

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

На правах рукописи



БАБЕНКО ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЕВ И МЕТОДОВ ОЦЕНКИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Славчева Галина Станиславовна,
доктор технических наук, доцент

Воронеж – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	14
1.1.1 Анализ требований к технологическим характеристикам смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати) и методам их контроля.....	14
1.1.2 Технические методы оценки технологических характеристик смесей.....	16
1.2 Анализ моделей реологического поведения вязко-пластичных дисперсных систем и методов их оценки.....	32
1.2.1 Модели и методы классической реологии и реометрии.....	32
1.2.2 Модели и методы реологии и реометрии, адаптированные к технологии строительной 3D-печати.....	40
1.3 Разработка концепции исследований.....	48
1.4 Цели, задачи и блок схема исследования.....	50
Выводы по главе 1.....	52
2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	54
2.1 Характеристика материалов.....	54
2.2 Этапы эксперимента и факторное пространство исследований.....	59
2.3 Методы испытаний.....	65
2.3.1 Методы оценки реологического поведения смесей.....	65
2.3.2 Методика оценки технологических свойств смесей оперативно-техническими тестами.....	68
2.3.3 Методы изготовления и контроля качества модельных и полноразмерных 3D-печатных конструкций.....	71
Выводы по главе 2.....	74
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	75
3.1 Обоснование и апробация методов оценки реологического поведения смесей, адаптированных к технологии строительной 3D-печати.....	75

3.1.1 Исследование и критериальная оценка пластичности смесей методами сдавливающей реомертии.....	75
3.1.2 Разработка метода оценки формоустойчивости при сдавливании.....	80
3.1.3 Верификация критериев пластичности и формоустойчивости методами сдвиговой реометрии.....	83
3.2 Обоснование оперативно-технических методов оценки технологических характеристик смесей для строительной 3D-печати.....	90
3.2.1 Комплексная оценка текучести, пластичности и формоустойчивости смесей оперативными методами.....	90
3.2.2 Верификация оперативно-технических методов оценки технологических характеристик смесей методами сдавливающей реометрии.....	106
Выводы по главе 3.....	127
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ НА КАЧЕСТВО 3D-ПЕЧАТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ.....	130
4.1 Влияние технологических характеристик смесей на качество модельных и полноразмерных 3D-печатных конструкций.....	130
4.2 Влияние технологических характеристик смесей на прочность образцов 3D-печатных композитов.....	142
4.3 Требования к значениям технологических свойств смесей для 3D-печати и методам их контроля.....	150
Выводы по главе 4.....	154
5. ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ.....	156
5.1 Требования к номенклатуре и рациональному диапазону значений технологических свойств смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати).....	157
5.2 Методика технологических характеристик смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати).....	159

5.3 Апробация методик контроля технологических характеристик смесей в производственных условиях.....	161
5.4 Предложения к процессу контроля технологических характеристик смесей для 3D-печати и оценка их эффективности.....	167
Выводы по главе 5.....	171
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	172
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	176
Приложение А. Расчет нагрузок от собственного веса печатных слоев.....	191
Приложение Б. Патенты на изобретения.....	193
Приложение В. Протоколы испытаний	199
Приложение Г. Акты внедрения.....	207
Приложение Д. Предложения к разработке ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Классификация и общие технические требования».....	210
Приложение Е. Предложения к разработке ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Методы испытаний».....	214
Приложение Ж. Свидетельство на ноу-хау.....	221

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы определяется тем, что развитие аддитивных технологий в строительстве полностью соответствует реализации приоритета 20а «переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта» Стратегии научно-технологического развития РФ, так как является цифровой, роботизированной, интеллектуальной производственной технологией. Одновременно согласно постановлению правительства РФ от 14.07.2021 г. об утверждении «Стратегии развития аддитивных технологий в РФ на период до 2030 г.» строительная 3D-печать как «автоматизированное возведение жилых домов, зданий и других объектов, а также изделий строительного назначения» включена в перечень ключевых мероприятий для развития Стратегии.

В настоящее время созданы материалы для печати, аппаратурное оформление данного способа доведено до промышленного выпуска комплектов оборудования рядом российских и зарубежных фирм. Однако, в действующей нормативной базе РФ отсутствуют нормативные документы, регламентирующие весь жизненный цикл строительной 3D-печати. Нормативы для аддитивного строительного производства имеют следующие недостатки, ограничивающие их применимость:

- не представлены конкретные численные значения и параметрические ряды показателей качества сухих смесей, растворных (бетонных) смесей, а также затвердевшего бетона (строительного раствора) для аддитивных технологий;
- требования к технологическим характеристикам смесей являются неполными, так как регламентируют контроль подвижности, стойкость к оплыванию, прокачиваемости, срокам начала и окончания схватывания, водоудерживающей способности. Нет требований к экструдированности и формоустойчивости, как принято в мировой практике.

Для решения сложившейся проблемы необходимо обосновать такие технологические требования к смесям и методам их оценки, которые обеспечат безопасную печать строительных объектов с минимумом дефектов. Это послужит основой для обновления существующей нормативной базы применительно к производству и приемке работ, выполняемых при производстве и контроле качества материалов для аддитивной строительной технологии (3D-печати).

Степень разработанности темы. Фундаментальные подходы к описанию пластического поведения и течения технических материалов изложены в классических трудах Ф. Эйриха, Г. Шрамма, П.А. Ребиндера, Круглицкого Н.Н., Михайлова Н.В., Урьева Н.Б. В трудах школы П.А. Ребиндера впервые получена полная реологическая кривая течения дисперсных систем, которая интерпретирована с позиций состояния структуры дисперсной системы. Данный структурный подход позволил решить задачи управления реологическими свойствами различных цементных систем, решить технические задачи технологии бетонов. Современные исследования в области аддитивных строительных технологий рассматриваются в работах Buswell R., Engmann J., Kim I.G., Lootens D., Lim S., Perrot A., Rehman A.U., Roussel N., Пухаренко Ю.В. и посвящены изучению и моделированию поведения вязко-пластичных смесей в технологических процессах 3D-печати. В результате разработаны научные методы сдавливающей реометрии, предложены критерии оценки перекачиваемости, экструдированности и формоустойчивости смесей. Однако использование критериев и методов сдавливающей реометрии в практике 3D-печати затруднено из-за их технической сложности, а технические методы не нормированы.

Объект исследования – цементные смеси для строительной 3D-печати, готовые к использованию и рассматриваемые как вязко-пластичные дисперсные системы «дисперсная фаза + дисперсионная среда».

Предмет исследований – реологическое поведение и свойства смесей для строительной 3D-печати и методы их оценки в условиях, моделирующих технологические процессы экструзии и безопасной послойной укладки.

Научная гипотеза. Оценка реологического поведения, состояния структуры и свойств цементных смесей как вязко-пластичных дисперсных систем методами, моделирующим их пластическое поведение в технологических процессах 3D-печати, позволит обосновать количественные критерии пластичности и формоустойчивости. На этом основании будут разработаны технические методы оценки технологических характеристик смесей для 3D печати, их адекватность будет доказана верификацией научными методами сдвиговой и сдвигающей реометрии.

Целью диссертационной работы является научное обоснование и разработка критериев и методов оценки технологических свойств смесей для 3D-печати на основе исследования их реологического поведения и свойств.

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие задачи исследований.

1. Проанализировать методы оценки реологических и технологических свойств смеси для 3D печати.
2. Разработать концепции оценки технологических свойств смесей для 3D-печати с учетом особенностей процесса.
3. Разработать методики и факторного пространства исследования.
4. Исследовать реологическое поведение и свойства смесей для 3D печати и разработать критерии их оценки.
5. Обосновать требования к техническим методам оценки технологических характеристик на основе их верификации реологическими критериями и оценки качества 3D-печатных конструкций.
6. Разработать предложения по техническим методам определения текучести, пластичности, формоустойчивости и требования к диапазону их значений.

Связь работы с научными программами. Выполнение диссертационных исследований поддержано следующими научными программами и грантами.

1. Государственное задание по проекту 7.10781.2018/11.12 «Разработка концепции и технологической платформы создания строительных композитов для 3D-печати» (2018 – 2019 г.г.).

2. Программа «СТАРТ-1» по проекту «3D-печать многофункциональных малых архитектурных форм», договор №3467ГС1/57495 с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (2020- 2021 г.г.).

3. Грант Российского научного фонда, проект 22-19-00280 «Разработка принципов создания армированных композитов для строительных 3D-аддитивных технологий на основе моделирования и экспериментального изучения механического поведения и свойств» (2022- 2024 г.г.).

4. НИОКР «Исследование и комплексная оценка технических свойств смесей и композитов для аддитивных строительных технологий (3D-печати)» (Договор № 32312234196 – 1/2023 с «ФАУ ФЦС»).

Научная новизна работы.

На основании изучения пластического поведения смесей методом сдавливающей реометрии с постоянной скоростью деформирования (метод N. Roussel'я) типизированы модели реологического поведения в условиях действия нормальных напряжений. С точки зрения устойчивости структуры выделены системы трех типов (непластичные, пластичные и текучие). Для обеспечения способности к экструзии уточнен диапазон значений критерия пластичности $K_i(I) = 1,0-2,0$ кПа, при достижении которого в вязко-пластичной дисперсной системе происходит переход от устойчивого состояния к началу разрушения коагуляционных контактов в структуре и вязкопластическому течению. Данный критерий предлагается в качестве оценки предела ползучести системы τ_k (по Шведову) в условиях действия нормальных напряжений.

Разработан и апробирован реометрический метод изучения реологического поведения и свойств вязко-пластичных систем при сдавливании с постоянной скоростью нагружения, основанный на моделировании их упруго-пластического поведения в условиях нарастания нагрузки при послойной укладке смеси в процессе 3D-печати. На основании данного метода предложено три критерия формоустойчивости смесей для 3D-печати, которые рассматриваются как оценочные характеристики пределов текучести в условиях действия нормальных напряжений:

- структурная прочность σ_0 (оценка статического предела текучести τ_{K1}), которая характеризует способность вязко-пластичной смеси воспринимать нагрузку без деформирования напечатанного слоя;

- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ (оценка бингамовского предела текучести τ_{K2}), которая характеризует способность вязко-пластичной смеси воспринимать нагрузку без нарушения сплошности слоя;

- относительная деформация слоя смеси до момента нарушения его сплошности $\Delta_{пл}$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработаны научно-обоснованные требования к оценке реологического поведения и свойств смесей для 3D-печати в условиях, моделирующих сдвливающие воздействия при экструзии и послойной укладке;

2. Разработаны критерии оценки экструдированности и формоустойчивости смесей и требования к диапазону их значений, обеспечивающих отсутствие дефектов на поверхности и устойчивость строительных объектов в процессе 3D- печати;

3. Обоснован новый технический метод контроля формоустойчивости смесей для 3D-печати, который основан на фиксации продольных и поперечных деформаций образца смеси $d_0 = 50$ мм и высотой $h_0 = 50$ мм при нагружении его массой 2 кг. В качестве критерия формоустойчивости предложен коэффициент деформирования образца смеси, рассчитываемый как отношение поперечных деформаций образца к продольным после нагружения;

4. Обоснованы показатели технологических характеристик смесей и требования к диапазону значений, верифицированные реологическими исследованиями:

- показатель текучести, определяемый по диаметру расплыва смесей;

- показатель пластичности, определяемый по сопротивлению пенетрации, при котором обеспечивается бездефектная укладка слоя при экструзии, требования к диапазону значений пластичности определяются типом принтера;

- показатель формоустойчивости, определяемый по коэффициенту деформирования слоя при пригрузении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления.

Предложена процедура и алгоритм контроля качества смесей в технологическом цикле 3D-печати предложенным комплексом методов.

Для аддитивного строительного производства (3D-печати) разработаны предложения по классификации, требования к маркам смесей в зависимости от значений показателей текучести, пластичности и формоустойчивости.

Методология и методы исследования основаны на структурном подходе к изучению реологического поведения цементных смесей для 3D-печати как вязко-пластичных дисперсных систем; на системном, комплексном применении методов сдвиговой и сдвливающей реометрии; на верификации предложенных технических методов оценки технологических характеристик смесей научными методами сдвиговой и сдвливающей реометрии; на статистическом анализе полученных данных. Прочностные характеристики 3D-печатных композитов определяли в соответствии со стандартными методами определения прочности бетонов по контрольным образцам.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований реологического поведения вязко-пластичных цементных смесей в условиях, моделирующих действие технологических нагрузок в процессе 3D-печати;
2. Критерии и диапазон значений реологических показателей пластичности и формоустойчивости;
3. Результаты экспериментальных исследований влияния технологических характеристик смесей на качество модельных и полноразмерных 3D-печатных конструкций;
4. Требования к технологическим значениям текучести, пластичности и формоустойчивости смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати);
5. Требования к методам и процедуре контроля технологических характеристик смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати).

Степень достоверности полученных результатов. Испытания реологических и физико-механических свойств, а также оценка качества напечатанных

конструкций проводились на современном аттестованном оборудовании в Центре коллективного пользования (ЦКП) имени профессора Ю. М. Борисова ВГТУ. Полученные данные не отрицают общепризнанные факты и исследования других ученых. Серия экспериментальных исследований успешно проверена на практике в производственных условиях.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: VII Международный симпозиум «APCSCE 2018» «Актуальные проблемы компьютерного моделирования конструкций и сооружений» (НГАСУ, Новосибирск, 2018); Всероссийская научно-техническая конференция «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (МГУ им. Н.П. Огарева, Саранск, 2019); VI Международная научно-практическая конференция «BIM-моделирование в задачах строительства и архитектуры» (СПбГАСУ), Санкт-Петербург, 2023); V Международная научно-техническая конференция «International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering (MPCPE-2024)» (ВлГУ, Владимир, 2024 г.); ежегодная научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2018-2024).

Внедрение результатов работы. Результаты научных исследований подтвердились при выполнении работ и контроле качества:

- 1) Осуществлен выпуск опытно-промышленной партии сухой смеси для 3D-печати предприятию ООО «3Д-СТРОЙДИЗАЙН»;
- 2) Выпущена опытная партия малых архитектурных форм на промышленной площадке ООО «АрконКонстракшн».

Требования к технологическим свойствам смесей и комплексу технических методов их контроля (в рамках Договора № 32312234196 – 1/2023 с «ФАУ ФЦС») предложены для разработки новых ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Классификация и общие технические требования»; ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Методы испытаний».

Результаты диссертационных исследований используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «ВГТУ» при подготовке магистров направления 08.04.01 «Строительство», профиля «Экспертиза качества и маркетинг строительных материалов».

Личный вклад автора. Автором самостоятельно сформулированы цель и задачи исследования, выполнен аналитический обзор литературных источников, произведено планирование и непосредственное выполнение экспериментальных исследований, а также проведены обработка, анализ и обобщение полученных результатов. Принято участие в апробации результатов работы.

Публикации. Основные результаты и положения диссертационных исследований представлены в 10 публикациях, из которых 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК РФ, 2 в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и SCOPUS, разработано 7 патентов и 1 свидетельство на (ноу-хау).

Структура и содержание исследования. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 221 страницах, содержит 60 рисунков и фотографии и 45 таблицы. Список литературы включает 119 наименования, приложений 7.

Область исследования диссертационной работы соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК: 2.1.5. Строительные материалы и изделия и согласно паспорту специальности относится к пунктам:

17. Развитие системы контроля и оценки качества строительных материалов и изделий;

8. Разработка, исследование и совершенствование методов создания строительных материалов посредством автоматизированных и роботизированных, нано-, био-, аддитивных, цифровых и «зеленых» технологий.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций ВГТУ Славчевой Галине Станиславовне, а также к.т.н. преподавателю кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ Шведовой Марии

Александровне, к.т.н. кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова ВГТУ Левченко Артему Владимировичу за оказанное содействие при выполнении работы, а также сотрудникам Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ за помощь при проведении экспериментальных исследований.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И РАЗРАБОТКА КОНЦЕПЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящее время 3D-печать в строительстве представляет собой новаторское и стремительно развивающееся направление, которое, в отличие от традиционных методов, имеет ряд значительных преимуществ. Согласно ГОСТ Р 57558-2017 Аддитивное производство (АП) или (аддитивный технологический процесс) (additive manufacturing): процесс изготовления деталей, который основан на создании физического объекта по электронной геометрической модели путем добавления материала, как правило, слой за слоем, в отличие от вычитающего (субтрактивного) производства (механической обработки) и традиционного формообразующего производства (литья, штамповки) [1]. Внедрение этой технологии в сферу строительства способствует снижению материальных затрат на производство на 50–80%, уменьшению объемов строительных отходов на 30–60%, а также сокращению времени выполнения работ на 50–70% [2].

Использование 3D-печати в строительстве сопряжено с определенными трудностями, одной из которых является отсутствие критериев и методов оценки технологических характеристик смесей. В процессе 3D-печати важно, чтобы смеси обладали адекватными показателями технологичности, такими как перекачиваемость, экструдирруемость и формоустойчивость, а также скоростью формирования структуры. Эти факторы критичны для обеспечения безупречного процесса печати. Кроме того, готовые изделия после печати должны соответствовать необходимым стандартам физико-климатической стойкости, чтобы гарантировать их надежное использование в различных условиях. [3, 4].

1.1.1 Анализ требований к технологическим характеристикам смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати) и методам их контроля

Технологические характеристики смесей для 3D-печати принципиально отличаются от технологических характеристик традиционных строительных смесей.

В традиционных строительных технологиях набор таких характеристик определяется необходимостью легкого и быстрого заполнения объема формы или опалубки. В технологии 3D-печати – необходимостью обеспечить формирование бездефектного экструдированного слоя и тела строительного объекта при безопалубочном формовании. Требования к технологическим характеристикам смесей в мировой практике сформировались на основании изучения и моделирования поведения вязкопластичных смесей в технологических процессах 3D-печати, включая приготовление, подачу к месту укладки (перекачку и экструзию), послойную безопалубочную укладку, твердение напечатанных изделий и конструкций [5-8]. Лидерами этого направления являются N. Roussel (Laboratoire Navier, Champs-sur-Marne, France), R.J.M. Wolfs, F.P. Bos (Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands), Perrot A., Lanos C. (Université de Bretagne Sud, Centre de Recherche de St Maudé). В результате был сформулирован перечень технологических характеристик смесей для 3D-печати, который определяют следующим образом [6, 9, 10, 11]:

1) перекачиваемость (pumpability) – характеризуется транспортабельностью смеси из насоса к экструзионному соплу, определяется динамической вязкостью смеси $\eta_m \sim 50$ Па·с, однако однозначной информации нет;

2) экструдированность (extrudability) – характеризуется способностью, выдавливать смесь через сопло без значительной деформации поперечного сечения и с приемлемой степенью расщепления/разрыва слоя, способностью создавать бездефектный слой, определяется пластичностью смеси (бингамовским пределом текучести τ_k), величина которого разными исследователями оценивается значениями, отличающимися на порядок, в диапазоне 20-250 кПа в зависимости от методов оценки, а также пластической вязкостью $\eta_m^* \sim 11-17$ кПа·с;

3) формоустойчивость (buildability) – характеризуется способностью экструдированного материала сохранять свою геометрию (форму и размер) при длительных и возрастающих нагрузках, обеспечивается при значении статического предела текучести $\tau_0 \sim 2$ кПа или предела ползучести $\tau_k \sim 10-100$ кПа, также отличающимися на порядок в зависимости от методов оценки.

1.1.2 Технические методы оценки технологических характеристик смесей

В данной главе рассматриваются вопросы, связанные с оценкой достоверности применяемых на практике эмпирических методов определения реологических показателей с фундаментальными реологическими параметрами. Важное научно-практическое значение имеет определение соответствия показателей реологических характеристик в физических единицах с их техническими показателями, определяемыми эмпирическими методами.

В данном подразделе главы рассматриваются существующие экспериментальные методы оценки реологических характеристик.

Изучение реологических свойств вязко-пластичных систем основано на использовании целого ряда экспериментальных методов. Экспериментальные методы систематизированы и представлены в таблице 1.1.

Для аддитивных технологий наиболее часто используются методы, измеряющие только один из реологических параметров. Связь между измеряемым параметром и другим фундаментальными реологическими параметрами не очевидна. В большинстве случаев, оставшийся неизмеренным реологический параметр не может быть рассчитан на основании измеренного параметра, то есть может быть скорее оценен, чем рассчитан.

Экспериментальные методы представленные в таблице 1.1 могут быть использованы для оценки следующих реологических характеристик смесей:

- текучести, определяющей их перекачиваемость (pumpability), методы для определения текучести смеси основаны на определении параметров, коррелирующих с вязкостью смеси, и соответственно, с определением характеристик, которые ее косвенно характеризуют;

- пластичности, определяющей их экструдированность (extrudability);

- формоустойчивости, определяющей способность сохранять форму слоя и воспринимать нагрузку вышележащих слоев, без существенных деформаций.

Таблица 1.1 - Экспериментальные методы определения реологических характеристик

№	Название метода	Связанный реологический критерий	Технический оцениваемый параметр	Нормативные документы	Используемое оборудование	Источник
1	Метод оползания	τ_0 - предел текучести	Осадка конуса, расплыв конуса	ASTM C143[14], ГОСТ 10181 2014[15]	Конус Абрамса	[12],[13]
2	Метод оползания при механических воздействиях (slump test)	η - вязкость	Диаметр расплыва	ASTM C1437 [16], DIN 1045 [17], EN 12350-2[23]	Конус Хегермана, встряхивающий столик, линейка	[18], [19], [20], [21], [22]
3	Метод проникающего внутрь прута – экспериментальные методы Келли Бола, Виката, Вигмора	τ_0 - предел текучести	Глубина проникновения, сила, приложенная для проникновения	ASTM C266 [24] ASTM C403 / C403M [25]	Игла Виката, Хилти, конический пластометр МГУ, пенетрометр.	[26], [27], [28], [29]
4	Метод с применением вискозиметра с вращающейся трубкой	η - вязкость	Скорость погружения или всплывания шарика	-	Вискозиметр с вращающейся трубкой	[12]
5	Метод Вебе и метод переформовки	η - пластическая вязкость, τ_0 - предел текучести	Время переформовки	ГОСТ 10181 2014 [15]	Прибор Вебе	[12]
6	ЛЦЛ-метод	η - вязкость	Скорость за которую смесь затечет в новую форму	-	Аппаратура ЛЦЛ	[12]
7	Метод Фритча	η - вязкость	Время виброуплотнения по вибрации или кривой осадки	-	Контейнер с вибратором	[12]

Продолжение таблицы 1.1

№	Название метода	Связанный реологический критерий	Технический оцениваемый параметр	Нормативы	Использование оборудования	Источник
8	Метод оценки конуса течения	η - вязкость	Время, необходимое для истечения смеси	-	Воронка с высотой 615 мм с выпускным отверстием длиной 150 мм, верхний диаметр 230 мм, диаметр отверстия 75 мм, наклон воронки 6:1	[12]
9	Метод, оценивающий способность наполнения	η - вязкость	Время истечения смеси, через трубу	-	Воронка	[12]
10	Метод Оримета	η - вязкость	Время вытекания смеси из емкост	-	Труба с внутреннем диаметром 120 мм	[12]
11	Метод определения вододерживающей способности (<i>water retention experiment</i>)	η - кажущаяся (эффективная) вязкость Па·с	Удержание влаги (water retention) %	DIN 18555-7 [30]	Пластиковое кольцо, колпачок, фильтровальная бумага	[31]
12	Испытание на сдвиг лопатки (Shear Vane Test)	τ_0 - предел текучести	Максимальное значение крутящего момента	-	Цилиндрический контейнер, лопастная установка для сдвига	[19], [32]
13	Сдавливающий тест оценки способности сохранять форму слоя (<i>shape retention</i>)	τ_0 - предел текучести	Изменение высоты и ширины свежего образца	-	Цилиндрическая форма (диаметр 60 мм, высота 60 мм), две круглые стальные пластины (диаметром 60 мм и весом 175 г)	[33]
14	Оценка начальной прочности (<i>green strength</i>)	τ_s - статический предел текучести	Величина нагрузки для деформации образца на 40%	-	Специальная установка, резервуар, стальные шарики, весы, линейка	[34]

Рассмотрим каждый из методов более подробно.

Метод оползания: усеченный металлический конус, открытый на обоих концах и расположенный в горизонтальной плоскости, наполняется бетоном и быстро поднимается. Измеряется оползание бетона. Это измерение широко используется благодаря его простоте. В этом методе напряжение возникает за счет действия веса бетона на единицу площади. Бетон будет оползать или двигаться только в том случае, если превышено предельное напряжение сдвига, и движение остановится, если напряжение (вес бетона на единицу площади) будет ниже, чем предельное напряжение сдвига. Следовательно, экспериментальный метод оползания связан с определением предельного напряжения сдвига [12].

Согласно ГОСТ 10181-2014 [15], оползание бетонной смеси оценивается показателем осадки конуса. Модификацией этого метода, используемого для бетонов с очень высокой осадкой конуса (выше, чем 305 мм), является измерение ширины расплыва осадки. Этот метод измерения для 3D-печатных смесей используется намного чаще.

Также часто данный метод используется и в других странах, например в США (ASTM C143) [16].

Метод оползания при механических воздействиях (slump test): вторичной модификацией метода с осадкой конуса является метод, применяемый в Германии (DIN 1045[17], международный стандарт ASTM C1437 [16] и российский ГОСТ 10181—2014 [15].

Сущность метода заключается в измерении растекаемости свежеприготовленной смеси (до 10 минут от начала затворения). Применяют стандартный конус, который плотно наполняют смесью в два слоя, каждый из которых хорошо уплотняют, излишки смеси срезают кельмой вровень с краями формы, после чего его устанавливают на встряхивающий столик[35]. Форму поднимают вертикально вверх, и стол приводят в движение n раз за заданное время (параметры встряхивания отличаются в разных исследованных методиках). Затем регистрируются противоположные диаметры (d_1 и d_2) расплыва смеси (рисунок 1.1) и производится определение расплыва смеси ($D_{распл}$, мм) с точностью до 10 мм по формуле:

$$D_{\text{распл}} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (1.1)$$

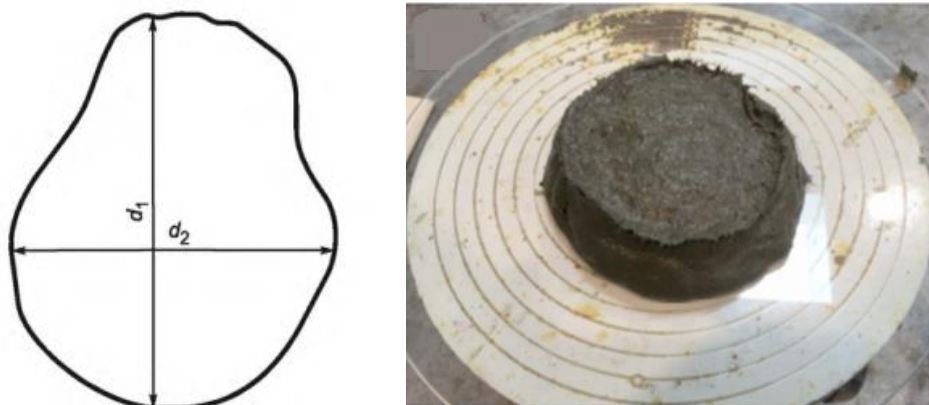


Рисунок 1.1 – Изображение измерения расплыва смеси и измерения результатов после встряхивающего теста

Вариация данного метода связана с вязкостью смеси, а не с пределом текучести, как в первом случае, так как механические воздействия подвергают смесь для 3D-печати большему давлению, чем предельное напряжение сдвига. Следовательно, данный эксперимент относится к течению бетона, когда превышено предельное напряжение сдвига. Отсутствие растекаемости или оползания смеси означает, что результаты измерений не могут быть использованы, так как предельное напряжение сдвига не достигнуто и бетонная смесь не течет.

Таким образом, модифицированный метод осадки конуса позволяет произвести оценку сразу двух параметров - предельного напряжения сдвига и вязкости [12].

Метод проникающего прута: методы Келли-Бола, Вика и Вигмора (Пенетрометрический тест): основой данного теста является то, что глубина проникновения какого-либо объекта зависит от предельного напряжения сдвига, если используется достаточно большая игла для пенетрации [36, 37]. Глубина проникновения, сила или масса, приложенная к проникающему объекту, позволяют измерить предельное напряжение сдвига смеси. Данный метод определяет, является ли

приложенное давление выше или ниже предельного напряжения сдвига бетона. Эти эксперименты также часто используются для определения сроков схватывания. Характеристики методов зависимости от видов воздействия представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики методов проникновения [29]

Инструмент	Тип измерения	Примечание	Нормативные документы
Игла Вика	Измерение глубины проникновения при падении	Несколько измерений в разных точках	ГОСТ 310.3-76 [38]; ASTM C807-21 [39]
Пенетрометр	Измерение силы, приложенной для проникновения на заданную глубину	Многokrратное измерение в разных точках (автоматическое измерение)	ASTM D3441-05 [40]
Прокторская игла	Измерение времени, необходимого для того, чтобы игла достигла глубины 25 мм.	Многokrратное измерение в разных точках (ручное измерение)	ASTM C403/C403M-23 [25]
Игла Хилти	Измерение глубины, достигаемой выстрелом из гвоздя.	Многokrратное измерение в разных точках (ручное измерение)	EN 14488-2 [41]

Стоит также отметить, что существует российский аналог - метод Красного, рекомендуемый по ГОСТ 10181-2014 [15] и метод Келли-Бола, описанный в ASTM C360 [42].

Вариацией метода проникающего прута, является пенетрометрический тест, как наиболее простой и эффективный. Применение пенетрометрического теста для цементных систем предназначенных для 3D-печати, было экспериментально апробировано и обосновано в работе [36]. Возможность задействования данного метода (при использовании простых стандартных инструментов пенетрометров с коническими и цилиндрическими инденторами, либо иглами Вика или Хилти) также доказано в работе [43]. В работе [36] авторами предложены формулы для расчета начального предела текучести τ_0 для разных типов пенетрометров, а также испытаний на приборах, оснащенных иглами Вика и Хилти. Установлено, что только использование пенетрометрического метода позволяет достаточно достоверно определить давление пенетрации при постоянной скорости вдавливания

индентора. При этом наилучшая корреляция между величинами предела текучести τ_0 выявлена и экспериментальной пластической прочностью выявлено при использовании пенетрометров с цилиндрическими инденторами. Давление пенетрации зависит от диаметра индентора, поэтому его выбор нуждается в обосновании для смесей с различной вязкостью и пластичностью.

В исследовании [44] также была оценена возможность применения пенетрометрического метода в качестве оперативного метода контроля технологических характеристик смесей для строительной 3D-печати. Произведенный авторами анализ и сопоставление видов напряжений, возникающих в смеси при экструзии и послойной печати (таблица 1.3), с технологической характеристикой данной смеси, оцениваемой при помощи пенетрометрии, позволил заключить, что «сопротивление пенетрации является критериальным показателем для процесса послойной укладки и характеризует способность вязкопластичной смеси сохранять форму в слое в момент печати без деформирования и трещинообразования» [44].

Таблица 1.3 – Сопоставление напряжений, возникающих в вязко-пластичной системе при экструзии и послойной печати [44]

Стадия 3D-печати	Напряжения, возникающие в смеси на разных стадиях печати	Показатель	Физический смысл показателя
Экструзия	Тангенциальные (сдвиг) и нормальные (сжатие) напряжения при сдавливании смеси в экструдере с заданной скоростью экструзии	Сопротивления пенетрации	Оценка способности смеси сопротивляться действию касательных напряжения в зоне боковой поверхности плунжера и нормальных напряжений под плунжером
Формирование слоя	Нормальные (сжатие) напряжения от собственного веса слоя	Сопротивление сдавливанию	Оценка способности смеси сопротивляться действию и нормальных напряжений от вышележащих слоев

Одновременно можно утверждать, что величина давления пенетрации является аналогом классического показателя величины пластической прочности, определяемой на коническом пластометре конструкции МГУ [45-47]. Отличие заключается только в форме вдавливаемого в поверхность смеси индентора.

Метод применения вискозиметра с вращающейся трубкой: вискозиметр с вращающейся трубкой состоит из трубки (60 мм диаметром и 800 мм длиной), который наполняется исследуемой смесью для печати (рисунок 1.2). Шар, первоначально зафиксированный с помощью магнита, погружается в испытываемую среду, и его скорость измеряется между двумя точками, расположенными на расстоянии 370 мм друг от друга (две индукционные катушки фиксируют прохождение шарика). Используются шарики диаметром 12,7 мм, 15,9 мм и 24,9 мм. При помощи уравнения Стокса по результатам измерений можно рассчитать вязкость среды. Этот метод может быть рекомендован для измерения вязкости в мелко- и микродисперсной среде, однако он не может быть рекомендован, для смесей, с крупным включениями, которые очень редко применяются для 3D-печати, так как диаметр шарика должен быть существенно больше, чем диаметр твёрдых частиц и агрегатов [12]. В противном случае смесь для 3D-печати не может рассматриваться как однородная среда, в которой шарик свободно падает. Следовательно, диаметр трубки должен быть довольно большим, обеспечивая условия, при которых крупные частички твердого тела не сцепляются и не тормозят падение шара.

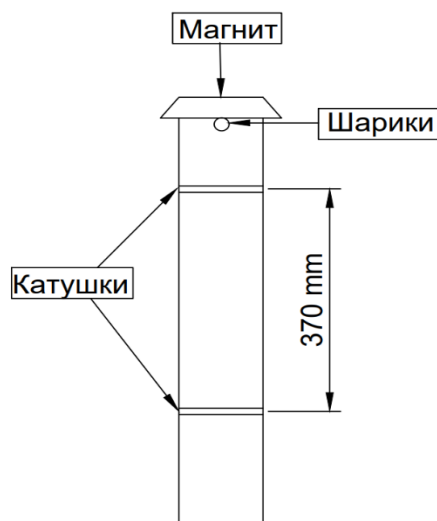


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение вискозиметра с вращающейся трубкой

Метод Вебе и метод переформовки: обе эти экспериментальные техники оценивают как бетонная смесь изменяет свою форму под воздействием вибрации. В обоих методах бетонная смесь помещается в открытый на концах усечённый конус (рисунок 1.3), после удаления которого на конус бетонной смеси устанавливается пригруз (диск), оказывающий дополнительное давление на смесь и позволяющий по оседанию измерительного стержня определить время окончания испытаний. Благодаря вибрации бетонная смесь начинает течь после превышения напряжения сдвига. Время, за которое бетонная смесь переформовывается в цилиндр и уплотняется с помощью вибрации, и является измеряемой величиной. Отличие метода переформовки от метода Вебе заключается в том, что при его реализации помимо уплотнения происходит затекание бетонной смеси в пространство между стенкой цилиндра и внутренним кольцом.

Эти экспериментальные методы связаны с измерением пластической вязкости, но связь не является прямой. Преимуществом метода переформовки является то, что он моделирует размещение бетонной смеси в условиях вибрации, то есть в реальных условиях использования бетона. Метод Вебе является основным при оценке реологических свойств бетонной смеси в российских стандартах (ГОСТ 10181-2014) [15].

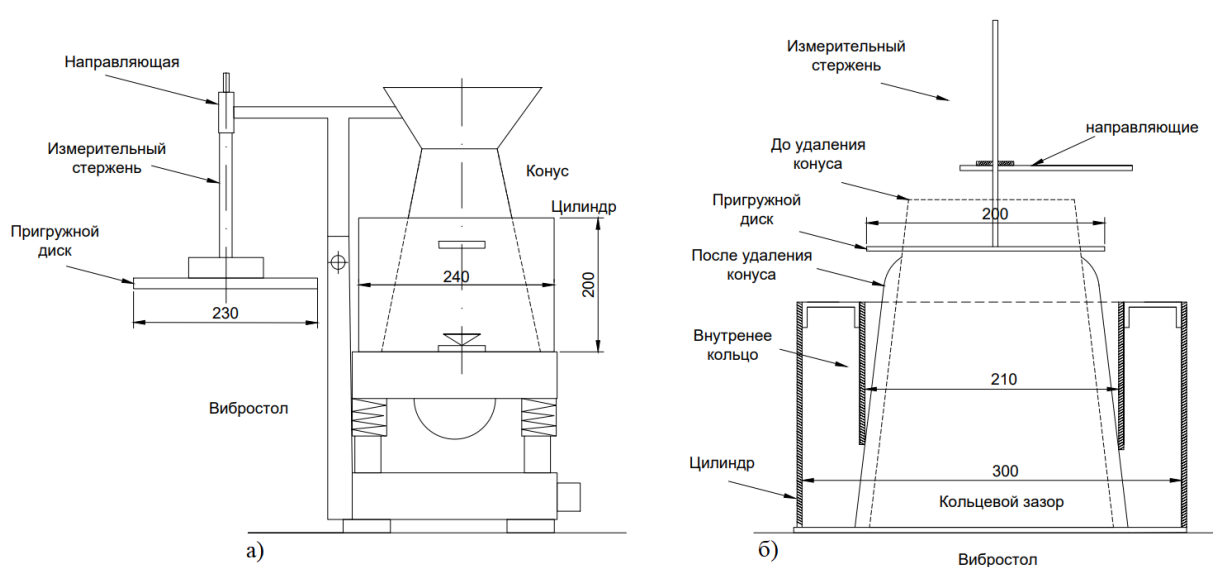


Рисунок 1.3 – Методы оценки реологических свойств смеси при вибрации:

а) метод Вебе б) Метод переформовки (силовая аппаратура) [12]

ЛЦЛ-метод. Сущность ЛЦЛ-метода состоит в следующем. Аппаратура ЛЦЛ, созданна во Франции и, по аналогии с методом переформовки, определяет время, за которое смесь перетечет в новую форму. Основным отличием по сравнению с двумя предыдущими экспериментальными методами является другая геометрия прибора. Смесь засыпается в призматическую форму, находящуюся позади клина. Клин удаляется, и форма подвергается вибрации. Экспериментатор может менять амплитуду, в то время как частота остаётся постоянной. Время, за которое смесь затекает и заполняет полую призму, интерпретируется как результат. Предельное напряжение сдвига при вибрации превышает, так что этот метод относят к измерению пластичной вязкости материала. Постепенное увеличение амплитуды вибрации до тех пор, пока бетон не начнет течь, позволит определить величину, связанную с предельным напряжением сдвига.

Метод Фритча: определяет способность бетонной смеси к переформованию или уплотнению. Бетонная смесь помещается в контейнер с вибратором. Измеряется время достижения полного уплотнения, то есть время от начала вибрационного воздействия до момента, когда крышка контейнера перестает опускаться. Смесь исследуется при вибрации, следовательно, напряжение сдвига больше, чем предельное напряжение сдвига бетонной смеси. Условия эксперимента предполагают, что этот тест может служить индикатором пластической вязкости бетона. Но, как уже было сказано выше, на основе полученного значения может быть рассчитан коэффициент уплотнения вязкости. Кривая усадки определяется путем фиксации высоты крышки в качестве ординаты и времени вибрации в качестве абсциссы. Высота крышки после вибрации может быть определена как асимптота кривой усадки.

Метод оценки конуса течения: экспериментальный метод с использованием конуса течения широко используется для цементного теста и раствора, применяемых при тампонировании скважин, и может быть адаптирован для 3D-печатных смесей. Аппаратура состоит из воронки высотой 615 мм с выпускным отверстием длиной 150 мм. Верхний диаметр составляет 230 мм, а диаметр отверстия 75 мм. Наклон воронки 6:1. Необходимое количество смеси для 3D-печати 10 литров.

Измеряется время, необходимое для истечения бетонной смеси через отверстие. Если смесь начинает двигаться через отверстие, это означает, что напряжение больше, чем предельное напряжение сдвига. Следовательно, данный метод позволяет измерить величину, которую можно соотнести с вязкостью.

Метод, оценивающий способность наполнения: способ наполнения имеет две вариации. Они, немного отличающиеся друг от друга, применяются для измерения способности заполнения смесью формы. В первом методе бетонная смесь с помощью приложения статического напряжения около 2400 Па «проталкивается» через отверстие, в котором установлены укрепляющие решётки, частично препятствующие движению. Во втором методе литая бетонная смесь и раствор истекают через воронку. В обоих случаях давление текучести смесей превышено; следовательно, измеряемая при эксперименте величина может быть соотнесена с вязкостью [12].

Метод Оримета: реализуется при помощи прибора, состоящего из трубки длиной 600 мм, закрытой на дне отрывающим сифоном. При испытании определяется время, которое необходимо для того, чтобы бетонная смесь прошла через длинную трубку. Экспериментальный метод Оримета аналогичен методу конуса течения используется для оценки реологических свойств смесей, применяемых в подводном бетонировании. Данный метод обладает большей гибкостью по сравнению с методом конуса течения, поскольку отверстие или диаметр трубки могут быть подобраны в зависимости от различных размеров наполнителей.

Испытание на сдвиг лопатки (shear vane test): сдвиговой тест [19, 32] позволяет получить релевантный научный реологический параметр, а также позволяет оценить технологические характеристики (workability) на разных этапах производственного процесса. Для измерения предела текучести смесей используют лопастной аппарат (рисунок 1.4) для сдвига с четырехкрыльчатými лопастями размерами $12,7 \times 12,7$ мм. Для проведения испытаний свежеприготовленную смесь заливают в цилиндрический контейнер с глубиной, равной диаметру (42 мм), которые как минимум в два раза больше длины и диаметра лопасти, чтобы свести к минимуму любые эффекты жестких границ.

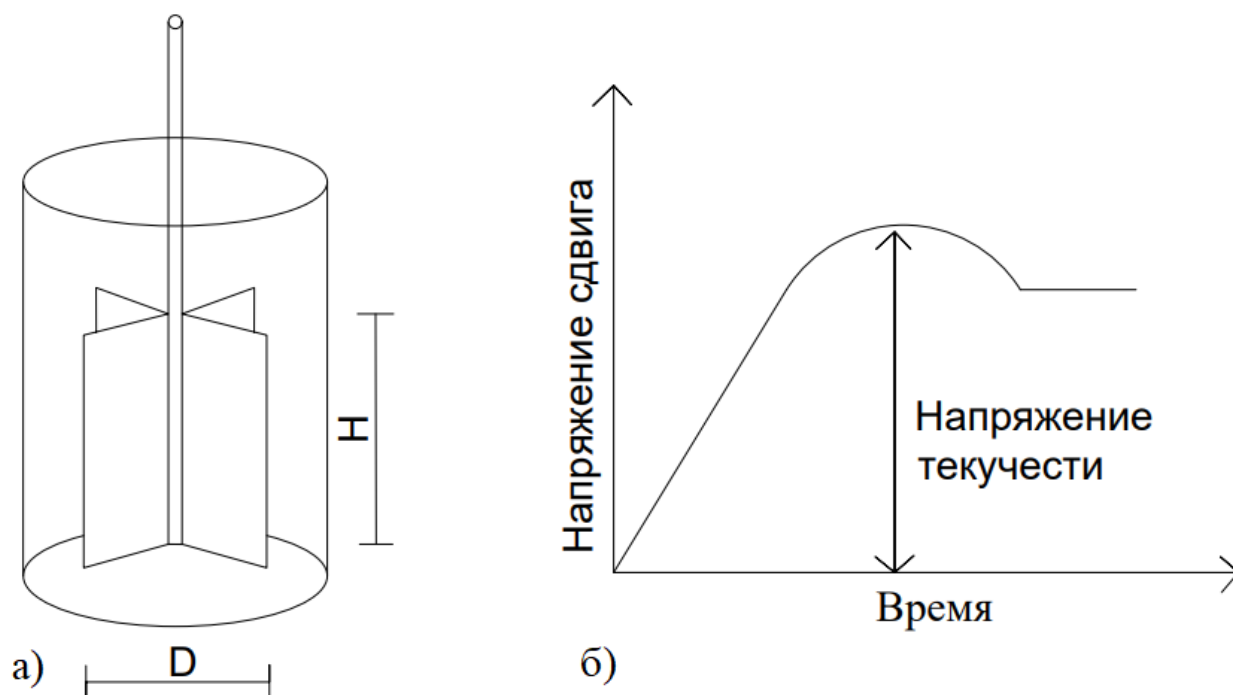


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение испытание на сдвиг лопатки
(shear vane test)

а) схема прибора б) получаемая диаграмма [32]

Смесь подвергают вращению с постоянной скоростью 0,1 об/мин, а максимальное значение крутящего момента регистрируют и преобразовывают в предел текучести по уравнению:

$$T = \frac{\pi}{2} D^3 \tau_0 \left(\frac{H}{D} + \frac{1}{3} \right), \quad (1.2)$$

где T — максимальный крутящий момент, τ_0 — предел текучести, H и D — высота и диаметр лопатки.

Метод определения водоудерживающей способности (water retention experiment): представляет собой модифицированную версию метода

фильтровальной бумаги (DIN 18 555-7 [30]). Пластиковое кольцо помещается поверх стопки качественной гофрированной фильтровальной бумаги с высокой впитывающей способностью (рисунок 1.5). Чтобы определить водоудерживающую способность, в кольцо укладывают цементную пасту. После 20-минутной выдержки кольцо и цементную пасту снимают с фильтровальной бумаги [31].

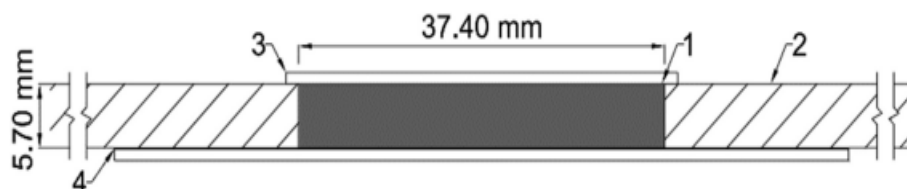


Рисунок 1.5 - Схема устройства для определения влагоудержания строительных растворов

1 – цементная масса, 2 – пластиковое кольцо, 3 – колпачок для предотвращения испарения, 4 – фильтровальная бумага [31]

Влагоудерживающая способность (WR – water retention) рассчитывается по разнице масс фильтровальной бумаги до и после испытания по формуле:

$$WR = \left(1 - \frac{W_{abc}}{W_0}\right) \cdot 100, \% \quad (1.3)$$

где W_{abc} - поглощенная фильтровальной бумагой вода, W_0 - вода для смешивания в образце цементной массы. Кажущуюся вязкость смеси определяют по найденным ранее эмпирическим зависимостям между величиной WR и истинной вязкостью смеси, определенной методом сдвиговой реометрии.

Сдавливающий тест, позволяющий оценить способность слоя сохранять форму (shape retention): в работе [33] в ходе исследования свежую смесь для 3D-печати заливают в цилиндрическую форму диаметром 60 мм и высотой 60 мм (рисунок 1.6), после форму подвергают небольшой внешней вибрации для надлежащего уплотнения смеси. Затем форму осторожно и медленно поднимают вверх. Круглую стальную пластину (диаметром 60 мм и весом 175 г) медленно помещают на верхнюю поверхность свежего образца. Перед добавлением другой стальной пластины свежему образцу дают деформироваться под нагрузкой предыдущей

стальной пластины в течение примерно 30 секунд. Для получения снимков свежего образца перед добавлением стальных пластин использовалась цифровая камера. Затем сделанные снимки были импортированы в программное обеспечение AutoCAD для определения изменения высоты и ширины свежего образца под действием приложенной нагрузки.

Критериальными характеристиками формоустойчивости (способности сохранять форму слоя (*shape retention*)) принимались изменение высоты и ширины свежего образца в зависимости от величины нагрузки.

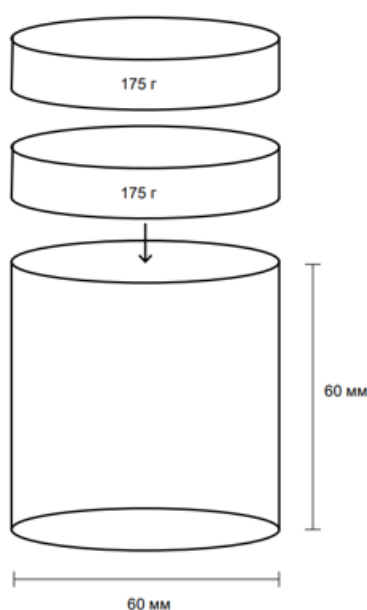


Рисунок 1.6 – Схема устройства для тестирования смеси на оценку способности сохранять форму слоя [33]

Оценка начальной прочности (*green strength*) сдавливающий тест, позволяющий оценить способность одного слоя смеси воспринимать нагрузку вышележащих слоев (*green strength*). В работах [34] был предложен и апробирован эмпирический метод испытания на специально разработанной установке (рисунок 1.7 а). Установка состояла из вертикальной и горизонтальной опор, резервуара, содержащего 200 ± 20 г стальных шариков, снабженного измерительной стрелкой, линейкой, весами и таймером. Использовался метод ненарушенного отбора проб, который включал отбор 4 проб сразу после процедуры смешивания. Раствор

помещали внутрь внешней цилиндрической формы диаметром 100 мм на фиксированную высоту 60 мм. Затем в смесь вставляли внутреннюю цилиндрическую форму диаметром 60 мм и высотой 60 мм для отбора образцов для испытаний (см. рисунок 1.7 б). Во время испытаний обе цилиндрические формы были удалены, а к образцу была приложена равномерно распределенная нормальная сила (см. рисунок 1.7 в). Образцы подвергали вертикальной нагрузке путем постепенного добавления стальных шариков с постоянной скоростью нагрузки 40 г/с (0,39 Н/с). Деформацию образца регистрировали как функцию нормальной силы с помощью фиксированной линейки, прикрепленной к испытательной установке, и иглы, прикрепленной к нагружающей пластине. Запись данных прекращалась при значении деформации для всех образцов (рисунок. 1.7 г). Полную относительную деформацию рассчитывали по отношению деформации к начальной высоте образцов (60 мм). Критериальной характеристикой формоустойчивости (способности воспринимать нагрузку вышележащих слоев (green strength)) принималась величина нагрузки при значении полной относительной деформации 40% от начальной высоты образцов.

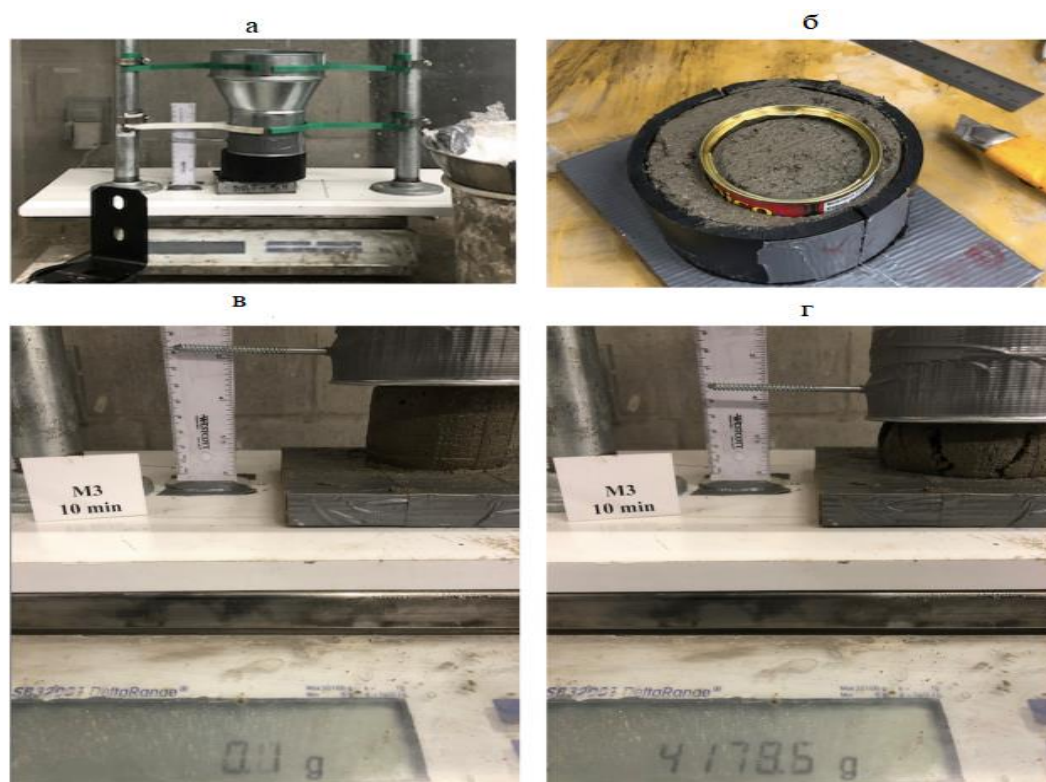


Рисунок 1.7–Схема устройства для тестирования смеси на оценку способности воспринимать нагрузку вышележащих слоев (green strength) [18]

Рассмотрение существующих технических методов оценки технологических характеристик смесей для 3D-печати позволяет заключить, что их эффективность, определяется тем, что измеряемый параметр определяется экспериментально, без сложных вычислений. С этой точки зрения доказал свою результативность и широко применяется – для оценки перекачиваемости (pumpability) метод оползания при механических воздействиях (slump test). Данный метод успешно себя зарекомендовал в многочисленных испытаниях применительно к технологии 3D-печати [18-22]. Поэтому он может быть использован при контроле качества смесей. Однако требования к значениям величины расплыва смеси должны быть соотнесены с показателями ее формоустойчивости.

Для оценки пластичности смеси, определяющей экструзируемость (extrudability) с достаточной релевантностью может быть использован пенетрометрический тест, который используется в большом количестве работ [26-29]. Преимуществом данного метода также является использование стандартных компактных пенетрометров. Применительно к задачам контроля качества смесей в технологии 3D-печати в уточнении нуждаются требования к диаметру индентора, также необходимо определить и регламентировать требования к значениям пластической прочности (величины давления пенетрации), которые обеспечивают пластичность смесей для формирования бездефектного слоя при экструзии.

Для оценки формоустойчивости нет общепризнанных методов. Апробированные технические методики для оценки формоустойчивости – 1) способности сохранять форму слоя (shape retention) и 2) способности воспринимать нагрузку вышележащих слоев (green strength) являются упрощенными аналогами научно-исследовательских методов сдавливающей реометрии [48,49], но предполагают применение простых устройств. Данные методы в настоящее время не нормированы, промышленно выпускаемые устройства для их реализации отсутствуют. Поэтому методы нуждаются в детальной проработке для обоснования конструкции устройств для испытаний, определения и регламентации требований к видам и значениям показателей формоустойчивости.

В диссертационном исследовании вышеперечисленные методы для оценки технологических характеристик смесей планируется апробировать и верифицировать на основании изучения реологического поведения смесей научными реометрическими методами.

1.2 Анализ моделей реологического поведения вязко-пластичных дисперсных систем и методов их оценки

1.2.1 Модели и методы классической реологии и реометрии

В таблице 1.4 представлены классические реологические уравнения, устанавливающие взаимосвязь между напряжением и скоростью сдвига и используемые для расчета реологических характеристик вязко-пластичных дисперсных систем.

Для оценки реологического поведения и характеристик смесей в технологических процессах строительной 3D-печати наиболее широко используются следующие модели и параметры.

Чаще других используется модель Шведова-Бингама, поскольку, реологические параметры, используемые в данной модели, имеют четкую смысловую нагрузку.

Таблица 1.4 Реологические модели вязко-пластичных систем и их константы

Реологическая модель	Реологическое уравнение	Реологические параметры	Источник
Использующиеся для моделирования в 3D-печати			
Шведова-Бингама	$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$	τ_0 - напряжение сдвига, Па; η – пластическая (структурная) вязкость, Па·с; $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига.	[21], [50-55]
Гершеля-Бакли	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$	τ_0 - напряжение сдвига, Па; K – мера консистентности, Па·с ⁿ ; n - показатель поведения (нелинейность); $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига.	[50-51], [56-58]
Папанастасиу	$\tau = (\eta + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}) \cdot \dot{\gamma}$	τ_0 - напряжение сдвига, Па; η – пластическая (структурная) вязкость, Па·с; $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига.	[51],[59]

Продолжение таблицы 1.4

Реологическая модель	Реологическое уравнение	Реологические параметры	Источник
Освальда-де-Ваале (Степенной закон)	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	K – мера консистенции, Па·с ⁿ ; n – показатель поведения (нелинейность); $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.	[60]

Рассматриваемая нами система (смесь для 3D-печати) относится к псевдоньютоновским тиксотропным жидкостям, которая отвечает феномологической модели Шведова-Бингама (рисунке 1.8). Согласно этой модели оцениваются её реологические параметры.

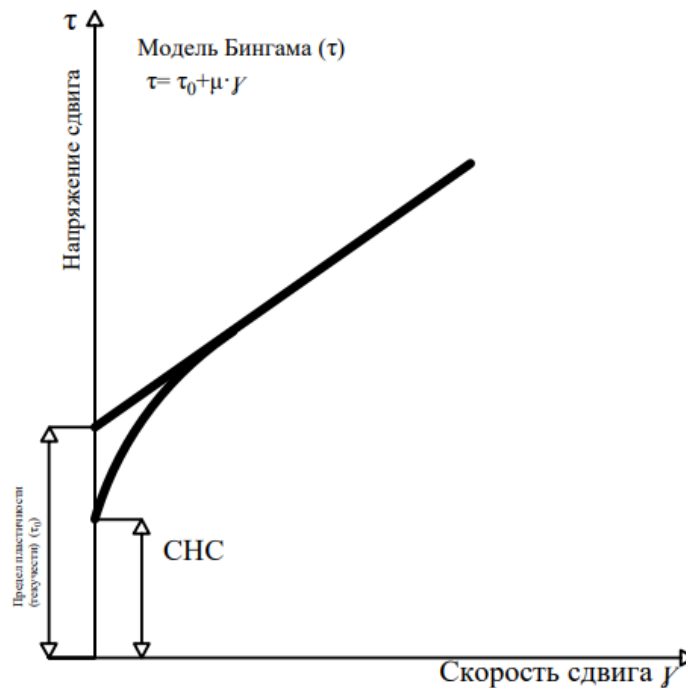


Рисунок 1.8 – Реограмма модели Шведова-Бингама

Второй по популярности моделью, к которой прибегают для решения научно-практических задач, в научных трудах является модель Гершеля-Бакли (рисунки 1.9).

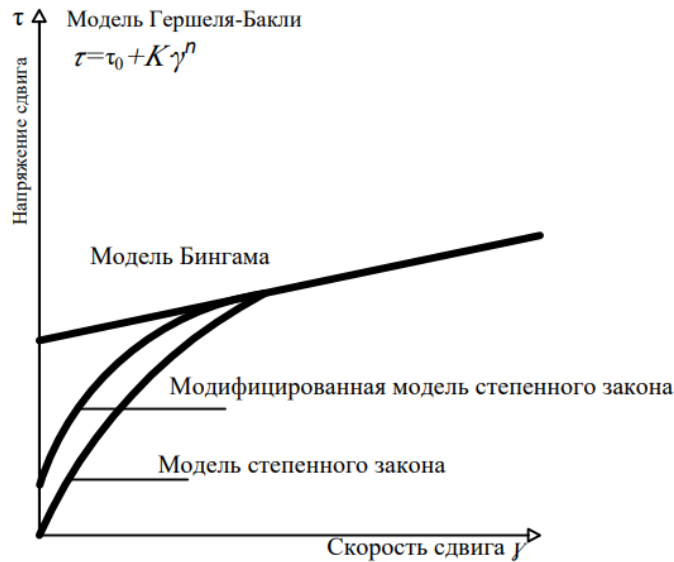


Рисунок 1.9 – Реограмма модели Гершеля-Бакли

К модели Оствальд-Де-Ваале (рисунок 1.10), практически не прибегают, однако можно встретить ее упоминание в некоторых научных статьях [60]. Это обусловлено тем, что в ней отсутствует важнейший реологический параметр — τ_0 — напряжение сдвига. Поэтому ее можно использовать только для моделирования течения смесей, где напряжение сдвига $\tau_0 = 0$, что практически не встречается в аддитивных технологиях.

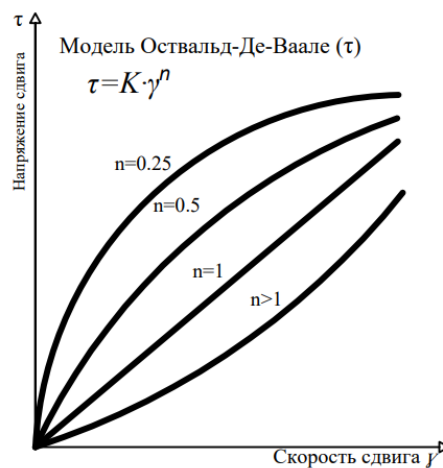


Рисунок 1.10 – Реограмма модели Оствальда-Де-Ваале

С позиций классической реологии дисперсных систем, смеси для строительной 3D-печати представляют собой гетерогенные дисперсные системы «твердая дисперсная фаза — жидкая дисперсионная среда». Согласно положениям

классической феноменологической макрореологии [61] свойства структурированных дисперсных систем меняются от свойств, присущих ньютоновским жидкостям, до свойств, характерных для твердообразных тел. В трудах П.А. Ребиндера [46] впервые получена полная реологическая кривая течения дисперсных систем (рисунок 1.11), которая интерпретирована с позиций состояния структуры дисперсной системы.

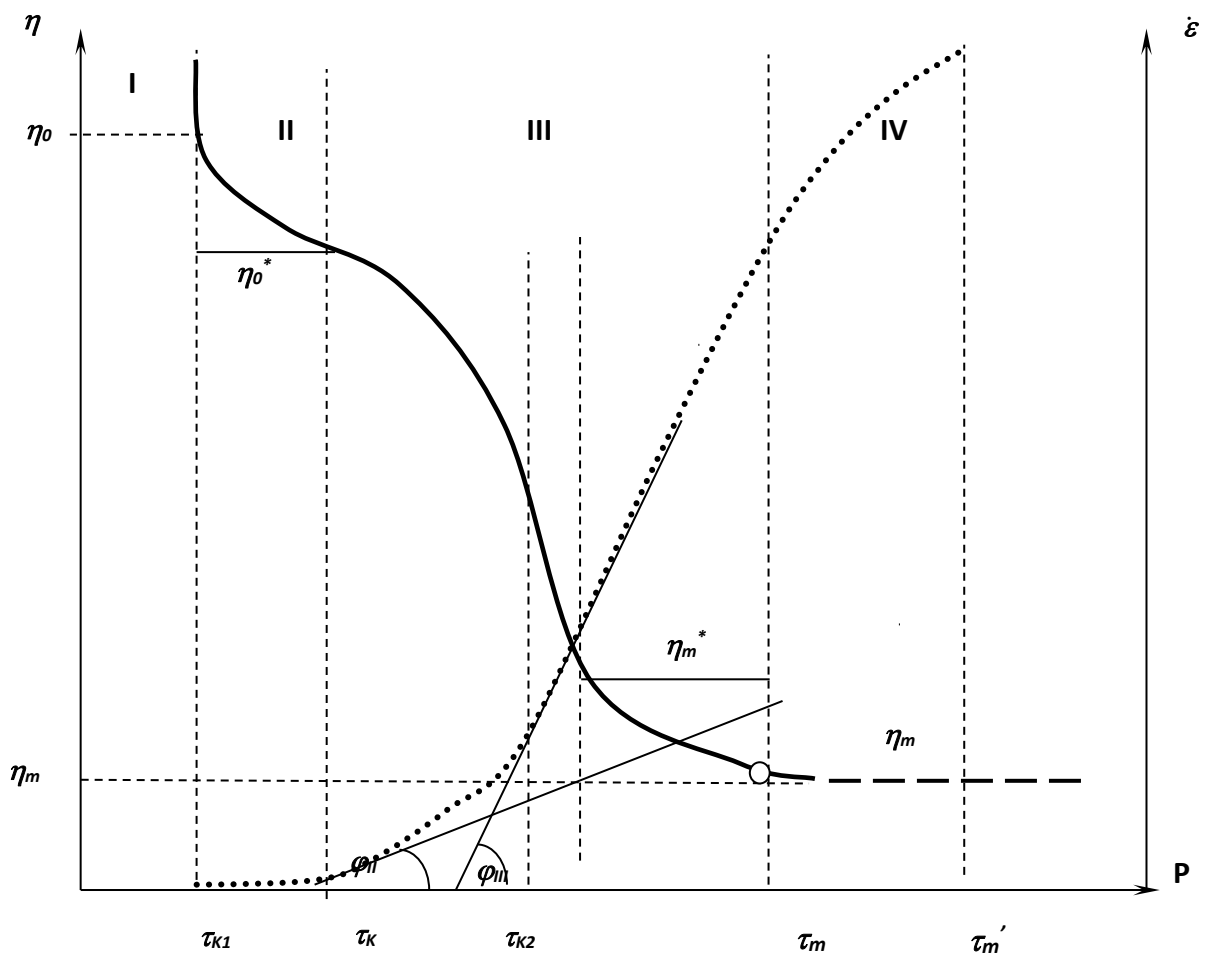


Рисунок 1.11 – Полная реологическая кривая течения дисперсных систем [46]

На реологической кривой выделяют 4 характерных участка:

Участок I – дисперсная система ведет себя как твердообразное тело с неразрушенной структурой (модель Кельвина), где $\eta \rightarrow \infty$.

Участок II - вязкопластическое течение дисперсной системы с неразрушенной структурой (модель Шведова). Общее уравнение реологии Ф.Н. Шведова

пластично-вязкого стационарного течения аномально вязких систем описывается соотношениями:

$$\eta(\tau) = \eta_0^* + \tau_k / \dot{\varepsilon}, \quad (1.4)$$

$$\tau = \tau_k + \eta_0^* \dot{\varepsilon}, \quad (1.5)$$

где τ_k - напряжение сдвига, после которого наступает вязкопластическое течение (предел ползучести), $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{d\tau}$ - скорость сдвига, η_0^* - ползучесть (котангенс угла наклона φ_{II} кривой на участке II к оси абсцисс):

$$\eta_0^* = \frac{\tau - \tau_k}{\dot{\varepsilon}}. \quad (1.6)$$

Участок III – вязко-пластическое течение дисперсной системы с энергично разрушаемая структурой (модель Бингама) с относительно большим напряжением сдвига и невысокой бингамовской вязкостью:

$$\tau = \tau_{K2} + \eta_m^* \dot{\varepsilon}, \quad (1.7)$$

где $\tau_{K2} > \tau_k$ – динамическое предельное напряжение сдвига, соответствующее началу интенсивного разрушения структуры (бингамовский предел текучести).

Смещение равновесия в сторону разрушения контактов приводит к падению эффективной вязкости;

$$\eta_m^* = \cot \varphi_{III} \frac{\tau - \tau_{K2}}{\dot{\varepsilon}}, \quad (1.8)$$

Участок IV – ламинарное течение дисперсной системы с разрушенной структурой. На данном участке τ_m – минимальное напряжение сдвига, отвечающее полностью разрушенной структуре. Разрушение структуры в потоке является

причиной понижения вязкости. При малых напряжениях сдвига τ_k структура фактически не разрушается, и дисперсная система имеет постоянное значение вязкости η_{max} (участок I). При полном разрушении вязкость достигает минимума (η_{min}) и не зависит от напряжения (участок IV).

Таким образом, зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ при разной его скорости $\dot{\epsilon}$ объединена в рамках единой модели реологии вязкопластичного стационарного течения аномально вязких систем:

$$\eta(\tau) = \eta_0 + \frac{\tau}{\dot{\epsilon}}, \quad (1.9)$$

В рамках данной модели отдельные участки реологической кривой отвечают отличающимся по молекулярному механизму явлениям, поэтому для каждого участка используются свои параметры вязкости и пределов текучести, существенно разные по физическому смыслу и значению. Таким образом, (по П.А. Ребиндеру) каждому значению скорости и напряжения сдвига $\dot{\epsilon}(\tau)$ соответствует своя установившаяся (равновесная) степень разрушения структуры:

$$0 < \alpha = \frac{\eta_0 - \eta(\tau)}{\eta_0 - \eta_m} < 1. \quad (1.10)$$

При $\alpha \approx 0$ и $\tau \approx 0$ – медленное течение ползучести в практически неразрушенной, успевающей восстановиться структуре с предельно высокой вязкостью $\eta(\tau) \rightarrow \eta_0$ при $\tau < \tau_k$. При $\alpha \approx 1$ и $\tau > \tau_m$ – течение в потоке предельно разрушенной структуры с наименьшей постоянной вязкостью $\eta(\tau) \rightarrow \eta_m$. Н.В. Михайлов, А.М. Лихтейм [47] дали для течения тиксотропно-структурированных систем уравнение полной реологической кривой:

$$\eta(x) = \eta_m + (\eta_0 - \eta_m) \frac{x}{\sinh x}, \quad (1.11)$$

где безразмерный аргумент $x = \tau/\tau_0$, τ_0 - приведенное напряжение сдвига, близкое к некоторому критическому напряжению, которое соответствует пределу текучести в твердообразных пластичных системах.

При $\tau < \tau_k$ значение $\eta \approx \eta_0$ весьма велико по сравнению $\eta \approx \eta_m$ при $\tau > \tau_m$. При этом η резко падает на несколько порядков в сравнительно узком интервале около точки перегиба кривой $\eta(\tau)$. ($\tau \approx \tau_0$). Уравнение (1.11) передает ход полной реологической S-образной кривой $\eta(\tau)$.

На технологических стадиях процесса 3D-печати (в процессах транспортировки, экструзии, послойной укладки) модели реологического поведения смесей можно соотнести с классической реологической кривой следующим образом. При транспортировке смеси действуют высокие напряжений сдвига. Происходит разрушение контактов высококонцентрированной гетерогенной дисперсной системы «твердая дисперсная фаза – жидкая дисперсионная среда», что приводит к падению эффективной вязкости системы на несколько порядков. При достижении предела текучести τ_{k2} происходит интенсивное разрушение структуры системы, реологическое поведение соотносится с участком III (модель Бингама). При перекачке в условиях ламинарного течения в результате действия высоких напряжений сдвига τ_m смесь проявляет свойства ньютоновской жидкости. В итоге эффективность транспортировки определяется динамической вязкостью η_m и бингамовским пределом текучести τ_{k2} смеси.

При попадании в экструдер смесь переходит в твердообразное состояние за счет частичного восстановления коагуляционных контактов. В момент экструдирования при действии относительно низких сжимающих напряжений реологическое поведение смеси может быть соотнесено с вязкопластическим течением дисперсной системы с неразрушенной структурой (с участком II, модель Шведова). Таким образом, экструдированность зависит от эффективной пластической вязкости η^*_0 и предела ползучести τ_k .

В момент печати слоя опять происходит переход смеси в твердообразное состояние с восстановлением коагуляционной структуры, соответствующее участку I реологической кривой. Формоустойчивость слоя в момент печати может быть

соотнесена со значением статического предела текучести τ_{kl} , а вязкость характеризуется максимальной величиной η_0 . Далее в процессе печати каждый слой находится под действием сжимающих напряжений от давления, укладываемых выше слоев. Формоустойчивость слоя в этих условиях может быть оценена по величине пластической прочности P_m , предложенной П.А. Ребиндером для оценки прочности дисперсных систем, структура которых занимает промежуточное положение между твердым и вязко-пластичным состоянием.

В таблице 1.5 представлен перечень реологических характеристик смесей, критериальных для эффективного управления их свойствами в процессе 3D-печати, обоснованный исходя из рассмотрения моделей фундаментальной реологии.

Таблица 1.5 - Критериальные реологические характеристики смесей согласно положениям фундаментальной реологии

Стадии процесса 3D-печати	Оцениваемые параметры	Критериальные реологические характеристики	Метод оценки
Транспортировка смеси из смесителя в экструдер	Текучесть	Предел текучести τ_{k2} (по Бингаму)	Сдвиговая реометрия
		Динамическая вязкость η_m	
Экструдирование	Пластичность	Предел ползучести τ_k (по Шведову)	
		Пластическая вязкость η^*_0	
Послойная укладка	Формоустойчивость	Статический предел текучести τ_{kl}	
		Статическая вязкость η_0	

Данные характеристики дисперсных систем традиционно определяют реометрическими методами при варьировании скорости и напряжений сдвига в широком диапазоне. Однако существует ряд факторов, препятствующих практическому использованию классических моделей макрореологии и методов реометрии в технических задачах оценки свойств смесей. Во-первых, в процессах экструзии и послойной укладки поведение смесей определяется действием нормальных сжимающих напряжений σ_{xx} , а не тангенциальных напряжений сдвига τ , используемых в реологических моделях и, соответственно, в реометрических измерениях. В

результате сам принцип описания свойств и получения информации о них не соответствует условиям проявления этих свойств в технологическом процессе. Во-вторых, промышленно производимые реометры являются весьма дорогостоящими и сложными в использовании, поэтому высокоэффективны для научных исследований, но неприменимы для технических измерений. Решение данных проблем при оценке реологического поведения вязко-пластичных систем, адаптированных к условиям 3D-печати является использование методов реометрии при сдавливании. Данные методы в условиях, адаптированных к действию сжимающих напряжений в процессе 3D-печати, позволяют установить количественные значения реологических параметров, критериев для экструдированности и формоустойчивости.

1.2.2 Модели и методы реологии и реометрии, адаптированные к технологии строительной 3D-печати

Внимание исследователей данной проблемы, как правило, сконцентрировано на проблемах экструдированности (extrudability), формоустойчивости (buildability) [6, 11, 52, 56, 62-69], так как именно эти характеристики смесей для 3D-печати существенно отличаются от традиционных технических свойств строительных смесей и композитов. В связи с этим исследования реологического поведения посвящены следующим вопросам:

- 1) моделированию процессов экструзии и обоснованию методов оценки и характеристик смесей, обеспечивающих их способность к экструзии,
- 2) моделированию процессов послойной укладки смеси и обоснованию методов оценки и требований к характеристикам смеси, обеспечивающим сохранность формы в момент укладки слоя, сохранность формы и способность к восприятию нагрузки укладываемых выше слоев, соотносимые со скоростью печати, прочное сцепление между двумя напечатанными слоями, соотносимое с временным интервалом между укладкой слоев.

Основой решения данных вопросов в настоящее время является теория течения при сдавливании для неньютоновских жидкостей (squeeze flow theory),

подходы которой к оценке реологического поведения вязко-пластичных систем, наиболее адаптированных к условиям 3D-печати.

Основные положения теории течения при сдавливании (squeeze flow theory) обобщены в [49]. В процессе развития данной теории произведен анализ механизмов течения материала в условиях сжатия между двумя параллельными пластинами. Анализ более 40 различных реологических моделей позволил найти аналитические соотношения между нормальными напряжениями σ_{xx} , скоростью сжатия и классическими показателями пределов текучести и вязкости систем при действии тангенциальных напряжений сдвига τ в рамках различных реологических моделей. В результате анализа данных моделей для вязких, пластичных, вязко-пластичных, эластичных и вязко-эластичных материалов были обоснованы условия их текучести при сжатии, позволяющие связать классические реологические характеристики с параметрами действия сжимающих напряжений.

На основании этого теоретически обоснована методика проведения реометрических испытаний при сдавливании (squeeze flow rheometry). Проанализированы технологии экспериментального использования данного метода реометрии для широкой гаммы вязких, пластичных, вязко-пластичных, эластичных и вязко-эластичных материалов (масел, полимеров, гелей, пищевых продуктов, строительных паст), установлена хорошая сходимость экспериментальных зависимостей с теоретическими моделями. Метод squeeze flow rheometry стал основным при изучении реологического поведения смесей и для статических условий строительной 3D-печати, несмотря на невозможность изучения параметров тиксотропности и течения в динамических условиях. Это обусловлено следующим:

- простота метода – реализуется на стандартных системах для испытаний строительных материалов и изделий;
- испытание реализуется без сдвига потока, что моделирует условия эструзии;
- может быть использован широкий диапазон скоростей деформации;
- при разных скоростях нагружения моделируются разные типы вязкопластического течения.

Принцип squeeze flow rheometry, сформулированный в [49], состоит в испытаниях на сдавливание между параллельными пластинами цилиндрических свежесформованных образцов, радиус которых R равен их высоте h_0 . Могут быть реализованы два варианта испытаний: 1) сдавливание с постоянной скоростью деформирования, 2) сдавливание с постоянной скоростью нагружения.

Результаты испытаний для оценки основных реологических характеристик смесей интерпретируются с использованием базового соотношения между нормальными напряжениями σ_{xx} и пределом текучести τ при простом сдвиге, полученного в рамках теории потока при сдавливании с использованием модели Бингама и критерия текучести фон Мизеса (1.16) [49]:

$$\sigma_{xx} = -\sqrt{3}\tau + 3K \frac{\dot{H}}{h_0}, \quad (1.16)$$

где K – начальная вязкость смеси до сжатия, h_0 – начальное расстояние между параллельными пластинами, \dot{H} – скорость сжатия.

В настоящее время сформирован и получил широкое распространение вариант реализации принципов squeeze flow rheometry, обоснованный в работах N. Roussel'a [7,70]. Данный подход заключается в моделировании реологического поведения смесей в процессе экструзии при сдавливании образцов пластичных смесей с заданной скоростью (в диапазоне 0,1 ÷ 5 мм/с). В процессе испытания фиксируются кривые «нагрузка P – перемещение Δ » до максимально возможного сжатия образца. Интерпретация полученных результатов производится на основании построения и анализа кривых зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R :

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2}, \quad (1.17)$$

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

На кривой выделяется зона пластического поведения, в которой на основании преобразования базового соотношения (1.17) рассчитывается величина K_i , названная N. Roussel'ем оценкой предела пластичности (plastic yield value) [8], а в работе [71] используется, как критерий для оценки экструдирруемости применительно к процессу 3D-печати:

$$K_i\left(\frac{h}{R}\right) = \frac{\sqrt{3}F^*}{2}, \quad (1.18)$$

Похожий подход к оценке формоустойчивости смесей реализован в работах Perrot'a [28 - 31]. Для обоснования характеристик экструдирруемости используется модель Гершеля-Бакли, которая включает классические реологические характеристики, определяемые при сдвиге:

$$\tau = \tau_0 + k_c \dot{\gamma}^{n_s}, \quad (1.19)$$

где τ_0 – бингамовский предел текучести, k_c – пластическая вязкость, n_s – индекс потока.

Систематизация существующих моделей реологического поведения вязко-пластичных смесей, используемых применительно к задачам оценки процесса 3D-печати представлена в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Система оценок реологического поведения вязкопластичных смесей применительно к стадиям процесса 3D-печати

Стадия процесса 3D-печати	Оцениваемые параметры	Критериальная характеристика смеси (классическая)	Критериальная характеристика смеси (адаптированная к методу контроля)	Модели реологического поведения и расчетные соотношения	Источник
Экструзия	Экструзируемость	τ_0 – предел текучести	Критерий текучести Фон Мизеса	$\tau(\theta) = \rho g h \sqrt{1 + 2 \sin^2 \theta}$	[76-77]
		-	K1 – предел трения; K2 – предел пластичности.	$F^* = \frac{2}{3} K_1 + \alpha K_2 \frac{h}{R}$	[48,78]
		τ_0 – предел текучести	Критический предел текучести при сдвиге	$\tau_{0k} = \rho g h \frac{L}{2R}$	[26,60]
Укладка слоя	Формоустойчивость	τ_0 – предел текучести	Критерий текучести Треска	$\tau_k = k \rho g_0 h$	[77]
		Статическое напряжение текучести	Тиксотропное нарастание A_{thix}	$A_{thix} = \frac{\tau_0}{T}$	[16, 17, 18]
		Статическое напряжение текучести	Скорость рефлокуляции R_{thix}	$R_{thix} = \frac{\tau_{s,i} - \tau_{d,i}}{trf}$	[16, 17, 19, 20]

Критериальные характеристики для оценки эктрудирруемости:

Для оценки эктрудирруемости, в работе [76] используется критерий текучести Фон Мизеса, который может быть записан как:

$$\tau_0 = \frac{gm_s}{\sqrt{3}\pi R_0^2} = \frac{gm_s}{\sqrt{3}S} \quad (1.20)$$

где τ_0 – предел текучести измеряемой массы;

R_0 – радиус сопла;

g – ускорение свободного падения;

m_s – масса капли.

Метод оценки эктрудизии при использовании критерия Фон Мизеса, изображен на рисунке 1.12.

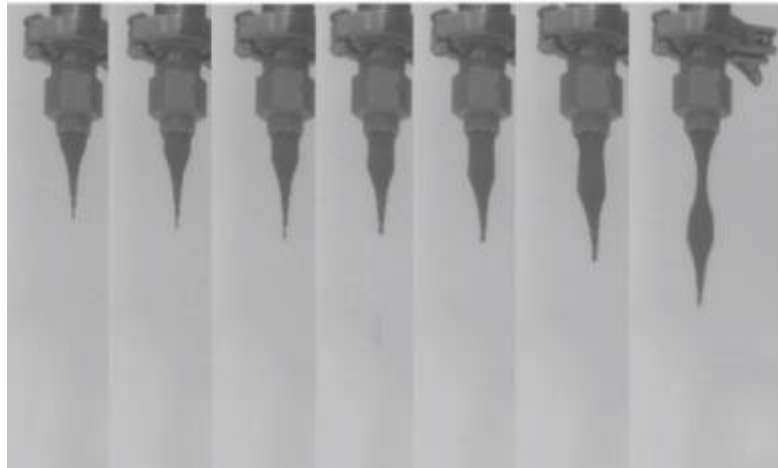


Рисунок 1.12 - 3D-печатный бетон на выходе из сопла [76]

Также предел текучести τ_0 соотносят с напряжением Фон Мизеса, которое используется как критерий оценки в 3D-печати [77] и можно записать как:

$$\tau(\theta) = \rho gh \sqrt{1 + 2\sin^2 \theta} \quad (1.21)$$

В работах [48,78] в качестве критериев оценки были предложены K_1 – предел трения и K_2 – предел пластичности, которые можно выразить:

$$F^* = \frac{2}{3}K_1 + \alpha K_2 \frac{h}{R} \quad (1.22)$$

где α – коэффициент поверхности пластины;

K_1 – предел трения;

K_2 – предел пластичности.

В работе [79] в качестве оценочного критерия был использован критический предел текучести при сдвиге $\tau_{0;crit}$ который может быть записан как:

$$\tau_{0;crit} = \rho \cdot g \cdot h \cdot \sin(\theta) = \rho \cdot g \cdot h \cdot \frac{L}{2R} \quad (1.23)$$

где $\tau_{0;crit}$ – критический предел текучести бетона под наклоном [Па];

ρ – плотность бетона [кг/см³];

g – ускорение свободного падения [кг · м/с²];

θ – угол наклона [рад];

$L/R/h$ – длина, радиус, высота элемента [м].

Критериальные характеристики для оценки формоустойчивости

Необходимость в критериях для оценки формоустойчивости, появилась вместе со становлением аддитивных технологий, из-за того, что необходимо обеспечить формирование бездефектного экструдированного слоя и тела строительного объекта при безопалубочном формовании, в то время как в традиционных строительных технологиях набор таких характеристик определяется необходимостью легкого и быстрого заполнения объема формы или опалубки [80-82].

Для оценки формоустойчивости в качестве критериальных характеристик в настоящее время используют - тиксотропное нарастание A_{thix} и скорость рефокуляции R_{thix} [83] критерии проиллюстрированы на рисунке 1.13. В свою очередь критерий A_{thix} согласно [84] может быть выражен:

$$A_{thix} = \frac{\tau_0}{T} \quad (1.24)$$

где τ_0 – предел текучести [Па];

T – параметр тиксотропии.

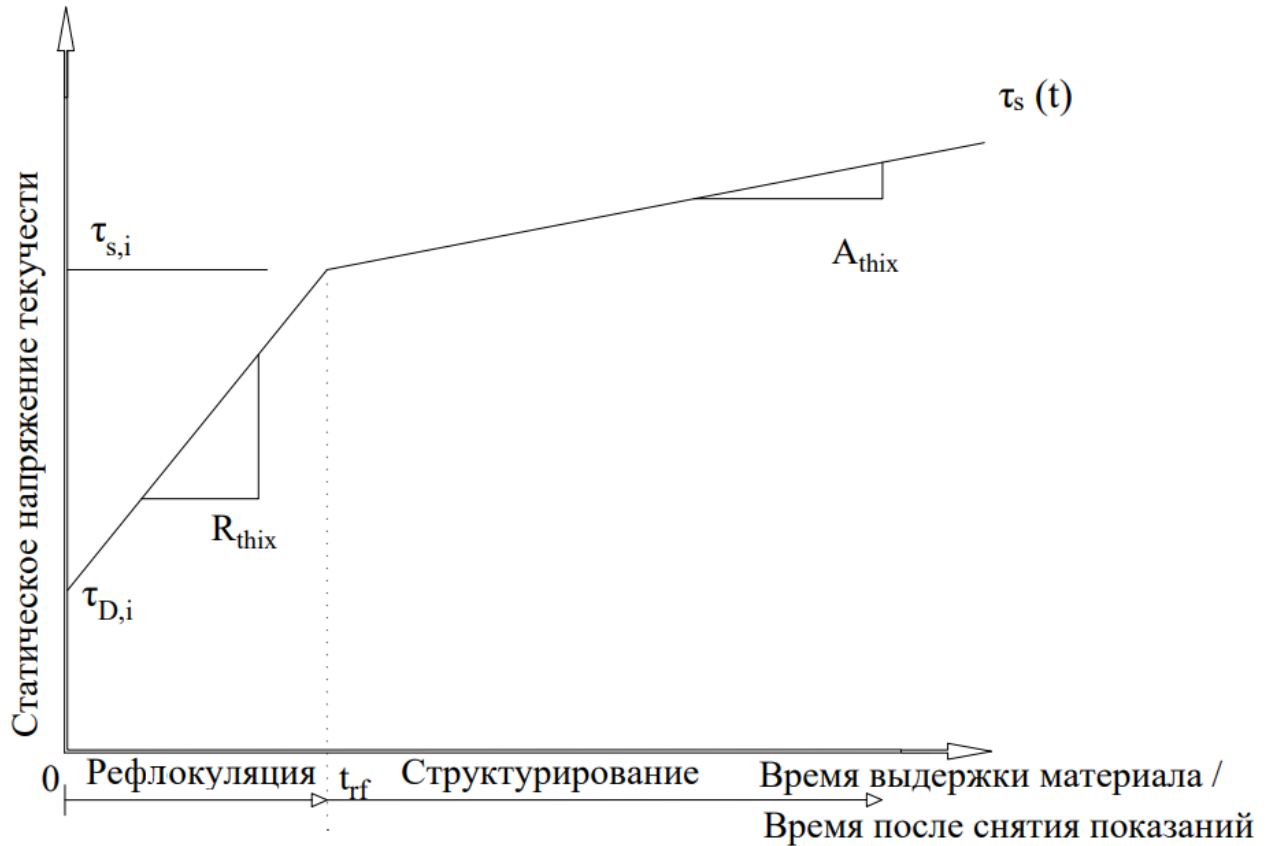


Рисунок 1.13 - Статический предел текучести при сдвиге в зависимости от времени, проиллюстрированный механизмы рефлокуляции и структурирования [83]

Так начальный градиент изменения статического предела текучести при сдвиге обозначен R_{thix} , что означает быстрое восстановление в результате повторной флокуляции. Второй градиент изображается A_{thix} , что означает к более низкой скорости укрепления, вызванную структурированием в результате процесса структурирования после повторной флокуляции.

В работе [60], которая посвящена контролю реологических характеристик цементных смесей для строительной 3D-печати, используется критерий текучести Треска, который может быть выражен:

$$\tau_k = k\rho g_0 h \quad (1.25)$$

где k – предел текучести измеряемой массы [Па];

R_0 – радиус сопла [см];

g – ускорение свободного падения [м/с^2];

m_s – масса капли [г]

Таким образом, применимость методов сдавливающей реометрии для оценки реологического поведения смесей теоретически обоснована для оценки критериальных характеристик экструдированности и формоустойчивости.

1.3 Разработка концепции исследований

Разработка методов оценки технологических характеристик смесей для 3D-печати базируется на представлениях фундаментальной структурной реологии дисперсных (работы Н.Б. Урьева, Е.Д. Щукина, Н.Н. Круглицкого [85-87]). На стадиях технологического процесса 3D-печати (в соответствии с полной реологической кривой П.А. Ребиндера) структура смесей как вязко-пластичных дисперсных систем изменяется следующим образом:

1) транспортировка смеси – вязко-пластическое течение при действии высоких напряжений сдвига, система «твердая дисперсная фаза – жидкая дисперсионная среда» переходит в состояние с полностью разрушенными коагуляционными контактами;

3) экструзия – вязкопластическое течение при действии низких сжимающих и сдвиговых напряжений, в системе начинается процесс восстановления коагуляционных контактов;

4) печать слоя – переход в твердообразное состояние и восстановление коагуляционной структуры.

В исследованиях для изучения реологического поведения планируется использовать методы сдавливающей реометрии, моделирующие поведение системы в процессах экструзии и послойной укладки. При этом будет оценено состояние структуры смесей для обоснования критериев оценки реологических характеристик и диапазона их значений. Результаты, полученные методами сдавливающей реометрии, планируется верифицировать методами классической сдвиговой реометрии. Это позволит обосновать физический смысл разрабатываемых методов и

критериев и доказать их адекватность.

Разработка технических методов контроля и требований к значениям показателей свойств смесей, критериальных для оценки их технологической пригодности для экструзионной строительной 3D-печати будет базироваться:

- 1) на верификации технических методов методами сдавливающей реометрии;
- 2) на установлении взаимосвязи между значениями показателей технологических свойств смесей и качеством 3D-печатных строительных объектов.

Для оценки текучести (*pumpability*) в качестве базового метода для верификации предполагается использовать метод оползания при механических воздействиях (*slump test*), так как при неоднократных механических воздействиях, смесь подвергается большему давлению, чем напряжению сдвига, и следовательно данный метод относится к течению, что соотносится с вязкостью смеси.

Для оценки экструдированности (*extrudability*) в качестве базового метода предполагается использовать метод проникающего прута с использованием пенетromетра, так как согласно [12, 37] сопротивление пенетрации коррелирует с пределом текучести цементной смеси. Также этот метод основан на оценке способности смеси сопротивляться действию касательных напряжений в зоне боковой поверхности плунжера и нормальных напряжений под плунжером. В процессе опыта в зоне действия пенетromетра происходит вязкопластическое течение при действии низких сжимающих и сдвиговых напряжений.

Для оценки формоустойчивости (*shape retention*) на стадии печати слоя, планируется разработать метод оценки формоустойчивости, при помощи которого можно было бы определить способность экструдированного слоя, сохранять свою геометрию (форму и размер) при длительных возрастающих нагрузках.

1.4 Цель, задачи и блок схема исследования

Целью диссертационной работы является научное обоснование и разработка критериев и методов оценки технологических свойств смесей для 3D печати на основе исследования их реологического поведения.

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие задачи исследований.

1. Провести анализ методов оценки реологических и технологических свойств смеси для 3D печати.

2. Разработать концепции оценки технологических свойств смесей для 3D-печати с учетом особенностей процесса.

3. Разработать методики и факторного пространства исследования.

4. Исследовать реологического поведения и свойств смесей для 3D печати и разработка критериев их оценки.

5. Обосновать требований к техническим методам оценки технологических характеристик на основе их верификации реологическими критериями и оценки качества 3D печатных конструкций.

6. Разработать предложений по техническим методам определения текучести, пластичности, формоустойчивости и требованиям к диапазону их значений.

Блок-схема исследований представлена на рисунке 1.14.



Рисунок 1.14 – Блок-схема диссертационного исследования

Выводы по главе 1

1. На основании анализа требований к технологическим характеристикам смесей для 3D-печати выявлено, что основной проблемой данного направления является отсутствие общепризнанных и нормированных критериев и методов их оценки. Для оценки экструдирруемости используются критерии текучести Фон Мизеса, Треска. Для оценки формоустойчивости – критерий тиксотропного нарастания и скорость рефлокуляции. Все используемые характеристики не нормированы.

2. На основании анализа моделей классической реологии установлено, что наиболее часто используемыми для моделирования реологического поведения смесей применительно к технологии 3D-печати, являются модели Шведова-Бингама, Гершеля-Бакли. Однако использование в строительной практике данных моделей и, соответственно, методов сдвиговой реометрии для оценки реологических характеристик смесей затруднительно и нецелесообразно из-за их сложности, дороговизны оборудования, необходимости высокой квалификации персонала для работы с оборудованием.

3. На основании анализа технических методов определения технологических характеристик, применяемых в настоящее время, установлено, что оценки текучести смесей применяется метод оползания при механических воздействиях (*slump test* в зарубежных источниках), для оценки пластичности смеси – методы проникающего прута (пенетрометрический тест), для оценки формоустойчивости – тест оценки способности смеси сохранять форму при статическом нагружении. Однако адекватность данных методов не доказана, так как отсутствует информация об их верификации классическими реометрическими методами при исследовании реологического поведения.

4. Концепция исследований базируется на изучении реологического поведения смесей как вязко-пластичных дисперсных систем методами сдвиговой и сдавливающей реометрии, моделирующие поведение системы в процессах экструзии и послойной укладки. При этом будет оценено состояние структуры смесей для обоснования критериев оценки реологических характеристик и диапазона их значений.

Это позволит обосновать физический смысл разрабатываемых методов и критериев и доказать их адекватность.

5. Разработка технических методов контроля и требований к значениям показателей свойств смесей, критериальных для оценки их технологической пригодности для экструзионной строительной 3D-печати будет базироваться на верификации технических методов методами сдавливающей реометрии; на установлении взаимосвязи между значениями показателей технологических свойств смесей и качеством 3D-печатных строительных объектов.

2 МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика материалов

В данной работе объектами исследования являются модельные и реальные смеси для строительной 3D-печати, представляющие собой вязко-пластичные дисперсные системы (дисперсная фаза + дисперсионная среда). В качестве компонентов для приготовления смесей применялись следующие материалы.

Портландцемент (Ц) производства ЗАО “Подгоренский цементный завод” ЦЕМ I 42,5Н. Нормальная плотность цементного теста 25-26%, сроки схватывания цемента: начало не ранее – 1 ч. 30 мин. не позднее – 4 ч., удельная поверхность находилась в пределах 300-330 м²/кг. Соответствующий требованиям (ГОСТ 31108-2016 [88], ГОСТ 30515-2013 [89]). Химический и минералогический состав цемента представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Экспериментальные исследования проводились для смесей на основе одного вида портландцемента, выбранного как наиболее широко применяемого в строительстве.

В качестве мелкого заполнителя для реальных систем использовался мытый кварцевый песок для мелкозернистой смеси.

Песок кварцевый (П) Семилукского месторождения, промышленный, обогащённый, соответствующий требованиям ГОСТ 8736 – 2014 «Песок для строительных работ. Технические условия» [90]. Технические характеристики песка и химический состав приведены в таблицах 2.3, 2.4.

Песок перед получением смеси подвергался обязательной сушке в лабораторном шкафу.

В качестве микрозаполнителя для реальных систем использовалась известняковая мука для микрозернистой смеси.

Известняковая мука (ИМ) производства ООО “ВЗМП”, соответствующая требованиям ГОСТ 26826-86 [91]. Химический состав известняковой муки приведен в таблице 2.5.

Таблица 2.1 – Химический состав цемента ЦЕМ I 42,5Н производства ЗАО «Подгоренский цементный завод»

Химический состав, масс. %						
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O в пересчете на Na ₂ O
66,03	22,34	5,91	4,39	0,49	0,28	0.71

Таблица 2.2 – Минералогический состав цементного клинкера (фактический) производства ЗАО «Подгоренский цементный завод»

Показатель	Значение		Характеристика гранулометрического состава	
	Номинальное	Отклонение	ω частиц, %	d, нм
C ₃ S	62	±2,50	31,9	50 000
C ₂ S	13	±1,50	23	30 000
C ₃ A	7,5	±1,00	39	12 000
C ₄ AF	11,5	±1,50	5,6	2000

Таблица 2.3 – Технические характеристики песка Семилукского карьера

№ п/п	Наименование показателей	Значение
1	Модуль крупности	≤ 1,25
2	Насыпная плотность, кг/м ³	1460
3	Истинная плотность, кг/м ³	2600
4	Пустотность, %	43,8
5	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	Менее 0,2
6	Содержание глины в комках, %	0

Таблица 2.4 – Химический состав кварцевого песка Семилукского карьера

Формула	Название	Условная концентрация, %	Характеристика гранулометрического состава	
			ω частиц, %	d, нм
SiO ₂	Кварц	95,2	13,2	630000
			49,3	315000
			37,5	160000
CaCO ₃	Кальцит	4,8	-	-

Таблица 2.5 – Химический состав известняковой муки производства ЗАО “ВЗМП”

Формула	Название	Условная концентрация, %	Характеристика гранулометрического состава	
			ω частиц, %	d, нм
CaCO ₃	Карбонат кальция	95,17%	10	55 000
			10	27 000
			19,8	10 000
CaCO ₃	Карбонат магния		14,2	2000
			7,8	1000

Модификаторы вязкости влияют на свойства дисперсной среды, изменяя ее плотность и вязкость, увеличивая структурную прочность системы.

В качестве модификаторов вязкости и пластифицирования цементных смесей были использованы следующие добавки:

- **метакаолин (МКЛ)** марки ВМК-45 (ТУ 23.99.19-004-34556001-2017) производства ООО “СИНЕРГО” (таблица 2.6);

- **камедь ксантановая (КМ)** марки FUFENG[®]80, химический состав и характеристики гранулометрического состава камеди ксантановая представлены в таблице 2.7;

- **тетракалий пирофосфат (ТКПФ)** технический, химический состав и характеристики гранулометрического состава пирофосфат калия представлены в таблице 2.8;

- **пластификатор (СП)** на основе поликарбоксилатных эфиров (Sika[®]Visco Crete[®]T100), выбор обусловлен тем, что пластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров показали наибольшую эффективность при регулировании свойств смесей для 3D-печати, технические характеристики представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.6 –Химический состав и основные характеристики метакаолина марки ВМК-45 производства ООО “СИНЕРГО”

Наименование показателя	Значение
Цвет	Белый
Насыпная плотность в рыхлом состоянии, кг/м ³	450
Удельная поверхность, см ² /г	17 000
Массовая доля SiO ₂ , %	53
Массовая доля Al ₂ O ₃ , %	46
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,1
Пуццолановая активность, Мг Са(ОН) ₂ /г	1100
Потери при прокаливании (Т = 1000 ° С), %	1
рН водной суспензии	6,5

Таблица 2.7 –Химический состав и характеристики гранулометрического состава камеди ксантановая FUFENG®80

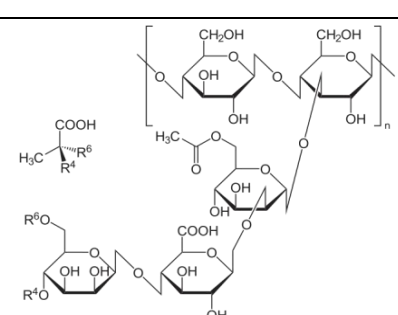
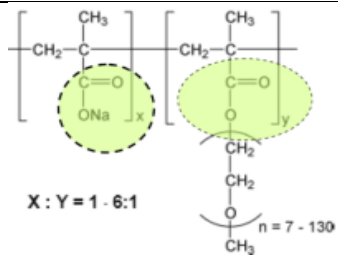
Название	Формула	Структурная формула	Условная концентрация, %	Характеристика гранулометрического состава	
				ω частиц, %	d, нм
Ксантовая камедь	(C ₃₅ H ₄₉ O ₂₉) _n		91%	41	180 000
				35	200 000
				15	250 000

Таблица 2.8 –Химический состав и характеристики гранулометрического состава пирофосфата калия

Наименование показателя	Значение
Цвет	Белый
Формула	K ₄ P ₂ O ₇
Массовая доля основного вещества, %	98,2
рН водной суспензии	10.3
Массовая доля пятиокси фосфора P ₂ O ₅ , %	42.2

Таблица 2.9 – Технические характеристики суперпластификатора Sika®Visco Crete®T100

Наименование характеристики	Значение показателя характеристики
Структурная формула	 <p style="text-align: center;">$X : Y = 1 - 6 : 1$</p> <p style="text-align: center;">$n = 7 - 130$</p>
Значение pH	4,0 – 6,0
Плотность	1,07 - 1,09 кг/дм ³

Для обеспечения механических характеристик материала применяли полипропиленовую фибру марки Sika Fiber PPM-12 (ТУ 20.59.59-001-90557835-2017), технические характеристики представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Технические характеристики полипропиленовой фибры

Наименование характеристики	Значение показателя характеристики
Основное вещество	полипропилен
Химическая формула	C_3H_6
Плотность	0,91 г/см ³
Диаметр отдельного волокна	20 мкм
Длина волокна	6 мм
Прочность на растяжение	170-260 МПа
Линейная плотность	до 28 dtex
Устойчивость к кислотам и щелочам	исключительная
Температура воспламенения	3200°С
Температура плавления	1600°С

Вода. В качестве затворителя применялась водопроводная вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732 – 2011 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия». Водородный показатель воды pH = 7 - 12 [92].

2.2 Этапы эксперимента и факторное пространство исследований

В качестве предмета исследований в данной работе принято реологическое поведение смесей для строительной 3D-печати в условиях, моделирующих технологические процессы экструзии и безопалубочной послойной укладки.

Принимая во внимание предмет исследования было сформировано факторное пространство экспериментальных исследований, которое в свою очередь состояло из четырех этапов.

На первом этапе эксперимента выполнялось обоснование и разработка методов реометрии при сдавливании. Был выполнен комплекс следующих исследований:

1) изучение реологического поведения при сдавливании с постоянной скоростью деформирования, моделирующих поведение систем при экструзии. Исследования проводились, на трех типах модельных систем, фактором варьирования выступало В/Ц соотношение;

2) разработка метода оценки реологического поведения, в условиях моделирующих послойную укладку.

На втором этапе эксперимента выполнялось изучение реологического поведения методами сдавливающей и сдвиговой реометрии. Задачи данного этапа:

— верификация методов оценки реологического поведения при сдавливании методами классической сдвиговой реометрии,

— определение численных критериев пластичности и формоустойчивости.

Второй этап эксперимента проводился на четырех модельных системах, матрица второго этапа эксперимента представлена в таблице 2.11:

- 1) «цемент-вода», В/Ц = 0,25;
- 2) «цемент-вода- суперпластификатор», СП = 0,4% от массы цемента, В/Ц = 0,25;
- 3) «цемент-вода- суперпластификатор-метакаолин» СП = 0,4% от массы цемента, В/Ц = 0,25, МКЛ=2% от массы цемента;
- 4) «цемент-вода-суперпластификатор-камедь-тетракалий пиррофосфат»

СП = 0,4% от массы цемента, В/Ц = 0,25, ТКПФ=0,2% и камедь=0,2% от массы цемента.

Компонентный состав модельных смесей, использованных на первом и втором этапе эксперимента, представлен в таблице 2.12.

Таблица 2.11 – Матрица второго этапа эксперимента

№ п/п	Обозначение системы	Тесты		
		Сдвиговая реометрия	Сдавливающие тесты (сдвиговая реометрия)	
			С постоянной скоростью нагружения (разрабатываемый метод)	С постоянной скоростью деформирования (метод Русселя)
1	Ц-В	Статическая вязкость, динамическая вязкость, статический предел текучести, предел текучести	Структурная прочность, пластическая прочность, относительные пластические деформации	Оценка предела пластичности
2	Ц-В-СП			
3	Ц-В-СП-МКЛ			
4	Ц-В-СП- (ТКПФ+КМ)			

Таблица 2.12 – Компонентный состав модельных смесей

Вид смеси	В/Ц	Дозировка добавки-модификатора вязкости, % от массы цемента	СП, % от массы Ц
Ц-В	0,24-0,26	-	-
Ц-В-СП	0,25	2	1,2
Ц-В-СП-МК	0,25	0,2+0,2	1,2
Ц-В-СП-ТКПФ-КМ	0,25	0,2+0,2	1,2

На третьем этапе эксперимента производилась разработка оперативно-технических методов оценки технологических характеристик на основании их верификации сдавливающими тестами с последующим определением численных критериев пластичности и формоустойчивости. Для получения необходимых результатов был выполнен следующий комплекс исследований:

- определение показателей пластичности и формоустойчивости с помощью сдавливающих тестов;
- изучение пластичности, формоустойчивости и текучести при помощи

оперативных методов.

Матрица третьего этапа эксперимента представлена в таблице 2.13.

Исследования 3 этапа проводились на двух типах равнопрочных смесей для печати, запатентованных и апробированных на практике:

1) микрозернистая смесь на известняковой муке и портландцементе, патент RU 2729283 C1, 05.08.2020 [93] «Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати»;

2) мелкозернистая смесь на кварцевом песке и портландцементе, патент RU 2729085 C1, 04.08.2020 [94] «Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати».

Разница в дисперсности наполнителя и заполнителя принята как фактор, влияющий на пластичность смесей. При проведении испытаний будет варьироваться В/Ц-отношение как фактор, определяющий текучесть и формоустойчивость смесей.

Компонентный состав смесей для 3D-печати представлен в таблице 2.14

Таблица 2.13 – Матрица третьего этапа эксперимента

Система	Обозначения системы	Варьируемый параметр	Наименование тестов и оцениваемые показатели смесей				
			Сдавливающие тесты		Технологические тесты		
			С постоянной скоростью нагружения (разрабатываемый метод)	С постоянной скоростью деформирования (метод Roussel)	Тест на формоустойчивость	Тест на текучесть (встряхивающий тест)	Тест на экструдирруемость (пенетрометрический тест)
1	Цемент + вода + наполнитель (микрозернистая) эталон	В/Ц=0,39-0,51 12 систем	Структурная прочность, пластическая прочность, относительные пластические деформации	Оценка предела пластичности	Коэффициент деформирования	Диаметр расплыва	Сопротивление пенетрации
2	Цемент+ вода + суперпластификатор + наполнитель (мелкозернистая) патент на изобретение RU 2729283	В/Ц=0,37-0,41 5 систем					
3	Цемент+ вода + суперпластификатор + наполнитель (микрозернистая) патент на изобретение RU 2729085	В/Ц=0,28-0,32 5 систем					

Таблица 2.14 – Компонентный состав реальных смесей для 3D-печати

Система	Вид и обозначение смеси	Дозировка добавки-модификатора (метакаолина), % от массы цемента	СП, % от массы Ц	Дозировка песка, соотношение по массе Ц : П	Дозировка наполнителя (ИМ), % от массы Ц	Дозировка волокна (ВЛ), % от массы Ц
1	микрозернистая эталон Ц – В – МКЛ – ИМ – ВЛ	2	-	1:1,25	-	0,5
2	мелкозернистая, патент RU 2729085 С1 Ц – В – СП – МКЛ – П – ВЛ	2	0,4	1:1,25	-	0,5
3	микрозернистая, патент RU 2729283 С1 Ц – В – СП – МКЛ – ИМ – ВЛ	2	0,4	-	1:1	0,5

Четвертый эксперимента включал в себя оценку качества 3D-печатных конструкций, для обоснования требований к значениям технологических характеристик смесей. Целью данного этапа являлось получение численных показателей текучести, пластичности и формоустойчивости.

Для реализации цели четвертого этапа эксперимента был выполнен следующий комплекс исследований:

- исследование пластичности смеси при помощи оперативных методов для реальных запатентованных систем;
- исследование формоустойчивости смеси при помощи оперативных методов для реальных запатентованных систем;
- исследование текучести смеси при помощи оперативных методов для реальных запатентованных систем;
- исследование оценки качества модельных печатных объектов.

Матрица четвертого этапа эксперимента представлена в таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Матрица четвертого этапа эксперимента

Система	Вид и обозначение смеси	Варьируемый фактор	Технологические тесты			Оценка качества напечатанных объектов	
			Тест на формоустойчивость	Тест на текучесть (встряивающий тест)	Тест на эктрудирруемость (пенетрометрический тест)	Контроль качества печатных элементов	Контроль прочности слоистых образцов
1	Цемент+ вода + суперпластификатор + наполнитель (мелкозернистая) патент на изобретение RU 2729283 Ц – В – СП – МКЛ – П – ВЛ	ВЦ = 0,27-0,32 5 систем	Коэффициент деформирования	Диаметр расплыва	Сопротивление пенетрации	Коэффициент деформирования слоя	Прочность при сжатии, прочность сцепления слоев
2	Цемент+ вода + суперпластификатор + наполнитель (микрозернистая) патент на изобретение RU 2729085 Ц – В – СП – МКЛ – ИМ – ВЛ	ВЦ = 0,38-0,49 11 систем					

2.3 Методы испытаний

2.3.1 Методы оценки реологического поведения смесей

Сдвиговая реометрия. Для установления закономерностей образования, условий сохранения устойчивости и, наоборот, разрушения структур в концентрированных дисперсных системах (таких как изучаемая нами цементная смесь) необходимо определить взаимосвязь между реологическими характеристиками дисперсных систем и интенсивностью механических воздействий на них.

Наибольшая информация в данном смысле может быть получена в результате построения полной реологической кривой течения, дисперсной системы, выражающей зависимость равновесной степени разрушения структуры от скорости ее деформации $\dot{\epsilon}$ и или напряжения сдвига τ . [95].

Для получения полных реологических кривых исследуемых модельных систем, использовался ротационный вискозиметр «RHEOTEST 4.1» (рисунок 2.1). Основным преимуществом данного оборудования является способность измерять реологические характеристики и параметры в абсолютных физических единицах [95]. Ширина зазора между цилиндрами прибора составляла 2 мм, градиент скоростей сдвига изменялся от 1 до 437,4 с⁻¹.



Рисунок 2.1 – Ротационный вискозиметр RHEOTEST 4.1

Исследуемые модельные системы помещались в коаксиальный цилиндр и устанавливались в ротационный вискозиметр, после чего производилось изменение крутящего момента ротора определяющегося датчиком угла вращения по

закручиванию приводной пружины (метод CR) и по изменению силы тока в приводе (метод CR) для получения полной реологической кривой.

В настоящее время на рынке доступно множество реометров, однако наибольшее распространение получили устройства, предназначенные для измерения вязкости паст, таких как цементное тесто. Эти приборы не способны оценивать реологические характеристики бетонных и растворных смесей с различными видами заполнителя — как мелким, так и крупным. Реометры, специально разработанные для бетонных смесей, на данный момент являются дефицитом, что приводит к их отсутствию в лабораториях строительных вузов страны. Эта ситуация вынуждает специалистов прибегать к альтернативным методам исследования реологических и технологических свойств цементного теста, растворов и бетонных смесей. Сравнение результатов, полученных при использовании различных подходов, зачастую не дает значимого научного или практического результата.

Сдавливающая реометрия. При реализации эксперимента использовались методы реометрии при сдавливании (squeeze flow rheometry) [49,54].

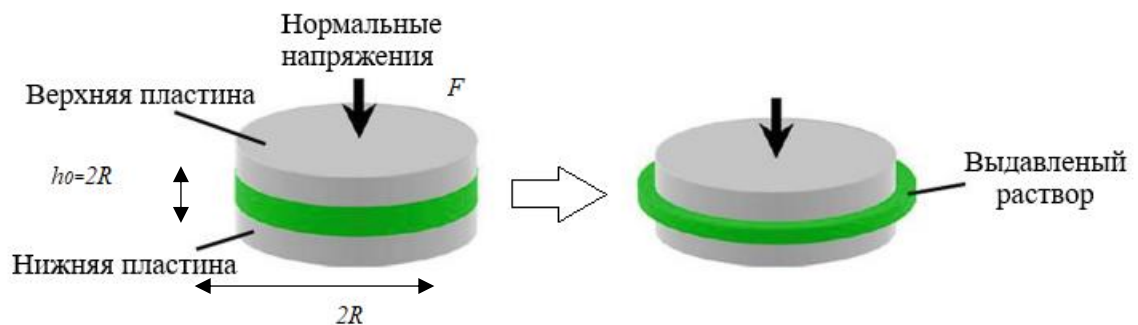


Рисунок 2.2 Схематическое изображение сдавливающего теста

Для оценки пластичности и способности к экструзии производился сдавливающий тест с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с, разработанный N.Roussel'ем [7]. В ранее проведенных исследованиях [8] доказано, при проведении испытаний таким образом, наиболее адекватно моделируется поведение системы в процессе экструзии. Данный тест выполнялся для свежотформованных образцов всех модельных систем с помощью испытательной

системы INSTRON 5982. При проведении испытаний использовались цилиндрические образцы смеси размером $R = h_0 = 25$ мм. Образец помещался между двумя гладкими пластинами, диаметр которых соответствовал размеру образца (рисунок 2.2).

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 :

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2}, \quad (2.1)$$

$$K_i\left(\frac{h}{R}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^*. \quad (2.2)$$

В качестве метода оценки формоустойчивости планируется разработать и апробировать метод сдавливающей реометрии, моделирующей реологическое поведение вязко-пластичной смеси в условиях нарастания нагрузки при послойной укладке слоев. Для этого был произведен расчёт нагрузок от собственного веса печатных слоев в процессе печати натурального объекта. При разработке метода обоснована постоянная скорость нагружения образцов 0,5 н/с (приложение А), что отвечает средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов промышленно производимыми принтерами, определенной исходя из расчета нагрузок от возрастания веса укладываемых слоев при печати здания заданного периметра, отдельных конструктивных элементов и элементов ландшафтного дизайна.

Испытания планируется проводить непосредственно после формования образцов смеси размером $R = h_0 = 25$ мм. В процессе опыта будут фиксироваться кривые «нагрузка P – перемещение Δ » и «перемещение Δ – время t ». Планируется выявить критические точки начала деформирования и трещинообразования [72] смесей и в данных точках определить значения пластической прочности и пластических деформаций, рассчитываемых согласно соотношению 2.4:

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2} \quad (2.3)$$

В результате проведения исследований планируется обосновать:

- на основании сдвигающего теста с постоянной скоростью деформирования – численное значение критерия экструдированности;
- на основании сдвигающего теста с постоянной скоростью нагружения – критерии формоустойчивости и их численные значения.

2.3.2 Методика оценки технологических свойств смесей оперативно-техническими тестами

Исследование технологических свойств смесей включало в себя следующий комплекс экспериментов:

- контроль текучести методом оползания при механических воздействиях (slump test);
- контроль пластичности методом проникающего внутрь прута (пенетрометрический тест);
- тестирование смеси на оценку способности сохранять форму слоя с обработкой методики и устройства для испытаний.

Для оценки текучести был использован метод оползания при механических воздействиях (slump test). Производилось измерение растекаемости свежеприготовленной смеси в заданные сроки следующим образом. Стандартный конус (см. рисунок 2.3), например конус Хегермана, наполнялся смесью в два слоя, каждый из которых плотно уплотнялся, излишки смеси срезались кельмой вровень с краями формы, после чего его устанавливали на встряхивающий столик. Форму поднимали вертикально вверх, и стол приводили в движение 20 раз за время равное 30 с. Затем регистрировались противоположные диаметры (d_1 и d_2) расплыва смеси и производилось определение расплыва смеси ($D_{\text{распл}}$, мм) с точностью до 1 мм (рисунок 2.4) по формуле 2.4:

$$D_{\text{распл}} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2.4)$$

Оценка пластичности производилась методом проникающего прута (пенетрометрический тест). В качестве испытательного прибора был выбран пенетрометр Геороскет грунтовый универсальный S068 с варьируемым диаметром плунжера $d = 0.61 \text{ см}, 1.5 \text{ см}, 2 \text{ см}, 2.5 \text{ см}$.

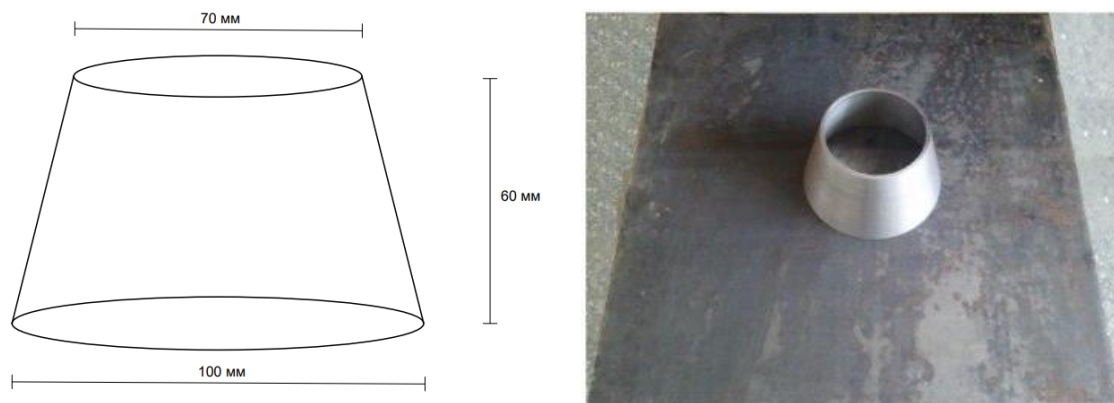


Рисунок 2.3 – Конус Хегермана



Рисунок 2.4 – Изображение измерения расплыва смеси и измерения результатов после встряхивающего теста

Смесь в заданные сроки испытаний укладывалась в кольцо диаметром 150 мм и высотой 55 мм. Испытания производились непосредственно после укладки смеси. Измерения производились, погружением плунжера пенетрометра до заданной риски, на глубину 5 мм. Количество измерений – 12 на каждое время измерения. По результатам испытаний оценку пластической прочности ($P_{пл}$) определяют как приведенную величину сопротивления пенетрации:

$$P_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2}, \quad (2.5)$$

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м².

В результате испытаний запланировано определить оптимальный диаметр плунжера.

Для контроля формоустойчивости предполагается отработка методики теста на оценку способности сохранять форму слоя (shape retention). Апробируемая методика предполагает следующие шаги. Смесь для 3D-печати заполняется цилиндрическая форма диаметром $d_0 = 50$ мм и высотой $h_0 = 50$ мм. Затем форму поднимают вверх. Сначала производится контроль вертикальных и горизонтальных деформаций образца за определенный промежуток времени (в течение 60 секунд). Если деформирования не происходит, то на верхнюю поверхность свежего образца помещается груз массой 1-2 кг и фиксируются вертикальные (h_i , мм) и горизонтальные (d_i , мм) деформации образца также в течение 60 секунд.

В качестве критериальной характеристики предлагается ввести коэффициент деформирования свежеприготовленной смеси, рассчитываемый по соотношению

$$v_{10} = \frac{\varepsilon_{\text{поп}}}{\varepsilon_{\text{прод}}}, \quad (2.6)$$

где $\varepsilon_{\text{поп}}$ – относительные поперечные деформации образца

$$\varepsilon_{\text{поп}} = \frac{d_0}{d_i} \times 100, \%; \quad (2.7)$$

$\varepsilon_{\text{прод}}$ – относительные продольные деформации образца

$$\varepsilon_{\text{прод}} = \frac{h_0}{h_i} \times 100, \%; \quad (2.8)$$

В процессе отработки методики предполагается определить:

- требования к схеме и геометрическим размерам устройства для испытаний;
- способ фиксации деформаций;
- величину прикладываемой нагрузки;
- процедуру контроля;
- требования к граничным значениям деформаций свежего образца без нагружения и при приложении заданной нагрузки.

2.3.3 Методы изготовления и контроля качества модельных и полноразмерных 3D-печатных конструкций

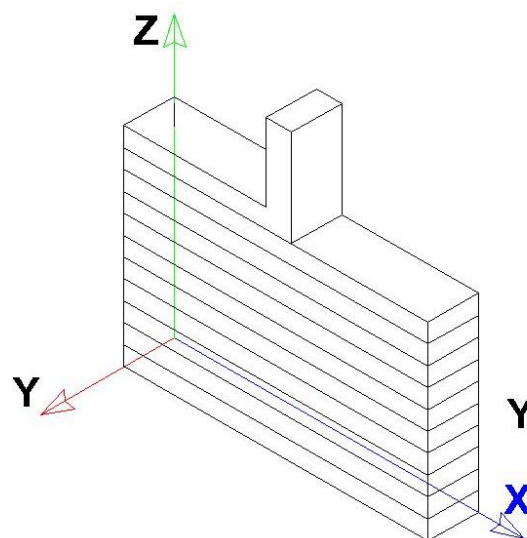
Для исследования и оценки качества 3D-печатных объектов на лабораторном принтере (рисунок 2.5 а) производилась печать модельных элементов и полноразмерных конструкций.

При проведении исследований приняты следующие режимы печати:

- постоянная скорость печати 2 см/с,
- постоянное расстояние между соплом и слоем - 2 см.



а)



б)

Рисунок 2.5 – а) лабораторный принтер оригинальной авторской конструкции с зоной печати $1,5 \times 3 \times 1$ м; б) схема печати модельного элемента

Характеристики модельного элемента – длина $\sim 60-80$ см, ширина 4 см, высота 16-20 см. Сечение слоя составляет $4 \times 1,5$ см, количество печатных слоев – 11-15 (рисунок 2.5 б). Для контроля прочности после твердения в нормальных условиях ($t = 20 \pm 2$ °С, $W = 100$ %) в течение суток производится распиливание модельного элемента на образцы – призмы размером $4 \times 4 \times 16$ см, $4 \times 4 \times 3$ см.

Характеристики полноразмерных конструкций представлены на рисунке 2.6. Сечение слоя составляло 2×2 см. После твердения конструкций в естественных температурно-влажностных условиях ($t = 20 \pm 5$ °С, $W = 50 - 70$ %) в течение 28 суток производилось выпиливание образцов – призм размером $2 \times 2 \times (8-9)$ см, $2 \times 2 \times 4$ см.

Оценка качества 3D-печатных элементов и конструкций, прочностных характеристик образцов, изготовленных из смесей с различными технологическими характеристиками, производилась для обоснования требований к технологическим характеристикам смесей.

В процессе печати контролировались характеристики текучести, пластичности и формоустойчивости при отборе проб смеси из смесителя и на выходе из экструдера. Качество 3D-печатных фрагментов стен оценивалось по измерению и оценке следующих параметров:

- вертикальных и горизонтальных деформаций отдельных слоев по вертикали и горизонтали с точностью 0,5 мм;

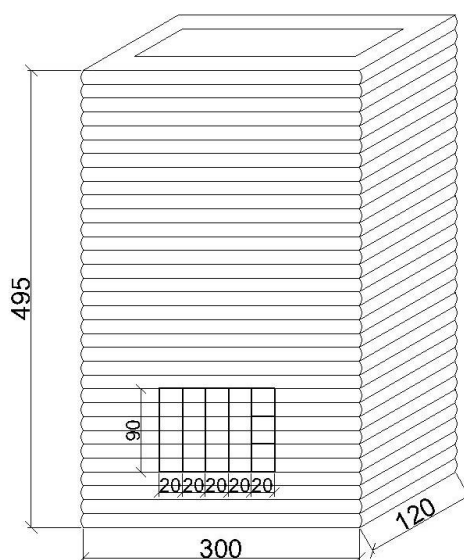


Рисунок 2.6 – Схема 3D-печатной полноразмерной конструкции

- вертикальных и горизонтальных деформаций напечатанной конструкции по вертикали и горизонтали с точностью 1 мм;

- дефектности слоев конструкции по результатам фотофиксации.

Физико-механические свойства образцов, выпиленных из напечатанных элементов конструкций оценивались по следующим параметрам:

- прочности сцепления слоев при испытании на сдвиг, нагрузка - по шву сцепления образцов (6 образцов)

- прочности на сжатие образцов призм при приложении нагрузки перпендикулярно (6 образцов) направлению укладки слоев.

Схемы испытаний образцов представлены на рисунке 2.7.

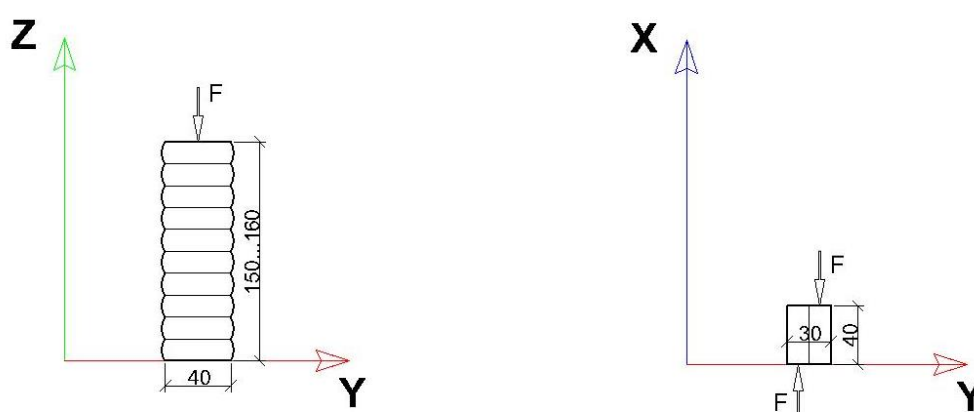


Рисунок 2.7 – Схема испытаний образцов, выпиленных из 3D-печатной конструкции

Исследование реологических характеристик цементных смесей и физико-механических свойств образцов осуществлялась при помощи средств измерений, имеющими метрологическую поверку и на испытательном оборудовании с соответствующей аттестацией.

Выводы по главе 2

1. Охарактеризованы факторное пространство и объекты исследования, в качестве которых приняты смеси для строительной 3D-печати, представляющие собой вязко-пластичные дисперсные системы (дисперсная фаза + дисперсионная среда). Предметом исследования является реологическое поведение смесей для строительной 3D-печати в условиях, моделирующих технологические процессы экструзии и безопалубочной послойной укладки.

2. Для исследования реологического поведения смесей в условиях, моделирующих воздействия в процессе экструзии и послойной укладки, предложено использовать два метода сдвигающей реометрии:

- с постоянной скоростью деформирования (известный как метод Roussel'я [7]), на основании которого планируется уточнить численное значение критерия экструдируемости;

- с постоянной скоростью нагружения (разрабатываемый авторский метод), на основании которого планируется обосновать критерии формоустойчивости и их численные значения.

Адекватность разрабатываемых критериев и методов планируется доказать их верификацией методами сдвиговой реометрии.

3. Для оценки технологических характеристик смесей предложены к апробации следующие методы:

- для оценки текучести и способности к перекачиванию – метод оползания при механических воздействиях,

- для оценки пластичности и способности к экструзии – пенетрометрический тест,

- для оценки формоустойчивости – тест на нагружение образца смеси.

Адекватность разрабатываемых критериев и методов планируется доказать их верификацией методами сдвигающей реометрии.

4. Диапазон значений технологических характеристик смесей, обеспечивающих их пригодность для экструзионной строительной 3D-печати, планируется обосновать по результатам комплексной оценки качества модельных и полноразмерных 3D-печатных конструкций.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Обоснование и апробация методов оценки реологического поведения смесей, адаптированных к технологии строительной 3D-печати

3.1.1 Исследование и критериальная оценка пластичности смесей методом сдавливающей реометрии

Пластичность бетонной смеси определяется её способностью поддерживать целостность структуры даже при значительных неупругих деформациях. Для оценки пластичности использовался сдавливающий тест (рисунок 3.1) с постоянной скоростью деформирования на трех типах модельных цементных систем «цемент + вода», фактором варьирования выступало В/Ц соотношение (см. разд. 2.2).

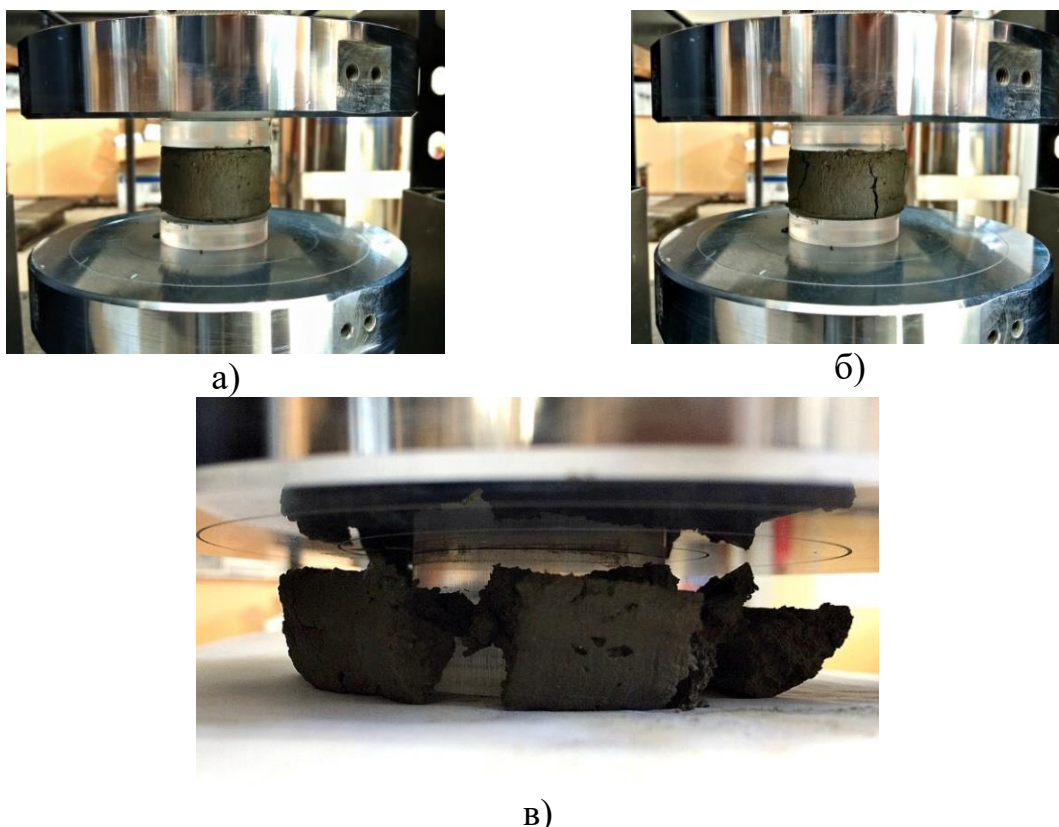


Рисунок 3.1 – Этапы проведения сдавливающего теста [97, 98]

а) начало испытания; б) начало сдавливания; в) полное разрушение

На рисунке 3.2 представлены кривые $F^* = f(h_i/R)$, которые соотносятся с аналогичными кривыми N. Roussel [7]. Анализ экспериментальных кривых $F^* = f(h_i/R)$ для характеристики реологического поведения цементных систем при сдавливании произведен на основании подходов структурной реологии дисперсных систем П.А. Ребиндера [46].

При действии низких сжимающих напряжений на первом участке кривой в диапазоне деформирования $\sim 0,8 < h_i/R < 1$ структура сохраняет устойчивость ("placing phase" согласно терминологии N. Roussel [7]). Сопоставление $F^* = f(h_i/R)$ с классической реологической кривой, впервые полученной в трудах П.А. Ребиндера [46] (см. рис. 1.11), позволяет соотнести этот участок "placing phase" с участком вязкопластического течения дисперсной системы с неразрушенной структурой на кривой П.А. Ребиндера (модель Шведова). При возрастании напряжений на втором участке при $0,5 < h_i/R < 0,8$ система пластически деформируется, а её структура теряет устойчивость ("perfect phase response phase" согласно N. Roussel [7]).

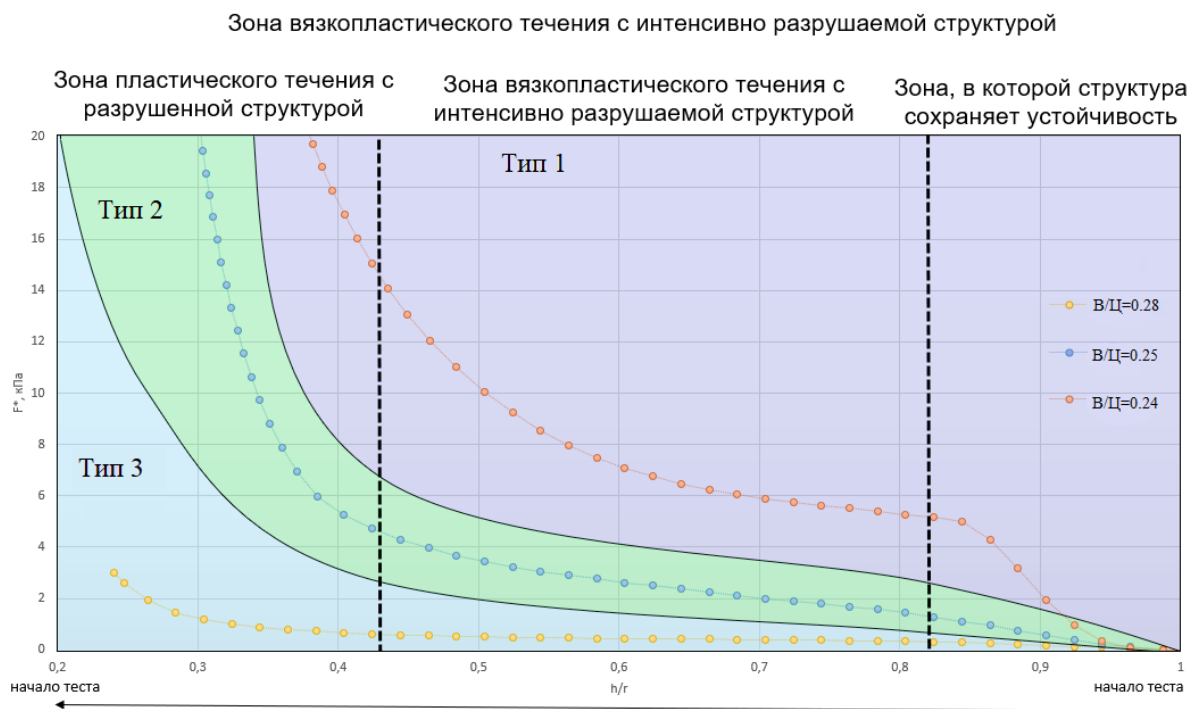


Рисунок 3.2 – Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R .

Данный участок можно соотнести с участком вязкопластического течения с интенсивно разрушаемой структурой на кривой П.А.Ребиндера (модель Бингама). Резкое возрастание нагрузки и интенсификация течения на третьем участке $h_i/R < 0,5$ связаны с полным разрушением структуры вязкопластичной цементной системы. Исходя из этого, предложенный N. Roussel'ем экспериментальный критерий пластичности $K_i(I)$ допускается соотносить с оценкой предела ползучести системы τ_k по модели Шведова (см. рис. 1.11).

Полученные кривые отличаются типом реологического поведения при нагружении.

Система типа I имеет выраженный горизонтальный участок пластического деформирования между двумя точками перегиба (для системы с В/Ц = 0,24). Величина приведенной нагрузки F^* , необходимая для перехода из устойчивого состояния к течению, составляет ~ 6 кПа. При этом согласно микрофотографиям структуры (рисунок 3.3 а), нарушение ее сплошности, появление трещин происходит уже в первой точке перегиба кривой $F^* = f(h_i/R)$, то есть в самом начале нагружения. Поэтому можно утверждать, что системы с таким типом реологического поведения неспособны к вязкопластическому течению с неразрушенной структурой в достаточно широком диапазоне внешней нагрузки. Следовательно, данные системы недостаточно пластичны для формирования бездефектного слоя в процессе экструзии. Для таких систем значение $K_i(I)$ составляет более 2 кПа.

Система типа II характеризуется отсутствием ярко выраженных переходов между участками кривой (для системы с В/Ц = 0,25). Величина F^* в первой точке перегиба, соответствующая началу пластического течения, составляет $\sim 1-2$ кПа, переход в состояние течения с разрушенной структурой происходит при значениях $F^* = \sim 5$ кПа. При этом согласно микрофотографиям структуры (рисунок 3.3 б), нарушение сплошности структуры данной системы в первой точке перегиба кривой $F^* = f(h_i/R)$ не фиксируется. Следовательно, система данного типа

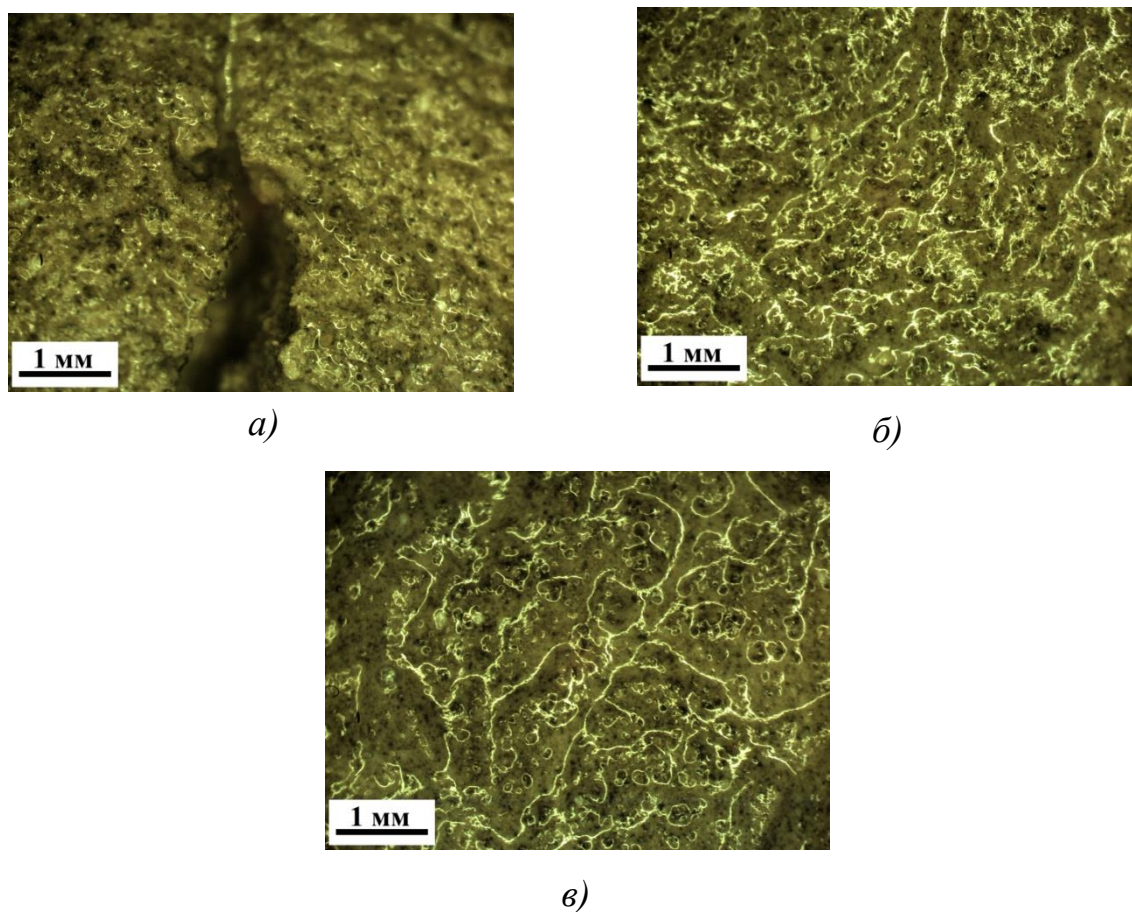


Рисунок 3.3 – Микрофотографии структуры цементных систем при уровне нагружения, соответствующем первой точке перегиба кривых $F^* = f(h_i/R)$ (увеличение $\times 40$)

а) система типа I; б) система типа II; в) система типа III

обладает способностью к вязкопластическому течению без разрушения структуры в достаточно широком диапазоне внешней нагрузки, то есть обладает способностью к экструзии именно вследствие их достаточной пластичности. Для таких систем значения критерия $K_i(I)$ находятся в диапазоне 1,0 – 2,0 кПа.

Система типа III характеризуется слабой выраженностью участка устойчивого состояния структуры "placing phase" (для системы с В/Ц = 0,28). Система теряет устойчивость, приобретает текучесть в начальный момент нагружения при $F^* < 0,5$ кПа (см. рис. 3.2). Согласно микрофотографиям структуры (рисунок 3.3 в), в ней присутствуют толстые прослойки жидкой фазы, наличие которых и способствует потере агрегативной устойчивости системы при минимальных нагрузках.

Такие системы не обладают необходимыми упруго-вязкопластическими свойствами и устойчивостью для формирования устойчивого экструзионного слоя.

Полученные результаты позволили уточнить физический смысл предложенного N. Roussel'ем экспериментального критерия пластичности $K_i(I)$ и предложить диапазон его значений, в котором обеспечивается способность к экструзии вязкопластичных смесей (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Типизация реологических характеристик модельных цементных систем

Тип кривых	Пригодность к экструзии	Значения критерия пластичности $K_i(I)$
I	Не обладают экструдиремостью, так как неспособны к вязкопластическому течению с неразрушенной структурой, то есть непластичны	> 2 кПа
II	Обладают экструдиремостью, так как способны к вязкопластическому течению без разрушения структуры, то есть пластичны	1-2 кПа
III	Не обладают экструдиремостью, так как не обладают необходимыми упруго-вязкопластическими свойствами и устойчивостью для формирования устойчивого экструзионного слоя, то есть имеют повышенную текучесть	< 1 кПа

Критерий $K_i(I)$ предлагается принимать как оценку предела ползучести системы τ_k (по Шведову), при достижении которого в вязко-пластичной дисперсной системе происходит переход от устойчивого состояния к началу разрушения коагуляционных контактов в структуре и вязкопластическому течению [111].

Для обеспечения способности к экструзии значения критерия пластичности $K_i(I)$ должны соответствовать диапазону 1-2 кПа.

3.1.2 Разработка метода оценки формоустойчивости при сдавливании

Для оценки формоустойчивости предложен и апробирован сдавливающий тест с постоянной скоростью нагружения для оценки потенциала сопротивления смесей деформированию и разрушению при возрастании нагрузки. Скорость нагружения образцов составляла 0,5 Н/с, что соотносится с расчетом нагрузок (Приложение А). Эксперимент проводился на трех типах модельных цементных систем «цемент + вода» систем, фактором варьирования выступало В/Ц соотношение (см. разд. 2.2) [117, 118].

По результатам испытаний получены два вида тестовых кривых: «относительное перемещение Δ – время t » (рисунок 3.4), «нагрузка P – перемещение Δ » (рисунок 3.5)

На кривых «относительное перемещение Δ – время t » можно выделить три основных участка:

- «зону устойчивости», которая характеризует отсутствие деформаций при действии нагрузок;
- «зону пластического деформирования», которая характеризует способность системы деформироваться без нарушения сплошности структуры;
- «зону разрушения структуры», в которой происходит полная потеря ее сплошности.

На кривых «нагрузка P – перемещение Δ » выделяются пики падения нагрузки, которые соответствуют началу потери сплошности структуры, то есть началу ее разрушения. Данные точки соответствуют началу зоны разрушения структуры на кривых «относительное перемещение Δ – время t ».

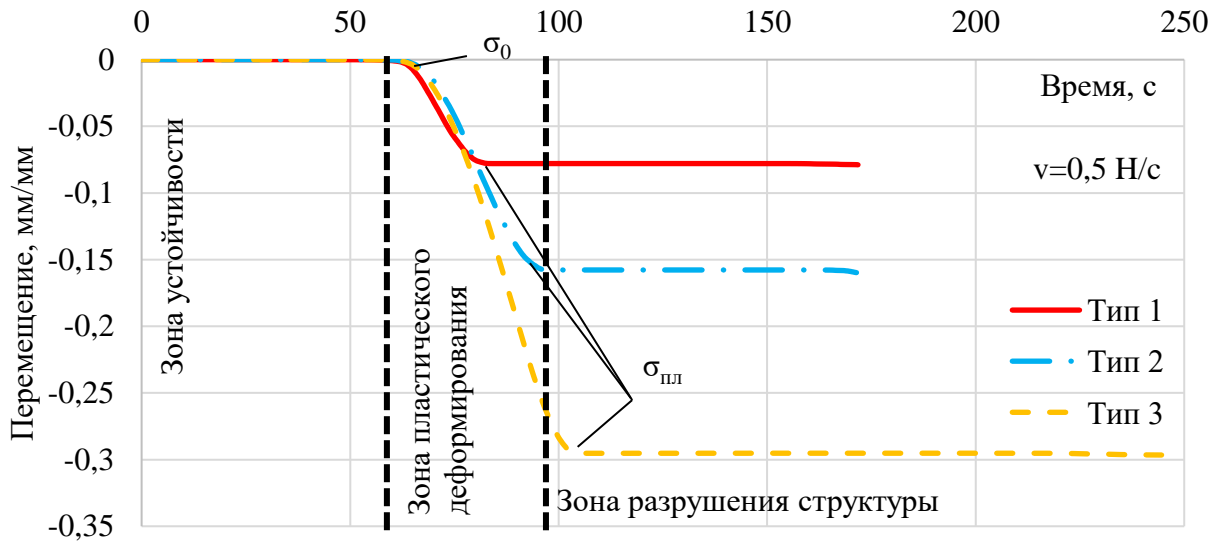


Рисунок 3.4 – Тестовые экспериментальные кривые «перемещение Δ – время t » для системы «цемент + вода». Обозначено:

— Тип 1 (В/Ц=0,24); —•— Тип 2 (В/Ц=0,25); - - - Тип 3 (В/Ц=0,28);

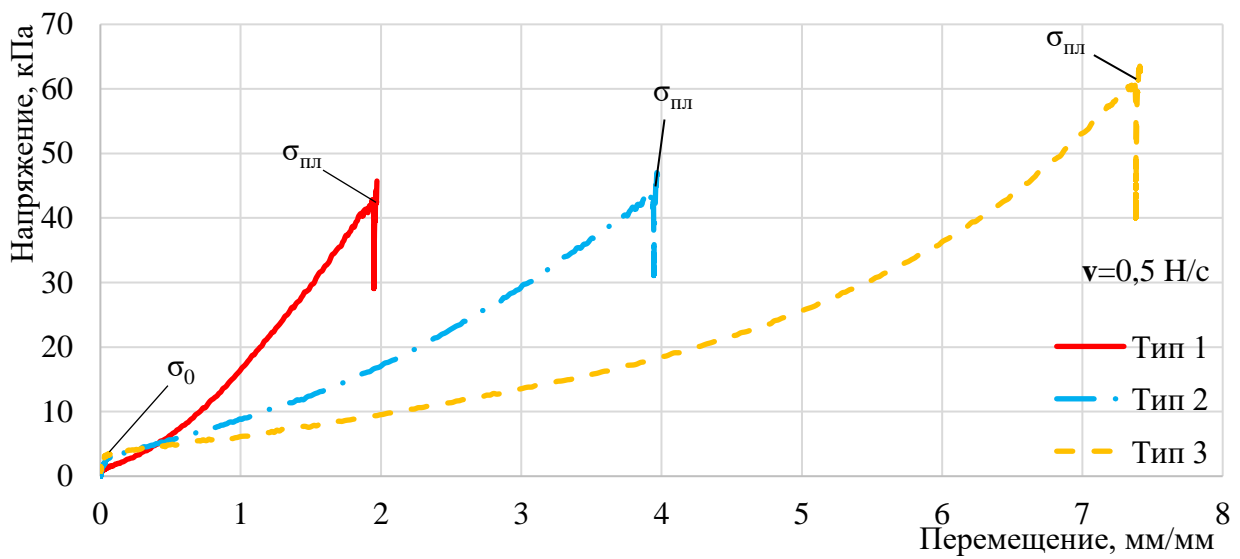


Рисунок 3.5 – Тестовые экспериментальные кривые

«нагрузка P – перемещение Δ » для системы «цемент + вода». Обозначено:

— Тип 1 (В/Ц=0,24); —•— Тип 2 (В/Ц=0,25); - - - Тип 3 (В/Ц=0,28);

Анализ экспериментальных кривых « $\Delta - t$ », « $P - \Delta$ » на основании подходов структурной реологии дисперсных систем П.А. Ребиндера [46] позволяет ввести следующие трактовки.

Сопоставление кривой « $\Delta - t$ » с классической реологической кривой П.А. Ребиндера [46] (см. рис. 1.11) позволяет соотнести зону устойчивости с участком I на кривой П.А. Ребиндера, когда дисперсная система ведет себя как твердообразное тело с неразрушенной структурой. Величину напряжений σ_0 , рассчитанную на границе данной зоны с зоной пластического деформирования, можно соотнести с величиной статического предела текучести τ_{KI} .

Зону пластического деформирования на кривой « $\Delta - t$ » можно соотнести с участком II кривой П.А. Ребиндера, соответствующему вязкопластическому течению дисперсной системы с неразрушенной структурой. Величину напряжений $\sigma_{пл}$, рассчитанную на границе данной зоны с зоной разрушения структуры, можно соотнести с величиной предела текучести τ_{K2} (по Бингаму).

Важно подчеркнуть, что для всех исследованных систем, которые отличались типом пластического деформирования при сдавливании с постоянной скоростью деформирования (см. рис. 3.2, табл. 3.1), характер кривых « $\Delta - t$ », « $P - \Delta$ » является идентичным. Отличие состоит в величине деформаций и напряжений при сдавливании [113].

На основании этого предлагается ввести следующие единые критерии формоустойчивости:

- структурная прочность σ_0 (кПа), характеризующая способность вязко-пластичной смеси воспринимать нагрузку без деформирования напечатанного слоя. Данная величина является оценкой статического предела текучести системы, определяемой при действии нормальных напряжений (при сдавливании);

- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ (кПа), характеризующая способность вязкопластичной смеси воспринимать нагрузку без нарушения сплошности. Данная величина является оценкой бингамовского предела текучести системы, определяемой при действии нормальных напряжений (при сдавливании);

- относительная деформация слоя смеси до момента нарушения сплошности

$\Delta_{пл}$ (мм/мм). Предлагается рассматривать как дополнительный критерий, так как оценка деформативности слоя при нагружении принципиально важна в технологии безопасной 3D-печати.

В таблице 3.2 приведены значения критериев формоустойчивости и пластичности для систем с выявленными типами реологического поведения.

Таблица 3.2 – Реологические характеристики цементных систем

Тип кривых пластичности	Значения критерия пластичности $K_i(I)$	Значения критериев формоустойчивости		
		σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	Δ , мм/мм
I	>2,0 кПа	6	25	0,01
II	1,0-2,0 кПа	4	36	0,03
III	< 1,0 кПа	1	53	0,09

Соотнесение значений данных для систем с разным типом пластического поведения позволяет заключить, что при повышении текучести цементных систем закономерно снижается их формоустойчивость. При этом, если величина критерия пластичности $K_i(I)$ (как оценка предела ползучести при сдавливании τ_K) снижается в три раза при переходе от систем от I к III типу, то величина структурной прочности σ_0 (как оценка предела статического предела текучести при сдавливании τ_{KI}) – в 6 раз.

3.1.3 Верификация критериев пластичности и формоустойчивости методами сдвиговой реометрии

Методы оценки пластичности и формоустойчивости при сдавливании, были верифицированы методами классической сдвиговой реометрии путем получения полной реологической кривой [95, 100]. Для этого был использован ротационный вискозиметр RHEOTEST 4.1, съемка производилась в двух режимах CS и CR (рисунки 3.6). Для получения результатов (CS) использовалась измерительная система типа Серле, в которой задается напряжение и определяется величина скорости

сдвига. Для получения результатов (CR) использовалась измерительная система типа Куэтта, в которой задается скорость сдвига и определяется величина напряжения сдвига.

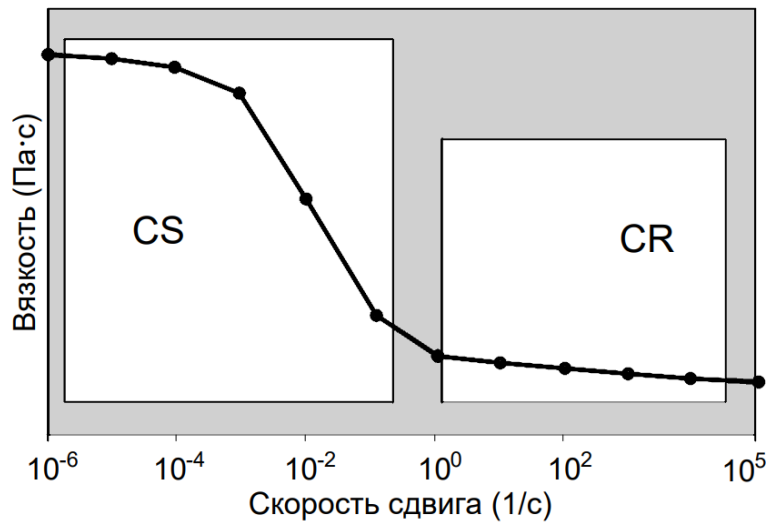


Рисунок 3.6 – Диапазоны скоростей сдвига для CR-реометров и CS-реометров

Эксперименты производились на модельных цементных системах, отличающихся видом химических добавок (см. табл. 2.11).

Для модельных смесей Ц-В (рисунок 3.7), Ц-В-СП (рисунок 3.8), Ц-В-СП-МКЛ (рисунок 3.9) и Ц-В-СП-(ТКПФ+КМ) (рисунок 3.10) были получены полные реологические кривые и определены реологические характеристики (таблица 3.3).

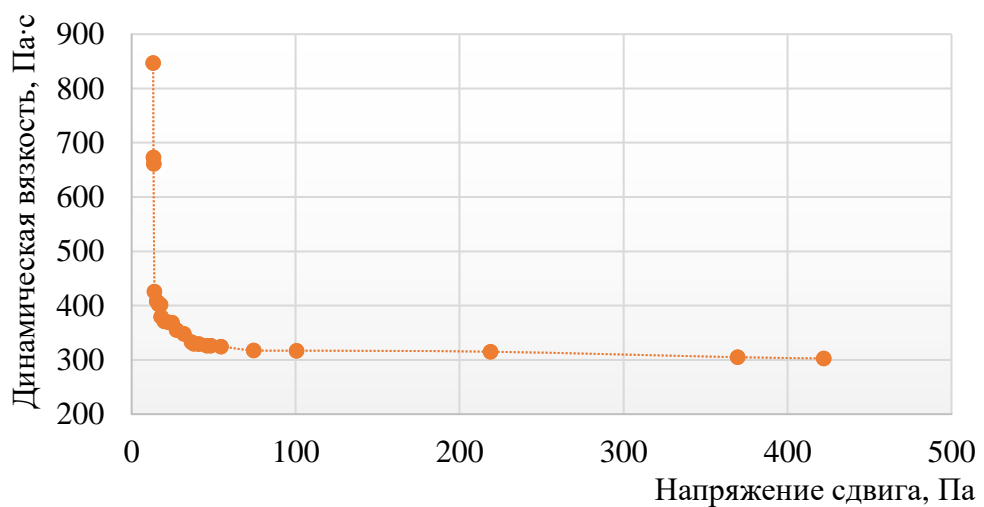


Рисунок 3.7 – Полная реологическая кривая течения системы Ц-В

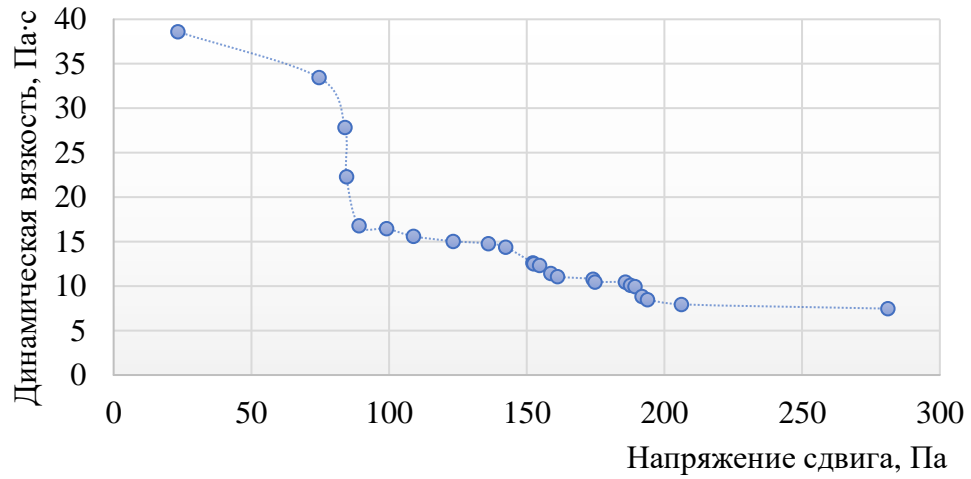


Рисунок 3.8 – Полная реологическая кривая течения системы Ц-В-СП

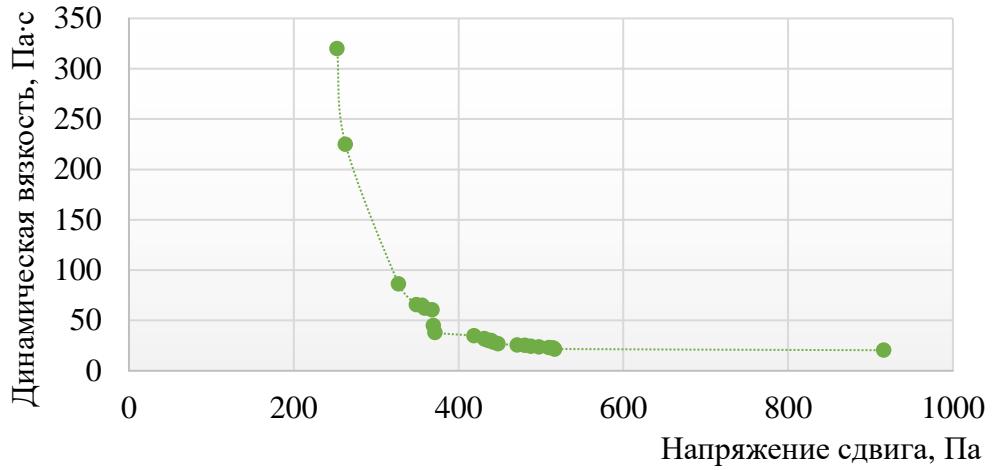


Рисунок 3.9 – Полная реологическая кривая течения системы Ц-В-СП-МКЛ

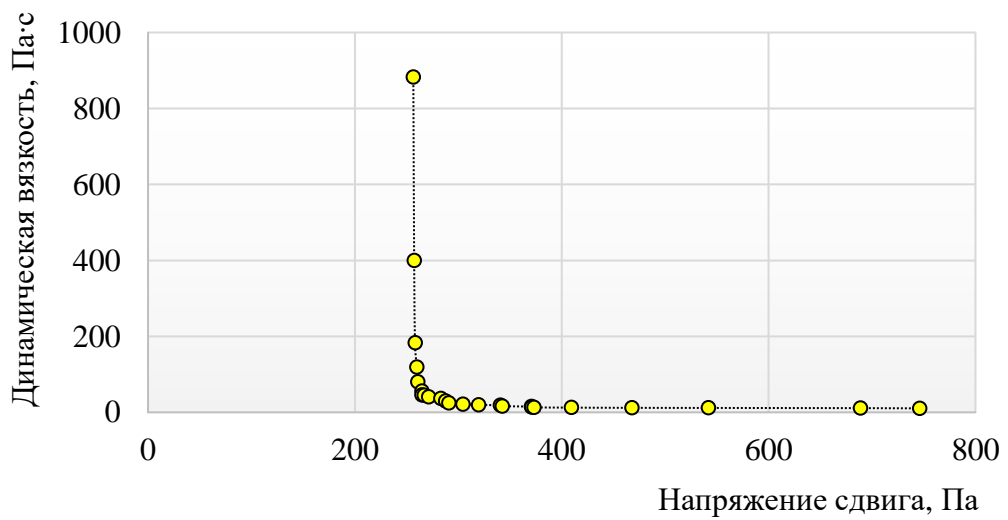


Рисунок 3.10 – Полная реологическая кривая течения системы Ц-В-СП-(ТКПФ+КМ)

Таблица 3.3 – Реологические характеристики модельных цементных систем (по результатам сдвиговой реометрии)

Система	Статическая вязкость η_0 кПа·с	Динамическая вязкость η , кПа·с	Статический предел текучести $\tau_{к1}$, Па	Предел текучести $\tau_{к2}$ (по Бингаму), Па
Ц-В	847,3	302,7	13,14	31,92
Ц-В-СП	38,6	7,46	23,34	89,08
Ц-В-СП-МКЛ	320,0	2,42	252,6	271,3
Ц-В-СП-(ТКПФ+КМ)	882,4	10,48	255,5	369,6

Параллельно для данных систем произведено исследование пластического поведения при сдавливании (тест с постоянной скоростью деформирования) и формоустойчивости (тест с постоянной скоростью нагружения) предложенными методами. Результаты представлены на рисунках 3.11 – 3.13.

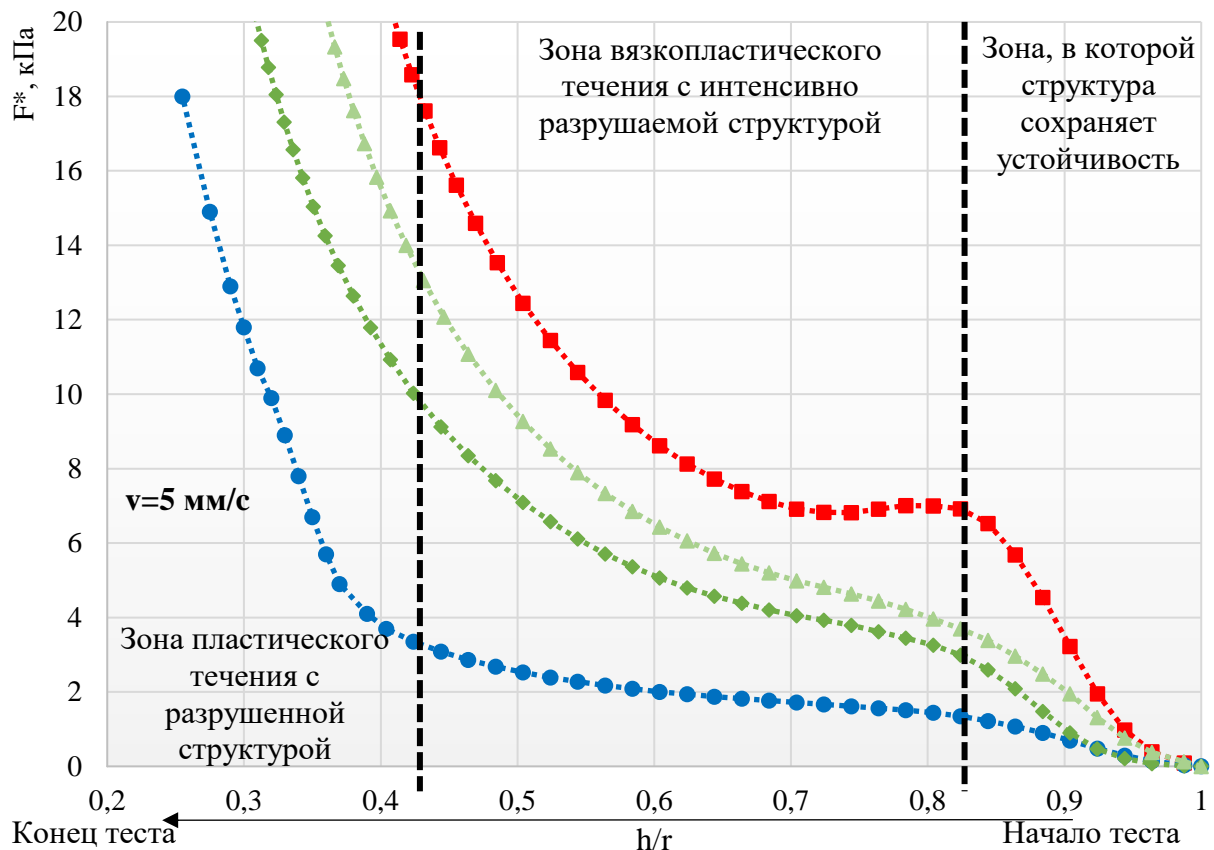


Рисунок 3.11 – Экспериментальные кривые $F^* = f(h/R)$ для модельных цементных систем. Обозначено:

■—■— Ц-В ; ●—●— Ц-В-СП ; ◆—◆— Ц-В-СП-МКЛ ; ▲—▲— Ц-В-СП-ТКПФ-КМ

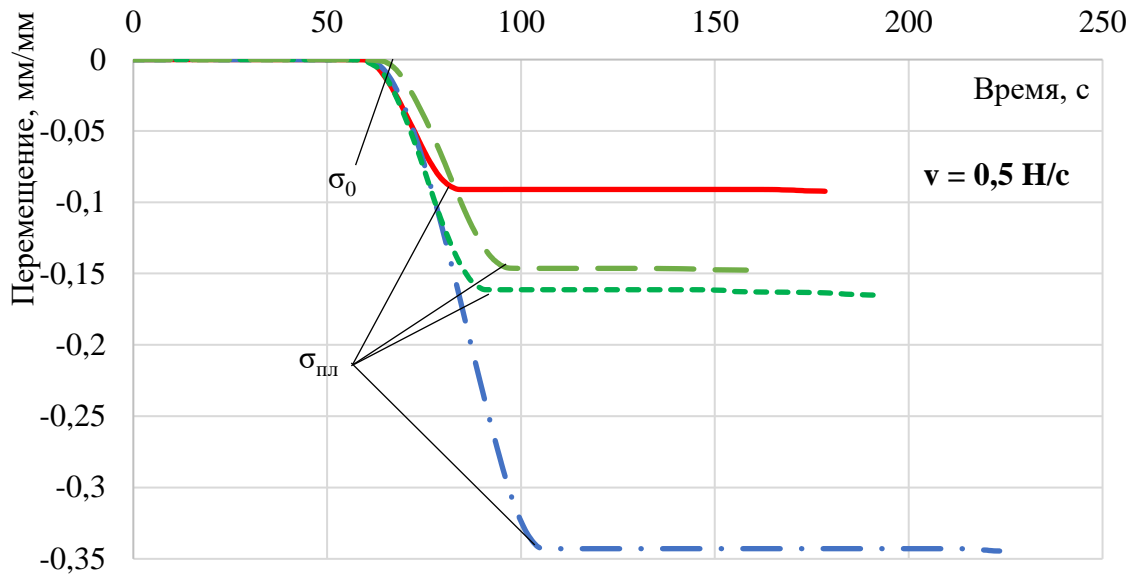


Рисунок 3.12 – Экспериментальные кривые «нагрузка Р – перемещение Δ » для модельных цементных систем. Обозначено:

— В-Ц — · В-Ц-СП - - В-Ц-СП-ТКПФ ··· В-Ц-МКЛ

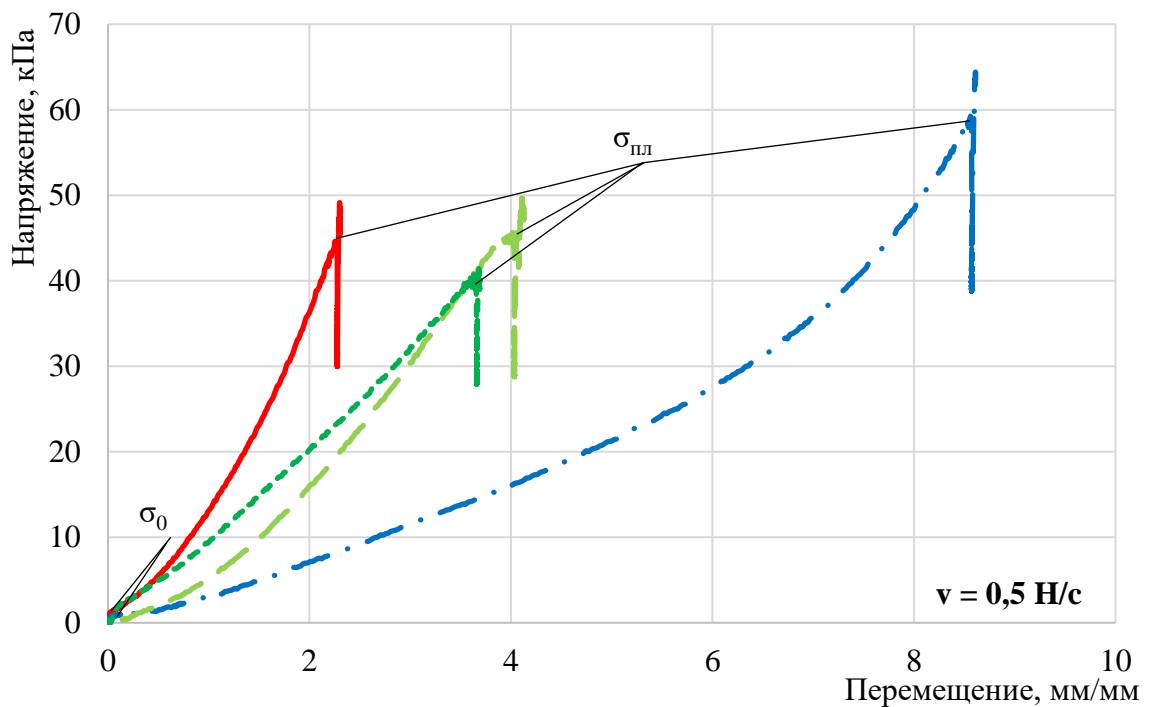


Рисунок 3.13 – Экспериментальные кривые «нагрузка Р – перемещение Δ » для модельных цементных систем. Обозначено:

— В-Ц — · В-Ц-СП - - В-Ц-СП-ТКПФ ··· В-Ц-МКЛ

Сопоставление реологического поведения при сдвиге и сдавливании позволяет охарактеризовать его как сходный для исследованных систем. Пластифицированная система Ц – В – СП характеризовалась низкой вязкостью (см. табл. 3.3). Согласно полной реологической кривой (см. рис. 3.8) и, одновременно, согласно кривой $F^* = f(h_i/R)$ ее можно охарактеризовать также как систему типа III с повышенной текучестью. Согласно кривым « $\Delta - t$ », «P – Δ » данная система характеризуется самой высокой деформативностью при нагружении.

Система Ц – В характеризовалась высокой вязкостью (см. табл. 3.3), на полной реологической кривой (см. рис. 3.7) происходит практически вертикальное падение вязкости при росте напряжений сдвига, что свидетельствует о неспособности системы к вязко-пластическому течению без разрушения структуры. Согласно кривой $F^* = f(h_i/R)$ данную систему также можно отнести к жесткой системе типа I. Согласно кривым « $\Delta - t$ », «P – Δ » данная система характеризуется самой низкой деформативностью при нагружении [119].

Системы Ц-В-СП-МКЛ, Ц-В-СП-(ТКПФ+КМ) характеризовались достаточно высокой вязкостью (см. табл. 3.3). На полной реологической кривой (см. рис. 3.9, 3.10) присутствуют наклонные участки изменения вязкости при росте напряжений сдвига, что свидетельствует о способности систем к вязко-пластическому течению. При этом согласно кривой $F^* = f(h_i/R)$ данные системы можно охарактеризовать также как системы типа II, обладающие способностью к пластическому течению с неразрушенной структурой. Согласно кривым « $\Delta - t$ », «P – Δ » данные системы характеризуются промежуточной деформативностью при нагружении.

Таким образом, предложенные методы исследования реологического поведения вязко-пластичных систем при сдавливании можно признать адекватными их реологическому поведению при сдвиге, а предложенные критерии оценки пластичности и формоустойчивости прямо соотносятся с классическими реологическими характеристиками [114]. На основании этого подтверждается первоначальное предположение о том, что можно рассматривать как оценочные характеристики пределов текучести в условиях действия нормальных напряжений (при сдавливании):

- критерий пластичности $K_i(I)$ – в качестве оценки предела ползучести τ_K ;

- структурную прочность σ_0 – в качестве оценки статического предела текучести $\tau_{К1}$;

- пластическую прочность $\sigma_{пл}$ – в качестве оценки бингамовского предела текучести $\tau_{К2}$.

На основании исследования реологического поведения предварительно определен рациональный диапазон значений данных критериев, при которых цементная смесь обладает достаточной пластичностью для формирования бездефектного устойчивого слоя при экструзии, и необходимой формоустойчивостью для безопасной печати (таблица 3.4)

Таблица 3.4 – Критерии пластичности и формоустойчивости (по результатам сжимающей реометрии)

Система	Тип кривых пластичности	$K_i(I)$, кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц-В	III	3,6	6	25	0,01
Ц-В-СП	I	0,7	1	53	0,09
Ц-В-СП-МКЛ	II	2,2	4	38	0,05
Ц-В-СП-(ТКПФ+КМ)	II	1,8	3	31	0,03
Рациональные значения исследуемых характеристик	II	1,40 – 2,0	1,5 – 4,5	30 – 40	<0,05

3.2 Обоснование оперативно-технических методов оценки технологических характеристик смесей для строительной 3D-печати

3.2.1 Комплексная оценка текучести, пластичности и формоустойчивости смесей оперативно-техническими методами

При проведении экспериментов применялись и апробировались следующие оперативно-технические методы:

- контроль текучести по диаметру расплыва смесей методом оползания при механических воздействиях (*slump test*). Испытания производили 3 раза – после 5, 10 и 20 минут выдержки смеси после перемешивания;

- контроль пластичности методом проникающего внутрь прута (пенетрометрический тест) с использованием пенетрометра Georocket грунтовой универсальный S068. В результате отработки планируется определить диаметр плунжера, который позволит производить измерения во всем диапазоне варьирования пластичности смесей. Испытания производили 3 раза – после 5, 10 и 20 минут выдержки смеси после перемешивания;

- тестирование смеси на оценку способности сохранять форму слоя (*shape retention*). В результате отработки методики оценки формоустойчивости отрабатываются следующие ее параметры.

Непосредственно после приготовления смесь для 3D-печати укладывали в цилиндрическую форму с диаметром $d_0 = 50$ мм и высотой $h_0 = 50$ мм. После этого полученный цилиндр извлекали из формы и в течение 60 секунд производили измерения его геометрических характеристик для определения вертикальных (h_i , мм) и горизонтальных (d_i , мм) деформаций. Испытания с пригрузением производили 3 раза – после 5, 10 и 20 минут выдержки смеси после перемешивания.

Характеристики смесей (см. табл. 2.14) и факторное пространство исследований представлены в главе 2 (см. табл. 2.13). Результаты исследований представлены на рисунках 3.14 - 3.16.

Результаты оценки текучести. Образцы мелкозернистых (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ) и микрозернистых (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ) смесей, в жидкой фазе которых присутствует суперпластификатор, характеризуются сходными значениями диаметра расплыва смесей во всем исследованном диапазоне варьирования В/Ц-отношений, выбранном на основании ранее проведенных исследований [35-39, 60, 61]:

- $D_{\min} = 135 - 145$ мм, $D_{\max} = 220 - 240$ мм после 5 минут выдержки;
- $D_{\min} = 125 - 135$ мм, $D_{\max} = 200 - 210$ мм после 10 минут выдержки;
- $D_{\min} = 110 - 120$ мм, $D_{\max} \approx 180$ мм после 20 минут выдержки.

Образцы микрозернистых смесей (Ц – В – МКЛ – ИМ – ВЛ), в жидкой фазе которых нет суперпластификатора, характеризуются более низкими значениями диаметра расплыва смесей во всем исследованном диапазоне варьирования В/Ц-отношений:

- $D_{\min} \sim 110$ мм, $D_{\max} \sim 180$ мм после 5 минут выдержки;
- $D_{\min} \sim 105$ мм, $D_{\max} \sim 175$ мм после 10 минут выдержки;
- $D_{\min} \sim 100$ мм, $D_{\max} \sim 170$ мм после 20 минут выдержки.

Закономерно, что непластифицированная смесь характеризуется меньшей текучестью, для достижения характерного для нее максимального расплыва $D_{\max} \sim 170-180$ мм необходимо увеличение В/Ц до 0,49, в то время как для пластифицированной смеси аналогичного состава данные значения расплыва достигаются при В/Ц = 0,39. Для всех исследованных видов смесей диаметр расплыва за 20 минут изменяется не более, чем на 15 %. Это свидетельствует о достаточной сохранности текучести смесей, необходимой для ее перекачки в технологии строительной 3D-печати.

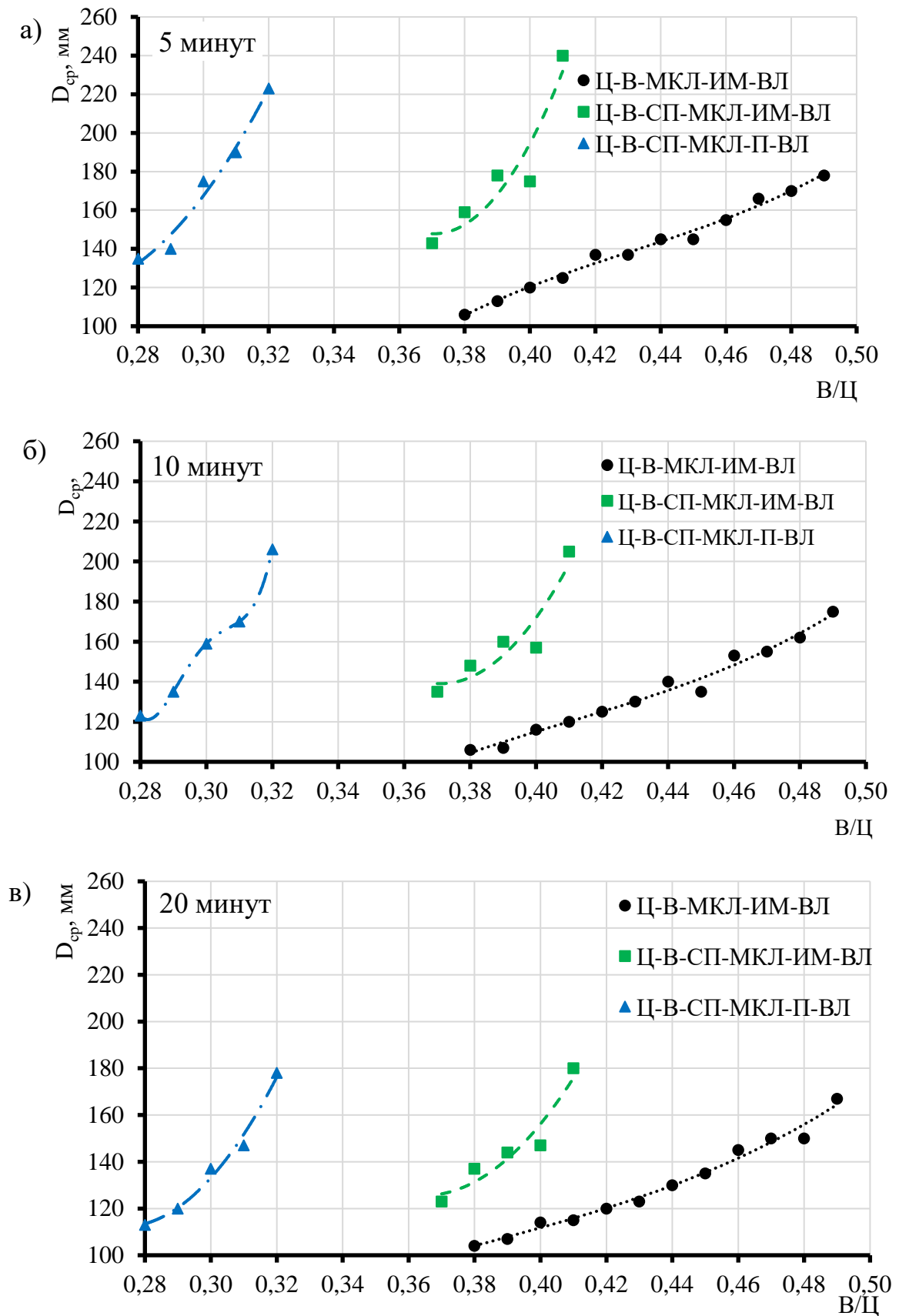


Рисунок 3.14 – Влияние составов смесей на показатель диаметра распыла смесей в разное время выдержки
 Обозначено: а) время выдержки - 5 минут; б) время выдержки - 10 минут; в) время выдержки - 20 минут

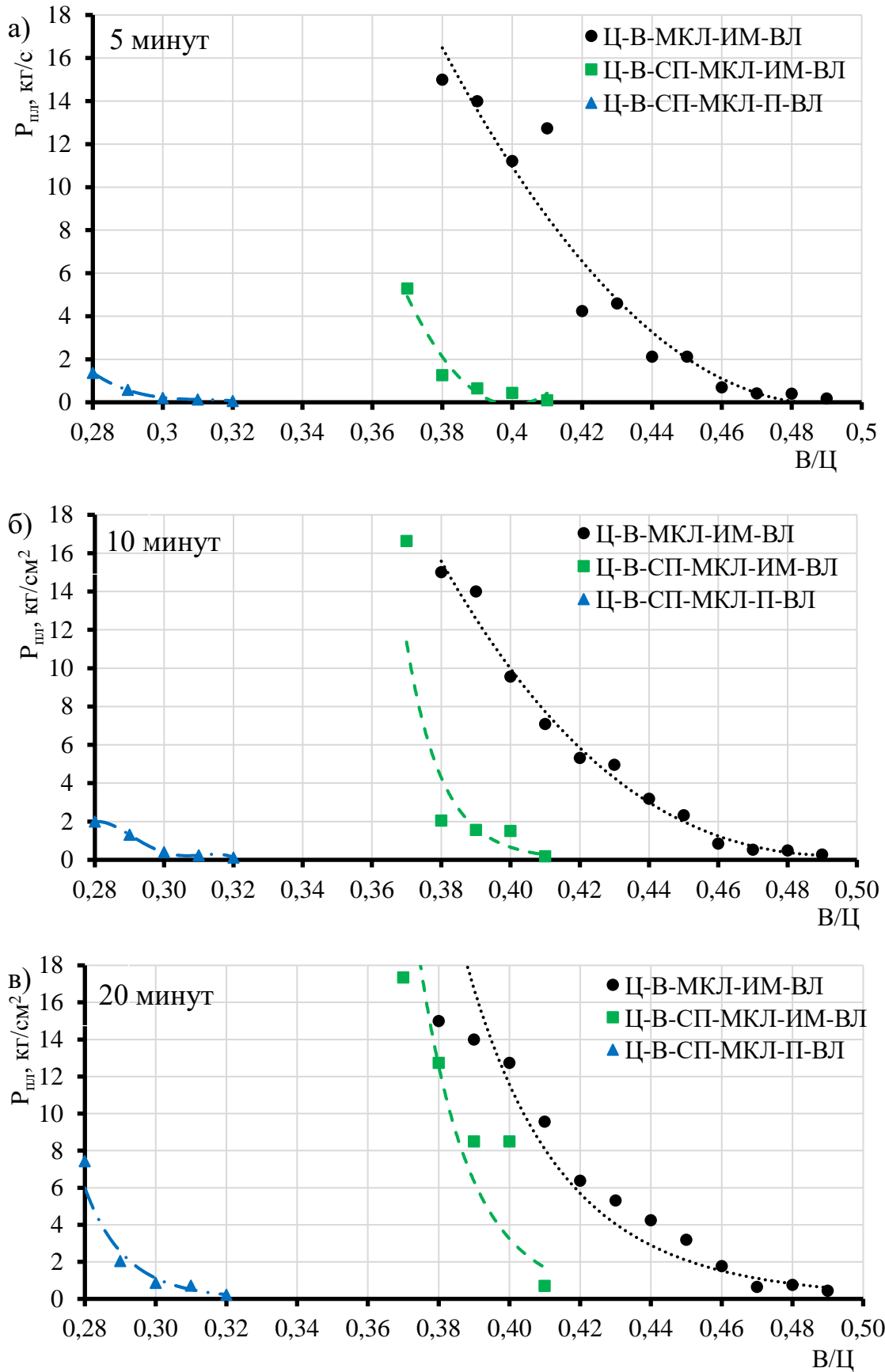


Рисунок 3.15 – Влияние составов смесей на показатель сопротивления пенетрации в разное время выдержки
 Обозначено: а) время выдержки - 5 минут; б) время выдержки - 10 минут; в) время выдержки - 20 минут

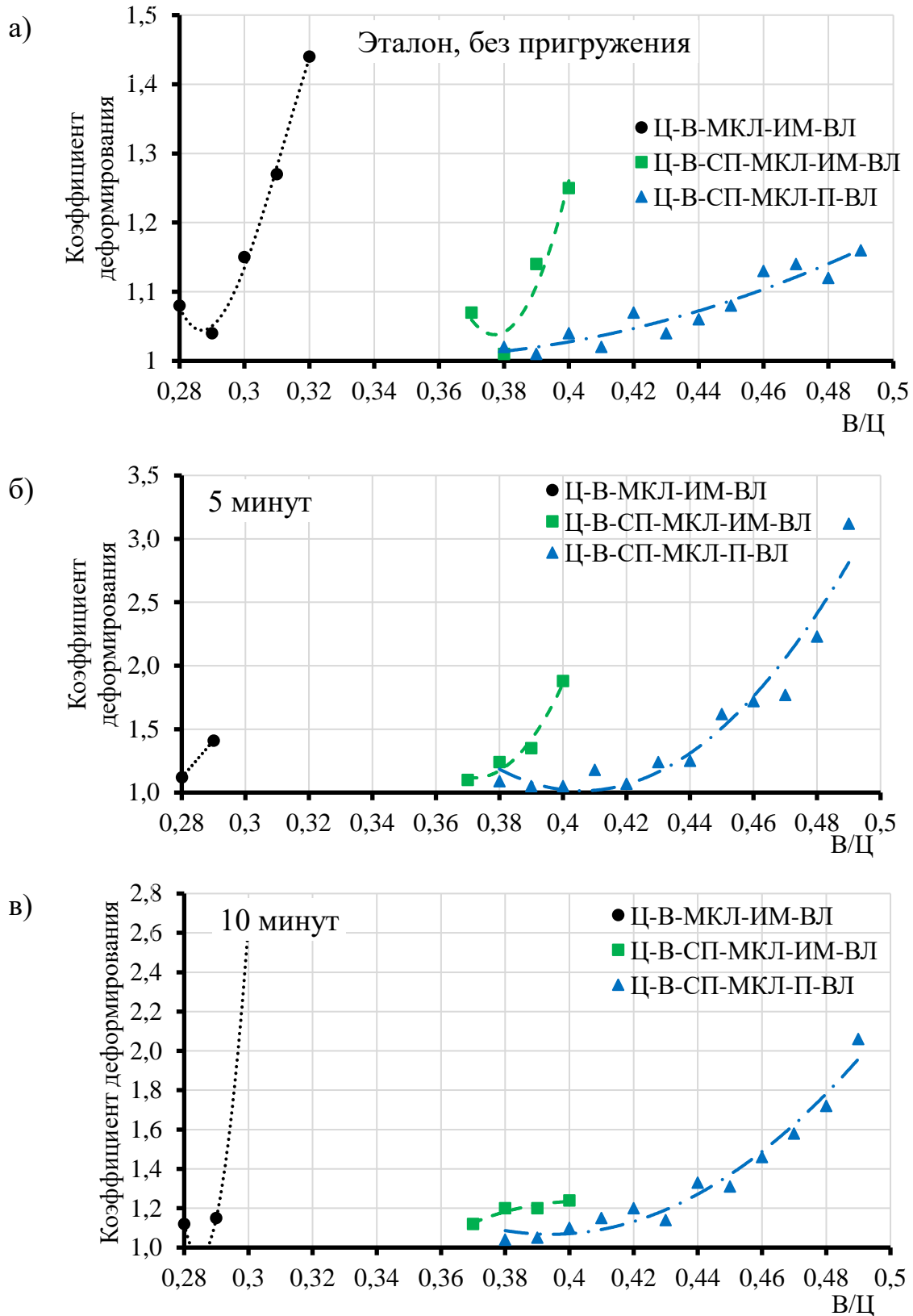


Рисунок 3.16 – Влияние составов смесей на показатель коэффициента деформирования в разное время выдержки

Обозначено: а) эталон без пригружения; б) время выдержки - 5 минут; в) время выдержки - 10 минут; г) время выдержки - 20 минут

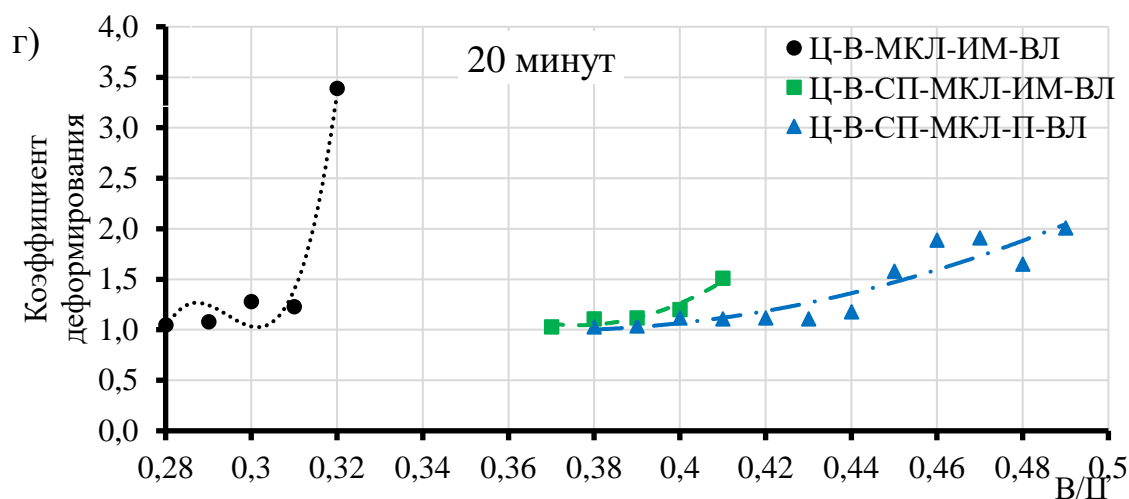


Рисунок 3.16 – Влияние составов смесей на показатель коэффициента деформирования в разное время выдержки

Обозначено: а) эталон без пригружения; б) время выдержки - 5 минут; в) время выдержки - 10 минут; г) время выдержки - 20 минут

Результаты оценки пластичности. Образцы мелкозернистых и микрозернистых смесей существенно отличаются значениями показателя сопротивления пене-трации ($R_{пл}$) во всем исследованном диапазоне варьирования В/Ц-отношений. После 5 минут выдержки диапазон значений $R_{пл}$ составляет:

- 0,067 – 1,37 кг/см² для мелкозернистой смеси Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ;
- 0,10 – 5,30 кг/см² для микрозернистой пластифицированной смеси Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ;
- 0,18 – 15,11 кг/см² для микрозернистой непластифицированной смеси Ц-В-МКЛ-ИМ-ВЛ.

После 10 минут выдержки диапазон значений $R_{пл}$ составляет:

- 0,12-1,99 кг/см² для мелкозернистой смеси;
- 0,18-16,63 кг/см² для микрозернистой пластифицированной смеси;
- 0,27-14,00 кг/см² для микрозернистой непластифицированной смеси.

После 20 минут выдержки диапазон значений $R_{пл}$ составляет:

- 0,22-7,43 кг/см² для мелкозернистой смеси;

- 0,70-17,35 кг/см² для микрозернистой пластифицированной смеси;
- 0,44-14,00 кг/см² для микрозернистой непластифицированной смеси.

Микрозернистые смеси отличаются почти на порядок более высокими значениями показателя сопротивления пенетрации, что характеризует их как более вязкие и пластичные. Для всех исследованных видов смесей значения показателя сопротивления пенетрации за 20 минут изменяется не более, чем на 15 %. Это свидетельствует о достаточной сохранности пластичности смесей, необходимой для ее экструзии в технологии строительной 3D-печати.

Результаты оценки формоустойчивости. Микрозернистые и мелкозернистые смеси существенно отличаются значениями показателей деформативности образцов при всех реализованных параметрах опытов. Самой низкой формоустойчивостью характеризуются образцы мелкозернистых смесей. Значения коэффициента деформирования (ν_3) без нагружения составляют:

- $\nu_3 = 1,08-1,44$ для мелкозернистой смеси Ц – В – СП – МКЛ – П – ВЛ;
- $\nu_3 = 1,07-1,25$ для микрозернистой пластифицированной смеси Ц – В – СП – МКЛ – ИМ – ВЛ;
- $\nu_3 = 1,02-1,16$ для микрозернистой непластифицированной смеси Ц – В – МКЛ – ИМ – ВЛ.

Формоустойчивость смесей при нагружении отличается еще более существенно. После 5-10 минут выдержки образцы мелкозернистой смеси имеют способность сохранять форму при действии нагрузки только при минимальных В/Ц = 0,28-0,29. При повышении В/Ц образцы полностью теряют форму, возможность произвести измерения деформаций отсутствует. После 20 минут выдержки формоустойчивость образцов возрастает, значения коэффициента деформирования изменяются в диапазоне $\nu_3 = 1,02-3,35$, резко возрастая при достижении В/Ц = 0,32.

Пластифицированные микрозернистые смеси отличаются более высокими значениями коэффициента деформирования по сравнению с непластифицированными при всех реализованных параметрах опыта:

- $\nu_5 = 1,10-1,88$; $\nu_{10} = 1,12-1,24$; $\nu_{20} = 1,03-1,51$ для пластифицированных смесей;

- $\nu_5 = 1,09-3,12$; $\nu_{10} = 1,04-2,06$; $\nu_{20} = 1,03-2,01$ для непластифицированных смесей.

При этом образцы непластифицированных смесей характеризуются способностью сохранять форму во всем исследованном диапазоне В/Ц, образцы пластифицированной смеси резко теряют формоустойчивость при достижении некоторого критического значения В/Ц (рисунок 3.17). Предварительно можно заключить, что для обеспечения формоустойчивости смесей величина коэффициента деформирования образцов не должна превышать $\nu_1 = 1,25$ при оценке их деформаций как без пригружения, так и при действии нагрузки.

На основании полученных экспериментальных данных для всех пар оцениваемых технологических характеристик построены диаграммы разброса (рисунок 3.18 - 3.20), определен характер корреляционной зависимости, рассчитаны коэффициенты корреляции по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2}}, \quad (3.1)$$

где - x_i, y_i - значения параметров x и y для i -го измерения; \bar{X}, \bar{Y} - средние арифметические значения величин x и y ; n - число пар измерений в выборке.

Наличие корреляционной взаимосвязи между парами технологических характеристик оценивалось исходя из следующих границ значений коэффициента корреляции [101]:

- если $0 < |r| < 0,2$, то практически нет связи;
- если $0,2 < |r| < 0,5$, то имеется слабая связь;
- если $0,5 < |r| < 0,65$, то имеется средняя связь;
- если $0,65 < |r| < 0,9$, то имеется сильная связь;
- если $0,9 < |r| < 1$, то имеется практически функциональная связь.

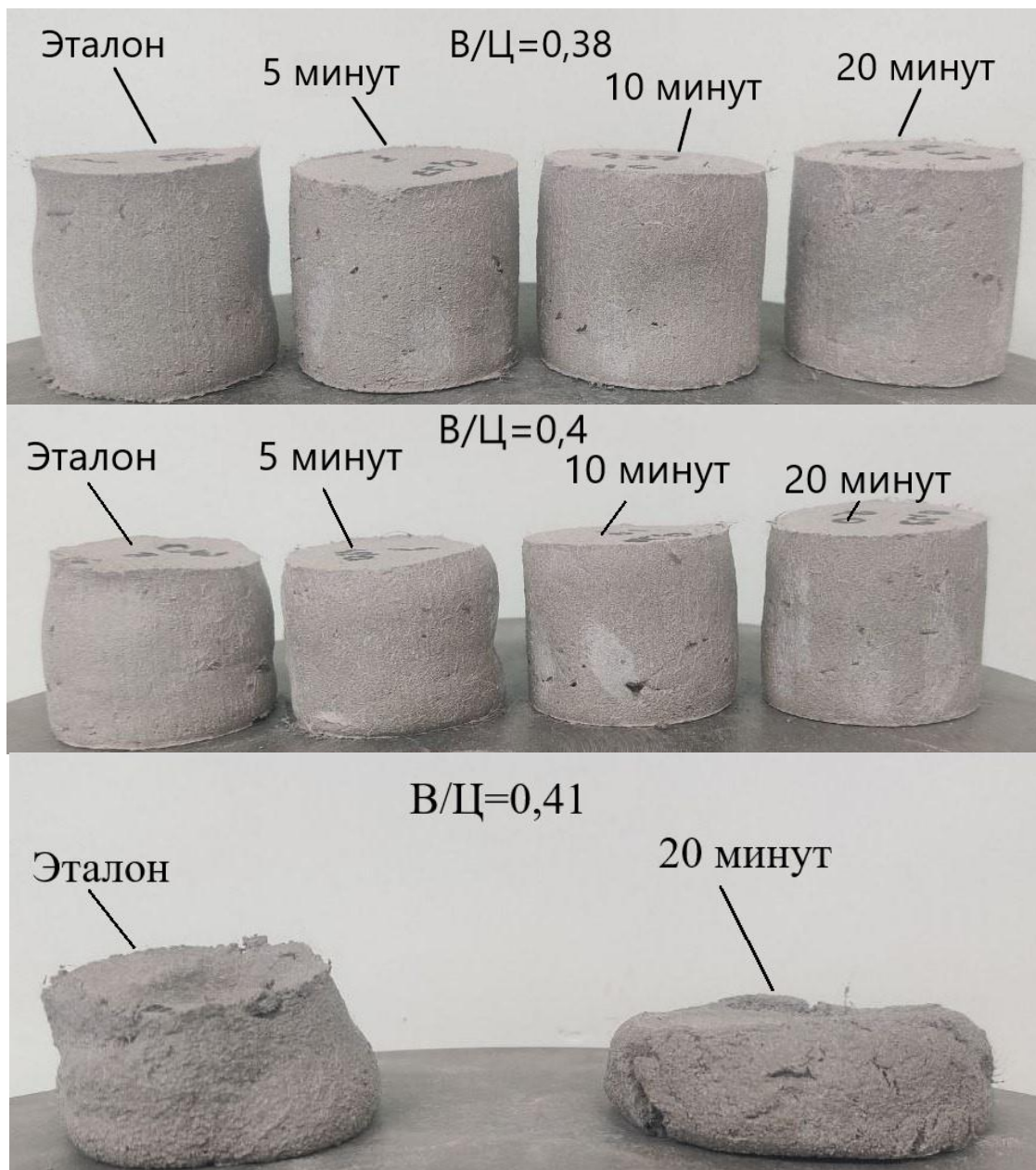


Рисунок 3.17 – Типичные фотографии образцов пластифицированных микрозернистых смесей после испытаний на формоустойчивость

Обозначено: – эталон – испытание без пригружения;

- 5 минут – испытание с пригружением после 5 минут выдержки;
- 10 минут – испытание с пригружением после 10 минут выдержки;
- 20 минут – испытание с пригружением после 20 минут выдержки

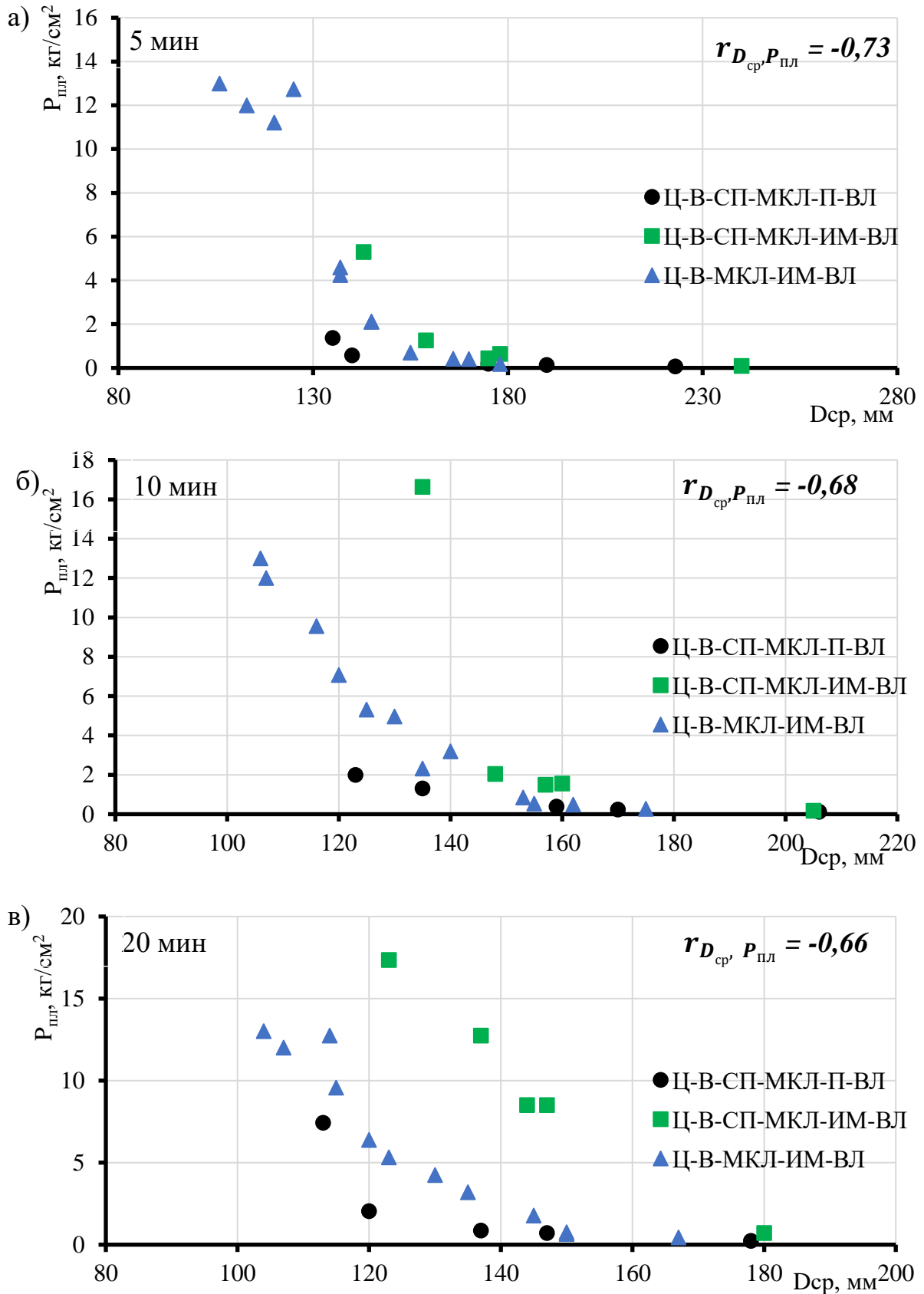


Рисунок 3.18 – Корреляционные зависимости между показателем распыла смесей и сопротивлением пенетрации в разное время выдержки
 Обозначено: а) время выдержки - 5 минут; б) время выдержки - 10 минут;
 в) время выдержки - 20 минут

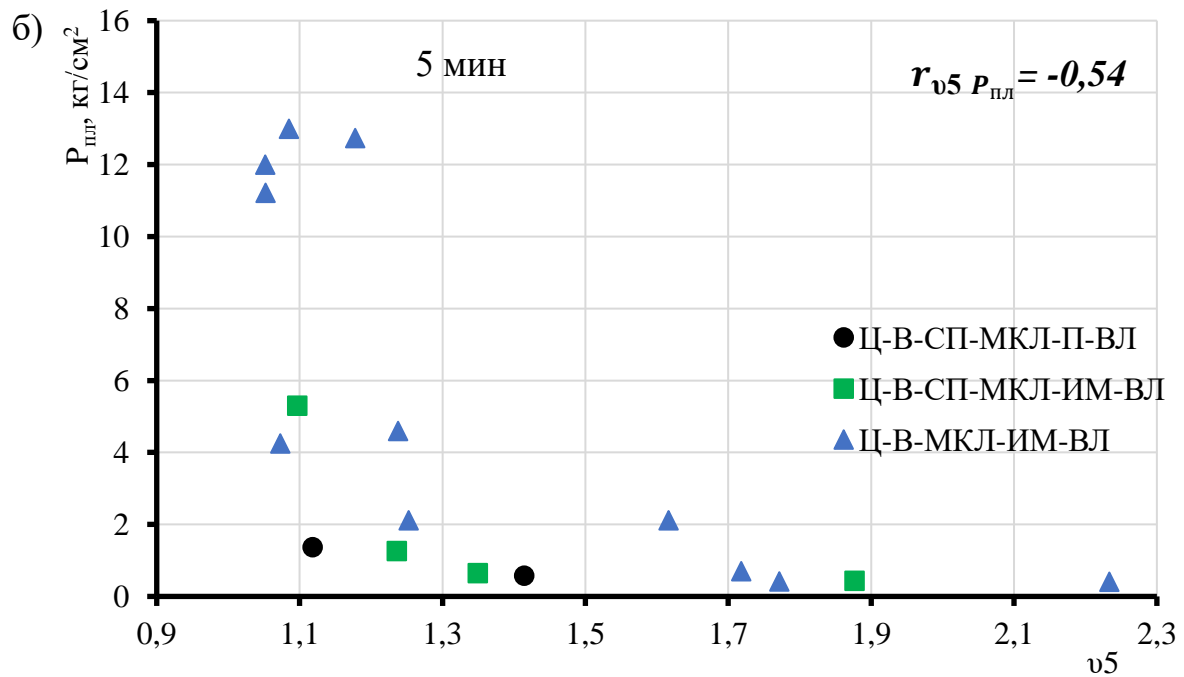
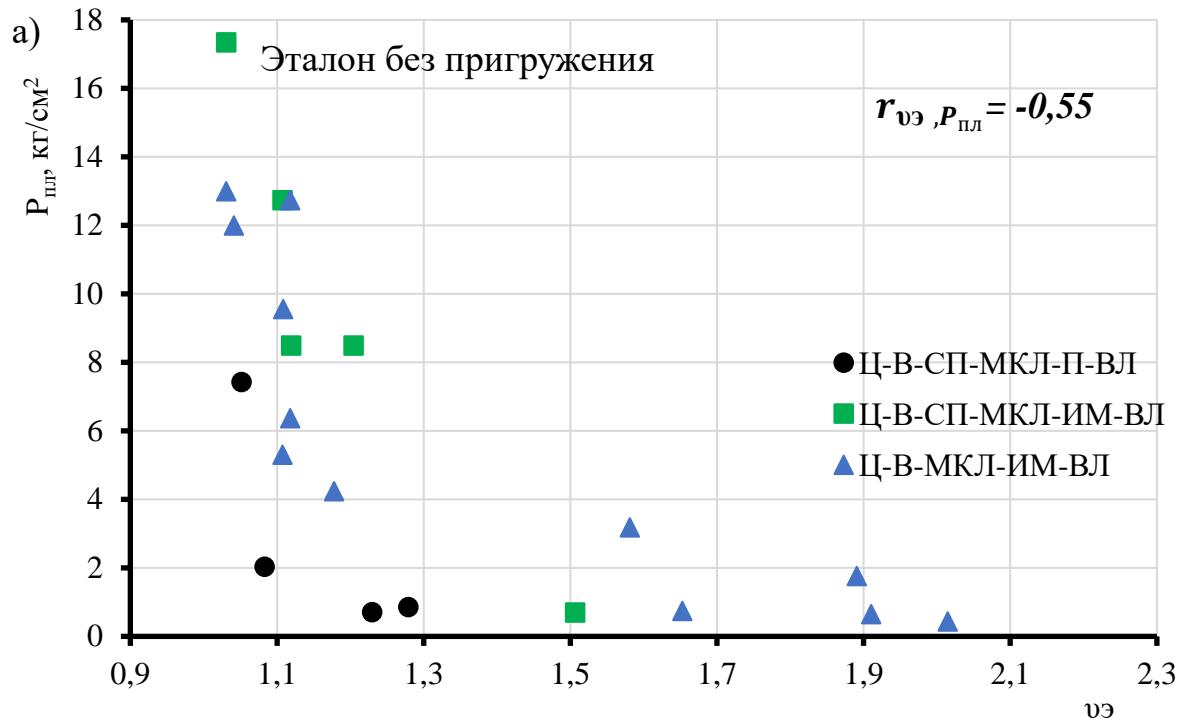


Рисунок 3.19 – Корреляционные зависимости показателя сопротивления пенетрации и времени выдержки

Обозначено: а) эталон без пригружения; б) время выдержки - 5 минут; в) время выдержки - 10 минут; г) время выдержки - 20 минут

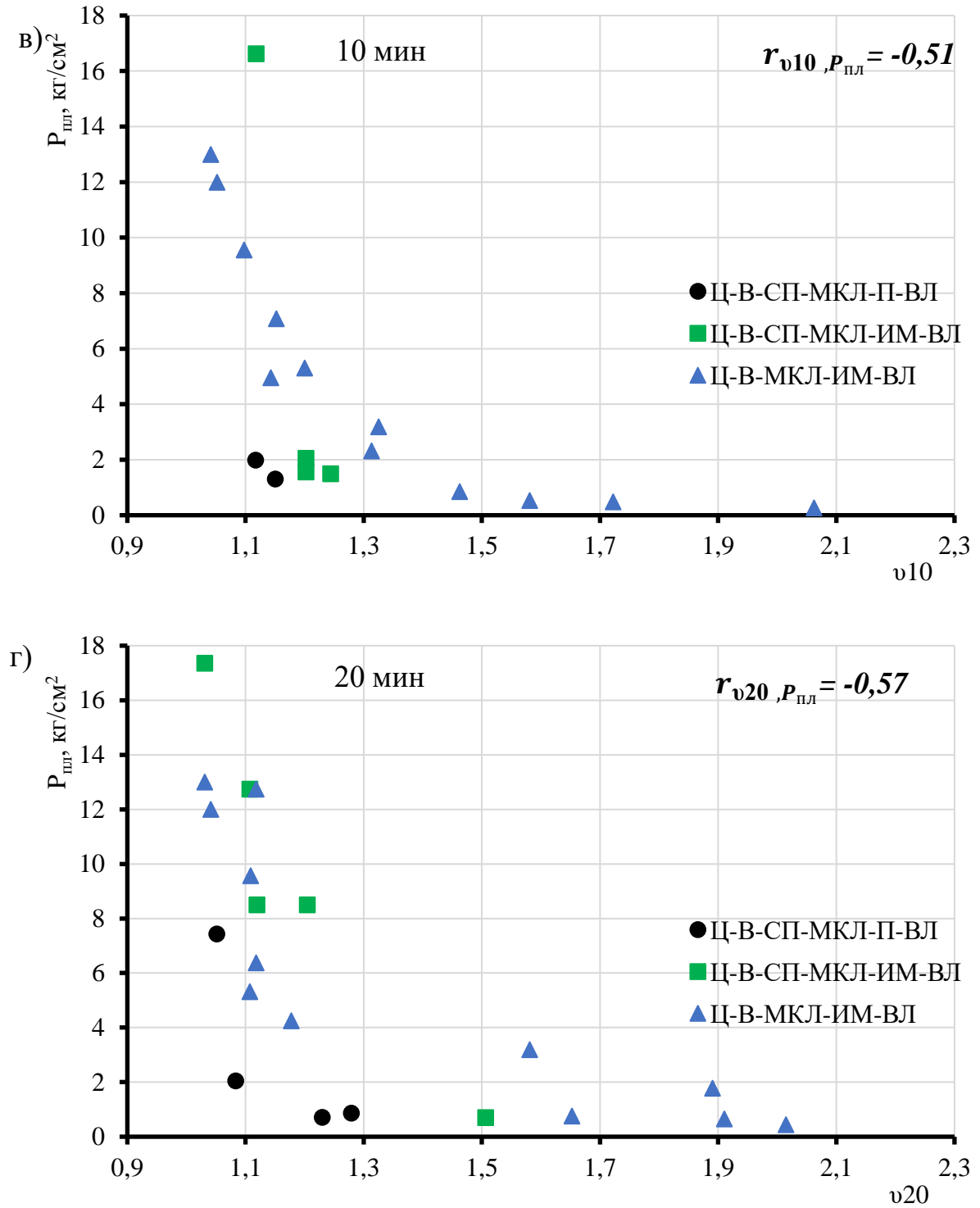


Рисунок 3.19 – Корреляционные зависимости между показателем формоустойчивости смесей и сопротивлением пенетрации в разное время выдержки

Обозначено: а) эталон без пригружения; б) время выдержки - 5 минут; в) время выдержки - 10 минут; г) время выдержки - 20 минут

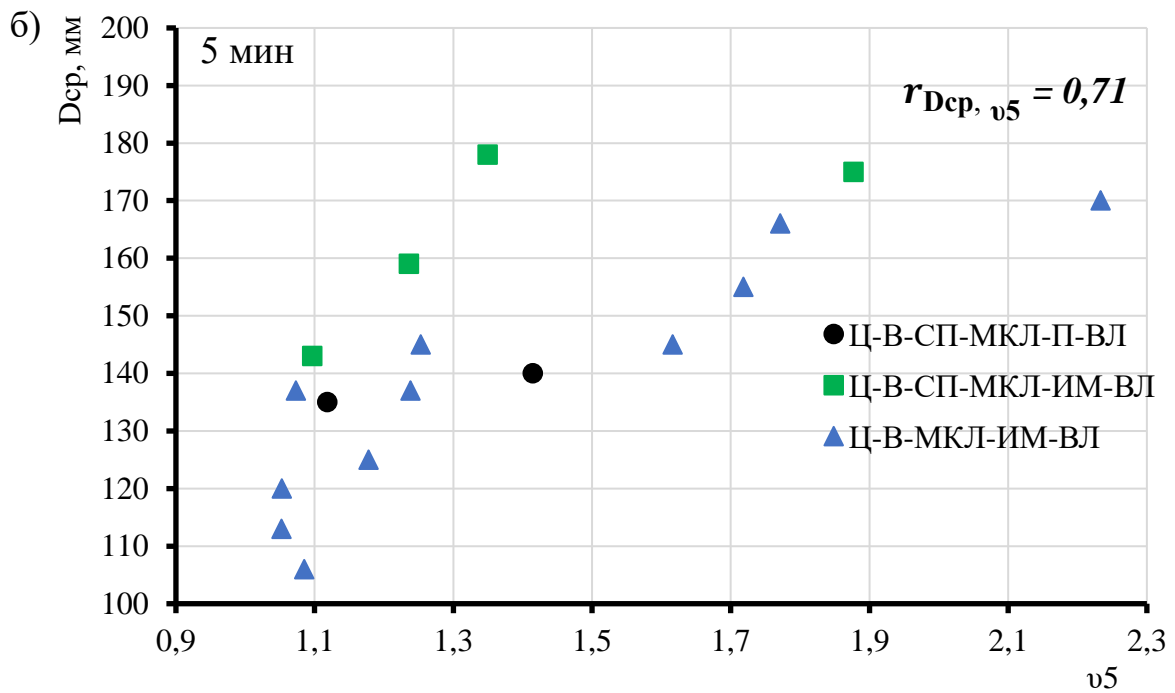
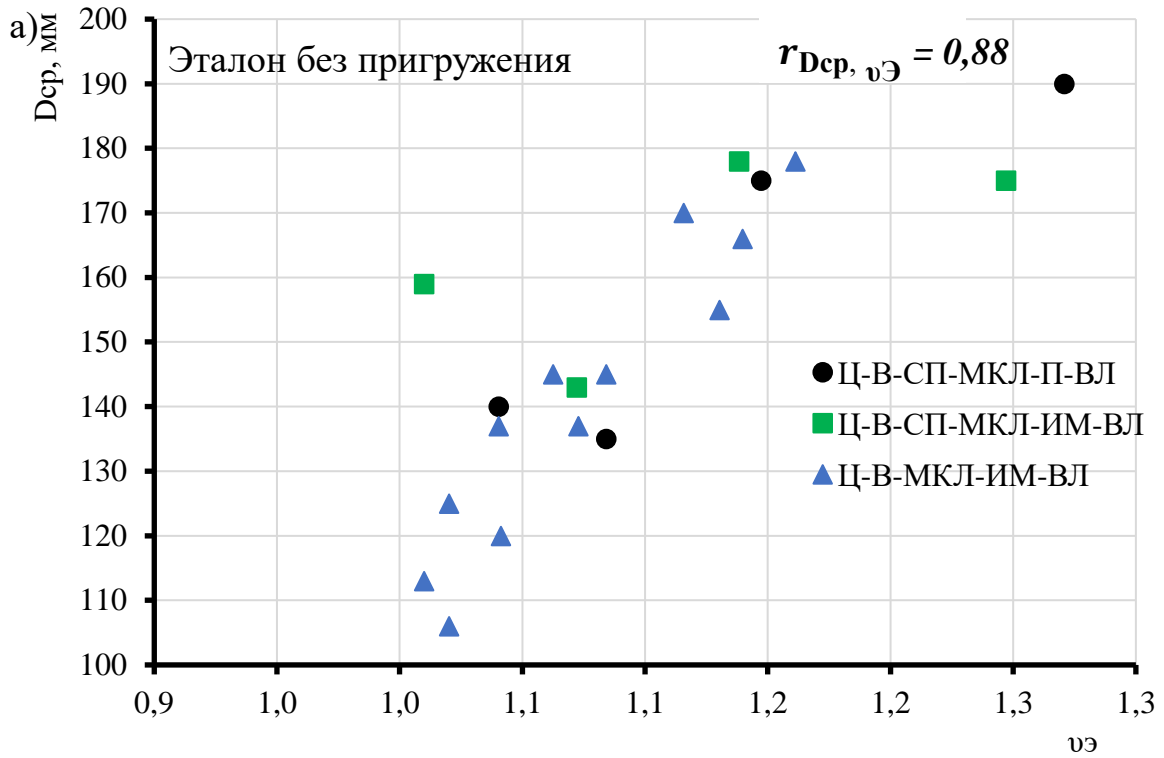


Рисунок 3.20 – Корреляционные зависимости показателя распыла и формоустойчивости в разное время выдержки

Обозначено: а) эталон без пригружения; б) время выдержки - 5 минут; в) время выдержки - 10 минут; г) время выдержки - 20 минут

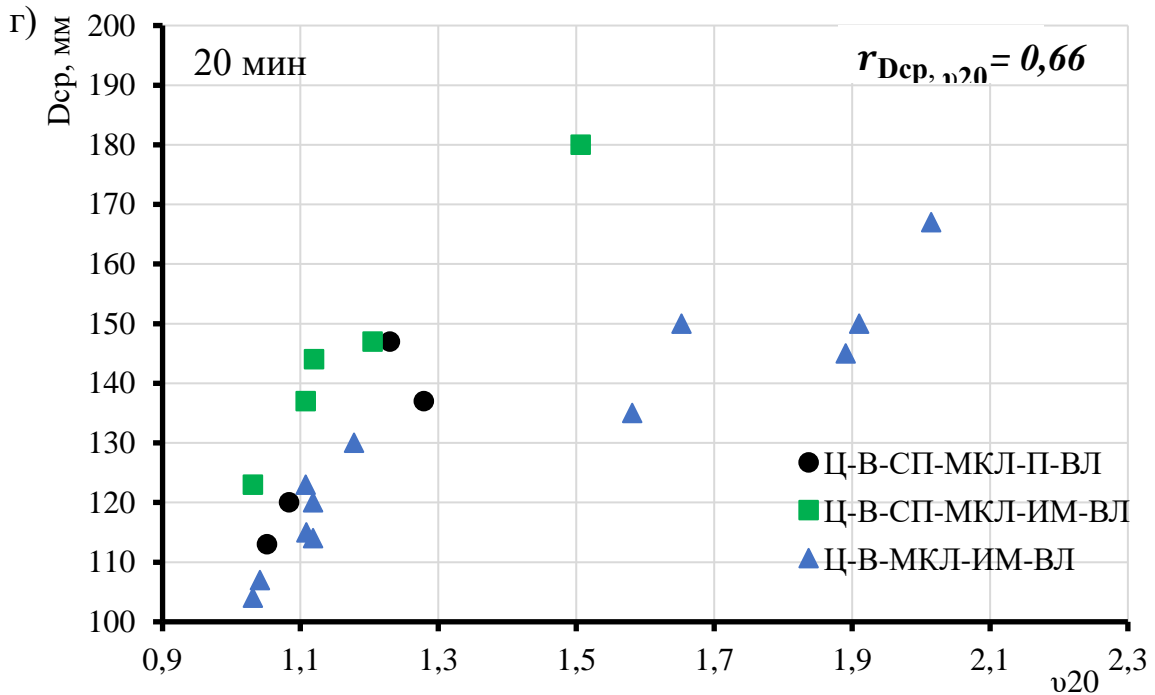
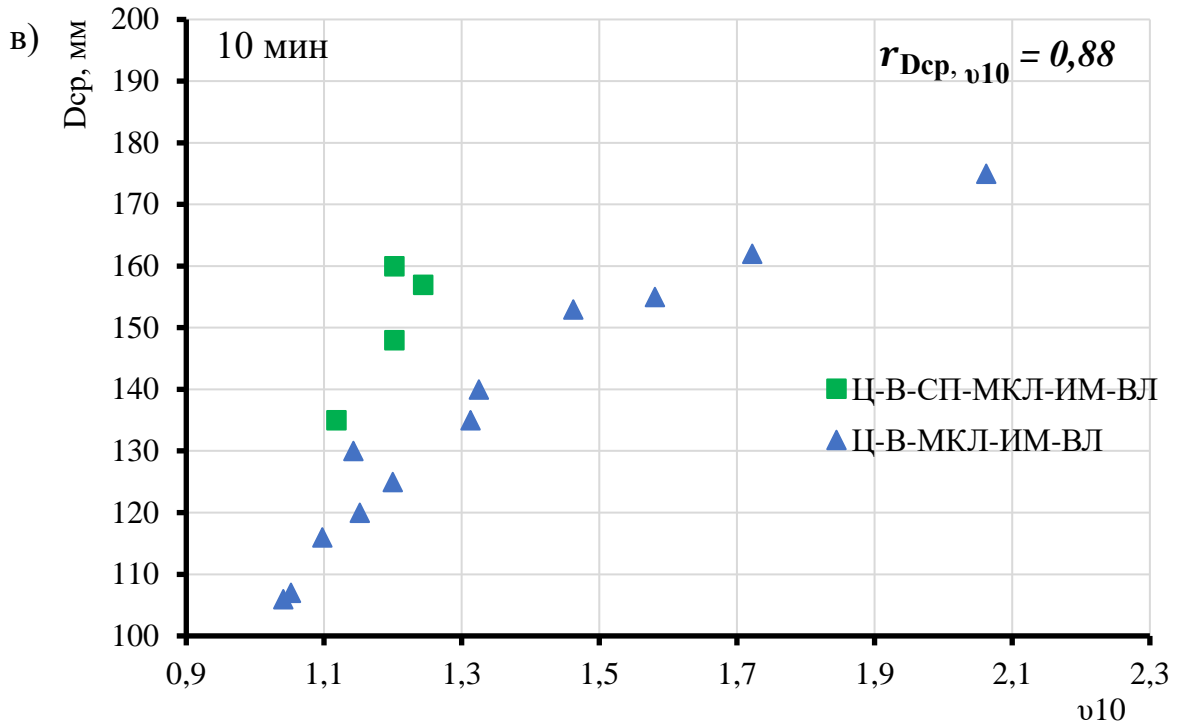


Рисунок 3.20 – Корреляционные зависимости между показателем распыла и формоустойчивости смесей в разное время выдержки

Обозначено: а) эталон без пригружения; б) время выдержки - 5 минут; в) время выдержки - 10 минут; г) время выдержки - 20 минут

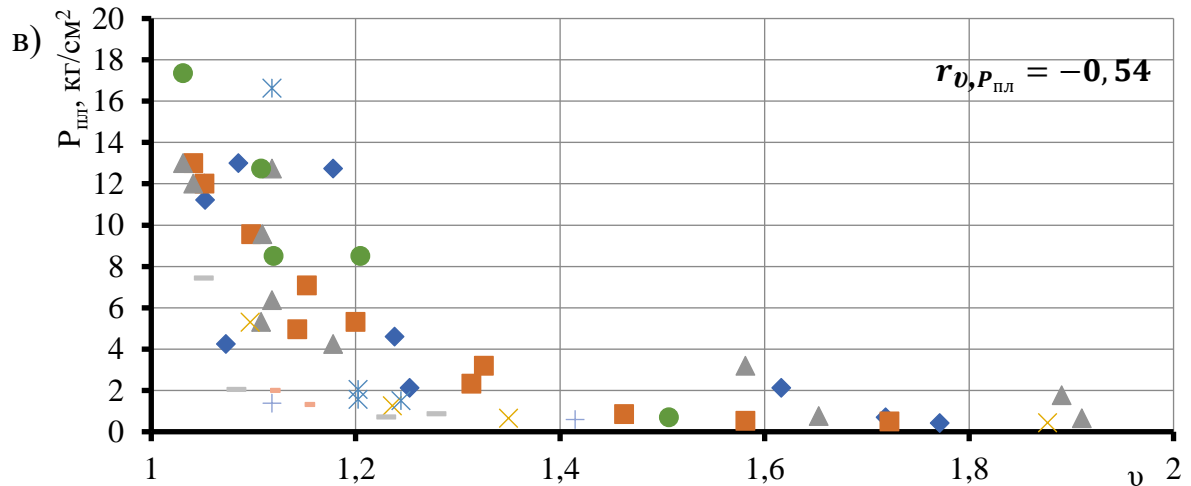
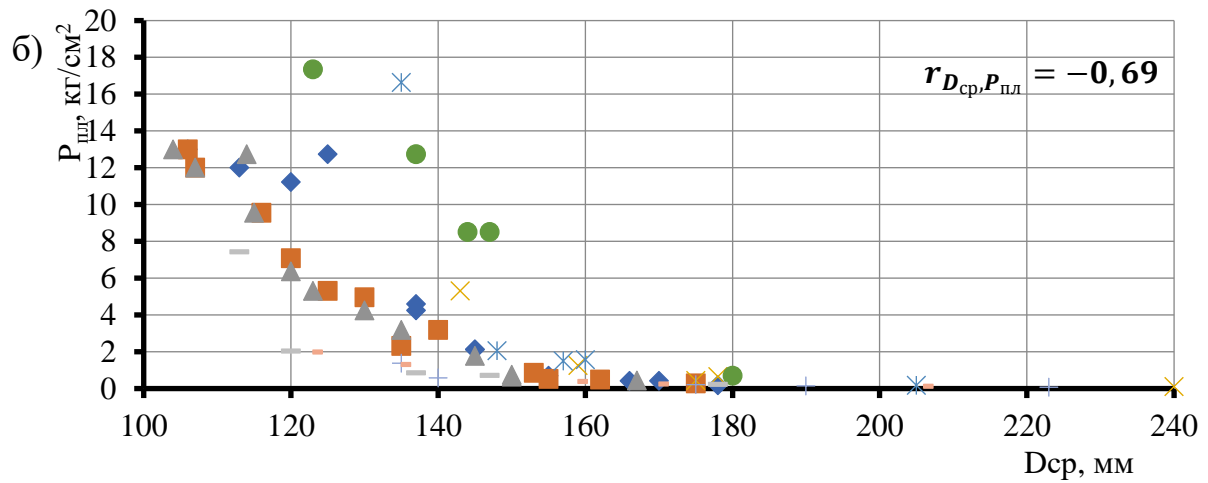
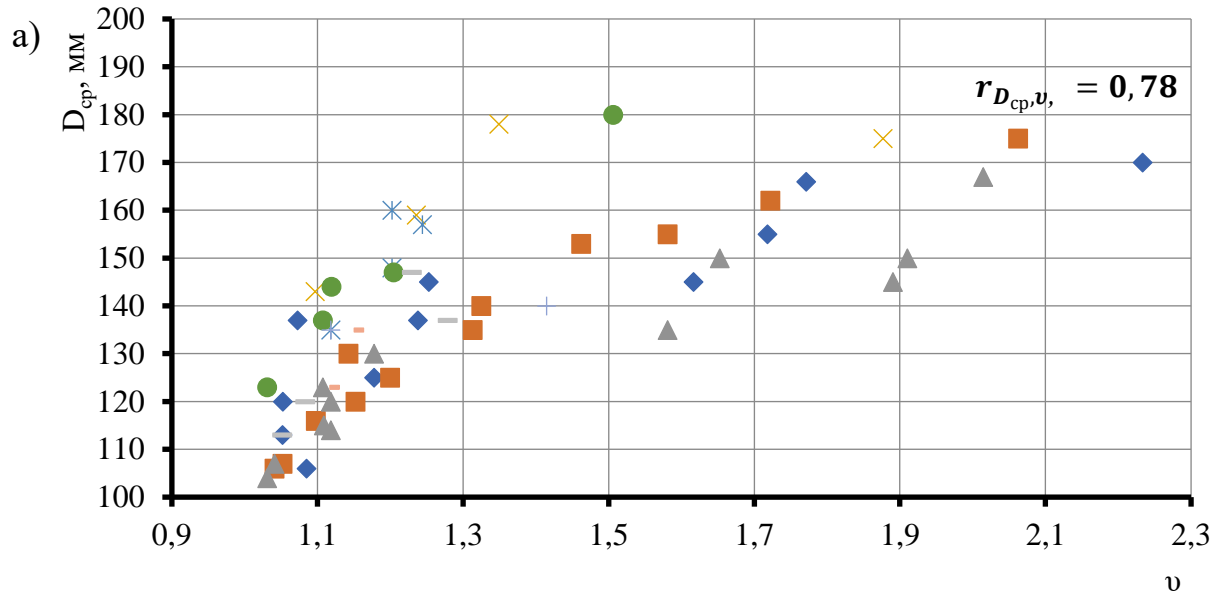


Рисунок 3.21 – Общие корреляционные зависимости между показателями технологических характеристик смесей

Обозначено: а) корреляционные зависимости между D_{cp} и v ;

б) корреляционные зависимости между $P_{пл}$ и D_{cp} ; в) корреляционные зависимости между $P_{пл}$ и v

Анализ полученных данных показал наличие существенной корреляции между всеми парами технологических характеристик смесей, оцененными по предложенным методикам (таблица 3.5, рисунок 3.21).

Таблица 3.5 – Значения коэффициентов корреляции между показателями технологических характеристик смесей

Параметры опытов	Вид коэффициента корреляции				
	показатель расплыва смесей – сопротивление пенетрации $r_{D_{cp}, P_{пл}}$	показатель формоустойчивости смесей – сопротивление пенетрации $r_{v, P_{пл}}$		показатель расплыва – показатель формоустойчивости $r_{D_{cp}, v}$	
		с пригрузением	без пригружения	с пригрузением	без пригружения
Время выдержки 5 мин	-0,73	-0,54	-0,55	0,71	0,88
Время выдержки 10 мин	-0,68	-0,51	-	0,88	-
Время выдержки 20 мин	-0,66	-0,57	-	0,66	-
По всем данным	-0,69	-0,54	-0,55	0,78	0,88

Установлено, что между показателем расплыва смесей при встряхивании (показатель текучести) и сопротивлением пенетрации имеется обратная корреляция, которая показывает, что с возрастанием расплыва образцов смесей (ростом их текучести) сопротивление пенетрации уменьшается. Величина коэффициента корреляции между парами значений D_{cp} и $P_{пл}$ составляет $|r_{D_{cp}, P_{пл}}| = 0,66 - 0,73$, что свидетельствует о наличии сильной взаимосвязи между ними.

Также обратная корреляция установлена между коэффициентом деформации образцов смесей (показатель формоустойчивости) и сопротивлением пенетрации, которая показывает, что при повышении деформативности образцов сопротивление пенетрации уменьшается. Величина коэффициента корреляции между парами

значений ν и $P_{пл}$ составляет $|r_{\nu, P_{пл}}| = 0,51 - 0,55$, что свидетельствует о наличии средней взаимосвязи между ними.

Прямая корреляция установлена между коэффициентом деформации образцов смесей (показатель формоустойчивости) и диаметром расплыва при встряхивании (показатель текучести). Закономерно, что при повышении текучести деформативность образцов при нагружении возрастает. Величина коэффициента корреляции между парами значений ν и $D_{ср}$ составляет $|r_{D_{ср}, \nu}| = 0,66 - 0,88$, что свидетельствует о наличии сильной, близкой к функциональной взаимосвязи между ними.

3.2.2 Верификация оперативно-технических методов оценки технологических характеристик смесей методами сдавливающей реометрии

При проведении экспериментов методами сдавливающей реометрии производился контроль пластичности и формоустойчивости по их критериальным значениям. Отбор проб смесей производился параллельно с проведением испытаний оперативно-техническими методами 3 раза – после 5, 10 и 20 минут выдержки смеси после перемешивания.

Результаты исследований обобщены в таблицах 3.6 – 3.8, на рисунках 3.22 – 3.28 представлены экспериментальные реологические кривые, полученные для смесей после 5 минут их выдержки после перемешивания. Кривые, полученные для смесей после 10 и 20 минут их выдержки после перемешивания, являются аналогичными, поэтому кривые не приводятся, результаты их обработки представлены в таблицах 3.7, 3.8

Анализ реологического поведения. Оценка пластичности производилась путем проведения сдавливающих тестов с постоянной скоростью деформирования. Расчет критерия пластичности производился по кривым $F^* = f(h_i/R)$.

Таблица 3.6 – Характеристики пластичности и формоустойчивости смесей для строительной 3D-печати (время выдержки смеси 5 минут)

Вид и ID смеси	В/Ц	Критерии пластичности и формоустойчивости			
		Ki(I), кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Мелкозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ)	0,28	0,98	0,28	48,40	0,134
	0,29	0,41	3,88	33,65	0,062
	0,30	0,13	0,45	Значения не фиксируются	
	0,31	0,12	1,16		
	0,32	Значения не фиксируются			
Микрозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,37	0,74	2,51	41,73	0,089
	0,38	0,53	0,49	41,97	0,098
	0,39	0,27	0,18	52,96	0,151
	0,40	0,32	0,35	52,02	0,229
	0,41	-	-	-	-
микрозернистая без СП (Ц-В-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,38	2,81	0,59	53,79	0,110
	0,39	1,99	0,94	39,67	0,063
	0,40	1,13	0,46	47,29	0,109
	0,41	0,84	0,49	49,10	0,116
	0,42	0,54	0,62	49,78	0,135
	0,43	0,43	0,64	45,93	0,139
	0,44	0,37	0,83	50,91	0,151
	0,45	0,31	0,25	59,29	0,209
	0,46	0,24	0,13	73,99	0,276
	0,47	0,19	0,88	Значения не фиксируются	
	0,48	0,17	0,76		
0,49	0,10	0,81			

Таблица 3.7 – Характеристики пластичности и формоустойчивости смесей для строительной 3D-печати (время выдержки смеси 10 минут)

Вид и ID смеси	В/Ц	Критерии пластичности и формоустойчивости			
		Ki(I), кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Мелкозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ)	0,28	0,79	7,43	26,35	0,027
	0,29	0,66	0,68	39,42	0,115
	0,30	0,23	0,83	Значения не фиксируются	
	0,31	0,13	0,08		
	0,32	Значения не фиксируются			
Микрозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,37	1,30	1,60	44,02	0,080
	0,38	0,85	0,11	44,20	0,103
	0,39	0,59	0,29	44,51	0,099
	0,40	0,61	0,37	43,86	0,102
	0,41	Значения не фиксируются			
микрозернистая без СП (Ц-В- МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,38	3,68	1,73	43,65	0,063
	0,39	2,17	2,69	37,19	0,056
	0,40	1,91	1,01	43,83	0,083
	0,41	1,50	0,92	45,42	0,103
	0,42	0,85	0,62	46,67	0,124
	0,43	0,59	0,46	47,26	0,151
	0,44	0,43	1,09	48,94	0,146
	0,45	0,31	0,07	64,65	0,233
	0,46	0,26	0,02	Значения не фиксируются	
	0,47	0,19	0,55		
	0,48	0,20	0,31		
	0,49	0,10	0,21		

Таблица 3.8 – Характеристики пластичности и формоустойчивости смесей для строительной 3D-печати (время выдержки смеси 20 минут)

Вид и ID смеси	В/Ц	Критерии пластичности и формоустойчивости			
		Ki(I), кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Мелкозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ)	0,28	1,63	3,96	36,14	0,055
	0,29	1,04	3,00	30,70	0,044
	0,30	0,50	2,15	34,71	0,125
	0,31	0,28	0,24	38,83	0,218
	0,32	0,15	2,47	Значения не фиксируются	
Микрозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,37	2,15	4,09	32,92	0,045
	0,38	1,32	1,60	35,47	0,063
	0,39	1,09	2,68	39,07	0,067
	0,40	0,86	0,48	48,21	0,097
	0,41	0,35	1,90	40,13	0,117
микрозернистая без СП (Ц-В-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,38	5,64	0,43	45,74	0,063
	0,39	3,00	4,15	35,07	0,040
	0,40	2,17	1,91	37,54	0,066
	0,41	1,34	0,38	48,00	0,101
	0,42	0,94	0,35	52,78	0,145
	0,43	0,61	0,74	47,42	0,113
	0,44	0,54	0,45	50,48	0,131
	0,45	0,43	1,17	51,61	0,164
	0,46	0,40	1,10	50,94	0,148
	0,47	0,30	0,61	64,56	0,252
	0,48	0,32	0,95	58,16	0,233
0,49	0,14	1,03	66,91	0,239	

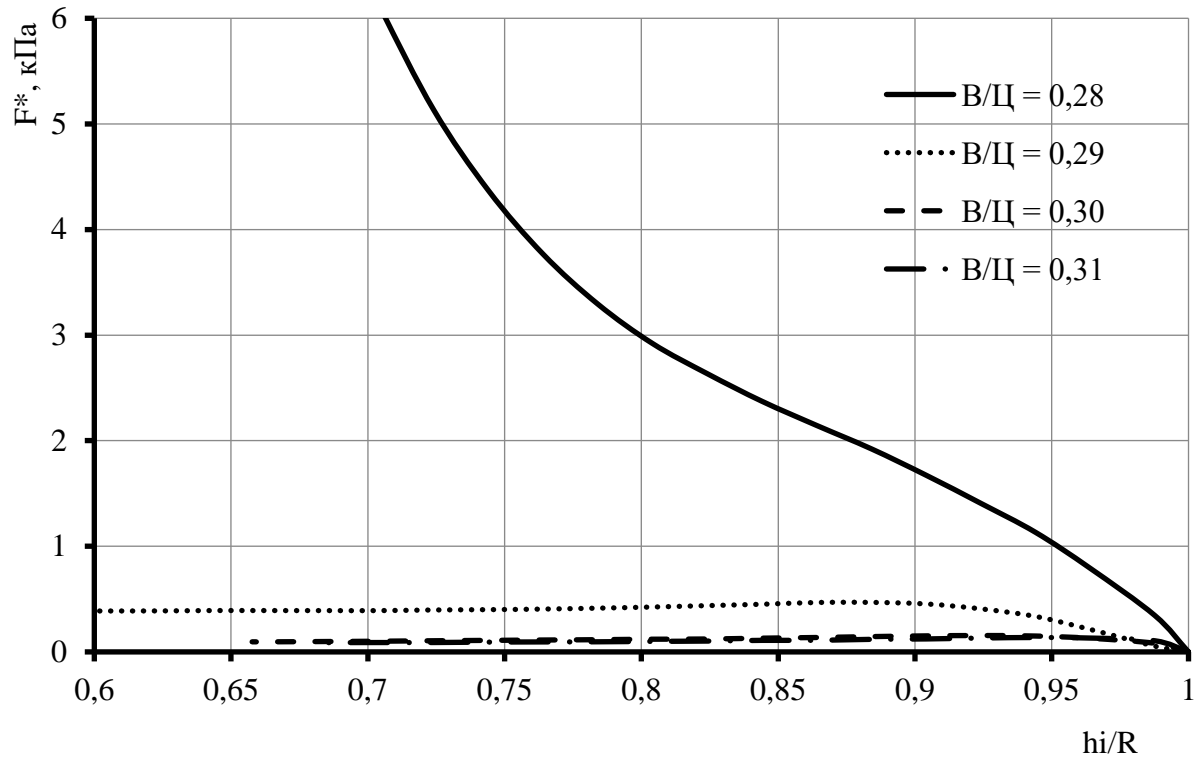


Рисунок 3.22 – Экспериментальные кривые $F^* = f(h_i/R)$ для мелкозернистой смеси (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ) (время выдержки смеси 5 минут)

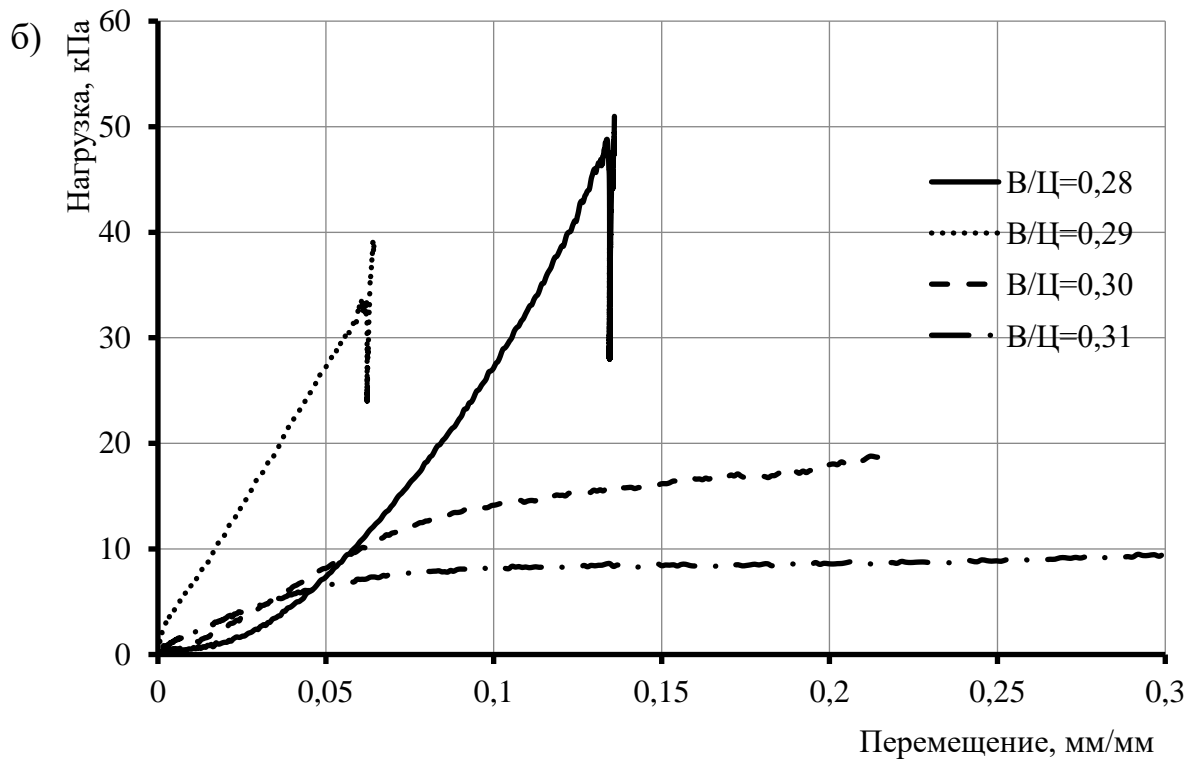
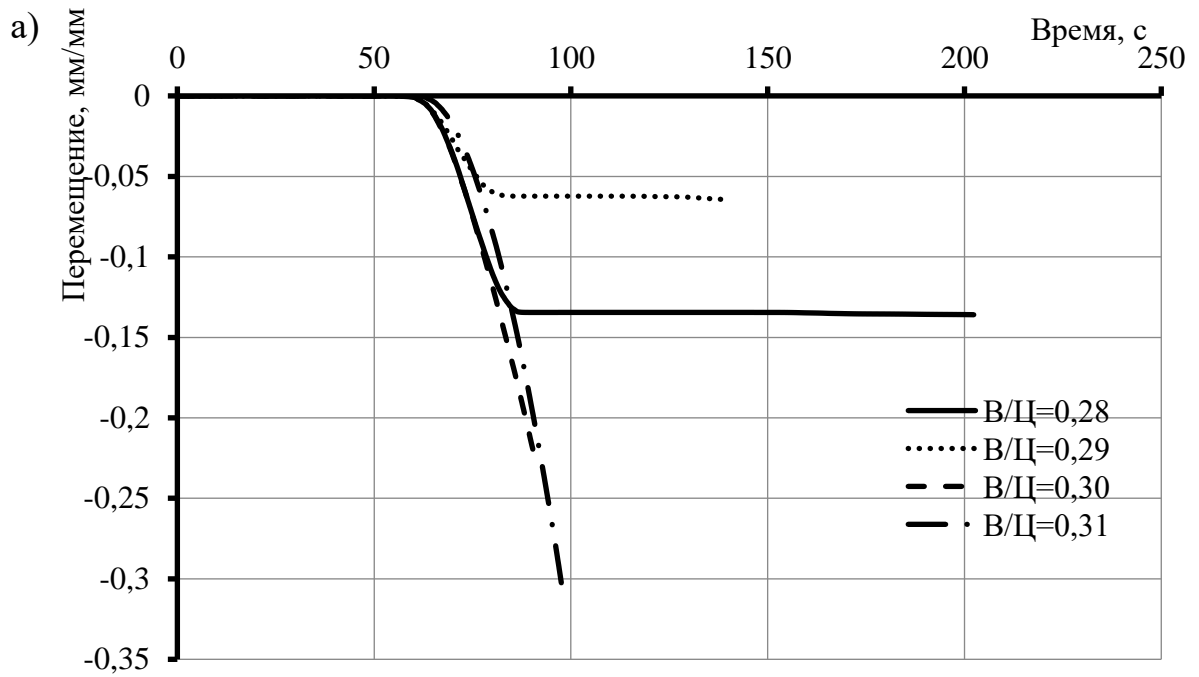


Рисунок 3.23 – Экспериментальные кривые для мелкозернистой смеси (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ) (время выдержки смеси 5 минут): а) «перемещение

Δ - время τ »;

б) «нагрузка σ – перемещение Δ »

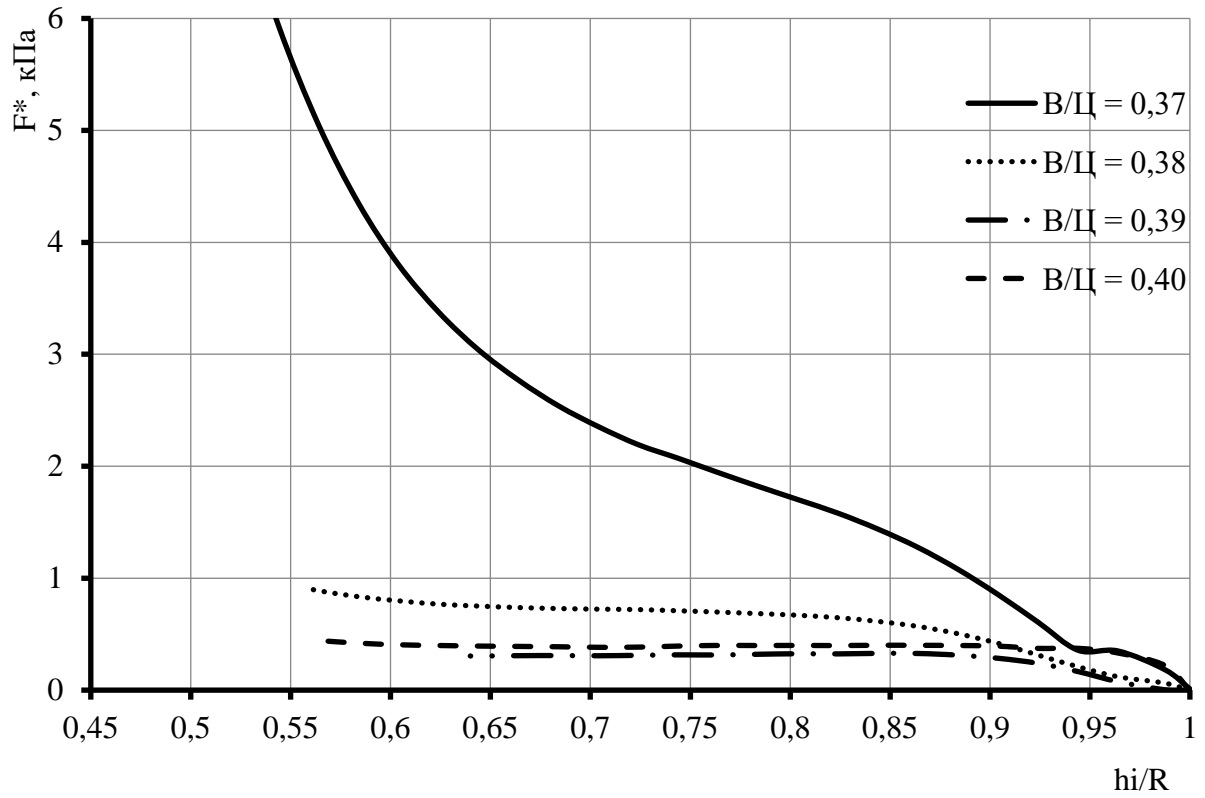
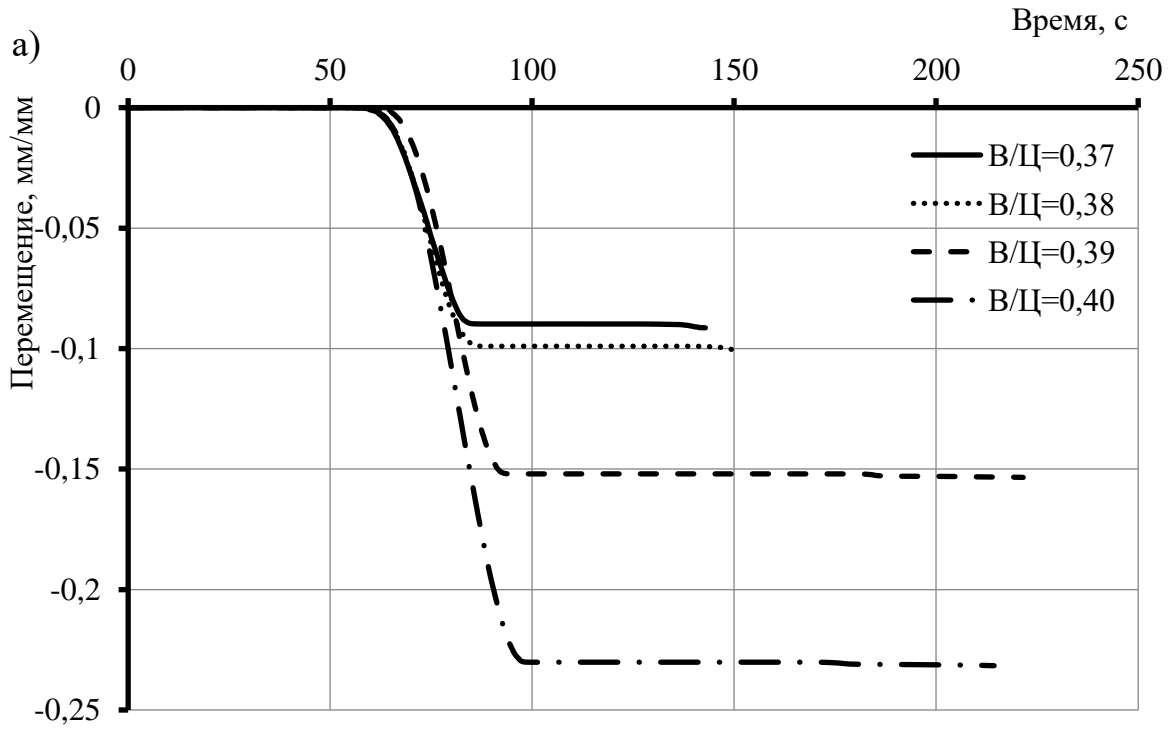


Рисунок 3.24 – Экспериментальные кривые $F^* = f(h_i/R)$ для пластифицированной микрозернистой смеси (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ) (время выдержки смеси 5 минут)



а

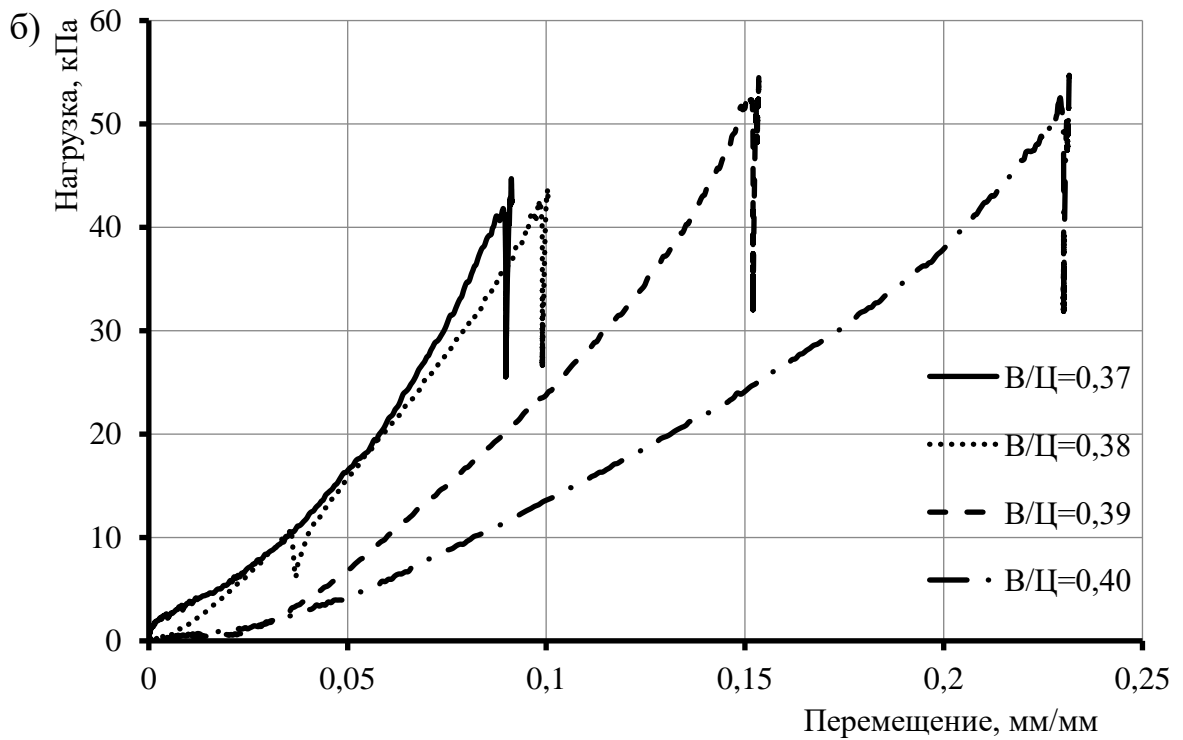


Рисунок 3.25 – Экспериментальные кривые для пластифицированной микрозернистой смеси (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)

(время выдержки смеси 5 минут):

а) «перемещение Δ - время τ »; б) «нагрузка σ – перемещение Δ »

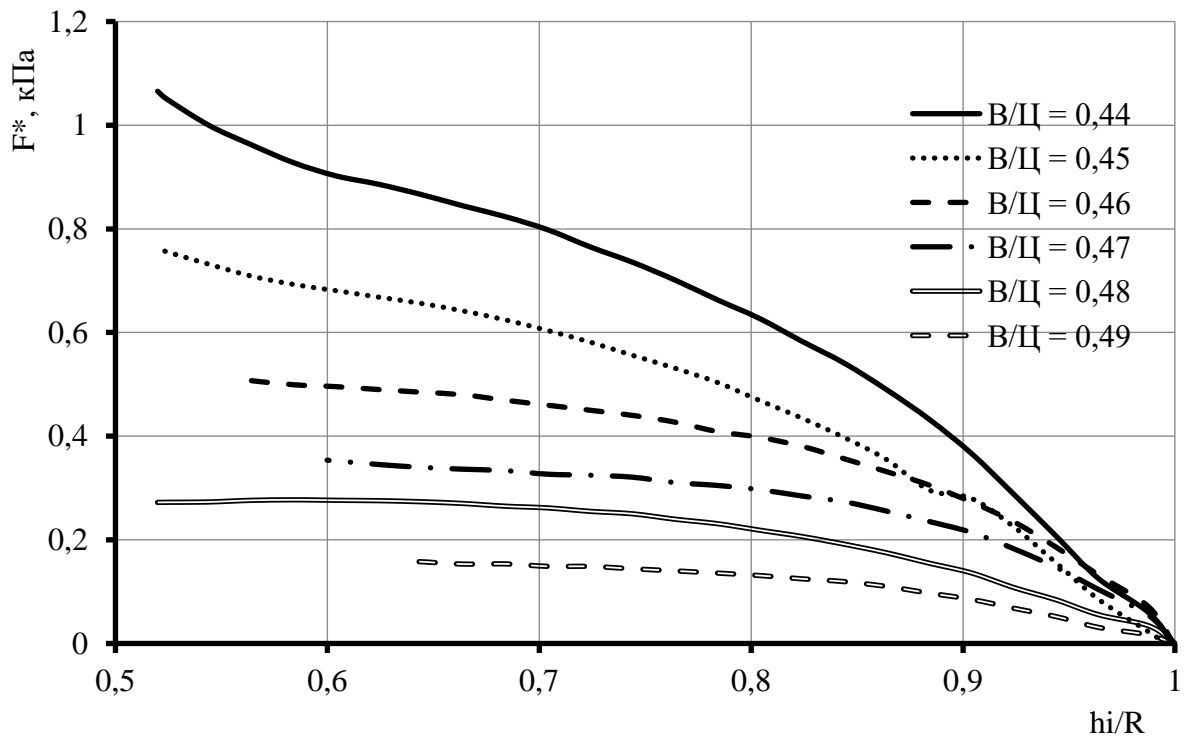
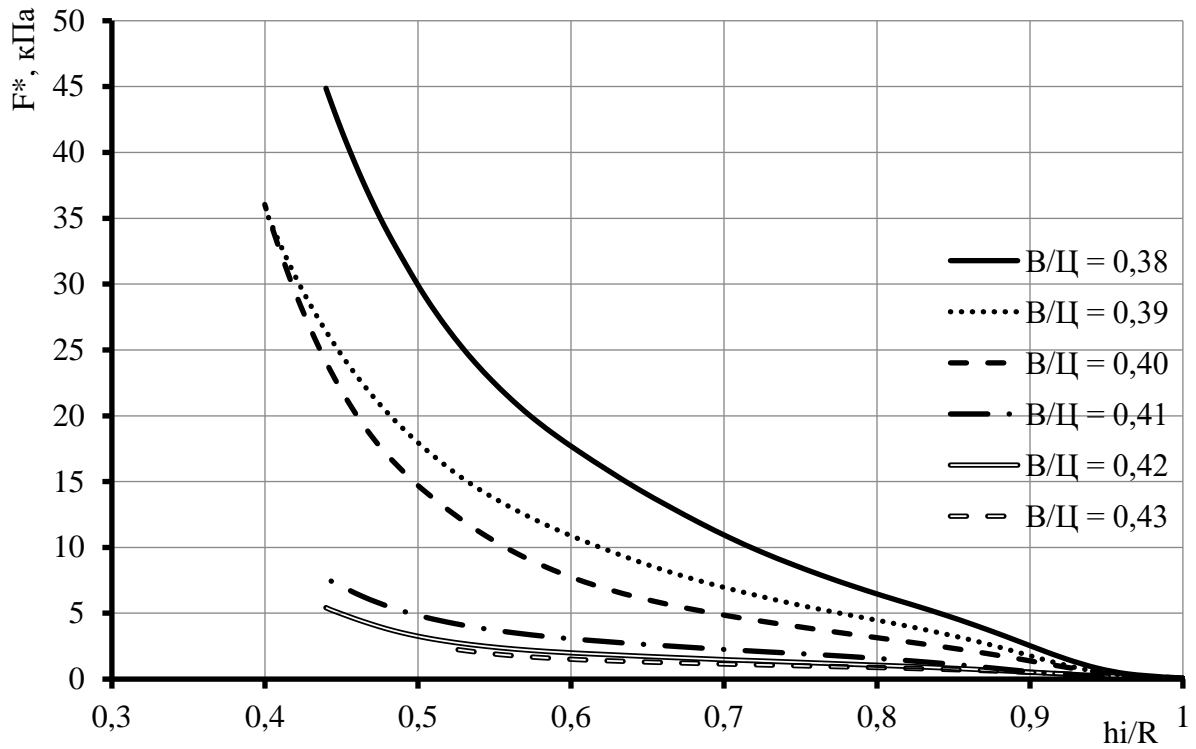


Рисунок 3.26 – Экспериментальные кривые $F^* = f(h_i/R)$ для непластифицированной микрозернистой смеси (Ц-В-МКЛ-ИМ-ВЛ)

(время выдержки смеси 5 минут)

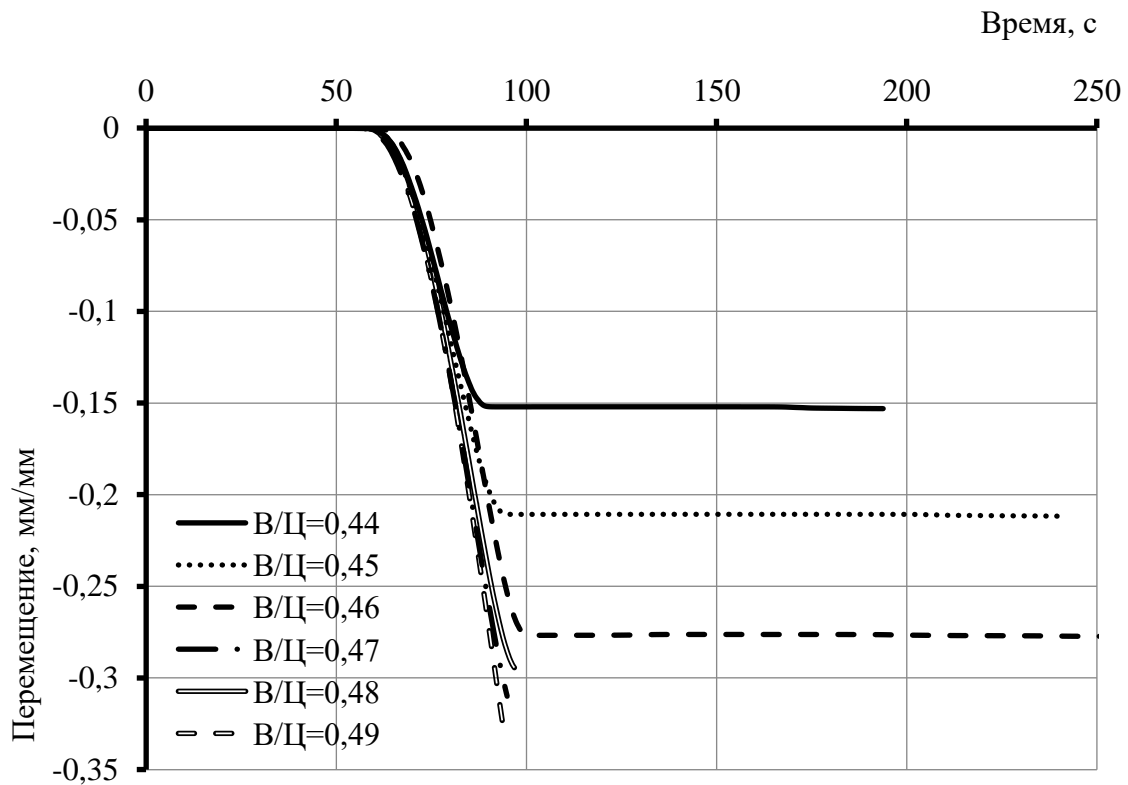
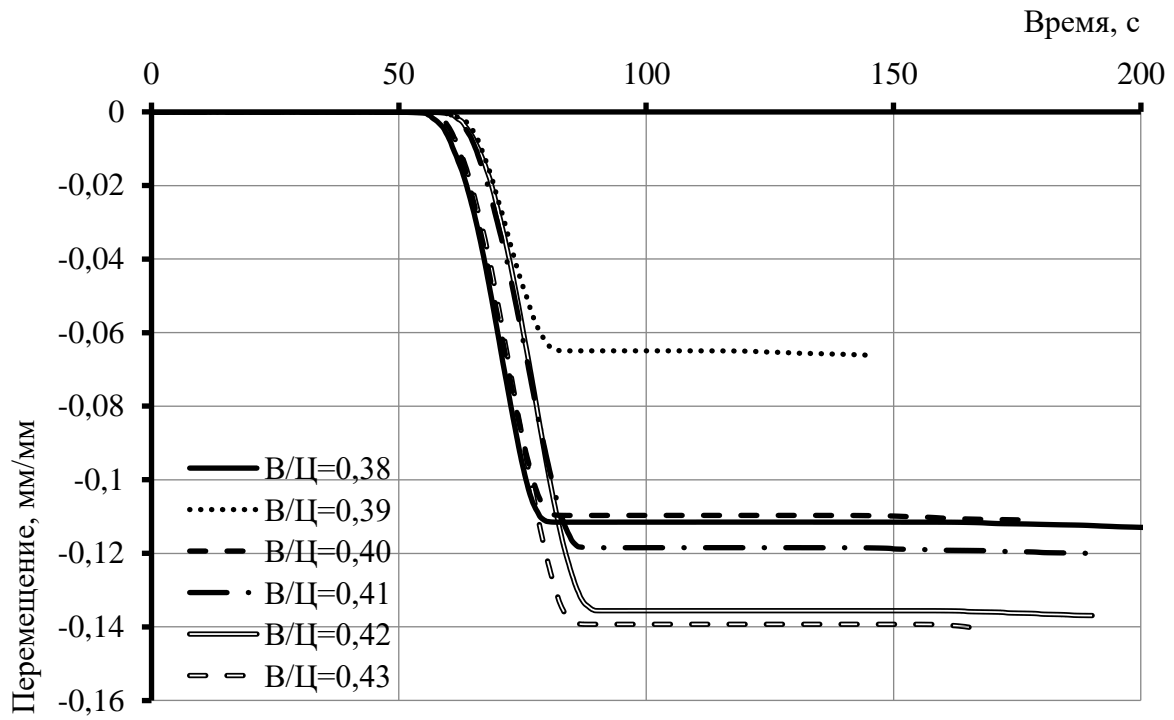


Рисунок 3.27 – Экспериментальные кривые «перемещение Δ - время τ » для непластифицированной микрозернистой смеси (Ц-ВМКЛ-ИМ-ВЛ) (время выдержки смеси 5 минут)

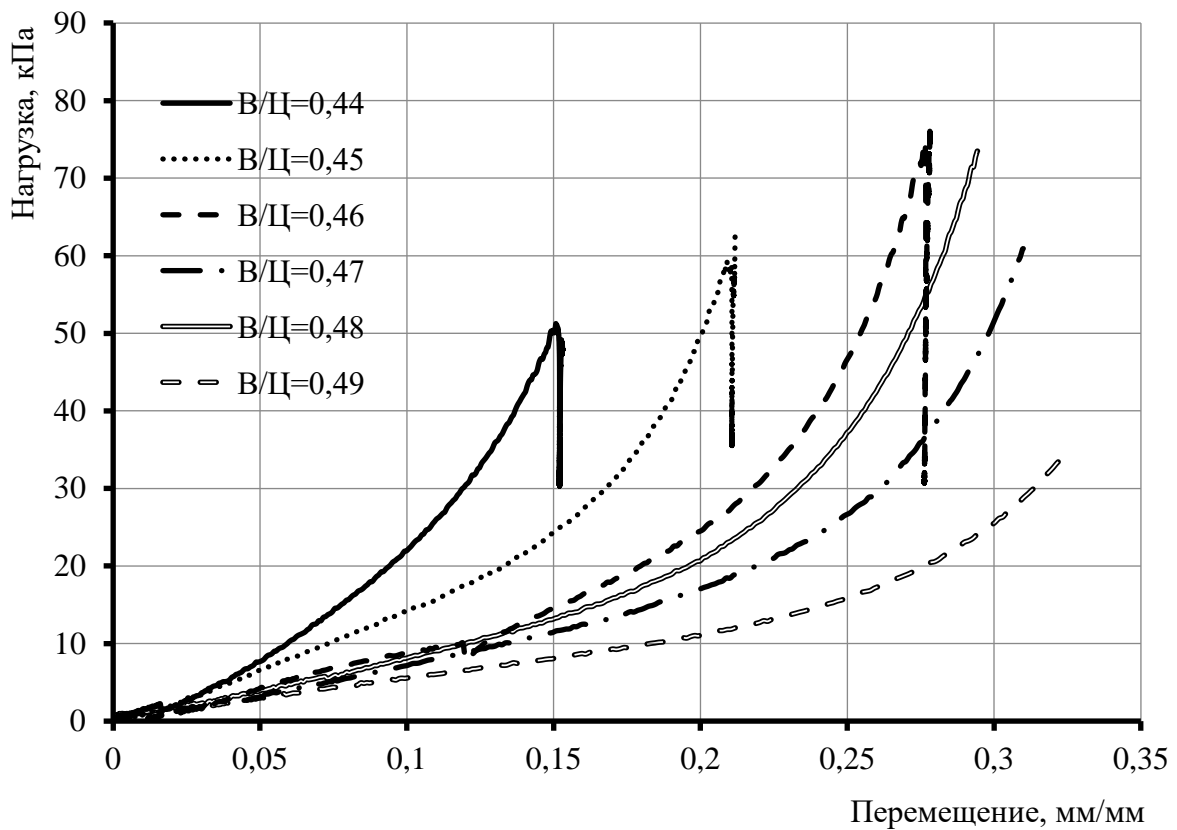
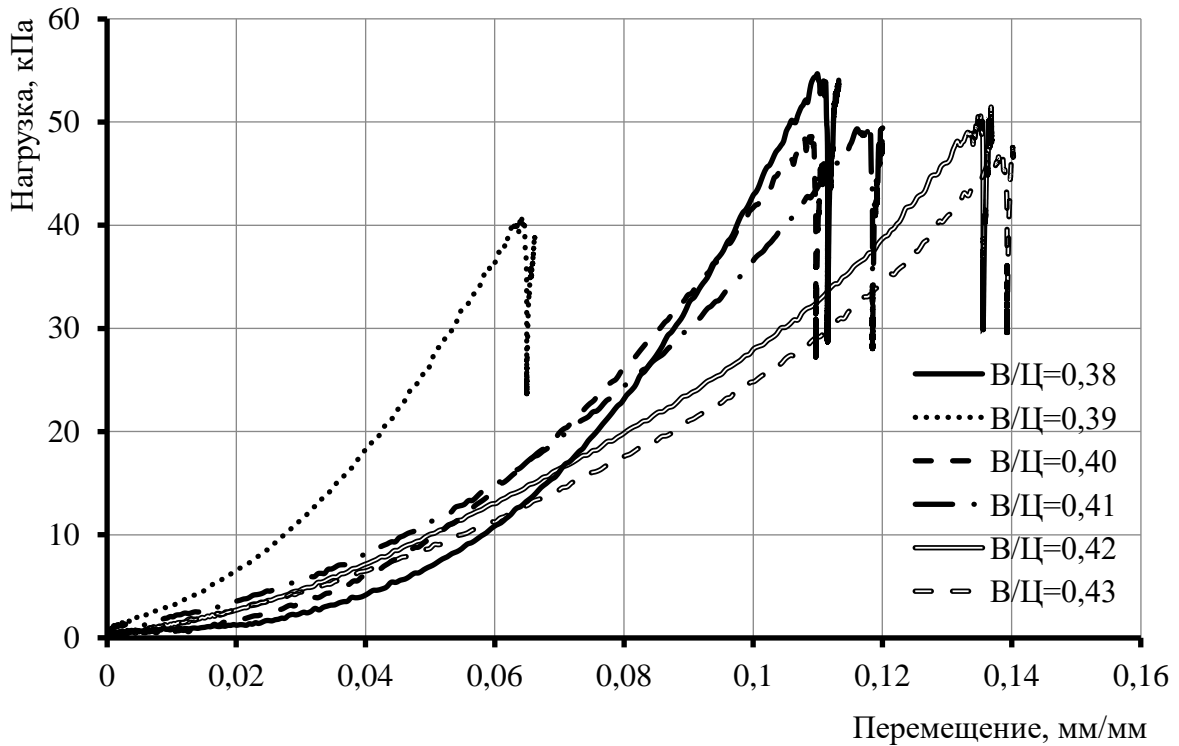


Рисунок 3.28– Экспериментальные кривые «нагрузка σ – перемещение Δ » для непластифицированной микрoзернистой смеси (Ц-ВМКЛ-ИМ-ВЛ) (время выдержки смеси 5 минут)

Для исследуемых смесей характерны два типа реологического поведения. Первый тип кривых $F^* = f(h_i/R)$ имеет выраженный горизонтальный участок пластического деформирования между двумя точками перегиба. Первый перегиб кривой соответствует началу пластического течения смеси без разрушения структуры, второй перегиб – переходу смеси в состояние с разрушенной структурой под действием внешних усилий. При приложении нагрузки до величины, соответствующей началу пластического течения, структура смесей сохраняется. Критерий $K_i(I)$, рассчитанный в первой точке перегиба, является показателем пластичности смесей.

При нагрузке, соответствующей второму перегибу кривой, наблюдается нарушение сплошности структуры, начинается необратимое разрушение структуры. Исходя из этого технологический диапазон внешней нагрузки при экструзии таких смесей нужно выдерживать в интервале значений, обеспечивающих течение смесей при укладке без разрушения структуры. Только при этом возможно обеспечение бездефектного слоя в процессе 3D-печати.

На втором типе кривых вторая точка перегиба отсутствует, смеси характеризуются способностью к пластическому течению без разрушения структуры в неограниченном диапазоне внешней нагрузки, что делает их более технологически пригодными.

Для пластифицированных микро- и мелкозернистых смесей (см. рис. 3.22, 3.24) характерен второй тип кривых $F^* = f(h_i/R)$, первый тип кривых фиксируется только при минимальном содержании воды в составе смесей. При этом значение предела пластичности изменяется в диапазоне $K_i(I) = 0,12 - 0,98$ кПа.

Для непластифицированных микрозернистых смесей (см. рисунок 3.26) переход ко второму типу кривых $F^* = f(h_i/R)$ фиксируется при более высоком содержании воды в составе смесей по сравнению с пластифицированными смесями аналогичного состава. При этом значение предела пластичности изменяется в диапазоне $K_i(I) = 0,1 - 2,81$ кПа. Для данных смесей вязко пластическое течение без разрушения структуры может быть обеспечено в узком диапазоне внешних усилий при экструзии или при существенном их разбавлении водой.

Оценка формоустойчивости производилась путем проведения сдавливающих тестов с постоянной скоростью нагружения, так как при данной методике испытаний наиболее адекватно моделируется поведение системы в процессе послойной укладки.

Анализ полученных кривых « $\Delta - \tau$ », « $P - \Delta$ » (см. рисунок 3.23, 3.25, 3.27, 3.28) показывает, что пластифицированные смеси характеризуются сходными значениями структурной σ_0 и пластической $\sigma_{пл}$ прочности и минимальными пластические деформации $\Delta_{пл}$. Для них обеспечиваются значения σ_0 до 2,5 - 3,8 кПа уже после 5 минут после приготовления, при увеличении времени выдержки смеси значения структурной прочности σ_0 существенно повышаются для смесей с высоким содержанием воды. Исходя из среднего давления от одного слоя ~ 1 кПа, смеси непосредственно после приготовления и укладки характеризуются способностью выдерживать нагрузку от 2-3 вышеукладываемых слоев в процессе 3D-печати без деформирования. Смеси имеют значения пластической прочности $\sigma_{пл} = 35-50$ кПа, пластические деформации $\Delta_{пл} \leq 0,2$ мм/мм (см. таблицы 3.3 - 3.5). При этом на кривых « $\Delta - \tau$ » фиксируется выраженный участок пластического деформирования, что характеризует их способность выдерживать нагрузку вышележащих слоев без трещинообразования при давлении вышележащих слоев до 50 кПа, Исходя из среднего давления от одного слоя ~ 1 кПа, исследуемые смеси обладают способностью выдерживать нагрузку от 35-50 вышеукладываемых слоев в процессе 3D-печати без трещинообразования.

Для непластифицированных значения σ_0 не превышают 1 кПа через 5 минут после приготовления, через 20 минут значение $\sigma_0 \sim 2$ кПа обеспечивается только для смесей с минимальными В/Ц. Величины пластической прочности σ_{pl} и пластических деформаций Δ_{pl} находятся в том же диапазоне, как и для пластифицированных смесей.

Влияние состава и времени выдержки смесей. За 20 минут выдержки величина $K_i(I)$ для всех исследованных видов смесей возрастает в 1,6-2 раза, что соответствует снижению их пластичности (рисунок 3.29).

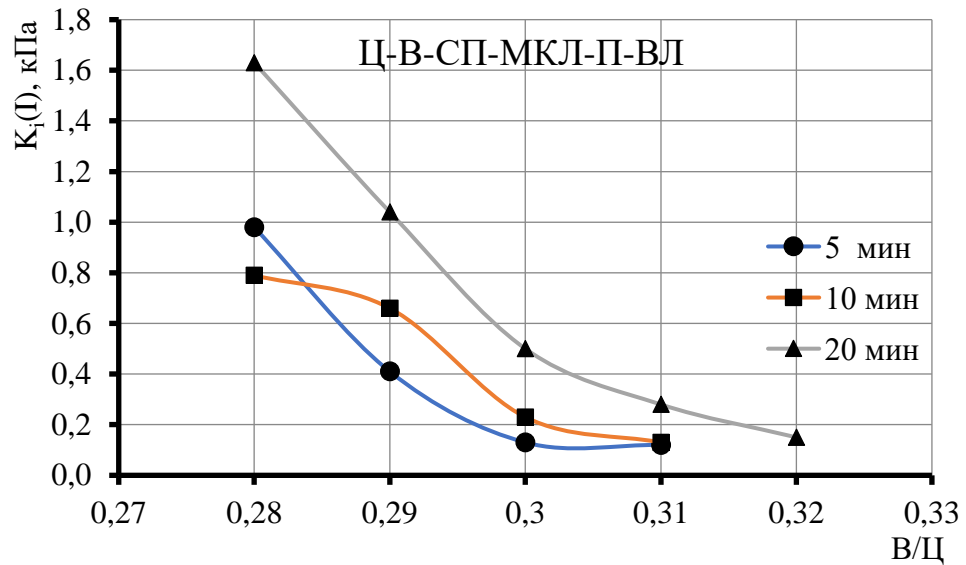
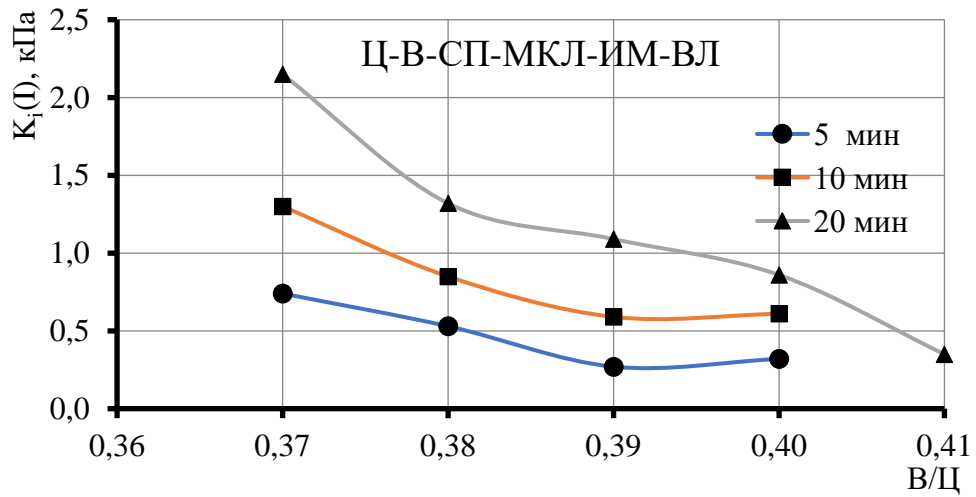
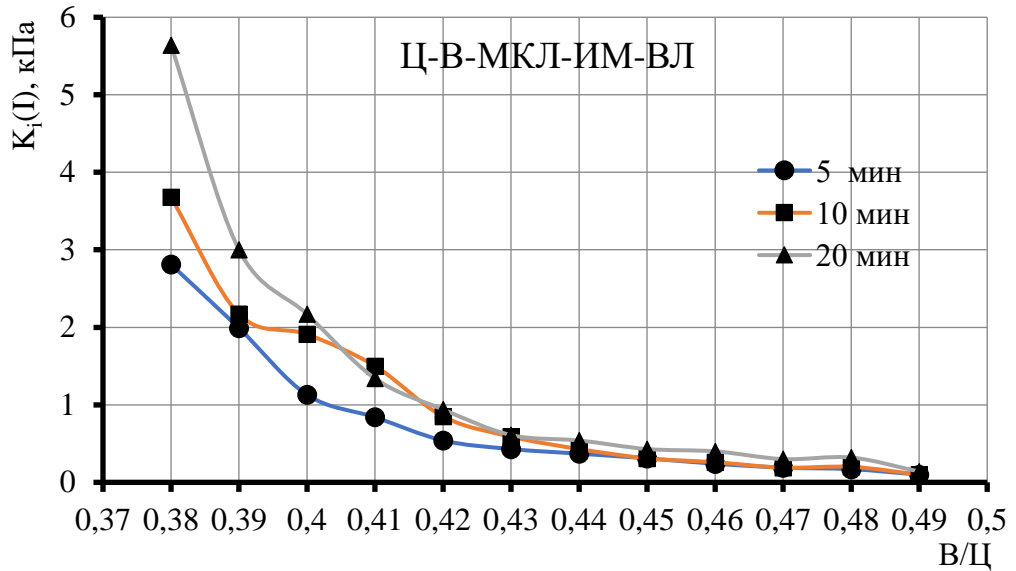


Рисунок 3.29 – Влияние составов и времени выдержки на показатель пластичности $K_i(I)$ смесей

Наибольшее увеличение значений $K_i(I)$ характерно для смесей с меньшим содержанием воды. При этом для пластифицированных смесей существенный рост значений $K_i(I)$ наблюдается только после 20 минут выдержки, а для непластифицированных – уже после 10 минут. Одновременно следует подчеркнуть, что при снижении В/Ц (уменьшении содержания воды в смеси), величина $K_i(I)$ для пластифицированных смесей возрастает не более, чем в 2 раза, а для непластифицированных в 5-6 раз.

Показатели формоустойчивости (рисунок 3.30, 3.31) более существенно зависят от содержания воды в системе, чем от времени их выдержки. Для непластифицированных смесей при $В/Ц > 0,4$ фиксируется резкое, более чем трехкратное снижение структурной прочности и рост пластических деформаций.

То есть имеется противоречие в проявлении свойств – обеспечение требуемой для экструзии пластичности сопровождается потерей формоустойчивости.

Для пластифицированных смесей при увеличении В/Ц снижение структурной прочности и рост пластических деформаций менее значительны, при этом почти во всем диапазоне варьирования В/Ц показатели пластичности имеют технологически рациональные значения (величина $K_i(I) \leq 1$ кПа). Это позволяет обеспечить требуемую для безопалубочной печати формоустойчивость без потери пластичности.

Таким образом, введение пластификатора существенно повышает пластичность, формоустойчивость, сохранность свойств и, соответственно, технологичность смесей.

На основании обобщения и систематизации всего комплекса полученных экспериментальных данных для всех пар оцениваемых технологических и реологических характеристик построены диаграммы разброса (рисунок 3.32 - 3.34), определен характер корреляционных зависимостей, рассчитаны коэффициенты корреляции по формуле (3.1).

Анализ полученных данных показал наличие корреляции между технологическими и реологическими характеристиками смесей (таблица 3.9).

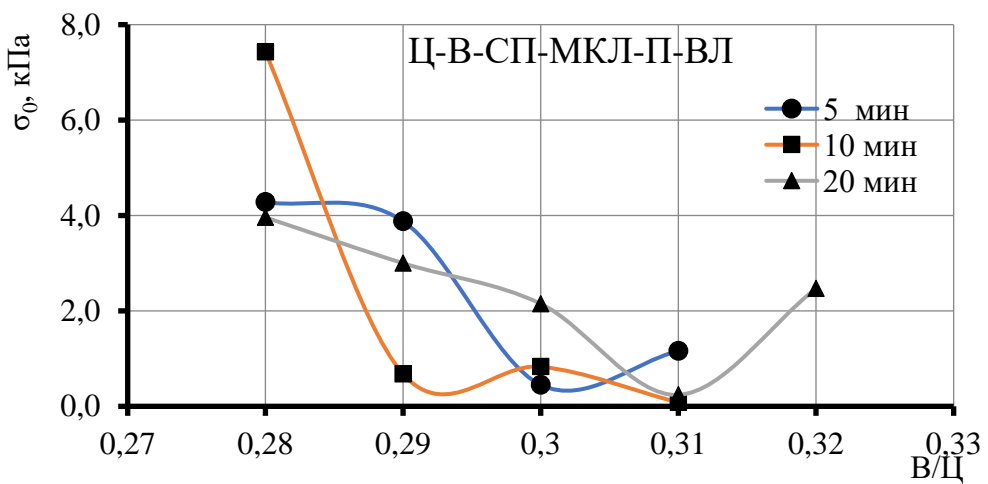
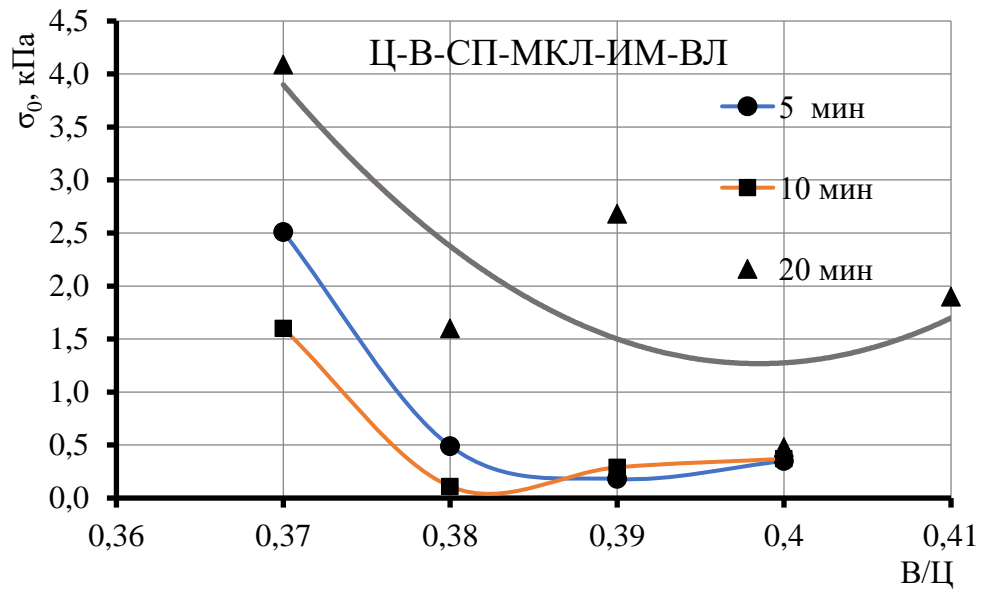
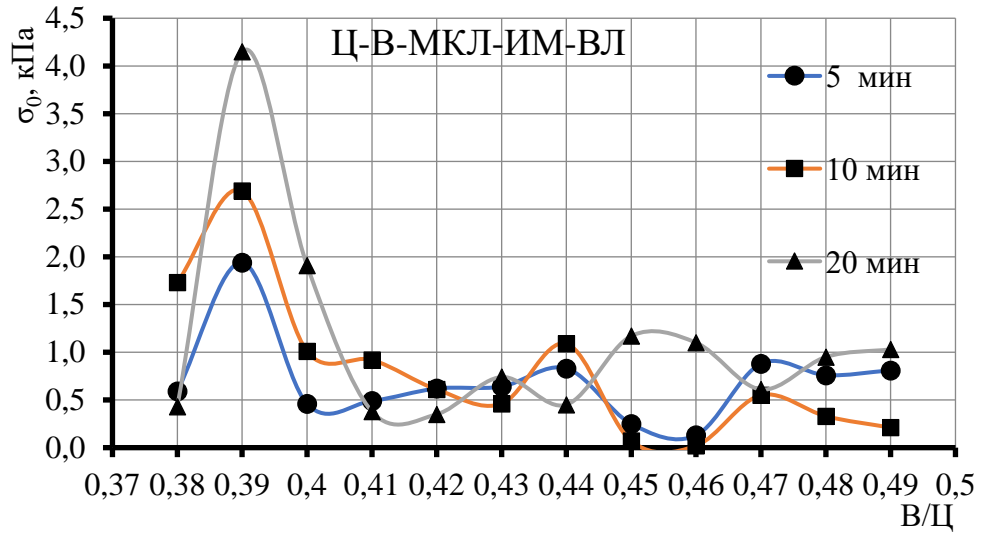


Рисунок 3.30 – Влияние составов и времени выдержки на структурную прочность смесей

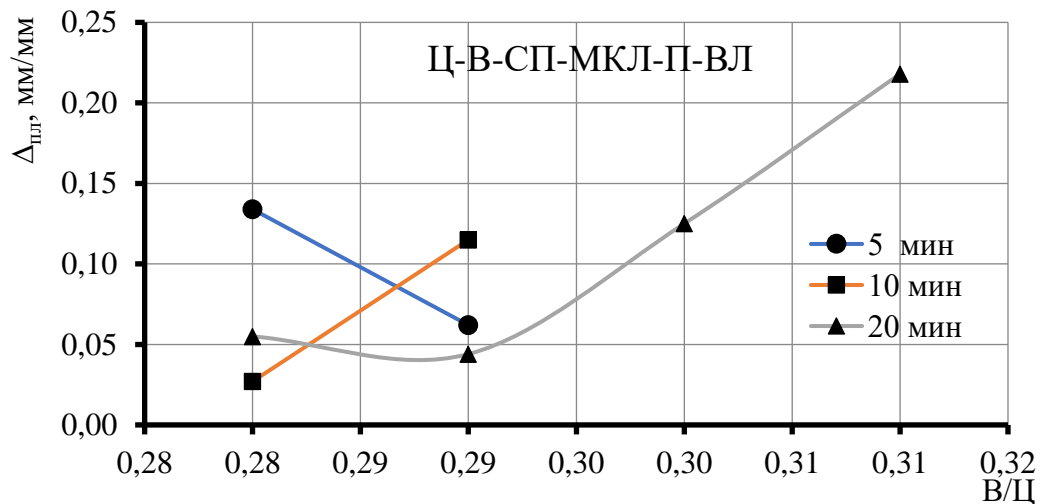
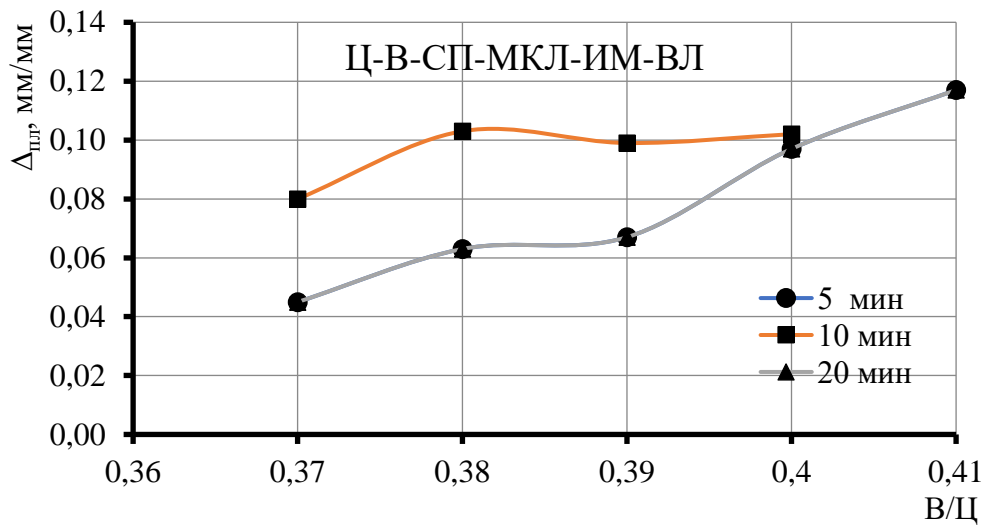
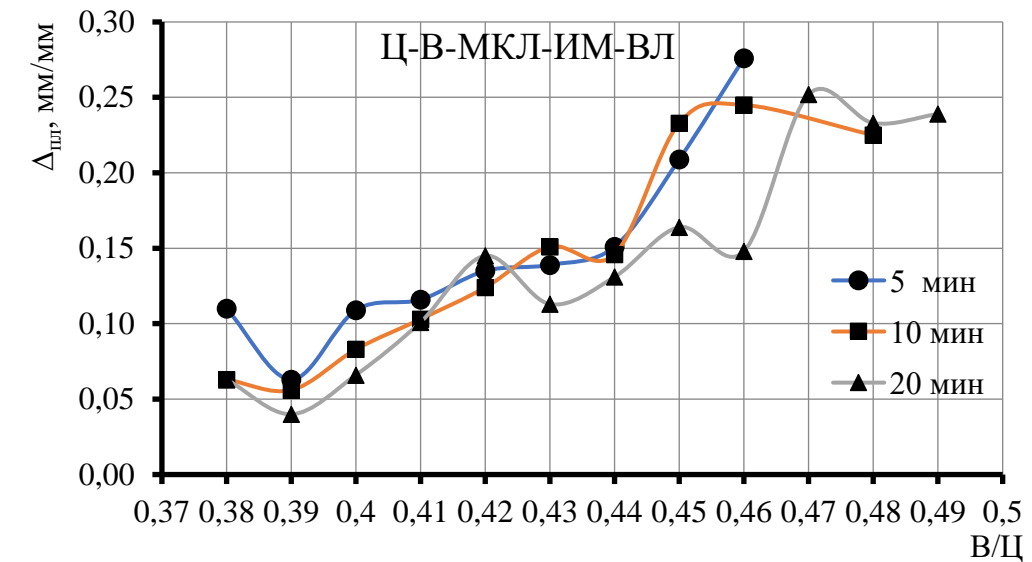


Рисунок 3.31 – Влияние составов и времени выдержки на пластические деформации смесей при нагружении

Таблица 3.9 – Значения коэффициента корреляции между технологическими и реологическими характеристиками смесей

Наименование технологических характеристик	Наименование реологических характеристик				
	Оценка предела пластичности $K_i(I)$	Структурная прочность σ_0	Пластическая прочность $\sigma_{пл}$	Относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$, мм/мм	
Средний диаметр расплыва $D_{ср}$	-0,73	-0,36	-0,51	-0,17	
Сопротивление пенетрации $R_{пл}$	0,77	0,27	0,23	-0,16	
Коэффициент деформирования без пригружения ν_0	-0,56	-0,21	0,46	0,73	
Коэффициент деформирования при пригружении	ν_5	-0,51	-0,11	0,52	0,79
	ν_{10}	-0,52	-0,22	0,82	0,82
	ν_{20}	-0,45	-0,07	0,75	0,76
	общий	-0,47	-0,14	0,65	0,77

Установлено, что между показателем расплыва смесей при встряхивании $D_{ср}$ (показатель текучести) и оценкой предела пластичности $K_i(I)$ имеется обратная корреляция, которая показывает, что с возрастанием $K_i(I)$, то есть снижением пластичности, расплыв образцов смесей уменьшается. Величина коэффициента корреляции между парами значений $D_{ср}$ и $K_i(I)$ составляет $|r_{D_{ср}, K_i(I)}| = 0,73$, что свидетельствует о наличии сильной взаимосвязи между ними [115].

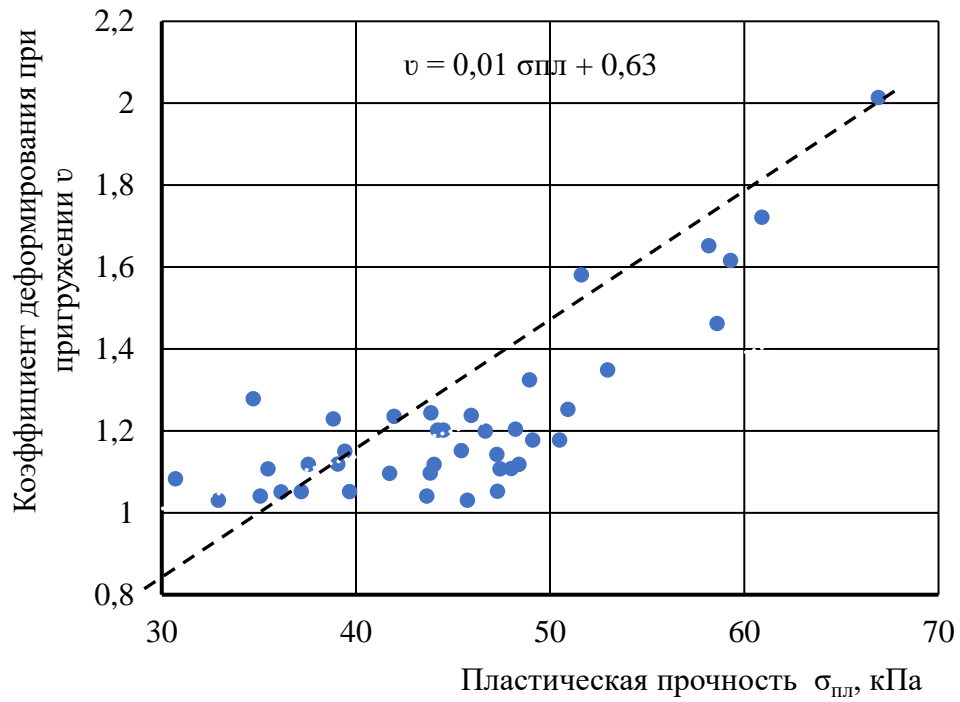


Рисунок 3.32 – Корреляционные зависимости между пластической прочностью и коэффициентом деформирования смесей под нагрузкой

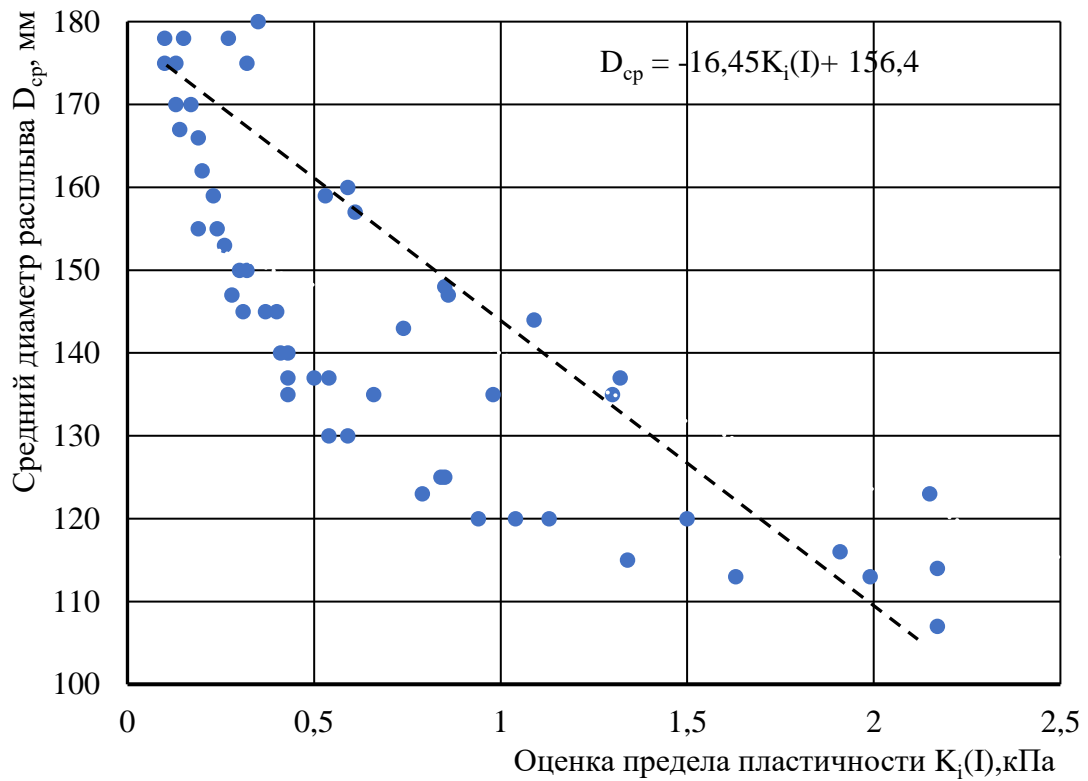


Рисунок 3.33 – Корреляционные зависимости между пределом пластичности и диаметром расплыва смесей

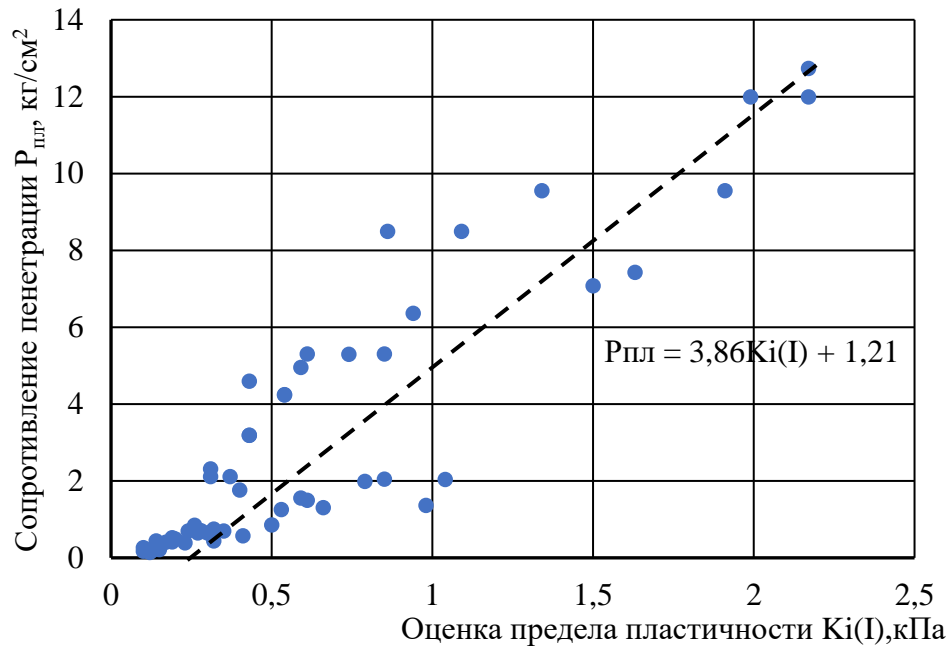


Рисунок 3.34 – Корреляционные зависимости между пределом пластичности и сопротивлением пенетрации смесей

Между сопротивлением пенетрации $R_{пл}$ и оценкой предела пластичности $K_i(I)$ имеется прямая корреляция, которая показывает, что с возрастанием $K_i(I)$, то есть снижением пластичности, сопротивление пенетрации образцов смесей также увеличивается. Величина коэффициента корреляции между парами значений $R_{пл}$ и $K_i(I)$ составляет $|r_{R_{пл}, K_i(I)}| = 0,77$, что свидетельствует о наличии сильной взаимосвязи между ними.

Также прямая корреляция установлена между следующими показателями формоустойчивости, установленными оперативно-техническими и реометрическими методами:

- коэффициентом деформации образцов смесей и относительными пластическими деформациями $\Delta_{пл}$. Величина коэффициента корреляции между парами значений υ и $\Delta_{пл}$ составляет $|r_{\upsilon, \Delta_{пл}}| = 0,73 - 0,82$, что свидетельствует о наличии сильной, близкой к функциональной взаимосвязи между ними средней взаимосвязи между ними.

- коэффициентом деформации образцов смесей υ и пластической прочностью $\sigma_{пл}$. Величина коэффициента корреляции между парами значений υ и $\sigma_{пл}$ составляет

$|r_{\sigma_{пл},v}| = 0,52 - 0,82$, что свидетельствует о наличии сильной взаимосвязи между ними. Наиболее сильная, функциональная взаимосвязь установлена между коэффициентом деформации образцов смесей v при пригрузении $|r_{\sigma_{пл},v}| = 0,65 - 0,82$, средняя связь установлена между коэффициентом деформации образцов смесей v без пригрузения $|r_{\sigma_{пл},v}| = 0,52$.

На основании выполненной верификации предложенные методы и критерии оценки технологических характеристик смесей следует признать достоверными и адекватными требованиям технологии 3D-печати.

Выводы по главе 3

1. На основании изучения пластического поведения смесей методом сдавливающей реометрии с постоянной скоростью деформирования (метод N. Roussel'я) типизированы модели реологического поведения в условиях действия нормальных напряжений. С точки зрения устойчивости структуры в данных условиях цементные вязкопластичные системы предложено разделить на три типа:

- *тип I* – непластичные системы, неспособные к вязкопластическому течению с неразрушенной структурой при сдавливании, не обладают способностью к формированию бездефектного экструзионного слоя;

тип II – пластичные системы, способны к вязкопластическому течению без разрушения структуры при сдавливании, обладают способностью к формированию бездефектного экструзионного слоя;

тип III – системы высокой текучести, не обладают способностью для формирования устойчивого экструзионного слоя.

2. Для обеспечения способности к экструзии уточнены значения предложенного N. Roussel'ем критерия пластичности $K_i(I)$, которые должны соответствовать диапазону 1,0 – 2,0 кПа. Его предлагается применять как оценку предела ползучести системы τ_k (по Шведову), при достижении которого в вязко-пластичной дисперсной системе происходит переход от устойчивого состояния к началу разрушения коагуляционных контактов в структуре и вязкопластическому течению.

3. Для оценки формоустойчивости смесей применительно к условиям безопалубочной 3D-печати разработан и апробирован метод изучения реологического поведения вязкопластичных систем при сдавливании с постоянной скоростью нагружения. Идея метода основана на моделировании реологического поведения вязко-пластичной смеси в условиях нарастания нагрузки при послойной укладке слоев. Адекватность метода доказана его верификацией методом классической сдвиговой реометрии путем сопоставления кривых пластического деформирования систем при действии нормальных напряжений (при сдавливании) и полных реологических кривых, полученных методом сдвиговой реометрии.

4. На основании использования разработанного метода сдавливающей

реометрии с постоянной скоростью нагружения предложены следующие критерии формоустойчивости смесей для 3D-печати, которые можно рассматривать как оценочные характеристики пределов текучести в условиях действия нормальных напряжений (при сдавливании):

- структурная прочность σ_0 (кПа), характеризующая способность вязко-пластичной смеси воспринимать нагрузку без деформирования напечатанного слоя;
- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ (кПа), характеризующая способность вязкопластичной смеси воспринимать нагрузку без нарушения сплошности.

Предложен дополнительный критерий формоустойчивости – относительная деформация слоя смеси до момента нарушения сплошности $\Delta_{пл}$ (мм/мм), так как оценка деформативности слоя при нагружении принципиально важна в технологии безопасной 3D-печати.

5. Для решения задач производственного контроля качества смесей в процессе 3D-печати предложен комплекс критериев и технических методов оценки технологических характеристик смесей:

- показатель текучести по диаметру расплыва смесей при помощи встряхивающего теста (*slump test*),
- показатель пластичности, оцениваемый по величине сопротивления пентрации, оцениваемой пенетрометрическим методом с использованием стандартного грунтового пенетromетра с диаметром плунжера $d = 2,5$ см;
- показатель формоустойчивости, предложенный на основании апробации авторского метода. Метод основан на фиксации продольных и поперечных деформаций образца смеси $d_0 = 50$ мм и высотой $h_0 = 50$ мм при пригрузении его массой 2 кг. В качестве критерия формоустойчивости предлагается принять коэффициент деформирования образца смеси ν как отношение поперечных деформаций образца к продольным реологическими.

Выявлена существенная корреляция между всеми парами указанных технологических характеристик смесей, оцененных предложенными методами.

6. На основании выполненной верификации предложенных методов и критериев оценки технологических характеристик смесей методами сдавливающей

реометрии, их следует признать достоверными и адекватными требованиям технологии 3D-печати. Установлены следующие корреляционные взаимосвязи между реологическими и технологическими характеристиками смесей:

- обратная корреляция, величина коэффициента корреляции между показателем расплыва смесей при встряхивании D_{cp} и оценкой предела пластичности $K_i(I)$

$$\left| r_{D_{cp}, K_i(I)} \right| = 0,73 ;$$

- прямая корреляция, величина коэффициента корреляции между сопротивлением пенетрации $P_{пл}$ и оценкой предела пластичности $K_i(I)$ составляет

$$\left| r_{P_{пл}, K_i(I)} \right| = 0,77;$$

- прямая корреляция, величина коэффициента корреляции между коэффициентом деформации образцов смесей v и относительными пластическими деформациями $\Delta_{пл}$ составляет $\left| r_{v, P_{\Delta_{пл}}} \right| = 0,73 - 0,82;$

- прямая корреляция, величина коэффициента корреляции между коэффициентом деформации образцов смесей v и пластической прочностью $\sigma_{пл}$, составляет

$$\left| r_{\sigma_{пл}, v} \right| = 0,52 - 0,82.$$

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ НА КАЧЕСТВО 3D-ПЕЧАТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

4.1 Влияние технологических характеристик смесей на качество модельных и полноразмерных 3D-печатных конструкций

Печать конструкций производилась с применением микрoзернистой (патент RU 2729085, Ц – В – СП – МКЛ – ИМ – ВЛ) и мелкозернистых (патент RU 2729283, Ц – В – СП – МКЛ – П – ВЛ) смесей при варьировании В/Ц в диапазоне, скорректированном исходя из условий печати, компонентный состав смесей (см. табл. 2.14), факторное пространство исследований (см. табл. 2.15). При осуществлении процесса 3D-печати модельных конструкций производился контроль качества смеси оперативно-техническими методами и методами сдавливающей реометрии. В момент начала и окончания печати каждой конструкции производился отбор проб смесей, для каждой из которых осуществлялся контроль следующих характеристик:

- текучести по диаметру расплыва смесей при помощи встряхивающего теста (*slump test*);
 - пластичности пенетрометрическим методом с использованием пенетromетра Georocket (грунтовой универсальный S068);
 - формоустойчивости без нагружения и при приложении заданной нагрузки.
- Указанные характеристики определялись согласно методикам, подробно описанным в п 3.2.1.

При проведении испытаний методами сдавливающей реометрии отбор проб смесей производился на выходе из экструдера в момент начала печати каждой конструкции, при этом оценивались предел пластичности $K_i(I)$, структурная прочность σ_0 , пластическая прочность $\sigma_{пл}$, относительная деформация слоя $\Delta_{пл}$.

Для каждой напечатанной конструкции производилось измерение вертикальных и горизонтальных деформаций отдельных слоев каждой конструкции по

вертикали и горизонтали с точностью 0,5 мм. По результатам измерений рассчитывались следующие показатели:

- относительные продольные деформации слоя

$$\varepsilon_{\text{прод}} = \frac{\Delta_{\text{прод}}}{l_{\text{эт}}}, \quad (4.1)$$

где $\Delta_{\text{прод}} = l_{\text{эт}} - l_{\text{сл}}$ – изменение высоты печатного слоя $l_{\text{сл}}$ по отношению к высоте сопла экструдера (мм);

- относительные поперечные деформации слоя

$$\varepsilon_{\text{поп}} = \frac{\Delta_{\text{поп}}}{l_{\text{эт}}}, \quad (4.2)$$

где $\Delta_{\text{поп}} = l_{\text{эт}} - l_{\text{сл}}$ – изменение ширины печатного слоя $l_{\text{сл}}$ по отношению к ширине сопла экструдера(мм);

- коэффициент деформирования слоя

$$\nu = \frac{\varepsilon_{\text{поп}}}{\varepsilon_{\text{прод}}}. \quad (4.3)$$

Производилось измерение общей вертикальной деформации конструкции (Δ) с точностью 1 мм; а также оценка дефектности слоев конструкции по результатам фотофиксации.

Результаты оценки качества смесей для 3D-печати модельных конструкций представлены в таблице 4.1, характеристики качества 3D-печатных модельных фрагментов - в таблице 4.2, технологические характеристики смесей для 3D-печати полноразмерных конструкций – в таблице 4.3 и 4.4, характеристики качества 3D-печатных полноразмерных конструкций – в таблице 4.5.

Таблица 4.1 – Характеристики пластичности и формоустойчивости смесей для 3D-печати модельных конструкций

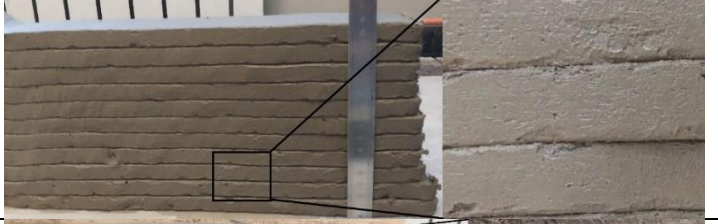



Вид и ID смеси	В/Ц	Показатели пластичности и формоустойчивости смесей на выходе из экструдера				Расплав смеси (после экструдирования), мм		Сопротивление пénéтрации ($P_{пл}$), кг/см ²		Примечание
		Ki(I), кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм	Начало печати (5 мин)	Конец печати (20 мин)	Начало печати (5 мин)	Конец печати (20 мин)	
Мелкозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ)	0,29	0,43	1,45	36,53	0,109	160	140	0,250	0,41	Фрагмент стены отличается устойчивостью, слой без существенных дефектов и деформаций по высоте и ширине
	0,30	0,31	4,59	38,01	0,155	170	145	0,220	0,39	
	0,31	0,23	0,98	44,10	0,227	175	150	0,150	0,32	
	0,32	0,14	0,90	-	-	180	155	0,140	0,30	
	0,33	0,16	0,27	-	-	182	160	0,006	0,20	Существенные деформации стены и отдельных слоев
	0,34	0,23	1,28	-	-	207	175	**	0,12	Смесь испытана через 20 минут после перемешивания

Продолжение таблицы 4.1

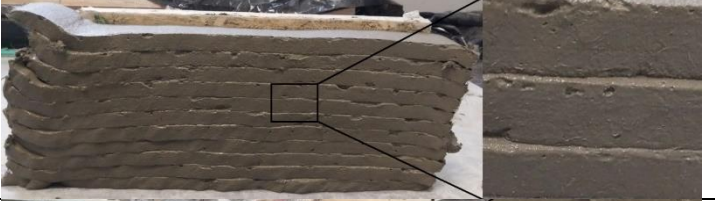

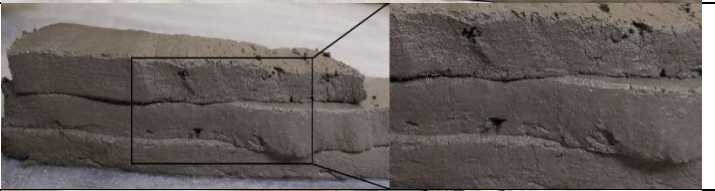

Вид и ID смеси	В/Ц	Показатели пластичности и формоустойчивости смесей на выходе из экструдера				Расплав смеси (после экструдирования), мм		Сопротивление пенетрации ($P_{пл}$), кг/см ²		Примечание
		Ki(I), кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм	Начало печати (5 мин)	Конец печати (20 мин)	Начало печати (5 мин)	Конец печати (20 мин)	
Микрозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,38	0,60	0,10	33,36	0,157	148	140	1,43	2,09	Смесь не перекачивается
	0,39	0,35	0,57	41,22	0,197	160	145	0,84	1,65	Фрагмент стены отличается устойчивостью, слой без существенных дефектов и деформаций по высоте и ширине
	0,40	0,20	0,26	39,23	0,198	179	150	0,31	0,82	
	0,41	0,17	1,56	40,01	0,201	193	155	0,27	0,60	
	0,42	0,16	0,99	39,73	0,234	210	165	0,19	0,49	
	0,43	0,12	1,18	-	-	215	173	0,10	0,20	Существенные деформации стены и отдельных слоев
	0,44	0,26	2,43	45,17	0,219	218	205	0,05	0,08	Фрагмент стены не устойчив, слой сильно растекаются после печати
	0,45	0,15	0,47	-	-	220	207	**	**	

** - невозможно измерить





Таблица 4.2– Характеристики качества 3D-печатных модельных фрагментов

Вид и ID смеси	В/Ц	Устойчивость	Общая вертикальная деформация стены (Δ), мм	Деформация первого (нижнего) слоя				Коэффициент деформирования ν	Дефектность слоев (фотофиксация)
				По высоте		По ширине			
				$\Delta_{\text{прод}}$, мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/м	$\Delta_{\text{поп}}$, мм	$\epsilon_{\text{поп}}$, мм/м		
Мелкозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ)	0,29	+	6,4	0,80	0,05	0,80	0,02	0,40	
	0,30	+	7,4	2,2	<u>0,15</u>	4,14	<u>0,09</u>	0,60	
	0,31	+	12,6	2,0	0,13	4,80	0,11	0,85	
	0,32	+	12,0	2,60	<u>0,17</u>	6,00	<u>0,14</u>	0,82	

Продолжение таблицы 4.2

Вид и ID смеси	В/Ц	Устойчивость	Общая вертикальная деформация стены (Δ), мм	Деформация первого (нижнего) слоя				Коэффициент деформирования ν	Дефектность слоев (фотофиксация)
				По высоте		По ширине			
				$\Delta_{\text{прод}}$, мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/м	$\Delta_{\text{прод}}$, мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/м		
Мелкозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ)	0,33	+	9,6	2,40	<u>0,14</u>	11,40	<u>0,26</u>	1,85	
	0,34	+	12,4	3,60	<u>0,24</u>	12,20	<u>0,31</u>	1,98	
Микрозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,38	+	Смесь не перекачивается, не удалось напечатать стенку						
	0,39	+	4,6	1,40	0,09	5,20	<u>0,12</u>	1,13	

Продолжение таблицы 4.2

Вид и ID смеси	В/Ц	Устойчивость	Общая вертикальная деформация стены (Δ), мм	Деформация первого (нижнего) слоя				Коэффициент деформирования ν	Дефектность слоев (фотофиксация)
				По высоте		По ширине			
				$\Delta_{\text{прод}}$, мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/м	$\Delta_{\text{прод}}$, мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/м		
Микрозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)	0,40	+	19,2	1,40	0,09	4,40	<u>0,10</u>	1,11	
	0,41	+	16,6	1,60	0,11	5,60	<u>0,13</u>	1,18	
	0,42	+	21,8	2,40	0,16	7,20	<u>0,18</u>	1,28	
	0,43	+	20,6	3,20	0,18	8,60	<u>0,25</u>	1,38	

Продолжение таблицы 4.2


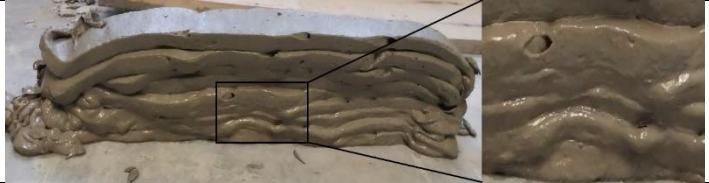
Вид и ID смеси	В/Ц	Устойчивость	Общая вертикальная деформация стены (Δ), мм	Деформация первого (нижнего) слоя				Коэффициент деформирования ν	Дефектность слоев (фотофиксация)
				По высоте		По ширине			
				$\Delta_{\text{прод}}$, мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/м	$\Delta_{\text{прод}}$, мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/м		
	0,44	-	Смесь слишком пластичная, слои сильно растекаются после печати, невозможно сделать измерения						
	0,45	-							

Таблица 4.3 – Технологические характеристики смесей для 3D-печати полноразмерных конструкций



В/Ц	Показатели пластичности и формоустойчивости смесей на выходе из экструдера				Расплав смеси (после экструдирования), мм		Сопротивление пенетрации ($P_{пл}$), кг/см ²	
	Ki(I), кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм	Начало печати	Конец печати	Начало печати	Конец печати
0,44	0,48	0,79	52,68	0,179	150	165	0,8	1,7
0,45	0,13	0,43	-	-	205	165	0,4	1,2
0,46	0,14	0,63	-	-	220	187	<0,02	0,02

Таблица 4.4 – Оценка формоустойчивости смесей для 3D-печати полноразмерных конструкций


В/Ц	Эталон (без нагрузки)		Коэффициент деформирования ν_3	Нагружен 2кг через 5 мин		Коэффициент деформирования ν_5	Нагружен 2кг через 10 мин		Коэффициент деформирования $\nu_{10} =$	Нагружен 2кг через 20 мин		Коэффициент деформирования ν_{20}
	$\epsilon_{прод}$, %	$\epsilon_{поп}$, %		$\epsilon_{прод}$, %	$\epsilon_{поп}$, %		$\epsilon_{прод}$, %	$\epsilon_{поп}$, %		$\epsilon_{прод}$, %	$\epsilon_{поп}$, %	
0,44	96	100	1,04	74	110	1,48	92	102	1,11	98	100	1,04
0,45	90	100	1,11	64	120	1,87	80	106	1,32	86	104	1,2

* Формоустойчивость измерена только для смесей с оптимальными технологическими характеристиками (В/Ц=0,44-0,45), при В/Ц= 0,46 образцы на оценку формоустойчивости изготовить не удастся из-за ее отсутствия.

Таблица 4.5 – Характеристики качества 3D-печатных полноразмерных конструкций

В/Ц	Устойчивость	Деформация первого (нижнего) слоя				Коэффициент деформирования ν	Фотофиксация
		По высоте		По ширине			
		$\Delta_{\text{прод}}$ мм	$\epsilon_{\text{прод}}$ мм/мм	$\Delta_{\text{поп}}$ мм	$\epsilon_{\text{поп}}$ мм/мм		
0,44	+	2	0,121	2,2	0,125	1,04	
0,45	+	2,8	0,15	3,2	0,13	1,14	

Продолжение таблицы 4.5

В/Ц	Устойчивость	Деформация первого (нижнего) слоя				Коэффициент деформирования ν	Фотофиксация
		По высоте		По ширине			
		$\Delta_{\text{прод}}$ мм	$\epsilon_{\text{прод}}$, мм/мм	$\Delta_{\text{поп}}$ мм	$\epsilon_{\text{поп}}$ мм/мм		
0,46	-	8,6	0,174	14,6	0,42	4,10 Слой растекается от собственного веса	

Сопоставление качества 3D-печатных конструкций и значений технологических характеристик смесей позволило выявить рациональные диапазоны характеристик смесей, необходимые для обеспечения качественной печати:

- диаметр расплыва смесей по результатам встряхивающего теста $D_{cp} = 150-200$ мм;
- сопротивление пенетрации $0,4-1,8$ кг/см²;
- коэффициент деформирования без нагружения образцов $\nu_3 \leq 1,1$;
- коэффициент деформирования при пригрузении. образцов $\nu_{10} \leq 1,3$.

При таких значениях технологических характеристик смесей обеспечивается устойчивость конструкции, слои отличаются структурой без трещин и крупных разрывов и дефектов, коэффициент деформирования нижнего слоя стены под давлением вышележащих слоев не превышает $\nu = 1,2$. Следует отметить, что данный коэффициент деформирования нижнего слоя наиболее близок по величине коэффициенту деформирования при пригрузении. образцов ν_{10} через 10 минут выдержки смеси перед испытанием на формоустойчивость. Это дает дополнительное основание признать данную методику испытаний на формоустойчивость адекватной.

При уменьшении расплыва смесей $D_{cp} \leq 150$ мм смесь не обладает достаточной текучестью для перекачивания. При увеличении сопротивления пенетрации $R_{пл} \geq 1,6$ кг/см² (см. таблицу 4.2) смесь не обладает достаточной пластичностью для формирования бездефектного слоя (см. таблицу 4.5). При увеличении коэффициента деформирования при пригрузении. $\nu_{10} \geq 1,3$ смесь не обладает достаточной формоустойчивостью для безопалубочной печати конструкций, наблюдается потеря их устойчивости.

4.2 Влияние технологических характеристик смесей на прочность образцов 3D-печатных композитов

Для уточнения требований к технологическим характеристикам смесей произведена комплексная оценка физико-механических свойств образцов, выпиленных из 3D-печатных модельных (таблица 4.6, 4.7) и полноразмерных (таблица 4.8) конструкций.

Систематизированные сопоставительные данные позволяют оценить характер разрушения и физико-механические свойства слоистых 3D-печатных образцов в зависимости от условий испытаний и составов смесей.






Для анализа полученных данных в качестве эталона использованы данные о прочностных характеристиках материала слоя, для чего в процессе проведения исследований параллельно с печатью модельных фрагментов из каждого замеса мелко- и микрозернистых смесей изготавливались монолитные образцы – спутники, твердевших далее в нормальных условиях.

Разрушение слоистых образцов при осевом сжатии (нагрузка приложена перпендикулярно слоям) характеризуется развитием вертикальных трещин, пересекающих слои без изменения траектории трещины. При испытаниях на прочность сцепления слоев (срез, нагрузка приложена вдоль адгезионного шва сцепления слоев) разрушение характеризуется одной вертикальной трещиной по границе раздела слоев.






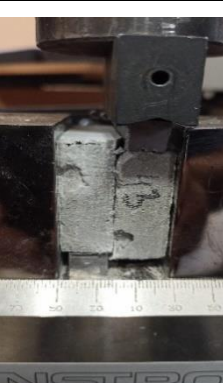
Влияние состава смеси на прочностные характеристики слоистых образцов.

Призмная прочность слоистых образцов при осевом сжатии R_{cy} из мелкозернистой смеси находится в диапазоне 40-50 МПа, из микрозернистой смеси – в диапазоне 30-40 МПа.

Таблица 4.6 – Результаты испытаний образцов, выпиленных из модельных стен, напечатанных с применением микрозернистой смеси

В/Ц	3D-печатные образцы				Монолит- ные об- разцы
	Осевое сжа- тие, нагру- жение пер- пендику- лярно слоям, МПа	Испытание на срез (прочность сцепления) слоев, МПа	Фото по- сле испыт- ания на осевое сжатие	Фото после испытания на срез	Осевое сжатие, МПа
0,38	Данные не получены, так как из- за жестко- сти смеси невозможна печать мо- дельной стены за- данной вы- соты	2,25	-		—
0,39	31,64	1,12			44,41
0,40	40,68	3,11			52,78

Продолжение таблицы 4.6

В/Ц	3D-печатные образцы				Монолитные образцы
	Осевое сжатие, нагружение перпендикулярно слоям, МПа	Испытание на срез (прочность сцепления) слоев, МПа	Фото после испытания на осевое сжатие	Фото после испытания на срез	Осевое сжатие, МПа
0,41	41,4	4,05			56,19
0,42	38,19	3,88			47,02
0,43	30,23	2,87			43,43

Продолжение таблицы 4.6


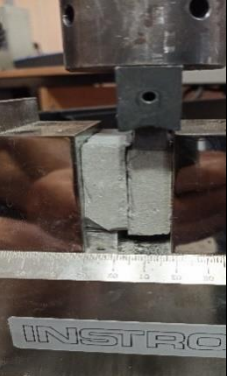
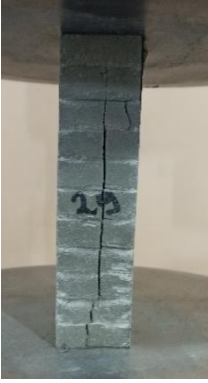





В/Ц	3D-печатные образцы				Монолитные образцы
	Осевое сжатие, нагружение перпендикулярно слоям, МПа	Испытание на срез (прочность сцепления) слоев, МПа	Фото после испытания на осевое сжатие	Фото после испытания на срез	Осевое сжатие, МПа
0,44	Потеря устойчивости	5,39	Данные не получены, так как из-за отсутствия формоустойчивости смеси невозможна печать модельной стены заданной высоты		58,75
0,45	Расплав слоев	5,1	Данные не получены, так как из-за отсутствия формоустойчивости смеси невозможна печать модельной стены заданной высоты		58,42

Таблица 4.7 – Результаты испытаний образцов, выпиленных из модельных стен, напечатанных с применением мелкозернистой смеси

В/Ц	3D-печатные образцы				Монолитные образцы
	Осевое сжатие, нагружение перпендикулярно слоям, МПа	Испытание на срез (прочность сцепления) слоев, МПа	Фото после испытания на осевое сжатие	Фото после испытания на срез	Осевое сжатие, МПа
0,29	47,52	4,87			55,64
0,30	48,09	5,08			59,19
0,31	50,83	4,51			59,38

Продолжение таблицы 4.7






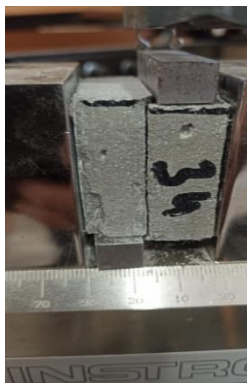
В/Ц	3D-печатные образцы				Монолитные образцы
	Осевое сжатие, нагрузка перпендикулярно слоям, МПа	Испытание на срез (прочность сцепления) слоев, МПа	Фото после испытания на осевое сжатие	Фото после испытания на срез	Осевое сжатие, МПа
0,32	47,01	6,23			56,08
0,33	44,17	3,37			55,73
0,34	39,07	3,36			60,74

Таблица 4.8 – Результаты испытаний образцов, выпиленных из полноразмерных стен

В/Ц	Осевое сжатие, нагружение перпендикулярно слоям, МПа	Испытание на срез (прочность сцепления) слоев, МПа	Фото после испытания на осевое сжатие	Фото после испытания на срез
0,44	30,86	5,35		
0,45	22,74	4,31		

Снижение призмной прочности слоистых образцов R_{cy} из мелкозернистых смесей по сравнению с прочностью монолитных образцов, характеризующего ее для материала единичного слоя R_{cc} (см. табл. 4.9), в среднем составляет 15 - 20 %. Снижение соотношения R_{cy}/R_{cc} до 0,64 зафиксировано только для образцов из смесей с максимальным В/Ц, фактически на минимальном технологически допустимом пределе формоустойчивости. Снижение призмной прочности слоистых образцов R_{cy} из микрозернистых смесей по сравнению с прочностью монолитных образцов составляет 25-30 %. Величина соотношения R_{cy}/R_{cc} не зависит от В/Ц.

Таблица 4.9 – Соотношение прочности при сжатии слоистых и монолитных образцов

Вид и ID смеси	Соотношение R_{cy}/R_{cc} для смесей с разными В/Ц										
	0,29	0,30	0,31	0,32	0,33	0,34	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43
Мелкозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-П-ВЛ)	0,85	0,81	0,86	0,84	0,79	0,64	–	–	–	–	–
Микрозернистая (Ц-В-СП-МКЛ-ИМ-ВЛ)	–	–	–	–	–	–	0,71	0,77	0,74	0,71	0,70

Прочность сцепления слоев печатных композитов из мелкозернистой смеси находится в диапазоне 3,4-6,2 МПа, из микрозернистой смеси – в диапазоне 1,1-5,8 МПа. При этом наименьшие соотношения R_{cy}/R_{cc} фиксируется для серий образцов с минимальными значениями прочности сцепления слоев. Таким образом, снижение прочностных характеристик 3D-печатных композитов однозначно определяется ослаблением структуры материала из-за его слоистости, при этом при развитии трещин на границе слоев не зафиксировано их торможения.

Прочность при сжатии образцов, выпиленных из полноразмерных конструкций, оказывается на 15-20 % ниже, чем из модельных, а прочность сцепления слоев, напротив, – на 30-40% выше. Снижение прочности при сжатии, вероятно, обусловлено масштабным фактором размера образцов. Размер образцов, выпиленных из модельных конструкций – $4 \times 4 \times 16$ см, из полноразмерных – $2 \times 2 \times 8$ см. Повышение прочности сцепления слоев может быть обусловлено большей высотой и, соответственно, более высоким давлением от вышележащих слоев, что закономерно улучшает условия для проявления сил сцепления на границе слоев.

4.3 Требования к значениям технологических свойств смесей для 3D-печати и методам их контроля

На основании полученных экспериментальных данных для пар оцениваемых технологических характеристик смесей и прочностными показателями слоистых композитов построены диаграммы разброса (рисунок 4.1 - 4.2).

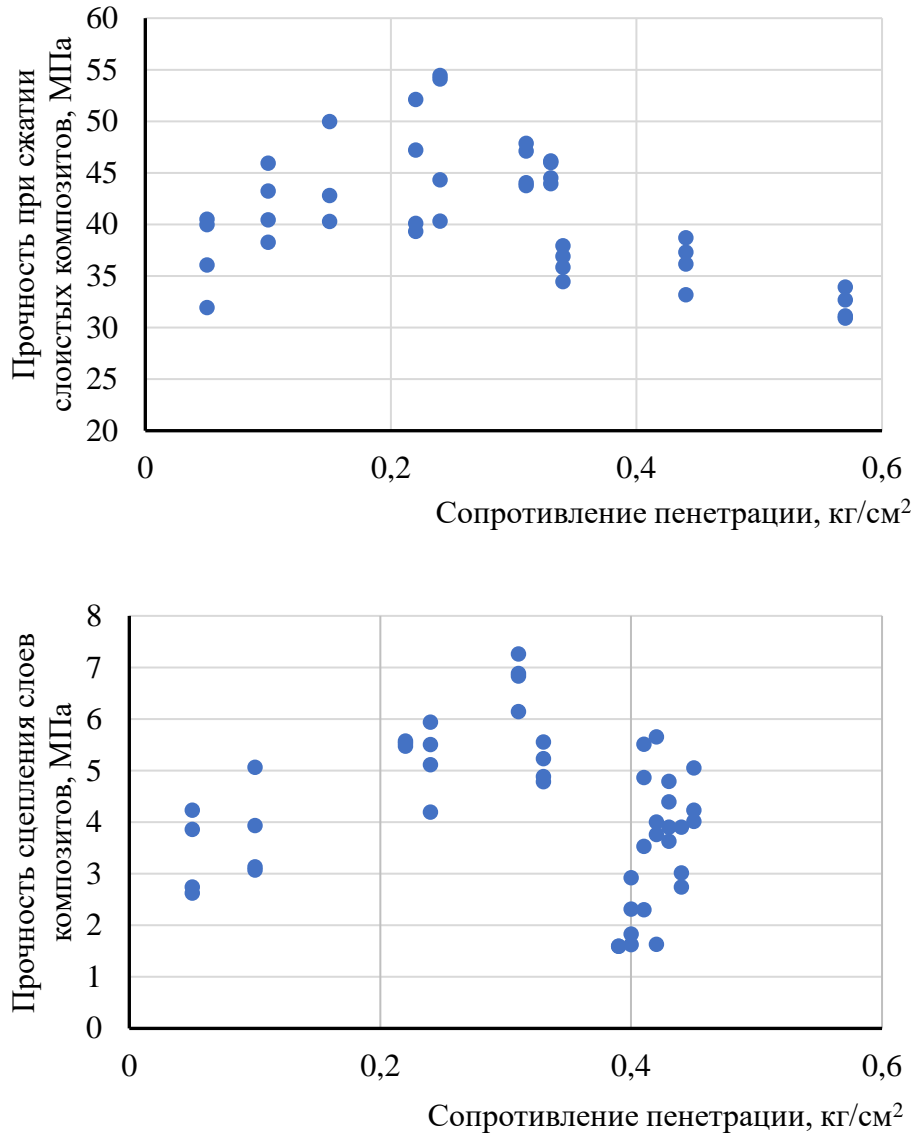


Рисунок 4.1 – Корреляционные зависимости между сопротивлением пенетрации смесей и прочностными характеристиками слоистых композитов

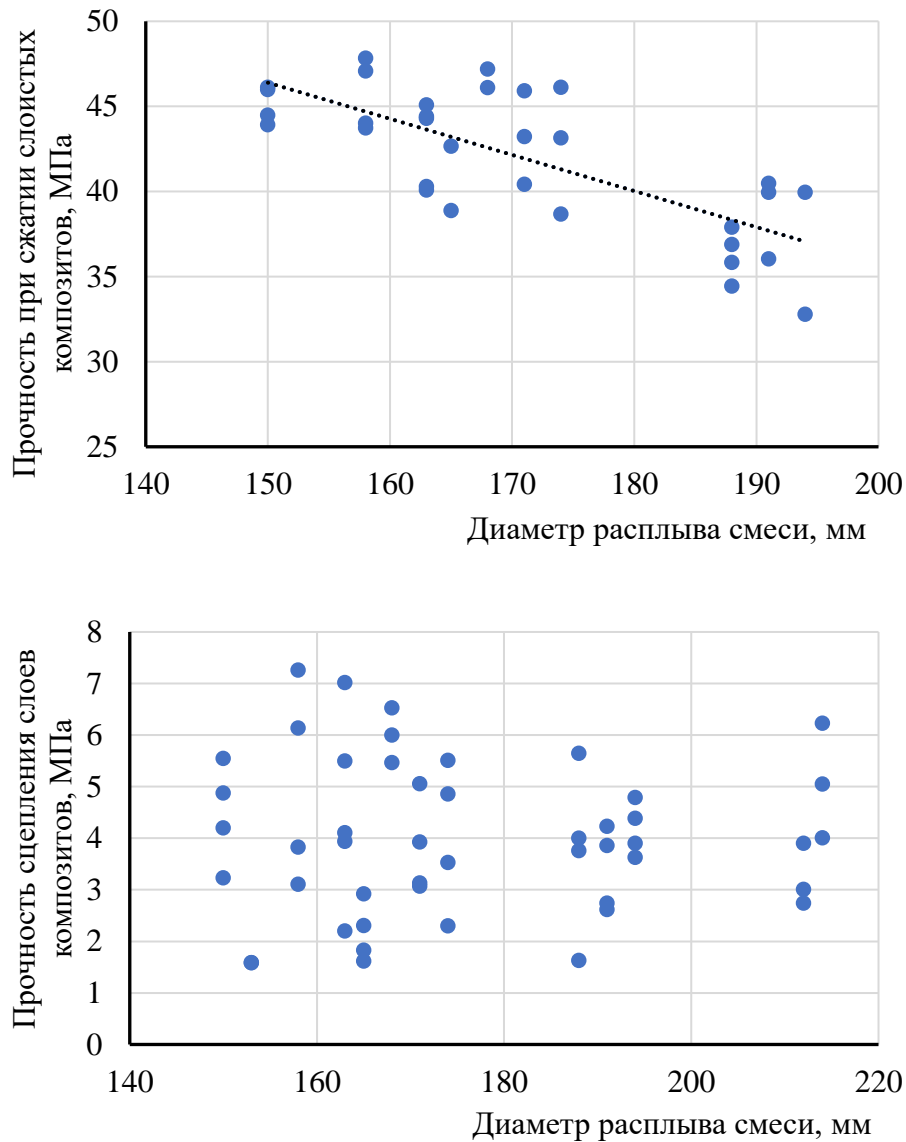


Рисунок 4.2 – Корреляционные зависимости между диаметром расплыва смесей и прочностными характеристиками слоистых композитов

Вид диаграмм разброса позволяет заключить следующее.

Между сопротивлением пенетрации смесей и прочностными характеристиками слоистых композитов имеется слабая криволинейная корреляция, наиболее высокие значения прочности на сжатие и сцепления слоев обеспечиваются в диапазоне значений сопротивления пенетрации $P_{пл} = 0,25-0,35 \text{ кг/см}^2$.

Между диаметром расплыва смесей и прочностью при сжатии слоистых композитов имеется слабая обратная корреляция, при повышении диаметра расплыва смесей прочность снижается. Это закономерно связано с известным законом

влияния В/Ц-отношения на прочность цементных композитов, в соответствии с которым с увеличением количества воды в системе прочность затвердевшего композита снижается вследствие повышения его пористости.

Между диаметром расплыва смесей и прочностью сцепления слоев композитов корреляции не выявлено.

На основании оценки прочности образцов, выпиленных из модельных и полноразмерных 3D-печатных стен уточнен диапазон требований к перечню и значениям технологических характеристик смесей для 3D-печати:

- показатель текучести по диаметру расплыва смесей, оцениваемый по результатам встряхивающего теста $D_{cp} = 160-190$ мм;
- показатель пластичности, оцениваемый по величине сопротивления пенетрации $0,2 - 1,6$ кг/см²;
- показатель формоустойчивости, оцениваемый по коэффициенту деформирования при пригрузении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления $v_{10} \leq 1,3$.

В зависимости от значения показателя текучести смеси для аддитивных строительных технологий 3D-печати предлагается разделить на марки в соответствии с таблицами 4.10 и 4.11. Использование смесей конкретных марок зависит от типа принтера, его системы подачи и экструзии.

Таблица 4.10 – Марки высокотекучих смесей

Марка	Расплыв смеси, мм	Сопротивление пенетрации ($P_{пл}$), кг/см ²
BT1	170	0,7
BT2	175	0,5
BT3	180	0,4
BT4	190	0,2

Таблица 4.11 – Марки низкотекучих смесей

Марка	Расплыв смеси, мм	Сопротивление пенетрации ($R_{пл}$), кг/см ²	Коэффициент деформирования ν_{10}
НТ1	150	1,6	1,00
НТ2	155	1,4	1,10
НТ3	160	1,1	1,15
НТ4	165	0,8	1,20

Данные разработаны в рамках НИОКР «Исследование и комплексная оценка технических свойств смесей и композитов для аддитивных строительных технологий (3Д-печати)» в рамках договора № 32312234196 – 1/2023 от 17.04.2023 г. с Федеральным центром нормирования, стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве («ФАУ ФЦС»).

Выводы по главе 4

1. Сопоставление качества модельных и полноразмерных 3D-печатных фрагментов стен и значений технологических характеристик смесей позволило установить рациональные диапазоны характеристик смесей, необходимые для обеспечения качественной печати. Смесей предлагается характеризовать следующими технологическими показателями качества:

- текучесть по диаметру расплыва в диапазоне $D_{cp} = 160-190$ мм;
- пластичность по сопротивлению пенетрации в диапазоне $P_{пл} = 0,2-0,7$ кг/см² для высокотекучих смесей; $P_{пл} = 0,8-1,6$ кг/см² – для низкотекучих смесей.
- формоустойчивость по коэффициенту деформирования при пригрузении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления $v_{10} \leq 1,3$.

Установлено, что при таких значениях технологических характеристик смесей обеспечивается устойчивость конструкции, слои отличаются структурой без трещин и крупных разрывов и дефектов, коэффициент деформирования нижнего слоя стены под давлением вышележащих слоев не превышает $v = 1,2$.

2. Результаты испытаний и оценки качества полноразмерных конструкций соответствуют результатам испытаний модельных стеновых элементов. Прочность при сжатии образцов, выпиленных из полноразмерных конструкций, оказывается на 15-20 % ниже, чем из модельных, а прочность сцепления слоев, напротив, – на 30-40% выше. Снижение прочности при сжатии обусловлено масштабным фактором размера. Повышение прочности сцепления слоев может быть обусловлено большей высотой и, соответственно, более высоким давлением от вышележащих слоев, что закономерно улучшает условия для проявления сил сцепления на границе слоев.

3. Существенного и однозначного влияния технологических характеристик смесей на прочностные характеристики 3D-печатных композитов не выявлено. Установлено, что изменение прочностных характеристик 3D-печатных композитов по сравнению с аналогичными показателями материала единичного слоя зависит

от состава смеси. Снижение призмной прочности при осевом сжатии (нагрузка приложена перпендикулярно слоям) 3D-печатных композитов по сравнению с аналогичными показателями материала единичного слоя составляет 15-30 %. Прочность сцепления слоев печатных композитов из мелкозернистой смеси находится в диапазоне 3,4-6,2 МПа, из микрозернистой смеси – в диапазоне 1,1-5,8 МПа. При этом максимальное снижение призмной прочности 3D-печатных композитов по сравнению с аналогичными показателями материала единичного слоя фиксируется для серий образцов с минимальными значениями прочности сцепления слоев.

5 ПРИКЛАДНЫЕ РАЗРАБОТКИ

В данной главе сформулированы требования к номенклатуре и рациональному диапазону значений технологических свойств смесей для строительной 3D-печати, положения методики лабораторного (производственного) и оперативного (для стройплощадки) контроля технологических характеристик смесей для аддитивных строительных технологий, изложены результаты апробации методик контроля технологических характеристик смесей в производственных условиях.

Разработанные реометрические методы оценки пластичности и формоустойчивости апробированы:

- при разработке составов конструкционных смесей (Патент РФ № 2729283 [93], Патент РФ № 2729220 [102], Патент РФ № 2729086 [103], Патент РФ № 2729085 [94], Приложение Б) в рамках выполнения Государственного задания по проекту 7.10781.2018/11.12 «Разработка концепции и технологической платформы создания строительных композитов для 3D-печати» (2018 – 2019 г.г.);

- при разработке составов архитектурных смесей (Патент РФ № 2762841 [105], Патент РФ № 2771801 [106], Патент РФ № 2767805 [105], Патент РФ № 2767643 [107], Патент РФ № 2767641 [108], Приложение Б) в рамках программы «СТАРТ-1» по проекту «3D-печать многофункциональных малых архитектурных форм», договор №3467ГС1/57495 с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (2020- 2021 г.г.). Протоколы испытаний запатентованных смесей представлены в Приложении В.

Разработанные предложения по требованиям к номенклатуре, значениям и методам контроля технологических свойств смесей для строительной 3D-печати использованы:

- при контроле качества контроле качества опытной партии смеси для 3D-печати, изготовленной на ООО «3Д-СТРОЙДИЗАЙН»; и технологического процесса при выпуске партии малых архитектурных форм 25 м³ по геометрическому

объему (3,8 м³ по объему бетона) на промышленной площадке компании “ARKON CONSTRUCTION” (г. Москва) (Приложение Г).

- при выполнении НИОКР: «Исследование и комплексная оценка технических свойств смесей и композитов для аддитивных строительных технологий (3D-печати)» в рамках Договора № 32312234196 – 1/2023 с Федеральным центром нормирования, стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве («ФАУ ФЦС») (Приложение Д, Е).

5.1 Требования к номенклатуре и рациональному диапазону значений технологических свойств смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати)

На основании полученных верифицирующих корреляционных зависимостей между показателями текучести, пластичности, формоустойчивости и реологическими характеристиками смесей по результатам сдавливающих тестов можно утверждать, что предложенные критериальные характеристики технологических свойств смесей для 3D-печати и методы их оценки являются адекватными и применимы для следующего:

- показатели расплыва смесей при встряхивании (D_{cp}), сопротивления пене-трации $R_{пл}$ – для оценки пластичности смеси и ее пригодности для перекачки и экструзии;

- коэффициентом деформации образцов смесей υ при пригрузении – для оценки формоустойчивости смеси и ее пригодности для беспалубочной послойной укладки.

На основании оценки качества модельных и полноразмерных 3D-печатных стен рекомендуется контролировать и нормировать следующие значения технологические характеристик смесей для 3D-печати:

- показатель текучести по диаметру расплыва смесей, оцениваемый по результатам встряхивающего теста $D_{cp} = 160-190$ мм;

- показатель пластичности, оцениваемый по величине сопротивления пенетрации 0,2-1,6 кг/см²;

- показатель формоустойчивости, оцениваемый по коэффициенту деформирования при пригрузении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления $v_{10} \leq 1,3$.

Методы контроля следует разделить на методы производственно-технологического контроля, применимого в условиях заводского производства смесей для 3D-печати, и методы оперативного контроля качества смесей на строительной площадке.

В условиях заводского производства смесей для 3D-печати предлагается оценивать:

- показатели расплыва смесей при встряхивании (D_{cp}), сопротивления пенетрации $R_{пл}$ – для оценки пластичности смеси и ее пригодности для перекачки и экструзии;

- коэффициентом деформации образцов смесей v при пригрузении – для оценки формоустойчивости смеси и ее пригодности для беспалубочной послойной укладки.

Для оперативного контроля качества смесей на строительной площадке рекомендуется использовать один показатель – текучесть по диаметру расплыва смесей при помощи встряхивающего теста. Для использования данного показателя в качестве единого критерия оперативного контроля имеются следующие основания:

- установленная сильная, близкая к функциональной, степень корреляционной взаимосвязи (см. раздел 3.2.2, табл. 3.9) между диаметром расплыва и остальными рекомендуемыми к использованию технологическими характеристиками смесей (сопротивлением пенетрации, коэффициентом деформирования);

- простота метода, что принципиально важно в условиях строительной площадки;

- соответствие процедуры измерений действующему стандарту ГОСТ 10181—2014 [15];

- наличие стандартизованных средств измерений;

-повсеместное и широкое использование в международной практике (см. главу 1).

Разработанные требования представлены в виде предложений к ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Классификация и общие технические требования». Предложения включают требования по классификации смесей, технические требования к смесям в рамках данной классификации, требования по производству и организации контроля (Приложение Д). Работа выполнена в рамках НИОКР «Исследование и комплексная оценка технических свойств смесей и композитов для аддитивных строительных технологий (3Д-печати)» в рамках договора № 32312234196 – 1/2023 от 17.04.2023 г. с Федеральным центром нормирования, стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве («ФАУ ФЦС»).

5.2 Методика технологических характеристик смесей для аддитивных строительных технологий (3D-печати)

В данном разделе изложены основные положения методик контроля, которые использованы при разработке предложений к ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Методы испытаний». Работа выполнена в рамках НИОКР «Исследование и комплексная оценка технических свойств смесей и композитов для аддитивных строительных технологий (3Д-печати)» в рамках договора № 32312234196 – 1/2023 от 17.04.2023 г. с Федеральным центром нормирования, стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве («ФАУ ФЦС»).

Предложения изложены в виде методик, готовых к применению, включая разделы (Приложение Е):

- область применения;
- сущность метода;
- требования к образцам;
- средства контроля;

- подготовка образцов;
- проведение испытаний;
- обработка результатов.

Методика контроля показателя текучести. Процедура контроля состоит в измерении растекаемости свежеприготовленной смеси в заданные сроки следующим образом. Стандартный конус (по ГОСТ 10181—2014 [15]) наполняется смесью в два слоя, каждый из которых плотно уплотняется, излишки смеси срезают кельмой вровень с краями формы, после чего его устанавливают на встряхивающий столик. Форму поднимают вертикально вверх, и стол приводят в движение 20 раз. Затем регистрируются противоположные диаметры (d_1 и d_2) расплыва смеси и производится определение расплыва смеси ($D_{\text{распл}}$, мм) с точностью до 10 мм по формуле:

$$D_{\text{распл}} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (5.1)$$

Методика контроля показателя пластичности. Процедура контроля состоит в измерении сопротивления пенетрации свежеприготовленной смеси в заданные сроки следующим образом. В качестве испытательного прибора рекомендуется использовать грунтовой универсальный пенетрометр с варьируемым диаметром плунжера $d = 2,5$ см. Смесью в заданные сроки испытаний укладывают в кольцо диаметром 150 мм и высотой 55 мм. Испытания производятся непосредственно после укладки смеси. Измерения производят, погружая плунжер пенетрометра до заданной риски, на глубину 5 мм. Количество измерений – 12 на каждое время измерения. По результатам испытаний оценку пластической прочности ($P_{\text{пл}}$) определяют как приведенную величину сопротивления пенетрации:

$$P_{\text{пл}} = \frac{4N}{\pi d^2}; \quad (5.2)$$

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м².

Также разработанная методика оценки пластичности легла в основу создания прибора для оценки пластичности, отличающегося формой измерительного плунжера (Приложение Ж).

Методика контроля показателя формоустойчивости. Процедура контроля состоит в измерении коэффициента деформирования свежеприготовленной смеси следующим образом. Смесью для 3D-печати заполняют цилиндрическую форму диаметром $d_0 = 50$ мм и высотой $h_{0\epsilon} = 50$ мм. Затем форму поднимают вверх. Сначала производится контроль вертикальных и горизонтальных деформаций образца за заданный промежуток времени (в течение 60 секунд). Если деформирования не происходит, на верхнюю поверхность свежего образца помещают груз 2 кг и фиксируют вертикальные (h_i , мм) и горизонтальных (d_i , мм) деформации образца также в течение 60 секунд. Испытания с пригрузением рекомендуется производить после 10 минут выдержки смеси после перемешивания.

В качестве критериальных характеристик формоустойчивости при приложении заданной нагрузки рекомендуется рассчитывать коэффициент деформирования образца:

$$v_{10} = \frac{\epsilon_{\text{поп}}}{\epsilon_{\text{прод}}}, \quad (5.3)$$

где $\epsilon_{\text{поп}}$ – относительные поперечные деформации образца

$$\epsilon_{\text{поп}} = \frac{d_0}{d_i} \times 100, \%; \quad (5.4)$$

$\epsilon_{\text{прод}}$ – относительные продольные деформации образца

$$\epsilon_{\text{прод}} = \frac{h_0}{h_i} \times 100, \%; \quad (5.5)$$

5.3 Апробация методик контроля технологических характеристик смесей в производственных условиях

Разработанные методы и критерии были апробированы при печати конструкций на строительном порталном 3D-принтере “ARKON 1” (рисунок 5.1) компании

“ARKON CONSRUCTION” (г. Москва) и строительном порталном 3D-принтер «AMT S-6044 LONG» компании ООО «СПЕЦАВИА» (г. Ярославль) (рисунок 5.2).

Печать конструкций, которые представляют собой полноразмерные элементы производилась с применением мелкозернистой смеси на кварцевом песке (патент RU 2729085 [94]).

При проведении испытаний оперативно-техническими методами отбор проб смесей производился в момент начала и окончания печати каждой конструкции, для которых осуществлялся контроль:

- текучести по диаметру расплыва смесей при помощи встряхивающего теста;
- пластичности пенетрометрическим методом с использованием пенетрометра Georocket грунтовой универсальный S068;
- формоустойчивости без нагружения и при приложении заданной нагрузки.

Качество 3D-печатных конструкций оценивалось по следующим параметрам. Производилось измерение вертикальных и горизонтальных деформаций отдельных слоев по вертикали и горизонтали с точностью 0,5 мм. Производилось оценка дефектности слоев конструкции по результатам фотофиксации.

Результаты оценки качества смеси представлены в таблице 5.1, результаты оценки качества 3D-печатных полноразмерных конструкций – в таблице 5.2.

По результатам оценки качества полноразмерных стен можно заключить, что диапазон значений технологических характеристик смесей для обеспечения качественной печати совпадает для лабораторных и натуральных условий при использовании принтеров разного размера и конструкции. Конкретные значения текучести, пластичности и формоустойчивости зависят от конструкции принтера.

Так на 3D-принтере “ARKON 1” имеется возможность работы с низкотекучими смесями предложенных марок НТ1 – НТ4 (см. табл. 4.10), так как он оснащён более мощной системой подачи по сравнению с 3D-принтером «AMT S-6044 LONG», на котором имеется возможность работать только с высокотекучими смесями марок ВТ1 – ВТ4 (см. табл. 4.11).



Рисунок 5.1 – 3D-принтер “ARKON 1”



Рисунок 5.2 – Напечатанный
натурный объект на прин-
тере «AMT» S-6044 LONG


При этом подтверждается предложение (глава 4), использовать для оперативного контроля качества смесей на строительной площадке один показатель – текучесть по диаметру расплыва смесей при помощи встряхивающего теста. Использовать коэффициент деформирования образцов при пригрузении для оперативного контроля представляется рациональным в том случае, когда параметры технологического процесса обеспечивают технологические перерывы 5-10 минут для выдержки смеси при проведении испытаний.

Таблица 5.1 – Технологические характеристики смесей для 3D-печатных натуральных конструкций

Тип принтера	Показатели смесей после перемешивания				Показатели смесей после экструдирования					
					Расплав смеси, (D_{cp} мм)		Сопротивление пенетрации ($P_{пл}$ кг/см ²)		Коэффициент деформирования без пригружения v_3	
	Расплав смеси D_{cp} , мм	Сопротивление пенетрации $P_{пл}$ кг/см ²	Коэффициент деформирования без пригружения v_3	Коэффициент деформирования с пригружением v_{10}	Начало печати	Конец печати	Начало печати	Конец печати	Начало печати	Конец печати
«ARKON 1»	165	0,28	1,05	1,3	165	160	0,21	0,42	1,00	1,00
«AMT S-6044 LONG»	177	0,18	1,1	1,3	177	165	0,08	0,16	1,05	1,00





При печати натуральных конструкций высотой 1 м на указанных принтерах деформации нижних слоев не зафиксировано, их поверхность не имеет видимых дефектов. То есть качество печатных объектов было сопоставимым.

Таблица 5.2 – Характеристики качества 3D-печатных натуральных конструкций

Тип Принтера	Устойчивость	Общая вертикальная деформация стены (Δ), мм	Деформация первого (нижнего) слоя		Фотофиксация
			По высоте		
			$\Delta_{\text{прод}}$ мм	$\epsilon_{\text{прод}} = \frac{\Delta_{\text{прод}}}{l_{\text{эт}}}$, мм/мм	
«ARKON 1»	+	0	0	0	
«AMT S-6044 LONG»	+	0	0	0	

Также произведена оценка физико-механических свойств образцов, выпиленных из 3D-печатных натуральных конструкций (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Результаты испытаний образцов, выпиленных из 3D-печатных натуральных конструкций

Тип принтера	Осевое сжатие, нагружение перпендикулярно слоям, МПа	Испытание на срез (прочность сцепления) слоев, МПа	Фото после испытания на осевое сжатие	Фото после испытания на срез
«ARKON 1»	41,9	4,11		
«AMT S-6044 LONG»	37,4	4,31		

Прочность при сжатии, прочность сцепления слоев для образцов, выпиленных из натуральных конструкций, оказывается на 15-20 % ниже, чем из модельных, изготовленных на смесях аналогичного состава. Снижение прочности при сжатии обусловлено изменением условий твердения. Модельные фрагменты твердели в нормальных условиях ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $W = 100\%$), натурные – в естественных условиях с меньшей влажностью, что закономерно приводит к потере влаги из тонких слоев напечатанных конструкций в начальные сроки твердения и, соответственно, снижению степени гидратации цемента. Снижение прочности сцепления слоев может быть обусловлено большими промежутками между укладкой слоев из-за большего

размера конструкции, меньшей скорости печати, что закономерно ухудшает условия для проявления сил сцепления на границе слоев.

На основании проведенной апробации предложенные ранее требования к номенклатуре и методам контроля технологических свойств смесей следует признать верифицированными и адекватными.

5.4 Предложения к процессу контроля технологических характеристик смесей для 3D-печати и оценка их эффективности

Для решения задачи контроля качества технологического процесса при печати строительных объектов была разработана процедура и алгоритм (рисунок 5.3) контроля качества смеси последовательно на всех стадиях печати. Алгоритм контроля смеси (рисунок 5.3) включает следующую систему шагов.

1. После приготовления смеси осуществляется контроль ее текучести по диаметру расплыва смесей при помощи встряхивающего теста. Если диаметр расплыва находится в регламентируемом диапазоне $D_{cp} = 160-190$ мм, то производится контроль пластичности. Если $D_{cp} \neq 160-190$ мм, то производится корректировка состава смеси (при $D_{cp} \leq 160$ мм) или выдерживание смеси (при $D_{cp} > 190$ мм) и повторный контроль текучести.

2. После контроля текучести оценивается показатель пластичности по величине сопротивления пенетрации. Если он находится в регламентируемом диапазоне $P_{пл} = 0,2-1,6$ кг/см², производится контроль формоустойчивости. Если $P_{пл} \neq 0,2-1,6$ кг/см², то производится корректировка состава смеси (при $P_{пл} \geq 1,6$ кг/см²) и повторный контроль пластичности или выдерживание смеси (при $P_{пл} \leq 0,2$ кг/см²) и повторный контроль пластичности.

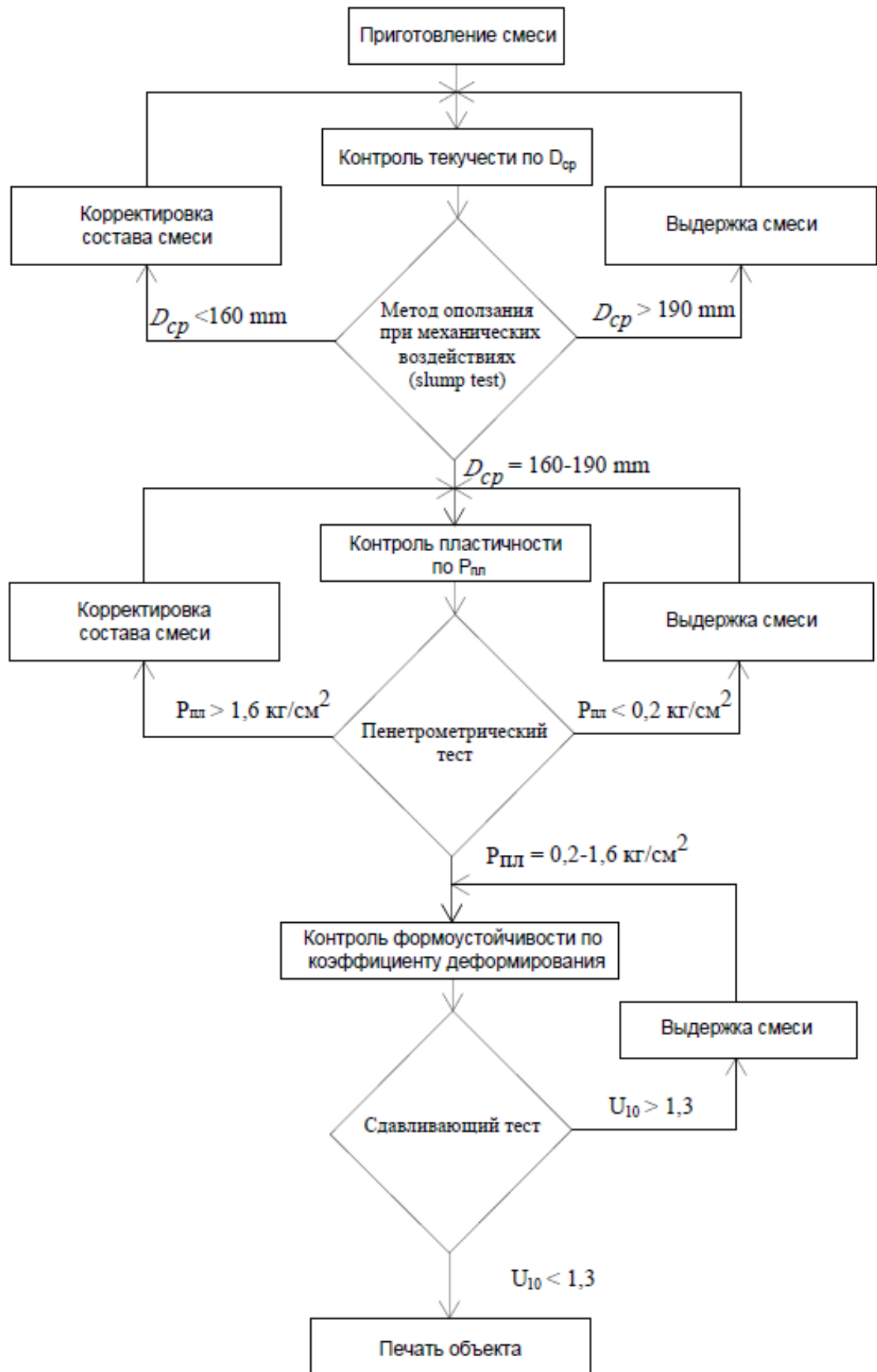


Рисунок 5.3 – Алгоритм процесса контроля технологических характеристик

3. Параллельно с контролем пластичности осуществляется контроль формоустойчивости по коэффициенту деформирования при пригрузении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления. Если коэффициент деформирования $\nu_{10} \leq 1,2$ и $R_{пл} = 0,2-1,6 \text{ кг/см}^2$, то смесь подается в 3D-принтер. Если коэффициент деформирования $\nu_{10} \geq 1,2$, производится выдерживание смеси и повторный контроль формоустойчивости.

Внедрение данной процедуры в систему контроля качества процесса 3D-печати определит повышение ее эффективности (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Эффективность от применения разработанных методов оценки технологических характеристик смесей для 3D-печати

Метод	Уровень новизны	Рекомендованные границы регулирования технологических характеристик смесей	Последствия для качества процесса печати и продукции при выходе за границы регулирования технологических характеристик смесей	Ожидаемый эффект от применения разработанных методов оценки
Оценка текучести	Адаптированный к 3D-печати	Для показателя текучести – расплав смеси $D_{ср} = 150-185 \text{ мм}$	Невозможность печати: 1) $D_{ср} \leq 160$ – невозможность перекачивания 2) $D_{ср} \geq 190 \text{ мм}$ - обрушение объекта	Экономия временного ресурса, отсутствие дополнительных затрат времени на промыв и повторный пуск оборудования
Оценка пластичности	Адаптированный к 3D-печати	Для показателя пластичности, сопротивление перетрации $R_{пл} = 0,2-1,6 \text{ кг/см}^2$;	$\leq 0,2 \text{ кг/см}^2$ – расплав слоев $\geq 1,6 \text{ кг/см}^2$ - трещиноватость слоев, разрывы между слоями	Снижение дефектности поверхности изделия, отсутствие затрат на отделку
Оценка формоустойчивости	Авторская разработка	Для показателя формоустойчивости коэффициент деформирования при пригрузения $\nu_{10} \leq 1,3$	$\nu_{10} = 1,3 - 1,5$ - разнотолщинность слоев, нарушение геометрии слоя	Снижение дефектности поверхности изделия, отсутствие затрат на отделку
			$\nu_{10} \geq 1,5$ - потеря устойчивости объекта	Снижение брака, отсутствие затрат на повторную печать при обрушении конструкции

Ожидаемый эффект от применения разработанных методов оценки по предложенному алгоритму связывается с экономией временных ресурсов, снижением затрат на отделку поверхности, снижением потерь от брака.

Выводы по главе 5

1. По результатам выполненной работы разработаны предложения к нормативным техническим документам в части развития системы стандартизации материалов для аддитивного строительного производства и методов их испытаний.

2. Предложения по классификации, значениям технологических показателей качества, требованиям к маркам рекомендуется использовать при разработке ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Классификация и общие технические требования». Предложения к методам и процедуре оценки текучести, пластичности и формоустойчивости рекомендуется использовать при разработке ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Методы испытаний».

3. Произведена апробация методик контроля технологических характеристик смесей в производственных условиях. По результатам апробации установлено, что диапазон значений технологических характеристик смесей для обеспечения качественной печати совпадает для лабораторных и натуральных условий при использовании принтеров разного размера и конструкции. Конкретные требования к значениям текучести, пластичности и формоустойчивости смесей зависят от конструкции принтера.

4. Предложена процедура и алгоритм контроля качества смеси последовательно на всех стадиях 3D-печати. Внедрение данной процедуры в систему контроля качества процесса 3D-печати определит повышение ее эффективности за счет экономии временных ресурсов, снижения затрат на отделку поверхности, снижения потерь от брака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Концепция исследований базируется на изучении реологического поведения цементных смесей для 3D-печати как вязко-пластичных дисперсных систем методами сдвиговой и сдвливающей реометрии. Изучение реологического поведения, состояния структуры и свойств смесей использовано для обоснования критериев оценки и диапазона значений их реологических и технологических характеристик.

2. На основании изучения пластического поведения смесей методом сдвливающей реометрии с постоянной скоростью деформирования (метод N. Roussel'я) типизированы модели реологического поведения в условиях действия нормальных напряжений. С точки зрения устойчивости структуры выделены системы трех типов (непластичные, пластичные и текучие). Для обеспечения способности к экструзии уточнен диапазон значений критерия пластичности $K_i(I) = 1,0-2,0$ кПа, при достижении которого в вязко-пластичной дисперсной системе происходит переход от устойчивого состояния к началу разрушения коагуляционных контактов в структуре и вязкопластическому течению.

3. Для оценки формоустойчивости смесей предложен и апробирован метод реометрии при сдвливании с постоянной скоростью нагружения. Метод основан на моделировании реологического поведения вязко-пластичной смеси в условиях нарастания нагрузки при послойной укладке слоев. Адекватность метода доказана его верификацией путем сопоставления кривых пластического деформирования смесей при действии нормальных напряжений (при сдвливании) и полных реологических кривых, полученных методом сдвиговой реометрии.

4. Предложены реологические критерии оценки формоустойчивости смесей, рассматриваемые как оценочные характеристики пределов текучести в условиях действия нормальных напряжений (при сдвливании) в технологических условиях 3D-печати:

- структурная прочность σ_0 (оценка статического предела текучести τ_{K1}), которая характеризует способность вязко-пластичной смеси воспринимать нагрузку без деформирования напечатанного слоя;

- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ (оценка бингамовского предела текучести τ_{K2}), которая характеризует способность вязко-пластичной смеси воспринимать нагрузку без нарушения сплошности слоя;

- относительная деформация слоя смеси до момента нарушения его сплошности $\Delta_{пл}$.

5. Для решения задач производственного контроля качества смесей в процессе 3D-печати предложен комплекс критериев и технических методов оценки технологических характеристик смесей:

- показатель текучести по диаметру расплыва смесей, оцениваемый при помощи встряхивающего теста;

- показатель пластичности, оцениваемый по величине сопротивления пенетрации с использованием стандартного грунтового пенетromетра диаметром плунжера $d = 2,5$ см;

- показатель формоустойчивости, оцениваемый коэффициентом деформирования образца смеси ν при нагружении с использованием авторского метода.

Между всеми парами указанных технологических характеристик смесей, оцененных предложенными методами, коэффициент корреляции составляет 0,7 – 0,8.

6. На основании выполненной верификации предложенных технических методов и критериев оценки технологических характеристик смесей методами сдавливающей реометрии установлена их адекватность реологическим моделям и подходам, так как коэффициенты корреляции между реологическими и технологическими характеристиками смесей составляют:

- 0,73 – между показателем расплыва смесей $D_{ср}$ и оценкой предела пластичности $K_i(I)$;

- 0,77 – между сопротивлением пенетрации $P_{пл}$ и оценкой предела пластичности $K_i(I)$,

- 0,77 - 0,82 – между коэффициентом деформации образцов смесей ν и относительными пластическими деформациями $\Delta_{пл}$,

- 0,65 - 0,82 – между коэффициентом деформации образцов смесей ν и пластической прочностью $\sigma_{п}$.

7. Комплексная оценка качества 3D-печатных конструкций позволила установить рациональные диапазоны технологических характеристик смесей, необходимые для обеспечения качественной печати:

- текучесть по диаметру расплыва в диапазоне $D_{ср} = 160-190$ мм;

- пластичность по сопротивлению пенетрации, требования к диапазону значений пластичности определяются типом принтера и составляют $P_{пл} = 0,2 - 0,7$ кг/см² для высокотекучих смесей, $P_{пл} = 0,8 - 1,6$ кг/см² для низкотекучих смесей;

- формоустойчивость по коэффициенту деформирования при пригрузении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления $\nu_{10} = 1,0 - 1,2$.

8. По результатам выполненной работы разработаны предложения к нормативным техническим документам в части развития системы стандартизации материалов для аддитивного строительного производства и методов их испытаний. Разработаны предложения по классификации, требованиям к маркам, значениям и методам технического контроля технологических показателей текучести, пластичности и формоустойчивости смесей для 3D-печати, готовых к употреблению.

9. По результатам апробации методик контроля технологических характеристик смесей в производственных условиях установлено, что диапазон значений технологических характеристик смесей для обеспечения качественной 3D-печати совпадает для лабораторных и натуральных условий при использовании принтеров разного размера и конструкции. Конкретные значения текучести, пластичности и формоустойчивости зависят от конструкции принтера. Предложена процедура и алгоритм контроля качества смеси последовательно на всех стадиях 3D-печати. Внедрение данной процедуры в систему контроля качества процесса 3D-печати определит повышение ее эффективности за счет экономии временных ресурсов, снижения затрат на отделку поверхности, снижения потерь от брака.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Предложения по требованиям к технологическим характеристикам смеси и методам их контроля рекомендованы для разработки новых ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Классификация и общие технические требования», ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Методы испытаний» в рамках Договора № 32312234196 – 1/2023 с Федеральным центром нормирования, стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве («ФАУ ФЦС»). Данные предложения также рекомендуются к использованию при организации контроля качества при производстве смесей в заводских условиях и строительного процесса методом 3D-печати.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с разработкой требований к показателям работоспособности смесей для аддитивных технологий (3D-печати), таких как требования к срокам начала и окончания схватывания смесей, времени сохраняемости их первоначальных технологических свойств, а также с обоснованием и регламентацией конкретных методов испытаний данных показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015. Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения. – 12 с.
2. *Zhang, J.* A review of the current progress and application of 3D printed concrete / *J. Zhang, J.Wang, S. Dong [et al.]* // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2019. – V. 125. – P. 105533.
3. *Славчева, Г.С.* Строительная 3D-печать сегодня: потенциал, проблемы и перспективы практической реализации / *Г.С. Славчева* // *Строительные материалы*. – 2021. – № 5. – С. 28-36.
4. *Souza, M.T.* 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects / *M.T. Souza, I.M. Ferreira, E. Guzi de Moraes [et al.]* // *Journal of Building Engineering*. – 2020. – V. 32. – P. 101833.
5. *Rehman A., Jung-Hoon Kim.* 3D Concrete Printing: A Systematic Review of Rheology, Mix Designs, Mechanical, Microstructural, and Durability Characteristics // *Materials*. - 2021. - Vol. 14. 3800.
6. *Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda,B., Tan M.J.* Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. - 2018. - No 18(1). - P. 311–319.
7. *Roussel, N.* Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test / *N. Roussel, C. Lanos* // *Applied Rheology*. – 2003. – 13(3). – P. 3 – 5.
8. *Toutou Z., Roussel N., Lanos, C.* The squeezing test: A tool to identify firm cement-based material’s rheological behaviour and evaluate their extrusion ability // *Cement and Concrete Research*. - 2005. - No 35(10). - P.1891-1899.
9. *V. Mechtcherinea et al.* Extrusion-based additive manufacturing with cement-based materials –Production steps, processes, and their underlying physics: A review // *Cement and Concrete Research*. - 2020. - No 12. 106037.

10. Копаница Н.О., Сорокина Е.А. Особенности формирования требований к строительно-техническим характеристикам бетонных смесей для 3D-печати // Сборник докладов III Международной научной конференции «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы». - 2016. - С. 407-410.

11. Casagrande, L., Esposito, L., Menna, C., Asprone, D., Auricchio, F. (2020). Mechanical Characterization of Cement-Based Mortar Used in 3DCP Including Early-Age Creep Effects. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_42 - P. 407-416.

12. *Алексеева, Е.В.* Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем / Е.В. Алексеева, А.Н. Бобрышев, П.В. Воронов и др.; под общ. ред. В.Т. Перцева; Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2010. – 196 с.

13. Roussel, N., Stefani, C., Leroy, R.: From mini-cone test to Abram's cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. CCR 35, 817–822 (2005) DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.07.032.

14. ASTM C143/C143M-20 Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete, 2020. – P. 4.

15. ГОСТ 10181-2014. Смеси бетонные. Методы испытаний. - Москва: Стандартинформ, 2015. – 25 с.

16. ASTM C1437-20. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar, American Society of Testing and Materials, 2020. – P. 2.

17. DIN 1045:1988-07 Structural use concrete design and construction, 1988. – P. 84.

18. Marchment, T., Sanjayan, J. Method of Enhancing Interlayer Bond Strength in 3D Concrete Printing. In: Wangler, T., Flatt, R. (eds) First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018. DC 2018. RILEM Bookseries, vol 19. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_13 20. - P 148-156.

19. Natanzi, A.S., McNally, C. Characterising Concrete Mixes for 3D Printing. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_9. – P 83-92.

20. Nematollahi, B., Bong, S.H., Xia, M., Sanjayan, J. Digital Fabrication of ‘Just-Add-Water’ Geopolymers: Effects of Curing Condition and Print-Time Interval. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_10. P 93-102.

21. Mohan, M.K., Rahul, A.V., Van Tittelboom, K., De Schutter, G. Evaluating the Influence of Aggregate Content on Pumpability of 3D Printable Concrete. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_34. P 333-341.

22. da Silva, W.R.L., Kaasgaard, M., Andersen, T.J. Sustainable 3D Concrete Printing with Large Aggregates. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_11. P 71-77.

23. DIN EN, 12350-2: Testing fresh concrete-part 2: Slump test. European Committee for Standardization, 2020. – P. 11.

24. ASTM C143/C143M-12 Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic-Cement Paste by Gillmore Needles, 2012. – P. 4.

25. ASTM C403 / C403M - 16 Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration, 2016. – P. 7.

26. Szabo, A., Reiter, L., Lloret-Fritschi, E., Gramazio, F., Kohler, M., Flatt, R.J. (2019). Adapting Smart Dynamic Casting to Thin Folded Geometries. In: Wangler, T., Flatt, R. (eds) First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018. DC 2018. RILEM Bookseries, vol 19. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_8. P 81-93.

27. Jacquet, Y., Picandet, V., Rangeard, D., Perrot, A. (2020). Gravity Driven Tests to Assess Mechanical Properties of Printable Cement-Based Materials at Fresh State. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_29. P 290-289.

28. Kanagasuntharam, S., Ramakrishnan, S., Sanjayan, J. (2022). Set-On Demand Concrete by Activating Encapsulated Accelerator for 3D Printing. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_45. - P. 310-2305.

29. Lootens D., Jousset P., Martinie L., Roussel N., Flatt R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests // Cement and Concrete Research. - 2009.- No 39(5). -P. 401–408.

30. DIN 18555-7. Testing of mortars containing mineral binders; determination of water retentivity of freshly mixed mortar by the filter plate method, Dtsch. Inst. Für Normung, 1987. – P. 2.

31. Ma, S., Kawashima, S. Rheological and Water Transport Properties of Cement Pastes Modified with Diutan Gum and Attapulgit/Palygorskite Nanoclays for 3D Concrete Printing. In: Wangler, T., Flatt, R. (eds) First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018. DC 2018. RILEM Bookseries, vol 19. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_6. -P. 401–408. - P. 61-69.

32. Rahul, A.V., Santhanam, M., Meena, H., Ghani, Z.: 3D printable concrete: mixture design and test methods. Cement Concr. Compos.97, 2019. - P 13–23.

33. Bong, S.H., Nematollahi, B., Arunothayan, A.R., Xia, M., Sanjayan, J. (2020). Effect of Wollastonite Micro-Fiber Addition on Properties of 3D-Printable ‘Just-Add-Water’ Geopolymers. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_3. -P. 23-31.

34. Moeini, M.A., Hosseinpoor, M., Yahia, A. (2020). Use of the Chemical and Mineral Admixtures to Tailor the Rheology and the Green Strength of 3D Printing Cementitious Mixtures. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_8. -P. 73-82.
35. Ogura, H., Nerella, V.N., Mechtcherine, V.: Developing and testing of strain-hardening cement-based composites (SHCC) in the context of 3D-printing. *Materials* 11, 1375 – 2018 -P. 18.
36. Lootens, D., Jousset, P., Martinie, L., Roussel, N., Flatt, R.J.: Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cem. Concr. Res.* 39, 2009. -P. 401–408.
37. Dressler, I., Freund, N., Lowke, D. Control of Strand Properties Produced with Shotcrete 3D Printing by Accelerator Dosage and Process Parameters. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_5. P 40-52.
38. ГОСТ 310.3-76 Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. - М.: Издательство стандартов, 1992. - 8 с.
39. ASTM C807-21 Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement Mortar by Modified Vicat Needle, 2021. – P. 3.
40. ASTM D3441-16 Standard Test Method for Mechanical Cone Penetration Tests, 2016. – P. 8.
41. EN 14488-2:2006 Testing sprayed concrete - Part 2: Compressive strength of young sprayed concrete, 2006. – P. 10.
42. ASTM C360 Standard Test Method for Ball Penetration in Freshly Mixed Hydraulic Cement Concrete, 1992. – P. 2.
43. Zuo, W., Dong, C., Keita, E., Roussel, N. Penetration Study of Liquid in Powder Bed for 3D Powder-Bed Printing. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds)

Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_39. P 379-386.

44. Славчева, Г.С. Строительная 3D-печать: оперативный метод контроля реологических характеристик смесей / Г.С. Славчева, Е.А. Бритвина, А.И. Ибряева // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2019. – № 4 (41). – С. 134 – 143.

45. Rheology. Theory and Application / edited by Frederick R. Eirich. – New York: Academic Press Inc., 1956 – P - 824.

46. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. - М.: Изд. Наука, 1979. - С.104-112.

47. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем. - М.: Химия, 1988. – 302 с.

48. Toutou, Z. Vers un-BHP extrudable: Rheologie des pates et mortiers / Z. Toutou, C. Lanos, M. Laquerbe // Proceedings of the XX Rencontres Universitaires de Genie Civil: Innovation et developpement en genie civil urbain. Toulouse (France), 30-31 Mai. 2002.

49. Engmann, J., Servais, C., Burbidge, A.S.: Squeeze flow theory and applications to rheometry: a review. J. Non-Newton. Fluid Mech. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2005.08.007>, 2005. – P. 27.

50. Falliano, D. et al. Investigation on the Rheological Behavior of Lightweight Foamed Concrete for 3D Printing Applications. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_25. – P. 246-254.

51. Pierre, A., Weger, D., Perrot, A., Lowke, D. 2D Numerical Modelling of Particle-Bed 3D Printing by Selective Paste Intrusion. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_35 – P. 342-352.

52. Chen, Y., Veer, F., Copuroglu, O., Schlangen, E. Feasibility of Using Low CO₂ Concrete Alternatives in Extrusion-Based 3D Concrete Printing. In: Wangler, T., Flatt, R. (eds) First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018. DC 2018. RILEM Bookseries, vol 19. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_25. – P. 269-276.

53. Rusike, R. *et al.*. Accelerating Early Age Properties of Ultra-Low Clinker Cements for Extrusion-Based 3D Printing. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_13. – P. 87-92.

54. Krenzer, K., Palzer, U., Müller, S., Mechtcherine, V. Simulation of 3D Concrete Printing Using Discrete Element Method. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_24. – P. 161-166.

55. Spangenberg, J., Leal da Silva, W.R., Mollah, M.T., Comminal, R., Juul Andersen, T., Stang, H. (2022). Integrating Reinforcement with 3D Concrete Printing: Experiments and Numerical Modelling. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_56. – P. 379-384.

56. Jayathilakage, R., Sanjayan, J., Rajeev, P. Characterizing Extrudability for 3D Concrete Printing Using Discrete Element Simulations. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_30 - P. 290-300.

57. Weger, D. *et al.* Reinforced Particle-Bed Printing by Combination of the Selective Paste Intrusion Method with Wire and Arc Additive Manufacturing – A First Feasibility Study. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM

International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_95. – P 978–987.

58. Straßer, A., Matthäus, C., D.Weger, Kränkel, T., Gehlen, C. Selective Paste Intrusion: Stability of Cement Paste Mixtures Towards Changing Ambient Temperature. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_44 - P 296–301.

59. Papanastasiou, T.C.: Flows of materials with yield. *J. Rheol.* 31, 1987. – P. 385-404.

60. Jones, S., Bentz, D., Martys, N., George, W., Thomas, A.: Rheological control of 3D printable cement paste and mortars. In: 2018 First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete, 2018. – P. 12-24.

61. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика структурированных нанодисперсных систем и нанодисперсных композиционных материалов. Часть 1 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 3 – 23.

62. Khalil, N., Rémond, S., Baz, B., Aouad, G. Characterization of 3D Printing Mortars Made with OPC/CSA Mixes. In: Wangler, T., Flatt, R. (eds) First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018. DC 2018. RILEM Bookseries, vol 19. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_5, – P. 53-60.

63. Matthäus, C., Back, D., Weger, D., Kränkel, T., Scheydt, J., Gehlen, C. Effect of Cement Type and Limestone Powder Content on Extrudability of Lightweight Concrete. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_32, – P. 312-322.

64. Taubert, M., Mechtcherine, V. Mix Design for a 3D-Printable Concrete with Coarse Aggregates and Consideration of Standardisation. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and

Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_9, – P. 59-64.

65. Bhattacharjee, S., Santhanam, M. Enhancing Buildability of 3D Printable Concrete by Spraying of Accelerating Admixture on Surface. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_2, – P. 13-22.

66. Esposito, L., Menna, C., Asprone, D., Rossino, C., Marchi, M. An Experimental Testing Procedure to Assess the Buildability Performance of 3D Printed Concrete Elements. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_24, – P. 235-245.

67. Muthukrishnan, S., Ramakrishnan, S., Sanjayan, J. Buildability of Geopolymer Concrete for 3D Printing with Microwave Heating. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_90, – P. 926-935.

68. Netella, V.N., Krause, M., Mechtcherine, V.: Direct printing test for buildability of 3D-printable concrete considering economic viability. *Autom. Constr.* 109, 2020. – 16 p.

69. Hynek, E., Bulteel, D., Urquizar, A., Remond, S. Formulation and Characterization of a Low Carbon Impact Cementitious Ink for 3D Printing. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_15, – P. 99-104.

70. *Roussel, N.* Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes / N. Roussel // *Cement and Concrete Research.* – 2005. – № 35(9). – P. 1656–1664.

71. Harbouz, I., Yahia, A., Rozière, E., Loukili, A. (2022). Printability Assessment of Cement-Based Materials Using Uniaxial Compression Test. In: Buswell, R., Blanco, A., Cavalaro, S., Kinnell, P. (eds) Third RILEM International Conference on Concrete

and Digital Fabrication. DC 2022. RILEM Bookseries, vol 37. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06116-5_47, – P. 318-323.

72. Perrot A., Rangeard 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.

73. Perrot A., Mélinge Y., Estellé P., Lanos, C. Vibro-extrusion: a new forming process for cement-based materials // *Advances in Cement Research*. - 2009. - No 21(3). - P. 125–133.

74. Perrot A., Rangeard D., Mélinge Y., Estellé P., Lanos C. Extrusion Criterion for Firm Cement - Based Materials // *Applied Rheology*. - 2009. - No 19. - P. 111-127.

75. Perrot A., Mélinge Y., Rangeard D., Micaelli F., Estellé P., Lanos C., Estellé P. Use of ram extruder as a combined rheo-tribometer to study the behaviour of high yield stress fluids at low strain rate // *Rheologica Acta*. Springer Verlag. - 2012. - No 51 (8). – P.743-754.

76. Ducoulombier, N., Carneau, P., Mesnil, R., Demont, L., Caron, JF., Roussel, N. “The Slug Test”: Inline Assessment of Yield Stress for Extrusion-Based Additive Manufacturing. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_22. – P.216-224.

77. Duballet, R. et al. Free Deposition Printing for Space Truss Structures. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_85. – P.873-882.

78. Gohlert, K. Test Methods for Plasticity and Extrusion Behaviour / K. Gohlert, G.L. Guerrini // *Extrus. Ceram*. 2007. – P. 347–362.

79. Grünewald, S., Schipper, R. Transition from Fluid to Solid Concrete in the Flexible Mould Process. In: Bos, F., Lucas, S., Wolfs, R., Salet, T. (eds) *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. DC 2020. RILEM Bookseries, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_27 – P.262-271.

80. Золотарева, С.В. Развитие и применение 3D технологий в строительстве / С.В. Золотарева // Сборник трудов VII Международного молодежного форума «Образование, наука, производство». - 2016. - С. 1033-1037.

81. Гуторов, Н.Ю. Аддитивные технологии и современные технологии строительства / О.А. Гуторов, Н.Ю., Чепенко, А.С., Науменко, Н.А., Павленко // Сборник докладов X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 4 т. - 2017. - С. 85-87.

82. Матюхина, А.А. Преимущества аддитивных технологий и пути совершенствования 3D строительства / Е.Н. Матюхина, А.А., Никифорова, Н.А., Никулина, А.С., Дементьева, Ю.А., Лесниченко // Сборник трудов Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2017. - С. 2185-2189.

83. Cho, Seung & Kruger, Jacques & Zeranka, Stephan & van Zijl, Gideon. (2019). 3D Printing Concrete Technology and Mechanics. September 2019, P – 18.

84. Roussel N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications // Cement and Concrete Research. - 2006. - No 36(10). - P. 1797–1806.

85. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико-химической механике. Киев: Изд. Наукова думка. 1988. С. 25.

86. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.

87. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – Москва: Изд. Химия, 1980. – 319 с.

88. ГОСТ 31108-2016 Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2016. – 15 с.

89. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 38 с.

90. ГОСТ 8736-2014 Песок для строительных работ. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2019. – 11 с.

91. ГОСТ 26826-86 Мука известняковая. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 4 с.

92. ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2012. – 16 с.

93. Пат. 2729283 Российская Федерация, СПК, С04В 28/04; Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О. В., Бритвина Е.А., Бабенко Д.С., Ибряева А. И.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2019133428; заявл. 21.10.2019; опубл. 05.08.2020. – 8 с.

94. Пат. 2729085 Российская Федерация, СПК С04В 28/04; Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О.В., Бритвина Е.А., Бабенко Д.С., Ибряева А.И.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2019133426; заявл. 21.10.2019; опубл. 04.08.2020. – 8 с

95. *Шрамм, Г.* Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм. - Москва: КолосС, 2003. - 312 с.

96. *Slavcheva G.S., Artamonova O.V.* Rheological Behavior and Mix Design for 3d Printable Cement Paste // Key Engineering Materials. Modern Materials and Manufacturing. – 2019. - Vol. 799. - P..282-287. Doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.79.

97. *Славчева, Г.С.* Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати / Г.С. Славчева, М.А. Шведова, Д.С. Бабенко // Строительные материалы. – 2018. – № 12. – С. 34 – 40.

98. *Славчева, Г.С.* Исследование влияния добавок-электролитов на пластичность и структурную прочность цементных смесей для строительной 3D-печати / Г.С. Славчева, О.В. Артамонова, М.А. Шведова [и др.] // Химия, физика и механика материалов. – 2019. – № 1 (20). – С. 25 – 41.

99. *Фадеева, В.С.* Формирование структуры пластичных паст строительных материалов при машинной переработке / В.С. Фадеева. - М.: Стройиздат, 1972. - 222 р.

100. *Пивинский, Ю.Е.* Реология в технологии керамики и огнеупоров. 2. Дисперсные системы, методы исследования и оценки их реологических свойств / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры. 1995. Т. 12. - С. 11–19.

101. Кумэ, Х. Статистические методы повышения качества / Х. Кумэ. – М. : «Финансы и статистика», 1990. – 203 с.

102. Пат. 2729220 Российская Федерация, СПК С04В 28/04; В33У 70/00, Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О. В., Шведова М.А., Бритвина Е.А; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2019133420; заявл. 21.10.2019; опубл. 05.08.2020. – 8 с.

103. Пат. 2729086 Российская Федерация, СПК С04В 28/04, Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О. В., Шведова М.А., Бритвина Е.А; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2019133430; заявл. 21.10.2019; опубл. 04.08.2020. – 8 с.

104. Пат. 2762841 Российская Федерация, СПК С04В 28/04; С04В 14/06; В33У 70/00. Смесь для получения декоративного композита заданной колористики в технологии строительной 3D-печати и способ ее получения / Славчева Г.С., Шведова М.А., Бритвина Е.А., Бабенко Д.С. заявитель и патентообладатель ООО «ЗД-СТРОЙДИЗАЙН». – № 2020138015; заявл. 19.11.2020; опубл. 23.12.2021. – 11 с.

105. Пат. 2771801 Российская Федерация, СПК С04В 28/04; С04В 14/06; В33У 70/00, Двухфазная смесь на основе белого цемента для получения декоративного композита в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Шведова М.А., Бабенко Д.С., Полосина А.А; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2021114993; заявл. 25.05.2021; опубл. 12.05.2022. – 9 с.

106. Пат. 2767805 Российская Федерация, СПК С04В 28/04; С04В 24/38; С04В 2111/20; С04В 14/06; В33У 70/00 (2021.08), Двухфазная смесь на основе белого цемента для получения декоративного композита в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Шведова М.А., Бабенко Д.С., Полосина А.А; заявитель

и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2021114995; заявл. 25.05.2021; опубл. 22.03.2022. – 8 с.

107. Пат. 2767643 Российская Федерация, СПК С04В 28/04; С04В 14/02; С04В 24/26; С04В 16/00; С04В 2111/20, Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Шведова М.А., Бритвина Е.А., Бабенко Д. С.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2021124876; заявл. 20.08.2021; опубл. 18.03.2022. – 9 с.

108. Пат. 2767641 Российская Федерация, СПК С04В 28/04; С04В 14/02; С04В 14/26; С04В 24/26; С04В 16/06; С04В 2111/20, Декоративный бетон повышенной физико-климатической стойкости для строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Шведова М.А., Бритвина Е.А., Бабенко Д. С.; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный технический университет. – № 2021124875; заявл. 20.08.2021; опубл. 18.03.2022. – 10 с.

109. ГОСТ Р 59097-2020. Материалы для аддитивного строительного производства. Технические требования. - Москва: Стандартинформ, 2020.

110. ГОСТ Р 57556-2017. Материалы для аддитивных технологических процессов. Методы контроля и испытаний. - Москва: Стандартинформ, 2017.

111. *Славчева, Г.С.* Особенности структурообразования, схватывания и твердения микрозернистых цементных смесей для строительной 3D-печати / Г. С. Славчева, О. В. Артамонова, М. А. Шведова, Д. С. Бабенко // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – № 6(762). – С. 30-45. – DOI 10.32683/0536-1052-2022-762-6-30-45. – EDN AGSWRC.

112. The Effect of Hollow Structure Parameter on the 3d-Printed Wall Bearing Capacity. Experimental Model / G. S. Slavcheva, A. V. Levchenko, M. A. Shvedova [et al.] // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. – 2023. – Vol. 19, No. 2. – P. 31-41. – DOI 10.22337/2587-9618-2023-19-2-31-41. – EDN ISRXRF.

113. 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.

114. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Babenko D.S., Ibryaeva A.I. Effect of limestone filler dosage and granulometry on the 3D printable mixture rheology В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Conference Safety Problems of Civil Engineering Critical Infrastructures. Ural Federal University. 2020. С. 012042.

115. Бабенко Д.С. Обоснование требований к номенклатуре и значениям технологических свойств смесей для аддитивных строительных технологий / Д.С. Бабенко // International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering (MPCPE-2024): сб. тр. V междунар. науч.-техн. конф. 23 – 25 апр. 2024 г., Владимир, Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Аркаим, 2024. – С. 22-30.

116. Славчева Г.С., Бабенко Д.С. Модели реологического поведения смесей в процессе строительной 3D-печати. В книге: Актуальные проблемы компьютерного моделирования конструкций и сооружений (APCSCE 2018). Программа и тезисы докладов. 2018. С. 92.

117. Славчева Г.С., Артамонова О.В., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Экспериментальные исследования пластичности и формоустойчивости цементных смесей на кварцевом песке для строительной 3D-печати Химия, физика и механика материалов. 2022. № 4 (35). С. 37-52.

118. Славчева Г.С., Артамонова О.В., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Экспериментальные исследования пластичности и формоустойчивости, модифицированных цементных смесей на кварцевом песке для строительной 3D-печати. Химия, физика и механика материалов. 2022. № 3 (34). С. 75-92.

119. Бритвина Е.А., Шведова М.А., Бабенко Д.С. Строительная 3D печать в дизайне городской среды. В сборнике: BIM-моделирование в задачах строительства и архитектуры. Материалы VI Международной научно-практической конференции. Под общей редакцией А. А. Семенова. Санкт-Петербург, 2023. С. 142-148.

РАСЧЕТ НАГРУЗОК
от собственного веса печатных слоев

Исходные данные:

1. Объект: малые архитектурные формы - замок площадью в плане 3×5 м,
периметр стен 16 ± 4 м,
периметр печати в 1 экструдерную головку (16×4) – 64 м,

Конструкционный (печатный) материал:

тяжелый бетон $\rho = 2000 - 2200$ кг/м³;

Принтер: скорость печати 2 – 10 м/мин;

размер печатного слоя - 50×50 мм;

Таблица А.1 - Расчетные интервалы для заданного периметра стен:

	Скорость печати экструдера	Интервал нанесения каждого последующего слоя, мин	Нагрузка от веса 1 слоя/ на 1 см ²
1	$v_1=3$ м/мин	21,33 мин	5,25кг/м.п./ 0,0105кг/см ² (0,105Н/см ²) (0,001МПа)
2	$v_2=6$ м/мин	10,67 мин	
3	$v_3=9$ м/мин	7,11 мин	

2. Объект: жилой дом – коттедж площадью в плане 115 м²,
периметр стен 43,6 м,
периметр печати в 2 (1) экструдерную головку($43,6 \times 3$) – 130,8 м,

Таблица А.2 - Расчетные интервалы для заданного периметра стен:

	Скорость печати экструдера	Интервал нанесения каждого последующего слоя, мин	Нагрузка от веса 1 слоя/ на 1 см ²
1	$v_1=3$ м/мин	43,66 мин	5,25кг/м.п./ 0,0105кг/см ² (0,105Н/см ²) (0,001МПа)
2	$v_2=6$ м/мин	21,82 мин	
3	$v_3=9$ м/мин	14,54 мин	

3. Объект: башня замка малых архитектурных форм диаметром 1 м

периметр стен 3,14 м,

периметр печати в 1 экструдерную головку – 3,14 м,

Таблица А.3 - Расчетные интервалы для заданного периметра стен:

	Скорость печати экструдера	Интервал нанесения каждого последую- щего слоя, τ , мин (сек)	Нагрузка от веса 1 слоя, g	Скорость нагруже- ния, ϑ^H Н/сек */**
1	$v_1=3$ м/мин	1,047 мин (62,8 сек)	5,25кг/м.п./ 0,0105кг/см ² (0,105Н/см ²) (0,001МПа)	0,13 Н/сек (0,033 Н/сек)
2	$v_2=6$ м/мин	0,523 мин (31,4 сек)		0,26 Н/сек (0,066 Н/сек)
3	$v_3=9$ м/мин	0,349 мин (20,93 сек)		0,39 Н/сек (0,099 Н/сек)

$$\vartheta^H = g \cdot S / \tau, \text{ [Н/сек]}$$

* На образец цилиндр диаметром $D=10$ см ($S=78,5$ см²);

** На образец цилиндр диаметром $D=5$ см ($S=19,63$ см²).

4. Объект: пилон (колонна, простенок) сечением 0,3x0,6 м

периметр стен 1,8 м,

периметр печати в 1 экструдерную головку – 1,8 м,

Таблица А.4 - Расчетные интервалы для заданного периметра стен:

	Скорость печати экструдера	Интервал нанесения каждого последую- щего слоя, τ , мин (сек)	Нагрузка от веса 1 слоя, g	Скорость нагруже- ния, ϑ^H Н/сек */**
1	$v_1=3$ м/мин	0,6 мин (36 сек)	5,25кг/м.п./ 0,0105кг/см ² (0,105Н/см ²) (0,001МПа)	0,23 Н/сек (0,057 Н/сек)
2	$v_2=6$ м/мин	0,3 мин (18 сек)		0,46 Н/сек (0,11 Н/сек)
3	$v_3=9$ м/мин	0,2 мин (12 сек)		0,69 Н/сек (0,17 Н/сек)

Патент на изобретение «Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати»



Патент на изобретение «Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати»



Патент на изобретение «Двухфазная смесь на основе белого цемента для получения декоративного композита в технологии строительной 3D-печати»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2771801

Двухфазная смесь на основе белого цемента для получения декоративного композита в технологии строительной 3D-печати

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *Славчева Галина Станиславовна (RU), Бритвина Екатерина Алексеевна (RU), Шведова Мария Александровна (RU), Полосина Анастасия Алексеевна (RU), Бабенко Дмитрий Сергеевич (RU), Андрияшкина Анна Сергеевна (RU)*

Заявка № 2021114993

Приоритет изобретения **25 мая 2021 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **12 мая 2022 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **25 мая 2041 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



15

Патент на изобретение «Двухфазная смесь на основе белого цемента для получения декоративного композита в технологии строительной 3D-печати»



Патент на изобретение «Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати»



Патент на изобретение «Декоративный бетон повышенной физико-климатической стойкости для строительной 3D-печати»



Протоколы испытаний

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «ВГТУ», ВГТУ)

Московский пр-т, д. 14, Воронеж, 394026 Тел./факс (473)246-42-65;

E-mail: mail@vorstu.ru, <http://www.vorstu.ru>

ОГРН 1033600070448, ИНН/КПП 3662020886/366201001

Испытательная лаборатория Центр коллективного пользования имени проф. Ю.М. Борисова

Свидетельство об Аттестации №979.08/33 от 08.04.2019 г.

Свидетельство об Аккредитации №ИЛ/ЛРИ – 01473 от 22.11.2019 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор АРСК ФГБОУ ВО «ВГТУ»



В.Я. Мищенко

на основании доверенности №06-юр-08/1806 от 02.10.2020 г.

«8» октября 2020 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ №7-3467ГС1/57495 /20-ЦКП от 08.10.2020г.

Основание для проведения испытаний:	Договор №3467ГС1/57495 от 03.03.2020 (код 0057495), заявка №С1-69891, конкурс Старт-19-1 (4 очередь). Разработать, изготовить и провести испытание опытных образцов архитектурных смесей для строительной 3D-печати малых форм уличной архитектуры задаваемой колористики и физико-климатической стойкости для системы унифицированных многофункциональных арт-модулей.
Наименование продукции:	Проба смеси для 3D-печати с текстурой искусственного камня 3D.A.ПЭ.В60
Сведения об испытываемых образцах:	Образцы – цилиндры свежесформованной смеси радиусом 25 мм в количестве 6 шт. для оценки: - предела текучести (2 шт.) - структурной прочности (2 шт.) - пластической прочности (2 шт.); - относительной деформативности смеси (2 шт.); Образцы – цилиндры свежесформованной смеси радиусом 50 мм для испытаний на: - время схватывания (2 шт.); Образцы кубы 3D - печатного композита с длиной ребра 50 мм для испытаний на: - морозостойкость (6 шт.); - прочность при сжатии (6 шт.); - прочность при раскалывании (6 шт.); - плотность (6 шт.); - водопоглощение (5 шт.); Образцы пластины размером 10x4x160 мм для определения: - усадки (6 шт.).
Методика испытаний:	ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

	ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Метод определения морозостойкости». ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» ГОСТ 24544-81 Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести
Результаты испытаний:	Приложение 1
Применяемое при испытаниях оборудование и средства измерений:	Универсальный испытательный комплекс Гидравлическая система INSTRON Satec 1500HDX. Универсальная напольная электромеханическая испытательная система 5900, модель 5982 фирмы INSTRON. Пенетрометр Georocket грунтовый универсальный S068 со стандартным плунжером d = 6,4 мм. Камера нормального твердения и влажного хранения образцов КНТ-48. Климатическая камера Vötsch Industrietechnik GmbH VT 7011. Печь муфельная ПМ-14М1П-1200 с вытяжкой. Морозильная камера. Растворосмеситель (E095). Пластометр ручной (С190). Микрометр. Диапазон измерений 150-175 мм; точность измерений 0,01. Эксикаторы объемом 6/10/18 мл. Прибор Вика.
Протокол составлен:	На 3 (трех) листах включая Приложение 1

Заключение: Разработанные смеси и композиты для 3D-печати соответствуют требованиям действующих стандартов.

Начальник

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова _____ Хорохордин А.М.

Приложение 1 к Протоколу испытаний №7-3467ГС1/57495 /20-ЦКП от 08.10.2020г.

Проба смеси для 3D-печати с текстурой искусственного камня (эталон)
3D.A.ТІЭ.В60

Наименование параметра	Значение
Предел текучести при сдавливании, кПа	2,38
Структурная прочность вязко-пластичной смеси, кПа	0,74
Пластическая прочность вязко-пластичной смеси, кПа	45,78
Относительная деформация слоя вязко-пластичной смеси до начала разрушения, мм/мм	0,06
Конец схватывания, мин	75
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 24 час, МПа	47,72
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 28 суток, МПа	67,8
Прочность на растяжение при раскалывании композиционного материала в возрасте 28 суток, МПа	3,4
Плотность композиционного материала, кг/м ³	2260
Водопоглощение композиционного материала, %	8,5
Морозостойкость, цикл	200
Усадка (в эксплуатационном диапазоне обезвоживания), мм/м	≤ 1,6

Ответственные исполнители:

Инженер ВГТУ Шведова М.А. Шведова М.А.

Инженер

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Андреищев Д.А. Андреищев Д.А.
Зав. лабораторией

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Черникова Е.А. Черникова Е.А.

Начальник

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Хорохордин А.М. Хорохордин А.М.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «ВГТУ», ВГТУ)

Московский пр-т, д. 14, Воронеж, 394026 Тел./факс (473)246-42-65;

E-mail: mail@vorstu.ru, <http://www.vorstu.ru>

ОГРН 1033600070448, ИНН/КПП 3662020886/366201001

Испытательная лаборатория Центр коллективного пользования имени проф. Ю.М. Борисова

Свидетельство об Аттестации №979.08/33 от 08.04.2019 г.

Свидетельство об Аккредитации №ИЛ/ЛРИ – 01473 от 22.11.2019 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор АРСК ФГБОУ ВО «ВГТУ»



В.Я. Мищенко

на основании доверенности №06-юр-08/1806 от 02.10.2020 г.

МП «2» октября 2020 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ №2-3467ГС1/57495/20-ЦКП от 02.10.2020г.

Основание для проведения испытаний:	Договор №3467ГС1/57495 от 03.03.2020 (код 0057495), заявка №С1-69891, конкурс Старт-19-1 (4 очередь). Разработать, изготовить и провести испытание опытных образцов архитектурных смесей для строительной 3D-печати малых форм уличной архитектуры задаваемой колористики и физико-климатической стойкости для системы унифицированных многофункциональных арт-модулей.
Наименование продукции:	Образцы объемно-окрашенной смеси для 3D-печати на основе серого цемента и кварцевого песка 3D.A.ОКк2.В65
Сведения об испытываемых образцах:	Образцы – цилиндры свежесформованной смеси радиусом 25 мм в количестве 6 шт. для оценки: - предела текучести (2 шт.) - структурной прочности (2 шт.) - пластической прочности (2 шт.); - относительной деформативности смеси (2 шт.); Образцы – цилиндры свежесформованной смеси радиусом 50 мм для испытаний на: - время схватывания (2 шт.); Образцы кубы 3D - печатного композита с длиной ребра 50 мм для испытаний на: - морозостойкость (6 шт.); - прочность при сжатии (6 шт.); - прочность при раскалывании (6 шт.); - плотность (6 шт.); - водопоглощение (5 шт.); Образцы пластины размером 10x4x160 мм для определения: - усадки (6 шт.).
Методика испытаний:	ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

	ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Метод определения морозостойкости». ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» ГОСТ 24544-81 Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести
Результаты испытаний:	Приложение 1
Применяемое при испытаниях оборудование и средства измерений:	<p>Универсальный испытательный комплекс Гидравлическая система INSTRON Satec 1500HDX.</p> <p>Универсальная напольная электромеханическая испытательная система 5900, модель 5982 фирмы INSTRON.</p> <p>Пенетрометр Геороскет грунтовый универсальный S068 со стандартным плунжером d = 6,4 мм.</p> <p>Камера нормального твердения и влажного хранения образцов КНТ-48.</p> <p>Климатическая камера Vötsch Industrietechnik GmbH VT 7011.</p> <p>Печь муфельная ПМ-14М1П-1200 с вытяжкой.</p> <p>Морозильная камера.</p> <p>Растворосмеситель (E095).</p> <p>Пластометр ручной (С190).</p> <p>Микрометр. Диапазон измерений 150-175 мм; точность измерений 0,01</p> <p>Эксикаторы объемом 6/10/18 мл.</p> <p>Прибор Вика.</p>
Протокол составлен:	На 3 (трех) листах включая Приложение 1

Заключение: Разработанные смеси и композиты для 3D-печати соответствуют требованиям действующих стандартов.

Начальник

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова



Хорохордин А.М.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «ВГТУ», ВГТУ)

Московский пр-т, д. 14, Воронеж, 394026 Тел./факс (473)246-42-65;

E-mail: mail@vorstu.ru, <http://www.vorstu.ru>

ОГРН 1033600070448, ИНН/КПП 3662020886/366201001

Испытательная лаборатория Центр коллективного пользования имени проф. Ю.М. Борисова

Свидетельство об Аттестации №979.08/33 от 08.04.2019 г.

Свидетельство об Аккредитации №ИЛ/ЛРИ – 01473 от 22.11.2019 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор АРСК ФГБОУ ВО «ВГТУ»


В.Я. Мищенко
на основании доверенности №06-юр-08/1806 от 02.10.2020 г.
«5» октября 2020 г.
МП 


ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ №3-3467ГС1/57495 /20-ЦКП от 05.10.2020г.

Основание для проведения испытаний:	Договор №3467ГС1/57495 от 03.03.2020 (код 0057495), заявка №С1-69891, конкурс Старт-19-1 (4 очередь). Разработать, изготовить и провести испытание опытных образцов архитектурных смесей для строительной 3D-печати малых форм уличной архитектуры задаваемой колористики и физико-климатической стойкости для системы унифицированных многофункциональных арт-модулей.
Наименование продукции:	Образцы объемно-окрашенной смеси для 3D-печати на основе серого цемента и известняковой муки 3D.A.ОКз3.В45
Сведения об испытываемых образцах:	Образцы – цилиндры свежесформованной смеси радиусом 25 мм в количестве 6 шт. для оценки: - предела текучести (2 шт.) - структурной прочности (2 шт.) - пластической прочности (2 шт.); - относительной деформативности смеси (2 шт.); Образцы – цилиндры свежесформованной смеси радиусом 50 мм для испытаний на: - время схватывания (2 шт.); Образцы кубы 3D - печатного композита с длиной ребра 50 мм для испытаний на: - морозостойкость (6 шт.); - прочность при сжатии (6 шт.); - прочность при раскалывании (6 шт.); - плотность (6 шт.); - водопоглощение (5 шт.); Образцы пластины размером 10x4x160 мм для определения: - усадки (6 шт.).
Методика испытаний:	ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

	ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Метод определения морозостойкости». ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» ГОСТ 24544-81 Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести
Результаты испытаний:	Приложение 1
Применяемое при испытаниях оборудование и средства измерений:	Универсальный испытательный комплекс Гидравлическая система INSTRON Satec 1500HDX. Универсальная напольная электромеханическая испытательная система 5900, модель 5982 фирмы INSTRON. Пенетрометр Georocket грунтовый универсальный S068 со стандартным плунжером d = 6,4 мм. Камера нормального твердения и влажного хранения образцов КНТ-48. Климатическая камера Vötsch Industrietechnik GmbH VT 7011. Печь муфельная ПМ-14М1П-1200 с вытяжкой. Морозильная камера. Растворосмеситель (E095). Пластометр ручной (С190). Микрометр. Диапазон измерений 150-175 мм; точность измерений 0,01. Эксикаторы объемом 6/10/18 мл. Прибор Вика.
Протокол составлен:	На 3 (трех) листах включая Приложение 1

Заключение: Разработанные смеси и композиты для 3D-печати соответствуют требованиям действующих стандартов.

Начальник

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова  Хорохордин А.М.

Приложение 1 к Протоколу испытаний №3-3467ГС1/57495 /20-ЦКП от 05.10.2020г.

Объемно-окрашенная смесь на основе серого цемента и известняковой муки (зеленый тон 5)
3D.A.ОКз3.В45

Наименование параметра	Значение
Предел текучести при сдавливании, кПа	3,58
Структурная прочность вязко-пластичной смеси, кПа	3,27
Пластическая прочность вязко-пластичной смеси, кПа	35,55
Относительная деформация слоя вязко-пластичной смеси до начала разрушения, мм/мм	0,035
Конец схватывания, мин	135
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 24 час, МПа	28,27
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 28 суток, МПа	55
Плотность композиционного материала, кг/м ³	2040
Водопоглощение композиционного материала, %	12,1
Морозостойкость, цикл	200
Усадка (в эксплуатационном диапазоне обезвоживания), мм/м	≤ 1,4

Ответственные исполнители:

Инженер ВГТУ Шведова М.А. Шведова М.А.

Инженер

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Андренцев Д.А. Андренцев Д.А.
Зав. лабораторией

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Черникова Е.А. Черникова Е.А.

Начальник

Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Хорохордин А.М. Хорохордин А.М.

Акты внедрения



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО ВГТУ

/Башкиров А.В./

сентября 2024 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ**результатов научных исследований в учебный процесс**

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационных исследований инженера *Высшей школы строительного материаловедения* Бабенко Д.С. «*Разработка критериев и методов оценки технологических характеристик смесей для 3D печати*» внедрены в учебный процесс университета.

Заказчик: кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций ФГБОУ ВО «*Воронежский государственный технический университет*»

1. Вид внедряемых результатов.

Разделы лекционных курсов и практических занятий по дисциплине «Системная диагностика качества функциональных строительных материалов», обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство», программы «Экспертиза качества и маркетинг строительных материалов».

2. Форма внедрения.

1. В лекционном курсе и блоке практических занятиях дисциплины «Системная диагностика качества функциональных строительных материалов» разработаны разделы, посвященные особенностям реологического поведения строительных смесей для 3D-печати и управлению свойствами строительных композитов для 3D-печати.

3. Эффективность практической реализации.

Внедрение результатов диссертационного исследования Бабенко Д.С. в учебный процесс позволяет обучающимся ознакомиться с информацией, посвященной моделированию процессов экструзии, послойной укладки, а также обоснованию характеристик экструдированности и формоустойчивости цементных композиционных материалов в процессе строительной 3D-печати; производить оценку влияния рецептурно-технологических факторов) на реологическое поведение цементных композиционных материалов в условиях строительной 3D-печати.

Повышен содержательный уровень лекционных курсов и практических занятий при подготовке магистров, обучающихся по направлению 08.04.01 «Строительство», программы «Экспертиза качества и маркетинг строительных материалов».

Заведующий кафедрой ТСМИиК

Разработчик рабочих программ
и оценочных материалов по дисциплине
«Системная диагностика качества
функциональных строительных материалов»,
д.т.н., проф. каф. ТСМИиК

Усачев С.М.

Славчева Г.С.

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «ЗД-СТРОЙДИЗАЙН»

 Резанов А.А./

«30» августа 2024 г.



АКТ

внедрения результатов научных исследований

Заказчик ООО «ЗД-СТРОЙДИЗАЙН»

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационного исследования инженера Высшей школы строительного материаловедения *Бабенко Д.С. «Разработка критериев и методов оценки технологических характеристик смесей для 3D печати»* использовались при контроле качества опытной партии смеси для 3D-печати.

1. *Результаты, принятые к внедрению.*

Методика контроля текучести по диаметру расплыва смесей ;

Методика контроля пластичности по сопротивлению пенетрации с использованием стандартного грунтового пенетromетра диаметром плунжера $d = 2,5$ см;

Методика контроля формоустойчивости по коэффициенту деформирования слоя при нагружении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления

2. *Характеристика масштаба внедрения:* объем партии смеси 10 т.

3. *Новизна результатов НИР:* качественно новые.

4. *Научно-технический эффект:* стабильность качества цементной смеси для 3D-печати.

Руководитель НИР,

д-р техн. наук, доц.



Славчева Г.С.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «Аркон Констракшн»

/Безруков М.Г./

«15» сентября 2024 г.

**АКТ****внедрения результатов научных исследований
в производственный процесс**

Заказчик ООО «Аркон Констракшн», ген.директор Безруков Максим Георгиевич

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационного исследования *инженера Высшей школы строительного материаловедения (ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет") Бабенко Д.С. «Разработка критериев и методов оценки технологических характеристик смесей для 3D печати»* использовались для печати малых архитектурных форм на производственной площадке ООО «Аркон Констракшн».

1. Вид и форма результатов, принятых к практической реализации.

Применение критериев и методов оценки технологических характеристик смесей для 3D-печати, разработанные в результате научных исследований Бабенко Д.С., позволили получить изделия без нарушения геометрии слоя, пустот, изломов и трещин. Компания ООО «Аркон Констракшн» отмечает высокие показатели качества полученных малых архитектурных форм.

2. Характеристика масштаба практической реализации: производство партии изделий объемом 3,8 м³ (по объему бетонной смеси).
3. Эффективность практической реализации: комплексное применение методов контроля качества смеси в процессе 3D-печати определит повышение ее эффективности за счет экономии временных ресурсов, снижения затрат на отделку поверхности, снижения потерь от брака.

Генеральный директор ООО «Аркон Констракшн»

Безруков М.Г.



Предложения к разработке ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Классификация и общие технические требования».

В случае разработки данного стандарта предлагается следующая область его применения. Предлагается, что стандарт будет распространяться на готовые для применения мелкозернистые и порошковые смеси для аддитивного производства на цементных вяжущих, изготавливаемые при возведении изделий и конструкций на строительной площадке или в условиях заводского производства. Настоящий стандарт не предполагается распространять на смеси для аддитивного производства на основе известковых, шлаковых, гипсовых и специальных вяжущих, а также на сухие строительные смеси.

Разрабатываемый стандарт должен содержать следующие разделы.

1. Область применения.
2. Нормативные ссылки.
3. Термины и определения.
4. Классификация.
5. Технические требования, включая характеристики смесей для аддитивного производства, материалы для их изготовления и правила производства.
6. Правила приемки.
7. Методы испытаний.
10. Процедуры контроля и оценки соответствия.

В рамках данной структуры по результатам выполненной работы разработаны следующие предложения к содержанию отдельных разделов стандарта.

Предложения по классификации.

1. Смеси для аддитивного производства (АТ) предлагается подразделять по типу заполнителя (наполнителя) на:
 - мелкозернистые смеси (МСАТ);
 - порошковые смеси (ПСАТ).

2. В зависимости от показателя текучести смеси для АТ предлагается разделить на группы на группы: высокотекучие (ВТ), низкотекучие (НТ). Группы подразделить на марки по текучести.

3. Условное обозначение смеси для АТ заданного качества при заказе должно состоять из сокращенного обозначения смеси в соответствии с п.1, класса бетона по прочности, марки смеси для АТ по формоустойчивости и, при необходимости, других нормируемых показателей качества, например, марки по морозостойкости, марки по водонепроницаемости, средней плотности бетона и др. При заказе товарной (сухой) смеси для АТ заданного качества потребитель должен указывать требования к прочности бетона по проектному классу и, при необходимости, по минимальной средней прочности бетона в каждой поставляемой партии.

Предложения по техническим требованиям.

Смеси должны обеспечивать получение бетонов с заданными показателями качества (смеси для АТ заданного качества) либо иметь заданный состав (смеси для АТ заданного состава) в соответствии с требованиями к характеристикам аддитивных строительных конструкций, установленных в проектной документации на строительный объект.

Смеси для АТ предлагается характеризовать следующими технологическими показателями качества:

- текучесть по диаметру расплыва в диапазоне $D_{cp} = 160-190$ мм, оцениваемый по результатам встряхивающего теста;
- пластичность по сопротивлению пенетрации в диапазоне $P_{пл} = 0,2-1,7$ кг/см², оцениваемый по величине сопротивления пенетрации;
- формоустойчивость по коэффициенту деформирования в диапазоне $\upsilon_{10} = 1,0$ - 1,2 при пригрузении образцов смеси через 10 минут после ее приготовления.
- работоспособность (сохраняемость свойств во времени).

В зависимости от значения показателя текучести смеси для АТ предлагается разделить на марки в соответствии с таблицами Б.1, Б.2.

Таблица Б.1 – Марки высокотекучих смесей

Марка	Распływ смеси, мм	Сопротивление пенетрации ($P_{пл}$), кг/см ²
BT1	170	0,7
BT2	175	0,5
BT3	180	0,4
BT4	190	0,2

Таблица Б.2 – Марки низкотекучих смесей

Марка	Распływ смеси, мм	Сопротивление пене- трации ($P_{пл}$), кг/см ²	Коэффициент деформиро- вания ν_{10}
HT1	150	1,7	1,00
HT2	155	1,4	1,10
HT3	160	1,1	1,15
HT4	165	0,8	1,20

Предложения по производству.

1. Смесей предлагается изготавливать в соответствии с требованиями предлагаемого к разработке ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Классификация и общие технические требования» по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке производителем и (или) в соответствии с правилами производства работ при возведении строительных объектов аддитивным способом.

При возведении строительных объектов аддитивным способом смеси готовятся на стройплощадке из сухих исходных компонентов и (или) готовых специализированных сухих смесей. Применение смесей готовых к употреблению не

допускается. Свойства смеси для возведения конструкций аддитивным способом должны соответствовать безопалубочной технологии производства работ. Марка применяемой смеси задается в зависимости от конструкции систем подачи и экструзии 3D-принтера.

Приготовление смеси на строительной площадке должно осуществляться на стационарных или передвижных бетоносмесительных установках по специально разработанному технологическому регламенту.

Транспортирование и подачу смесей к месту укладки следует осуществлять специализированными средствами, обеспечивающими сохранение заданных свойств смеси.

При потере текучести и пластичности смеси восстановление их на месте укладки допускается только с помощью добавок пластификаторов в оговоренных в технологических регламентах случаях под контролем строительных лабораторий.

Предложения к разработке ГОСТ Р «Строительные смеси и композиты для аддитивного производства. Методы испытаний»

В случае разработки данного стандарта предлагается следующая область его применения. Предлагается, что стандарт будет распространяться на готовые для применения мелкозернистые и порошковые смеси для аддитивного производства на цементных вяжущих, и устанавливать правила отбора и проб и методы определения текучести, пластичности, формоустойчивости, работоспособности и сохраняемости свойств.

Разрабатываемый стандарт должен содержать следующие разделы.

1. Область применения.
2. Нормативные ссылки.
3. Правила отбора проб и проведения испытаний.
4. Определение текучести смеси для АТ.
5. Определение пластичности смеси для АТ.
6. Определение формоустойчивости смеси для АТ.
7. Определение работоспособности и сохраняемости смеси для АТ.

В рамках данной структуры по результатам выполненной работы разработаны следующие предложения к содержанию отдельных разделов стандарта.

В.1 Предложения по методу определения текучести смеси для аддитивного производства

Область применения. Оценку текучести смесей для АТ предлагается производить:

- при оперативном контроле качества смеси готовой к употреблению при возведении строительных объектов на месте строительства;
- при производственном контроле качества сухих строительных смесей для АТ.

Сушность метода. Текучесть смесей определяют по расплыву конуса, отформованного из готовой к употреблению смеси, после его встряхивания по заданному режиму.

Требования к образцам. Образцы готовят из свежеприготовленной смеси не позднее чем через 10 минут после окончания перемешивания.

Средства контроля.

- форма-конус (рисунок В.1),
- металлическая линейка по ГОСТ 427,
- штангенциркуль,
- металлическая пластина толщиной не менее 25 мм и стороной не менее 250 мм,
- встряхивающий стол по ASTM C230 [],
- секундомер.

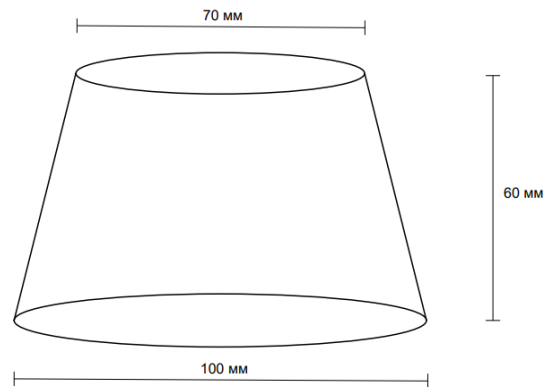


Рисунок В.1 – Форма-конус

Подготовка образцов и отбор проб.

При возведении строительных объектов оперативный для контроля качества смеси готовой к употреблению отбор проб следует производить:

- после перемешивания из бетоносмесителя перед началом подачи смеси в печатающее устройство 3D- принтера;
- на выходе из печатающей головки 3D- принтера перед началом очередного цикла печати.

При производстве сухих строительных смесей для АТ в процессе приемочного контроля качества отбор проб следует производить из каждой партии смеси. Приготовление смеси для испытаний следует производить путем перемешивания

сухой смеси с затворителем в смесителе принудительного действия по ГОСТ 30744-2001 [].

Проведение испытаний.

При подготовке конуса и приспособлений к испытаниям все соприкасающиеся со смесью поверхности следует очистить и увлажнить. Смесь помещается в форму-конус слоем толщиной около 25 мм и трамбуется трамбовкой 20 раз. Давление трамбовки должно быть достаточным для обеспечения равномерного заполнения формы. Затем форма заполняется вторым слоем смеси и трамбуется, как указано для первого слоя. Смесь отрезается до плоской поверхности заподлицо с верхом формы линейкой пилящими движениями по верху формы. Форму-конус устанавливают на встряхивающий столик и поднимают вертикально вверх. Стол приводят в движение 25 раз за 15 с.

Обработка результатов.

После встряхивания штангенциркулем измеряются противоположные диаметры (d_1 и d_2) расплыва смеси и производится определение расплыва смеси ($D_{\text{распл}}$, мм) с точностью до 1 мм по формуле:

$$D_{\text{распл}} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{B.1})$$

Диаметр расплыва смеси определяют два раза. Общее время испытания с начала заполнения конуса смесью при первом определении и до момента измерения диаметра расплыва конуса при втором определении не должно превышать 5 мин. Диаметр расплыва смеси одной пробы вычисляют с округлением до 1 мм как среднеарифметическое значение результатов двух определений.

В.2 Предложения по методу определения пластичности смеси для аддитивного производства

Область применения. Оценку пластичности смесей для АТ предлагается производить при производственном контроле качества сухих строительных смесей для АТ.

Сушность метода. Пластичность смесей определяют по показателю сопротивления пенетрации свежеприготовленной смеси в заданные сроки.

Требования к образцам. Образцы готовят из свежеприготовленной смеси не позднее чем через 10 минут после окончания перемешивания.

Средства контроля.

- форма-кольцо (рисунок В.2),
- металлическая линейка по ГОСТ 427,
- металлическая пластина толщиной не менее 25 мм и стороной не менее 250 мм,
- пенетрометр грунтовый универсальный типа Georocket S068 с диаметром плунжера d 2,5 см

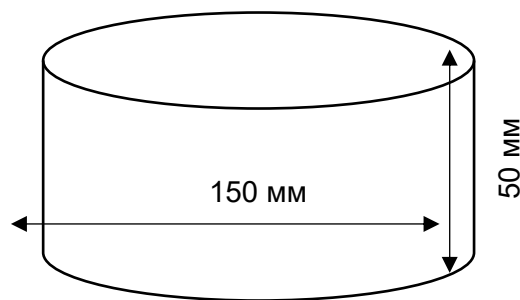


Рисунок В.2 – Форма-кольцо

Подготовка образцов и отбор проб.

Оценку пластичности смесей предлагается производить при производственном контроле качества сухих строительных смесей для АТ.

Отбор проб в процессе приемочного контроля следует производить из каждой партии смеси. Приготовление смеси для испытаний следует производить путем перемешивания сухой смеси с затворителем в смесителе принудительного действия по ГОСТ 30744-2001.

Проведение испытаний.

При подготовке формы-кольца и приспособлений к испытаниям все соприкасающиеся со смесью поверхности следует очистить и увлажнить. Форма заполняется смесью доверху, затем отрезается до плоской поверхности заподлицо с верхом формы линейкой пилящими движениями по верху формы. Испытания производятся непосредственно после укладки смеси. Измерения производят, погружая плунжер пенетрометра до заданной риски, на глубину 5 мм. Количество измерений – 12 на каждую пробу смеси. Общее время испытания с начала заполнения формы-

кольца смесью при первом определении и до окончания измерений не должно превышать 5 мин.

Обработка результатов.

По результатам испытаний пластическую прочность ($P_{пл}$) определяют как приведенную величину сопротивления пенетрации:

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

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м².

Значения пластической прочности одной пробы смеси вычисляют с округлением до 0,05 кг/см² как среднеарифметическое значение результатов 12 определений.

В.3 Предложения по методу определения формоустойчивости смеси для аддитивного производства

Область применения. Оценку формоустойчивости смесей для АТ предлагается производить при производственном контроле качества сухих строительных смесей для АТ.

Сушность метода. Формоустойчивость смесей определяют по коэффициенту деформирования свежеприготовленной смеси при ее нагружении в заданные сроки.

Требования к образцам. Образцы готовят из свежеприготовленной смеси не ранее чем через 10 минут после окончания перемешивания.

Средства контроля.

- форма-кольцо с внутренним диаметром $d_0 = 50$ мм, высотой $h_0 = 50$ мм (рисунок В.3);
- металлическая линейка по ГОСТ 427;
- металлическая пластина толщиной не менее 25 мм и стороной не менее 100 мм;
- гиря массой 2 кг;

- штангенциркуль.

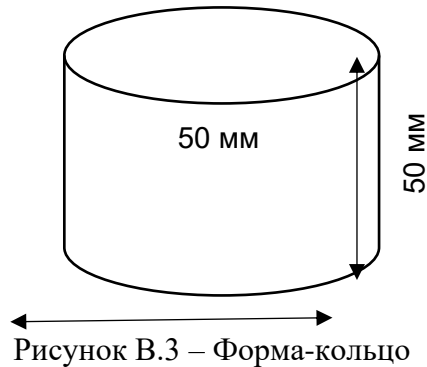


Рисунок В.3 – Форма-кольцо

Подготовка образцов и отбор проб.

Оценку формоустойчивости смесей предлагается производить при производственном контроле качества сухих строительных смесей для АТ.

Отбор проб в процессе приемочного контроля следует производить из каждой партии смеси. Приготовление смеси для испытаний следует производить путем перемешивания сухой смеси с затворителем в смесителе принудительного действия по ГОСТ 30744-2001.

Проведение испытаний.

При подготовке формы -кольца и приспособлений к испытаниям все соприкасающиеся со смесью поверхности следует очистить и увлажнить. Коэффициент деформирования смеси определяют два раза, для чего одновременно и параллельно используют две формы-кольца. Формы заполняются смесью доверху, затем смесь отрезается до плоской поверхности заподлицо с верхом формы линейкой пилящими движениями по верху формы. Непосредственно после укладки смеси формы поднимают вертикально вверх, и не позднее чем через 60 секунд производится измерение штангенциркулем вертикальных и горизонтальных деформаций образцов с точностью до 0,5 мм. Измерение горизонтальных деформаций производят в центре образцов.

Если вертикальные и горизонтальные деформации образцов не превысили 1 мм, смесь выдерживают 10 минут. Затем на верхнюю поверхность образцов помещают груз 2 кг и выдерживают в течение 60 с. После груз убирают и штангенциркулем измеряют вертикальные (h_i , мм) и горизонтальные (d_i , мм) деформации

образцов с точностью до 0,5 мм. Общее время испытания с момента приготовления смеси не должно превышать 15 мин.

Обработка результатов.

Коэффициент деформирования образца рассчитывается следующим образом

$$\nu_{10} = \frac{\varepsilon_{\text{поп}}}{\varepsilon_{\text{прод}}}, \quad (\text{B.3})$$

где $\varepsilon_{\text{поп}}$ – относительные поперечные деформации образца

$$\varepsilon_{\text{поп}} = \frac{d_0}{d_i} \times 100, \%; \quad (\text{B.4})$$

$\varepsilon_{\text{прод}}$ – относительные продольные деформации образца

$$\varepsilon_{\text{прод}} = \frac{h_0}{h_i} \times 100, \%; \quad (\text{B.5})$$

$d_0 = 50$ мм, $h_0 = 50$ мм – внутренний диаметр и высота формы-кольца соответственно.

Коэффициент деформирования смеси одной пробы вычисляют с округлением до 0,05 как среднеарифметическое значение результатов двух определений.

Свидетельство на ноу-хау



СВИДЕТЕЛЬСТВО
на
Секрет производства (ноу-хау)
№ 2023004

«Методика и устройство для оценки пластичности цементных смесей»

Правообладатель: ФГБОУ ВО «ВГТУ»
Авторы: Славчева Галина Станиславовна
Юров Павел Юрьевич
Бабенко Дмитрий Сергеевич

Дата регистрации: «29» декабря 2023 г.
Приказ № 01-1-08/871 от 29.12.2023 г.

Разработка выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова на базе Воронежского государственного технического университета, дооснащение которого проводилось при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-662.

Разработка выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280 «Разработка принципов создания армированных композитов для строительных 3D-аддитивных технологий на основе моделирования и экспериментального изучения механического поведения и свойств» <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>.

Проректор по науке и инновациям  Башкиров А. В.

Воронеж 2023