

膨润土对 3D 打印砂浆可打印性能的影响

张 翼, 朱艳梅, 任 强, 蒋正武

(先进土木工程材料教育部重点实验室, 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘 要: 为探明膨润土及其掺量对 3D 打印砂浆可打印性能的影响规律, 采用流动度评价砂浆的可挤出性, 并以高度保留率和贯入阻力评价其可堆叠性。此外, 采用动态、静态剪切测试浆体的流变行为, 从流变学角度分析膨润土对砂浆可打印性能的影响。结果表明: 可打印砂浆流动度与净浆的塑性黏度存在良好的线性关系, 与动态屈服应力存在良好的对数关系; 高度保留率则与静态屈服应力存在良好的指数关系。一方面, 膨润土增大了浆体的塑性黏度与动态屈服应力, 从而导致砂浆的可挤出性能降低。另一方面, 膨润土提高了浆体静态屈服应力和结构重建速率, 从而提高砂浆的可堆叠性能。因此, 适宜掺量的膨润土可使砂浆保持良好可挤出性, 且改善砂浆的可堆叠性。当膨润土掺量 2% 时, 打印试件顶底宽度比为 0.96。

关键词: 膨润土; 3D 打印; 砂浆; 流变性能; 可挤出性能; 可堆叠性能

中图分类号: TU528.041 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0420-09

网络出版时间: 2022-01-20



Effects of Bentonite on Printability of 3D Printing Mortar

ZHANG Yi, ZHU Yanmei, REN Qiang, JIANG Zhengwu

(Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: To ascertain the influences of bentonite and its content on the printability of 3D printing mortar, the extrudability of mortar was evaluated *via* fluidity, and its buildability was evaluated by height retention rate and penetration resistance. Also, the rheological behavior of cement pastes with bentonite was characterized *via* dynamic and static shear tests. Effects of bentonite and its content on the printability of mortars were analyzed *via* rheology. The results show that the fluidity of printable mortars is linearly correlated to the plastic viscosity of cement pastes and logarithmically to the dynamic yield stress of cement pastes. Besides, there is an exponential relationship between the height retention rate of printable mortars and the static yield stress of cement pastes. The addition of bentonite in the mortar increases the plastic viscosity and dynamic yield stress of cement pastes, resulting in a decrease in the extrudability of mortar. Also, the addition of bentonite improves the static yield stress and structural rebuilding rate of cement pastes, thereby improving the buildability of mortar. Therefore, appropriate amount of bentonite can make the mortar maintain good extrudability while improving its buildability. A width ratio between the top and bottom layers of the printed sample with 2% bentonite is 0.96.

Keywords: bentonite; 3D printing; mortar; rheological property; extrudability; buildability

3D 打印混凝土技术作为一种无需模板的自动化施工技术, 可节约人力、模板成本, 大幅提升结构设计灵活性, 其在土木工程领域具有广阔前景^[1-5]。3D 打印用水泥基材料工作性能(常称作可打印性能)需

求与模具浇筑用水泥基材料存在明显差异^[6-8]。与浇筑水泥基材料所期望的自流动密实性的主要区别在于: 3D 打印水泥基材料挤出后需具有良好的可堆叠性, 即打印试件能够支撑自身重力并足以承受上层

收稿日期: 2021-04-28。 修订日期: 2021-05-25。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0705404); 国家自然科学基金基金资助项目(51878480, 52078369); 中央高校基本科研业务费专项资金资助。

第一作者: 张 翼(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 蒋正武(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-04-28. Revised date: 2021-05-25.

First author: ZHANG Yi (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 842805054@qq.com

Correspondent author: JIANG Zhengwu (1974—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: jzhw@tongji.edu.cn

材料压力, 而无明显变形且不发生倒塌。此外, 为了实现 3D 打印过程中水泥基材料的输送, 还要求其满足良好的可挤出性能, 即能够在管道中顺畅流动、挤出。然而, 通常材料的可挤出性越好, 其可堆叠性便越差^[9]。因此, 如何协调材料的可挤出性与可堆叠性, 制备出良好可打印性能的水泥基材料是研究应用中需要重点解决的问题。

目前主要通过加速水泥水化、提升水泥基材料触变性能(结构破坏与重建)或同时采用这两种方式, 来改善水泥基材料的可堆叠性^[10-11]。水泥水化调节是不可逆的, 并且会极大的损失材料的可挤出性, 从而导致堵管等问题出现概率的显著提高。提高水泥基材料的触变性, 可以实现通过外部干预, 可逆地调控水泥基材料的可挤出性与可堆叠性。对于高触变水泥基材料, 当其受到剪切时内部结构破坏引起黏度减小, 从而利于挤出。当剪切停止时, 其内部结构快速重建引起屈服应力增加, 从而利于堆叠^[12-13]。

膨润土是一种广泛应用于石油钻探及土木工程领域的黏土。其主要矿物成分为蒙脱石, 颗粒呈六方薄片状, 且颗粒表面带负电荷, 颗粒边缘带正电荷。在碱性环境中, 膨润土颗粒易形成表面与表面相互作用的带状结构。当膨润土含量较高或者存在

一定的 Ca^{2+} 时, 带状结构又会相互搭接形成网络结构^[14-15]。这些结构在静止时形成并在剪切下分解^[10], 即可提高浆体的触变性。此外, 由于较高的表面能以及极性, 膨润土对浆体中自由水的吸附能力较强, 可提高浆体的黏度。由于膨润土的这些特性, 可将其引入水泥基材料中用于改善流变性能, 从而提高材料的可打印性能。目前虽有部分文献中采用黏土^[16-19]作为 3D 打印水泥基材料的黏度改性剂, 但还鲜有关于膨润土在 3D 打印水泥基材料中的应用及影响研究。

通过流动度、高度保留率、贯入阻力, 综合评价膨润土掺量对砂浆可打印性能的影响。基于可打印性能测试结果, 选择合适掺量膨润土的改性砂浆进行打印验证, 测试了其打印实体相关参数。此外, 建立了流变参数与可打印参数间的联系, 从流变学角度分析了膨润土对砂浆可打印性能的影响。

1 实验

1.1 原材料及配合比

试验用 P·II 52.5 水泥和 800 目的钙基膨润土的化学成分见表 1。细骨料为 40~70 目的石英砂。净浆、砂浆的具体配合比见表 2 与表 3。

表 1 硅酸盐水泥与膨润土的化学成分

Materials	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SrO	LOI
Cement	0.08	0.12	0.65	4.56	20.9	2.65	0.05	0.87	65.00	3.23	0.22	0.03	1.64
Bentonite			3.33	17.31	64.98	1.68	0.07	1.59	8.87	1.74	0.27	0.02	0.14

表 2 净浆配合比

Sample No.	Mass ratio		$w(\text{Bentonite})/\%$
	Cement	Water	
P-C 0.0%	1	0.35	0.0
P-C 0.5%	1	0.35	0.5
P-C 1.0%	1	0.35	1.0
P-C 2.0%	1	0.35	2.0
P-C 3.0%	1	0.35	3.0
P-C 5.0%	1	0.35	5.0

表 3 砂浆配合比

Sample No.	Mass ratio			$w(\text{Bentonite})/\%$
	Cement	Silica sand	Water	
M-C 0.0%	1	0.67	0.35	0.0
M-C 0.5%	1	0.67	0.35	0.5
M-C 1.0%	1	0.67	0.35	1.0
M-C 2.0%	1	0.67	0.35	2.0
M-C 3.0%	1	0.67	0.35	3.0
M-C 5.0%	1	0.67	0.35	5.0

1.2 材料制备

采用 JJ-5 型水泥胶砂搅拌机制备测试样品: 首先将膨润土、水泥和砂子搅拌均匀; 随后加水依次低速搅拌 2 min, 高速搅拌 1 min; 搅拌完成之后立即开展性能测试。

1.3 性能测试

1.3.1 可打印性能

1) 可挤出性

可挤出性是指打印材料通过喷嘴螺杆顺利、连续挤出的难易程度。良好的可挤出性是实现 3D 打印的基础。已有研究证明, 材料的可挤出性与其流动度密切相关^[20]。采用跳桌试验测试砂浆流动度以评价其可挤出性。试验参照《水泥胶砂流动度测定方法》(GB/T 2419—2016), 对静置 0、20、40、60 min 后的砂浆的流动度进行测试。

2) 可堆叠性

可堆叠性是指打印材料挤出后在自重及上层压

力下,保持形状稳定的能力^[21]。良好的可堆叠性是实现 3D 打印的关键。可堆叠性与材料自身的凝结硬化过程直接相关^[22]。采用高度保留率、贯入阻力,来综合评价打印材料的可堆叠性。

a) 高度保留率测试^[11, 23]:将砂浆装入直径为 100 mm、高度为 100 mm 的圆柱模具中,插捣并振动 10 次,刮平上表面;然后将模具提起,测试砂浆保留高度,其与初始高度的百分比即为高度保留率。采用上述方法,分别对静置时间为 0、20、40、60 min 的砂浆进行高度保留率测试。

b) 贯入阻力测试:试验参照《建筑砂浆基本性能试验方法》(JGJ 70—2009)。

3) 打印验证

选用可打印性能较好的配比,采用自制建筑级 3D 打印机(图 1),打印边长为 200 mm 的立方体单层轮廓。打印机采用直径为 20 mm 的圆形挤出头,打印机挤出头移动速度为 1 500 mm/min,打印层厚为 8 mm。打印试件经 1 d 硬化后,对其层数、顶层宽度、底层宽度等基本参数测试。采用精度 0.01 mm 的游标卡尺,对立方体轮廓每边中间 120 mm 区域,等间距量取 5 个位置的宽度(中点,距中点 30 mm、60 mm 处)。依次对四边测量,取测试平均值作为层宽。计算顶层与底层宽度的比值,即顶底宽度比,以评价打印材料的可堆叠性能。



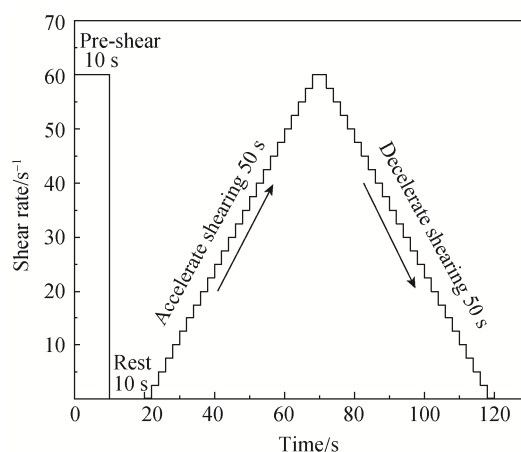
图 1 验证试验采用的 3D 打印机

Fig. 1 3D printer used in verification test

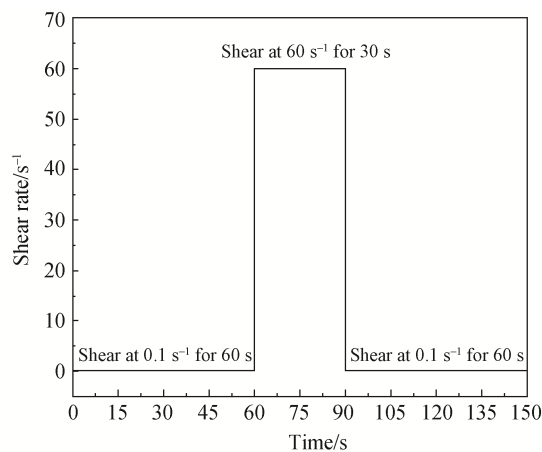
1.3.2 流变性能

采用 Brookfield DV3T 型黏度计,测试各配比净浆流变性能,环境温度为(20±2)℃。采用 SC4-27 号转子搭配 SC4-13RP 样品杯进行测试。动态剪切程序(图 2a):首先以 60 s⁻¹ 预剪切 10 s,随后暂停 10 s,接着剪切速率由 0.1 s⁻¹ 增至 60 s⁻¹,随后降至 0.1 s⁻¹。基于 Bingham 模型 $\tau = \tau_0 + \mu\gamma$,对剪切速率 10 s⁻¹~50 s⁻¹ 时,降速剪切段的数据拟合。此外,计算剪切速率 10 s⁻¹~50 s⁻¹ 时,加速剪切与降速剪切

流变曲线所围面积,作为触变环面积,并以此表征材料的触变性能。静态剪切程序:采用 0.01 s⁻¹ 的剪切速率,剪切 30 s,以获得材料的动态、静态屈服应力。触变性测试程序(图 2b):首先以 0.1 s⁻¹ 对浆体低速剪切 60 s,将获得的表观黏度作为初始参考状态;随后采用 60 s⁻¹ 对浆体高速剪切 30 s,以充分破坏浆体内部结构;最后再以 0.1 s⁻¹ 的低速率剪切浆体 60 s,将获得的表观黏度作为结构恢复的参考。根据高速剪切前后表观黏度的恢复速率及程度,评价浆体的触变性能。



(a) Dynamic shearing



(b) Thixotropy

图 2 流变性能测试程序

Fig. 2 Test programs for rheological properties

2 结果与讨论

2.1 膨润土对可打印性能的影响

2.1.1 可挤出性 膨润土的掺入显著降低了砂浆的初始流动度,且膨润土掺量的提高造成流动度下降的幅度增大(图 3)。当膨润土的掺量由 0.5% 逐渐增至 5.0% 时,初始流动度由 243 mm 分别降为 218、216、200、173、151 mm。原因一方面是黏土具有

较高的比表面能, 当其掺入水泥基材料中时, 将吸附大量自由水, 并且由于静电作用还会形成絮凝结构^[10]; 另一方面, 钙基膨润土溶于水及水泥水化过程中均会释放 Ca^{2+} 。依靠 Ca^{2+} 的桥接作用, 膨润土片层结构搭接形成网状结构, 束缚砂浆中水的流动, 使得砂浆流动阻力增大^[14]。当膨润土掺量为 5.0% 时, 砂浆已无法从挤出头中挤出, 即无法满足可挤出性。M-C 0.0% 组砂浆经 60 min 静置后, 流动度从初始的 243 mm 降至 200 mm, 下降了 21.5%。这是由于水泥水化程度随静置时间的延长而增大, 从而造成砂浆的流动性损失。膨润土掺量为 0.5% 时, 砂浆静置 20 min 后流动度降至 199 mm, 下降了 8.7%。该组砂浆流动度保持性能较好, 在 60 min 时流动度为 196 mm, 较初始降低了 10.0%。当膨润土掺量增至 1.0% 后, 砂浆流动性保持能力略有降低, 60 min 静置后流动度为 178 mm, 较初始时刻降低了 17.6%。继续增加掺量至 2.0%、3.0% 时, 砂浆静置 60 min 后流动度分别为 167 mm、147 mm, 较初始时刻降低了 16.5%、15.0%。掺有膨润土的砂浆的流动性保持能力均优于空白组。这是由于膨润土较高的比表面积提升了浆体的保水性, 从而改善了浆体流动度的保持能力^[8]。砂浆流动度的降低, 意为着膨润土会使砂浆的可挤出性能降低。而流动性保持能力的提高, 表明膨润土可使砂浆可挤出性保持能力提高。

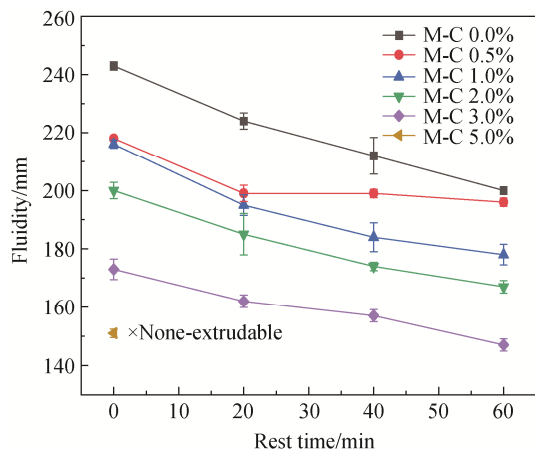


图 3 不同膨润土掺量砂浆的流动度随时间的变化

Fig. 3 Fluidity of mortars with different bentonite contents varied with rest time

2.1.2 可堆叠性 膨润土对砂浆自重下的高度保留率的影响, 如图 4 所示。仅掺加了 0.5% 的膨润土, 砂浆初始高度保留率就由 70.0% 提升至 85.4%。当掺量增至 5.0% 时, 砂浆在自重下几乎无形变, 高度保留率高达 98.8%。此时, 砂浆虽具有优异的可堆

叠性, 但是流动性较差, 不利于挤出。故未测试其高度保留率随时间的变化。这一方面是由于膨润土对自由水有较强的吸附作用, 致使颗粒间的距离减小、摩擦增大, 从而增大了浆体抵抗变形的能力^[8]。另一方面膨润土形成的带状、网状结构可以充当骨架, 限制了浆体的变形。这些都表明膨润土可以显著提升新拌砂浆在自重下的形状保持性能, 从而改善砂浆的可堆叠性。空白组砂浆的高度保留率在静置 20 min 后, 提升较小, 静置 40 min 后显著提升至 81.6%。然而静置 20 min 后, 含膨润土的砂浆的高度保留率均在 95.0% 左右。并且, 静置时间继续增加, 砂浆的高度保留率变化逐渐减小。这是因为膨润土颗粒带有电荷, 可以增大浆体的絮凝速度与絮凝程度, 从而提升砂浆高度保留率的发展速率^[14-15]。此外, 高度保留率后期发展缓慢, 说明因膨润土增强的物理摩擦以及絮凝结构增长, 对砂浆可堆叠性能的改善存在极限。以上结果表明膨润土掺量存在适宜范围。当其掺量过低时, 砂浆高度保留率较小, 难以承受自身重量。但掺量过高时, 砂浆无法满足可挤出性要求。

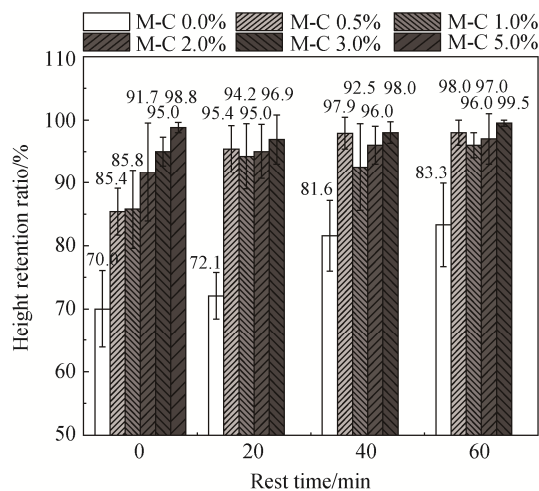


图 4 不同膨润土掺量砂浆的高度保留率随时间的变化

Fig. 4 Height retention ratio of mortars with different bentonite contents varied with rest time

膨润土的掺入亦显著增大了可打印砂浆的贯入阻力, 且贯入阻力随其掺量的提高而增大(图 5)。这表明膨润土可提升砂浆的上层承载能力, 从而改善其可堆叠性能。未掺入膨润土的空白组, 其贯入阻力前期增长较缓慢。而静置 80 min 后, 该组砂浆的贯入阻力显著提升。膨润土掺入量为 0.5%、1.0% 的试验组的贯入阻力-时间曲线, 存在相似的发展规律, 但临界静置时间提前至 30 min。当膨润土掺量增至 2.0% 及以上后, 仅静置 10 min, 砂浆的贯入阻

力便快速增长。这同样是由于膨润土提高了絮凝结构增长速率,并且促进了砂浆内部网络结构的形成。而浆体贯入阻力的发展速率增长,也意味着膨润土的引入有利于其支撑后续打印层的重量,从而提升打印效率。

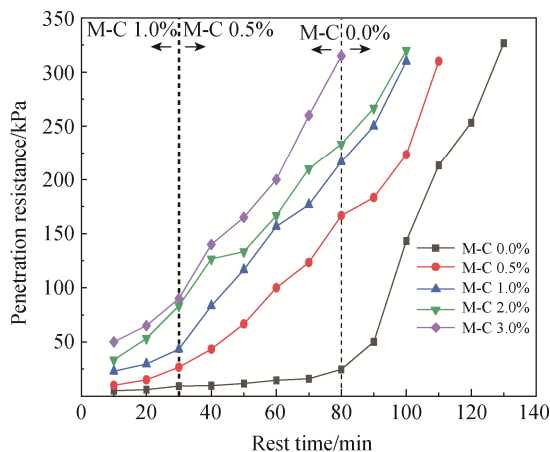


图5 不同膨润土掺量砂浆的贯入阻力随时间的变化

Fig. 5 Penetration resistance of mortars with different bentonite contents varied with rest time

2.1.3 实体打印验证 从图6可以看出,未掺有膨润土的空白组,在打印第7层时,打印试件崩塌。此外,打印试件表面裂纹较多,且表面尤其是转角



(a) M-C 0.0%



(b) M-C 2.0%

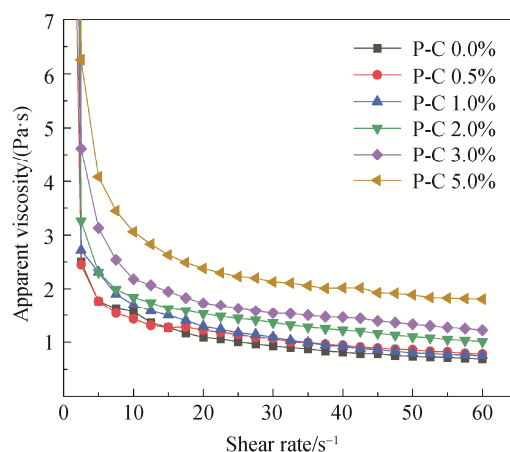
图6 3D打印砂浆试件

Fig. 6 3D Printed mortar samples

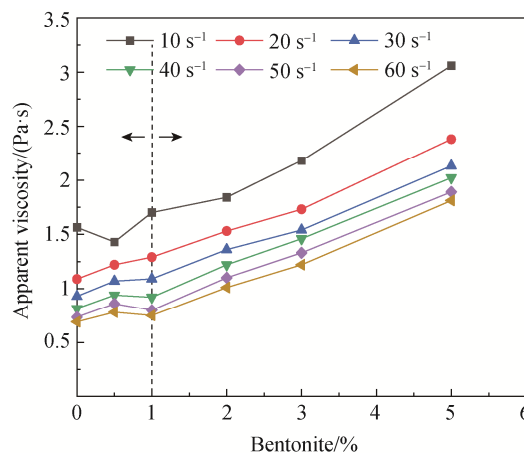
处存在泌水问题(图6a)。然而,结合上述性能测试结果,优选的掺有2.0%膨润土的M-C 2.0%组砂浆,能够连续顺利挤出,即可挤出性良好。并且,砂浆可堆叠性也较好(图6b):连续打印10层后,试件平均高度为84.25 mm,顶层平均宽度为28.16 mm,底层平均宽度为29.33 mm;试件顶底宽度比达0.96,尺寸偏差较小。因此经打印验证,膨润土可显著改善砂浆的可打印性能。

2.2 膨润土对流变性能的影响

2.2.1 动态剪切下流变性能 如图7所示,当持续增大剪切速率时,所有试验组浆体的表观黏度也随之逐渐减小,即表现出剪切稀化行为。这是因为在浆体内部,荷电的水泥颗粒与膨润土颗粒会通过静电作用形成絮凝结构。并且,浆体内部还存在 Ca^{2+} 桥接的网络结构以及CSH桥接形成的网络结构。当受到加速剪切时,这些内部网络结构逐渐破坏且破坏程度持续增大,即表现为表观黏度的持续



(a) Apparent viscosity-shear rate curves



(b) Apparent viscosity-bentonite content curves

图7 不同膨润土掺量浆体的表观黏度

Fig. 7 Apparent viscosity of pastes with different bentonite contents

降低^[14-15, 24]。当膨润土掺量较低时($\leq 1.0\%$), 浆体的表观黏度变化不明显。而当膨润土掺量大于 1.0% 以后, 浆体的表观黏度较空白组显著提升。此外, 同一剪切速率下, 膨润土掺量的提高会引起浆体表观黏度逐渐增大(图 7 b)。表观黏度的增大是由于膨润土掺入后, 水泥颗粒之间的距离减小而内摩擦力增大所引起的。掺膨润土后, 浆体黏度的增大也说明膨润土会使砂浆流动性降低, 从而导致砂浆的可挤出性能降低。

所有试验组的拟合优度 R^2 均高于 0.98, 表明浆体剪切应力随剪切速率的变化规律均符合 Bingham 模型(图 8), 拟合参数如表 4 所示。掺入膨润土后, 浆体屈服应力(τ)先减小后增大。但掺量低于 2.0% 时, τ 变化的幅度都较小。膨润土掺量为 5.0% 时, 浆体的屈服应力增大至 15.42 Pa , 较空白组提升了 38.79% 。膨润土还会增大浆体的塑性黏度(μ), 且膨润土掺量的增加也会使得 μ 增大。塑性黏度与屈服应力的增长, 同样表明膨润土的掺入虽会降低砂浆的可挤出性能, 但对砂浆可堆叠性的改善有积极作用。

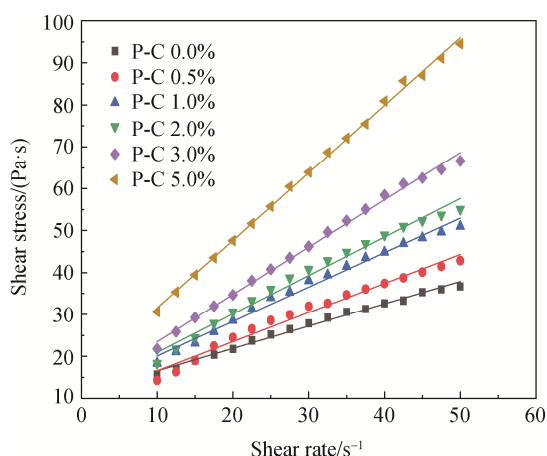


图 8 Bingham 模型拟合的不同膨润土掺量浆体的流变曲线
Fig. 8 Fitting curves of pastes with different bentonite contents by Bingham model

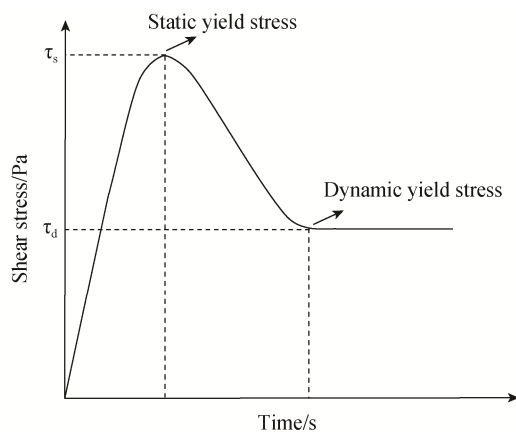
表 4 不同膨润土掺量浆体的宾汉姆模型拟合参数

Table 4 Bingham model fitting parameters of pastes with different bentonite contents

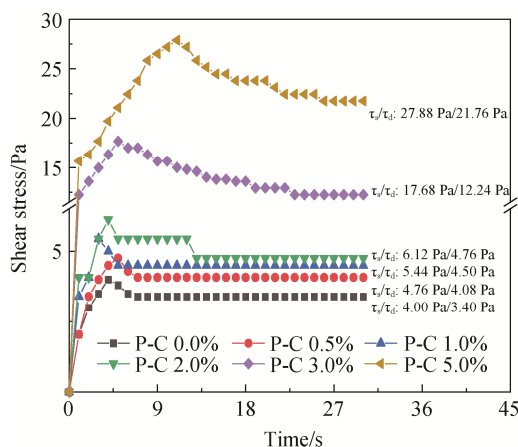
Sample No.	τ_0 / Pa	$\mu / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	R^2
P-C 0.0%	11.11	0.54	0.991
P-C 0.5%	9.62	0.69	0.980
P-C 1.0%	11.86	0.82	0.989
P-C 2.0%	11.74	0.92	0.986
P-C 3.0%	12.16	1.13	0.996
P-C 5.0%	15.42	1.61	0.998

2.2.2 静态剪切下流变性能 图 9a 为静态剪切下, 剪切应力随时间演变的典型曲线^[13], 静态屈服

应力(τ_s)与动态屈服应力(τ_d)如图 9a 所示。 τ_s 是指材料由静止状态转变为流动状态, 所需要克服的最小应力值。而 τ_d 指的是材料保持流动状态, 所需要克服的最小应力值。从物理意义不难看出, 屈服应力在浆体泵送挤出及挤出后形状保持中起着关键作用。逐渐增大膨润土掺量, τ_s 和 τ_d 均随之增大(图 9b)。当膨润土掺量较低($\leq 2\%$)时, 屈服应力的增长幅度较小。当膨润土掺量大于 2% 后, 浆体的 τ_s 和 τ_d 均大幅提升。掺有 2% 、 3% 和 5% 膨润土的浆体与空白组相比, τ_s 分别提高了 53% 、 342% 和 597% , τ_d 分别提高了 40% 、 260% 和 540% 。 τ_s 的提高表明膨润土可以提高打印材料挤出后的形状保持性能。 τ_d 的提高则意味着膨润土会降低浆体的可挤出性。因此, 打印材料中膨润土的掺量应存在合理范围, 使其在提高浆体形状保持性能的同时, 保证浆体的可挤出性满足打印要求。



(a) Typical curve



(b) Effects of bentonite content

图 9 不同膨润土掺量浆体的剪切应力-时间曲线
Fig. 9 Shear stress-time curves of pastes with different bentonite contents

2.2.3 触变性能 与动态剪切测试结果(图 7)相同,从图 10 可发现,膨润土能够提高浆体的表观黏度。并且,逐步增大膨润土掺量,浆体表观黏度也随之增大。此外,还可发现结构重建 60 s 后,除膨润土掺量 5.0%试验组的表观黏度仅恢复到初始表观黏度的 83.3%,其余试验组的表观黏度均可提前恢复到初始状态。掺有 0.0%、1.0%、2.0%和 3.0%膨润土的浆体,其表观黏度恢复速率分别为 1.87、3.33、3.66 Pa 和 5.95 Pa。而其表观黏度完全恢复到初始值的时间分别为 14、18、20 s 和 26 s。这表明膨润土会提高浆体的结构恢复速率,且随着膨润土掺量的增加,结构恢复速率逐渐增大。但由于掺有膨润土的浆体,其表观黏度提升明显。当浆体结构遭到剪切破坏后,其表观黏度恢复到初始值的时间也会有所增加。

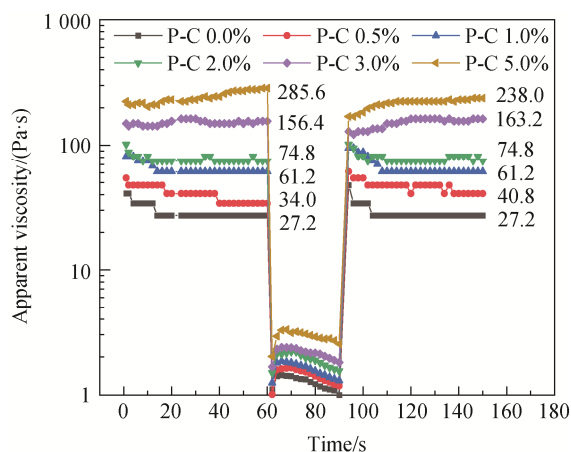


图 10 不同膨润土掺量浆体的结构破坏与重建

Fig. 10 Structural break and re-build of pastes with different bentonite contents

在加速剪切阶段,浆体内部结构破坏速率高于恢复速率。此时,浆体会吸收能量,并表现为表观黏度持续下降。反之,在减速剪切阶段,浆体内部结构破坏速率低于恢复速率。此时,浆体会释放能量,并表现为表观黏度持续增加。由于浆体结构不能在短时间内恢复到初始状态,减速剪切曲线与加速剪切曲线不重合,从而形成触变环。触变环面积表示单位时间、单位体积浆体吸收与释放的能量差值,即有助于浆体结构重建的储能^[13, 25]。计算加速、降速剪切流变曲线在 $10\text{ s}^{-1} \sim 50\text{ s}^{-1}$ 时所围面积,作为触变环面积。从图 11 可以看出,掺膨润土浆体的触变环面积,较空白组显著增大。未掺膨润土的空白组浆体,其触变环面积仅为 $116.55\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。而膨润土掺量为 3.0%、5.0%时,触变环面积分别提高至

$195.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $270.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

综上所述,膨润土能够提高水泥基材料的触变性能。一方面,利用高触变的水泥基材料受到剪切时,其内部结构破坏使得黏度减小的特点,可以改善其挤出性能。另一方面,利用高触变的水泥基材料在静置时,其内部结构快速重建使得屈服应力增加的特点,可以改善其堆叠性能。也就是说,膨润土能够提高浆体流变性能的可调控程度,即可以更有效地调控浆体的可挤出性与可堆叠性。膨润土掺入以后,浆体的屈服应力、黏度增大,致使其可堆叠性改善、可挤出性损失。此时,若在挤出前对浆体搅拌、振捣等,可破坏浆体内部结构,从而改善浆体可挤出性。由于浆体挤出后,其内部结构能够较快恢复,因此仍可保持良好可堆叠性。

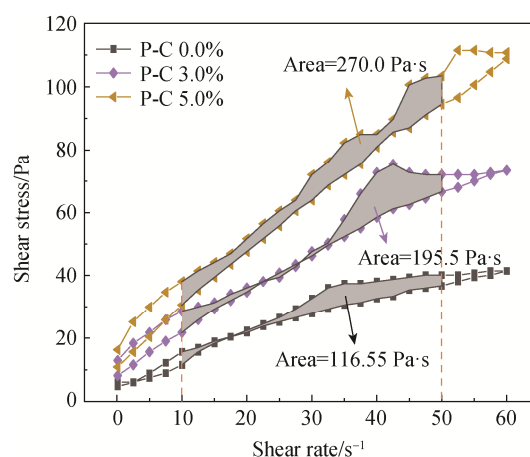


图 11 不同膨润土掺量浆体的触变环

Fig. 11 Thixotropic rings of pastes with different bentonite contents

2.3 讨论

净浆塑性黏度与可打印砂浆初始流动度的关系,如图 12 所示。可以发现,可打印砂浆流动度(F)随着净浆塑性黏度(μ)的增大而线性降低。两者线性拟合优度 R^2 达 0.92,即两者间存在良好的线性关系。这是因为浆体的塑性黏度是量化的流动阻力。膨润土引入后,由于其吸水膨胀,可使颗粒间距离减小而相互作用增强^[10, 26–27],从而增大浆体的流动阻力。在外部能量一定时,流动阻力的增加,意味着能量耗散能力的提升。显然,这会降低砂浆流动度及其所表征的可挤出性。如图 13 所示, F 与 τ_d 间存在负对数相关关系,拟合优度 R^2 达 0.97。这是因为浆体的动态屈服应力表示维持流动的临界应力值。膨润土掺入后,在浆体内形成了网络结构,并且加速了絮凝结构增长速率,从而提高了浆体的动态屈服应

力^[14-15, 28]。动态屈服应力的增加则意味着维持流动的临界能量值的增大, 同样会使浆体可挤出性降低。结果表明可以通过调节净浆的塑性黏度及动态屈服应力, 以预测或调控可打印砂浆的流动度, 从而预测与调控其可挤出性能。

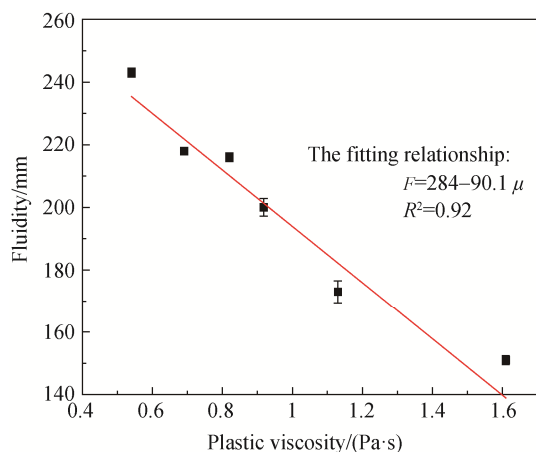


图 12 净浆塑性黏度与可打印砂浆流动度的关系

Fig. 12 Relationship between the plastic viscosity of printable cement paste and the fluidity of printable mortar

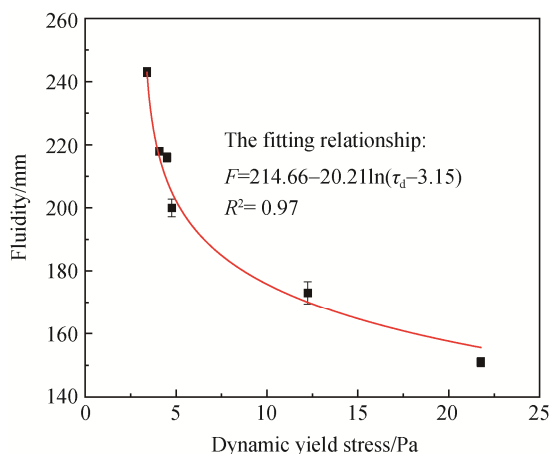


图 13 净浆动态屈服应力与可打印砂浆流动度的关系

Fig. 13 Relationship between the dynamic yield stress of printable cement paste and the fluidity of printable mortar

净浆静态屈服应力与可打印砂浆初始高度保留率的关系, 如图 14 所示。可以发现, 可打印砂浆的高度保留率随静态屈服应力(τ_s)呈负指数增长。两者间拟合优度 R^2 达 0.96, 即存在良好的负指数关系。这是因为静态屈服应力表示材料从静止到开始流动所需克服的临界应力。由于膨润土掺入后, 浆体内部结构化程度的提高使其 τ_s 增大, 致使其承受自重及外部荷载的能力提升^[14-15, 28]。随着 τ_s 的增加, 高度保留率的增长速率逐渐减小。 τ_s 达到 6 Pa 时, 砂浆的高度保留率超过 90.0%。此后, 砂浆的高度保

留率变化较小。这说明浆体的 τ_s 宜保持在 6 Pa 附近, 继续增大 τ_s 不仅对高度保留率的改善较小, 还会造成较大的可挤出性能损失。此时对应的膨润土掺量为 1.0%~2.0%。结果表明可以通过调节净浆的静态屈服应力, 以实现可打印砂浆高度保留率的预测及调控, 从而预测与调控可打印砂浆的可堆叠性。

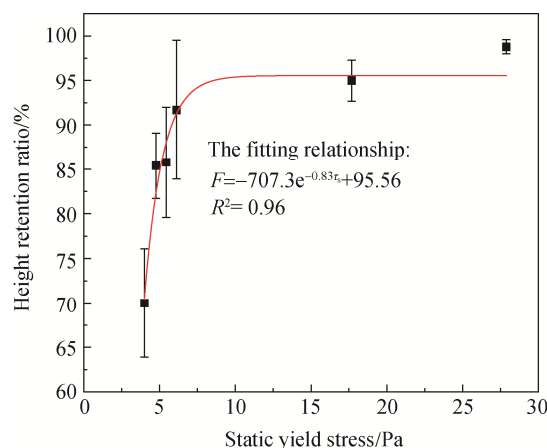


图 14 净浆静态屈服应力与可打印砂浆高度保留率的关系

Fig. 14 Relationship between static yield stress of printable cement paste and height retention ratio of printable mortar

3 结论

1) 流变参数与可打印参数间存在良好的相关性。可打印砂浆流动度随净浆塑性黏度线性降低, 随动态屈服应力对数降低。此外, 可打印砂浆的高度保留率随净浆静态屈服应力呈负指数增长。可通过调节净浆的流变参数, 实现可打印砂浆可挤出性、可堆叠性的预测及调控。

2) 掺入膨润土后, 浆体的表观黏度、塑性黏度、动态屈服应力均增大, 从而导致砂浆的可挤出性能降低。膨润土可提高浆体的静态屈服应力以及结构重建速率, 从而可以改善砂浆的可堆叠性能。随膨润土掺量的增加, 可打印砂浆的可挤出性能降低, 可堆叠性能改善。

3) 经打印验证, 适量的膨润土可改善砂浆的可打印性能。膨润土虽会降低浆体的可挤出性, 但可提高其挤出性保持能力。膨润土适宜掺量为 1.0%~3.0%, 此时砂浆的可堆叠性显著改善, 而其可挤出性损失较小且满足打印要求。

参考文献:

- [1] WU P, WANG J, WANG X. A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry[J]. Autom Constr, 2016, 68:

- 21–31.
- [2] WANGLER T, LLORET E, REITER L, et al. Digital concrete: opportunities and challenges[J]. RILEM Techn Lett, 2016(1): 67.
- [3] WANGLER T, ROUSSEL N, BOS F P, et al. Digital concrete: a review[J]. Cem Concr Res, 2019, 123: 105780.
- [4] 张翼, 朱艳梅, 任强, 等. 3D 打印建筑技术及其水泥基材料研究进展评述[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(6): 1796–1807.
ZHANG Yi, ZHU Yanmei, REN Qiang, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2021, 40(6): 1796–1807.
- [5] 孙晓燕, 叶柏兴, 王海龙, 等. 3D 打印混凝土材料与结构增强技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(5): 878–886.
SUN Xiaoyan, YE Boxing, WANG Hailong, CHEN Long. J Chin Ceram Soc(in Chinese), 2021, 49(5): 878–886.
- [6] MA G, WANG L. A critical review of preparation design and workability measurement of concrete material for largescale 3D printing[J]. Frontiers of Structural and Civil Engineering, 2018, 12(3): 382–400.
- [7] ZHANG Y, ZHANG Y, LIU G, et al. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink[J]. Constr Build Mater, 2018, 174: 263–271.
- [8] 叶俊宏, 郑怡, 余江滔, 等. 3D 打印纤维增强混凝土材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(11): 2538–2548.
YE Junhong, ZHENG Yi, YU Jiangtao, et al. J Chin Ceram Soc(in Chinese), 2021, 49(11): 2538–2548.
- [9] MALAEB Z, HACHEM H, TOURBAH A, et al. 3D concrete printing: machine and mix design[J]. Int J Civ Eng, 2015, 6(6): 14–22.
- [10] MARCHON D, KAWASHIMA S, BESSAIES-BEY H, et al. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry[J]. Cem Concr Res, 2018, 112: 96–110.
- [11] 朱艳梅, 张翼, 蒋正武. 羟丙基甲基纤维素对 3D 打印砂浆性能影响研究[J/OL]. 建筑材料学报: 1-14[2021-12-13]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1764.TU.20201028.1744.028.html>.
ZHU Yanmei, ZHANG Yi, JIANG Zhengwu. J Build Mater(in Chinese), 1-14[2021-12-13].
- [12] REITER L, WANGLER T, ROUSSEL N, et al. The role of early age structural build-up in digital fabrication with concrete[J]. Cem Concr Res, 2018, 112: 86–95.
- [13] ZHANG Y, JIANG Z, ZHU Y, et al. Effects of redispersible polymer powders on the structural build-up of 3D printing cement paste with and without hydroxypropyl methylcellulose[J]. Constr Build Mater, 2021, 267: 120551.
- [14] LAGALY G. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions[J]. Appl Clay Sci, 1989, 4 (2): 105–123.
- [15] GOH R, LEHANE L B. Bentonite slurries-zeta potential, yield stress, adsorbed additive and time-dependent behaviour[J]. Rheol Acta, 2011, 50: 29–38.
- [16] VOIGT T, MBELE J J, WANG K, et al. Using fly ash, clay, and fibers for simultaneous improvement of concrete green strength and consolidatability for slip-form pavement[J]. J Mater Civ Eng, 2016, 22 (2): 196–206.
- [17] LONG W J, LIN C, TAO J L, et al. Printability and particle packing of 3D-printable limestone calcined clay cement composites[J]. Constr Build Mater, 2021, 282(7): 122647.
- [18] KAZEMIAN A, YUAN X, COCHRAN E, et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture[J]. Constr Build Mater, 2017, 145: 639–647.
- [19] JIAO D, SHI C, YUAN Q, et al. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review[J]. Cem Concr Compos, 2017, 83: 146–159.
- [20] TAY Y W D, QIAN Y, TAN M J. Printability region for 3D concrete printing using slump and slump flow test[J]. Composites Part B, 2019, 174: 106968.
- [21] PANDA B, TAN M J. Experimental study on mix proportion and fresh properties of fly ash based geopolymer for 3D concrete printing[J]. Ceram Int, 2018, 44 (9): 10258–10265.
- [22] MA G, LI Z, WANG L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing[J]. Constr Build Mater, 2018, 162: 613–627.
- [23] 蒋正武, 朱艳梅, 张翼. 一种 3D 打印建筑砂浆建造性能评价装置及方法[P]. CN Patent, CN110243678B, 2020–06–26.
JIANG Zhengwu, ZHU Yanmei, ZHANG Yi. (in Chinese). CN Patent, CN110243678B, 2020–06–26.
- [24] ROUSSEL N, OVARLEZ G, GARRAULT S, et al. The origins of thixotropy of fresh cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(1): 148–157.
- [25] SCHRAMM G. A practical Approach to Rheology and Rheometry[M]. Karlsruhe: Haake, 1994.
- [26] LIU M, HU Y, LAI Z, et al. Influence of various bentonites on the mechanical properties and impermeability of cement mortars[J]. Constr Build Mater, 2020, 241: 118015.
- [27] MESBOUA N, BENYOUNES K, BENMOUNAH A. Study of the impact of bentonite on the physico-mechanical and flow properties of cement grout[J]. Cogent Eng, 2018, 5(1): 1446252.
- [28] PLEE D, LEBEDENKO F, OBRECHT F, et al. Microstructure, permeability and rheology of bentonite—cement slurries[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(1): 45–61.