Строительные материалы и изделия

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-3-13>
УДК 666.972

М.А. Шведова, Г.С. Славчева, О.В. Артамонова

ШВЕДОВА МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА – инженер, SPIN: 1489-0867,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>, ResearchID: V-1901-2018,
e-mail: marishwedowa@mail.ru

АРТАМОНОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА – д.т.н., профессор, SPIN: 9258-7432,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>, ResearchID: X-8963-2018,
ScopusID: 6603872707, e-mail: ol_artam@rambler.ru

СЛАВЧЕВА ГАЛИНА СТАНИСЛАВОВНА – д.т.н., профессор,
SPIN: 2538-5440, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>, ResearchID: U-4421-2018,
ScopusID: 57195684636, e-mail: gslavcheva@yandex.ru

Воронежский государственный технический университет
Воронеж, Россия

Влияние добавок модификаторов вязкости на реологическое поведение цементных систем для 3D-печати

Аннотация: Представлены результаты экспериментальных исследований реологического поведения модельных цементных систем как матриц смесей для 3D-печати. В проведенных экспериментах использованы: для изучения реологического поведения – сдвливающие тесты; для оценки показателя пластичности, характеризующего способность смесей сохранять агрегативную устойчивость в процессе экструзии, – сдвливающий тест с постоянной скоростью деформирования; для оценки формоустойчивости – сдвливающий тест с постоянной скоростью нагружения, по результатам которых найдены значения структурной и пластической прочности, пластических деформаций цементных систем, характеризующие их способность сохранять форму при действии возрастающих сжимающих напряжений в процессе печати.

Получены количественные данные о влиянии видов и дозировок неорганических модификаторов вязкости различного химико-минералогического состава и дисперсности на пластичность и формоустойчивость цементных смесей. Установлено, что для рассмотренных составов наиболее эффективными модификаторами вязкости являются тонкодисперсные метакаолин и каолин со средним размером частиц 5 мкм. Регулирование вязкопластических свойств и агрегативной устойчивости цементных систем определяется изменением свойств дисперсионной среды в гетерогенной системе «цемент–вода». Определены рациональные дозировки данных модификаторов, при которых обеспечиваются критериальные значения показателей пластичности для процессов 3D-печати, структурной прочности и деформативности при действии нагрузки.

Ключевые слова: 3D-печать, цементная смесь, модификатор вязкости, реологическое поведение, пластичность, формоустойчивость.

Введение

В настоящее время 3D-печать в строительстве является инновационным и приоритетным направлением, поскольку в условиях стремительных темпов строительства позволяет

© Шведова М.А., Славчева Г.С., Артамонова О.В., 2020

О статье: поступила: 30.04.2020; финансирование: проект 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».

решать проблемы, связанные с нехваткой материальных ресурсов и рабочей силы [10, 17]. Так, недавние исследования показывают, что использование 3D-технологий в строительстве позволяет сократить материальные затраты на производство на 50–80%, количество строительных отходов – на 30–60%, а время производства – на 50–70% [14].

Несмотря на очевидные достоинства, применение 3D-печати в строительстве связано с рядом проблем, главная – создание печатных смесей [4–17]. Строительные смеси для 3D-печати должны не только соответствовать требованиям универсальности и экономичности, но также удовлетворять всем этапам процесса печати – от их создания до получения готового печатного изделия. Такие смеси должны обладать экструдиремостью для их перекачки к головке экструдера и осуществления процесса печати, формоустойчивостью для формирования слоя, который не будет деформироваться под собственным весом и весом вышележащих слоев, а также определенной скоростью схватывания и твердения.

В предыдущих работах [2, 14] нами установлено следующее: экструдиремость смесей можно оценить при помощи предела пластичности $K_i(I)$; количественными критериями формоустойчивости являются структурная прочность σ_0 , характеризующая способность системы сопротивляться деформированию; величины пластической прочности $\sigma_{пл}$ и относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$, отражающие способность системы пластически деформироваться без разрушения. В результате установлены критериальные значения указанных реологических характеристик, определяющие успешную реализацию процесса 3D-печати: $K_i(I) = 1,0 \div 2,5$ кПа, $\sigma_0 \geq 2,5$ кПа, $\sigma_{пл} \geq 30$ кПа, $\Delta_{пл} \leq 0,05$ мм/мм.

Известно, что строительные смеси для 3D-печати представляют собой высококонцентрированные гетерогенные системы, состоящие из жидкой дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы. Исходя из фундаментальных положений структурной реологии дисперсных систем П.А. Ребиндера, их реологическое поведение зависит от их структуры, которая в процессе печати будет изменяться от коагуляционной (стадия приготовления и перекачки смеси в экструдер) до коагуляционно-кристаллизационной (схватывание и твердение смеси в напечатанных слоях). В связи с этим в вопросах управления реологическим поведением смесей для 3D-печати существенное значение имеет регулирование реологического поведения именно за счет изменения состава и структуры данных смесей. Этого можно добиться, изменяя характеристики дисперсной фазы (ее концентрацию, размер частиц и их морфологию, химико-минералогический состав, физико-химические свойства поверхности частиц) и дисперсионной среды (ее ионный состав, вязкость, плотность) путем подбора оптимальных рецептурно-технологических факторов [1]).

Одним из наиболее эффективных и экономичных способов управления реологическим поведением строительных смесей для 3D-печати является введение в исходную сырьевую смесь добавок-модификаторов вязкости. Они будут изменять свойства дисперсионной среды в гетерогенной системе «цемент–вода», ее плотность и вязкость, тем самым – вязкопластические свойства и агрегативную устойчивость смеси. При этом механизм действия неорганических добавок-модификаторов вязкости зависит от их химико-минералогического состава и дисперсности [1].

Цель работы: определить вид и рациональные дозировки неорганических модификторов вязкости, обеспечивающие критериальные для 3D-печати значения пластичности и формоустойчивости цементных систем.

Прежде всего мы определим влияние:

- неорганических модификторов вязкости различного химико-минералогического состава и дисперсности на пластичность и формоустойчивость цементных смесей для 3D-печати;
- дозировки неорганических модификторов вязкости на пластичность и формоустойчивость цементных систем.

Материалы и методы

Для проведения (на оборудовании Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ) экспериментальных исследований использованы цементные системы, характеристика которых представлена в табл. 1. В качестве исходных компонентов для создания цементных систем применялось следующее: портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108–2016), техническая вода и суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров (марки Sika® ViscoCreate® T100) (рис. 1, а). Согласно данным метода динамического светорассеяния (FotocorComplex), СП характеризуется полидисперсным составом частиц диаметром: 1,2 нм (27,3%); 30,4 нм (39,3); 262,8 нм (5,4) и 3510 нм (28%) (рис. 1, б). В качестве эталонной (без добавок модификаторов вязкости) принималась система «цемент + вода + СП» (Ц–В–СП) с В/Ц = 0,24.

Таблица 1

Состав исследуемых систем и основные характеристики добавок модификаторов вязкости

Характеристики систем					Характеристика модификаторов вязкости			
Состав системы	В/Ц	ω _{СП}	ω _{доб.}	Обозначение системы	Добавка	Химический состав	Гранулометрический состав ²	
		% от массы цемента					ω частиц,%	d, нм
Цемент, вода, СП, метакaoлин	0,25	0,2	2	Ц–В–СП–МКЛ2	МКЛ	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	24	1000
			5	Ц–В–СП–МКЛ5			65	2000
							7	4900
Цемент, вода, СП, каолин	0,24		2	Ц–В–СП–КЛ2	КЛ	SiO ₂ – 53% Al ₂ O ₃ – 47%	5	1700
			5	Ц–В–СП–КЛ5			75	4000
							15	22000
Цемент, вода, СП, мел	0,27		5	Ц–В–СП–М5	М	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O ~ 97%	34,2	20000
							58	13000
							4,1	2000
		4					700	

В качестве добавок модификаторов вязкости использовались метакраолин «ВМК-45» (ТУ 23.99.19-004-34556001-2017), каолин марки КСЕ-1 (ТУ 5729-070-00284530-96) и мел марки М-5 (ТУ 5743-001-22242270-2002). Выбор добавок модификаторов вязкости обусловлен тем, что они имеют одинаковую неорганическую природу и обладают родственным кристаллохимическим строением с минералами цементного клинкера. В то же время данные добавки отличаются друг от друга своим химическо-минералогическим составом и дисперсностью. Так, каолин и метакраолин являются сложными алюмосиликатными соединениями, а мел представляет собой неорганическую соль – карбонат кальция.

Определение гранулометрического состава добавок модификаторов вязкости определяли методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора частиц Analyzette 22.

Рис. 1. Характеристика используемого суперпластификатора: а – схема структурной формулы СП; б – график распределения частиц по размеру СП.

Для оценки пластичности и формоустойчивости цементных систем применяли сдвигающие тесты, методика которых обоснована в [2, 13]. Испытания проводили на электро-механической испытательной системе NSTRON 5982. Для реализации сдвигающих тестов из полученных смесей формировали цилиндрические образцы цементного теста размером $R=h_0=25$ мм. Изготавливалось 3 образца, каждый помещался между двумя гладкими пластинами, диаметр которых соответствовал размеру образца.

Для оценки пластичности использовали сдвигающий тест с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с [13]. Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка P – перемещение Δ » интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R (соотношение 1):

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2}. \quad (1)$$

Для точек перегиба на данной кривой рассчитывалась величина предела пластичности $K_i(I)$ согласно соотношению (2)

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

Для оценки формоустойчивости испытание проводилось при постоянной скорости нагружения 0,5 Н/с, что соответствует средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов выпускаемыми промышленностью принтерами [2]. Испытания проводились через 10 мин после формования образца. Эксперимент реализовался до разрушения образца, в процессе испытания фиксировались кривые «перемещение Δ – время t » и «нагрузка σ – перемещение Δ ». Значения прочности исследуемых систем на различных этапах деформирования рассчитывали по формуле (3):

$$\sigma_0 = \frac{P}{\pi R^2}. \quad (3)$$

По результатам испытаний характеризовали показатели формоустойчивости цементных систем:

- структурную прочность σ_0 , значение которой рассчитывалось исходя из величины нагрузки в момент начала деформирования образца;
- пластическую прочность ($\sigma_{пл}$), значение которой рассчитывалось исходя из величины нагрузки в момент начала трещинообразования образца;
- относительные пластические деформации вязкопластичных образцов ($\Delta_{пл} = \Delta/h_0$), значения которых рассчитывались исходя из величины абсолютной деформации образцов Δ в момент начала трещинообразования.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов показал, что введение в цементные системы добавок модификаторов вязкости существенно влияет на их реологическое поведение (табл. 2, рисунки 2–5). На рисунках 2 и 3 представлены кривые $F^* = f(h_i/R)$ для цементных систем с метакаолином и каолином при их дозировке 2 и 5%. Подробное обсуждение кривой $F^* = f(h_i/R)$, а также условия выделения зон течения опубликованы ранее нами в работе [2]. Критерий пластичности $K_i(I)$ цементной системы при дозировке метакаолина 5% составляет 7,31 кПа, при дозировке 2% – $K_i(I)=1,28$ кПа (рис. 2). Таким образом, система с дозировкой метакаолина 5% теряет пластичность и приобретает жесткость. При изменении дозировки каолина от 2 до 5% наблюдается аналогичный эффект потери пластичности – значение $K_i(I)$ увеличивается от 1,76 кПа до 4,12 кПа (см. рис. 3).

Таблица 2

Реологические характеристики цементных систем

Система	Оценка предела пластичности $K_i(I)$, кПа	Структурная прочность σ_0 , кПа	Пластическая прочность $\sigma_{пл}$, кПа	Относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц–В–СП	1,06	1,10	45,01	0,02
Ц–В–СП–МКЛ2	1,28	3,50	34,20	0,06
Ц–В–СП–КЛ2	1,76	3,71	38,02	0,08
Ц–В–СП–М5	0,56	1,29	40,02	0,12

Рис. 2. Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R для систем с метакаолином.

Рис. 3. Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R для систем с каолином.

Важно подчеркнуть, что реологическое поведение цементных систем с метакаолином и каолином существенно отличается от эталонной системы без модификаторов вязкости и системы с мелом (рис. 4). Кривые $F^* = f(h_i/R)$ Ц–В–СП–МКЛ2, Ц–В–СП–КЛ2 имеют горизонтальный участок между двумя точками перегиба, характерный для вязкопластического течения перед разрушением структуры. Для систем Ц–В–СП и Ц–В–СП–М5 характерны практически горизонтальные кривые без выраженного участка пластичности. При этом значение предела пластичности $K_i(I)$ (табл. 2) для систем с метакаолином и каолином повышается по сравнению с эталонной системой без модификаторов вязкости, а в системе с мелом – в 2 раза снижается.

Таким образом, введение метакаолина и каолина повышает предел пластичности и агрегативную устойчивость цементных систем при действии нагрузки, а введение мела, напротив, снижает. Поэтому использование мела в качестве модификатора вязкости является нецелесообразным, так как в этом случае цементные системы теряют устойчивость и приобре-

тают текучесть при нагрузке менее 1 кПа. На основании определения предела пластичности $K_i(I)$ оптимальной дозировкой метакеолина и каолина следует считать 2% от массы цемента.

Рис. 4. Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h/R для цементных систем с различными модификаторами вязкости.

В связи с этим дальнейший эксперимент по определению количественных критериев формоустойчивости проводили для цементных систем именно с такой дозировкой метакеолина и каолина.

На кривых «относительное перемещение Δ – время t » (рис. 5) можно выделить три основных участка – «зону устойчивости», которая характеризует отсутствие деформаций при действии нагрузок; «зону пластического деформирования», которая характеризует способность системы деформироваться без разрушения, и «зону трещинообразования», в которой происходит трещинообразование перед полным разрушением структуры. На кривых «относительное перемещение – нагрузка σ » (рис. 6) момент появления микротрещин в системах соответствует резкому падению нагрузки.

Рис. 5. Кривые зависимости «относительное перемещение Δ – время t ».

Рис. 6. Кривые зависимости «нагрузка σ – относительное перемещение Δ ».

Анализ полученных результатов показал, что введение всех исследованных видов модификаторов вязкости положительно влияют на формоустойчивость цементных систем. Модифицированные системы способны более длительное время пластически деформироваться без разрушения – во всех системах с добавками-модификаторами вязкости наблюдается увеличение периода пластического деформирования до начала микротрещинообразования по срав-

нению с эталонной системой. При этом структурная прочность данных систем по сравнению с эталонной системой повышается в 3,4–3,7 раза. Максимальное значение σ_0 достигается в системе с добавкой каолина 3,71 кПа. Система с мелом характеризуется минимальными значениями структурной прочности $\sigma_0=1,29$ кПа и величиной $\Delta_{пл}=0,12$ мм/мм, последняя оказывается в 2 раза выше, чем в эталонной системе без модификаторов.

Такие изменения в реологическом поведении цементных систем могут быть обусловлены следующим. Данные модификаторы обладают родственной цементу кристаллохимической структурой. Согласно результатам гранулометрического анализа, все три добавки представляют собой полифракционные системы (табл. 1). Так, средний диаметр частиц метакАОлина преимущественно составляет 1–2 мкм. Частицы каолина приблизительно в 2 раза больше, их средний диаметр равен 2–4 мкм. При этом в составе каолина также присутствует достаточное количество (15%) крупных частиц с размером 22 мкм. Поэтому метакАОлин и каолин в силу развитой и активной поверхности способны к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды на своей поверхности.

Снижение энергии взаимодействия частиц цемента за счет наличия в межзерновом объеме частиц, покрытых толстыми слоями адсорбированной воды, способствует повышению пластичности системы. Одновременно их частицы размещаются между цементными зернами, что способствует созданию более плотной пространственной упаковки частиц твердой фазы. Данные факторы способствуют повышению агрегативной устойчивости и структурной прочности цементной системы. Наряду с тем что частицы метакАОлина имеют меньший размер, чем частицы каолина, в структуре метакАОлина отсутствует кристаллическая вода. Это позволяет частицам метакАОлина формировать более толстые слои адсорбированной воды, тем самым увеличивая способность структурирования дисперсионной среды.

Мел, так же как метакАОлин и каолин, обладает родственной кристаллохимической структурой к минералам цементного клинкера, поэтому механизм его действия на реологическое поведение и структурную устойчивость цементных систем сходен с действием каолина и метакАОлина. Однако размер частиц мела существенно выше, чем каолина и метакАОлина, средний диаметр которых составляет 13–20 мкм. Более крупный размер частиц мела определяет его низкую способность к структурированию дисперсионной среды за счет полимолекулярной адсорбции воды. В связи с этим система с добавкой мела начинает течь даже при небольших нагрузках и является менее формоустойчивой, что определяет неэффективность ее использования в качестве модификатора вязкости цементных смесей для 3D-печати.

Заключение

1. Установлена эффективность применения метакАОлина и каолина в качестве модификаторов вязкости цементных систем, родственных по кристаллохимическому строению минералам цементного клинкера. При их введении критериальные реологические характеристики цементных систем для 3D-печати могут быть улучшены: значения предела пластичности повышены в 1,3–1,5 раза, а формоустойчивости (по критериям структурной прочности и деформативности) – в 3–4 раза.

2. Определяющее влияние на реологическое поведение цементных систем оказывает дисперсность неорганических модификаторов вязкости. При преобладании в составе модификатора частиц, размеры которых менее 5 мкм, на их поверхности формируются толстые слои адсорбированной воды, что приводит к структурированию дисперсионной среды в системе и повышению пластичности и формоустойчивости.

3. Введение мела как неорганического модификатора вязкости со средним размером частиц более 15 мкм приводит к потере агрегативной устойчивости цементной системы даже при небольших внешних нагрузках. При этом предел пластичности и значения структурной прочности оказываются в 2,5–3 раза ниже, а относительные пластические деформации – в 2 раза выше, чем в системах с метакАОлином и каолином.

4. Применительно к рассмотренным условиям рациональная дозировка метакеолина и каолина составляет 2% от массы цемента, так как при такой дозировке обеспечиваются критериальные для процессов 3D-печати значения показателей пластичности, структурной прочности и деформативности при действии нагрузки. При повышении дозровок данных модификаторов цементные системы теряют пластичность, необходимую для процесса экструзии.

Развитие наших исследований связано с рассмотрением закономерностей влияния метакеолина и каолина на структурообразование и кинетику набора прочности цементных смесей, что необходимо для получения качественных изделий при 3D-печати.

Вклад авторов в статью: М.А Шведова – проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание их результатов; Г.С. Славчева – постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение результатов экспериментов; О.В. Артамонова – анализ результатов экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2018. № 3. С. 107–122. DOI: dx.doi. org/10.-15828/2075-8545-2018-10-3-107-122.
2. Славчева Г.С., Бабенко Д.С., Шведова М.А. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати // Строительные материалы. 2018. № 12. С. 34–40.
3. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов: монография. Воронеж: Научная книга, 2016. 132 с.
4. Asprone D., Auricchio F., Menna C. et al. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach. J. Construction and Building Materials. 2018(165):218–231.
5. Chandra P.S., Tay Yi Wei Daniel, Tan Ming Jen et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. J. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2018;1(18):311–319.
6. Duballeta R., Baverela O., Dirrenbergerb J. Classification of building systems for concrete 3D printing. J. Automation in Construction. 2017(83):247–258.
7. Guowei Ma, Li Zhijian, Wang Li. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. J. Construction and Building Materials. 2018(162):613–627.
8. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste. J. Cement and Concrete Composites. 2017(79):62–70.
9. Kazemian A., Xiao Y., Cochran E. et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. J. Construction and Building Materials. 2017(145):639–647.
10. Khalil N., Aouad G., Rémond S. et al. Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars. J. Construction and Building Materials. 2017(157):382–391.
11. Lu Bing, Weng Yiwei, Li Mingyang et al. A systematical review of 3D printable cementitious materials. J. Construction and Building Materials. 2019(207):477–490.
12. Panda Biranchi, Paul Suvash Chandra, Hui Lim Jian et al. Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment. J. of Cleaner Production. 2018(167):281–288.
13. Russel N., Lanos C. Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test. Applied Rheology. 2003;13(3):3–5.
14. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation. Magazine of Civil Engineering. 2018;84(8):97–108.
15. Zareiyan B., Khoshnevis B. Effects of interlocking on interlayer adhesion and strength of structures in 3D printing of concrete. J. Automation in Construction. 2017(83):212–221.
16. Zhang Yu, Zhang Yunsheng, She Wei et al. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. J. Construction and Building Materials. 2019(201):278–285.
17. Zhang Jingchuan, Wang Jialiang, Sufen Dong et al. A review of the current progress and application of 3D printed concrete. J. Composites Part A. 2019(125):105533.

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-3-1>

Shvedova M., Slavcheva G., Artamonova O.

MARIA SHVEDOVA, Engineer, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>,
 ResearchID: V-1901-2018, e-mail: marishwedowa@mail.ru

OLGA ARTAMONOVA, Doctor of Engineering Sciences, Professor,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>, ResearchID: X-8963-2018,
 ScopusID: 6603872707, e-mail: ol_artam@rambler.ru

GALINA SLAVCHEVA, Doctor of Engineering Sciences, Professor,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>, ResearchID: U-4421-2018,
 ScopusID: 57195684636, e-mail: gslavcheva@yandex.ru

Voronezh State Technical University

Voronezh, Russia

Effect of viscosity modifier additives on the rheological behavior of 3D-printable cement paste

Abstract: The results of experimental studies of the rheological characteristics of cement pastes as a matrix of 3D-printable mixtures are presented. The squeezing tests were used to evaluate the rheological behavior. To evaluate the plasticity, which characterizes the ability of 3D-printable mixtures to maintain aggregate stability during the extrusion process, the squeezing test with a constant deformation rate was used. To evaluate the form stability a squeezing test with a constant loading speed was used. As a result, the structural and plastic strength, plastic deformations of fresh cement pastes were estimated as criteria of their ability to maintain shape under compressive pressure during the printing process. Quantitative data on influence of types and dosages of inorganic viscosity modifiers with various chemical and mineralogical composition and size-particles on the plasticity and form stability of cement pastes was obtained. It was found that the most effective viscosity modifiers are fine-dispersed metakaolin and kaolin with an average size-particle of 5 μm . As a result of using the most effective viscosity modifiers, adjustment of viscous-plastic properties and aggregate stability of cement pastes can be made by modifying the properties of the dispersion liquid in the heterogeneous "cement–water" system. Reasonable proportions of these modifiers have been obtained, which ensures plasticity, maximum structural strength and minimum deformability of 3D-printable mixtures under load.

Keywords: 3D-printing, cement paste, viscosity modifier, rheological behavior, plasticity, form stability.

REFERENCES

1. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. The rheological behavior of disperse systems for 3D printing in construction: the problem of control and possibility of nano tools application. *Nanotechnologies in Construction: an online scientific journal*. 2018(3):107–122. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122.
2. Slavcheva G.S., Babenko D.S., Shvedova M.A. Analysis and criteria assessment of rheological behavior of mixes for construction 3-D printing. *Construction Materials*. 2018(12):34–40.
3. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of hardening systems in the structure of building composites. Voronezh, Scientific Book, 2016, 132 p.
4. Asprone D., Auricchio F., Menna C. et al. 3D printing of reinforced concrete elements: Technology and design approach. *J. Construction and Building Materials*. 2018(165):218–231.
5. Chandra P.S., Tay Yi Wei Daniel, Tan Ming Jen et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *J. Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2018;1(18):311–319.
6. Duballeta R., Baverela O., Dirrenbergerb J. Classification of building systems for concrete 3D printing. *J. Automation in Construction*. 2017(83):247–258.

7. Guowei Ma, Li Zhijian, Wang Li. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. *J. Construction and Building Materials*. 2018(162):613–627.
8. Hambach M., Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste. *J. Cement and Concrete Composites*. 2017(79):62–70.
9. Kazemian A., Xiao Y., Cochran E. et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *J. Construction and Building Materials*. 2017(145):639–647.
10. Khalil N., Aouad G., Rémond S. et al. Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars. *J. Construction and Building Materials*. 2017(157):382–391.
11. Lu Bing, Weng Yiwei, Li Mingyang et al. A systematical review of 3D printable cementitious materials. *J. Construction and Building Materials*. 2019(207):477–490.
12. Panda Biranchi, Paul Suvash Chandra, Hui Lim Jian et al. Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment. *J. of Cleaner Production*. 2018(167):281–288.
13. Russel N., Lanos C. Plastic Fluid Flow Parameters Identification Using a Simple Squeezing Test. *Applied Rheology*. 2003;13(3):3–5.
14. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation. *Magazine of Civil Engineering*. 2018;84(8):97–108.
15. Zareiyan B., Khoshnevis B. Effects of interlocking on interlayer adhesion and strength of structures in 3D printing of concrete. *J. Automation in Construction*. 2017(83):212–221.
16. Zhang Yu, Zhang Yunsheng, She Wei et al. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *J. Construction and Building Materials*. 2019(201):278–285.
17. Zhang Jingchuan, Wang Jialiang, Sufen Dong et al. A review of the current progress and application of 3D printed concrete. *J. Composites. Part A*. 2019(125):105533.