

# PCE-Nc 对 3DPC 可打印时间的影响

龚春燕, 蒋亚清, 王 玉, 潘亭宏

(河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 211100)

**[摘要]** 为了改善 3D 打印水泥基材料(3D-printed cement-based materials, 3DPC)可打印状态, 本文通过研究流变性能的相关参数, 建立了静态屈服应力时变速率模型, 得到了 3D 打印(3D-printed, 3DP)的最大可操作时间点(maximal operating time, MOT). 再结合水泥水化动力学过程, 通过非接触式电阻率仪测试得到水泥水化诱导期的开始时间, 拟合得到诱导期与 MOT 之间的关系, 试验结果表明, MOT 出现在诱导期开始前的某一时刻. 且随着纳米粘土(Nc)掺量的增加, 掺聚羧酸减水剂的水泥基材料诱导期开始时间提前, 进而 3DP 可操作时间减短. 本研究为延长 3DPC 可打印时间提供了理论基础.

**[关键词]** 水泥基材料, 结构化速率, 流变性能, 电阻率, 静态屈服应力, 聚羧酸减水剂

**[中图分类号]** TU528 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2022)01-0017-05

## Effect of PCE-Nc on Printable Time of 3DPC

Gong Chunyan, Jiang Yaqing, Wang Yu, Pan Tinghong

(School of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China)

**Abstract:** In order to improve the printability state of 3D printed cement-base materials(3DPC) by studying the relevant parameters of rheological properties, a time-varying rate model of static yield stress is established, and the maximum operable time point(maximum operating time, MOT) of three-dimensional printing(3DP) is obtained. Combined with the dynamic process of cement hydration, the start time of cement hydration induction period is obtained through non-contact resistivity test, and the relationship between induction period and Mott is fitted. The test results show that Mott appears at a certain time before the beginning of induction period. With the increase of the content of nano clay(Nc), the induction period of cement-based materials mixed with polycarboxylate superplasticizer is advanced, and the 3DP operable time is shortened. The study provides a theoretical basis for prolonging the printable time of 3DPC.

**Key words:** cement-base material, structuring rate, rheological properties, resistivity, static yield stress, polycarboxylate superplasticizer

近年来, 3D 打印以其成本低, 能耗小, 数字化程度高成为建筑领域前沿技术. 其关键技术是通过改变材料的配比来改善新拌水泥基材料的可打印时间<sup>[1-2]</sup>. 水泥基材料具有化学活性, 是一种多相, 多尺度分散悬浮体系<sup>[3]</sup>. 可用剪切速率与应力来表征其流变性能<sup>[4]</sup>. 其结构在拌合过程中处于一个动态变化的过程. 水泥与水混合时, 由于粒子的迁移以及互相吸引, 再加上颗粒的布朗运动使得颗粒之间的平均接触数目变多, 粒子之间结合形成一个团簇, 并且水泥颗粒接触到水时, 会发生颗粒的溶解并形成水合物且在颗粒表面沉淀下来, 这使得粒子的表面积及结合力增加<sup>[5-7]</sup>.

根据目前的研究发现, 结构化速率对 3D 打印的可堆积性能以及最大的可操作时间具有重要的意义<sup>[8]</sup>. 静态屈服应力可以用来监测水泥基材料结构随时间的累积变化<sup>[9]</sup>, 通过建立静态屈服应力随时间变化的关系, 直观地描述水泥水化过程中基体结构的变化<sup>[10]</sup>.

根据水化动力学原理, 在水泥水化过程中存在溶解期、诱导期、加速期、减速期等阶段. 但是, 关于水泥结构化速率与水泥水化动力学之间的关系尚不明确. 本文对水泥水化过程中的诱导期与水泥基材料 3D

收稿日期: 2021-06-07.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51738003).

通讯作者: 蒋亚清, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 高性能水泥基材料理论及基础、混凝土外加剂等. E-mail: yqjiang@hhu.edu.cn

打印时间之间的关系展开研究,结合静态屈服应力时变速率模型,得到外掺料对诱导期以及最大 3D 打印时间的影响.

1 试验

1.1 原材料

自来水、石英砂(在水泥中的最大粒径为 4.32 mm)、普通硅酸盐水泥(OPC,南京海螺牌 P·Ⅱ 42.5)、纳米粘土(Nc,平均长度为 135 nm,直径约为 58 nm),OPC 和 Nc 的化学成分如表 1 所示:

表 1 水泥和纳米粘土的化学组成 (wt. %)  
Table 1 Chemical composition of OPC and Nc (wt. %)

材料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	NaO	TiO <sub>2</sub>	Loss
OPC	23.05	6.45	2.98	60.69	1.48	0.21	2.49	0.15	—	1.02
Nc	58.4	26.73	0.51	9.62	0.20	3.05	—	0.21	0.15	1.13

两种类型的化学外加剂:一种是由 Sobute New Materials Co. Ltd.提供的普通市售聚羧酸盐高效减水剂(PCE-1),另一种是由南京精昌公司提供的具有保坍作用的聚羧酸盐减水剂(PCE-2). PCE-1 聚合物和 PCE-2 聚合物的物理性能(表 2)及红外光谱图(图 1)如下所示:

表 2 PCE-1 聚合物和 PCE-2 聚合物的物理性能  
Table 2 Physical properties of PCE-1 and PCE-2

物理性能	PCE-1	PCE-2
重均分子量(Mw)	38 993 g/mol	46 960 g/mol
数均分子量(Mnu)	19 930 g/mol	23 863 g/mol

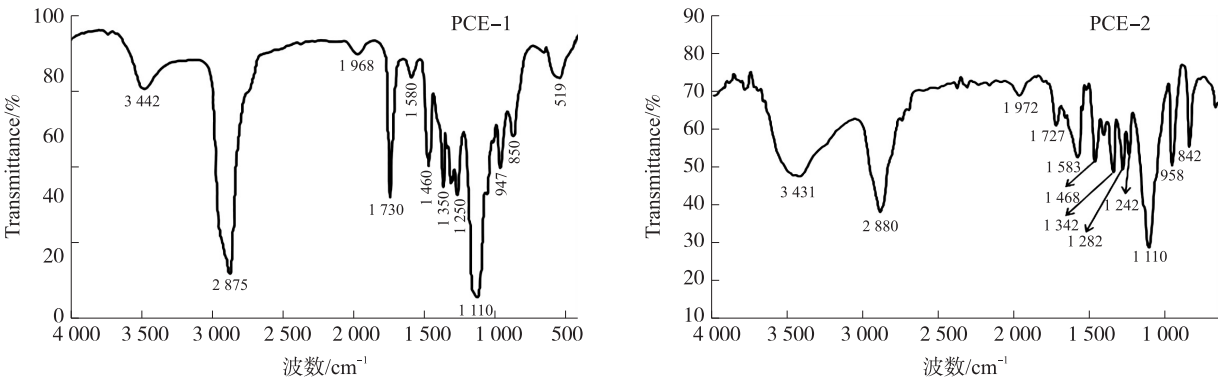


图 1 PCE-1(左)与 PCE-2(右)的红外光谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of PCE-1(left) and PCE-2(right)

1.2 样品制备

两种类型的化学外加剂(PCE-1 和 PCE-2)的用量为胶凝材料的 3‰,纳米黏土的用量为水泥材料的 0‰、8‰、10‰. 水灰比固定为 0.32,骨胶比为 1:1.5.

1.3 分析和测试

静态屈服应力测试:

为测定不同静置时间下的静态屈服应力,将原材料混合并分为 10 组,搅拌 60 s 后分别静置 0 s、150 s、300 s、450 s、600 s、750 s、900 s、1 050 s、2 000 s 与 3 000 s,测试静置后试样的静态屈服应力.

电阻率测试:

采用非接触式电阻率测试,将拌合好的水泥浆体灌入模具至预设高度. 在支架位置轻轻的上下振荡,排尽浆体中空气,并保持样品表面平整. 为了防止水蒸气的蒸发,盖上模具盖,并且罩上外罩,启动应用程序,测试时间为 24 h,并设定取样点周期为 60 s,在完成测试程序后,手动输入矫正高度,得到时间-电阻率的曲线.

2 结果与讨论

2.1 静态屈服应力时变率模型

静态屈服应力是表征流变性能重要参数之一,通常用它来预测水泥基材料浆体的堆积性能<sup>[11]</sup>. 本试

验通过测试水泥浆体在不同静止时间的静态屈服应力,以观察水泥浆体结构的建立过程. 随着时间的增加,静态屈服应力的变化可分为两个过程:(1)物理絮凝过程,(2)化学沉积过程. 此外,静态屈服应力可以由式 1 计算而来:

$$\tau(t)=\tau_0+\tau_1(t)+\tau_2(t)=\tau_0+c(1+(\lambda_{flocs\_residual}-1)e^{-t/\theta})+A_{thix}t$$

(1)

式中, $\tau_0$  是初始静态屈服应力, $c$  是拟合参数,结构参数  $\lambda$  是该情况下水泥浆体的絮凝程度, $\lambda$  在 0 (完全分解状态) 到 1 (完全连接状态) 之间变化, $\theta$  为弛豫时间, $R_{thix}$  是短期结构构建速率, $A_{thix}$  是长期结构建立速率. 拟合计算得到各组试样的参数值如表 3 所示,并且根据图 2 所示,将化学沉积过程静态屈服应力时变率与物理絮凝过程中静态屈服应力时变率相等的点  $t_{perc}$  定为 MOT (图 2).

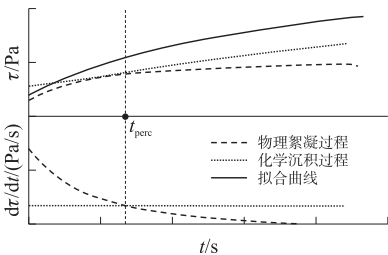


图 2 水泥基材料浆体 MOT 值的确认  
Fig. 2 Confirmation of MOT value of cement-based materials slurry

表 3 不同配比混合料的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of mixtures with different proportions

组别	$\tau_0/\text{Pa}$	$R_{thix}/(\text{Pa/s})$	$t_{perc}/\text{s}$	$A_{thix}/(\text{Pa/s})$
PCE-1+0%Nc	65.9	0.64	765.30	0.18
PCE-1+8%Nc	1 180.1	2.34	642.78	0.51
PCE-1+10%Nc	1 454.2	2.61	556.40	0.58
PCE-2+0%Nc	363.7	1.08	957.80	0.16
PCE-2+8%Nc	1 462.1	2.47	677.40	0.47
PCE-2+10%Nc	1 725.1	2.58	604.70	0.56

3DPC 的短期结构构建速率( $R_{thix}$ )由物理絮凝率决定. 由表 3 可知,掺入 PCE-2 聚合物的水泥浆体的初始静态屈服应力要明显高于掺入 PCE-1 聚合物的. 这是由于 PCE-2 聚合物比起 PCE-1 聚合物,具有更低的吸附容量以及更差的分散效果<sup>[12]</sup>. 当水泥浆体中掺入 PCE-2 聚合物时,它会插层到  $C_3A$  的水化产物中,形成铝酸钙-高效减水剂插层水化物,从而消耗掉大量的 PCE-2 聚合物分子. 掺入 PCE-2 聚合物的浆体的  $\tau_{perc}$  值高于掺入 PCE-1 聚合物的值,这与水化过程发生结构的变化有关,PCE-1 聚合物一旦加入到水泥浆体中,由于水化产物的沉积,覆盖了原本吸附在水泥粒子表面的聚合物分子,使得聚合物分子被很快地消耗掉,从而导致物理絮凝率高. 与 PCE-1 聚合物不同的是,PCE-2 聚合物分子逐渐释放到水泥悬浮体系中,随着水泥水化而水解掉,该过程会延长其物理絮凝速率. 另外,对比掺入同种减水剂聚合物但不同掺量纳米粘土的浆体,随着纳米粘土掺量的增加, $\tau_{perc}$  的值减小, $R_{thix}$  的值增大,纳米粘土通过将自由水吸附于粘土结构中,从而增加固相的体积分数,增加了水泥浆体的静态屈服应力,导致了高的结构累积率. 因此,水泥浆体中加入纳米粘土可以提高短期的结构形成速率,而长期结构的形成主要是化学沉积过程的影响<sup>[12]</sup>. PCE-1 聚合物与 PCE-2 聚合物相比,后者对于水泥水化具有更高的阻聚作用,对  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等水化产物的形成的延缓作用更明显,从而延缓了长期结构的形成. 如表 3 所示,纳米粘土的掺量为 10% 时,短期结构和长期结构形成的速率最快.

在所有的试验中, $t_{perc}$  的值都在 600 s~1 000 s 范围内,这个点是物理絮凝过程占主导与化学沉积过程占主导的转折点,可将这个点定义为 3D 打印最大的可操作时间点(MOT). 当静置的时间小于 MOT 时,水泥浆体有良好的和易性和塑性,方便 3D 打印的挤出. 当静置时间大于 MOT 时,不可逆的化学沉积占主导,此时浆体的塑性以及工作性能逐渐减低.

2.2 非接触式电阻率测试结果

水泥水化是一个物理化学变化的过程,非接触式电阻率仪通过测定电导率来表征水泥水化过程中形成的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  以及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等物质在水泥水化过程中所发生的反应. 根据电阻率随时间的变化可以将水化过程分为溶解期、诱导期、加速期以及减速期这 4 个阶段. 根据试验结果绘制了电阻率-时间曲线(图 3). 诱导期的开始点  $t_0$  及结束点  $t_e$  是由图 4(左)电阻率随时间变化的切线法结合图 4(右)电阻率变化率随时间变化的曲线波动规律共同确定. 将第一次出现电阻率变化率在一段时间内变化趋势最大的开始时间定为诱导期的开始点,随后电阻率变化率在 0 上下波动,将第一次出现波动反常趋势,且将电阻率

变化率为 0 的点定为诱导期结束点.

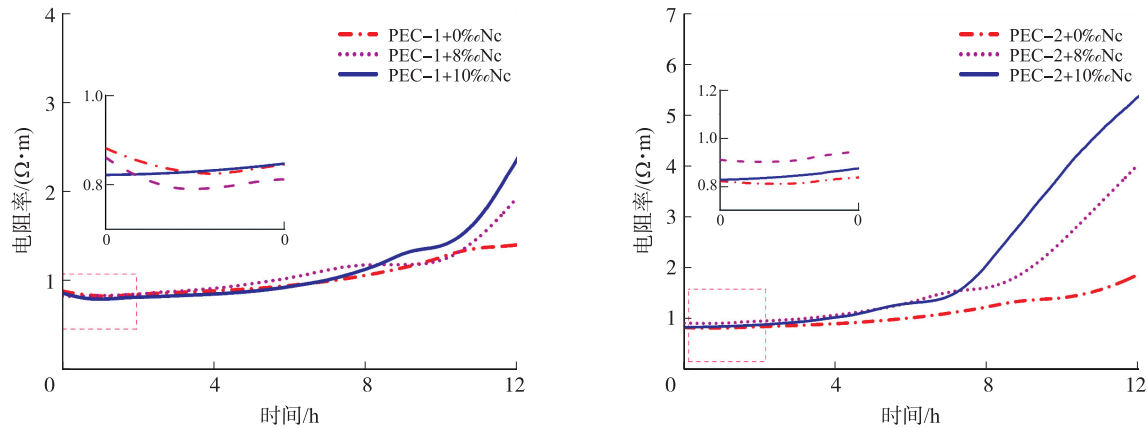


图 3 PCE-1-Nc 混合物(左)与 PCE-2-Nc 混合物(右)的电阻率-时间曲线  
Fig. 3 Electrical resistivity of PCE-1-Nc( left) and PCE-2-Nc( right) with time

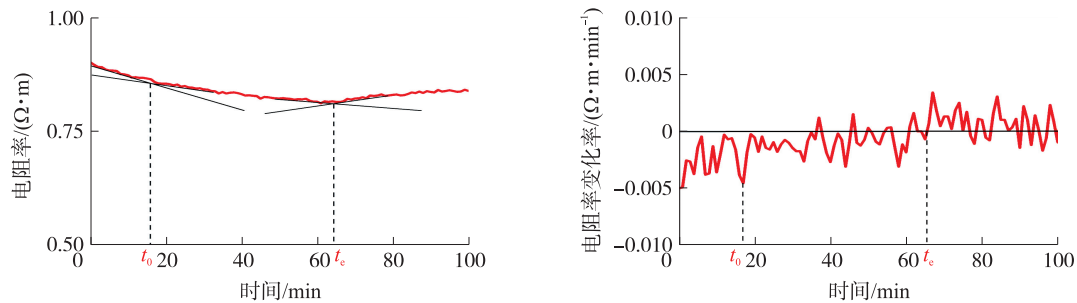


图 4 诱导期开始点  $t_0$  及结束点  $t_e$  的确定  
Fig. 4 Determine the beginning and end points of induction period( $t_0$  and  $t_e$ )

从图 3 可知掺入 10% 纳米粘土的混合物电阻率随时间变化最快,说明纳米粘土的掺入加快了水化的进程. 这是由于在水化开始前期,电阻率主要受水泥中  $C_3A$ 、 $C_3S$  等矿物发生水解反应的影响<sup>[13]</sup>,而纳米粘土中含有水解的矿物较少,因此纳米粘土等质量取代水泥在早期对电阻率的影响是负面的,但是随水化的进行,纳米粘土使混凝土微观结构更加密实,这使得掺入纳米粘土的量越大,电阻率越大. 根据图 4 的方法得到六组水化过程的诱导期时间如表 4 所示:

表 4 不同配比混合料的诱导期时间		
Table 4 Induction time of mixtures of different proportions		
组别	诱导期开始时间 $t_0$ /s	诱导期结束时间 $t_e$ /s
空白组	1 068.8	5 229.9
PCE-1+0%Nc	1 140.5	4 447.2
PCE-1+8%Nc	1 005.9	3 895.1
PCE-1+10%Nc	911.3	3 296.4
PCE-2+0%Nc	1 265.9	3 353.4
PCE-2+8%Nc	1 037.3	3 125.4
PCE-2+10%Nc	959.3	2 999.3

2.3 MOT 与诱导期之间的关系

根据电阻率-时间以及静态屈服应力-时间的试验,绘制不同配比混合料的电阻率-静态屈服应力曲线如图 5,曲线大致可分为两个阶段:(1)电阻率随静态屈服应力负增长,(2)电阻率随静态屈服应力正增长.

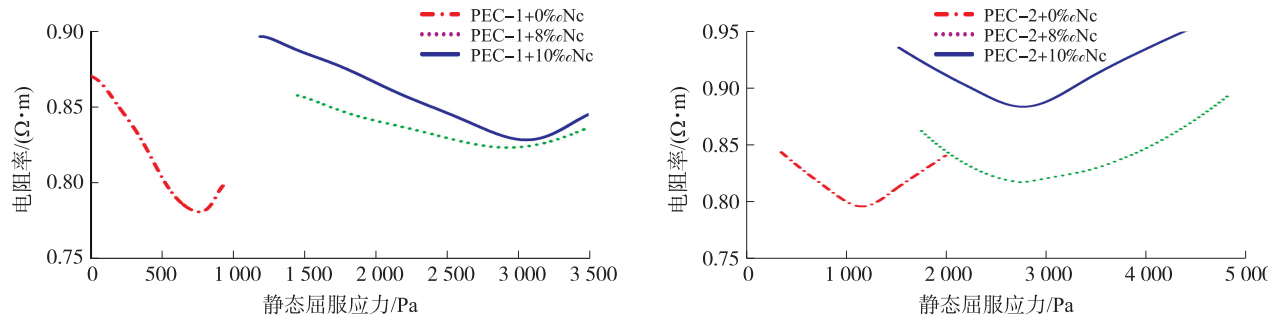


图 5 掺 PCE-1 聚合物的混合物(左)与掺 PCE-2 聚合物的混合物(右)的静态屈服应力-电阻率曲线  
Fig. 5 Electrical resistivity of( left) mixture with PCE-1 polymer ,and( right) mixture with PCE-2 polymer with static yield stress

由于在水化初期,在物理絮凝占主导的阶段,水泥与水接触后,水泥中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  快速溶于液体中,并且  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  等矿物发生水解反应,使得  $\text{Ca}^{2+}$  不断增加,溶液电导率增大,而电阻率减小,当电阻率降低到最小值时,溶液中的硫酸盐等物质达到饱和,形成化合物沉淀,此时固相体积分数增大,导致电阻率增大,此过程对应化学沉淀过程占主导的阶段. 图 5 中的转折点出现的时间为最大的可操作时间 (MOT). 该点电阻率对应的时间是发生在诱导期开始前. 根据表 4 得出,诱导期持续时间越长,对应的 MOT 的值越大,对比掺入 PCE-1 与 PCE-2 的混合料,掺入 PCE-2 混合料的 MOT 值更大. 对于纳米粘土来说,随着纳米粘土的含量增多,诱导期时间缩短,3DPC 的  $R_{\text{thix}}$  及  $A_{\text{thix}}$  的值减小,且 MOT 的值越小,说明在掺加聚羧酸减水剂的水泥基材料浆体中掺入纳米粘土加快了水泥水化的进程且对 3D 打印有不利影响. 调节诱导期开始时间,延长短期及长期结构构建过程,是延长 3DPC 可打印时间的关键.

### 3 结论

(1) 水泥具有化学活性,其结构化速率随着水泥水化不断变化,本文基于静态屈服应力测试,提出了静态屈服应力时变率模型,该模型可以计算得到了 3DP 最大的可操作时间 (MOT),最大可操作时间在  $600\text{ s} \sim 1\,000\text{ s}$  之间.

(2) 外掺料对 MOT 有较大影响. 随着纳米粘土含量的增加,MOT 的值减小. 掺入 10% 的 Nc 时,3DP 的可操作时间最短.

(3) 结合水泥水化过程,MOT 出现在诱导期开始前的某一点,随着诱导期开始时间延迟,延长了水泥基材料的短期以及长期结构构建速率,MOT 的值增大. 掺入 3% PCE-2 且不掺 Nc 时,MOT 的值最大,延长了打印时间.

### [参考文献]

- [1] 刘鑫,张立业,邵志伟. 浇筑工艺对泡沫混凝土冻融循环后性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2021,43(1):87-93.
- [2] 王广华,冯迪,唐文. 3D 打印软体机器人及其传感器[J]. 南京师范大学学报(工程技术版),2020,20(3):57-64.
- [3] 俞星辰,肖亚平,韩维. 铁催化过氧化氢氧化端炔合成羧酸类化合物[J]. 南京师大学报(自然科学版),2020,162(2):35-39.
- [4] 黄鹤,蒋亚清,潘亭宏. 大流动度水泥净浆流变模型研究[J]. 南京师大学报(自然科学版),2021,44(3):20-23.
- [5] 谢礼兰,邓敏. 率值对含磷硅酸盐水泥熟料矿物组成和微观结构的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2021,43(4):473-479.
- [6] PAN T H,JIANG Y Q,HE H,et al. Effect of structural build-up on interlayer bond strength of 3d printed cement mortars[J]. Materials,2021,14(2):236-243.
- [7] JING X Y,ZHANG Y,LIU H Q,et al. Effect of aluminum sulfate on the hydration of tricalcium aluminate[J]. IOP conference series:earth and environmental science,2021,719(2):022079-022086.
- [8] FLATT R J,BOWEN P. Yodel;a yield stress model for suspensions[J]. Journal of the American Ceramic Society,2010,89(4):1244-1256.
- [9] SPINELLI G,LAMBERTI P,TUCCI V,et al. Rheological and electrical behaviour of nanocarbon/poly(lactic) acid for 3D printing applications[J]. Composites part B,2019,167:467-476.
- [10] KHAVAT A F,OMRAN S,NAJI P,et al. Field-oriented test methods to evaluate structural build-up at rest of flowable mortar and concrete[J]. Materials and structures,2012,45(10):1547-1564.
- [11] PANDA B,TAN M J. Rheological behavior of high volume fly ash mixtures containing micro silica for digital construction application[J]. Material letters,2019,237:348-351.
- [12] QIAN Y,G. GEERT D S. Enhancing thixotropy of fresh cement pastes with nanoclay in presence of polycarboxylate ether superplasticizer(PCE)[J]. Cement and concrete research,2018,111:15-22.
- [13] 李顺,余其俊,韦江雄. 聚羧酸减水剂的分子结构对水泥水化过程的影响[J]. 硅酸盐学报,2012,40(4):613-619.

[责任编辑:顾晓天]