

На правах рукописи



ШВЕДОВА МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO₂,
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Артамонова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты: **Пухаренко Юрий Владимирович**, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РААСН, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра технологии строительных материалов и метрологии;

Чернышева Наталья Васильевна, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», кафедра строительного материаловедения, изделий и конструкций, профессор

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Липецкий государственный технический университет»**

Защита диссертации состоится 23 сентября 2022 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.286.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», по адресу: г. Воронеж, Московский просп., 14, ауд. 216.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» и на сайте <https://cchgeu.ru>.

Автореферат разослан «13» июля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Макеев Алексей
Иванович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Появление новых и развитие существующих строительных технологий, например, таких как строительная 3D-печать, требует усовершенствования композиционных материалов на основе цемента с целью придания им комплекса определенных физико-химических и механических свойств. Для этого необходимо разработать принципы и методы управления процессами структурообразования цементных композитов как на ранних, так и на длительных сроках их твердения.

Одним из основных способов улучшения показателей качества цементных композитов является направленное регулирование процессов их структурообразования на каждом масштабном уровне за счет использования многокомпонентных полифункциональных добавок, сочетающих в своем составе неорганический, органический и армирующий компоненты, обладающие различными механизмами действия.

Данная работа является логическим развитием исследований в области нанотехнологий неорганических систем твердения, выполняемых на базе Воронежского государственного технического университета (ВГТУ) под руководством академика РААСН Чернышова Е.М., в которых была показана эффективность применения в качестве модификаторов цементных систем твердения комплексных наноразмерных добавок с наночастицами SiO_2 в сочетании с суперпластификатором. Вопросы создания многокомпонентных полифункциональных добавок на основе SiO_2 , включающих армирующий компонент и используемых для модифицирования цементных композитов являются следующим этапом этих исследований. Расширение области применения современных цементных композитов, например, использование в технологии строительной 3D-печати, требует особого внимания к процессам их структурообразования, реологическим и физико-механическим свойствам, а также физико-климатической стойкости.

На основании этого в данной работе *в качестве объектов исследования* приняты цементные композиты для строительной 3D-печати, а *в качестве предмета исследований* – закономерности процессов структурообразования цементных композитов для строительной 3D-печати, модифицированных многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

Степень разработанности темы. На сегодняшний день в работах отечественных и зарубежных исследователей по проблеме применения различных микро- и нанодобавок для цементных композитов (Ю.М. Баженов, М.А. Гончарова, А.Н. Гришина, Б.В. Гусев, С.С. Каприелов, Е.В. Королев, Ю.В. Пухаренко, В.В. Строкова, Е.М. Чернышов, А.В. Шейнфельд, В.Р. Фаликман, Л.А. Урханова, P.J.M. Vartos, K.L. Kovler, F. Sanchez и др.) показывается научная и практическая значимость нанотехнологических приемов формирования структур, анализируется возможность улучшения технических характеристик материалов. Особенности структурообразования и набора прочности цементных систем, модифицированных суперпластификатором и микродобавками во времени рассматриваются в работах В.И. Бабушкина, В.М. Латыпова, Н.И. Макридина, А.Н. Плугина, А.Ф. Полака. Однако исследования, направленные на установление закономерностей влияния наноразмерных частиц на формирование структуры и прочностные свойства цементного камня при его длительном твердении, практически отсутствуют и требуют детального изучения.

Разработкой строительных смесей для 3D-печати, а также проблемами аддитивных технологий в строительстве занимаются ученые в России (Е.В. Королев, В.С. Лесовик, Р.Х. Мухаметрахимов, В.А. Полуэктова, В.В. Строкова, Г.С. Славчева, Н.В.

Чернышова и др.) и за рубежом (Austin S.A., Chen M., Lootens D., Pan J., Perrot A., Roussel N., Sanjayan J., Le T., Zhou Z. и др.). В частности, в исследованиях французских ученых N. Roussel, A. Perrot, D. Lootens рассматриваются методы сдвигающей реометрии для идентификации реологического поведения строительных смесей в условиях действия сжимающих напряжений, характерных для стадий экструзии и послойной укладки при 3D-печати.

В связи с вышесказанным и учитывая полученные коллегами результаты, возникает необходимость развития исследований, которые могли бы с достаточной полнотой установить суть влияния многокомпонентных полифункциональных добавок с наночастицами SiO_2 , а также определить механизмы действия каждого из компонентов такой добавки при их совместном применении для эффективного управления структурообразованием цементных строительных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати.

Целью диссертационной работы является разработка научно обоснованного технологического решения, направленного на получение цементных композиционных материалов для строительной 3D-печати, обладающих заданным комплексом свойств путем модификации их структуры многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

Научная гипотеза. Исходной ведущей научной гипотезой диссертационного исследования является предположение о том, что использование многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно», содержащей компоненты различной природы и дисперсности, позволит получить цементные композиционные материалы для строительной 3D-печати с заданными реологическими и физико-механическими свойствами за счет целенаправленного управления их структурообразованием на различных масштабных уровнях (микро-, ультрамикро- и наноуровни).

Исходя из поставленной цели и на основании выдвинутой ведущей научной гипотезы определены **основные задачи диссертационного исследования:**

- 1) систематизировать и обосновать требования к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для цементных композиционных материалов, используемых в технологии строительной 3D-печати;
- 2) исследовать влияние комплексных кремнеземсодержащих добавок различного состава и дисперсности на пластичность и формоустойчивость, а также на процессы схватывания, структурообразования и набора прочности цементных систем;
- 3) изучить влияние наноразмерных добавок на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при его длительном твердении;
- 4) исследовать влияние многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 на структурообразование, физико-механические свойства и физико-климатическую стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати;
- 5) сформулировать рекомендации к процессу получения многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати, а также к процессу их модифицирования; предложить рациональные составы модифицированных композиционных материалов; выполнить оценку технико-экономических особенностей использования многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 в технологии цементных композитов.

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

- проектом 7.10781.2018/11.12 по государственному заданию «Выполнение проектов для получения первичных научных результатов, обеспечивающих расширение

участия подведомственных образовательных организаций в реализации Национальной технологической инициативы» («Разработка концепции и технологической платформы создания строительных композитов для 3D-печати»);

- конкурсом «Старт-19-1 (4 очередь)» «3D-печать многофункциональных малых архитектурных форм» (договор №3467ГС1/57495 (вн. номер 0057495) от 03.03.2020 г.);

- проектом по государственному заданию 3.1.1.2. «Строительная механика и материаловедение 3D-печатных композитов» (по Плану фундаментальных исследований РААСН и Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации на 2021 – 2022 гг.).

Научная новизна работы.

Установлено, что введение в цементную смесь комплексных кремнеземсодержащих добавок (метакаолин, натриево жидкое стекло, комплексная наноразмерная добавка на основе частиц SiO_2) различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором (при рационально подобранных дозировках каждого из компонентов) приводит к изменению плотности и вязкости дисперсионной среды, повышению плотности упаковки частиц дисперсной фазы вязкопластичных цементных смесей. Экспериментально доказано, что данные изменения обеспечивают достижение необходимых для осуществления процесса 3D-печати технологических характеристик пластичности и формоустойчивости: оценки предела пластичности $K_i(I) = 1,3 - 1,4$ кПа, структурной прочности $\sigma_0 = 1,5 - 3,5$ кПа как показателя воспринимать нагрузку без деформирования слоя; пластической прочности $\sigma_{пл} = 34 - 46$ кПа как показателя воспринимать нагрузку без трещинообразования слоя при величине относительных пластических деформаций в момент начала трещинообразования $\Delta_{пл} = 0,06 - 0,13$ мм/мм. Данные показатели определяют возможность бездефектной экструзии слоя и безопалубочной укладки до 35 – 45 слоев смеси без деформирования и трещинообразования слоев, исходя из величины давления от одного слоя 1 кПа.

Доказано, что по критериям обеспечения необходимых для 3D-печати технологических свойств наиболее эффективной является многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO_2 («наночастицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно»). Композиционные цементные смеси для строительной 3D-печати, полученные с применением данной добавки, характеризуются необходимыми показателями пластичности ($K_i(I) = 1,5 - 3,5$ кПа) и формоустойчивости ($\sigma_0 = 3 - 5$ кПа, $\sigma_{пл} = 27 - 42$ кПа, $\Delta_{пл} = 0,03 - 0,14$ мм/мм), а также ускоренным временем начала схватывания (105 – 120 минут). Это обусловлено формированием в структуре цементных смесей как высококонцентрированных дисперсных систем прочных коагуляционных контактов между частицами дисперсной фазы в присутствии наночастиц SiO_2 .

Впервые установлено, что в структуре цементного камня, модифицированного комплексной наноразмерной добавкой состава «наночастицы SiO_2 – суперпластификатор», при продолжительном твердении (до 10 лет) происходит формирование устойчивых низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция преимущественно пластинчатой и волокнистой морфологии, которые имеют размер кристаллитов не более 100 нм и формируют более однородную структуру цементного камня. Это обуславливает высокие физико-механические свойства 3D-печатных цементных композитов в проектном возрасте (~ 85 МПа), при длительном твердении (~ 155 МПа), а также рациональные показатели физико-климатической стойкости (водопоглощение 7 – 11 %, марка по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном

диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м и при полном обезвоживании менее 1,35 мм/м). Данные свойства композита обеспечат надежность тонкослойных печатных изделий, полученных по технологии строительной 3D-печати, в процессе их эксплуатации.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Систематизированы и научно обоснованы требования к многокомпонентным полифункциональным добавкам для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати.

2. Расширены представления о влиянии комплексных кремнеземсодержащих добавок (метакаолина, жидкого стекла, комплексной наноразмерной добавки) в сочетании с суперпластификатором на основе поликарбоксилатных эфиров на реологические свойства цементных смесей, а также на процессы гидратации и набора прочности цементного камня.

3. Выявлено положительное влияние комплексной наноразмерной добавки с наночастицами SiO₂ на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при продолжительном твердении.

4. Установлены закономерности влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наночастицы SiO₂ – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на процессы схватывания, пластичность, формоустойчивость цементных композиционных смесей, а также процессы гидратации, фазообразования, набора прочности, физико-климатическую стойкость цементных композитов для строительной 3D-печати.

5. Предложены рецептуры рациональных составов цементных композитов для строительной 3D-печати с использованием кварцевого песка и известняковой муки, обладающих необходимыми реологическими характеристиками, физико-механическими показателями, а также физико-климатической стойкостью.

Методология и методы исследования. Основными методологическими и методическими положениями постановки исследований являются системно-структурный подход, а также интегрирование нанотехнологических принципов «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при модифицировании структуры строительных композитов. Исследование реологических свойств (пластичности и формоустойчивости) производили с помощью сдавливающих тестов; процессы схватывания изучали пенетрометрическим методом. Изучение процессов гидратации и структурообразования цементных систем и цементных композитов проводили с применением современных аналитических методов – рентгенодифрактометрического метода и метода сканирующей электронной микроскопии. Осуществление исследований по определению физико-механических показателей и физико-климатической стойкости модифицированных цементных композитов производили согласно нормативным методикам.

Положения, выносимые на защиту.

1. Обоснование состава многокомпонентной полифункциональной добавки, предназначенной для модифицирования структуры цементных композитов, используемых в технологии строительной 3D-печати, с целью улучшения их реологических и физико-механических свойств.

2. Результаты экспериментальных исследований влияния комплексных добавок, содержащих в своем составе частицы SiO₂ различной дисперсности и суперпластификатор, на процесс схватывания, показатели пластичности и формоустойчивости цементных смесей, а также на процессы структурообразования и набора прочности цементных систем твердения.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния комплексной наноразмерной добавки на структурообразование и прочностные характеристики цементного камня при продолжительном твердении.

4. Результаты экспериментальных исследований влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на структурообразование и физико-механические свойства высокотехнологичных цементных композитов для строительной 3D-печати.

Степень достоверности полученных результатов. Испытания реологических и физико-механических свойств, а также физико-климатической стойкости цементных композитов проводились по отработанным методикам на современном аттестованном оборудовании. Полученные результаты подвергались математической и статистической обработке с заданной вероятностью.

Достоверность результатов, полученных в ходе изучения структурообразования цементных систем и цементных композитов, обеспечена используемыми современными физико-химическими методами (рентгенодифрактометрический, метод сканирующей электронной микроскопии) и корреляцией данных, полученных указанными методами, между собой, а также с данными других исследователей.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационного исследования были представлены на Всероссийских и международных конференциях, основными из которых являются следующие: Международные конференции: “Functional Materials” ICFM’2013, Ukraine, Partenit 2013; Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ», Москва 2015, 2020, 2021; International Conference on Catalysis and Green Chemistry, Japan, Tokyo 2019; «Современные строительные материалы и технологии», Калининград, 2019, 2021; «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» - «SOL-GEL 2020», Узбекистан, Самарканд, 2021. Всероссийские конференции: «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах», ФАГРАН, Воронеж, 2015, 2018; «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», 2018, 2021; Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 2018; «Молодые ученые – развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК)», Иваново, 2019, 2020, 2021; «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций», Саранск, 2019; «Современная наука: теория, методология, практика», Тамбов, 2021; «Строительное материаловедение: настоящее и будущее», Москва, 2021.

Внедрение результатов работы. Проведенные исследования позволили разработать цементные композиционные смеси, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 , которые использованы малым инвестиционным предприятием ООО «3D-СТРОЙДИЗАЙН» для печати опытной партии малых архитектурных форм.

Результаты работы использованы при разработке рекомендаций к технологическому регламенту синтеза многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для модифицирования цементных композиционных материалов, используемых в технологии строительной 3D-печати; рекомендаций к технологическому регламенту модифицирования современных цементных композитов для строительной 3D-печати многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 .

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета: для бакалавров направления 18.03.01 «Химическая технология» при подготовке курсов лекций и лабораторных работ по дисциплине «Основы нанотехнологий»; для магистрантов направления 08.04.01 «Строительство» по образовательной программе «Перспективные технологии материалов для индустриального строительства» при подготовке курсов лекций и практических работ по дисциплинам «3D-технологии в индустриальном строительстве», «Функциональные добавки для сухих строительных смесей и технологии их применения».

Публикации. Основные результаты и положения диссертационного исследования представлены в 26 публикациях, из которых 5 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК РФ, 3 - в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах данных и системах цитирования Web of Science и SCOPUS, 1 патент.

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

Структура и содержание исследования. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 190 страницах, содержит 28 рисунков и 23 таблицы. Список литературы включает 193 наименования.

Область исследования диссертационной работы соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК: 2.1.5. Строительные материалы и изделия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, показана степень её разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ научно-технической литературы, посвященной проблеме создания цементных смесей для строительной 3D-печати. Рассмотрены основные компоненты таких смесей, предложены механизмы действия наполнителей, заполнителей и химических добавок, наиболее часто используемых в технологии строительной 3D-печати. Проведена классификация современных химических добавок, представлены основные принципы и методы управления структурообразованием гидратационно-синтезных полиминеральных цементных систем твердения. Предложены систематизация и теоретическое обоснование требований к составу многокомпонентных полифункциональных добавок для цементных композитов, используемых в технологии строительной 3D-печати, а также охарактеризованы их индивидуальные компоненты. Научно обосновано, что в качестве основных составляющих таких добавок целесообразно использовать неорганический (частицы SiO_2 полидисперсного состава), органический (суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров) и армирующий (полипропиленовое волокно) компоненты.

Во второй главе охарактеризованы сырьевые материалы, даны методики получения многокомпонентной полифункциональной добавки и образцов цементных систем твердения для проведения экспериментальных испытаний, охарактеризованы приме-

няемые в ходе работы методики определения реологических характеристик цементных систем твердения, физико-химические методы исследования структурообразования цементного камня, а также методики определения физико-механических характеристик и физико-климатической стойкости цементных композитов.

Исследование реологических характеристик цементных смесей производили с помощью сдавливающих тестов, по результатам которых определяли основные критерии, позволяющие оценить пластичность и формоустойчивость: оценку предела пластичности $K_i(I)$, которая характеризует пластичность системы, структурную прочность σ_0 в момент начала деформирования и отвечает за способность системы сопротивляться деформированию при нагружении, пластическую прочность $\sigma_{пл}$ и величину относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования, которые характеризуют способность системы деформироваться без разрушения.

На основании принятых объекта и предмета исследований сформировано факторное пространство экспериментальных исследований, которое состоит из двух этапов. На первом этапе изучали влияние комплексных кремнеземсодержащих добавок различной дисперсности (метакаолин (МКЛ), натриевое жидкое стекло (ЖС), комплексная наноразмерная добавка на основе частиц SiO_2 (КНД)) в сочетании с суперпластификатором на структурообразование и физико-механические свойства модельных цементных систем.

На втором этапе изучали реальные системы, которые представляют собой цементные композиты для строительной 3D-печати, модифицированные многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 . При создании цементных композитов в качестве мелкого заполнителя использовали кварцевый песок (П), а в качестве наполнителя – известняковую муку (ИМ). Для исследования влияния разработанной многокомпонентной полифункциональной добавки на реологические и физико-механические характеристики цементных композитов, их структурообразование, а также физико-климатическую стойкость были получены системы, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика исследуемых цементных композиционных систем

Состав системы	Обозначение системы	В/Ц
Цемент (Ц), вода (В), суперпластификатор (СП), комплексная наноразмерная добавка (КНД)	Ц – В – СП – КНД	0,24
Цемент (Ц), вода (В), суперпластификатор (СП), комплексная наноразмерная добавка (КНД), кварцевый песок (П)	Ц – В – СП – КНД – П	0,26
Цемент (Ц), вода (В), суперпластификатор (СП), комплексная наноразмерная добавка (КНД), кварцевый песок (П), полипропиленовое волокно (ВЛ)	Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ	0,26
Цемент (Ц), вода (В), суперпластификатор (СП), комплексная наноразмерная добавка (КНД), известняковая мука (ИМ)	Ц – В – СП – КНД – ИМ	0,37
Цемент (Ц), вода (В), суперпластификатор (СП), комплексная наноразмерная добавка (КНД), известняковая мука (ИМ), полипропиленовое волокно (ВЛ)	Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ	0,37

Третья глава посвящена исследованию влияния кремнеземсодержащих добавок (МКЛ, ЖС, КНД) различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором на пластичность, формоустойчивость, а также процессы схватывания, структурообразования и набора прочности модифицированного цементного камня. При исследовании пластичности и формоустойчивости модифицированных цементных систем (таблица 2) установлено, что критерий пластичности $K_i(I)$ для эталонной системы Ц – В – СП составляет 1,06 кПа.

Таблица 2 – Реологические характеристики модельных цементных систем

Система	Время начала схватывания, τ , мин	$K_i(I)$, кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц – В – СП (В/Ц = 0,25)	270	1,06	1,10	45,01	0,02
Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25)	210	1,28	3,50	34,20	0,06
Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23)	210	1,33	1,44	46,80	0,13
Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24)	210	1,42	1,64	41,20	0,13

Для модифицированных цементных систем значения $K_i(I)$ лежат в диапазоне 1,28 – 1,42 кПа. Показано, что по сравнению с эталонной системой Ц – В – СП цементные системы, модифицированные комплексными добавками, более длительное время подвергаются деформации без разрушения – для них наблюдается увеличение периода пластического деформирования до начала образования микротрещин. Таким образом, кремнеземсодержащие добавки в сочетании с суперпластификтором повышают способность цементных систем пластически деформироваться при нагружении. При этом значения структурной прочности σ_0 и относительной деформативности $\Delta_{пл}$ лежат в диапазонах 1,44 – 3,50 кПа и 0,06 – 0,13 мм/мм соответственно. Система с метакаолином характеризуется максимальным значением структурной прочности $\sigma_0 = 3,50$ кПа и минимальной среди модифицированных цементных систем величиной $\Delta_{пл} = 0,06$ мм/мм.

На основании результатов проведенных исследований установлено, что все используемые добавки ускоряют время начала схватывания цементных систем, и оно составляет 210 минут (таблица 2).

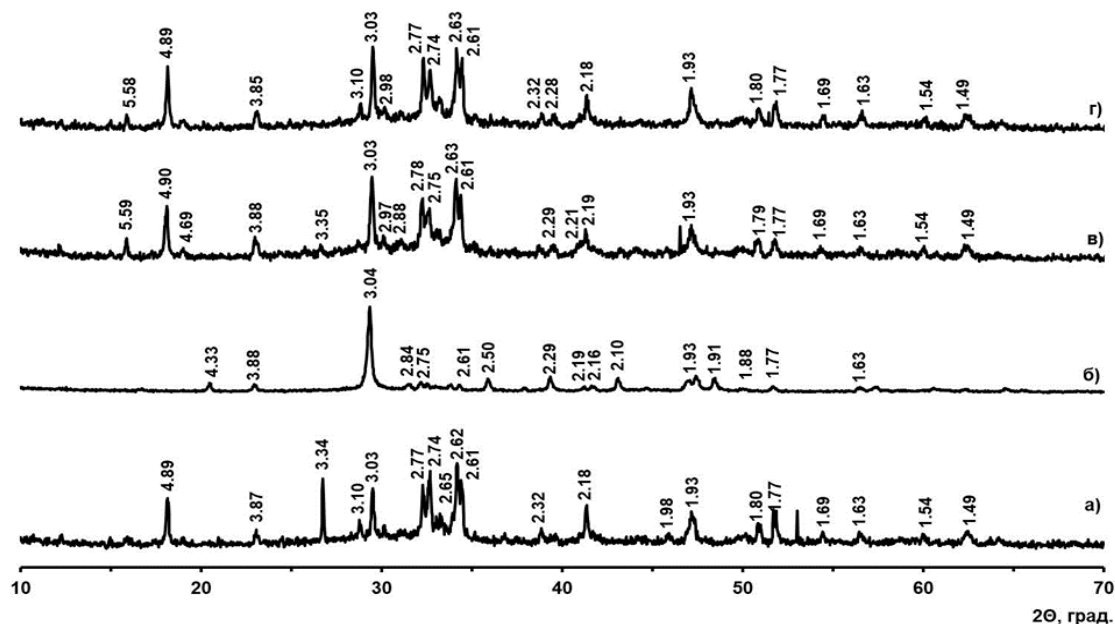


Рисунок 1 – Дифрактограммы модифицированных цементных систем (продолжительность твердения 28 суток): а) Ц – В – СП (В/Ц = 0,25); б) Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24); в) Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25); г) Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23)

$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06$); $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05, 2.93, 2.31, 1.67, 1.62$); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.99, 2.77, 2.67, 2.25, 1.61$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.77, 2.86, 2.46, 2.31, 1.65$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 4.93, 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.49$); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 2.75, 2.61, 2.18, 1.76, 1.48$)

Согласно результатам рентгенодифрактометрических исследований (рисунок 1) во всех модифицированных цементных системах наблюдается ускорение процессов гидратации, и через 28 суток твердения они характеризуются достаточно высокими значениями степени гидратации (C_z), наибольшее из которых (93 %) характерно для цементной системы с добавкой КНД.

Фазовый состав всех модифицированных цементных систем (рисунок 1) представлен характерными фазами низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава и морфологии ($x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), а также непрореагировавшими зернами цементного клинкера в виде фазы алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). В системе Ц – В – СП – МКЛ дополнительно фиксируется фаза гидроалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что, вероятно, обусловлено взаимодействием минералов цементного клинкера с метакаолином.

Результаты рентгенодифрактометрических исследований коррелируют с данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), согласно которым в эталонной системе Ц – В – СП формируется неоднородная аморфно-кристаллическая структура с большим количеством пор и пустот. Во всех модифицированных цементных системах происходит формирование плотной аморфно-кристаллической структуры с небольшим размером зерна. Стоит отметить, что в структуре систем, модифицированных добавками КНД и жидкого стекла, фиксируется аморфная составляющая.

Испытания исследуемых систем на прочность при сжатии (таблица 3) показали, что в наномодифицированной цементной системе уже в 1 сутки твердения предел прочности при сжатии составляет 65 МПа, что характерно для 28 суток твердения эталонной системы Ц – В – СП. В системах с добавками метакаолина и жидкого стекла близкие значения $R_{сж.}$ (65 и 62 МПа, соответственно) достигаются к 3 суткам твердения.

Таблица 3 – Результаты физико-механических испытаний модельных цементных систем на прочность при сжатии

№ п/п	Система	Время, сутки				
		1	3	7	14	28
		$R_{сж.}$, МПа				
1	Ц – В – СП (В/Ц = 0,25)	42	56	58	61	68
2	Ц – В – СП – МКЛ (В/Ц = 0,25)	52	65	78	73	82
3	Ц – В – СП – ЖС (В/Ц = 0,23)	50	62	67	74	78
4	Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,24)	65	75	70	84	93

К 28 суткам твердения значения $R_{сж.}$ для модифицированных цементных систем твердения лежат в диапазоне 78 – 93 МПа, что в 1,1 – 1,4 раза больше, чем в эталонной системе Ц – В – СП. При этом наибольшее значение (93 МПа) характерно для системы с КНД.

Таким образом, установлено, что КНД существенно влияет на процессы структурообразования цементного камня. Это обусловлено тем, что наноразмерные частицы SiO_2 обладают высокими значениями поверхностной энергии и способны выполнять как каталитическую роль в процессах кристаллизации новообразований, так и принимать непосредственное участие в гетерогенных процессах фазообразования, понижая основность гидратных соединений цементного камня. В то же время суперпластификатор, входящий в состав КНД, приводит к повышению пластичности и небольшому снижению пластической прочности цементной системы.

Стоит отметить, что наличие активных наноразмерных частиц в составе цементных композитов при продолжительном твердении может обуславливать как самоорганизацию их структуры и соответствующее увеличение прочностных характеристик, так и её деградацию, приводящую к разрушению материала. В связи с этим были проведены исследования влияния КНД на структурообразование цементного камня при продолжительности его твердения до 10 лет.

Результаты рентгенодифрактометрических исследований цементных систем, модифицированных КНД, при продолжительном твердении позволили установить, что для системы Ц – В – СП – КНД как в начальный период, так и по прошествии 10 лет характерны высокие значения степени гидратации (рисунок 2, таблица 4).

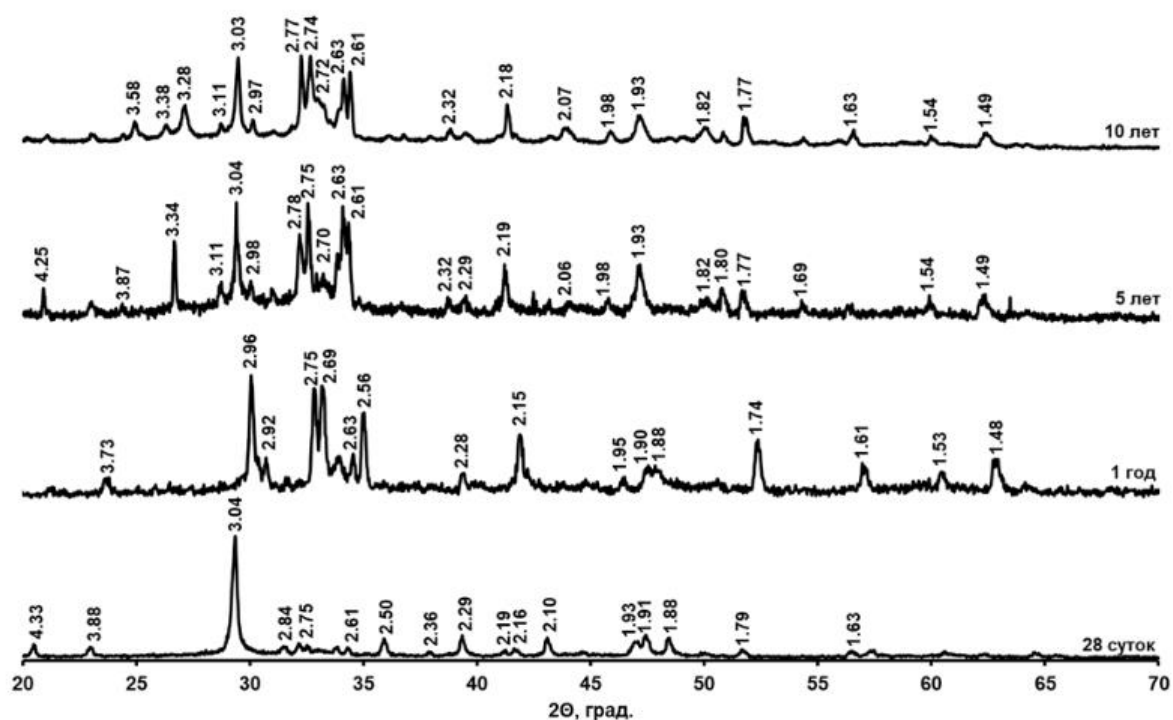


Рисунок 2 – Дифрактограммы цементной системы Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,27$)
 $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06$); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89$);
 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.33, 3.04, 2.92, 1.88, 1.77$); $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.90, 2.69, 2.23, 1.93, 1.66$);
 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.27, 3.65, 3.07, 2.65, 1.84$); $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05, 2.74, 2.31, 2.21, 1.92$);
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.49$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.90, 3.02, 2.79, 1.62, 1.54$)

Таблица 4 – Кинетика гидратации и прочность цементных систем при продолжительном твердении

Продолжительность твердения	28 суток	1 год	5 лет	10 лет
Система Ц – В ($V/C = 0,33$)				
Степень гидратации (C_r , %)	75	80	81	90
Предел прочности при сжатии ($R_{сж}$, МПа)	53	68	82	90
Система Ц – В – СП – КНД ($V/C = 0,27$)				
Степень гидратации (C_r , %)	93	94	95	98
Предел прочности при сжатии ($R_{сж}$, МПа)	93	111	132	157

Согласно данным рентгенодифрактометрических исследований (рисунок 2) в цементной системе с КНД происходит формирование низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция преимущественно пластинчатой и волокнистой морфологии, что приводит к увеличению прочности цементного камня (таблица 4). Причем уже к 28 суткам твердения в данной системе достигается значение C_2 равное 93 %. Аналогичное значение в эталонной системе цемент – вода (Ц – В, В/Ц = 0,33) фиксируется только после 10 лет твердения.

Полученные результаты согласуются с данными СЭМ (рисунок 3). В наномодифицированной цементной системе происходит образование высокоосновных гидросиликатов кальция преимущественно волокнистой и игольчатой морфологии, а также низкоосновных гидросиликатов кальция. В результате этого формируется плотная аморфно-кристаллическая структура с мелким размером зерен кристаллитов, которые образуют между собой большое количество контактов срастания и прорастания, что позволяет системе Ц – В – СП – КНД достичь высоких показателей предела прочности при сжатии как на ранних, так и на продолжительных сроках твердения ($R_{сж.} = 93$ МПа через 28 суток твердения, $R_{сж.} = 157$ МПа через 10 лет твердения).

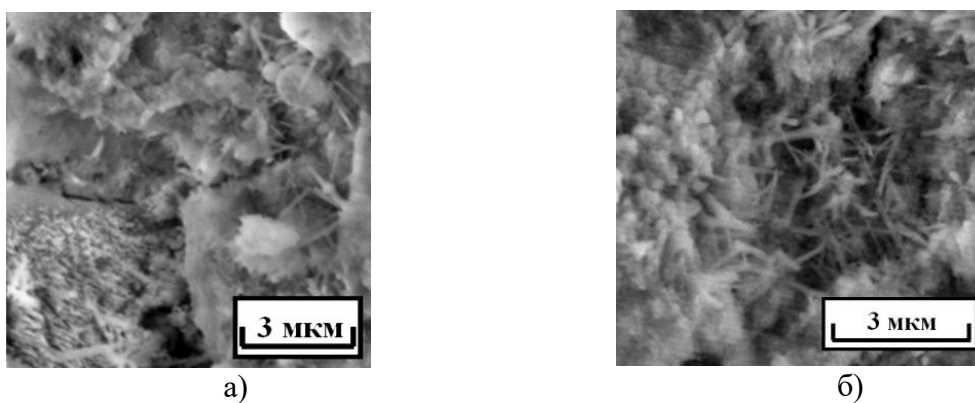


Рисунок 3 – Микрофотографии исследуемых цементных систем при продолжительности твердения 10 лет (данные СЭМ).

Обозначено: а – Ц – В (В/Ц = 0,33); б – Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0,27)

Таким образом, совместное влияние наночастиц SiO_2 и суперпластификатора, входящих в состав КНД, позволяет цементной системе достичь необходимых характеристик, отвечающих критериям пластичности и формоустойчивости; критериям ускорения процессов схватывания, гидратации и твердения; критериям повышения прочности как на ранних, так и на продолжительных сроках твердения. Поэтому дальнейшие исследования связаны с созданием реальных цементных композитов, модифицированных многокомпонентной полифункциональной добавкой с наночастицами SiO_2 и установлением ее влияния на свойства цементных композитов.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на процесс схватывания, реологические характеристики, процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных композиционных материалов с заполнителем и наполнителем, в качестве которых были выбраны кварцевый песок и известняковая мука соответственно.

Результаты исследования пластичности и формоустойчивости модифицированных цементных композиционных материалов представлены на рисунках 4, 5, а также в таблице 5. Согласно полученным результатам, значение предела пластичности $K_i(I)$

для системы с кварцевым песком повышается в 2,3 раза по сравнению с эталонной системой, а в системе с известняковой мукой уменьшается в 1,6 раза. В микроармированных цементных системах значения предела пластичности увеличиваются – в системе Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ – в 2,6 раза, а в системе Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ – в 1,1 раза. Кроме того, исследуемые системы обладают показателями формоустойчивости (σ_0 , $\sigma_{пл}$, $\Delta_{пл}$), необходимыми для осуществления процесса строительной 3D-печати без дефектов. Наибольшей структурной прочностью обладают системы Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ. В данных системах значения σ_0 повышаются в 2,1 и 4,6 раза соответственно, по сравнению с этими же системами без волокна. Стоит отметить, что значения максимальной структурной прочности и минимальных пластических деформаций достигаются в системе Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ и составляют 5,44 кПа и 0,03 мм/мм соответственно.

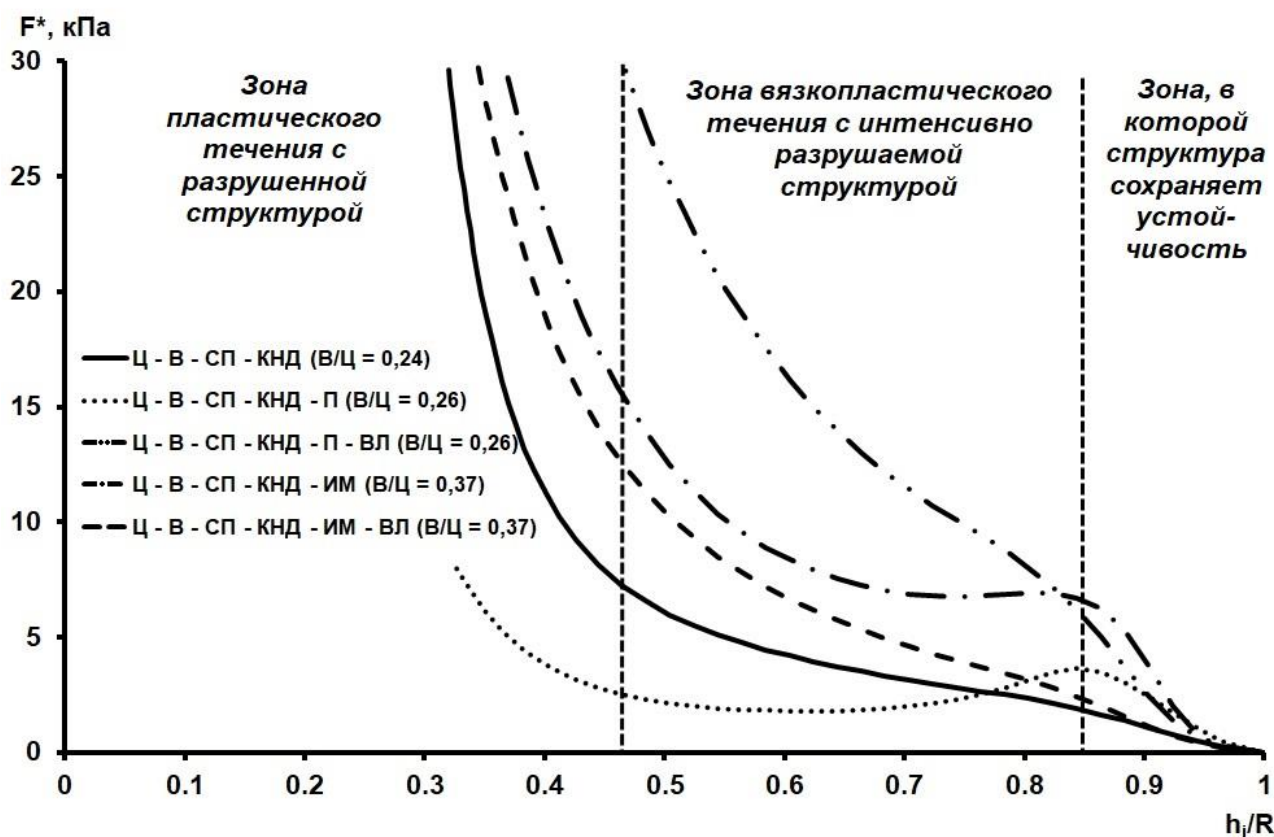
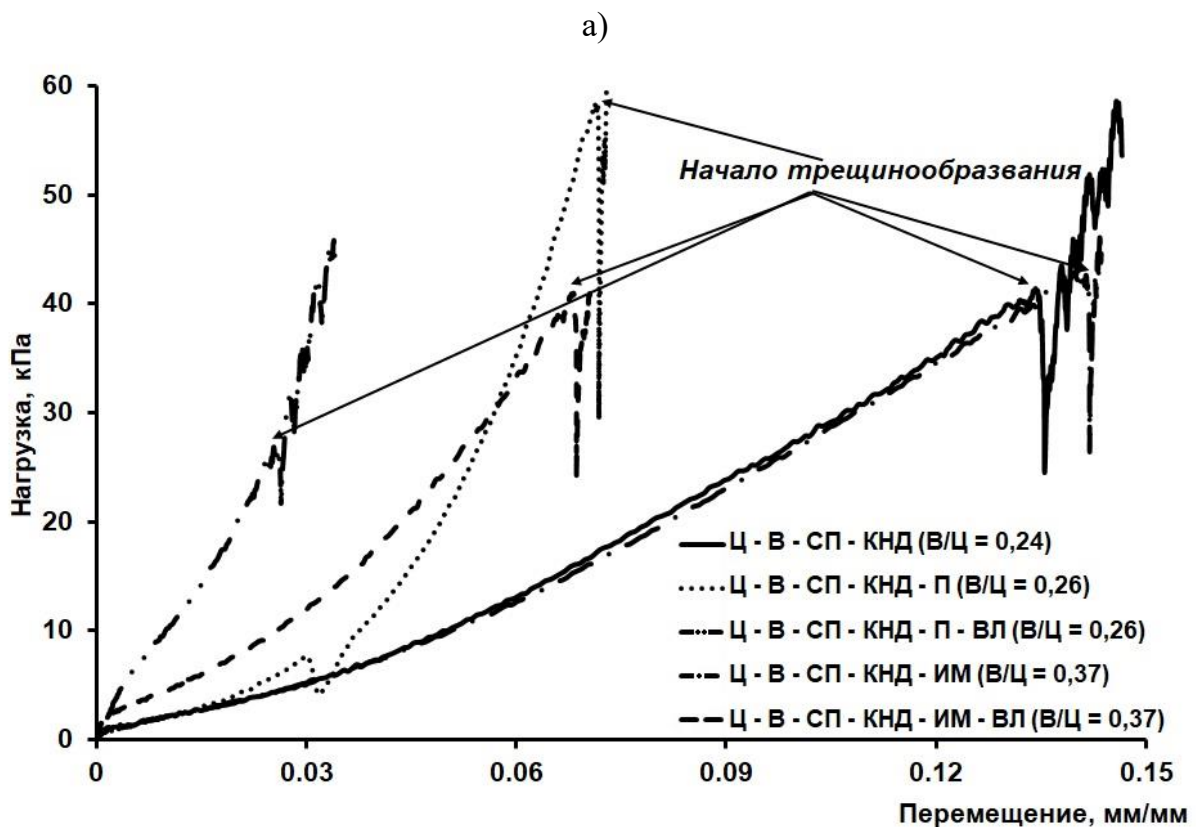
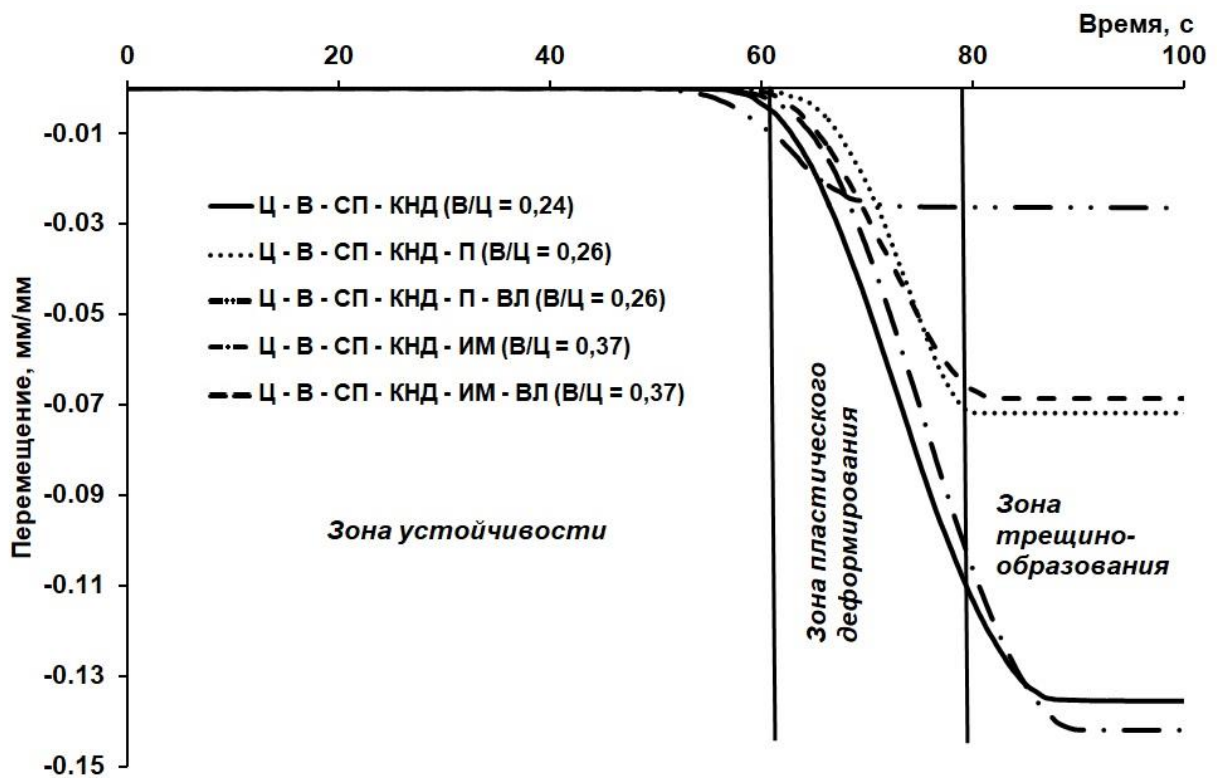


Рисунок 4 – Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R

Таблица 5 – Реологические характеристики модифицированных цементных композитов

Система	Время начала схватывания, τ , мин	$K_i(I)$, кПа	σ_0 , кПа	$\sigma_{пл}$, кПа	$\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц–В–СП–КНД (В/Ц = 0,24)	210	1,42	1,64	41,20	0,13
Ц–В–СП–КНД–П (В/Ц = 0,26)	210	3,28	1,17	57,80	0,07
Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ (В/Ц = 0,26)	120	3,66	5,44	26,75	0,03
Ц–В–СП–КНД–ИМ (В/Ц = 0,37)	150	0,90	1,43	42,48	0,14
Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ (В/Ц = 0,37)	105	1,54	3,04	40,75	0,07



а)
 б)
 Рисунок 5 – Кривые зависимости: а) «относительное перемещение Δ - время t »;
 б) «нагрузка σ – относительное перемещение Δ »

Таким образом, значение пластической прочности для системы Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ составляет ~ 27 кПа, а для системы Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ ~ 41 кПа при соответствующих значениях относительных пластических деформаций 0,03 и 0,07 мм/мм.

То есть, печать такими композиционными смесями позволяет обеспечить укладку 30 – 40 слоев из свежеприготовленных смесей с деформацией не более 1 мм/мм.

Изучение процесса схватывания позволило установить, что время начала схватывания исследуемых цементных композитов изменяется от 105 до 210 минут. Наиболее быстро процессы схватывания протекают в системах Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ. Значения пластической прочности 582 – 585 кПа, соответствующие началу схватывания, в данных системах достигаются через 105 и 120 минут соответственно. В системе Ц–В–СП–КНД–ИМ аналогичные значения $R_{пл}$ достигаются через 150 минут, а в системах Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–КНД–П – через 210 минут.

По данным рентгенодифрактометрического анализа (рисунок 6) после 28 суток твердения для исследованных систем характерны достаточно высокие значения степеней гидратации – от 88 до 93 %.

Для цементных систем с кварцевым песком доминирующей фазой является кварц (SiO_2), а для систем с известняковой мукой – карбонат кальция ($CaCO_3$). Основными гидратными фазами эталонной системы и систем с кварцевым песком являются низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция состава $(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$, $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$, $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Фазовый состав цементных систем с известняковой мукой представлен высоко- и низкоосновными гидросиликатами кальция ($3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ соответственно), а также небольшим количеством фазы гидрокарбоалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$.

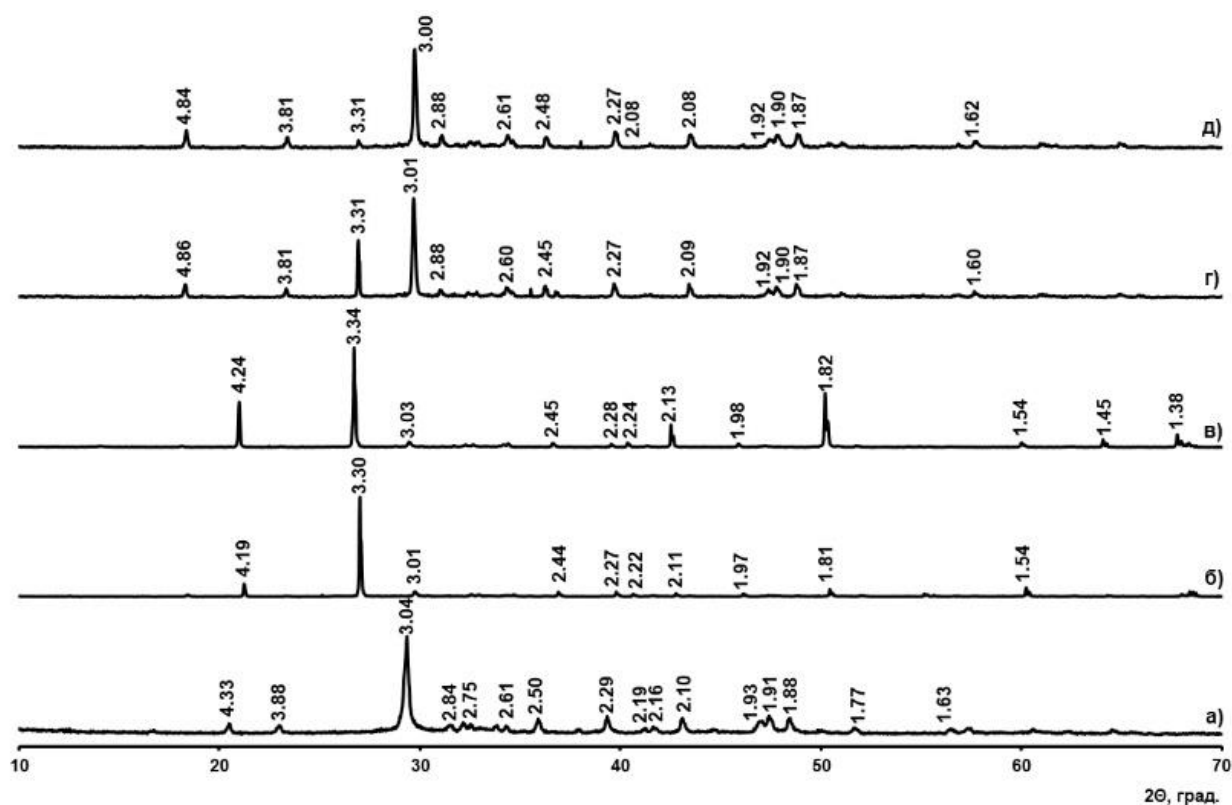


Рисунок 6 – Рентгенограммы модифицированных цементных композитов. Обозначено: а) Ц–В–СП–КНД ($V/C = 0,24$); б) Ц–В–СП–КНД–П ($V/C = 0,26$); в) Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ ($V/C = 0,26$); г) Ц–В–СП–КНД–ИМ ($V/C = 0,37$); д) Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ ($V/C = 0,37$)

SiO_2 ($d = 4.25, 3.35, 2.45, 1.82, 1.38$); $CaCO_3$ ($d = 3.34, 3.03, 2.28, 2.07, 1.59$); $(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ ($d = 3.05, 2.93, 2.31, 1.67, 1.62$); $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ ($d = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06$); $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ($d = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89$); $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ($d = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75$); $3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ($d = 3.26, 3.01, 2.88, 2.47, 2.08$); $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ ($d = 3.78, 2.85, 2.52, 2.34, 2.09$)

Полученные данные согласуются с результатами, полученными методом СЭМ (рисунок 7). Для эталонной системы Ц–В–СП–КНД характерно формирование преимущественно аморфно-кристаллической структуры из тоберморитоподобного геля. Во всех модифицированных цементных композитах происходит формирование достаточно плотной структуры с большим числом контактов срастания и прорастания между кристаллитами.

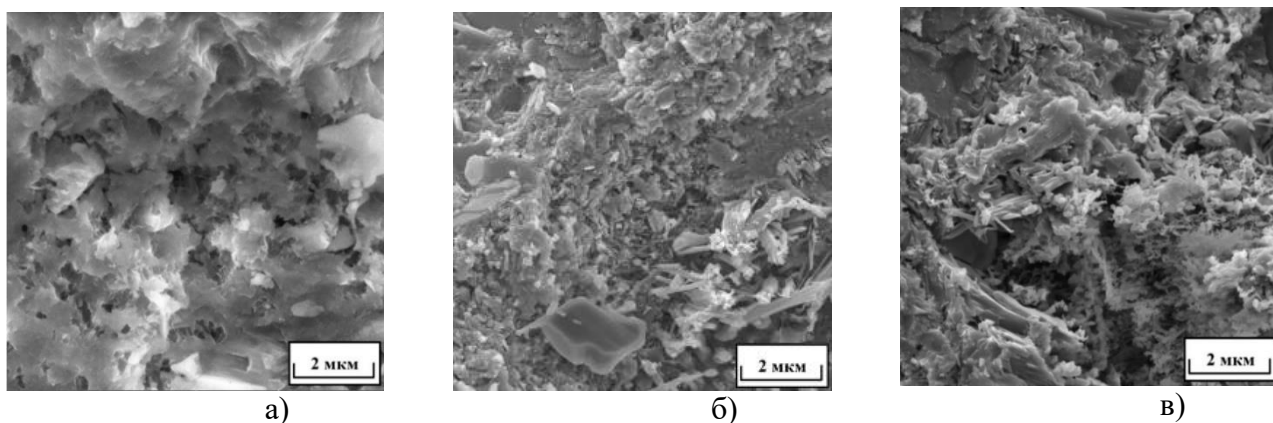


Рисунок 7 – Микрофотографии модифицированных цементных композитов (данные СЭМ). Обозначено: а) Ц–В–СП–КНД (В/Ц = 0,24); б) Ц–В–СП–КНД–П (В/Ц = 0,26); в) Ц–В–СП–КНД–ИМ (В/Ц = 0,37)

Физико-механические испытания полученных образцов на прочность при сжатии (рисунок 8) показали, что после 28 суток твердения все системы обладают достаточно высокими прочностными показателями – значения $R_{сж.}$ составляют 82 – 93 МПа.

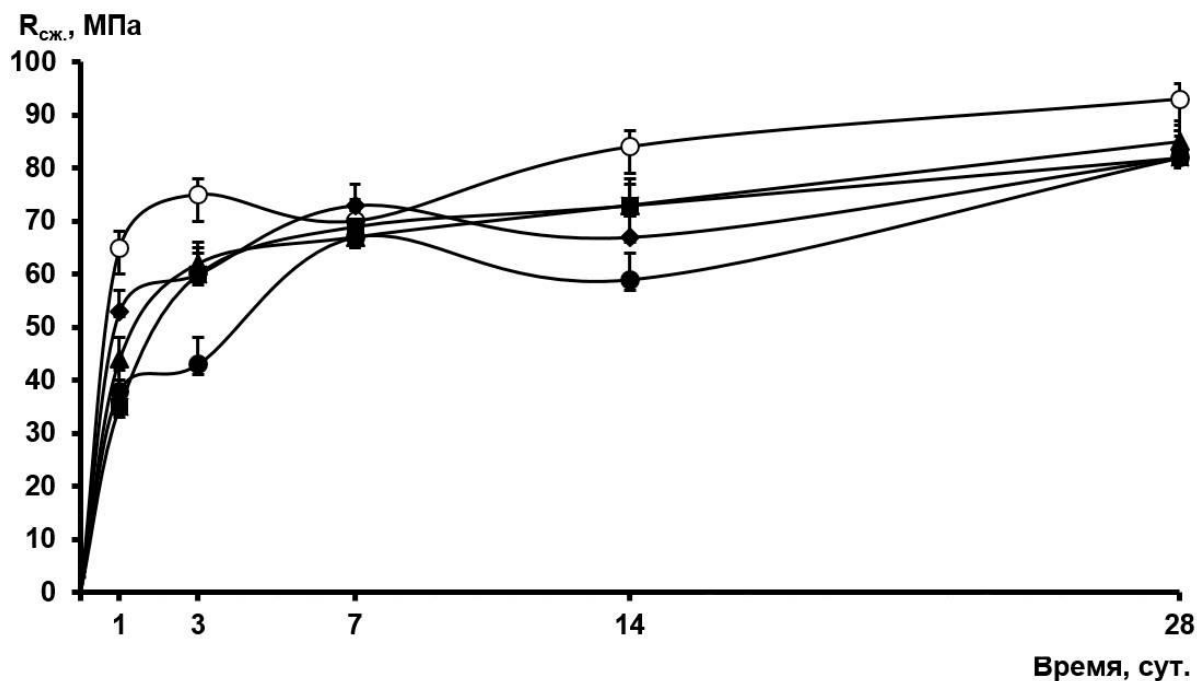


Рисунок 8 – Кинетические кривые набора прочности исследуемых цементных систем твердения. Обозначено: ○ – Ц–В–СП–КНД (В/Ц = 0,24); ◆ - Ц–В–СП–КНД–П (В/Ц = 0,26); ▲ - Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ (В/Ц = 0,26); ● - Ц–В–СП–КНД–ИМ (В/Ц = 0,37); ■ - Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ (В/Ц = 0,37)

При этом наибольшим показателем предела прочности при сжатии как в 1, так и в 28 сутки твердения обладает эталонная система Ц–В–СП–КНД, так как при введении в цементные системы твердения заполнителя (кварцевого песка) и наполнителя (известняковой муки) их прочность закономерно незначительно понижается.

Результаты определения показателей физико-климатической стойкости позволили установить, что плотность получаемых композиционных материалов для строительной 3D-печати составляет 2100 – 2300 кг/м³, водопоглощение 7,1 и 11,2 % для составов Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ и Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ соответственно, марка по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м, а при полном обезвоживании – менее 1,35 мм/м.

Таким образом, в ходе проведенных исследований разработаны составы композиционных цементных смесей, модифицированных многокомпонентной полифункциональной добавкой состава «наноразмерные частицы SiO₂ – суперпластификатор – полипропиленовое волокно», с заданным комплексом свойств (таблица 6), обладающие практической значимостью, которая подтверждается наличием патента для смеси состава Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ.

Таблица 6 – Реологические свойства смеси и физико-механические свойства разработанных композиционных материалов для строительной 3D-печати

Наименование параметра		Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ (В/Ц = 0,26)	Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ (В/Ц = 0,37)
Предел текучести при сдавливании, кПа		3,7	1,5
Структурная прочность вязкопластичной смеси, кПа		5,4	3,0
Пластическая прочность вязкопластичной смеси, кПа		26,75	40,75
Относительная деформация слоя вязкопластичной смеси до начала разрушения, мм/мм		0,03	0,07
Начало схватывания, мин		120	105
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 24 час, МПа		44	35
Прочность на сжатие композиционного материала в возрасте 28 суток, МПа		85	82
Плотность композиционного материала, кг/м ³		2308	2128
Водопоглощение, %		7,1	11,2
Марка по морозостойкости		F150	F150
Усадка, мм/м	эксплуатационный диапазон обезвоживания	≤ 0,05	≤ 0,08
	полная	≤ 1,35	≤ 1,19

Многокомпонентная полифункциональная добавка с наночастицами SiO₂ за счет совместного действия компонентов различной дисперсности позволяет изменить эволюционный маршрут структурообразования цементной системы твердения. Такие изменения начинаются уже на наноразмерном уровне, так как входящие в состав предлагаемой добавки наноразмерные частицы SiO₂, во-первых, выполняют каталитическую роль и выступают в качестве готовых центров кристаллизации, а также принимают непосредственное участие в процессах образования гидратных фаз цементного камня. Во-вторых, они увеличивают плотность упаковки системы сложения дисперсных частиц и меняют структуру пористости цементного композита. Результатом влияния наноразмерных частиц яв-

ляется снижение пористости и образование в структуре цементного камня большего количества пленочного геля CSH (I), который может проявлять высокие показатели прочности и непроницаемости. Суперпластификатор способен оказывать влияние на структурообразование цементной системы твердения на ультрамикроруровне, а полипропиленовое волокно – на микроуровне за счет микроармирования и дополнительного зонирования структуры композитов. Результатом модифицирующего действия предлагаемой добавки будет являться достижение цементной композиционной смесью необходимых показателей пластичности и формоустойчивости, а также ускорение процессов гидратации, схватывания и твердения цементного композита, что обеспечит ему необходимую физико-климатическую стойкость.

В пятой главе на основании полученных результатов экспериментальных исследований даны предложения к технологическому регламенту получения многокомпонентной полифункциональной добавки для цементных композиционных материалов, а также предложения к технологическому регламенту модифицирования цементных композитов многокомпонентной полифункциональной добавкой. Кроме того, предложена принципиальная схема получения двухфазных составов для создания цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати. Получаемые составы представляют собой продукцию, готовую к реализации и состоящую из двух составляющих – смеси сухих веществ и затворителя в виде многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO₂.

Технико-экономическая оценка возможностей применения разработанных цементных композитов для 3D-печати (на примере малоэтажного жилого объекта) позволила установить, что по критерию минимума прямых затрат и затрат живого труда они являются наиболее эффективными по сравнению с другими вариантами возведения малоэтажного жилого объекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ научно-технической литературы, в ходе которого установлена возможность получения цементных композитов для строительной 3D-печати с улучшенными свойствами за счет оптимизации их структуры на различных масштабных уровнях (микро-, ультрамикро-, нано-) при использовании многокомпонентных полифункциональных добавок. Показано, что в качестве основных составляющих таких добавок целесообразно использовать неорганический (частицы SiO₂ полидисперсного состава), органический (суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров) и армирующий (полипропиленовое волокно) компоненты.

2. Исследовано влияние кремнеземсодержащих добавок полидисперсного состава (метакаолина, натриевого жидкого стекла, комплексной наноразмерной добавки на основе частиц SiO₂ (КНД)) в сочетании с суперпластификатором на процессы схватывания, реологические характеристики, процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных систем. Показано, что КНД за счет входящих в её состав наноразмерных частиц SiO₂, обладающих высокой химической активностью, позволяет получить цементные смеси, обладающие требуемым временем начала схватывания (210 мин), а также критериями пластичности и формоустойчивости (оценкой предела пластичности $K_i(I)$, структурной прочностью σ_0 в момент начала деформирования, пластической прочностью $\sigma_{пл}$, величиной относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования), необходимыми для осуществления бездефектного процесса безопалубочной строительной 3D-печати. При этом КНД способствует образованию в цементной системе гидросиликатов кальция различной основности преимущественно пластинчатой и волокнистой морфоло-

гии, которые образуют однородную, плотную мелкозернистую структуру, обеспечивающую высокие прочностные показатели цементной системе (65 МПа и 93 МПа в 1 и 28 суток твердения соответственно).

3. Впервые изучены процессы самопроизвольного структурообразования наномодифицированных цементных систем при продолжительности твердения до 10 лет. Установлено, что КНД оказывает положительное влияние на структуру и прочностные свойства цементного камня как на ранних (до 1 года), так и на продолжительных (10 лет) сроках твердения. При этом в наномодифицированном цементном камне формируются устойчивые гидратные новообразования пластинчатой и волокнистой морфологии, способные к формированию плотной структуры, обеспечивающей его высокие прочностные свойства – 93 МПа через 28 суток твердения, ~ 155 МПа через 10 лет твердения.

4. Исследовано влияние многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 («наночастицы SiO_2 – суперпластификатор - полипропиленовое волокно») на пластичность и формоустойчивость цементных композитов с кварцевым песком и известняковой мукой, а также на процессы их схватывания. Установлено, что введение многокомпонентной добавки с наночастицами SiO_2 в исходную сырьевую смесь способствует сокращению времени начала схватывания композиционных смесей до 105 – 120 минут, а также достижению ими значений показателей пластичности и формоустойчивости ($K_i(I) = 0,90 - 3,66$ кПа, $\sigma_0 = 1,17 - 5,44$ кПа, $\sigma_{пл} = 26,75 - 57,80$ кПа, $\Delta = 0,07 - 0,14$ мм/мм), которые определяют возможность бездефектной экструзии слоя и безопалубочной печати без деформирования и трещинообразования слоев. Показано, что применяемая добавка способствует формированию достаточно плотной микроструктуры из гидросиликатов кальция различной основности преимущественно пластинчатой и волокнистой морфологии, что обеспечивает исследуемым цементным композитам достаточно высокие прочностные свойства на протяжении нормированного времени твердения (35 – 53 МПа в 1 сутки твердения, 82 – 85 МПа в 28 суток твердения), а также необходимые показатели физико-климатической стойкости ($\rho = 2100 - 2300$ кг/м³, водопоглощение 7,1 и 11,2 % для составов Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ и Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ соответственно, марку по морозостойкости F150, усадочные деформации в эксплуатационном диапазоне обезвоживания менее 0,08 мм/м, а при полном обезвоживании – менее 1,35 мм/м).

5. Предложены составы цементных композитов, модифицированных многокомпонентной добавкой состава «наночастицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно», обладающие необходимыми характеристиками для реализации безопалубочной технологии строительной 3D-печати. На основании полученных результатов сформулированы рекомендации к технологическому регламенту получения многокомпонентной полифункциональной добавки с наночастицами SiO_2 для цементных композитов, применяемых в технологии строительной 3D-печати, а также к технологическому регламенту их модифицирования. Оценка технико-экономических аспектов использования многокомпонентной добавки с наночастицами SiO_2 в технологии цементных композиционных материалов позволила установить, что относительный показатель конкурентоспособности предлагаемой добавки в 1,2 – 1,4 раза превосходит аналогичный показатель для других добавок, наиболее часто используемых для модифицирования цементных композитов. Установлено, что использование разработанных композиционных смесей для строительной 3D-печати является целесообразным, поскольку позволяет сократить в 1,5 – 2 раза прямые затраты и затраты живого труда при возведении малоэтажного жилого объекта по сравнению с другими вариантами строительства.

Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, могут быть использованы при получении малых архитектурных форм, а также при возведении малоэтажных жилых объектов из цементных композитов с помощью технологии строительной 3D-печати.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в создании и исследовании высокопрочных композитов для строительной 3D-печати, армированных различными видами волокон, в которых матрицами будут выступать разработанные в данном исследовании композиционные составы.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации **Публикации в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ**

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

2. **Шведова, М.А.** Влияние добавок модификаторов вязкости на реологическое поведение цементных систем для 3D-печати / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2020. – № 3 (44). – С. 129 – 138.

3. Артамонова, О.В. Нанодобавки как эффективные модификаторы структуры и свойств цементных систем твердения / О.В. Артамонова, **М.А. Шведова** // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2020. – № 9 (741). – С. 124 – 136.

4. **Шведова, М.А.** Эффективность модифицирования цементных систем нанодобавкой на основе SiO₂ и суперпластификатора / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, И.В. Останкова // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2021. – № 3 (48). – С. 83 – 93.

5. **Шведова, М.А.** Нано- и микромодифицирование цементного камня комплексными добавками на основе SiO₂ / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, А.Ю. Ракитянская // Вестник гражданских инженеров. – 2021. – №6 (89). – С. 105 – 114.

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus

6. Артамонова, О.В. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем / О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, **М.А. Шведова** // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 1. – С. 110 – 116.

7. Влияние модификаторов вязкости на структурообразование цементных систем для строительной 3D-печати / Г.С. Славчева, О.В. Артамонова, **М.А. Шведова** [и др.] // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 1. – С. 98 – 105.

8. **Шведова, М.А.** Исследование влияния многокомпонентной добавки на структурообразование и твердение цементных композитов / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – № 1. – С. 116 – 128.

Статьи и материалы конференций

9. **Шведова, М.А.** Исследование микроструктуры цементного камня модифицированного комплексными нанодобавками / М.А. Шведова // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение: *материалы XV Всерос. молодежной науч. конф. с элементами научной школы.* – М., 2014. – С. 260 – 262.

10. **Шведова, М.А.** Исследование фазового состава и прочностных характеристик цементного камня, модифицированного комплексными нанодобавками / М.А. Шведова // ЛОМОНОСОВ-2015: *материалы Международного молодежного науч. форума*: – М., 2015. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm (дата обращения 28.02.2022 г.).
11. Артамонова, О.В. Исследование влияния различных суперпластификаторов на процесс синтеза наноразмерных частиц в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ / О.В. Артамонова, **М.А. Шведова** // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015): *материалы VII Всерос. конф.* – Воронеж, 2015. – С. 160 – 162.
12. Артамонова, О.В. Наномодификаторы цементных систем твердения для строительной 3D-печати / О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, **М.А. Шведова** // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения: *материалы X Международного науч. конф.* – Суздаль, 2018. – С. 381 – 382.
13. Артамонова, О.В. Исследование кинетики роста наночастиц SiO_2 , полученных в присутствии суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров / О.В. Артамонова, **М.А. Шведова** // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018»: *материалы пятой Международной конф. стран СНГ*. – СПб., 2018. – С. 301 – 302.
14. **Шведова, М.А.** Особенности реологического поведения дисперсных систем для строительной 3D-печати / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018): *материалы VIII Всерос. конф. с международным участием*. – Воронеж, 2018. – С. 358 – 360.
15. **Шведова, М.А.** Особенности прочности и долговечности цементного камня, модифицированного различными нанодобавками / М.А. Шведова, О.В. Артамонова // Новые материалы и перспективные технологии: *материалы четвертого междисциплинарного науч. форума с международным участием*. – М., 2018. – С. 537 – 541.
16. Artamonova, O.V. Synthesis and features of formation of hydrated oxides at the nanoscale level / O.V. Artamonova, **M.A. Shvedova** // *The book of abstracts 4th Edition of International Conference on Catalysis and Green Chemistry*. – Japan; Tokyo, 2019. – P. 104.
17. Кинетика схватывания цементных смесей для строительной 3D-печати / Е.А. Бритвина, **М.А. Шведова**, А.И. Ибряева [и др.] // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: *материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвященной 75-летию заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора В.П. Селева*. – Саранск, 2019. – С. 53 – 58.
18. Формирование высококонцентрированных гетерогенных дисперсных цементных систем для строительной 3D-печати / Г.С. Славчева, О.В. Артамонова, **М.А. Шведова** [и др.] // Современные строительные материалы и технологии: *сб. науч. ст. II Международной конф.* – Калининград, 2020. – С. 132 – 140.
19. **Шведова, М.А.** Влияние комплексного наномодификатора на фазовый состав и прочностные характеристики цементных систем при длительном твердении / М.А. Шведова, О.В. Артамонова // ЛОМОНОСОВ-2020: *материалы XXVII Международного науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых*. – М., 2020. – С. 1509.
20. **Шведова, М.А.** Исследование процессов схватывания и набора прочности цементных систем твердения при микро- и наномодифицировании / М.А. Шведова // Химия, физика и механика материалов. – 2021. – № 2 (29). – С. 79 – 89.

21 Определение размера кристаллитов наномодифицированного цементного камня / А.Ю. Лядова, **М.А. Шведова**, О.В. Артамонова [и др.] // Молодые ученые – развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК-2021): *материалы Национальной (с междунар. участием) молодежной науч.-техн. конф.* – Иваново, 2021. – С. 343 – 346.

22. **Шведова, М.А.** Исследование процессов структурообразования и гидратации цементных систем твердения при нано- и микромодифицировании химическими добавками на основе SiO₂ / М.А. Шведова // Современная наука: теория, методология, практика: *материалы III Всерос. (национальной) науч.-практ. конф.* – Тамбов, 2021. – С. 200 – 203.

23. **Шведова, М.А.** Кинетика раннего структурообразования наномодифицированных цементных систем для 3D-печати / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения: *материалы XI Междунар. науч. конф.* – Иваново, 2021. – С. 94 – 95.

24. **Шведова, М.А.** Особенности формирования цементных композиционных материалов при микро- и наномодифицировании многокомпонентными добавками / М.А. Шведова, О.В. Артамонова // Химия, физика и механика материалов. – 2021. – № 4 (29). – С. 4 – 29.

25. Артамонова, О.В. Особенности структурообразования наномодифицированных цементных систем при длительном твердении / О.В. Артамонова, **М.А. Шведова** // Строительное материаловедение: настоящее и будущее: *материалы II Всерос. науч. конф., посвящённой столетнему юбилею Московского государственного строительного университета МИСИ – МГСУ*. – М., 2021. – С. 62 – 67. – URL: https://mgsu.ru/resources/izdatelskaya-deyatelnost/izdaniya/izdaniya-otkr-dostupa/2021/Sbornik_Stroitelnoye-materialovedenie_2021.pdf (дата обращения 24.11.2021 г.).

Патент РФ:

26. Пат. 2767643 Российская Федерация, СПК, С04В 28/04 (2021.08); С04В 14/02 (2021.08); С04В 24/26 (2021.08); С04В 16/00 (2021.08); С04В 2111/20. Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати / Артамонова О.В., 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. – 10 с.

Подписано в печать 30.06.22 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага писчая. Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 254
Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84