

聚乙烯纤维对 3D 打印高强度高延性水泥基复合材料性能的影响

赵 宇¹, 沈光海¹, 朱伶俐², 丁亚红¹, 管学茂², 古立新¹

(1. 河南理工大学土木工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000)

摘 要: 基于智能建造领域和复杂载荷条件对高性能混凝土材料的迫切需求, 将高强度高延性水泥基复合材料(HS-ECC)与 3D 打印智能建造技术相结合, 通过系统研究聚乙烯(Polyethylene, PE)纤维的掺量(1.0%、1.5%、2.0%, 体积分数)和长度(6、9、12 mm)对 3D 打印 HS-ECC 的硬化前、后宏观力学性能及微观结构的影响, 揭示了纤维参数与打印工艺、材料性能之间的多尺度关联机制。结果表明: 在纤维掺量为 1.0%~2.0%、长度为 6~12 mm 的范围内, 随着 PE 纤维掺量和长度的增加, 3D 打印 HS-ECC 的动、静态屈服应力和塑性黏度显著提高, 同时其早期力学强度也呈现上升趋势。通过实际打印测试, 发现材料的可打印性与流变性能具有一定的相关性, 表明纤维的加入能够有效改善打印过程中的结构稳定性; 随着纤维掺量和长度的增加, 材料的抗压强度呈现下降趋势, 而拉伸延性显著增强, 主要归因于纤维的桥接效应及其对裂纹扩展的抑制作用; 纤维掺量和长度的增加扩大了纤维-基体界面过渡区并诱发微裂纹, 与宏观力学性能的演变规律一致; 与纤维掺量为 1%、纤维长度为 6 mm 的试验组相比, 当纤维掺量增加至 2.0%、纤维长度增加至 12 mm 时, 3D 打印 HS-ECC 的总孔隙率分别提高了 21.75% 和 11.75%, 进一步解释了 3D 打印 HS-ECC 试件力学性能降低的原因。为优化 3D 打印 HS-ECC 的材料设计和性能调控提供了理论依据和技术支持, 推动了 3D 打印技术在建筑结构领域的创新应用。

关键词: 3D 打印混凝土; 高强度高延性水泥基复合材料; 聚乙烯纤维; 流变性能; 力学性能

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2308-12

网络出版时间: 2025-05-29



随着 3D 打印技术在建筑结构中的应用日益广泛, 通过逐层堆叠技术的 3D 打印混凝土的潜力和优势变得显而易见^[1]。但是研究和开发替代传统配筋技术, 探索具有优异性能的可打印建筑材料, 已经成为当务之急^[2]。传统的 3D 打印混凝土易发生脆性断裂, 导致不可预测的结构故障。最近, 由聚合物纤维制备的高延性水泥基复合材料(ECC)^[3]以其应变硬化行为表现出高延展性、优异的韧性和优异的能量耗散能力, 其纤维在 3D 打印混凝土中像微小“桥梁”一样桥接裂缝, 有效传递应力^[4]。通过结构合理布局和打印路径优化, ECC 能在结构中承担拉伸应力, 与钢筋不同, ECC 在打印过程中无须额外布置, 可随喷头移动均匀分布, 在复杂形状结构建造时更易发挥其性能优势, 满足力学性能要求^[5-6]。

近年来, 高强度高延性水泥基复合材料(HS-ECC)已成为高性能纤维增强水泥基复合材料

发展的新趋势^[7]。通常抗压强度>80 MPa 和极限拉伸应变在 2%~10%之间即被定义为 HS-ECC^[8], 这种特性使其在桥梁、建筑结构和基础设施建设中具有巨大的潜力^[9]。Kamal 等^[7]采用聚乙烯(PE)纤维研制出 HS-ECC, 抗压强度为 96 MPa, 拉伸应变能力为 3.3%。Ranade 等^[10]基于微观力学的设计程序开发了具有高抗压强度和高拉伸延展性的 HS-ECC。Huang 等^[4]使用杂化纤维能有效控制 HS-ECC 裂纹宽度。Curosu 等^[11]发现使用芳纶和 PBO 纤维会产生更多的饱和和裂纹, 并产生更好的应变硬化行为。此外, PE 纤维用量和长度的增加也会导致 HS-ECC 裂纹数量显著增加^[12]。

鉴于 ECC 在 3D 打印混凝土应用中的巨大潜力, Li 等^[1]提出了 ECC 在 3D 打印领域应用的可能性。Soltan 等^[13]率先开发了可打印的 PVA-ECC, 打印试件的抗拉强度为 2~4 MPa, 拉伸应变为 2%~4%,

收稿日期: 2024-12-24。 修订日期: 2025-02-18。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52478251); 河南省高等学校重点科研项目(25B560007); 河南省科技攻关项目(232102320191)。

第一作者: 赵 宇(1981—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 朱伶俐(1979—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-12-24. Revised date: 2025-02-18.

First author: ZHAO Yu (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhaoyu@hpu.edu.cn

Correspondent author: ZHU Lingli (1979—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhull@hpu.edu.cn

相继 Yu 等^[14]得出相似的结论。Ogura 等^[15]制备的 3DP-ECC 的峰值拉伸应变为 3.21%，高于现浇 ECC 1.67%，且 3DP-ECC 的纤维取向更趋于一致，提高了其轴向的拉伸性能。Ye 等^[16]使用 PE 纤维制成具备优异拉伸性能的 3D 打印 PE-ECC，拉伸应变为 4%~9%。Zhu 等^[17]研究了不同材料对 3DP-ECC 早期性能的影响。

综上所述，为探索 3D 打印 ECC 的应用潜力，研究 PE 纤维掺量和长度对 3D 打印 HS-ECC 的硬化前性能、硬化后力学性能和微观结构的影响，为 3D 打印 HS-ECC 的设计和性能优化提供了新思路，也进一步推动 3D 打印技术在建筑领域的应用。

1 实验

1.1 原材料和配合比

原材料主要为 P.O 42.5 水泥(OPC)、粉煤灰(FA)和硅灰(SF)，通过激光粒度分析仪测得其粒径分布如图 1 所示；纤维采用 PE 纤维，其性能见表 1；高

效聚羧酸减水剂(SP)减水效果大于 25%；石英砂(QS)表观密度为 2225.3 kg/m³，24 h 吸水率为 0.8%；HMPC 为黏度 200 kPa·s 的黏度改性剂；水为自来水。具体的配合比如表 2 所示。

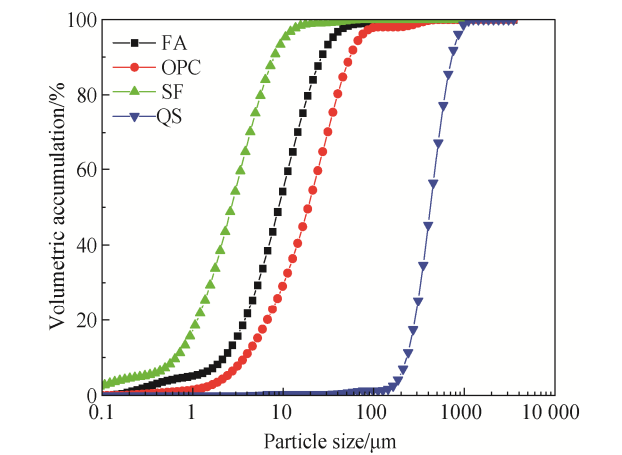


图 1 原材料的粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution of raw materials

表 1 PE 纤维参数
Table 1 Parameters of polyethylene (PE) fiber

Fiber type	Length/mm	Diameter/μm	Density/(g·cm ⁻³)	Tensile strength/MPa	Young's modulus/GPa
PE fiber	6, 9, 12	24	0.97	3000	110

表 2 3D 打印 HS-ECC 的配合比
Table 2 Mix ratio of 3D printing HS-ECC

Specimen	m/g							Volume fraction of PE/%	Fiber length/mm
	OPC	FA	SF	HPMC	SP	Water	QS		
3DP/Cast-V1	628	241	131	0.1	8	200	500	1.0	12
3DP/Cast-V2	628	241	131	0.1	8	200	500	1.5	12
3DP/Cast-V3	628	241	131	0.1	8	200	500	2.0	12
3DP/Cast-L1	628	241	131	0.1	8	200	500	2.0	6
3DP/Cast-L2	628	241	131	0.1	8	200	500	2.0	9
3DP/Cast-L3	628	241	131	0.1	8	200	500	2.0	12

m is mass. OPC is P.O 42.5 cement. FA is fly ash. SF is silica fume. HMPC is viscosity modifier. SP is polycarboxylate superplasticizer. QS is quartz sand. PE is polyethylene fiber. 3DP/Cast is 3D print/cast.

1.2 试样制备

按照表 2 配合比拌和 3D 打印 HS-ECC 材料。将拌合料分为两部分成型：一部分倒入尺寸为 70.7 mm 的立方体模具中，用于制备立方体抗压试件；另一部分使用华创智造 HC1018(Ⅲ型)混凝土机械臂式 3D 打印机器人进行打印。打印过程中，采用直径为 30 mm 的喷嘴，以 25 mm/s 的挤出速率，逐层堆叠打印出长度为 600 mm、高度为 90 mm、宽度为 160 mm 的线性墙体。打印后养护 14 d 切割 70.7 mm 的立方体试块

并打磨样品，待至龄期后进行 X、Y、Z 3 个方向压缩性能测试和微观测试。

1.3 测试方法

1.3.1 流变性能测试 采用冰岛 ConTec 公司生产的 Viscomter5 混凝土流变仪进行测试，流变性能测试程序按照图 2 进行。将表 2 中的 6 组原材料搅拌均匀 30 min 后进行流变性能测试，根据文献[18]给出的计算公式，对静态屈服应力计算，动态屈服应力和塑性黏度则结合 Bingham 模型^[19]进行计算。

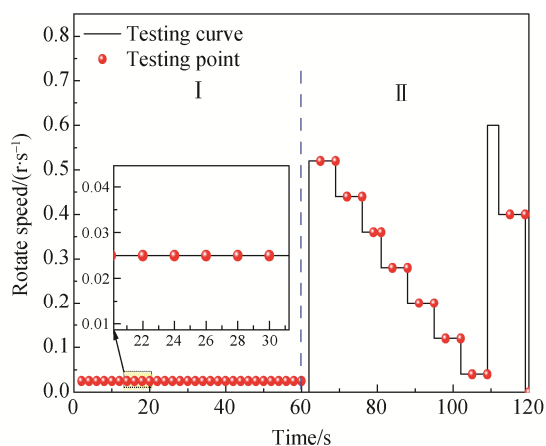


图2 流变性能测试程序

Fig. 2 Rheological properties test program

1.3.2 早期力学性能测试 早期力学性能测试参照文献[17]对6组不同材料测试30 min水化龄期的早期力学强度, 每组建立3个平行样品, 测试结果取平均。

1.3.3 可打印性能测试 可打印性能测试中, 保持打印速度和恒定螺旋轴转速, 通过打印一个连续的“Z”形条带测试6组材料的挤出性, 并用平均挤出性系数 $P(P=S_1/S \times 100\%, S_1$ 为实际平均挤出宽度, S 为理论挤出宽度)来衡量。可建造性试验模型为圆环形构件, 尺寸为外径140 mm、内径100 mm、宽度40 mm, 打印至结构倒塌, 以测量层数(F)来评估材料的建造性。

1.3.4 硬化后力学性能测试 根据 GB/T 50081—2019^[20]测定浇筑试样和3D打印试样3个不同方向的抗压强度, 载荷速率为0.05 MPa/s, 每组准备3个平行样品, 测试结果取平均。拉伸测试采用狗骨形状的试件, 对试件的应变硬化特性进行研究^[21], 试验采用微机控制电子万能试验机进行位移控制加载, 加载速率为0.1 mm/min, 通过两个附加于试件两侧的线性位移计(LVDT)测量试件中间段长度为80 mm的变形。3D打印HS-ECC试件制备流程如下: 首先, 调试打印设备的高度并将哑铃模板固定在指定位置。随后, 在模板内打印长条至330 mm(打印时间较短), 并在打印完成后对长条的两端进行湿添加处理。为保证试样的对称性, 并确保断裂发生在试件的中间段位置, 避免因新旧界面粘结强度不足而导致界面处破坏, 在打印过程中需确保中间段80 mm范围内的材料挤出均匀(如不均匀则重新挤出), 并轻微刮平表面。在两端湿添加过程中, 对界面进行轻微振捣和刮平处理, 以进一步增强界面黏结性能。每组准备3个平行浇筑与3D

打印样品, 测试结果取平均值。

1.3.5 微观性能测试 不同纤维掺量、纤维长度、浇筑与3D打印的破坏试样, 使用Merlin Compact扫描电镜Carl Zeiss NTS GmbH(德国)拍摄其微观形貌。将6组浇筑与6组3D打印样品使用MesoMR12-060VNMR低场核磁共振仪器(中国纽迈)基于测试游离水分子的氢元素分布, 以获得孔隙水的分布, 从而表征孔隙结构。

2 结果与讨论

2.1 硬化前性能

2.1.1 流变性能 图3分析了纤维掺量和纤维长度对3D打印HS-ECC静、动态屈服应力和塑性黏度的影响。静态屈服应力表示HS-ECC开始流动所需的最小剪切应力, 反映材料堆积后的变形能力; 动态屈服应力则表示维持材料流动所需的最小剪切应力, 反映3D打印HS-ECC挤出的流动性。由图3a可见, V3和V2样品的静态屈服应力较V1分别增加16.22%和6.33%, 动态屈服应力分别增加22.52%和3.22%; L3和L2样品的静态屈服应力较L1分别提升8.75%和5.49%, 动态屈服应力分别提升14.74%和2.31%。以上结果表明, 在纤维掺量为1.0%~2.0%、长度为6~12 mm的范围内, HS-ECC的静、动态屈服应力随纤维掺量和长度的增加而增加, 这表明3D打印HS-ECC具有良好的挤出性和堆积后的变形能力。然而, 纤维掺量和长度的增加并非无上限, 超过某一临界值后, 纤维的分散性和取向性会变差, 导致材料性能下降。因此, 在实际应用中需要优化纤维掺量和长度, 以获得最佳的3D打印性能和力学性能。塑性黏度反映的是材料在屈服点附近的流动性质, 与屈服应力息息相关。由图3b可见, V3和V2样品塑性黏度较V1样品分别增加了47.06%和19.31%。L3和L2样品动态屈服应力较L1样品分别提升了127.27%和64.03%。表明在纤维掺量为1.0%~2.0%、长度为6~12 mm的范围内, HS-ECC的塑性黏度随纤维掺量和长度的增加而提高, 3D打印挤出后材料的恢复能力也随之增强。

如图3c所示, 通过线性回归分析揭示了屈服应力与塑性黏度之间的关系, 结果表明两者之间存在显著的线性相关性。静态屈服应力与塑性黏度的线性关系较强($R^2 > 0.96$), 表明在静态或准静态条件下, 材料的屈服行为主要受塑性黏度支配; 而动态屈服应力与塑性黏度的线性关系较弱

($0.7 < R^2 < 0.9$), 说明在动态速率条件下, 材料的屈服行为可能还受到应变速率、微观结构等其他因素的影响。综上所述, 结合文献[22]与本试验结果, 确定了动态屈服应力应控制在 150~280 Pa, 静态屈服应力需保持在 700 Pa 以上, 而塑性黏度在 4~12 Pa·s 范围内时, 材料能够表现出良好的打印性

能和建造性能。这些参数范围提供了重要的理论依据和实践指导。然而, 材料流变性能的优化是一个复杂的过程, 后续将进一步探讨更广泛的纤维参数范围(如更高或更低的纤维掺量和长度等), 以全面评估其对打印质量和材料性能的影响, 为实际应用提供更全面的支持。

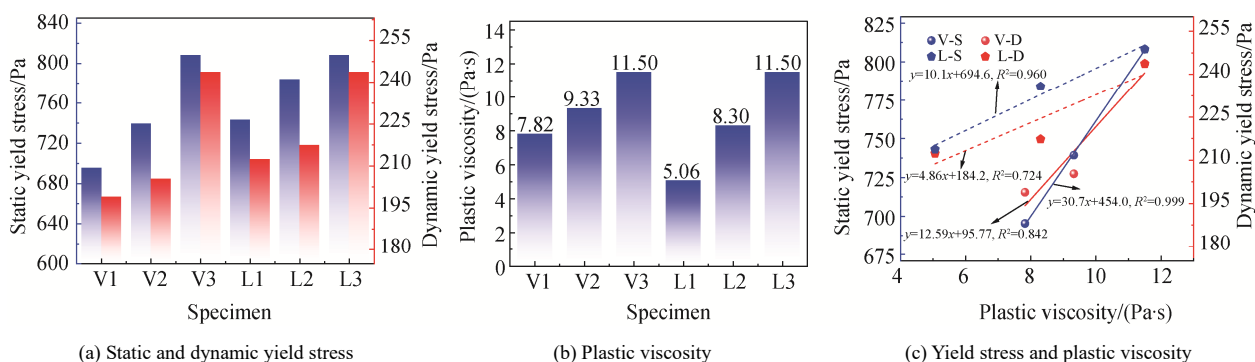


图 3 纤维掺量和纤维长度对 HS-ECC 试样静、动态屈服应力和塑性黏度的影响

Fig. 3 Effect of fiber doping and fiber length on static and dynamic yield stress and plastic viscosity of HS-ECC specimens

2.1.2 早期力学强度 早期力学强度对 3D 打印试样的成型性能及结构稳定性具有关键影响^[23]。通过早期力学强度测试获得的应力-应变曲线分析表明, 3D 打印 HS-ECC 材料在挤出后, 其上部材料在受压过程中强度呈现逐步发展的特征。如图 4 所示, 在垂直应变增加的初始阶段, 试样的应力-应变关系表现为近似线性增长, 表明材料在屈服前处于弹性变形阶段; 而在达到屈服点后, 应力增长速率显著减缓, 进入塑性变形阶段, 这一现象与材料内部微

裂纹的萌生和扩展密切相关。进一步研究表明, 纤维掺量和纤维长度的增加对 3D 打印 HS-ECC 的早期强度提升具有显著作用。具体而言, 较高的纤维掺量和较长的纤维长度能够更有效地发挥纤维桥接效应, 从而延缓裂纹的扩展并增强材料的整体承载能力。纤维桥接效应的增强主要体现在以下方面: 纤维在基体中的均匀分布和定向排列能够更好地传递应力, 减少应力集中。因此, 优化纤维参数是提升 3D 打印 HS-ECC 早期力学性能的有效途径。

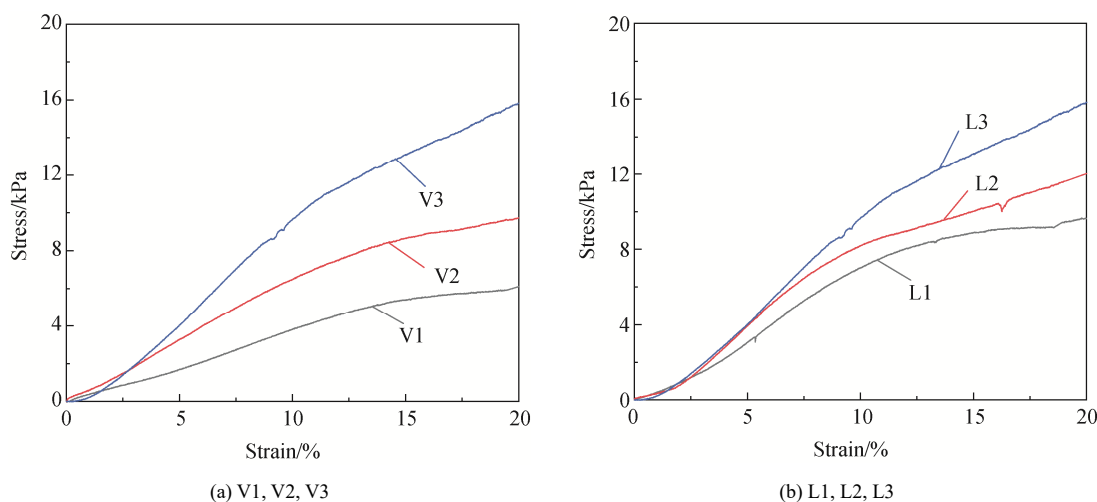


图 4 纤维掺量和纤维长度对 HS-ECC 试样早期力学强度的影响

Fig. 4 Effect of fiber doping and fiber length on early mechanical strength of HS-ECC specimens

2.1.3 可打印性能 图 5 为不同纤维掺量和纤维长度下打印挤出条带及建造性圆环的形貌特征。从

图 5 可以看出, 尽管所有条带均满足连续挤出的基本要求, 但其宽度均匀性存在一定差异。此外, 不

同纤维掺量和长度对材料的可建造性也表现出不同的影响规律。具体而言,随着纤维掺量和长度的变化,条带的挤出质量和圆环的建造稳定性呈现出显著差异,表明纤维参数对打印过程中的可挤出性和可建造性具有重要影响。通过分析纤维掺量和纤维长度对 3D 打印 HS-ECC 可打印性的影响,如图 6 所示,纤维掺量对打印性能影响较小,较少的纤维掺量由于纤维桥接作用减弱,在高层打印时易造成条带变形和倒塌。随着纤维长度的增加,材料的可

打印性能显著提升。这一现象主要归因于以下 2 方面机制:其一,纤维长度的增加增强了纤维的桥接作用,使得材料在堆积后具有更高的抗变形能力;其二,与 12 mm 长纤维相比,6 mm 短纤维由于取向排列更为显著,虽然能够提升材料的致密性并降低孔隙率,但也导致底部结构承受的压应力较初始层显著增加,从而对建造效果产生不利影响。因此,纤维长度的优化需综合考虑其对材料性能和建造效果的双重影响。

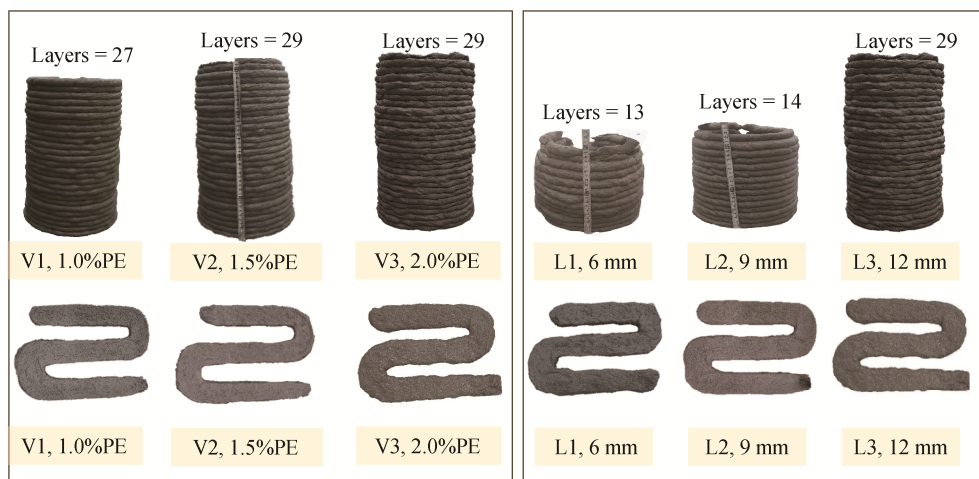


图 5 不同纤维掺量和纤维长度的挤出条带与打印圆环

Fig. 5 Extruded strips and printed rings with different fiber doping and fiber lengths

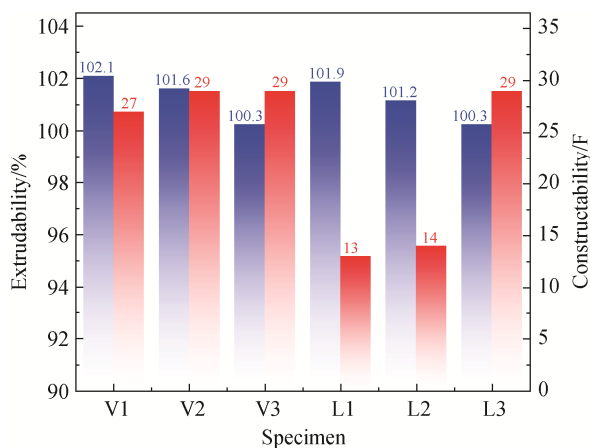
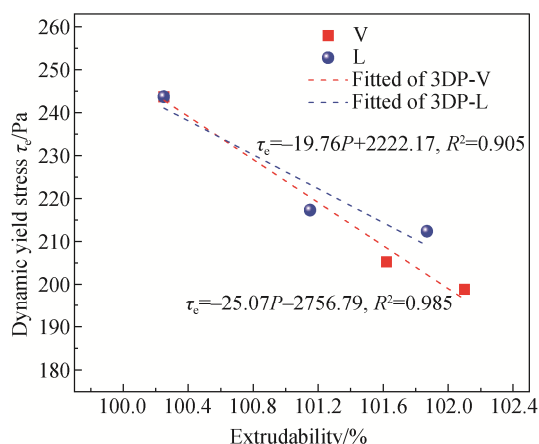


图 6 纤维掺量和纤维长度对 3D 打印 HS-ECC 试样打印性能的影响

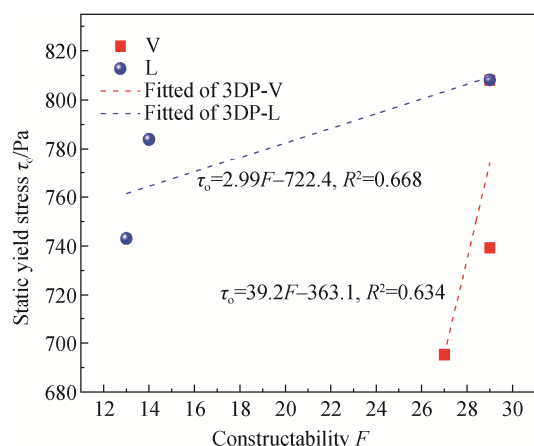
Fig. 6 Effect of fiber doping and fiber length on the printability of 3D printed HS-ECC specimen

2.1.4 可打印性能与流变性能的关系 如图 7 所示,针对动、静态屈服应力与挤出性、建造性之间的关联性进行了系统分析。图 7a 数据表明,材料挤出性与动态屈服应力呈现显著负相关趋势($R^2=0.905/0.985$),当纤维长度从 6 mm 增至 12 mm

以及掺量由 1.0% 提升至 2.0% 时,纤维网络形成的纠缠效应使动态屈服应力提升,直接导致材料在喷嘴处的剪切稀化行为减弱,挤出宽度减少。这种流变特性的改变主要源于纤维长度和掺量的增加强化了三维网络结构的机械互锁。图 7b 揭示建造性与静态屈服应力的相关性较弱($R^2=0.670/0.634$),其内在机理存在 2 个方面:微观层面,短纤维(≤ 6 mm)的取向排列使材料致密性提升,孔隙率降低;宏观层面,随着打印层数达到 12 层以上,底部结构承受的等效压应力较初始层增加,这种应力累积效应与水化动力学过程密切相关,水泥基体的凝结时间延迟导致早期强度发展速率下降。值得注意的是,纤维掺量在 1.0%~2.0% 范围内变化时,打印层数仍能维持在 (15 ± 2) 层,表明界面滑移机制对建造性的影响存在临界阈值效应。通过流变学-结构性能关联分析得出:动态屈服应力主导挤出成型过程,而建造性更多受控于时变静屈服应力与水化放热曲线的耦合作用。这些发现为纤维增强水泥基 3D 打印材料的流变设计提供了量化理论依据。



(a) Extrudability and dynamic yield stress



(b) Constructability and static yield stress

图 7 动、静态屈服应力与挤出性、建造性之间的相关性分析
Fig. 7 Correlation analysis between dynamic and static yield stresses and extrudability and constructability

2.2 硬化后力学性能

2.2.1 压缩性能 图 8 比较了不同纤维掺量和长度对浇筑(Cast)和 3D 打印 HS-ECC 28 d 抗压强度的影响。结果显示,随着纤维掺量的增加,V3 试样比 V1 试样抗压强度低约 9.1%,可能是 PE 纤维的疏水性,与水泥基体的黏合弱,导致材料致密性降低。在相同的纤维体积掺量下,随着纤维长度的增加,抗压强度降低,较短的纤维与材料的接触面积要小且分散更加均匀,致密性提高。图 8 显示,3D 打印 HS-ECC 的抗压强度表现出各向异性,其中 X 和 Z 方向的强度高于 Y 方向。这种各向异性与挤出条带间的孔隙分布和孔隙结构有关,这些因素导致层间黏合强度较弱^[24]。此外,打印过程中的层间间隔时间使下层材料表面干燥,吸收上层材料的水分,导致水化反应不充分,形成滞留空气和水膜,影响层间黏合强度^[25]。

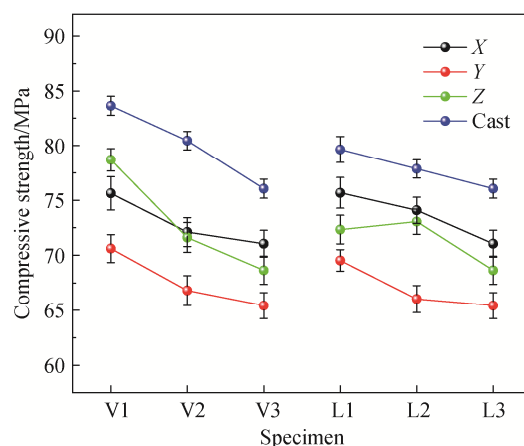


图 8 纤维掺量和纤维长度对 3D 打印 HS-ECC 试样抗压强度性能的影响

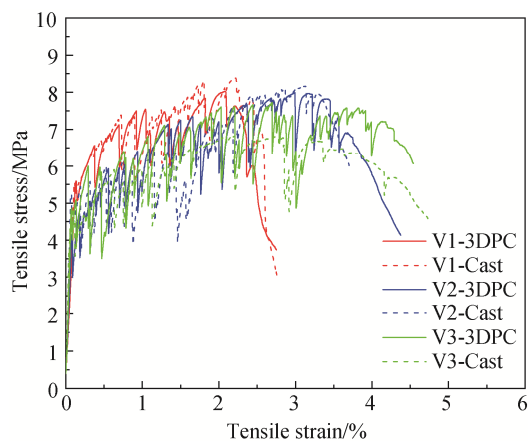
Fig. 8 Effect of fiber dosage and fiber length on compressive strength properties of 3D printed HS-ECC specimen

2.2.2 拉伸性能

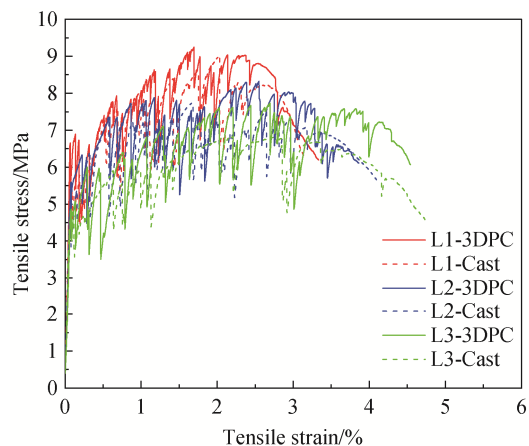
1) 应力-应变曲线

6 组浇筑(Cast)和 6 组 3D 打印 HS-ECC 的拉伸应力-应变曲线和拉伸性能如图 9 所示,结合图 10a 可以看出,所有 12 组试件表现出显著的应变硬化行为。根据 ECC 的设计原则,ECC 的应变硬化行为主要由纤维含量、纤维分散以及纤维与基体之间强度平衡来决定^[26-27]。如图 9a 所示,随着 PE 纤维掺量的增加,3D 打印 HS-ECC 的极限拉伸应变呈现显著提升趋势。具体而言,当纤维掺量从 1.0% 增加到 2.0% 时,材料的极限伸长率提高了约 69.23%。这一现象表明,PE 纤维掺量的增加有效增强了延性,其主要机制一方面在于纤维掺量的提升增强了纤维桥接效应,延缓了裂纹的产生与扩展,从而显著改善了材料的变形能力。另一方面是较高掺量的纤维在基体中形成了更为密集的增强网络,进一步优化了应力传递效率,使得材料在拉伸过程中能够承受更大的变形而不发生立即断裂。如图 9b 所示,纤维长度的增加提高了拉伸应变能力,长度每增加 1 倍,极限伸长率提高了约 53.11%,该结果表明,纤维桥接作用在一定范围内随着纤维长度的增加而增加,而 2% 体积掺量的 6 mm 纤维桥接能力较弱,无法保持稳态裂纹扩展^[28]。如图 9c 所示,3D 打印试样的极限伸长率显著高于浇筑试样,这一现象主要归因于打印过程中纤维的取向分布和分散特性^[15]。具体而言,在 3D 打印过程中,纤维沿打印方向(通常是水平方向)呈现出高度定向分布,同时纤维在基体材料中分散均匀。这种纤维的定向排列和均匀分散能够更有效地发挥纤维的桥接作用,延缓裂纹扩展,

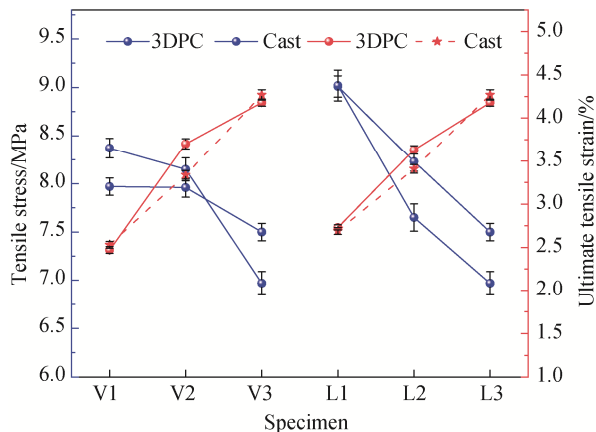
从而显著提升材料的延展性和变形能力。相比之下，浇筑试样中的纤维分布通常呈现随机取向，且分散均匀性较差，导致其极限伸长率相对较低。因此，3D 打印工艺通过优化纤维分布和取向，显著改善了材料的力学性能，尤其是极限伸长率，进一步提升了 HS-ECC 的应变性能。



(a) V1, V2, V3



(b) L1, L2, L3



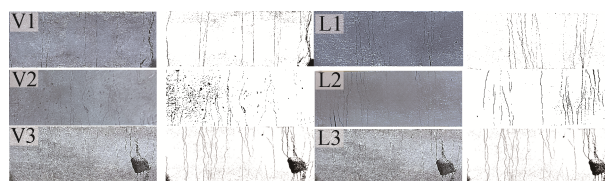
(c) Tensile stress and ultimate tensile strain

图9 浇筑和3D打印HS-ECC试样的拉伸应力-应变曲线和拉伸性能

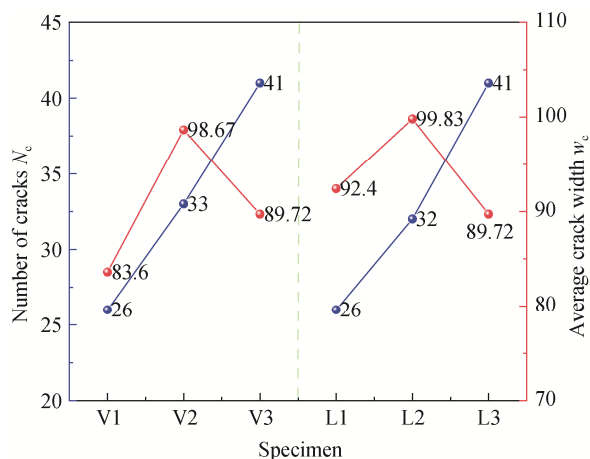
Fig. 9 Tensile stress-strain curves and tensile properties of cast and 3D printed HS-ECC specimens

2) 拉伸开裂分析

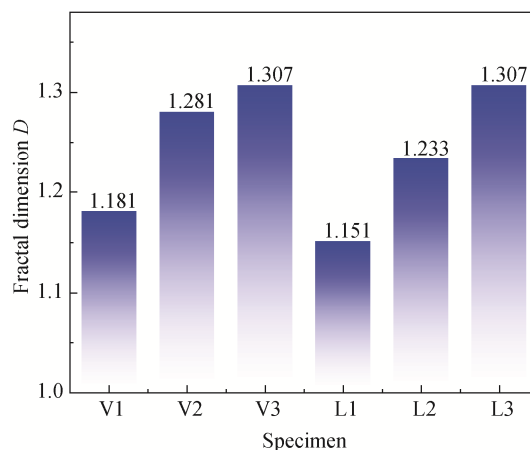
本研究比较了浇筑与3D打印HS-ECC的拉伸性能，其中3D打印试样的拉伸性能表现更为优异，因此对6组3D打印试样开裂模式进行了详细研究。通过对裂纹图像的分析，分别计算了裂缝数量(N_c)和平均裂缝宽度(w_c)，并对图像进行二值化处理，进一步计算了分形维数(D)^[29]，如图10a所示。如图10b所示，裂缝数量与拉伸应变的规律一致，裂缝数量超过20条。随着纤维掺量和长度的增加，更多细小裂缝的形成和裂缝细化导致平均裂缝宽度的减小。这种多裂缝的形成和细化行为是材料应变硬化



(a) Cracking pattern



(b) Crack analysis



(c) Fractal dimension

图10 3D打印HS-ECC试样的开裂形态、裂缝分析和分形维数

Fig. 10 Cracking pattern, crack analysis and fractal dimension for 3D printed HS-ECC specimens

特性的重要表现,表明纤维的桥接作用有效分散了应力集中,延缓了主裂缝的扩展。从图 10c 可见,分形维数随纤维掺量和长度增长而增大,与裂缝数量表现出一致的规律。分形维数的增加反映了裂纹分布的复杂性和材料内部损伤演化的多尺度特征,表明纤维的增强作用显著改善了材料的断裂韧性。结果表明,基于挤出含有 2.0%12 mm PE 纤维的 3D 打印 HS-ECC 具备超过 4% 的拉伸应变能力、裂缝平均宽度为 89.72 μm 和超过 80 MPa 的抗压强度。

2.3 纤维特征对宏观力学性能的影响机理

PE 纤维的失效模式是影响 HS-ECC 拉伸性能的主要因素之一^[30]。为揭示 PE 纤维对 HS-ECC 拉伸强度的作用机理,利用 SEM 对 6 mm 和 12 mm 纤维长度的 HS-ECC 微观结构进行了观察,如图 11a~图 11b 所示。对于 12 mm PE 纤维试样(见图 11a),PE 纤维相互纠缠形成网状结构,但由于 PE

纤维与水泥基体的黏结性能较差,在外加荷载作用下,PE 纤维从基体中拔出并留下凹槽。这一过程中吸收或耗散了大量变形能,从而延缓了试件裂缝的集中扩展。对于 6 mm PE 纤维试样(见图 11b),在外加荷载作用下,6 mm PE 纤维相较于 12 mm PE 纤维更易于从基体中拔出,留下的凹槽更多。这一现象进一步表明,12 mm PE 纤维试样在破坏过程中提供的桥接能力优于 6 mm PE 纤维试样,从而使其拉伸延性显著提高。为揭示浇筑与 3D 打印 HS-ECC 拉伸性能的差异,对两者的微观结构进行了观察,如图 11c、图 11d 所示。对于浇筑的 12 mm PE 纤维 HS-ECC(见图 11c),PE 纤维相互纠缠并形成网状结构,表现出弯曲和变形的特征。而对于 3D 打印 HS-ECC(见图 11d),PE 纤维的分布较为水平,表明基于喷嘴挤出的 3D 打印工艺能够实现纤维的有效定向分布,从而显著增强其拉伸性能^[31]。

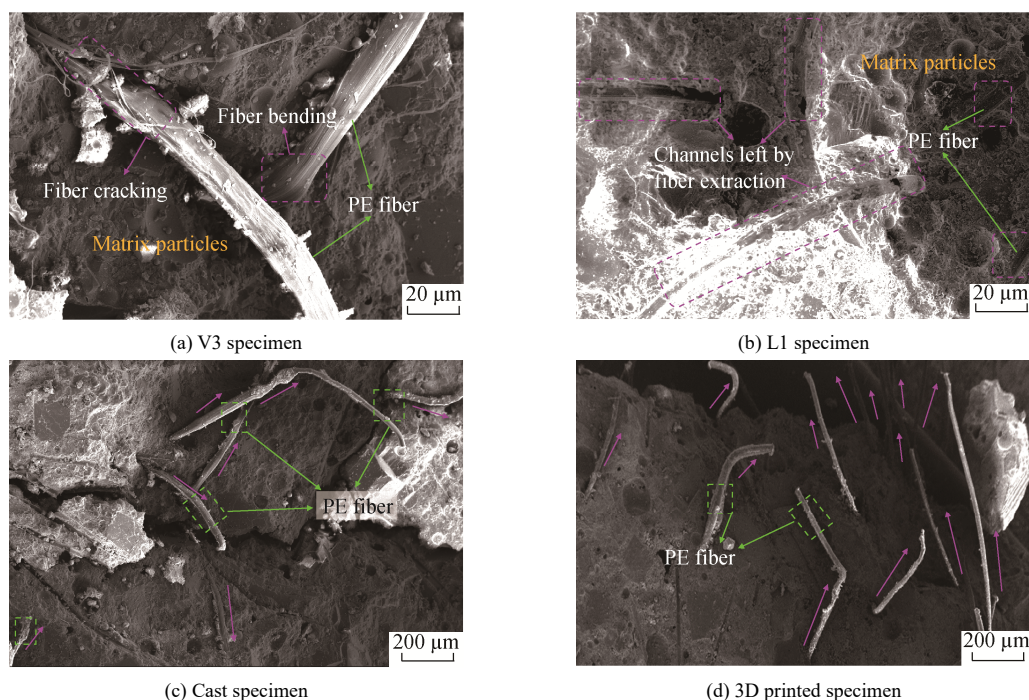


图 11 SEM 照片: V3 试样、L1 试样、浇筑试样和 3D 打印试样

Fig. 11 SEM images: V3 specimen, L1 specimen, cast specimen and 3D printed specimen

2.4 孔隙特征对宏观力学性能的影响机理

低场核磁技术基于测试游离水分子的氢元素分布,以获得孔隙水的分布,从而表征材料的孔隙结构^[32]。图 12 为浇筑(Cast)与 3D 打印 HS-ECC 样品的孔隙分布情况。2 类试样的孔隙大小主要分布在 0.001~0.010 μm 范围内,浇筑样品的小孔隙占比为 90%,而 3D 打印样品则为 60%~70%,说明 3D 打印样品含有较多的大孔隙。如图 12a 所示,V1、V2、L1、L2 样品相比 V3、L3 样品,主峰和

次峰降低,趋势表明纤维掺量和长度的增加提高了孔隙的数量,原因在于具备疏水特性的 PE 纤维与水泥基体黏结效果欠佳,纤维纠缠而形成细微孔隙,致使试件的抗压强度降低。如图 12b 所示,尽管 3D 打印样品主峰的变化与浇筑样品趋势一致,但次峰的规律复杂,一方面 3D 打印形成的层、条间孔隙取决于打印成型精度,另一方面可能与打印层间间隔时间和上层材料受压有关,导致孔隙分布不规律。

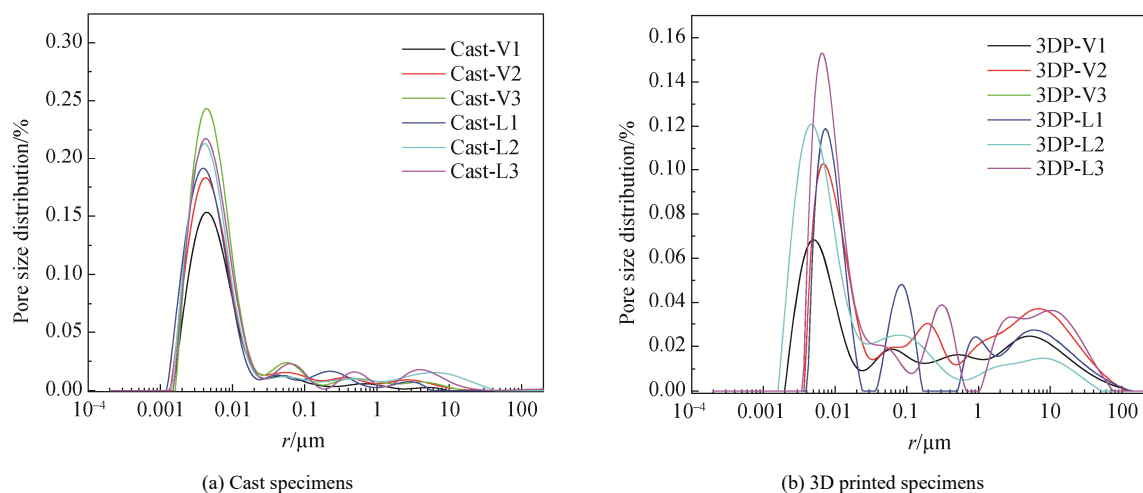


图 12 浇筑和 3D 打印不同因素样品的孔隙分布
Fig. 12 Pore distribution of cast and 3D printed specimens with different factors

为进一步揭示孔结构对抗压强度的影响,不同因素浇筑和 3D 打印样品的孔隙率和孔径分布结果如图 13 所示,根据孔径大小分为无害孔($<0.01\ \mu\text{m}$)、危害较小孔($0.01\sim0.05\ \mu\text{m}$)和有害孔($>0.05\ \mu\text{m}$)^[33]。如图 13a 所示,纤维掺量和长度的增加对材料孔隙结构产生了显著影响。定量分析表明:当纤维掺量从 1.0% 提升至 2.0% 时,体系总孔隙率由 5.17% 增加至 5.99%;相应地,纤维长度从 6 mm 增至 12 mm 导致总孔隙率从 5.36% 上升至 5.99%。这种孔隙率的增加主要归因于纤维-基体界面过渡区(ITZ)的扩大和纤维搭接形成的“架桥”效应。而进一步分析有害孔(孔径 $>0.05\ \mu\text{m}$)的演变规律发现:高纤维掺量(2.0%)试样的有害孔孔隙率达到 4.0%,较基准组(1.0%掺量)提升 2.0%;长纤维(12 mm)试样的有害孔孔隙率为 4.0%,较短纤维(6 mm)试样增加 1.0%。

这种有害孔的显著增加可归因于:1) 纤维端部应力集中导致的微裂纹扩展;2) 长纤维在搅拌过程中形成的局部团聚现象;3) 高掺量纤维引起的浆体工作性下降,致使振捣密实度降低。以上结果表明纤维掺量和长度的增加使得孔隙率增加的同时,有害孔也在增加,导致材料的致密性降低,从而浇筑 HS-ECC 试件的力学性能降低。如图 13b 所示,浇筑 HS-ECC 与 3D 打印 HS-ECC 在孔隙结构特征上呈现显著差异。定量分析表明:浇筑 HS-ECC 的总孔隙率为 4.92%~5.99%,而 3D 打印 HS-ECC 的总孔隙率仅为 3.09%~4.82%,前者是后者的 1.24~1.67 倍。这种差异主要源于 3D 打印过程的层状堆积效应和挤出压力作用:1) 打印喷嘴处的剪切应力使材料致密化程度提升;2) 逐层堆积方式减少了传统浇筑中的重力沉降。然而,3D 打印 HS-ECC 的有害孔

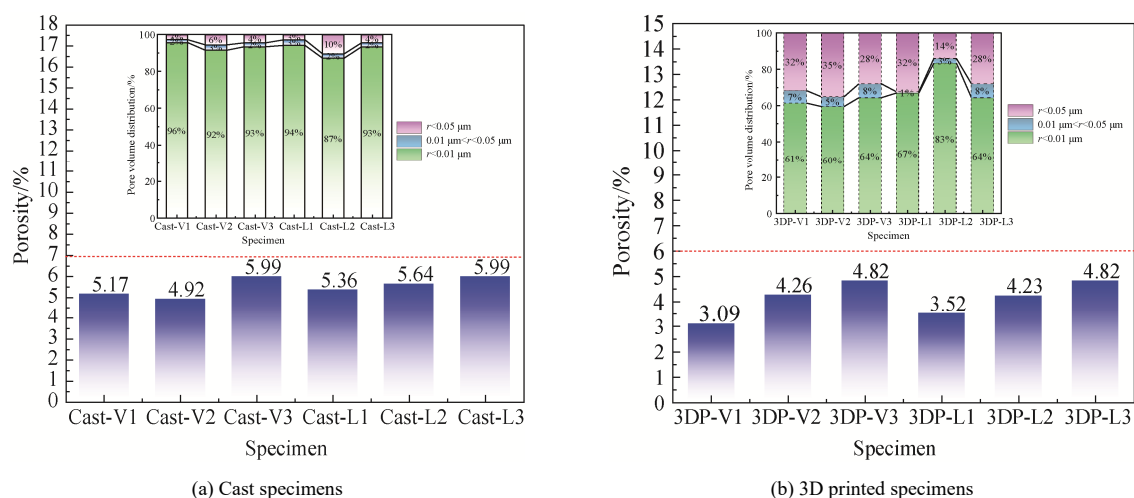


图 13 浇筑和 3D 打印不同因素样品的孔隙率与孔径分布
Fig. 13 Porosity and pore size distribution of cast and 3D printed samples with different factors

(孔径 $>0.05\text{ }\mu\text{m}$)占比达到 30%左右,显著高于浇筑试样的 4%。这种有害孔的分布特征与打印工艺参数密切相关^[34]。主要有以下 3 种情况: 1) 打印层间结合强度与有害孔占比呈负相关,当层间结合强度提升,界面有害孔体积分数降低。改善这种情况主要有以下 2 种方法: 一是水化产物在层间的连续性增加; 二是界面处纤维桥接作用增强。2) 层间间隔时间对有害孔形成具有显著时效效应,当间隔时间延长时,层间有害孔面积占比增长。这种变化一方面源于初始打印层表面水化程度增加导致的界面结合能力下降,另一方面是材料触变性能的时变特性。3) 上部打印层对下部结构的压实作用显著影响有害孔分布,打印层数增加,上部压力提升使层间有害孔体积减少,而这种压实效应可以通过改善纤维取向和促进浆体渗透来实现。

2.5 试件损伤演化机理

裂缝在不同材料中表现出不同的扩展方式,如图 14a、图 14b 所示。具体表现为:

- 1) 裂缝在水泥基体中扩展时,其尖端应力集中,导致扩展速度较快;
- 2) 当裂缝遇到孔隙时,应力集中在孔隙周围,加速了裂缝的形成;
- 3) 当裂缝经过石英砂时,会沿着石英砂与水泥基体之间的界面过渡区扩展;
- 4) 当裂缝遇到纤维时,应力被纤维分散,不再集中于裂缝尖端,从而改变了应力的方向,缓解了裂缝尖端的应力集中,使裂缝扩展速度减慢。

根据微观分析(见图 11a),随着纤维掺量和长度的增加,纤维与水泥基体的接触面积增大,裂缝扩展速度减慢,材料能够承受更大的应力,并形成新的细小裂缝。孔隙是影响裂缝扩展和试件承载能力的关键因素。图 12 和图 13 为不同材料的孔隙分布和孔隙结构规律。尽管纤维掺量和长度的增加可能因 PE 纤维的疏水性与水泥基体黏结性能不佳而导致孔隙增加,在受力时易形成新的裂缝,但纤维的掺入也延缓了裂缝的集中扩展,从而促进了多裂缝扩展行为的发生。结合图 13 与图 14c 可见,3D 打印 HS-ECC 相较于浇筑 HS-ECC,由于纤维的水平分布更加均匀,裂缝扩展速度减缓,材料承受应力的能力提升,从而形成了更多新的裂缝。此外,结合图 12、图 13 与图 14c 可见,3D 打印 HS-ECC 条带内的孔隙率和孔隙大小均低于浇筑 HS-ECC,这进一步提升了试件的承载能力,同时并未影响 HS-ECC 的拉伸延性。

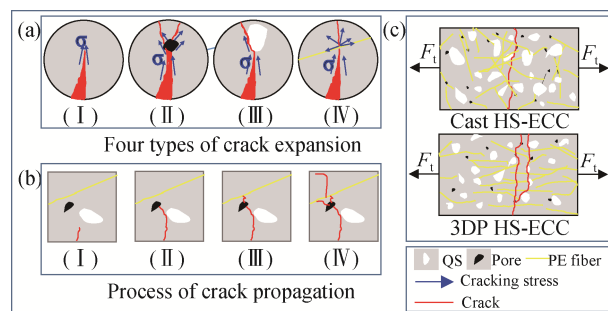


图 14 裂缝扩展的机理分析

Fig. 14 Mechanistic analysis of crack extension

3 结论

通过试验研究了纤维掺量和纤维长度对 3D 打印 HS-ECC 的硬化前性能、硬化后力学性能和微观结构的影响,得出以下结论:

1) 在纤维掺量为 1.0%~2.0%、长度为 6~12 mm 的范围内,随着纤维掺量和纤维长度的增加,其动、静态屈服应力增加。此外,3D 打印 HS-ECC 的早期力学强度也随之增加。通过实际打印测试,发现材料的可打印性与流变性能具有一定的相关性,表明纤维的加入能够有效改善打印过程中的结构稳定性。

2) 硬化后力学性能测试结果得出,含有 2.0% 12 mm PE 纤维的 3D 打印 HS-ECC 具备超过 4% 的拉伸应变能力、裂缝平均宽度为 $89.72\text{ }\mu\text{m}$ 和超过 80 MPa 的抗压强度。

3) PE 纤维从基体中分离后的破坏程度随着纤维掺量和长度的增加而增加。6 mm PE 纤维相较于 12 mm 更易于拔出,从而材料的延性降低。此外,基于喷嘴挤出的 3D 打印工艺能够实现纤维的有效定向排列,从而显著提高了 3D 打印 HS-ECC 的延性。

4) 与纤维掺量为 1%、纤维长度为 6 mm 的试验组相比,当纤维掺量增加至 2.0%、纤维长度增至 12 mm 时,3D 打印 HS-ECC 的总孔隙率分别提高了 21.75% 和 11.75%,从而导致试件的力学性能下降。尽管 3D 打印 HS-ECC 的条带内部孔隙率较传统浇筑试件有所降低,但由于层间和条带间孔隙的增加,其整体强度仍呈现下降趋势。

参考文献:

- [1] LI V C, BOS F P, YU K Q, et al. On the emergence of 3D printable engineered, strain hardening cementitious composites (ECC/SHCC)[J]. Cem Concr Res, 2020, 132: 106038.
- [2] LLORET E, SHAHAB A R, LINUS M, et al. Complex concrete structures Merging existing casting techniques with digital

- fabrication[J]. *Comput Aided Des*, 2015, 60: 40–49.
- [3] VC LI, Engineered Cementitious Composites (ECC)[M]. Springer, 2019.
- [4] HUANG B T, ZHU J X, WENG K F, et al. Ultra-high-strength engineered/strain-hardening cementitious composites (ECC/SHCC): Material design and effect of fiber hybridization[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 129: 104464.
- [5] 黎宝山. 3D 打印 ECC 力学行为研究及拉、弯破坏机理分析[D]. 南京: 东南大学, 2022.
- LI Baoshan. Study on mechanical behavior of 3D printing ECC and analysis of tensile and bending failure mechanism (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2022.
- [6] YU K Q, LI L Z, YU J T, et al. Feasibility of using ultra-high ductility cementitious composites for concrete structures without steel rebar[J]. *Eng Struct*, 2018, 170: 11–20.
- [7] KAMAL A, KUNIEDA M, UEDA N, et al. Evaluation of crack opening performance of a repair material with strain hardening behavior[J]. *Cem Concr Compos*, 2008, 30(10): 863–871.
- [8] CHEN Y X, YU J, LEUNG C K Y. Use of high strength Strain-Hardening Cementitious Composites for flexural repair of concrete structures with significant steel corrosion[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 167: 325–337.
- [9] HOU M J, ZHANG D, LI V C. Material processing, microstructure, and composite properties of low carbon Engineered Cementitious Composites (ECC)[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104790.
- [10] RANADE R, HEARD W F, WILLIAMS B A. Multi-scale mechanical performance of high strength-high ductility concrete[C]// *Dynamic Behavior of Materials*, Volume 1. Cham: Springer International Publishing, 2016: 93–101.
- [11] CUROSU I, LIEBSCHER M, MECHTCHERINE V, et al. Tensile behavior of high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC) made with high-performance polyethylene, aramid and PBO fibers[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 98: 71–81.
- [12] HUANG B T, WU J Q, YU J, et al. High-strength seawater sea-sand engineered cementitious composites (SS-ECC): Mechanical performance and probabilistic modeling[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 114: 103740.
- [13] SOLTAN D G, LI V C. A self-reinforced cementitious composite for building-scale 3D printing[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 90: 1–13.
- [14] YU J, LEUNG C K Y. Impact of 3D printing direction on mechanical performance of strain-hardening cementitious composite (SHCC)[C]// *First RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication – Digital Concrete 2018*. Cham: Springer International Publishing, 2019: 255–265.
- [15] OGURA H, NERELLA V N, MECHTCHERINE V. Developing and testing of strain-hardening cement-based composites (SHCC) in the context of 3D-printing[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1375.
- [16] YE J H, CUI C, YU J T, et al. Effect of polyethylene fiber content on workability and mechanical-anisotropic properties of 3D printed ultra-high ductile concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 281: 122586.
- [17] ZHU L L, YAO J, ZHAO Y, et al. Effects of composite cementation system on rheological and working performances of fresh 3D-printable engineered cementitious composites[J]. *J Build Eng*, 2023, 65: 105801.
- [18] ZHAO Y, DUAN Y H, ZHU L L, et al. Characterization of coarse aggregate morphology and its effect on rheological and mechanical properties of fresh concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 286: 122940.
- [19] PERROT A, LECOMPTE T, ESTELLÉ P, et al. Structural build-up of rigid fiber reinforced cement-based materials[J]. *Mater Struct*, 2013, 46(9): 1561–1568.
- [20] 中华人民共和国住房和城乡建设部, 国家市场监督管理总局. GB/T 50081—2019 混凝土物理力学性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- [21] YOKOTA H, ROKUGO K, SAKATA N. Recommendations for design and construction of high performance fiber reinforced cement composite with multiple fine cracks[M]. Japan Society of Civil Engineers., 2008.
- [22] 赵宇, 武喜凯, 朱伶俐, 等. 玄武岩纤维对 3D 打印水泥基材料可打印性的影响[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(11): 5537–5547.
- ZHAO Yu, WU Xikai, ZHU Lingli, et al. *Acta Mater Compos Sin*, 2022, 39(11): 5537–5547.
- [23] PANDA B, LIM J H, TAN M J. Mechanical properties and deformation behaviour of early age concrete in the context of digital construction[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 165: 563–571.
- [24] VAN DEN HEEVER M, DU PLESSIS A, KRUGER J, et al. Evaluating the effects of porosity on the mechanical properties of extrusion-based 3D printed concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 153: 106695.
- [25] VAN DER PUTTEN J, DEPREZ M, CNUDE V, et al. Microstructural characterization of 3D printed cementitious materials[J]. *Materials*, 2019, 12(18): 2993.
- [26] CAO M L, XU L, ZHANG C. Rheological and mechanical properties of hybrid fiber reinforced cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 171: 736–742.
- [27] LAO J C, HUANG B T, XU L Y, et al. Seawater sea-sand Engineered Geopolymer Composites (EGC) with high strength and high ductility[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 138: 104998.
- [28] MAALEJ M, LI V C, HASHIDA T. Effect of fiber rupture on tensile properties of short fiber composites[J]. *J Eng Mech*, 1995, 121(8): 903–913.
- [29] 赵宇, 沈光海, 朱伶俐, 等. 基于分形维数的 3D 打印钢渣水泥基材料单轴压缩试验的细观破坏规律[J]. *复合材料学报*, 2024, 43: 1–10.
- ZHAO Yu, SHEN Guanghai, ZHU Lingli, et al. *Acta Mater Compos Sin*, 2024, 43: 1–10.
- [30] YU K Q, ZHU H, HOU M J, et al. Self-healing of PE-fiber reinforced lightweight high-strength engineered cementitious composite[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 123: 104209.
- [31] QIAN X Q, ZHOU X M, MU B, et al. Fiber alignment and property direction dependency of FRC extrudate[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(10): 1575–1581.
- [32] BEDE A, SCURTU A, ARDELEAN I. NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 89: 56–62.
- [33] GUO T T, WU T, GAO L M, et al. Compressive strength and electrochemical impedance response of red mud-coal metakaolin geopolymer exposed to sulfuric acid[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 303: 124523.
- [34] LIU X F, CAI H C, MA G W, et al. Spray-based 3D concrete printing parameter design model: Actionable insight for high printing quality[J]. *Cem Concr Compos*, 2024, 147: 105446.

Effect of Polyethylene Fiber on Properties of 3D Printing High-Strength Engineered Cementitious Composites

ZHAO Yu¹, SHEN Guanghai¹, ZHU Lingli², DING Yahong¹, GUAN Xuemao², GU Lixin¹

(1. School of Civil Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction Research and development of alternative technologies to conventional reinforcement and exploration of printable building materials with excellent properties ECC prepared from polymer fibers has high ductility, excellent toughness, and superior strain-hardening energy dissipation properties. The effects of polyethylene (PE) fiber dosage (1.0%, 1.5%, and 2.0%, in volume) and length (6, 9 mm, and 12 mm) on the pre-strain-hardening early properties, post-strain-hardening mechanical properties, and microstructure of 3D-printed HS-ECC were investigated. This study provides new ideas for the design and performance optimization of 3D-printed HS-ECC, which further promotes the application of 3D-printed technology in construction.

Methods In this study, we experimentally investigated the effect patterns of polyethylene (PE) fiber doping (1.0%, 1.5%, 2.0%) and length (6, 9, 12 mm) on the pre-hardening early properties, post-hardening mechanical properties, and microstructure of 3D-printed HS-ECC. The rheological properties and early mechanical properties were correlated by actual printing tests. The influence mechanism of mechanical virtual was explored by utilizing microscopic testing means SEM, NMR methods combined with experimental results.

Results and discussion The static and dynamic yield stresses of HS-ECC increased with increasing fiber doping and length, and the effect of fiber doping was more pronounced. With the increase in vertical strain, the stress of the specimens increased approximately linearly before yielding, and the increase in stress slowed down after yielding. Specifically, increasing fiber doping and fiber length increased the early strength of 3D-printed HS-ECC, and the bridging effect of fibers increased with increasing doping and length. The pattern of printable properties was consistent with the rheological properties and early mechanical strength by actual printing tests.

The post-hardening mechanical properties of the 3D-printed HS-ECC with 2.0% 12 mm PE fibers yielded a tensile strain capacity of more than 4%, an average crack width of 89.72 μm , and a compressive strength of more than 80 MPa. The degree of destruction of the PE fibers after detachment from the substrate increased with fiber doping and length. The 6 mm PE fibers were easier to pull out than 12 mm, and thus the ductility of the material increased with the increase in fiber doping and length. To pull out and thus the ductility of the material decreases. In addition, nozzle extrusion-based 3D-printed HS-ECC allows for effective directional fiber orientation, resulting in increased ductility of the 3D-printed HS-ECC.

The pore size distributions peaked in the range of 0.001 μm to 0.010 μm . Cast samples contained and the proportion of small pores in the casting samples is less than 90%, while the 3D-printed samples are 60% to 70%, which indicates that the 3D printed samples contain a higher number of large pores. The primary and secondary peaks of samples V1, V2, L1, and L2 are lower compared to those of samples V3 and L3, and the trend suggests that the increase of fibers raises the number of pores, which results in the decrease of compressive strength. Although the variation of the primary peaks of the 3D printed samples is consistent with the pouring trend, the pattern of the secondary peaks is complex, which may be related to the time between the printed layers and the pressure on the upper layer of the material, resulting in an irregular distribution of pores. The total porosity increases by about 21.75% and 11.75% with increasing fiber doping and fiber length, while the mechanical properties of 3D-printed HS-ECC specimens decrease at the same time. The comparative results show that the porosity of cast HS-ECC is 1.24 to 1.67 times higher than that of 3D-printed HS-ECC, but the harmful porosity of 3D-printed HS-ECC accounts for about 30%, which may lead to the decrease in the mechanical properties of large-scale components.

Conclusions With the increase of fiber doping and fiber length, its dynamic and static yield stress increases. In addition, the early mechanical strength of 3D-printed HS-ECC increases. Through the actual printing test, the pattern of its printable properties is consistent with the rheological properties and early mechanical strength. The post-hardening mechanical property test results yielded that the 3D-printed HS-ECC containing 2.0% 12 mm PE fibers possessed a tensile strain capacity of more than 4%, an average crack width of 89.72 μm , and a compressive strength of more than 80 MPa. The degree of damage of PE fibers after separation from the matrix increased with fiber doping and length. 6 mm PE fibers were easier to pull out compared to 12 mm, resulting in a decrease in the ductility of the material. In addition, nozzle extrusion-based 3D-printed HS-ECC allows for effective directional fiber orientation, resulting in an increase in the ductility of 3D-printed HS-ECC. The increase in fiber doping and length increased the total porosity by 21.75% and 11.75%, respectively, which led to a decrease in the mechanical properties of 3D-printed HS-ECC specimens. 3D-printed HS-ECC showed a decrease in the intra-strip porosity compared to casting, and an increase in the interlayer and inter-strip porosity resulted in a decrease in strength.

Keywords 3D-printed concrete; high strength engineered cementitious composites; polyethylene fiber; rheological properties; mechanical properties