Austin, M. Chen, T. Le, D. Lootens, J. Pan, A. Perrot, N. Roussel, J. Sanjayan, Z. Zhou) [11–18]. Разработано и предложено большое количество составов различных смесей для строительной 3D-печати. В большинстве исследований изучаются реологические характеристики смесей и практически не рассматриваются вопросы влияния отдельных компонентов смесей (вязущего, наполнителей и химических добавок – модификаторов вязкости) на процессы структурообразования и твердения цементных композитов. При этом мелкозернистые и микрозернистые системы могут иметь существенные отличия характеристик данных процессов. Выявление особенностей процессов формирования структуры и свойств микрозернистых систем для строительной 3D-печати необходимо для проектирования составов, а также понимания их поведения в процессе печати.

На основании этого целью данного исследования являлось изучение процессов структурообразования, схватывания и твердения микрозернистых цементных смесей (на известняковой муке) с различными модификаторами вязкости (метакаолин, ксантановая камедь и тетракалий пирофосфат, наноразмерная добавка на основе диоксида кремния).

Экспериментальная часть. В качестве исходных компонентов для создания цементных смесей использовались портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108–2016), техническая вода и суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров (марки Sika® ViscoCreate® T100). Концентрация СП для модифицированных цементных систем принималась постоянной 1,2 % от массы цемента и определялась эмпирически для достижения необходимой консистенции и связности цементного раствора.

Для проведения экспериментальных исследований были приготовлены цементные смеси с различными модификаторами вязкости, наполнителем служила известняковая мука ($d < 0,055$ мм, 348 м²/кг).

В качестве модификаторов вязкости использовали:

метакаолин (МКЛ) марки ВМК-45 ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$; SiO_2 – 53 %, Al_2O_3 – 47 %);

комплексный модификатор вязкости (КМ + ТКПФ), состоящий из ксантановой камеди марки FUFENG®80 ($(C_{35}H_{49}O_{29})_n \sim 91$ %) в сочетании с тетракалий пирофосфатом техническим ($K_4P_2O_7$ – 98 %);

комплексная наноразмерная добавка на основе диоксида кремния (КНД) состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор», полученная золь-гель синтезом в соответствии с методикой, предложенной в работе [19]. Ранее установлено [20], что средний размер частиц КНД составляет 5–10 нм, они агрегативно устойчивы в течение 7 сут от момента синтеза.

Состав, концентрации исходных компонентов и обозначение исследуемых систем представлены в табл. 1.

Концентрация добавок-модификаторов вязкости и наполнителя была оптимизирована на этапе предварительных исследований и принималась постоянной. Стоит отметить, что составы цементных смесей были оптимизированы по критериям пластичности, формоустойчивости также в ходе предварительных экспериментов. Для оценки пластичности и формоустойчивости цементных систем проводили сдавливающие тесты, методика которых

Таблица 1. Состав и основные характеристики исследуемых систем, % от массы цемента

Table 1. Composition and main characteristics of the studied systems, % from the mass of cement

Система	В/Ц	$\omega_{СП}$	$\omega_{доб}$	Обозначение
Цемент, вода, суперпластификатор	0,25	0,2	0	Ц–В–СП
Цемент, вода, суперпластификатор, известняковая мука	0,38	1,2	0	Ц–В–СП–ИМ
Цемент, вода, суперпластификатор, метаксаолин, известняковая мука	0,39	1,2	2	Ц–В–СП–МКЛ–ИМ
Цемент, вода, суперпластификатор, ксантановая камедь, тетракалий пирофосфат, известняковая мука	0,40	1,2	0,2	Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ
Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе SiO_2 , известняковая мука	0,40	1,2	0,01	Ц–В–СП–КНД–ИМ

обоснована в работах [13, 21]. В испытаниях использовали систему INSTRON 5982. Пластичность оценивали сдавливающим тестом с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с¹.

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

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

Для точек перегиба на данной кривой рассчитывались величины предела пластичности $K_i(l)$

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

Для оценки формоустойчивости испытание проводилось при постоянной скорости нагружения 0,5 Н/с, что соответствует средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов промышленно производимыми принтерами [16]. 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

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

По результатам испытаний характеризовали показатели формоустойчивости цементных систем:

структурную прочность σ_0 , значения которой рассчитывались исходя из величины нагрузки в момент начала деформирования образцов;

¹ JCPDS – International Centre for Diffraction Data. © 1987–1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA. URL: <https://www.icdd.com/>

пластическую прочность ($\sigma_{пл}$), значения которой рассчитывались из величины нагрузки в момент начала трещинообразования образцов;

относительные пластические деформации вязкопластичных образцов ($\Delta_{пл} = \Delta/h_0$), значения которой рассчитывались из величины абсолютной деформации образцов Δ в момент начала трещинообразования.

Кинетику схватывания полученных вязкопластичных систем изучали пенетрометрическим методом [12]. Значение $P_{пл}$ рассчитывали, как приведенную величину сопротивления пенетрации

$$P_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2}, \quad (4)$$

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м². Погрешность данного метода составляет 10 %.

Фазовый состав цементного камня определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA, CuK_α -излучение, $\lambda = 1,541788 \text{ \AA}$). Полученные данные обрабатывали при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0¹. Значение степени гидратации модифицированных цементных систем твердения рассчитывали по содержанию фазы алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)) путем сравнения их рентгенограмм с рентгенограммой исходного цементного клинкера [22]:

$$C_r(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0} \right) \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75 \text{ \AA}$ фазы C_3S образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75 \text{ \AA}$ фазы C_3S исходного цемента.

Оценку микроструктуры цементного камня проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM – 7001F).

Кинетику набора прочности исследуемых цементных систем твердения определяли путем разрушения образцов-кубов размером $5 \times 5 \times 5$ см на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний число образцов в сериях составляло 6. Погрешность измерения 0,5 %.

Результаты и их обсуждение. *Пластичность и формоустойчивость модифицированных цементных смесей.* Полученные экспериментальные данные по пластичности (рис. 1) и формоустойчивости (рис. 2) исследованных цементных смесей представлены в табл. 2.

Все эталонные системы по реологическому поведению (см. рис. 1) относятся ко второму типу кривых $F^* = f(h_i/R)$, для которых не фиксируются ярко выраженные переходы между участками кривой. Для данных систем значения предела пластичности $K_r(I)$ находятся в диапазоне 2,14–2,29 кПа.

Реологическое поведение модифицированных цементных систем отвечает второму и третьему типу кривых $F^* = f(h_i/R)$. Ко второму типу кривых относится система Ц–В–СП–МКЛ–ИМ.

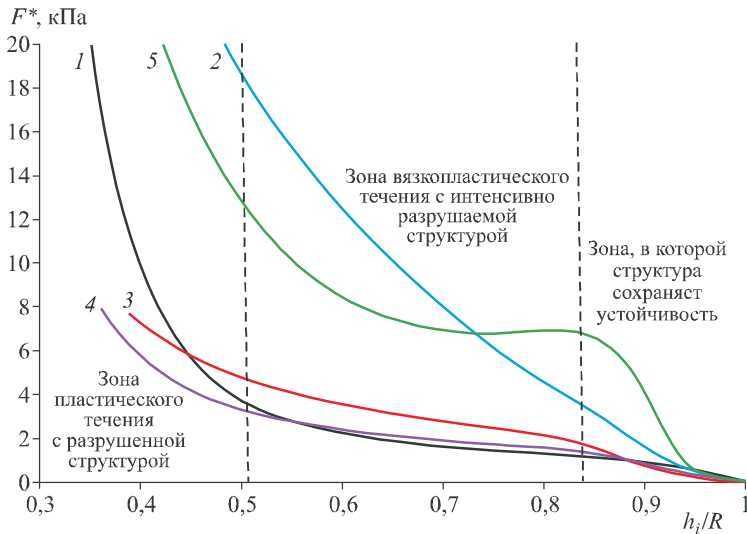


Рис. 1. Экспериментальные кривые $F^* = f(h_i/R)$ для исследованных систем (наполнитель известняковая мука)

1 – Ц–В–СП; 2 – Ц–В–СП–ИМ; 3 – Ц–В–СП–ИМ–МКЛ;
4 – Ц–В–СП–ИМ–ТКПФ–КМ; 5 – Ц–В–СП–ИМ–КНД

Fig. 1. Experimental $F^* = f(h_i/R)$ curves for the studied systems (filler limestone flour)

1 – Ts–V–SP; 2 – Ts–V–SP–IM; 3 – Ts–V–SP–IM–MKL;
4 – Ts–V–SP–IM–TKPF–KM; 5 – Ts–V–SP–IM–KND

Данная система является вязкопластичной (значения предела пластичности $K_f(I) = 1,27$ кПа), обладает хорошей способностью к экструзии вследствие достаточной ее пластичности и способности к вязкопластическому течению без разрушения структуры.

К третьему типу кривых относятся системы Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ и Ц–В–СП–КНД–ИМ, они пластичны, но неустойчивы, значение предела пластичности $K_f(I) < 1$ кПа. В данных системах снизить текучесть можно изменением водоцементного отношения.

На основании полученных данных рациональными для обеспечения оптимального сочетания пластичности, агрегативной устойчивости, формо-

Таблица 2. Характеристики пластичности и формоустойчивости цементных смесей для 3D-печати

Table 2. Characteristics of plasticity and shape stability of cement mixtures for 3D printing

Система	Пластичность	Формоустойчивость		
	$K_f(I)$, кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	Δ , мм/мм
Ц–В–СП	2,14	2,86	38,84	0,037
Ц–В–СП–ИМ	2,29	1,86	40,12	0,085
Ц–В–СП–МКЛ–ИМ	1,27	2,02	39,73	0,049
Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ	0,87	2,30	36,57	0,048
Ц–В–СП–КНД–ИМ	0,85	0,86	42,36	0,133

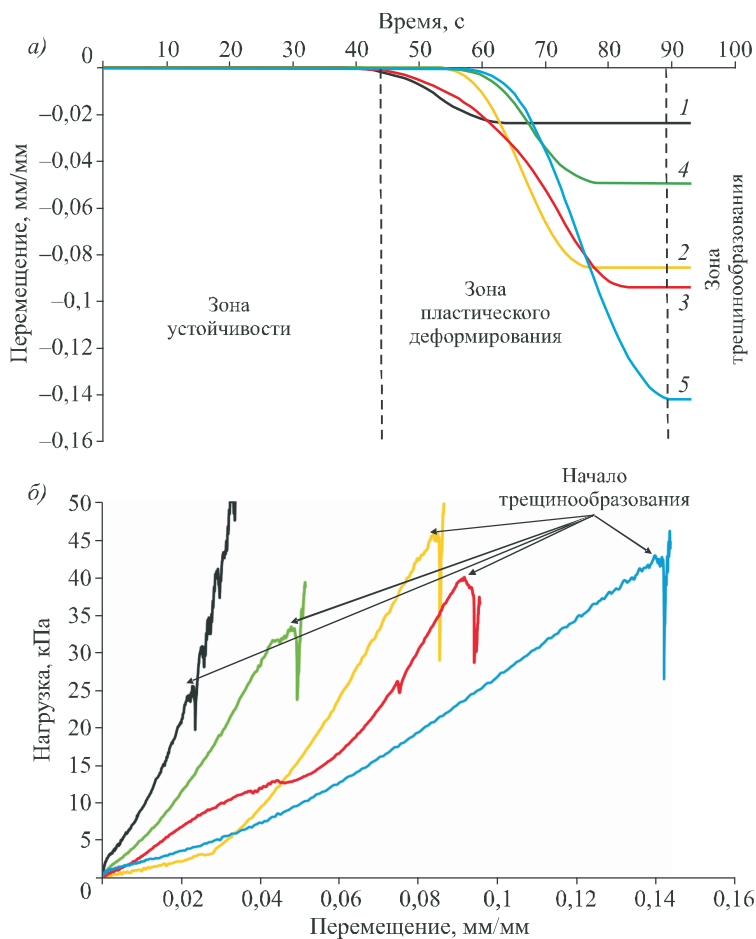


Рис. 2. Экспериментальные кривые для цементных систем с наполнителем известняковая мука:

- а) «перемещение Δ – время τ », б) «нагрузка σ – перемещение Δ »
 1 – Ц–В–СП; 2 – Ц–В–СП–ИМ; 3 – Ц–В–СП–ИМ–МКЛ;
 4 – Ц–В–СП–ИМ–ТКПФ–КМ; 5 – Ц–В–СП–ИМ–КНД

Fig. 2. Experimental curves for cement systems with limestone flour filler

- a – «displacement Δ – time τ », b – «load σ – displacement Δ »
 1 – Ts–V–SP; 2 – Ts–V–SP–IM; 3 – Ts–V–SP–IM–MKL;
 4 – Ts–V–SP–IM–TKPF–KM; 5 – Ts–V–SP–IM–KND

устойчивости цементных смесей для 3D-печати следует считать использование смесей на основе известняковой муки (дозировка 100 % от массы цемента). Для получения оптимальных значений всего комплекса реологических характеристик рациональны дозировки СП = 1,2 %, МКЛ = 2 %, КМ = 0,2 %, ТКПФ = 0,2 %, КНД = 0,01 % от массы цемента. При этом следует жестко регулировать значения В/Ц для каждой конкретной системы.

Исследование процессов гидратации и структурообразования цементных смесей. Рентгенофазовый анализ эталонной системы (Ц–В–СП) при продолжительности твердения 28 сут показывает, что новообразования данной системы представлены преимущественно высокоосновными

гидросиликатами кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), сульфоалюминатом кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), тоберморитовым гелем ($x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), также присутствуют исходные непрогидратировавшие фазы алита $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и белита $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Анализ данных рентгенодифрактометрических исследований фазового состава композитов для 3D-печати, твердевших 28 сут (рис. 3), показал, что в модифицированных цементных смесях доминирует фаза наполнителя – карбоната кальция (CaCO_3).

Известняковая мука может частично вступать во взаимодействие с минералами цементного клинкера. Отличительной особенностью данных систем является наличие в их составе тоберморитовой и низкоосновных гидросиликатных фаз, при этом в системах (Ц–В–СП–МКЛ–ИМ, Ц–В–СП–КНД–ИМ) фиксируется небольшое количество высокоосновного гидроалюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Для всех систем характерна высокая степень гидратации 95–97 % (табл. 3), причем максимальная степень гидратации 97 % наблюдается у

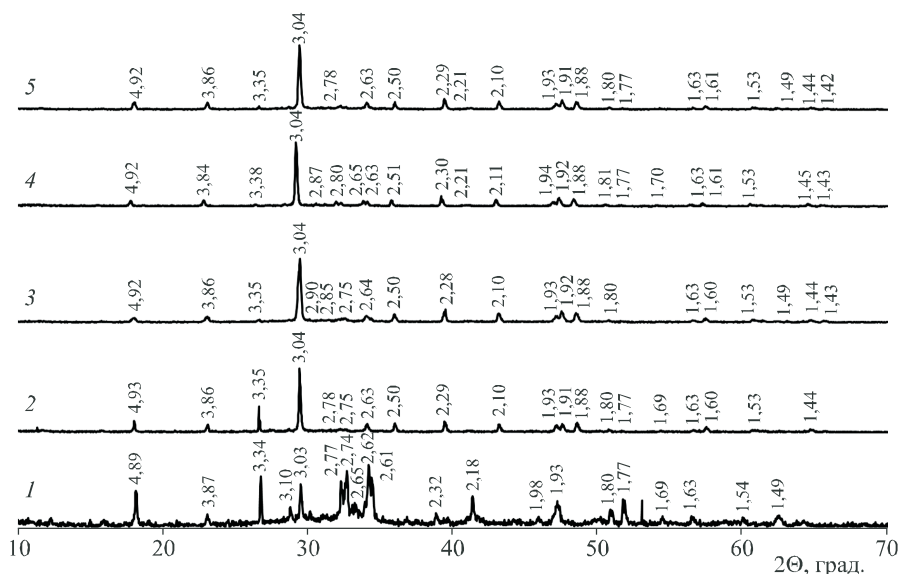


Рис. 3. Дифрактограммы исследуемых систем (продолжительность твердения 28 сут)

1 – Ц–В–СП; 2 – Ц–В–СП–ИМ; 3 – Ц–В–СП–ИМ–МКЛ; 4 – Ц–В–СП–ИМ–ТКПФ–КМ; 5 – Ц–В–СП–ИМ–КНД

CaCO_3 (3.85, **3.03**, 2.09, 1.90, 1.87, 1.60); $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (4.92, **3.05**, 2.93, 2.80, 2.31, 1.83); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.24, **3.01**, 2.78, 2.50, 2.23, 1.89);

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**7.65**, 3.77, 2.86, 2.46, 2.10, 1.43); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.77, 3.01, **2.92**, 2.37, 1.96, 1.81); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4.93, 3.11, **2.63**, 1.93, 1.79, 1.69); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (3.02, **2.75**, 2.61, 2.18, 1.76, 1.48)

Fig. 3. Diffractograms of the studied systems (the duration of hardening is 28 days)

1 – Ts–V–SP; 2 – Ts–V–SP–IM; 3 – Ts–V–SP–IM–MKL; 4 – Ts–V–SP–IM–TKPF–KM; 5 – Ts–V–SP–IM–KND

CaCO_3 (3.85, **3.03**, 2.09, 1.90, 1.87, 1.60); $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (4.92, **3.05**, 2.93, 2.80, 2.31, 1.83); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.24, **3.01**, 2.78, 2.50, 2.23, 1.89);

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**7.65**, 3.77, 2.86, 2.46, 2.10, 1.43); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.77, 3.01, **2.92**, 2.37, 1.96, 1.81); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4.93, 3.11, **2.63**, 1.93, 1.79, 1.69); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (3.02, **2.75**, 2.61, 2.18, 1.76, 1.48)

Таблица 3. Фазовый состав цементных систем для 3D-печати по данным рентгенодифрактометрических исследований

Table 3. Phase composition of cement systems for 3D printing according to X-ray diffractometric studies

Система	В/Ц	C ₁ , %	Основные фазы
Ц-В-СП	0,25	85	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Ц-В-СП-ИМ	0,38	88	CaCO_3 ; $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Ц-В-СП-МКЛ-ИМ	0,39	95	CaCO_3 ; $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Ц-В-СП-КМ-ТКПФ-ИМ	0,40	97	CaCO_3 ; $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Ц-В-СП-КНД-ИМ	0,33	94	CaCO_3 ; $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

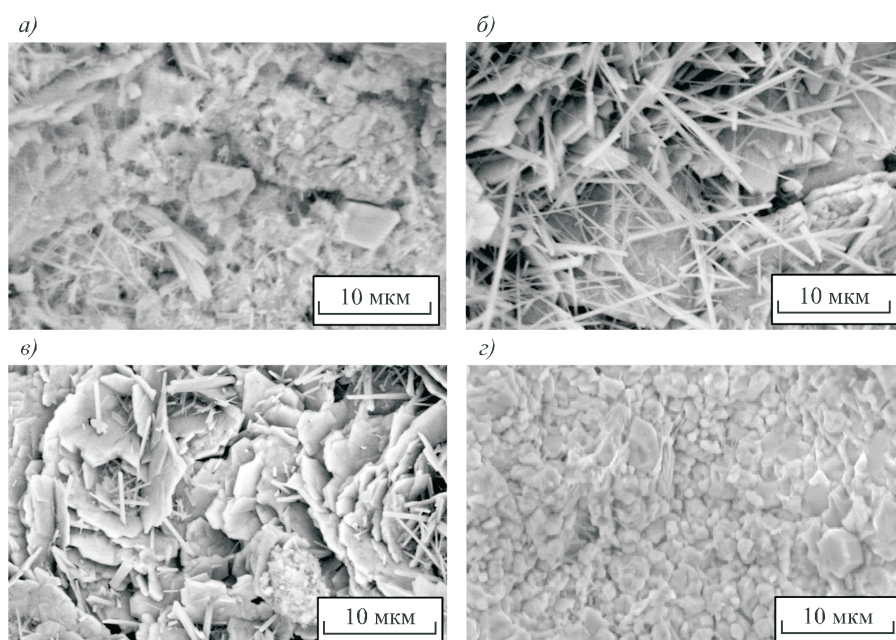


Рис. 4. Микрофотографии исследуемых систем (данные СЭМ)

a – Ц-В-СП-ИМ; *б* – Ц-В-СП-ИМ-МКЛ; *в* – Ц-В-СП-ИМ-ТКПФ-КМ;
г – Ц-В-СП-ИМ-КНД

Fig. 4. Micrographs of the studied systems (SEM data)

a – Ts-V-SP-IM; *b* – Ts-V-SP-IM-MKL; *c* – Ts-V-SP-IM-TKPF-KM; *d* – Ts-V-SP-IM-KND

Таблица 4. Экспериментальные данные о характеристиках процессов схватывания и твердения смесей для 3D-печати
 Table 4. Experimental data on the characteristics of the setting and hardening processes of mixtures for 3D printing

Система	В/Ц	Схватывание		Предел прочности при сжатии, МПа, сут				
		$R_{пл}$, кПа	τ , мин	1	3	7	14	28
Ц–В–СП	0,25	25,92	105	19,41	29,28	35,19	48,17	57,39
Ц–В–СП–ИМ	0,38	344,90	120	18,32	26,79	38,95	46,85	53,12
Ц–В–СП–МКЛ–ИМ	0,39	396,27	108	29,59	44,95	49,43	55,24	62,73
Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ	0,40	144,42	181	13,92	35,44	53,88	52,48	56,57
Ц–В–СП–КНД–ИМ	0,37	242,92	60	30,02	50,57	55,54	65,40	69,53

систем с комплексным модификатором вязкости КМ + ТКПФ и добавкой КНД.

Таким образом, можно предположить, что наполнитель не играет существенной роли в структурообразовании модифицированного цементного камня. Однако известняковая мука ограниченно принимает участие в гетерогенных процессах фазообразования, способствуя появлению фазы портландита. Добавки – модификаторы вязкости непосредственным образом влияют на структурообразование исследованных цементных систем твердения, участвуя в гетерогенных процессах фазообразования. При этом существенно повышается степень гидратации цемента. Наибольшее влияние оказывают на кинетику гидратации и состав новообразований добавки метакаолина и комплексные наноразмерные добавки на основе SiO_2 . Наличие данных добавок ускоряет образование низкоосновных гидросиликатов кальция.

Полученные данные хорошо коррелируют с результатами сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). Стоит отметить, что наиболее неоднородная структура наблюдается у эталонной системы Ц–В–СП–ИМ, а наиболее однородная с наименьшим размером новообразований – у системы Ц–В–СП–ИМ–КНД.

Исследование кинетики схватывания и твердения цементных смесей. Для всех исследованных систем в табл. 4 представлены комплексные экспериментальные данные о времени начала схватывания τ , значениях пластической прочности $R_{пл}$ в момент начала схватывания, зафиксированного стандартным способом (на приборе Вика), значения предела прочности при сжатии в различные сроки твердения.

По данным стандартного метода определения сроков схватывания начало процесса и величина достигаемого к моменту схватывания значения $R_{пл}$ для смесей существенно отличаются. Время начала схватывания находится в диапазоне 60–181 мин, значения пластической прочности $R_{пл} = 26–396$ кПа. Для систем с известняковой мукой и моди-

фикаторами вязкости характерен значительный прирост пластической прочности во времени.

Начало процесса схватывания для данных смесей составляет 60–181 мин при соответствующих значениях $P_{пл} = 82–396$ кПа. Известняковая мука не оказывает существенного влияния на сроки схватывания.

Для смесей для 3D-печати с добавкой камеди и пирофосфата калия начало процесса схватывания составляет 181 мин при соответствующем значении $P_{пл} = 144,42$ кПа. Это может быть обусловлено тем, что камедь является модификатором вязкости дисперсионной среды, так как способна изменять ее плотность, что приводит к увеличению структурной прочности системы. Одновременно камедь замедляет процессы схватывания цементного теста, поскольку способна структурировать жидкую фазу, что снижает активность молекул воды, необходимых для гидратации цементного клинкера. Несмотря на то, что пирофосфат калия является ускорителем процессов гидратации цемента, данная добавка-электролит способствует повышению текучести системы и соответственно снижает ее пластическую прочность. В результате начало схватывания систем с модификатором КМ+ТКПФ увеличивается по сравнению с эталонной системой без модификаторов. При этом значения $P_{пл}$ превышают $P_{пл}$ соответствующих эталонных систем в 3–6 раз.

Введение метакаолина обеспечивает значительный прирост пластической прочности и небольшое сокращение сроков схватывания. Так, время начала схватывания составляет 168 мин при $P_{пл} = 396$ кПа. Это связано с тем, что метакаолин обладает родственной цементу кристаллохимической структурой, его частицы, размещаясь между цементными зёрнами, дополнительно уплотняют структуру системы, создавая плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что снижает объем пор в системе и способствует увеличению ее прочности.

Для цементных смесей, модифицированных КНД, время начала процесса схватывания минимальное и составляет 60 мин, а $P_{пл} = 182$ кПа. Эффект существенного сокращения сроков схватывания обусловлен входящими в состав КНД наноразмерными частицами SiO_2 , которые, обладая повышенными значениями поверхностной энергии и родственной кристаллохимической природой, способны ускорять гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений, что приводит к ускорению процессов схватывания, гидратации и твердения смеси. В то же время СП, входящий в состав КНД, за счет моно- и полимолекулярной адсорбции на поверхности гидратных новообразований цементной системы уменьшает их межфазную энергию, вследствие чего происходит диспергирование частиц. При этом высвобождается часть иммобилизованной воды, что обеспечивает повышение пластичности смеси и соответственно снижение пластической прочности.

Таким образом, добавки-модификаторы имеют существенное влияние на изменение сроков схватывания и пластической прочности смесей для 3D-печати. При изменении вида модификатора вязкости величина пластической прочности может отличаться в 5–7 раз, начало схватывания в 2–3 раза.

Наибольший синергетический эффект изменения пластической прочности и кинетики схватывания наблюдается при одновременном присутствии

в исследованных системах известняковой муки и модификаторов вязкости (МКЛ или КНД). С одной стороны, частицы известняковой муки обладают родственным кристаллохимическим строением к новообразованиям цементного клинкера и могут выступать в качестве центров кристаллизации гидратных фаз, к тому же они способны изменять пространственную упаковку частиц твердой фазы, что влияет на вязкопластические свойства системы. С другой стороны, используемые добавки (метакаолин, КНД) являются эффективными модификаторами вязкости и дисперсной фазы, и дисперсионной среды.

По результатам исследований процесса твердения установлено, что скорость роста прочности на сжатие и достигаемые ее значения для цементных смесей с модификаторами вязкости выше, чем в соответствующих эталонных системах (см. табл. 4, рис. 5).

Можно отметить следующие особенности процесса твердения цементных систем. В первые сутки твердения прочность при сжатии отличается для разных систем наиболее значительно, и находится в диапазоне 12–30 МПа. К 28 сут твердения диапазон отличия прочности уменьшается и составляет 50–70 МПа.

Наибольшую скорость твердения и прочность имеют системы с добавками КНД ($R_{сж} = 30$ МПа в первые сутки, $R_{сж} = 70$ МПа в 28 сут) и метакаолина ($R_{сж} = 29$ МПа в первые сутки, $R_{сж} = 63$ МПа в 28 сут). Существенное повышение прочности композитов закономерно связано с близким кристаллохимическим сродством данных модификаторов к минералам цементного клинкера и физико-химической активностью.

Введение пирофосфата калия и камеди замедляет начальный этап твердения. Прочность системы Ц–В–СП–КМ–ТКПФ–ИМ в первые сутки твердения составляет 13 МПа, что в 2,0–2,5 раза ниже, чем в эталонных системах. В итоге и в 28 сут $R_{сж} = 57$ МПа, введение данных добавок не способствует увеличению прочности композитов.

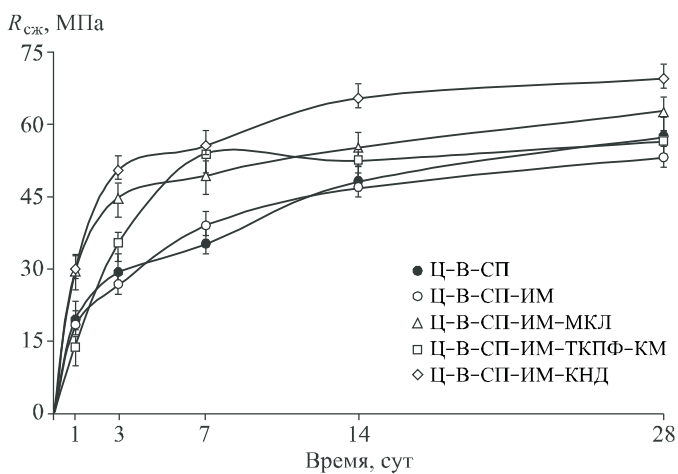


Рис. 5. Кинетика набора прочности исследуемых цементных систем (наполнитель известняковая мука)

Fig. 5. Kinetics of strength gain of the investigated cement systems (filler limestone flour)

Анализируя влияние модификаторов вязкости на процессы структурообразования и свойства цементных смесей для 3D-печати, можно сформулировать основные механизмы их действия:

1) метакраолин обладает родственной цементу кристаллохимической структурой и может, с одной стороны, увеличивать зародышеобразование новой кристаллической фазы при структурообразовании цементного камня, с другой – частицы метакраолина могут размещаться между цементными зернами, дополнительно уплотнять структуру системы, создавая более плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, это снижает объем пор в системе и способствует повышению ее пластической прочности;

2) пирофосфат калия как электролит ускоряет процессы гидратации цемента и является хорошим модификатором вязкости дисперсионной среды, повышает плотность системы и ее устойчивость за счет взаимодействия с ионами среды;

3) камедь химически инертна по отношению к минералам смеси, но существенно влияет на вязкость дисперсионной среды, изменяя ее плотность и увеличивая структурную прочность системы, она замедляет процессы схватывания и твердения в силу структурирования жидкой фазы, что снижает активность воды, необходимой для гидратации цементной системы;

4) комплексная наноразмерная добавка на основе наночастиц SiO_2 , обладая родственной кристаллохимической природой с минералами цементного клинкера и повышенными значениями поверхностной энергии, ускоряет гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений. При этом ускоряются процессы схватывания, гидратации и твердения смеси.

Заключение. Установлено, что применение модификаторов вязкости оказывает существенное влияние на процессы структурообразования, схватывания и твердения. Выбор модификатора вязкости определяется скоростью печати и техническими возможностями принтера. По критерию ускорения процессов структурообразования и твердения наиболее приемлемы цементные системы на известняковой муке, модифицированные комплексной наноразмерной добавкой на основе диоксида кремния и метакраолина. Новообразования в структуре данных систем формируются преимущественно из низкоосновных гидросиликатов, при этом добавка диоксида кремния способствует формированию более мелкозернистой, однородной структуры с доминирующей тоберморитовой фазой, а метакраолин – образованию дополнительно фазы этtringита. Обе модифицированные системы имеют оптимальное время начала схватывания, эффективную скорость набора прочности. В результате для системы с диоксидом кремния наблюдается максимальный набор прочности модифицированного цементного камня в возрасте 28 сут.

Список источников

1. Zhang J., Wang J., Dong S. et al. A review of the current progress and application of 3D printed concrete // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 125. P. 105533.
2. Славчева Г.С. Строительная 3D-печать сегодня: Потенциал, проблемы и перспективы практической реализации // Строительные материалы. 2021. № 5. С. 28–36.

3. Souza M.T., Ferreira I.M., Guzi de Moraes E. et al. 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects // Journal of Building Engineering. 2020. Vol. 32. P. 101833.
4. Королев Е.В., Зыонг Т.К., Иноземцев А.С. Комплексное модифицирование легких бетонов на полых микросферах для технологии 3D-печати // Бетон и железобетон. 2021. № 3. С. 25–29.
5. Glagolev E.S., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H. et al. Composite binders and dry building mixes for 3D additive technologies // Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. Vol. 147. P. 229–235.
6. Mukhametrakhimov R.Kh., Lukmanova L.V. Structure and properties of mortar printed on a 3D printer // Magazine of Civil Engineering. 2021. No. 2. P. 10206.
7. Poluektova V.A., Shapovalov N.A. Concrete chemicalization for digital printing: control of rheology and structure formation // Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. Vol. 95. P. 59–65.
8. Шошин Е.А., Строчкова В.В. Свойства силикатов кальция в приложении к технологии 3D-печати цементных бетонов // Тезисы докладов VI Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». СПб., 2020. С. 66–67.
9. Бритвина Е.А., Славчева Г.С. Показатели технологичности цементных смесей для строительной 3D-печати: Моделирование и экспериментальные исследования // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2021. № 4. С. 56–65.
10. Чернышева Н.В., Шаталова С.В., Масалитина С.В. Композиционные гипсовые вяжущие для поризованных композитов в технологии строительной печати // Университетская наука. 2021. № 1. С. 91–94.
11. Le T.T., Austin S.A., Lim S. et al. Hardened properties of high-performance printing concrete // Cement and Concrete Research. 2012. Vol. 42. P. 558–566.
12. Lootens D., Joussett O., Matinie L. et al. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test // Journal of Cement and Concrete Research. 2009. Vol. 39. P. 401–408.
13. Russel N., Lanos C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test // Applied Rheology. 2003. Vol. 13, no. 3. P. 3–5.
14. Russel N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes // Cement and Concrete Research. 2005. Vol. 35, no. 9. P. 1656–1664.
15. Toutou Z., Russel N., Lanos C. The squeezing test: A tool to identify firm cementbased material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability // Cement and Concrete Research. 2005. Vol. 35, no. 10. P. 1891–1899.
16. Perrot A., Rangedard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques // Materials and Structures. 2016. No. 49. P. 1213–1220.
17. Zhao Z., Chen M., Zhong X. et al. Effects of bentonite, diatomite and metakaolin on the rheological behavior of 3D printed magnesium potassium phosphate cement composites // Additive Manufacturing. 2021. Vol. 46. P. 102184.
18. Shakor P., Sanjayan J., Nazari A. et al. Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 138. P. 398–409.
19. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: Моногр. Воронеж: ВГАСУ, 2016. 100 с.
20. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, no. 10. P. 1080–1085.

21. Славчева Г.С., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати // Строительные материалы. 2018. № 12. С. 34–40.
22. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of cement hydration // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 1208–1223.

References

1. Zhang J., Wang J., Dong S. et al. A review of the current progress and application of 3D printed concrete. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019; (125): 105533.
2. Slavcheva G.S. Construction 3D printing today: potential, problems and prospects of practical implementation. *Stroitel'nye materialy = Construction materials*. 2021; (5): 28–36. (In Russ.).
3. Souza M.T., Ferreira I.M., Guzi de Moraes E. et al. 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects. *Journal of Building Engineering*. 2020; (32): 101833.
4. Korolev E.V., Zyong T.K., Inozemtsev A.S. Complex modification of light concrete on hollow microspheres for 3D printing technology. *Beton i zhelezobeton = Concrete and reinforced concrete*. 2021; (3): 25–29. (In Russ.).
5. Glagolev E.S., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H. et al. Composite binders and dry building mixes for 3D additive technologies. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021; (147): 229–235.
6. Mukhametrakhimov R.Kh., Lukmanova L.V. Structure and properties of mortar printed on a 3D printer. *Magazine of Civil Engineering*. 2021; (2): 10206.
7. Poluektova V.A., Shapovalov N.A. Concrete chemicalization for digital printing: control of rheology and structure formation. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021; (95): 59–65.
8. Shoshin E.A., Strokova V.V. Properties of calcium silicates in the application to 3D printing technology of cement concretes. Abstracts of the VI All-Russian scientific and practical conference with the participation of young scientists «Innovative materials and technologies in design». St. Petersburg, 2020. P. 66–67. (In Russ.).
9. Britvina E.A., Slavcheva G.S. Indicators of manufacturability of cement mixtures for construction 3D printing: modeling and experimental studies. *Vestnik Inzhenernoy shkoly Dal'nevostochnogo federal'nogo universiteta = Bulletin of the Engineering School of the Far Eastern Federal University*. 2021; (4): 56–65. (In Russ.).
10. Chernysheva N.V., Shatalova S.V., Masalitina S.V. Composite gypsum binders for porous composites in construction printing technology. *Universitetskaya nauka = University science*. 2021; (1): 91–94. (In Russ.).
11. Le T.T., Austin S.A., Lim S. et al. Hardened properties of high-performance printing concrete. *Cement and Concrete Research*. 2012; (42): 558–566.
12. Lootens D., Joussett O., Matinie L. et al. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test. *Journal of Cement and Concrete Research*. 2009; (39): 401–408.
13. Russel N., Lanos C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology*. 2003; 13(3): 3–5.
14. Russel N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2005; 35(9): 1656–1664.
15. Toutou Z., Russel N., Lanos C. The squeezing test: A tool to identify firm cementbased material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability. *Cement and Concrete Research*. 2005; 35(10): 1891–1899.

16. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*. 2016; (49): 1213–1220.
17. Zhao Z., Chen M., Zhong X. et al. Effects of bentonite, diatomite and metakaolin on the rheological behavior of 3D printed magnesium potassium phosphate cement composites. *Additive Manufacturing*. 2021; (46): 102184.
18. Shakor P., Sanjayan J., Nazari A. et al. Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2017; (138): 398–409.
19. Artamonova O.V. Synthesis of nanomodifying additives for the technology of building composites: Monograph. Voronezh, 2016. 100 p. (In Russ.).
20. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems. *Inorganic Materials*. 2017; 53(10): 1080–1085.
21. Slavcheva G.S., Shvedova M.A., Babenko D.S. Analysis and criteria evaluation of rheological behavior of mixtures for 3D construction printing. *Stroitel'nye materialy = Building materials*. 2018; (12): 34–40. (In Russ.).
22. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011; (41): 1208–1223.

Информация об авторах

Г.С. Славчева – доктор технических наук, профессор
О.В. Артамонова – доктор технических наук, профессор
М.А. Шведова – ассистент
Д.С. Бабенко – инженер

Information about the authors

G.S. Slavcheva – DSc, Professor
O.V. Artamonova – DSc, Professor
M.A. Shvedova – Assistant
D.S. Babenko – Engineer

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 04.05.2022
Одобрена после рецензирования 02.06.2022
Принята к публикации 09.06.2022

The article was submitted 04.05.2022
Approved after reviewing 02.06.2022
Accepted for publication 09.06.2022