



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.179.152:696

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

Исследование влияния модифицирующих добавок на структурообразование и твердение цементных композитов для 3D-печати

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

Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Разработка оптимальных составов и применение модифицирующих добавок для цементных композитов в 3D-печати является актуальным направлением, так как использование таких добавок позволяет целенаправленно регулировать и реологические свойства свежеприготовленной смеси, и структурообразование, а как следствие, и физико-механические характеристики готового композита.

В данной работе для модифицирования цементных композиционных материалов на основе кварцевого песка предложены добавки метаксаолина, тетрапирофосфата калия в сочетании с ксантановой камедью и комплексная нанодобавка на основе наночастиц SiO_2 . Рассмотрены особенности влияния данных добавок на технологические характеристики смесей (пластичность и формоустойчивость), процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности композиционных материалов.

Показано, что наиболее приемлемыми по показателям пластичности и формоустойчивости, ускорению процессов структурообразования и твердения являются системы на кварцевом песке, модифицированные комплексной наноразмерной добавкой и метаксаолином. Новообразования в структуре данных систем формируются преимущественно из низкоосновных гидросиликатов, при этом добавка метаксаолина способствует формированию в структуре этtringита. Данные системы имеют оптимальное время начала схватывания и максимальный набор прочности модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток.

Оптимальное соотношение показателей пластичности, формоустойчивости цементных смесей и прочности композитов, полученных с применением исследованных добавок, позволяет рекомендовать их для использования в инновационной технологии строительной 3D-печати.

Ключевые слова: цементные системы твердения, модифицирование, модифицирующие добавки, структурообразование, реологические характеристики, прочность на сжатие

Источник финансирования: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280, <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>. Экспериментальные исследования, изложенные в данной работе, 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., Бабенко Д. С., Шведова М. А. Исследование влияния модифицирующих добавок на структурообразование и твердение цементных композитов для 3D-печати. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 112–124. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

For citation: Slavcheva G. S., Artamonova O. V., Babenko D. S., Shvedova M. A. Studying the effect of modifying additives on the hydration and hardening of cement composites for 3D printing. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 112–124. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

 Шведова Мария Александровна, e-mail: marishwedowa@mail.ru

© Славчева Г. С., Артамонова О. В., Бабенко Д. С., Шведова М. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Принятые в статье обозначения:

- Ц – цемент;
- В – вода;
- П – кварцевый песок;
- СП – суперпластификатор;
- МКЛ – метакаолин;
- КМ – ксантановая камедь;
- ТКПФ – тетракалий пирофосфат;
- КНД – комплексная наноразмерная добавка;
- ВЛ – полипропиленовое волокно.

1. Введение

Появление и развитие новых строительных технологий, таких как 3D-печать в строительстве, требует усовершенствования существующих и создания новых композиционных материалов на основе цемента, которые должны обладать комплексом определенных свойств. Так, на начальном этапе свежеприготовленная смесь должна обладать заданными показателями технологичности. В частности, для инновационного процесса 3D-печати принципиальное значение имеют такие показатели технологичности как пластичность, формоустойчивость, ускоренные сроки схватывания, необходимые для реализации и создания строительного объекта при беспалубочной послойной печати, а готовый композиционный материал должен иметь высокие физико-механические показатели для обеспечения нормативного срока службы возводимого здания или сооружения. Для обеспечения требуемых характеристик строительных смесей для 3D-печати важным является подбор состава смеси с обоснованием применения каждого из её компонентов [1, 2].

Цементные смеси для строительной 3D-печати являются высококонцентрированными гетерогенными дисперсными системами, состоящими из жидкой дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы. Реологическое поведение таких смесей будет определяться их структурой, которая в соответствии со стадиями процесса печати будет изменяться от коагуляционной (приготовление смеси и перекачка ее в экструдер) до коагуляционно-кристаллизационной (схватывание и твердение смеси в напечатанных слоях). Стоит отметить, что подбор оптимальных компонентов смеси по виду, дозировке, химико-минералогическому составу, дисперсности и т. п. позволит направленно управлять характеристиками как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды, что определяет возможность регулирования структурообразования и, соответ-

ственно, вязко-пластических свойств гетерогенной дисперсной системы «цемент – вода» [3].

Наиболее простым и доступным фактором управления процессом структурообразования и свойствами цементных композиционных систем для строительной 3D-печати представляется использование химических добавок различной природы (неорганической и органической), морфологии и дисперсности [4, 5]. Анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы [4–12] позволил установить, что добавки в зависимости от технологических свойств, которые они придают цементным смесям, можно разделить на следующие типы:

- увеличивающие скорость схватывания и твердения, повышающие прочностные свойства печатного объекта. Как правило, в качестве таких добавок используются неорганические соли щелочных металлов и кальция (K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $CaCl_2$, $NaAlO$) [11], активные минеральные добавки (тонкодисперсный кварц, метакаолин) [5, 6], отходы промышленных производств (микрокремнезем, зола-уноса, отходы процессов обогащения полезных ископаемых) [7–10];

- повышающие пластичность. Это различные виды суперпластификаторов (СП), которые в зависимости от химического состава и способности к водоредуцированию делят на четыре типа: лигносульфонаты, меламинсульфонаты, полиакрилаты и поликарбоксилатные эфиры. Стоит отметить, что среди всех перечисленных суперпластификаторов в настоящее время широко применяются СП на основе поликарбоксилатных эфиров [4, 5];

- повышающие адгезию. Среди таких добавок следует отметить редиспергируемые полимерные порошки полиэтилена, полиакрилата, винилхлорида [4];

- дисперсноармирующие компоненты, которые улучшают физико-механические свойства печатных композитов. Это различные виды волокон – полипропиленовые, стеклянные, базальтовые, стальные волокна [13–15].

Каждая из рассмотренных индивидуальных добавок обладает определенным механизмом действия и при введении в цементную смесь будет оказывать избирательное воздействие на свойства свежеприготовленной композиционной смеси и готового цементного композита.

В связи с этим актуальными является исследование использования комплексных, а также многокомпонентных модификаторов, включающих в свой состав различные типы добавок.

В частности, добавку, регулирующую скорость схватывания и набора прочности цементной системы, суперпластификатор, повышающий пластические свойства смеси, а также микроармирующий компонент, способствующий дополнительному упрочнению цементного композита за счет препятствия распространению трещин в процессе структурообразования. При подборе компонентного состава полифункциональной добавки следует учитывать, что частицы модифицирующей добавки должны обладать родственным кристаллохимическим строением к частицам цементного клинкера, что позволит им сформировать оптимальную кристаллическую структуру материала (более плотную, с меньшим количеством пор и пустот) [16].

Цель данной работы состояла в исследовании влияния различных модифицирующих добавок на реологические характеристики, процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности цементных композиционных материалов на основе кварцевого песка.

2. Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований были получены модифицированные цементные системы, исходными компонентами которых являлись портландцемент (Ц) марки ЦЕМ I 42.5 (ГОСТ 31108-2016), техническая вода (В) (ГОСТ 23732-2011), суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров марки Sika® ViscoCrete® T100. В качестве заполнителя использовался кварцевый песок (П) с модулем

крупности $M_k \leq 1.25$ (ГОСТ 8736-2014).

В качестве модифицирующих добавок использовали: метакаолин (МКЛ) марки ВМК-45 ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$; SiO_2 - 53 %, Al_2O_3 - 47 %), а также комплексные добавки - ксантановую камедь марки FUFENG® 80 ($(C_{35}H_{49}O_{29})_n \sim 91$ %) в сочетании с тетракалий пиррофосфатом техническим ($K_4P_2O_7$ - 98 %) (КМ + ТКПФ), комплексную наноразмерную добавку на основе диоксида кремния (КНД) состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор», полученную золь-гель синтезом в соответствии с методикой, описанной в работе [16]. В результате синтеза в системе формируются наночастицы SiO_2 со средним размером 5–10 нм, агрегативно устойчивые в течение 7 суток от момента синтеза [16].

Для микроармирования цементных композитов использовали полипропиленовую фибру (ВЛ) марки Sika Fiber PPM-12, которая представляет собой полимеризованные олефины ($l = 12$ мм, $d = 0.022 - 0.034$ мм; $r = 910$ кг/м³, предел прочности на разрыв 300 – 400 МПа). Массовая доля ВЛ от массы цемента для всех систем составляла 0.5 %.

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

Концентрация модифицирующих добавок (МКЛ, КМ + ТКПФ, КНД) и заполнителя (П) была оптимизирована на этапе предварительных исследований и принималась постоянной. Концентрация суперпластификатора для каждой системы определялась эмпирически для дости-

Таблица 1. Состав и основные характеристики исследуемых систем

№	Состав системы	В/Ц	$\omega_{СП}$, % от массы цемента	$\omega_{доб}$, % от массы цемента	Обозначение системы
1	Цемент, вода, суперпластификатор	0.33	0.8	0	Ц–В–СП
2	Цемент, вода, суперпластификатор, кварцевый песок, волокно	0.28	0.8	0	Ц–В–СП–П–ВЛ
3	Цемент, вода, суперпластификатор, метакаолин, кварцевый песок, волокно	0.29	1	2	Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ
4	Цемент, вода, суперпластификатор, ксантановая камедь, тетракалий пиррофосфат, кварцевый песок, волокно	0.28	1.2	0.2	Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ
				0.2	
5	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе SiO_2 , кварцевый песок, волокно	0.26	0.7	0.01	Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ

жения необходимой консистенции и связности цементного раствора.

Цементные системы представленных составов были получены путем перемешивания в смесителе сухих компонентов в течение 3 мин. При получении вязкопластичных смесей массовые соотношения Ц : П составляли 1 : 1.25. Указанные соотношения являются оптимальными и были определены экспериментально из предварительно проведенных исследований [13]. В качестве эталонных были приняты системы Ц – В – СП и Ц – В – СП – П – ВЛ.

При проведении экспериментов использовались системы одинаковой консистенции, величина которой соответствовала значению нормированной нормальной густоте цементного теста согласно ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения, сроков схватывания и равномерности изменения объема». Исходя из фиксированной величины консистенции, опытным путем определялось водосодержание (В/Ц-отношение) для каждой исследуемой системы.

Реологическое поведение цементных вязкопластичных смесей оценивали методами сдвигающей реометрии [17–19]. Для этого проводили сдвигающие тесты свежеприготовленных образцов-цилиндров на универсальной напольной гидравлической испытательной системе «INSTRON 5982». Стоит отметить, что радиус образцов был равен их высоте ($R = h_0 = 25$ мм).

Пластичность получаемых композиционных смесей оценивали по результатам сдвигающего теста, проводимого с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с [17]. В ходе испытаний были получены кривые «нагрузка N – перемещение Δ », которые преобразовывали в кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R :

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2},$$

где $h_i = (h_0 - \Delta)$, h_0 – начальная высота образца, Δ – перемещение в i -тый момент времени, P – нагрузка, прилагаемая к образцу, величина R принималась постоянной и равной радиусу образца в начале испытания.

В первой точке перегиба полученных экспериментальных кривых рассчитывались величина предела пластичности $K_i(I)$:

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

Для оценки формоустойчивости проводился сдвигающий тест с постоянной скоростью нагружения $v = 0.5$ Н/с [18, 19]. Полученные в ходе экспериментальных исследований результаты интерпретировались в виде кривых «относительное перемещение Δ – время t », «нагрузка N – относительное перемещение Δ », по которым рассчитывали значения структурной прочности цементных систем в моменты, соответствующие началу деформирования и началу трещинообразования образцов по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2}.$$

Таким образом, были определены критерийные характеристики пластичности и формоустойчивости цементных композиционных смесей в условиях, моделирующих процесс строительной 3D-печати. К данным характеристикам относятся [19]:

- предел пластичности $K_i(I)$;
- структурная прочность σ_0 в момент начала деформирования, которая отвечает за способность системы сопротивляться деформированию при нагружении;
- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ и величина относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования, характеризующие способность системы деформироваться без разрушения.

Исследование процесса схватывания полученных цементных композиционных систем проводили пенетрометрическим методом. Значение пластической прочности ($P_{пл}$) рассчитывали согласно следующему соотношению:

$$P_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2},$$

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м². Погрешность данного метода составляет 10 % [20].

Фазовый состав цементного камня определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA, CuK_α – излучение, $\lambda = 1.541788$ Å). Полученные данные обрабатывали при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0 [21]. Значение степени гидратации модифицированных цементных систем твердения рассчитывали по содержанию фазы алита ($3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S)) путем сравнения их рентгенограмм с рентгенограммой исходного цементного клинкера [22]:

$$C_r(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0} \right) \times 100 \%,$$

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.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп Phenom XL) проводили оценку микроструктуры цементного камня.

Кинетику набора прочности исследуемых цементных композитов определяли путем разрушения образцов-кубов размером $5 \times 5 \times 5 \text{ см}$ на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний число образцов в сериях составляло 6. Погрешность измерения составляла 0.5 %.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Пластичность и формоустойчивость модифицированных систем

На рис. 1 представлены кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_t/R . Для исследуемых цементных систем характерны два типа кривых. К первому типу кривых, имеющему выраженный горизонтальный участок пластического дефор-

мирования между двумя точками перегиба, можно отнести систему Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ, что говорит о жесткости данной системы. При этом значение предела пластичности $K_1(I) = 2.47 \text{ кПа}$.

Ко второму типу кривых, для которых не фиксируются ярко выраженные переходы между участками кривой, относятся эталонные системы, а также Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ; Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ. Для данных систем значения предела пластичности $K_1(I)$ находятся в диапазоне $1.06 \div 5.03 \text{ кПа}$. Данные системы обладают хорошей способностью к экструзии вследствие их достаточной пластичности и способности к вязкопластическому течению без разрушения структуры.

В ходе экспериментальных исследований формоустойчивости исследуемых систем были получены кривые – «относительное перемещение Δ – время t » (рис. 2а) и «относительное перемещение – нагрузка σ » (рис. 2б).

Первый тип кривых имеет три участка – «зону устойчивости», в которой при действии нагрузок деформации отсутствуют; «зону пластического деформирования», в которой система деформируется без разрушения; «зону трещинообразования», в которой происходит формирование микротрещин перед полным разрушением структуры. На кривых относительное перемещение – нагрузка σ в момент появления в системе микротрещин происходит резкое снижение нагрузки

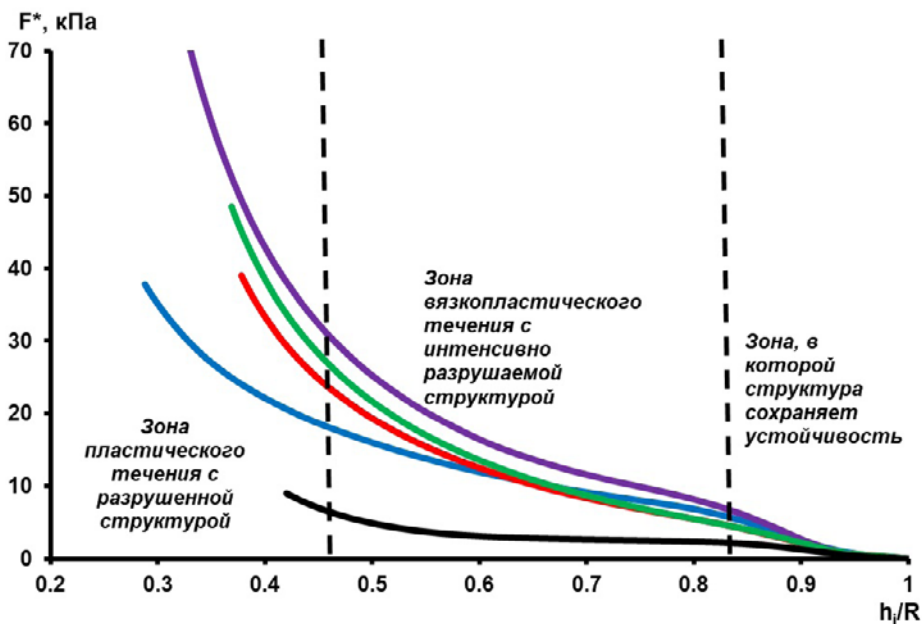


Рис. 1. Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_t/R . Обозначено: — Ц–В–СП; — Ц–В–СП–П–ВЛ; — Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ

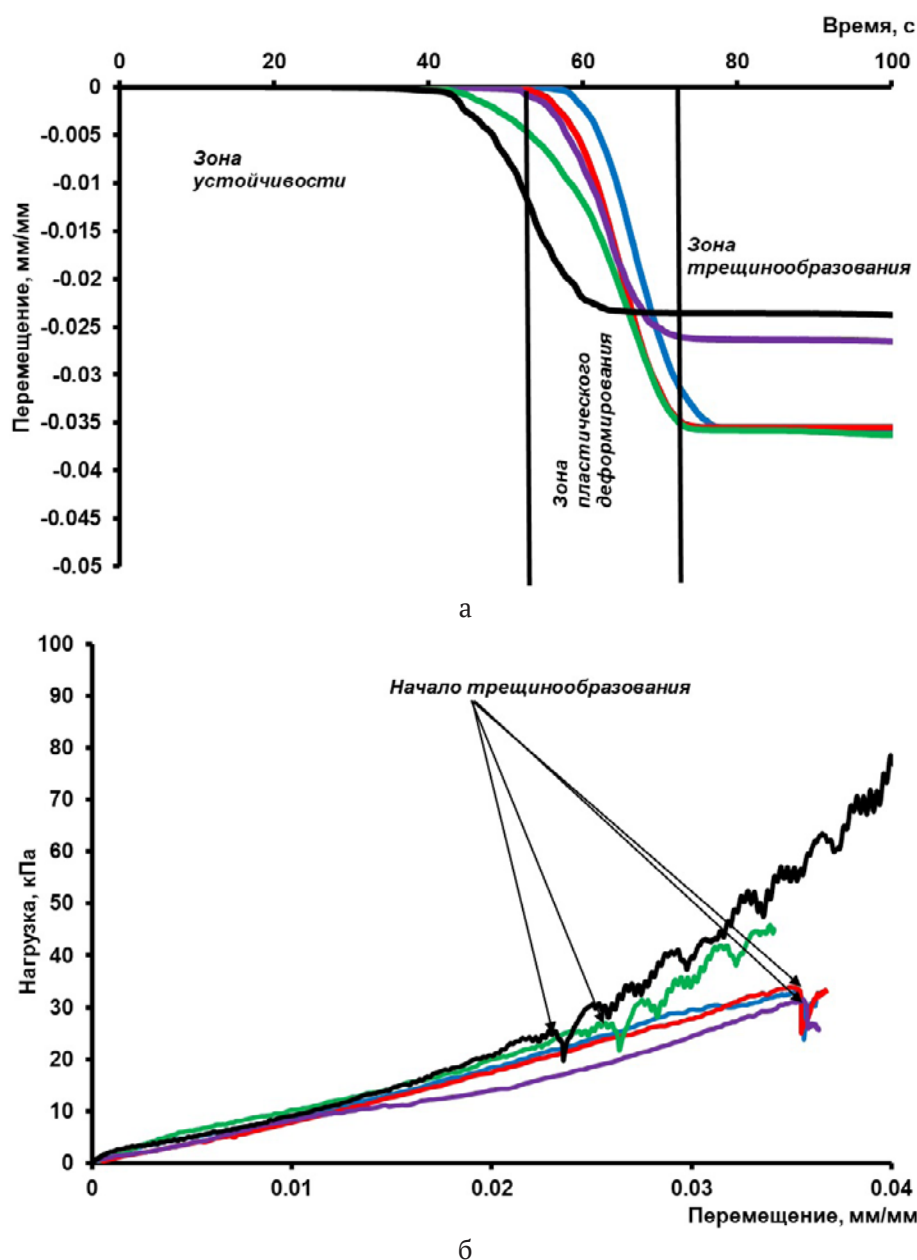


Рис. 2. Кривые зависимости а) перемещения (Δ) от времени (t); б) нагрузки (σ) от перемещения (Δ). Обозначено: — Ц–В–СП; — Ц–В–СП–П–ВЛ; — Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ

Анализ полученных результатов (рис. 2, табл. 2) позволил установить, что все системы на кварцевом песке с модифицирующими добавками и включениями волокон характеризуются рациональными значениями критериев пластичности и формоустойчивости, позволяющими осуществить процесс строительной 3D-печати без дефектов и деформирования слоев. Наилучшими показателями формоустойчивости обладает система Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ, для неё обеспечиваются самые высокие значения $\sigma_0 = 5.44$ кПа, минимальные $\Delta_{пл} = 0.03$ мм/мм.

Таким образом, процессы структурообразования, схватывания и твердения были исследованы для смесей, составы которых оптимизированы по критериям пластичности и формоустойчивости (табл. 2) и приняты в качестве базовых для применения в строительной 3D-печати.

3.2. Фазовый состав и микроструктура исследованных систем

Рентгенофазовый анализ (рис. 3, табл. 3) эталонной системы (Ц – В – СП) при продолжительности твердения 28 суток показывает, что

Таблица 2. Реологические характеристики модифицированных цементных систем

Система	Время начала схватывания, τ, мин	Предел пластичности $K_1(I)$, кПа	Структурная прочность σ_0 , кПа	Пластическая прочность $\sigma_{пл}$, кПа	Относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц-В-СП	270	1.06	1.10	45.01	0.02
Ц-В-СП-П-ВЛ	135	5.03	5.03	31.64	0.044
Ц-В-СП-П-МКЛ-ВЛ	90	2.47	2.47	36.74	0.035
Ц-В-СП-П-КМ-ТКПФ-ВЛ	135	3.50	3.50	33.15	0.035
Ц-В-СП-П-КНД-ВЛ	120	3.66	5.44	26.75	0.030

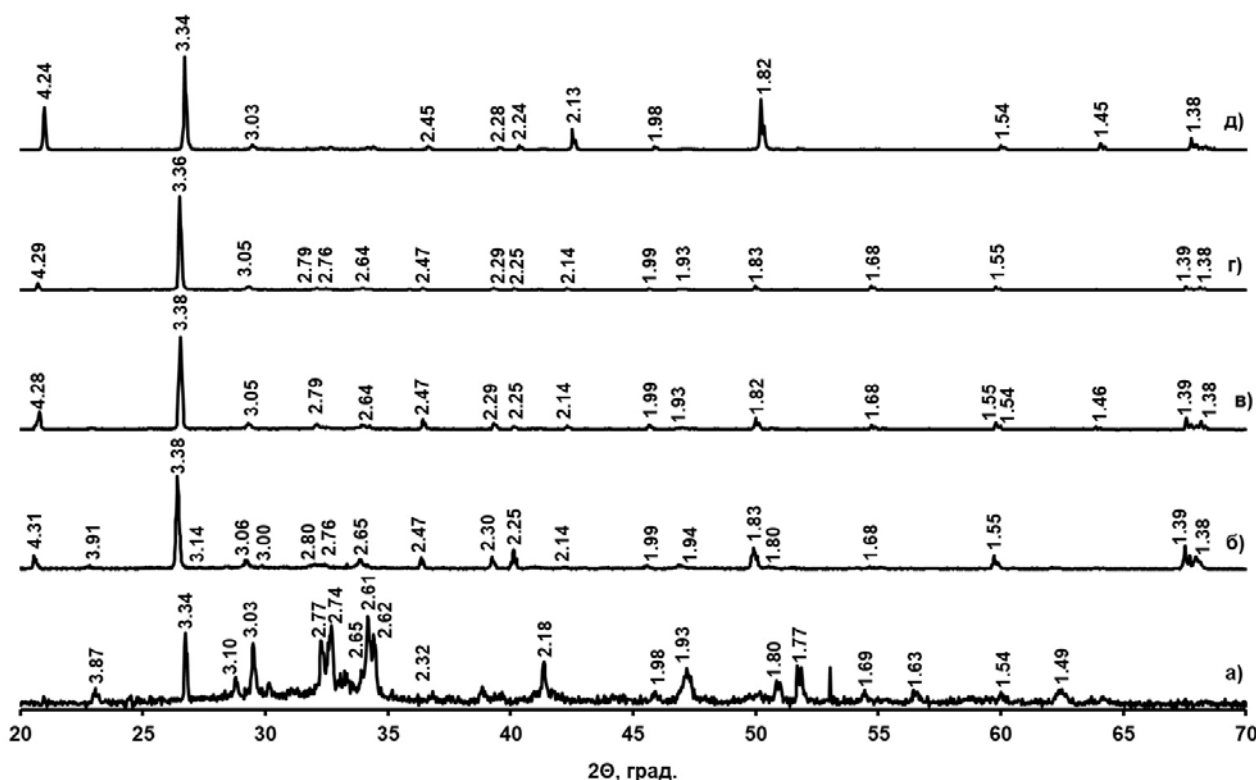


Рис. 3. Рентгенограммы исследуемых цементных композитов. Обозначено: а) Ц – В – СП; б) Ц – В – СП – П – ВЛ; в) Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ; г) Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ; д) Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ

гидратные соединения данной системы представлены преимущественно высокоосновными гидросиликатами кальция ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$), тоберморитом ($xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$), также присутствуют в меньшей степени фазы сульфоалюмината кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 26H_2O$) и исходные негидратировавшие фазы алита $3CaO \cdot SiO_2$, белита $2CaO \cdot SiO_2$.

Анализ данных рентгенодифрактометрических исследований фазового состава композитов для 3D-печати, твердевших 28 суток (рис. 3, табл. 3), показал, что преобладающей является фаза кварца, т. к. кварцевый песок используется

в данной системе в качестве заполнителя. Однако сам кварцевый песок, как и волокно, практически не влияет на образующийся химический состав новообразований цементного композита. Это хорошо иллюстрирует система Ц – В – СП – П – ВЛ, в которой аналогично эталонной системе 1 без заполнителя доминирующими фазами в составе новообразований являются высокоосновные гидросиликаты кальция ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$) и тоберморит $(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$.

Каждая из добавок, напротив, привносит образование дополнительных фаз в систему. Например, в системе с добавкой метакаолина

Таблица 3. Фазовый состав и степень гидратации исследуемых цементных систем (продолжительность твердения 28 суток)

Система	В/Ц	C ₂ , %	Фазовый состав
Ц – В – СП	0.33	73	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
Ц – В – СП – П – ВЛ	0.28	95	SiO_2 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ	0.29	93	SiO_2 $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ	0.28	98	SiO_2 $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ	0.26	98	SiO_2 $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ фиксируются алюминатные фазы (рис. 3в), для которых характерна призматическая и игольчато-волокнистая морфология (рис. 4в). Наличие этих фаз может способствовать повышению формоустойчивости и прочности данной системы твердения.

Для системы Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ с добавками камеди и пирофосфата калия фиксируется, как и в эталонной системе, наличие слабозакристаллизованных высокоосновных гидросиликатов кальция и тоберморита, образующего выраженные сростки кристаллитов (рис. 3г, 4г). А также небольшое количество гидрофосфата кальция ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), что связано с частичными взаимодействиями добавки с продуктами гидратации.

В системе Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ с комплексными нанодобавками на основе SiO_2 преобладают хорошо закристаллизованные тоберморитовая фаза и низкоосновные гидросиликаты кальция ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) (рис. 3д, 4д), а также небольшое количество этtringита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), что способствует повышению формоустойчивости и прочности данной системы твердения.

Для всех систем характерна высокая степень гидратации 95 – 98 % (табл. 3), причем максимальная степень гидратации 98 % характерна для систем с комплексной модифицирующей добавкой КМ + ТКПФ и добавкой КНД.

Таким образом, можно отметить, что кварцевый песок не оказывает влияния на фазовый состав новообразований твердеющей системы, а модифицирующие добавки непосредственным образом влияют на структурообразование исследованных цементных систем твердения, принимая участие в гетерогенных процессах фазообразования. При этом существенно повышается степень гидратации цемента. Наибольшее влияние на кинетику гидратации и состав новообразований оказывают добавки метакаолина и комплексная наноразмерная добавка на основе SiO_2 , они повышают образование низкоосновных гидросиликатов кальция, что связано с их родственным кристаллохимическим строением новообразованиям цементного камня. Полипропиленовое волокно практически инертно к процессу гидратации и твердения.

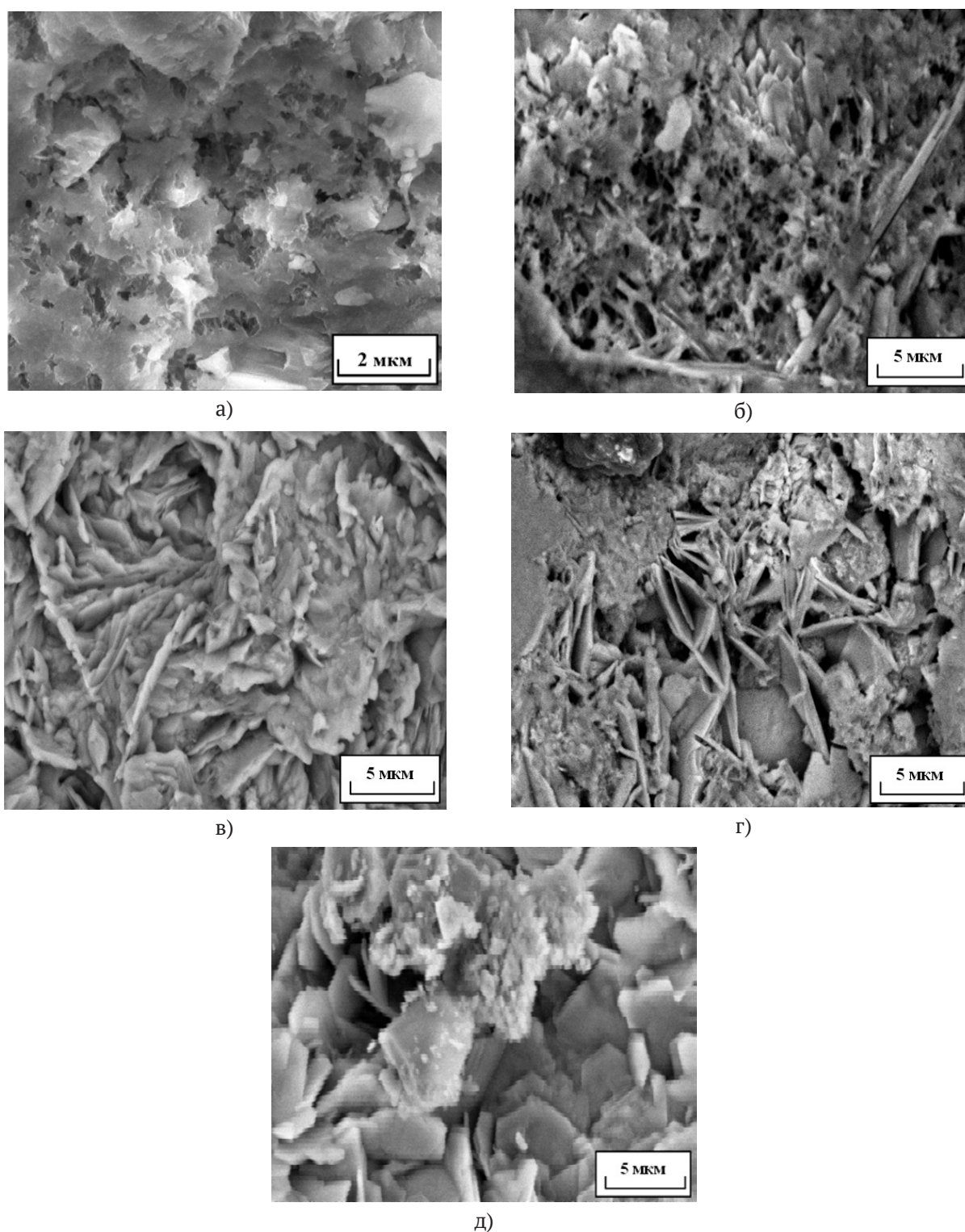


Рис. 4. Микрофотографии исследуемых цементных систем твердения. Обозначено: а) Ц-В-СП; б) Ц-В-СП-П-ВЛ; в) Ц-В-СП-П-МКЛ-ВЛ; г) Ц-В-СП-П-КМ-ТКПФ-ВЛ; д) Ц-В-СП-П-КНД-ВЛ

3.3. Исследование кинетики схватывания и твердения цементных композитов

Для всех исследованных систем в табл. 4 представлены комплексные экспериментальные данные о времени начала схватывания τ , значениях пластической прочности $P_{пл}$ в момент начала схватывания, зафиксированного стандартным способом, значения предела прочности при сжатии в нормативные сроки твердения. По данным стандартного метода определения сроков схватывания начало процесса и величина достигаемого к моменту схватывания значения $P_{пл}$ для смесей существенно отличается. Время начала схватывания находится в диапазоне 45–165 минут, значения пластической прочности $P_{пл} = 28 - 357$ кПа.

При этом наименьшее значение пластической прочности (28.35 кПа) и наибольшее время схватывания (165 минут) характерно для системы без добавок (Ц – В – СП – П – ВЛ). Кварцевый песок является химически инертным материалом к минералам цементного клинкера и при нормальных условиях твердения не оказывает заметного влияния на вязко-пластические свойства систем. Таким образом, в исследуемых системах с песком значительное влияние на пластическую прочность оказывают используемые модифицирующие добавки.

Введение метакаолина обеспечивает значительный прирост пластической прочности и небольшое сокращение сроков схватывания. Так, время начала схватывания в данной системе составляет 107 минут при соответствующем значении $P_{пл} = 357$ кПа (см. табл. 4).

Такой эффект вероятно обусловлен тем, что частицы метакаолина, обладая кристаллохимическим строением, родственными к минералам цементного клинкера, способны располагаться между цементными зёрнами определенным образом. При этом происходит уплотнение пространственной упаковки частиц твердой фазы, способствующее дополнительному уплотнению

структуры всей системы за счет снижения объема пор и пустот.

В цементных смесях, модифицированных добавкой камеди и пирофосфата калия, начало процесса схватывания составляет 136 минут при соответствующем значении $P_{пл} = 179.19$ кПа (табл. 4). Это может быть связано с тем, что камедь проявляет модифицирующие свойства по отношению к дисперсионной среде. Во-первых, она изменяет плотность дисперсионной среды, а, во-вторых, способна к структурированию жидкой фазы, что снижает химическую активность молекул воды, необходимых для гидратации минералов цементного клинкера. Результатом данных процессов является увеличение структурной прочности системы и замедление сроков схватывания цементного теста.

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 практически не отличается от начала схватывания эталонных систем без модификаторов. При этом значения пластической прочности превышают в 3–6 раз эти же значения, соответствующие эталонным системам.

Для смесей для 3D-печати с КНД время начала процесса схватывания минимальное и составляет 45 минут, значение $P_{пл} = 293.96$ кПа. Эффект существенного сокращения сроков схватывания, вероятно, обусловлен тем, что наноразмерные частицы SiO_2 , входящие в состав КНД, благодаря высоким значениям поверхностной энергии и кристаллохимическому строению, родственному к минералам цементного клинкера, способны ускорять гетерогенные процессы формирования гидратных новообразований, в результате чего происходит ускорение процессов гидратации, схватывания и набора прочности цементной смеси. В тоже время суперпластификатор,

Таблица 4. Экспериментальные данные о характеристиках процессов схватывания и твердения цементных смесей для 3D-печати

№	Состав системы	В/Ц	Схватывание		Предел прочности при сжатии, МПа				
			$P_{пл}$, кПа	τ , мин	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
1	Ц–В–СП	0.33	25.92	105	19.41	29.28	35.19	48.17	57.39
2	Ц–В–СП–П–ВЛ	0.28	28.33	165	20.74	40.90	51.70	58.41	61.01
3	Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ	0.29	356.60	107	25.03	43.12	55.30	60.65	62.70
4	Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ	0.28	179.19	136	7.33	39.95	49.92	49.73	58.30
5	Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ	0.26	293.96	45	26.52	45.07	57.36	61.07	65.80

входящий в состав КНД, в ходе адсорбционных процессов, происходящих на поверхности образующихся гидратных фаз цементной системы, снижает их межфазную энергию, что приводит к диспергированию частиц. При этом происходит высвобождение некоторого количества иммобилизованной воды, что обеспечивает повышение пластичности смеси и, соответственно, некоторое снижение пластической прочности.

Таким образом, модифицирующие добавки имеют приоритетное влияние на возможность изменения сроков схватывания и пластической прочности смесей для 3D-печати. При изменении вида добавки величина пластической прочности может отличаться в 7–12 раз, начало схватывания в 1.5–3 раза.

Анализ результатов исследования прочностных характеристик цементных композитов позволил установить, что в модифицированных цементных системах набор прочности происходит более интенсивно, а достигаемые при этом значения $R_{ск}$ выше, чем в эталонной системе (табл. 4).

При этом можно отметить следующие особенности процесса твердения.

Наиболее высокими значениями предела прочности при сжатии, как на начальном этапе твердения, так и в проектном возрасте, обладают цементные композиты с добавками КНД ($R_{ск} = 27$ МПа в 1 сутки, $R_{ск} = 66$ МПа в 28 суток) и метакаолина ($R_{ск} = 25$ МПа в 1 сутки, $R_{ск} = 63$ МПа в 28 суток). Существенное повышение прочности данных систем закономерно связано с близким кристаллохимическим сродством используемых добавок к минералам новообразований цементного клинкера и физико-химической активностью.

Цементные композиты, модифицированные добавками пирофосфата калия и камеди, характеризуются невысокими прочностными показателями, как на ранних сроках твердения, так и в проектном возрасте. Так, в системе Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ в первые сутки от начала твердения значение $R_{ск}$ составляет 7 МПа, что в три раза ниже, чем в эталонной системе, через 28 суток твердения $R_{ск} = 58$ МПа.

Анализируя влияние модифицирующих добавок на процесс структурообразования и свойства смесей и композитов для 3D-печати, можно сформулировать вероятные механизмы их действия:

1) частицы метакаолина в силу родственной кристаллохимической структуры к минера-

лам цементного клинкера могут проявлять себя как зародыши в процессе структурообразования цементного камня. Вместе с этим размещаясь между цементными зернами, они создают более плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что приводит к изменению пористости цементной системы и дополнительному уплотнению ее структуры. С одной стороны, это повышает пластическую прочность цементной системы в вязко-пластичном состоянии, а с другой – повышает прочностные характеристики цементного камня в процессе твердения;

2) пирофосфат калия в силу своей химической природы способен изменять ионный состав и вязкость дисперсионной среды, тем самым вызывая ускорение процессов гидратации цементного клинкера, а также повышение плотности и устойчивости цементной системы;

3) частицы камеди являются химически инертными по отношению к минералам цементного клинкера, поэтому их модифицирующее действие главным образом связано с влиянием на свойства дисперсионной среды. При введении камеди в цементную систему происходит повышение вязкости и плотности жидкой фазы, а также ее структурирование, что вызывает увеличение структурной прочности цементной системы, а также замедление процессов ее схватывания и набора прочности;

4) комплексная наноразмерная добавка на основе наночастиц SiO_2 ускоряет гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений, такая возможность определяется их родственной кристаллохимической природой и повышенными значениями поверхностной энергии. При этом происходит значительное ускорение процессов гидратации, схватывания и набора прочности цементной смеси.

4. Заключение

Установлено, что введение модифицирующих добавок различной природы в цементные композиционные смеси для строительной 3D-печати оказывает существенное влияние на их реологическое поведение, а также процессы гидратации, структурообразования и набора прочности готового композита. Показано, что цементные композиционные системы, модифицированные КНД и метакаолином, являются оптимальными по критериям пластичности, формоустойчивости, ускорения процессов гидратации, схватывания и набора прочности. Причем максимальные значения предела проч-

ности при сжатии для указанных систем фиксируются через 28 суток твердения. Структура цементных композитов с добавками КНД и метакаолина представлена преимущественно низкоосновными гидросиликатами кальция. Кроме того, добавка метакаолина способствует формированию некоторого количества этtringита.

Таким образом, в ходе проведенной работы разработаны оптимальные составы цементных композиционных материалов. Рационально подобранный компонентный состав позволяет создавать композиты с заданным комплексом свойств (ускоренное время схватывания, необходимые показатели пластичности и формоустойчивости, физико-механические и физико-климатические показатели). Наличие полученных патентов [23–25] подтверждает, что предложенные составы цементных композитов обладают высокой практической значимостью в технологии строительной 3D-печати.

Заявленный вклад авторов

Славчева Г. С. Артамонова О. В., – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание и редактирование текста, итоговые выводы. Бабенко Д. С., Шведова М. А. – проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Ватин Н. И., Чумадова Л. И., Гончаров И. С., ... Финашенков Е. А. 3D-печать в строительстве. *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2017;1(52): 27–46. <https://doi.org/10.18720/CUBS.52.3>
2. Пустовгар А. П., Адамцевич А. О., Волков А. А. Технология и организация аддитивного строительства. *Промышленное и гражданское строительство*. 2018;9: 12–20. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36296905>
3. Пухаренко Ю. В., Хренов Г. М. Расчет состава при проектировании бетонных смесей для непрерывного безопалубочного формования. *Жилищное строительство*. 2022;4: 40–45. <https://doi.org/10.31659/0044-4472-2022-4-40-45>
4. Безногова О. Ю., Потапова Е. Н. Материалы для аддитивного строительного производства. *Успехи в химии и химической технологии*. 2022;3(252):

16–18. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48730949>

5. Tramontin Souza M., Maia Ferreira I., Guzi de Moraes E., ... Novaes de Oliveira A. P. Role of chemical admixtures on 3D printed Portland cement: Assessing rheology and buildability. *Construction and Building Materials*. 2022;314: 125666. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125666>

6. Kalpana M., Vaidevi C., Vijayan D. S., Benin S. R. Benefits of metakaolin over microsilica in developing high performance concrete. *Materials Today: Proceedings*. 2020;33(1): 977–983. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.566>

7. Бондарев Б. А., Корнеева А. О., Роговский А. Н., Мещеряков А. А. Разработка составов строительных смесей для аддитивных технологий. *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2021;11(755): 55–63. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2021-755-11-55-63>

8. Демьяненко О. В., Копаница Н. О., Сорокина Е. А. Влияние добавки термомодифицированного торфа на технологические свойства строительных смесей для 3D-печати. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018;20(4): 122–134. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2018-20-4-122-134>

9. Загороднюк Л. Х., Елистраткин М. Ю., Подгорный Д. С., Ал Мамури Саад Кхалил Шадид. Композиционные вяжущие для 3D аддитивных технологий. *Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета*. 2021;4(80): 428–439. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-4-428-439>

10. Dey D., Srinivas D., Panda B., Suraneni P., Sitharam T. G. Use of industrial waste materials for 3D printing of sustainable concrete: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2022;340: 130749. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130749>

11. Chen M., Li L., Zheng Y., Zhao P., Lu, L., Cheng X. Rheological and mechanical properties of admixtures modified 3D printing sulphoaluminate cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2018;189: 601–611. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.037>

12. Liu J., Yu C., Shu X., Ran Q., Yang Y. Recent advance of chemical admixtures in concrete. *Cement and Concrete Research*. 2019;124: 105834. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105834>

13. Kristombu Baduge S., Navaratnam S., Abu-Zidan Y., ... Aye, L. Improving performance of additive manufactured (3D printed) concrete: A review on material mix design, processing, interlayer bonding, and reinforcing methods. *Structures*. 2021;29: 1597–1609. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2020.12.061>

14. Shaikh F. U. A., Luhar S., Arel H. S., Luhar I. Performance evaluation of Ultrahigh performance fibre

reinforced concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2020;232: 117152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117152>

15. Zeyad A. M. Effect of fibers types on fresh properties and flexural toughness of self-compacting concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(3): 4147–4158. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.042>

16. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Влияние модификаторов вязкости на структурообразование цементных систем для строительной 3D-печати. *Неорганические материалы*. 2021;57(1): 98–105. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010140>

17. Russel N., Lanos C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology*. 2003;13(3): 3–5. <https://doi.org/10.1515/arh-2003-0009>

18. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*. 2016;49(4): 1213–1220. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0>

19. Славчева Г. С., Бабенко Д. С., Шведова М. А. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати. *Строительные материалы*. 2018;12: 34–40. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40>

20. Lootens D., Joussett O., Matin L., Roussel N., Flatt R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test. *Cement and Concrete Research*. 2009;39: 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.012>

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

22. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011;41: 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

23. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строитель-

ной 3D-печати. Патент РФ № 2729086; опубл. 04.08.2020; бюл. № 22.

24. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати. Патент РФ № 2729220; опубл. 05.08.2020; бюл. № 22.

25. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Шведова М. А., Бритвина Е. А., Бабенко Д. С. Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати. Патент РФ № 2767643; опубл. 18.03.2022; бюл. № 8.

Информация об авторах

Славчева Галина Станиславовна, д. т. н., доцент, профессор кафедры строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>
gslavcheva@yandex.ru

Артамонова Ольга Владимировна, д. т. н., доцент, профессор кафедры химии и химической технологии, Воронежский государственный технический университет Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>
ol_artam@rambler.ru

Бабенко Дмитрий Сергеевич, соискатель ученой степени кандидата наук, инженер Высшей школы строительного материаловедения, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

babenko.dmitrii@bk.ru

Шведова Мария Александровна, ассистент кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>
marishwedowa@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022; одобрена после рецензирования 28.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.