



Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

mgr inż. Karol Krzysztof Federowicz

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wpływ pielęgnacji na odkształcenia skurczowe kompozytów cementowych

wykorzystywanych w technologii druku 3D

The effect of curing on shrinkage deformation of cementitious composites used in 3D printing technology

napisana pod kierunkiem:

prof. dr hab. inż. Maria Kaszyńska – promotor rozprawy dr inż. Adam Zieliński – promotor pomocniczy

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Szczecin, 2023

SPIS TREŚCI

Streszc	zenie	5			
Abstra	ct	7			
Symbol	le i skróty	9			
1.	WPROWADZENIE				
2.	CEL I TEZA PRACY	17			
3.	TECHNOLOGIA DRUKU 3D				
3.1.	Wprowadzenie	19			
3.2.	Druk 3D materiałami cementowymi	20			
3.3.	Cechy materiałowe kompozytów do druku 3D				
4.	WŁAŚCIWOŚCI MIESZANEK CEMENTOWYCH DO DRUKU 3D				
4.1.	Właściwości świeżej mieszanki				
4.2.	Właściwości stwardniałego kompozytu cementowego	51			
5.	SKURCZ BETONU	57			
5.1.	Wprowadzenie	57			
5.2.	Rodzaje skurczu betonu				
5.3.	Metody badania skurczu	64			
5.4.	Badania skurczu mieszanek cementowych do druku 3D	69			
6.	PIELĘGNACJA BETONU				
6.1.	Wprowadzenie	75			
6.2.	Metody pielęgnacji zewnętrznej	76			
6.3.	Metody pielęgnacji wewnętrznej	80			
7.	ZAKRES BADAŃ				
8.	STANOWISKA BADAWCZE				
8.1.	Robot kartezjański do druku 3D				
8.2.	Stanowisko do pomiaru skurczu liniowego				
9.	METODYKA BADAWCZA				
9.1.	Procedura mieszania	95			
9.2.	Gęstość objętościowa świeżej mieszanki				
9.3.	Początek i koniec czasu wiązania				
9.4.	Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki	96			
9.5.	Badanie rozpływu stożka	97			

9.6.	Badania właściwości reologicznych zaczynów	97
9.7.	Wstępna wytrzymałość na ściskanie	99
9.8.	Test pompowalności mieszanki	100
9.9.	Test drukowalności mieszanki	101
9.10	. Gęstość objętościowa stwardniałego kompozytu	102
9.11	. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie stwardniałego kompozytu	102
9.12	Skurcz całkowity według metody Graf-Kaufmana	103
9.13	Skurcz całkowity próbek drukowanych w technologii 3D	104
10.	BADANIA WSTĘPNE	105
10.1	Zakres badań	105
10.2	Charakterystyka użytych materiałów	105
10.3	Charakterystyka mieszanek	108
10.4	Wyniki badań właściwości świeżej mieszanki	109
10.5	Wyniki badań właściwości stwardniałego kompozytu	122
10.6	Analiza wyników badań	130
10.7	Wnioski z badań wstępnych	141
11.	BADANIA ZASADNICZE	145
11.1	Zakres badań	145
11.2	Charakterystyka materiałów i mieszanek	146
11.3	Metodyka badań	148
12.	WYNIKI BADAŃ WPŁYWU PIELEGNACJI NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTU	153
10.1		152
12.1	Walters nich and sit as such (sizes (sizes the israel barrant comentowe)	155
12.2	Wakers nichen siine alement adhereita keessatta associatione to the second seco	159
12.3	W pływ pielęgnacji na skurcz całkowity kompozytu cementowego	107
13.	MODELE EMPIRYCZNE PROGNOZOWANIA SKURCZU	183
13.1	Model B4	183
13.2	Model ACI 209-92	189
13.3	Model FIB model code 2010	191
13.4	Model Eurocode 2	193
14.	ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WPŁYWU PIELĘGNACJI NA WŁAŚCIWOŚCI KOPOZYTU	197
15.	WERYFIKACJA BADAŃ ZASADNICZYCH	223
16.	WNIOSKI	229
17.	PLAN DALSZYCH BADAŃ	233
18.	BIBLIOGRAFIA	235

STRESZCZENIE

Druk 3D z wykorzystaniem kompozytów cementowych to jedna z aktualnie najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu budowlanego na świecie. Jej głównymi zaletami jest możliwość skrócenia czasu wznoszenia budowli, ograniczenie zużycia materiału oraz wykorzystania zasobów ludzkich. Idea druku 3D, nazywanego technologią przyrostową, polega na układaniu na sobie kolejnych warstw materiału z wykorzystaniem robotów sterowanych komputerowo. Dzięki temu możliwe jest wytwarzanie skomplikowanych struktur przestrzennych. Zastosowanie mieszanek cementowych jako materiału wykorzystywanego do druku stwarza możliwości wykorzystania tej technologii również w sektorze budowlanym. W ciągu ostatnich 10 lat liczba zespołów badawczych oraz komercyjnych firm zainteresowanych drukiem 3D z wykorzystaniem mieszanek cementowych zaczęła wzrastać w tempie wykładniczymi. Wzrost zainteresowania stanowił katalizator do intensyfikacji prac naukowych, które skupiły się na aspektach trwałościowych elementów wykonanych w sposób przyrostowy.

Jednym z wciąż nierozwiązanych problemów jest kwestia odpowiedniej pielęgnacji elementów drukowanych z materiałów cementowych. Większość dostępnej literatury porusza ten problem w sposób bardzo ogólnikowy lub jedynie zaleca dalsze badania w tym zakresie. Kwestia pielęgnacji jest kluczowa ze względu na brak tradycyjnego szalunku wykorzystywanego w tradycyjnych konstrukcjach betonowych, który zabezpiecza świeży materiał przed gwałtowną utratą wilgoci. Brak tej bariery prowadzić może do zarysowania i obniżenia wytrzymałości wykonywanych elementów, co przełożyć się może na niższą trwałość i konieczność wykonywania kosztownych napraw.

W niniejszej dysertacji podjęto próbę krytycznej oceny metod pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej możliwych do zastosowania w kontekście technologii druku 3D. Część studialną rozprawy można podzielić na 3 główne działy. W pierwszej części (rozdział 3 i 4) omówione zostały kluczowe aspekty technologii druku 3D z wykorzystaniem mieszanek cementowych. Przytoczono najistotniejsze publikacje naukowe, przeanalizowano stosowane metody badawcze oraz opisano różne techniki druku 3D z wyróżnieniem ich możliwości i ograniczeń. Część druga (rozdział 5) dotyczy skurczu betonu. Przeanalizowano najnowszą literaturę przedmiotu, usystematyzowano nazewnictwo oraz oceniono metody pomiarowe stosowane obecnie przez zespoły badawcze. Część trzecią (rozdział 6) poświęcono omówieniu mechanizmów pielęgnacji i sposobów przeciwdziałania odkształceniom skurczowym.

Odniesiono się do wytycznych normowych krajowych oraz zagranicznych dotyczących pielęgnowania typowych konstrukcji betonowych i oceniono ich przydatność w kontekście technologii druku 3D.

Przeprowadzone badania własne wraz z analizą uzyskanych rezultatów przedstawiono w rozdziałach 7-13. Pierwszy etap badań polegał na doborze odpowiedniej mieszanki do druku 3D oraz określeniu wpływu modyfikacji jej składu na kluczowe parametry reologiczne świeżego materiału. Dla każdej z mieszanek przeprowadzono specjalnie zaprojektowane testy pozwalające określić jej przydatność do druku. Oceniano wstępną wytrzymałość na ściskanie świeżej mieszanki odpowiadającą za możliwość przenoszenia obciążenia ciężarem kolejnych drukowanych warstw w stanie plastycznym. Analizowano również pompowalność i spoistość mieszanki oraz oceniano jakość wydruku, stałość wymiaru drukowanych próbek i podatność na zaburzenie ciągłości materiału. Wszystkie mieszanki poddano normowym badaniom wytrzymałościowym oraz określono skurcz całkowity. Dodatkowo zaproponowano bezkontaktowa metode pomiaru skurczu całkowitego elementów drukowanych z wykorzystaniem technologii laserowej. Metoda ta pozwalała na ciągły pomiar odkształceń materiału zarówno w stanie plastycznym jak i po zakończeniu wiązania. Po przeprowadzonych analizach wytypowano mieszankę do kolejnego etapu badań, czyli ocenę wpływu metod pielęgnacji na właściwości kompozytu cementowego.

W ramach badań zasadniczych oceniono wpływ geometrii przyjętych próbek na wartości mierzonego odkształcenia w metodzie laserowej, porównano wpływ ograniczenia zewnętrznego na rozwój skurczu oraz przeanalizowano jego przebieg w czasie. Następnie poddano krytycznej analizie metody pielęgnacji wewnętrznej, zewnętrznej oraz możliwość modyfikacji składu. Oceniono ich wpływ zarówno na skurcz materiału jak również parametry reologiczne i mechaniczne kompozytu. Uzyskane rezultaty porównano z modelami analitycznymi prognozowania skurczu.

Przeprowadzone badania oraz analizy wykazały, że istnieje możliwość redukcji skurczu elementów drukowanych z wykorzystaniem tradycyjnych metod pielęgnacji choć większość z nich nie wykazuje wystarczającej skuteczności. Potwierdzono przydatność zaproponowanej metody pomiaru skurczu elementów drukowanych oraz wykazano niedoszacowanie wartości skurczu w obowiązujących metodach analitycznych jego prognozowania. Szczegółowe wnioski wraz z proponowanymi dalszymi kierunkami badań przedstawiono w rozdziałach 14-17.

ABSTRACT

The 3D printing with cementitious materials is one of the fastest growing industry branches in the world. Its main advantages are the possibility of shortening the time of construction, reducing material consumption and use of human resources. The idea of 3D printing, called additive manufacturing, is based on successive stacking layers of material using computer-controlled robots. It enables to produce complex 3-dimention structures. The use of cement based mixtures as the material for printing creates opportunities to use such technology also in the construction sector. Over the last 10 years, the number of research teams and commercial companies interested in 3D printing with use of cementitious mixtures has begun to grow exponentially. The increased interest has been a catalyst for many research works that have focused on the durability aspects of additively manufactured elements.

One of the many still unsolved problems is the issue of proper curing of cement-based composites printed structures. Most of the available literature addresses this issue in a superficial way or only recommends further research in this area. The issue of curing is crucial due to the lack of traditional formwork used in traditional concrete construction to protect the fresh material from rapid moisture loss. The lack of this barrier can lead to cracking and reduced strength of the completed elements, which can result in lower durability and the need for expensive repairs.

This dissertation attempts to critically evaluate external and internal curing methods possible to apply in the context of 3D printing technology. The literature review can be divided into 3 main sections. The first section (Chapters 3 and 4) discusses the key aspects of 3D printing technology using cementitious materials. The most relevant scientific publications were cited, the commonly used research methods were analyzed, and various 3D printing techniques were described, distinguishing their capabilities and limitations. The second part (Chapter 5) deals with concrete shrinkage. It analyzes the latest literature on the subject, systematizes the nomenclature and evaluated the measurement methods currently being used by research teams. The third part (Chapter 6) is devoted to the discussion of curing mechanisms and ways of preventing shrinkage deformations. The dissertation refers to national and foreign standard guidelines for typical concrete structures and their applicability in the context of 3D printing technology.

The conducted research, along with the analysis of the obtained results, is presented in Chapters 7-13. The first stage of the research refers to the selection of a suitable mixture for 3D printing, as well as determining the influence of modifications of the composition on the main rheological parameters of fresh material. Specially designed tests were conducted for each mix to determine its suitability for printing. The initial compressive strength of the fresh mixture, which is responsible for the ability to carry the weight of subsequent printed layers in the plastic state, was evaluated. The pumpability and cohesiveness of the mix were also analyzed. The print quality, dimensional stability of printed samples or susceptibility to material discontinuity were evaluated. All the mixtures were subjected to standard strength tests and total shrinkage was determined. In addition, an original method for measuring the total shrinkage of printed parts using non-contact laser technology was proposed. This method allowed continuous measurement of the material deformation both in the plastic state and after setting. The analysis resulted in selection of the best mix for the next stage of testing taking into account influence of various curing methods on composite.

As part of the basic research, the effect of the geometry of the adopted specimens on the values of measured strain in the author's laser method was evaluated. The effect of external constraint on the development of shrinkage was compared and its time-development was analyzed. Afterwards, the methods of internal curing, external curing and the possibility of modifying the composition were critically analyzed. Their effects on both material shrinkage and rheological and mechanical parameters of the composite were evaluated. The obtained results were compared with analytical models of shrinkage prediction.

The conducted research and analysis have shown that it is possible to reduce the shrinkage of printed parts using traditional methods of curing, however most of them do not show sufficient effectiveness. The usefulness of the proposed method for measuring the shrinkage of printed components has been confirmed and the underestimation of shrinkage in existing analytical methods for its prediction has been demonstrated. Detailed conclusions, along with proposed further research directions, are presented in Chapters 14-17.

SYMBOLE I SKRÓTY

 α_T – współczynnik rozszerzalności termicznej betonu

 $\gamma_{sh,\alpha}$ – współczynnik uwzględniający napowietrzenie mieszanki

 $\gamma_{sh,c}$ – współczynnik uwzględniający zawartość cementu w mieszance

 $\gamma_{sh,RH}$ – współczynnik uwzględniający wilgotność względną otoczenia

 $\gamma_{sh,s}$ – współczynnik uwzględniający konsystencję betonu

 $\gamma_{sh,tc}$ – współczynnik uwzględniający długość trwania pielęgnacji

 $\gamma_{sh,vs}$ – współczynnik efektywnego rozmiaru próbki

 $\gamma_{sh,\psi}$ – współczynnik uwzględniający procentowy udział drobnego kruszywa w całym kruszywie

 $\Delta l_{1,i}$ – i-ty odczyt czujnika laserowego na początku próbki

 $\Delta l_{2,i}$ – i-ty odczyt czujnika laserowego na końcu próbki

 $\Delta T(t)$ – zmiana temperatury w trakcie dojrzewania betonu

 $\epsilon(t)$ – skurcz całkowity w modelu B4

 $\epsilon_{au}(t, t_0)$ – skurcz autogeniczny w czasie t w modelu B4

 $\epsilon_{au\infty}$ – końcowy skurcz autogeniczny w modelu B4

 $\epsilon_{sh}(t, t_0)$ – skurcz od wysychanie w czasie t w modelu B4

 $\epsilon_{sh,\infty}(t_0)$ – końcowy skurcz od wysychania w modelu B4

 ϵ_0 – podstawowa wartość skurczu w modelu B4

 ε_c – całkowite odkształcenie skurczowe według EC2

 $\varepsilon_c(t)$ – odkształcenia całkowite w modelu FIB

 ε_{ca} – odkształcenie skurczu autogenicznego według EC2

 $\varepsilon_{cas}(t)$ – odkształcenia wywołane skurczem autogenicznym w modelu FIB

 $\varepsilon_{cc}(t)$ – pełzanie betonu w modelu FIB

 ε_{cd} – odkształcenie skurczowe wywołane wysychaniem według EC2

 $\varepsilon_{cds}(t, t_s)$ – odkształcenia wywołane skurczem od wysychania w modelu FIB

 $\varepsilon_{ci}(t)$ – odkształcenia początkowe w momencie obciążenia w modelu FIB

 $\varepsilon_{cn}(t)$ – łączne odkształcenia niezwiązane z obciążeniem zewnętrznym w modelu FIB

 $\varepsilon_{cs}(t)$ – odkształcenia skurczowe w modelu FIB

- $\varepsilon_{cT}(t)$ odkształcenia termiczne w modelu FIB
- $\varepsilon_{c\sigma}(t)$ łączne odkształcenia związane z obciążeniem zewnętrznym w modelu FIB
- $\varepsilon_{sh}(t, t_c)$ skurcz całkowity betonu w modelu ACI 209-92
- $\varepsilon_{tot,i}$ skurcz całkowity i-tego dnia
- ρ gęstość świeżej mieszanki
- σ naprężenia jednoosiowe panujące w elemencie
- τ_0 współczynnik podstawowej wartości skurczu od wysychania
- τ_{sh} współczynnik zależny od składu mieszanki i geometrii próbki
- τ naprężenia ścinające w mieszance
- Ø średnica,
- \emptyset_d dolna średnica stożka do badań
- A pole przekroju próbki
- b szerokość próbki lub elementu
- c ilość cementu w mieszance
- D efektywny rozmiar próbki
- f_{ci} wynik do danej próbki badawczej
- f_{ck} wytrzymałość charakterystyczna betonu na ściskanie
- f_{cm} średnia wytrzymałość betonu na ściskanie
- f_{cm2} średnia wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach
- f_{cm28} średnia wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach
- fct, fl wytrzymałość na zginanie kompozytu
- $f_{t,frac}$ naprężenia rozciągające przy zerwaniu
- g przyspieszenie ziemskie równe 9,81 $\frac{m}{s^2}$
- h wysokość próbki lub elementu
- h_0 miarodajny wymiar przekroju
- J(t, t') funkcja opisująca odkształcenia dla naprężeń w elemencie
- k ilość kruszywa w mieszance

- k_h współczynnik wilgotności otoczenia
- k_s współczynnik kształtu próbki
- $k_{\tau a}$ współczynnik zależny od rodzaju kruszywa
- l długość początkowa próbki
- lfrac długość ścieżki w momencie zerwania
- l_i odczyt zegara i-tego dnia
- l_0 odczyt początkowy
- n odczyt ścinarki ręcznej
- RH wilgotność względna powietrza
- s ilość spoiwa w mieszance
- S powierzchnia wysychania próbki
- t wiek betonu w dniach
- t_0 wiek betonu w dniach w momencie rozpoczęcia wysychania
- T-temperatur
- u obwód przekroju wystawiony na wysychanie
- v prędkość liniowa druku
- V objętość próbki
- w-ilość wody w mieszance
- w/c-wskaźnik wodno-cementowy

1. WPROWADZENIE

Ostatnie lata to bardzo dynamiczny rozwój automatyzacji i robotyzacji procesów produkcyjnych oraz przemysłowych. Nie inaczej jest w branży budowlanej, która jeszcze do niedawna w znacznym stopniu opierała się na pracy manualnej osób zatrudnionych w tym sektorze przemysłu. Wraz ze wzrostem zapotrzebowania na rynkach nieruchomości oraz spadkiem dostępnych pracowników inwestorzy coraz częściej interesują się możliwością zautomatyzowania niektórych etapów budowy, w celu skrócenia czasu ich realizacji oraz zmniejszenia nakładów ludzkich. Do niedawna najpopularniejszym sposobem na usprawnienie procesu budowalnego było wykorzystywanie prefabrykacji. Natomiast, dzięki rozwojowi technik projektowania komputerowego CAD oraz ogólnej dostępności nowoczesnych technologii, pojawiła się alternatywa w postaci tak zwanego druku 3D. Nazwa pochodzi od angielskiego sformułowania "three dimentional printing", które wykorzystywane jest zamiennie z "additive manufacturing". Tłumacząc te sformułowania na język polski otrzymujemy "druk przestrzenny" oraz "produkcja przyrostowa", które należy rozumieć jako wykonywanie przestrzennych struktur poprzez umieszczanie jedna na drugiej kolejnych warstw materiału w oparciu o przestrzenny model komputerowy. Uniwersalność tej metody sprawiła, że wykorzystywana jest ona w wielu gałęziach przemysłu, medycynie czy budownictwie. Ze względów inżynierskich, w kontekście wykonywania obiektów budowlanych, najbardziej adekwatna wydaje się technologia druku 3D z wykorzystaniem mieszanek na bazie cementu oraz rzadziej gliny czy gipsu.

Choć technologia i jej zastosowanie może wydawać się dość nowatorskie, bazuje ona na zmodyfikowanych mieszankach cementowych stosowanych już w budownictwie. Zmiany i modyfikacje składu mieszanek mogą wydawać się nieistotne, jednak wpływają w znacznym stopniu na zachowanie i właściwości wykonanych elementów, przez co dotychczasowa wiedza z zakresu technologii betonu nie zawsze jest adekwatna i wystarczająca. To z kolei mobilizuje badaczy na całym świecie do próby opisu i wyjaśnienia zjawisk zachodzących w materiałach wykorzystywanych w druku 3D. Ponieważ brakuje na świecie norm i standardów prowadzenia badań technologii przyrostowej, podejście badawcze zespołów na świecie różni się i te same parametry badane są w odmienny sposób. To pokazuje potrzebę usystematyzowania i zharmonizowania danego zagadnienia.

W przypadku technologii przyrostowej wykorzystującej mieszanki na bazie cementu, zwłaszcza w Polsce, obecna jest dość gorąca dyskusja co do stosowanego nazewnictwa: czy materiał drukowany to beton czy zaprawa. W polskiej oraz angielskiej literaturze znajdziemy

odniesienia, że beton (ang. concrete) to materiał konstrukcyjny stanowiący mieszaninę wody, cementu, kruszywa drobnego i grubego oraz innych dodatków mineralnych i domieszek chemicznych. Zaprawa pod względem składu różni się przede wszystkim brakiem grubego kruszywa, najczęściej stosuje się kruszywo do 4 mm. Inne jest też zastosowanie wspomnianych materiałów: beton sam w sobie traktowany jest jako materiał konstrukcyjny zdolny do przenoszenia dużych obciążeń, natomiast zaprawa jest materiałem dodatkowym, najczęściej stosowanym do łączenia małogabarytowych elementów murowych. Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, wydaje się bardziej właściwym mówienie o druku 3D mieszankami betonowymi, skoro wykonane w ten sposób elementy mają stanowić fragmenty lub całą konstrukcję budynku. Jest to również spójne z powszechnie stosowanym, zwłaszcza na początku rozwoju technologii, nazewnictwem w języku angielskim, czyli 3D concrete printing (pol. druk 3D betonem). Ze względów jednak na stosowane uziarnienie, przekrój wykonywanych elementów oraz właściwości reologiczne stosowanym mieszankom bliżej jest do typowych zapraw budowlanych i takie też określenie coraz częściej pojawia się w światowej literaturze (ang. additive manufacturing with cement mortar). W związku z brakiem jednoznaczności w środowisku akademickim w niniejszej dysertacji postanowiono stosować określenie kompozyt cementowy jako rozwiązanie pośrednie, godzące oba podejścia semantyczne.

Pomijając formalne nazewnictwo stosowanych materiałów, bardzo ważne są specyficzne warunki wykonania, dojrzewania i dalszego funkcjonowania elementów budowlanych wykonanych w technologii druku 3D. Jedną z ważniejszych różnic, w stosunku do powszechnie wykonywanych konstrukcji żelbetowych, jest brak stosowania szalunków i tradycyjnego zbrojenia stalowego. Kwestia zbrojenia jest dość oczywista, w elementach wykonywanych warstwowo, gdzie poszczególne warstwy są małych wymiarów rzędu 50 mm szerokości i 10-15 mm wysokość brak jest możliwości ułożenia tradycyjnego zbrojenia z prętów stalowych. Problem ten można minimalizować poprzez zastosowanie zbrojenia rozproszonego lub wykorzystanie konstrukcji drukowanej jako szalunku traconego klasycznych elementów żelbetowych. Bardziej złożony jest problem stanowiący jedną z głównych zalet tej technologii, czyli wyeliminowanie konieczności stosowania szalunków. Ich wyeliminowanie znacząco skraca czas wykonania elementu, jednak wymusza stosowanie mieszanek o zupełnie innej konsystencji niż w przypadku tradycyjnych betonów. Przede wszystkim świeży kompozyt cementowy bezpośrednio po wydrukowaniu musi być na tyle sztywny, aby nie zmieniał kształtu pod wpływem własnego ciężaru oraz kolejnych drukowanych warstw. Dodatkowo

elementy drukowane cechują się smukłymi przekrojami, szerokość pojedynczej ścieżki rzadko przekracza 50 mm. Tak smukły element nieosłonięty deskowaniem narażony jest na bardzo intensywne parowanie, ucieczkę wody, a w konsekwencji skurcz od wysychania. Kolejnym zagadnieniem jest skurcz autogeniczny, który zachodzi we wszystkich mieszankach na bazie cementu. Jest on związany ze zmianą objętości składników w procesie hydratacji. Mieszanki wykorzystywane w technologii druku 3D cechują się bardzo dużym udziałem spoiwa, co dodatkowo potęguje podatność na odkształcenia skurczowe. Jest to bardzo poważny problem, bo świeżo wykonany element, z mieszanki zawierającej dużą ilość spoiwa podlega znacznym zmianom objętościowym w krótkim czasie ze względu na skurcz całkowity. Stąd też tak kluczowe jest odpowiednie przebadanie zjawiska rozwoju odkształceń skurczowych w elementach drukowanych oraz określenie możliwych metod ich minimalizacji.

W rozprawie doktorskiej podjęto próbę opisu zjawiska skurczu całkowitego kompozytu cementowego wykorzystywanego w technologii druku 3D. Ze względu na warunki wytwarzania elementów w technologii przyrostowej konieczne jest zapewnienie odpowiedniej pielęgnacji materiału, aby minimalizować odkształcenia skurczowe. Autor ocenia przydatność i możliwość praktycznego zastosowania różnych form pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej. Określono wpływ wybranych metod pielęgnacji na właściwości mechaniczne i reologiczne oraz skurcz całkowity kompozytu cementowego wykorzystywanego w technologii druku 3D.

2. CEL I TEZA PRACY

Na przestrzeni ostatnich lat obserwowany jest gwałtowny rozwój zainteresowania jak i samej technologii druku przyrostowego z wykorzystaniem kompozytów cementowych w budownictwie. Ponieważ samą technologię wciąż uznaje się za nową i rozwijającą się przede wszystkim na poziomie badań laboratoryjnych brak jest powszechnie przyjętych norm i standardów wykonywania elementów jak również ich późniejszego badania. Sama technologia bazuje mocno na już ugruntowanej wiedzy dotyczącej konstrukcji żelbetowych i ogólnie rozumianej technologii betonu, jednak ma przynajmniej dwie główne cechy, które w znaczący sposób ją wyróżniają: brak stosowania szalunków oraz tradycyjnego zbrojenia konstrukcyjnego.

Na podstawie studium literatury i analiz wyników badań wstępnych wykonanych w trakcie realizowania rozprawy sformułowano następującą tezę badawczą:

Zastosowanie odpowiedniej formy pielęgnacji zewnętrznej lub wewnętrznej ma istotny wpływ na redukcję odkształceń skurczowych w kompozytach cementowych wykorzystywanych w technologii druku 3D.

Wychodząc naprzeciw wspomnianym potrzebom badawczym głównym celem rozprawy doktorskiej jest zaproponowanie, przebadanie i ocena przydatności różnych form pielęgnacji wewnętrznej i zewnętrznej kompozytów cementowych wykorzystywanych w technologii druku 3D. Uszczegóławiając powyższy cel główny rozprawy realizowany był poprzez następujące cele pośrednie:

- ustalenie składów mieszanek i ich właściwości niezbędnych do zastosowania ich w technologii druku 3D z wykorzystaniem dostępnego robota drukującego;
- wybór oraz kompleksowe przebadanie mieszanki do badań zasadniczych;
- przebadanie i przeanalizowanie wpływu różnych metod pielęgnacji na właściwości elementów wykonanych z kompozytu cementowego w technologii druku 3D;
- ocena skuteczności i dopasowania powszechnie stosowanych modeli prognozowania skurczu betonów w stosunku do mieszanek stosowanych w druku 3D.

Badania zasadnicze prowadzone były na drukowanych próbkach liniowych przy zminimalizowanym ograniczeniu odkształcalności, tak aby możliwy był pomiar całkowitego skurczu swobodnego mieszanek cementowych. Określony został również wpływ geometrii wykonanego elementów na jego odkształcenia skurczowe. Przebadano próbki jednowarstwowe, które pozwalały na wyeliminowanie wpływu osiadania i odkształceń świeżej mieszanki pod wpływem kolejno drukowanych warstw oraz próbki 5 warstwowe dla których rejestrowano zmianę długości warstwy dolnej, środkowej oraz górnej. Przeanalizowano również wpływ ograniczenia wywołanego tarciem podłoża na rejestrowane wartości skurczu całkowitego. Z powszechnie stosowanych metod pielęgnacji tradycyjnych konstrukcji betonowych wybrano zbiór metod możliwych do zastosowania w przypadku elementów wykonanych w technologii druku 3D. Oceniono wpływ wybranych metod pielęgnacji zewnętrznej oraz wewnętrznej na odkształcenia skurczowe. Sprawdzono również łączny efekt najskuteczniejszych metod pielęgnacji wewnętrznej oraz zewnętrznej na skurcz całkowity. Dodatkowo przeanalizowano wpływ wybranych metod pielęgnacji na właściwości reologiczne oraz mechaniczne kompozytu cementowego.

3. TECHNOLOGIA DRUKU 3D

3.1. WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich lat można zaobserwować gwałtowny rozwój automatyzacji i mechanizacji produkcji. Sukces tego procesu można przypisać przede wszystkim aspektom ekonomicznym: automatyzacja skraca czas produkcji i przekłada się na obniżenie kosztów całkowitych przedsięwzięcia [1]. W kontekście budownictwa i konstrukcji betonowych proces automatyzacji i uprzemysłowienia zachodził znacznie wolniej i w mniejszym stopniu niż miało to miejsce w pozostałych sektorach przemysłu. W ciągu ostatnich 20 lat najczęściej stosowanym usprawnieniem procesu wznoszenia budowli betonowych czy żelbetowych była prefabrykacja. Pozwalała ona skrócić czas wznoszenia budowli i ograniczyć koszty robocizny na placu budowy, jednak dalej wymagała dużych nakładów ludzkich w zakładach produkcyjnych. Dzięki rozwojowi technologii wykorzystywanych w innych dziedzinach przemysłu możliwe jest jednak dalsze udoskonalanie procesu budowlanego poprzez skrócenie czasu realizacji, obniżenie kosztów całkowitych i redukcję szkodliwego wpływu na środowisko - wszystko to możliwe jest przy zastosowaniu technologii druku przyrostowego nazywanej często technologią druku 3D. Ciężko wskazać dokładnie kiedy narodziła się ta koncepcja, jednak wielu badaczy podaje rok 1987 i publikację patentów przez Charles'a Hulla i Jean-Claude'a Andre [2,3]. Obecnie dostępnych do komercyjnego wykorzystania jest wiele różnych technik druku przyrostowego, ale wszystkie łączy ta sama idea. Druk przyrostowy, nazywany też zamiennie drukiem 3D, polega na zautomatyzowanym układaniu na sobie kolejnych warstw materiału, czyli filamentu. Materiał ten jest podawany do elementu formującego (głowicy lub drukującej). Przykładową drukarkę 3D wykorzystującą tworzywo sztuczne dyszy przedstawiono na rysunku 1. Sposób podawania filamentu zależny jest od rodzaju drukowanego materiału, obecnie najczęściej są to tworzywa sztuczne (ABS, PET czy PLA) [4–7], materialy naturalne (glina) [8–10], mieszanki cementowe [11–13], geopolimery [14–16] czy nawet pyły metaliczne [17-19]. W ciągu ostatniej dekady druk 3D ze względu na możliwości tworzenia struktur o skomplikowanej geometrii wykorzystywany był głównie w medycynie (implanty i protezy), przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, wojskowym czy nawet jubilerskim [20]. Obecnie coraz częściej rozważane jest stosowanie druku przyrostowego do wytwarzania elementów wielkogabarytowych. Tu popularność zyskują materiały na bazie cementu.



Rysunek 1. Przykładowa drukarka 3D wykorzystująca filament plastikowy [4].

Punktem wyjścia do wytworzenia elementu w technologii druku 3D zawsze jest przestrzenny model komputerowy przygotowany w środowisku CAD (*ang. computer-aided design*, czyli projektowanie wspomagane komputerowo). Następnie na podstawie modelu przygotowuje się odpowiedni kod sterujący maszyną drukującą potocznie nazywaną drukarką 3D. Obecnie większość dostępnych na rynku drukarek wyposażona jest w wbudowane oprogramowanie wykonujące zamianę modeli na kod, taki program nazywany jest *slicerem* co w wolnym tłumaczeniu z języka angielskiego oznacza dzielenie na plastry (warstwy). W przypadku sprzętu wykorzystywanego na skalę przemysłową możliwe jest też własnoręczne narzucenie sposobu druku, wprowadzając komendy w języku programowania G-kod, powszechnie stosowanego przy obsłudze frezarek automatycznych i maszyn CNC [21]. Proces tworzenia wydruku w technologii 3D przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat przygotowania wydruku 3D.

3.2. DRUK 3D MATERIAŁAMI CEMENTOWYMI

Technologia druku trójwymiarowego z wykorzystaniem mieszanek cementowych jest obecnie jednym z najważniejszych kierunków rozwoju badań naukowych oraz przyciąga coraz

większą uwagę zarówno badaczy jak i inwestorów. Analizując dorobek naukowy dotyczący publikacji badań w technologii druku 3D w latach 1997-2016, łatwo można zauważyć olbrzymi wzrostowy zainteresowania tą technologią w latach 2013-2016, co obrazuje rysunek 3. Ilość publikacji w czasopismach naukowych oraz wystąpień konferencyjnych w latach 2013-2016 wzrosła aż dwukrotnie w stosunku do lat 1997-2012. Sugeruje to, że druk 3D mieszankami cementowymi jest obecnie bardzo intensywnie zgłębiany i analizowany oraz stanowi nowy obszar zainteresowania branży budowlanej [22]. W porównaniu z tradycyjnymi metodami wznoszenia budynków, zastosowanie druku 3D w trakcie realizacji konstrukcji betonowych wykazuje wysoki stopień mechanizacji, co przekłada się bezpośrednio na szybsze tempo budowy i niższe nakłady pracy, a to pozwala na obniżenie całkowitych kosztów inwestycji. Dodatkowo, w przypadku stosowania technologii druku 3D w budownictwie, jedną z głównych zalet jest wyeliminowanie konieczności stosowania deskowań i szalunków w tradycyjnej formie. Umożliwia to tworzenie bardziej rozbudowanych i skomplikowanych geometrii przy niskim zużyciu dodatkowych zasobów [11,23,24]. Właśnie dzięki tym zaletom technologia druku 3D staje się tak interesującą i obiecującą alternatywą dla tradycyjnego budownictwa. Powala ona minimalizować główne problemy, z którymi od lat boryka się ten sektor:

- niski poziom uprzemysłowienia,
- poważne zanieczyszczenie środowiska,
- brak siły roboczej



• nadmierne zużycie surowców nieodnawialnych.

Brak stosowania szalunków oraz swoboda kształtowania geometrii elementów drukowanych wiąże się z koniecznością opracowania specjalnych dedykowanych mieszanek i technik wykonywania elementów. W przypadku druku przyrostowego możemy podzielić go na dwie grupy w kontekście techniki wytwarzania elementu: drukowanie przez wytłaczanie materiału (ang. extrusion-based 3D printing) albo przy wykorzystaniu iniekcji w podłożu ze spoiwa cementowego (ang. particle-bed 3D printing) [24,25]. Jedną z pierwszych metod polegająceą na wytłaczaniu materiału było tak zwane contour crafting (CC) czyli drukowanie po obrysie projektowanych elementów. Metoda ta powstała pod koniec lat '90 a jej autorem był Behrokh Khoshnevis z University of Southern California w USA [26]. Następnie wiele zespołów badawczych udoskonalało ją i modyfikowało, spośród których jako liderów tej technologii należy wspomnieć Loughborough University z Wielkiej Brytanii oraz Eindhoven University of Technology (TU/e) w Holandii. W oryginalnym zamyśle metoda CC miała polegać na wytłoczeniu świeżej mieszanki cementowej z dyszy drukującej wyposażonej w dwie powierzchnie zacierające i wyrównujące beton jak pokazano na rysunku 4. Dzięki temu drukowany element miał mieć gładkie ściany zewnętrzne, połaczenia kolejnych warstw przebiegały idealnie równolegle. Metoda ta była modyfikowana poprzez zastosowanie dysz drukujących o różnej geometrii przekroju (kołowe, kwadratowe, prostokątne czy trapezowe) oraz rezygnację z elementów zacierających. Rozmiar dyszy drukującej zespoły badawcze dostosowywały do uziarnienia badanych mieszanek i wielkości badanych elementów.



Rysunek 4. System do druku metodą contour crafting autorstwa B. Khoshnevis [26].

W przypadku metod polegających na selektywnym dodawaniu aktywatora do spoiwa poprzez iniekcję - najczęściej stosowaną, opisywaną i wykorzystywaną jest metoda D-shape opracowana przez Enrico Dini, założyciela Monolite UK Ltd [27]. Metoda ta przez lata ewoluowała i była udoskonalana przez kolejnych badaczy ale jej pierwotne założenia pozostają te same. W zamkniętej przestrzeni nanosi się cienką warstwę materiału w formie sypkiej,

wyrównuje się ją, a następnie komputerowo sterowany robot w wybranych miejscach natryskuje lub aplikuje odpowiedni aktywator [25]. W dalszym etapie nanosi się kolejną warstwę materiały sypkiego i powtarza proces aplikacji, w miejscu dodania aktywatora materiał wiąże i twardnieje, a niezwiązana reszta stanowi stałe podparcie kolejnych warstw [28]. Dzięki temu możliwe jest pełne wykorzystanie idei druku 3D i tworzenie najbardziej skomplikowanych struktur przestrzennych. Poglądowy schemat działania technologii przedstawiono na rysunku 5, natomiast na rysunku 6 zaprezentowano gotowy wydruk. Po zakończonym procesie druku usuwa się niezwiązany materiał, który może być ponownie wykorzystany. Ze względu na konieczność wykonywania elementów w technologii D-shape w ograniczonej przestrzeni (powstrzymującej suchy materiał przed rozsypaniem), technologia ta wykorzystywana jest raczej do prefabrykacji elementów małogabarytowych, jednak pojawiają się już pierwsze próby zastosowania ten metody in-situ [29].



Rysunek 5. Schematyczne działanie technologii druku D-shape [25].

W przypadku druku 3D z przeznaczeniem do zastosowania w sektorze budowlanym możemy również podzielić technologię ze względu na rodzaj stosowanej mieszanki. Pomijając materiały wykorzystywane do budowy części maszyn (tworzywa sztuczne lub pył metaliczny) czy elementów użytkowych (ceramika lub glina), w kontekście zastosowań konstrukcyjnych możemy mówić o mieszankach cementowych lub geopolimerach [30]. Geopolimery, czyli nieorganiczne materiały polimerowe, nazywane są również materiałami aktywowanymi alkaliami. Pod względem chemicznym geopolimery to związki krzemu lub glinu, które w obecności związków silnie zasadowych NaOH lub KOH reagują i wiążą wytwarzając materiał zbliżony parametrami mechanicznymi do betonu. Geopolimery mogą być wytwarzane z naturalnych surowców, jak również z produktów odpadowych takich jak popiół lotny czy pył krzemionkowy. Do głównych zalet geopolimerów możemy zaliczyć wysoką ognioodporność, odporność na korozję chemiczną, wysoką wytrzymałość mechaniczną i doskonałą trwałość [31]. Od wczesnych lat 80. ubiegłego wieku geopolimery są badane pod kątem zastąpienia zwykłego cementu portlandzkiego, głównie ze względu na ich niską emisję dwutlenku węgla i zalety użytkowe. Natomiast cała technologia związana z wytworzeniem geopolimerów, ich użytkowaniem, badaniem i wykorzystaniem w druku 3D różni się na tyle od technologii powiązanej z mieszankami cementowymi, że stanowi osobny rozdział nauki i na potrzeby niniejszych rozważań nie będzie analizowana.

Co do mieszanek cementowych wykorzystywanych w druku 3D składają się one, podobnie jak zwykły beton, z cementu, kruszywa (najczęściej do 2 mm), dodatków mineralnych i domieszek chemicznych. Ze względu na brak możliwości stosowania grubego kruszywa w większości dostępnych technik druku 3D, niektórzy badacze określają ten materiał mianem zaprawy, a nie betonu.



Rysunek 6. Fragment kolumny o zoptymalizowanym kształcie wydrukowany techniką D-shape [25].

Wraz z rozwojem zainteresowania technologią druku 3D z wykorzystaniem mieszanek cementowych, na świecie wydrukowano już pierwsze konstrukcje inżynierskie. W 2015 r. w Chinach został wydrukowany pięciopiętrowy apartamentowiec, skonstruowany przez firmę WinSun z wykorzystaniem technologii *contour crafting* [32]. W kolejnym roku, firma Acciona wykorzystując technologię D-shape wydrukowała most dla pieszych [32]. W 2019 r. w Szanghaju powstał z kolei most wydrukowany w technologii 3D o długości 26,3 m. Przy jego wykonaniu wykorzystano prefabrykację poszczególnych segmentów, które połączono i sprężono na miejscu budowy [32]. Zrealizowany obiekt po oddaniu do użytkowania przedstawiono na rysunku 7. *Contour crafting* i drukowanie betonu, których idea opiera się na wydrukowaniu zewnętrznego obrysu elementu z ewentualnym wykratowaniem wewnętrznym, są obecnie głównymi metodami wykorzystywanymi w technologii druku 3D stosowanymi w budownictwie [26,33]. Mieszankami, które się stosuje mogą być te na bazie cementu lub pyłów i popiołów aktywowanych alkalicznie (geopolimery). Mieszanka cementowa z drobnym

kruszywem jest używana do tworzenia zarysu konstrukcji, która wewnątrz pozostaje pusta, dzięki temu możliwa jest redukcja zużycia materiału przy jednoczesnej poprawie właściwości izolacyjnych wydrukowanych elementów.



Rysunek 7. Kładka dla pieszych wydrukowana w technologii druku 3D, Szanghaj, 2019 [34].

Fascynującym elementem druku 3D jest precyzja wykonania konstrukcji i ich powtarzalność. Należy pamiętać, że sama precyzja wykonania wydruku zależy od kilku parametrów, ale najważniejszymi jest stosowany materiał i technika druku. Na przykład do drukowania elementów z tworzyw sztucznych, najlepiej nadadzą się techniki fused deposition modeling (druk roztopionym materiałem) oraz stereolitografia (utwardzanie żywicy światłem), które pozwalają na uzyskiwanie dokładności nawet rzędu 300 µm [27]. Taka dokładność w przypadku druku materiałami cementowymi jest trudna do osiągniecia, choć w przypadku zastosowania techniki polegającej na precyzyjnej aplikacji aktywatora w podłożu ze spoiwa (np. technologia D-shape) możliwe jest uzyskanie precyzji na poziomie 1mm przy grubości warstw do nawet 4 mm [35]. W przypadku bardziej praktycznej i częściej stosowanej metody contour crafting ciężko jednoznacznie określić dokładność druku ze względu na ograniczenia wymiarów warstw, które mają grubość rzędu 6 do 25 mm (najczęściej 10-15 mm) i drukowane są z głowic o przekroju kołowym średnicy najczęściej do 25 mm. Przy takich ograniczeniach technicznych możemy mówić o milimetrowej dokładności uwzględniając powtarzalność elementów, natomiast minimalny rozmiar wykonywanych detali i elementów należy podawać raczej w centymetrach [35]. Takie ograniczenia nie stanowią jednak problemu, jeśli myślimy o zastosowaniu druku 3D w rozwiązaniach inżynierskich kiedy gabaryty projektowanych elementów najczęściej określane są w metrach, jak w przypadku budynku mieszkalnego przedstawionego na rysunku 8.



Rysunek 8. Budynek mieszkalny o konstrukcji wykonanej w technologii contour crafting przez firmę WinSun [27].

3.3. CECHY MATERIAŁOWE KOMPOZYTÓW DO DRUKU 3D

Technologia druku 3D z wykorzystaniem kompozytów cementowych (3DCP) oprócz swoich wspomnianych już zalet generuje wyzwania, z którymi trzeba się zmierzyć. Pompowanie mieszanki, wytłaczanie jej przez głowicę, układanie w kolejnych warstwach bez tymczasowego podparcie to główne problemy. Właśnie szczególne wymagania reologiczne w technologii 3DCP utrudniają jej zastosowanie na placu budowy i powszechną komercjalizację. Przede wszystkim w stosunku do tradycyjnie stosowanych mieszanek betonowych, te wykorzystywane w druku 3D cechują się zupełnie inną urabialnością, a po procesie druku nie ma możliwości odpowiedniego ich zagęszczenia co przekłada się na późniejsze właściwości [36–39]. Dodatkowo materiał wykorzystywany w druku musi cechować się szybkim przyrostem wytrzymałości i twardnieniem. Stąd też większość badaczy skupia się na mieszankach cementowych z czystym cementem portlandzkim o wysokiej wytrzymałości wczesnej (CEM I R), a także cementach glinowych, zaprawach zbrojonych włóknami, geopolimerów na bazie żużla oraz materiałach na bazie gliny [40–43].

Jak wspomniano w powyższym akapicie w przypadku kompozytów cementowych wykorzystywanych w druku 3D kluczowe są nieco inne właściwości niż w przypadku betonów tradycyjnych. Ze względu na brak ścisłego nazewnictwa niektórych z tych parametrów w języku polskim większość badaczy bazuje dalej na anglojęzycznych nazwach: *pumpability* (pompowalność), *extrudability* (wytłaczalność), *buildability* (zdolność do przenoszenia obciążeń w stanie plastycznym), *compressive stregnth* (wytrzymałość na ściskanie) oraz *open time* (czas przydatności mieszanki do druku) [44]. Dokładny opis wymienionych cech, metody ich badań oraz znaczenie w procesie druku przyrostowego zostało omówione w rozdziale 4. Z wymienionych wyżej pięciu głównych cech kompozytów cementowych uznaje się, że kluczowe znaczenie ma wytłaczalność (*extrudability*) oraz zdolność przenoszenia obciążeń (*buildability*), ponieważ mają one bezpośrednie przełożenie na jakość wykonanych elementów

i tempo wydruku. Do zapewnienia odpowiedniej jakości wydruku, stosowany materiał powinien mieć wystarczającą płynność i urabialność, aby zapewnić ciągły i bezproblemowy wypływ mieszanki z głowicy i dyszy drukującej. Jednocześnie, po wydrukowaniu ścieżka czy też element powinien mieć odpowiednio wysoką wytrzymałość na ścinanie i ściskanie aby przenieść obciążenia związane z ciężarem własnym kolejno drukowanych warstw [45]. Inaczej mówiąc kompozyt ma mieć niską lepkość i pozostawać płynny w trakcie procesu pompowania, a po opuszczeniu dyszy drukującej być na tyle sztywnym aby umożliwić odpowiednie ułożenie, zachować swój kształt i nie odkształcić się pod naciskiem kolejnych warstw, zapewniając jednak odpowiednie ich zespolenie [46]. Oznacza to, że mieszanka nadawać będzie się do druku z wykorzystaniem danego urządzenia tylko jeśli pompa będzie w stanie wygenerować siłę przekraczającą granicę płynięcia (ang. *yield stress*) materiału, zmuszając go do swobodnego wypływu z dyszy drukującej. Granica płynięcia musi być na tyle wysoka, aby zabezpieczyć materiał przed dalszym płynięciem po opuszczeniu głowicy drukarki. Schematycznie zobrazowano to na rysunku 9 przygotowanym przez Lu B. i inni [40].



Rysunek 9. Schematyczny wykres obrazujący zależność między granicą płynięcia i lepkością, a przydatnością do druku 3D [40].

Mieszanki z obszarze 1 i 2 cechują się dobrą pompowalnością. Linią przerywaną oznaczono umownie granicę między dobrą i słabą zdolnością do przenoszenia obciążeń w stanie plastycznym, obszar oznaczony numerem 5 to mieszanki posiadające bardzo niską granicę płynięcia i lepkość, które stwarzają ryzyko segregacji. Ten schematyczny rysunek pozwala w prosty sposób zobrazować potrzebę wyznaczenia kilku parametrów w odpowiednich zakresach, aby mieszanka nadawała się do druku 3D. Dużym wyzwaniem i problemem badawczym jest gwałtowna zmienność tego parametru w krótkim czasie. Granica płynięcia w betonie zwiększa się ze względu na nieodwracalne reakcje chemiczne związane z hydratacją cementu oraz odwracalne zmiany fizyczne wynikające z właściwości tiksotropowych kompozytów do druku 3D [45]. To właśnie czas, w którym granica płynięcia

znajduje się w zakresie umożliwiającym przepływ mieszanki i zachowanie kształtu wykonanego elementu nazywamy czasem przydatności mieszanki (ang. *open time*).

Przy projektowaniu mieszanek do druku 3D z wykorzystaniem kompozytów cementowych stosuje się inne ilości drobnego kruszywa i domieszek chemicznych niezbędnych do uzyskania odpowiedniej mieszanki, niż w przypadku betonów tradycyjnych czy betonów wysokowartościowych [47]. Przykładowe składy materiałowe mieszanek wykorzystywanych w druku 3D, do wytworzenia betonów tradycyjnych czy wysokowartościowych przytoczono na rysunku 10. Przedstawiono trzy mieszanki na bazie cementu zaproponowane przez Le i inni [46] (M1), Nerella i Mechtcherine [48] (M2) oraz Raul i inni [45] (M3). Zestawiono je z geopolimerową mieszanką do druku stosowaną przez Chougan i inni [49] (M6), betonem wysokowartościowym zaproponowanym przez Graybeal [50] (M4) oraz betonem tradycyjnym przedstawionym przez Neville i Brooks [51] (M5).



Rysunek 10. Porównanie procentowego składu masowego mieszanek do druku 3D (3DPC), geopolimeru do druku 3D (3DGP), betonu wysokowartościowego (UHPC) i betonu tradycyjnego (CC) [47].

Jedną z głównych różnic w składzie mieszanek do druku 3D w stosunku do tradycyjnego betonu jest brak grubego kruszywa w przypadku tych pierwszych. Grube kruszywo (>2 mm) co do zasady nie nadaje się do druku ze względu na ograniczenia techniczne pomp i mały przekrój pojedynczych warstw. Również w przypadku betonów wysokowartościowych udział kruszywa grubego jest niski lub zerowy, a pozostały udział składników takich jak cement i kruszywo drobne jest zbliżony do mieszanek wykorzystywanych w druku 3D. Zgodnie z dostępnymi badaniami stosowanie grubego kruszywa w betonach o wysokiej wytrzymałości w stosunku 0,33-1,00 kruszywa grubego do drobnego może obniżyć wytrzymałość na ściskanie do 7% ale co istotniejsze zmniejsza rozpływ mieszanki nawet o 55% i pogarsza urabialność. Stosowanie grubego kruszywa w stosunku poniżej 0,5 pozwala za to na poprawę aspektów ekonomicznych mieszanki bez znaczącego pogorszenia parametrów mechanicznych [52].

Kolejną zauważalną różnicą między mieszankami do druku 3D a tradycyjnym betonem jest udział cementu i całego spoiwa w składzie. Tradycyjny beton ma niższą zawartość cementu, najczęściej wahającą się między 300 kg/m³ a 350 kg/m³. Również łączna ilość spoiwa jest mniejsze niż w przypadku mieszanek 3DPC, podobnie jak zawartość kruszywa drobnego i domieszek chemicznych. Dodatki mineralne oraz różne rodzaje spoiwa są często stosowane w mieszankach do druku w celu modyfikacji właściwości reologicznych wpływających na pompowalność, wytłaczalność czy zdolność przenoszenia obciążeń przez świeżą mieszankę. Stosowanie ich zwiększa też tiksotropowość mieszanki co jest bardzo korzystne w przypadku technologii druku przyrostowego [44,47,48]. Dodatkowo stosowanie dodatków mineralnych takich jak popiół lotny czy mączka wapienna pozwala na redukcję użycia cementu i zmniejszenie śladu węglowego mieszanki [53,54]. Podobne efekty daje stosowanie nanomateriałów, które ze względu na mały rozmiar, dużą powierzchnię właściwą oraz wysoką reaktywność pozwalają na redukcję zawartości cementu w mieszance bez utraty właściwości niezbędnych do zastosowania w druku 3D [55,56].

	Spoiwo	Wskaźnik w/s	Wskaźnik s/k	Kruszywo	Domieszki [% m.c.]
Perrot i inni [57]	Cement	0,41	1,00	0-0,1 mm	0,30
Le i inni [58]	Cem/P.L./P.K. 0,7:0,2:0,1	0,28	0,66	0-2 mm	1,00
Nerella i inni [59]	Cem/P.L./P.K. 0,26:0,26:0,48	0,42	0,65	0-2 mm	3,00
Zhang i inni [60]	Cem/P.K./NG 0,96:0,02:0,02	0,50	1,00	0-1 mm	0,26
Paul i inni [61]	Cem/P.L./P.K. 0,41:0,39:0,20	0,40	0,59	0-1 mm	1,00
Mechtcherine i inni [62]	Cem/P.L./P.K. 0,59:0,23:0,18	0,30	0,40	0-8 mm	0,84
Kazemian i inni [63]	Cem/P.K. 0.9:0.1	0,43	0,44	0-2,36 mm	-

Tabela 1 Proporcje składników w mieszankach do druku 3D.

Objaśnienia: Cem – cement; P.L. – popiół lotny; P.K. – pył krzemionkowy;

N.G. – nanoglina; m.c. – masy cementu

Przykładowe proporcje składników w mieszankach używanych w technologii druku 3D przedstawiono w tabeli 1. Większość autorów w swoich publikacjach zaznacza, że prezentowany finalny skład jest wynikiem wielokrotnie modyfikowanych mieszanek

testowych, gdyż dla danego zestawu drukującego ciężko opracować wiele mieszanek o zbliżonych parametrach druku [1]. We wszystkich mieszankach zwraca uwagę wysoka zawartość frakcji pylastych oraz brak zastosowania kruszywa grubego o czym wielokrotnie wspominano w kontekście technologii 3DCP. Najczęściej maksymalny wymiar kruszywa stosowany w mieszankach cementowych do druku to 2 mm [57,58,64–67]. Dostępne są pojedyncze publikacje dokumentujące próbę wykorzystania również kruszywa grubego ale nie spotyka się to podejście z szerszym zainteresowanie badaczy [68]. W zdecydowanej większość badań, co podkreślane jest w publikacjach przeglądowych do kontrolowania czasu przydatności oraz wiązania mieszanki wykorzystywane są superplastyfikatory, aktywatory i domieszki opóźniające wiązanie [1]. Analizując dostępną literaturę można stwierdzić, że mieszanki wykorzystywane w druku 3D cechują się wskaźnikiem w/s (woda/spoiwo) w zakresie 0,23-0,41 oraz s/k (spoiwo/kruszywo) 0,63-1,00. Tak dobrane parametry składu mieszanki pozwalają uzyskać drukowalny materiał o optymalnych parametrach mechanicznych po związaniu.

4. WŁAŚCIWOŚCI MIESZANEK CEMENTOWYCH DO DRUKU 3D

Omawiając właściwości mieszanek na bazie cementu stosowanych w technologii druku 3D należy rozgraniczyć dwie główne fazy analizy: właściwości reologiczne niezwiązanej mieszanki cementowej oraz właściwości fizyczne i mechaniczne stwardniałego kompozytu cementowego. Cały proces wytwarzania elementów przestrzennych w technologii 3DPC można podzielić na 4 główne etapy stosując analogię do tradycyjnych elementów żelbetowych. Schematycznie proces tworzenia elementów w technologii druku 3D przedstawiono na rysunku 11 wraz z zaznaczeniem najważniejszych cech związanych z poszczególnymi fazami procesu.



Rysunek 11. Właściwości mieszanek do druku 3D w trakcie procesu wytwarzania i dojrzewania [32].

Proces produkcji podobnie jak w przypadku każdej mieszanki na bazie spoiwa hydraulicznego zaczyna się od mieszania składników. W zależności od stosowanych systemów do druku mieszarka może być połączona z zestawem pomp (np. typu DUO-MIX) lub po wymieszaniu składników świeżą mieszankę transportujemy do zestawu pompującego lub tłoczącego. Pierwsze rozwiązanie stosowane jest przede wszystkim w rozwiązaniach wielkogabarytowych, gdzie niezbędne jest ciągłe wytwarzanie i podawanie mieszanki przez długi okres tak aby drukowany materiał miał stałe parametry. W przypadku mniejszych zestawów, wykorzystywanych najczęściej w celach badawczych i do wytwarzania małych elementów wykorzystuje się osobno mieszarki i pompy.

Kolejnym etapem wykonania elementu w technologii 3DCP jest właśnie pompowanie lub tłoczenie mieszanki. W przypadku betonów tradycyjnych jest to etap często pomijany w projektach technologicznych, gdyż w większości przypadków pompowanie odbywa się na stosunkowo krótkich odcinkach. Największe dostępne w Polsce pompy samojezdne mają wysięg do 80 m [69]. Średnica wewnętrzna węża wynosi najczęściej 125 mm. W przypadku betonu tradycyjnego pompowanego, stosowanego w budownictwie kubaturowym, najczęściej mamy do czynienia z klasami konsystencji S4-S5 co przekłada się na bezproblemową pompowalność betonu. W przypadku mieszanek cementowych wykorzystywanych w druku 3D mówimy przede wszystkim o innej konsystencji betonu i średnicach węży tłocznych. Jeśli chodzi o konsystencję to ze względu na druk bez dodatkowego podparcia w formie szalunku, mieszanki zakwalifikowane byłby do klasy konsystencji S1. Dodatkowo w zestawach wyposażonych w pompy najczęściej stosowane są przewody tynkarskie o średnicy 25 mm [70].



Rysunek 12. Rodzaje dysz: a) dysza pionowa, b) dysza kątowa.

Kluczowym etapem produkcji elementów drukowanych jest sposób układania mieszanki i moment jej przejście przed głowicę drukującą. Mieszanka musi być na tyle plastyczna, aby nie uległa zerwaniu w momencie kontaktu z podłożem i na tyle sztywna aby zachować swój pierwotny kształt. Zespoły badawcze stosują różnego rodzaju dysze drukujące dzieląc je ze względu na przekrój i kształt. Stosowane są przede wszystkim dysze okrągłe o średnicy ok. 20 mm oraz dysze prostokątne. W kontekście kształtu można wyróżnić dysze proste (pionowe), których oś jest prostopadła do kierunku druku (rysunek 12a) oraz dysze nachylone pod kątem (rysunek 12b). Przekrój dyszy ma bezpośredni wpływ na kształt wydrukowanej ścieżki. Dysze okrągłe powodują charakterystyczne nawisy boczne w ścieżkach (rysunek 13a) ale nie wymagają stosowania głowicy obrotowej. Dysze prostokątne pozwalają uzyskać bardziej gładką powierzchnię, ale przy konieczne jest stosowanie głowic obrotowych (rysunek 13b).

Ostatnim etapem tworzenia elementów drukowanych z kompozytów cementowych jest proces twardnienia, wiązania i dojrzewania. Ze względu na skład mieszanek oraz technologię wykonania wstępne twardnienie mieszanki następuje bardzo szybko, w ciągu pierwszych 90-120 minut. Dzięki temu możliwe jest szybkie układanie kolejnych warstw świeżej mieszanki bez obawy o stabilność całego elementu. Bardzo ważnym elementem jest odpowiednia pielęgnacja takich konstrukcji. Pozbawione szalunków cienkościenne elementy są narażone na bardzo dużą migrację wilgoci, którą skutkuję znacznym skurczem od wysychania w momencie, gdy kompozyt posiada niską wytrzymałość na rozciąganie. Brak a)

odpowiedniej pielęgnacji skutkować będzie spękaniami i zarysowaniami elementów, które przełożą się na niższą estetykę oraz trwałość końcowego produktu.



Rysunek 13. Różnica w wydruku ścieżek w zależności od przekroju dyszy: a) wydruk z dyszy okrągłej, b) wydruk z dyszy prostokątnej.

Bazując na dostępnych publikacjach i danych literaturowych można stwierdzić, że zarówno właściwości świeżej mieszanki jak i parametry stwardniałego kompozytu (m. in. sczepność warstw, wytrzymałość mechaniczna) zależą w duży stopniu od właściwości reologicznych oraz parametrów druku takich jak prędkość druku, czas druku, przerwa pomiędzy drukiem kolejnych warstw, temperatura otoczenia itp. [1,68]. Dlatego też w dalszej części dysertacji zdecydowano się na omówienie właściwości materiału wykorzystywanego w druku 3D z podziałem na dwa główne rozdziału: właściwości świeżej mieszanki oraz właściwości stwardniałego kompozytu.

4.1. WŁAŚCIWOŚCI ŚWIEŻEJ MIESZANKI

Do najważniejszych właściwości świeżej mieszanki wykorzystywanej w technologii przyrostowej należą: *pumpability, extrudability, buildability (green strength)* i *open time.* Ponieważ na chwilę obecną wciąż nie istnieję usystematyzowane nazewnictwo zarówno w języku angielskim jak i polskim w dysertacji zaproponowano następujące tłumaczenie na język polski:

- pumpability pompowalność,
- extrudability wytłaczalność,
- *buildability (green strength)* wytrzymałość wstępna,
- open time czas przydatności do druku.

Należy pamiętać, że nowe cechy mieszanek do druku 3D można opisać i charakteryzować parametrami znanymi i badanymi dla typowych betonów takimi jak wytrzymałość na ścinanie, lepkość mieszanki czy początek i koniec czasu wiązania. Inaczej należy jednak interpretować

uzyskiwane wyniki oraz należy spodziewać się wartość w zupełnie innych zakresach w stosunku do tradycyjnych betonów ze względu na różnicę w kompozycji ich składów.

W kolejnych akapitach przedstawiono sposoby badania oraz zakresy sugerowanych wartości uzyskiwane przez badaczy na świecie. Należy jednak pamiętać, że ze względu na brak standaryzacji badań nie wszystkie wyniki można ze sobą bezpośrednio porównywać i odnosić, gdyż zmiana geometrii stosowanych próbek lub parametrów badań może wpływać na uzyskiwane wyniki. Dodatkowo właściwości świeżej mieszanki cementowej do druku takie jak pompowalność, wytłaczalność czy wytrzymałość wstępna są ściśle związane z wykorzystywaną aparaturą i strategią druku. W zależności od zastosowanej strategii druku mieszanka będzie musiała spełniać inne kryteria. Dotychczas stosowane metody badawcze do badania właściwości świeżego i stwardniałego betonu nie sa wystarczające i nie pozwalają na właściwe opisania oczekiwanych parametrów mieszanek do druku 3D.



Rysunek 14. Analiza literatury dotycząca udziału cementu i wskaźnika kruszywo-spoiwo w mieszankach cementowych do druku 3D na podstawie [71].

Jak wspominano wcześniej, technicznie rzecz biorąc większość obecnie stosowanych mieszanek cementowych do druku 3D stanowią zaczyny i zaprawy o uziarnieniu do 2 mm. Cechują się też wyższą zawartością cementu (ponad 330 kg/m³) niż betony o wysokiej wytrzymałości wykorzystywane w technologii tradycyjnej. Dodatkowo mieszanki te mają niższy wskaźnik kruszywo-spoiwo, który w przypadku betonów tradycyjnych waha się w przedziale 3 do 5, a mieszanek do druku najczęściej wynosi poniżej 2. Uproszczoną kompozycję mieszanek cementowych wykorzystywanych przez zespoły badawcze do druku 3D przedstawiono na rysunku 14.

Ze względu na wysoki ślad węglowy oraz wysokie zapotrzebowanie na energię w procesie produkcji ilość cementu w mieszankach do druku jest redukowana przez zastosowanie dodatków mineralnych. Do najczęściej stosowanych zalicza się popiół lotny, pył krzemionkowy, żużel wielkopiecowy, mączkę wapienną lub glinianą. Popiół lotny może zastąpić nawet do 80% cementu w wyjściowym składzie mieszanki do druku zgodnie z badaniami Panda i inni [72–75]. Jednak przy stosowaniu popiołu lotnego w dużych ilościach (powyżej 50%) najczęściej wymagana jest aktywacja alkaliczna. Dzięki sferycznym cząstkom i gładkiej powierzchni, popiół lotny pozwala na uzyskanie tak zwanego efektu smarnego (ang. ball bearing effect), obniżając granicę płynięcia i lepkość mieszanki. To z kolei w przypadku mieszanek do druku przełoży się na poprawę pompowalności i wytłaczalności. Do modyfikacji wstępnej wytrzymałości oraz sztywności świeżej mieszanki stosuje się natomiast pył krzemionkowych [59,61]. Żużel wielkopiecowy jest bardzo powszechnym dodatkiem mineralnym stosowanym w betonie. Dzięki utajonym właściwościom hydraulicznym może zastąpić nawet do 95% czystego cementu portlandzkiego, a dzięki sferycznym cząstkom mniejszym od ziaren cementu może stanowić mikrowypełniacz poprawiający urabialność mieszanki. Przekłada się to na obniżenie lepkości i granicy płynięcia podobnie jak przy stosowaniu popiołu lotnego. Żużel wielkopiecowy, ze względu na wysoką powierzchnie właściwą oraz reaktywność, zwiększa zapotrzebowanie na wodę w mieszance. Obecnie dostępnych jest tylko kilka prac na temat zastosowania żużla wielkopiecowego w mieszankach do druku 3D [76-78]. Większość badaczy stosuje żużel w geopolimerach aktywowanych alkalicznie, które stanowią zupełnie osobną grupę mieszanek do druku 3D i świadomie pominięto ją w niniejszej dysertacji. Mączka wapienna w przeważającej większości traktowana jest jako materiał niereaktywny i stanowi jedynie mikrowypełniacz. Ze względu na swoje właściwości fizyczne, czyli rozmiar ziarna oraz ich sferyczność, powala na lepsze upakowanie cząstek w mieszance. Dodatkowo poprawia urabialność mieszanki przez obniżenie lepkości i granicy płynięcia [79]. Jednak przy stosowaniu bardzo drobnej mączki wapiennej należy pamiętać, że cechuje się ona wysoką wodożądnością.

Powszechnie stosowanym badaniem pozwalającym na określenie zgrubnej przydatności mieszanki do druku 3D jest określenie jej płynności. Z wielu powszechnie dostępnych metod dla betonów i zapraw tradycyjnych jedynie badanie opadu i rozpływu stożka wydają się adekwatne w kontekście mieszanek drukowanych [80,81]. Tay i inni [82] stwierdził, że opad stożka związany jest z właściwościami mikrostruktury mieszanki w stanie stałym oraz granicą płynięcia, co pozwala na oszacowanie wstępnej wytrzymałości (ang. *buildability*). Ponieważ

pod względem uziarnienia mieszanki do druku najczęściej przypominają zaprawy, co należy nieustannie podkreślać, większość publikowanych badań przeprowadzano na stożkach do zapraw m.in. o średnicy górnej $Ø_g$ =50 mm, dolnej $Ø_d$ =100 mm i wysokości *h*=150 mm [81], $Ø_g$ =19 mm, $Ø_d$ =38 oraz *h*=57 mm [83], $Ø_g$ =70 mm, $Ø_d$ =100 oraz *h*=60 mm [82,84,85]. Ostatni wspomniany stożek pierwotnie wykorzystywany był w badaniach rozpływu stożka w normie ASTM C1437-15 [86]. Dla takiej próbki Tay i inni [82] wykazał, że mieszanki do druku powinny charakteryzować się opadem w granicach 4-8 mm i rozpływem 150-190 mm. Ma i inni [81] próbując skorelować rozpływ mieszanki z jej przydatnością do druku zalecali wartości w granicach 174-210 mm. W literaturze dostępnych jest wiele przykładów zastosowania badania rozpływu stożka jako badania wstępnego w kontekście druku 3D ale należy zwrócić uwagę na różnice zalecanych rezultatów. Uzyskiwane różnice mogą wynikać z innych aparatur i strategii druku jednak nie odbiegają od siebie zbyt mocno.

4.1.1. Pompowalność mieszanki cementowej (ang. pumpablity)

Pompowalność mieszanki odnosi się do zdolności materiału do poruszania się w pompie, stabilności pod wpływem ciśnienia oraz utrzymania swoich wyjściowych parametrów po procesie pompowania. Analizując samą przydatność mieszanki do pompowania materiał powinien być relatywnie płynny, o niskiej lepkości. Na końcu etapu pompowania, w momencie opuszczania dyszy drukującej oczekuje się, że materiał będzie wystarczająco sztywny, aby nadmiernie się nie odkształcał. Natomiast na etapie pośrednim, czyli w trakcie pompowania mieszanka musi zapewnić odpowiednie smarowanie powierzchni kontaktowej mieszanka-wąż oraz być odpornym na segregację. W przypadku technologii druku 3D mieszanki w odróżnieniu od typowych betonów cechują się większą zawartością frakcji pylastych, ale posiadają w swoim składzie również większe cząstki, o różnym rozmiarze, kształcie czy gęstości.

Badania opublikowane przez Roussel'a [87] udowadniają, że w trakcie pompowania mieszanki przez wąż na skutek tarcia na styku wewnętrznej ścianki węża i świeżej mieszanki tworzy się powłoka poślizgowa. Zdolność wytworzenia odpowiedniej warstwy poślizgowej okazuje się kluczowe przy ocenie pompowalności i wytłaczalności mieszanek cementowych. W pompie jak i w okolicach głowicy mogą powstawać obszary statyczne, w których mieszanka zaczyna wstępnie wiązać zwiększając swoją granicę płynięcia. W takim przypadku materiał po wytłoczeniu charakteryzuje się wysoką sztywnością i prawie zerowym rozpływem. Taka strategia druku została nazwana "wytłaczaniem materiałów o wysokiej lub wystarczającej sztywności" przez Mechtcherine i inni [88].
Pompowanie mieszanek o wysokiej sztywności ma jednak swoje ograniczenia. Przede wszystkim problematyczne jest ich pompowanie na duże odległości ze względu na wysokie ciśnienie pompowania spowodowane wysoką granicą płynięcia i lepkością plastyczną. To z kolei przekłada się na znaczny wzrost temperatury mieszanki w trakcie pompowanie i przyspieszenie jej twardnienia. Stąd też strategia związana z pompowaniem sztywnej mieszanki sprawdza się na początkowym etapie badań, na etapie testów laboratoryjnych oraz wydruków małogabarytowych, gdy transport jej odbywa się na małych odległościach. Na skalę przemysłową chętniej wykorzystywana jest strategia związana z drukiem mieszankami płynnymi. Pozwala to obniżyć wymagane ciśnienie w trakcie pompowania, co przekłada się na możliwość transportu mieszanki na większe odległości. Mieszanka taka musi jednak gwałtownie uzyskiwać sztywność po opuszczeniu głowicy, tak aby zachowywała swój kształt, więc konieczne stosowanie jest dodatków aktywujących lub akceleratorów zgodnie z propozycjami wielu badaczy [89–92]. Zgodnie z klasyfikacją Mechtcherine i inni [88] jest to strategia polegająca na "wymieszaniu z dodatkiem aktywnym", którym może być akcelerator chemiczny, organiczny modyfikator właściwości reologicznych albo dowolnego rodzaju cement szybko wiążący np. cement glinowy mieszany ze świeżą mieszanką w samej głowicy [93].

Zgodnie z zaleceniami Mechtcherine i inni [94] aby zapewnić dobrą pompowalność mieszanek do druku należy odpowiednio projektować i optymalizować ich skład. Nie da się opisać pompowalności mieszanki cementowej jednym parametrem. Dobrym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie krzywej przepływ-ciśnienie. Przeprowadzone badania udowodniły, dobrze znaną zależność, że wraz ze wzrostem wskaźnika w/s (woda/spoiwo) poprawia się pompowalność mieszanki oraz wymagane jest mniejsze ciśnienie. Autorzy zwracają jednak uwage, że zbyt wysoki wskaźnik w/s może zwiększyć ryzyko segregacji, co skutkować może blokowaniem się mieszanki w trakcie pompowania. W celu poprawy odporności na segregacji autorzy zalecają stosować duże ilości frakcji pylastych. Pompowalność mieszanki może być modyfikowana przed zastosowanie dodatków mineralnych jako zamienników cementu: pył krzemionkowy poprawia pompowalność w przeciwieństwie do popiołu lotnego. Znajduje to potwierdzenie w wynikach opublikowanych przez Wallevik [95], który argumentował że kulisty kształt pyłu krzemionkowego oraz rozmiar mniejszy od ziaren cementu pozwala krzemionce na wypełnienie pustek powietrznych i zwiększenie upakowania cząstek. To przekłada się na zmniejszenie zapotrzebowania na wodę w mieszance i obniżenie lepkości plastycznej. Kwestia wpływu popiołu lotnego na pompowalność mieszanki w przedstawionych

badaniach jest dyskusyjna. Popiół lotny, podobnie do pyłu krzemionkowego posiada kulistą strukturę oraz rozmiar ziaren mniejszy od cementu, należy więc oczekiwać, że w podobny sposób wpłynie na pompowalność. W przytoczonych badaniach Mechtcherine jedynie 40% popiołu traktowano jako spoiwo, co przy stałym wskaźniku w/s skutkowało relatywnie mniejszą ilością wody w mieszance. W badaniach porównano również wpływ rodzaju cementu na pompowalność, zestawiono wyniki CEM I oraz CEM II. Nie uzyskano znaczących różnic co potwierdza przypuszczenia, że w przypadku cementu istotnym parametrem jest jego powierzchnia właściwa, a nie skład mineralny.

4.1.2. Wytłaczalność mieszanki (ang. extrudability)

W typowych mieszankach betonowych proces wytłaczania nie jest zbyt powszechny. Możemy się z nim spotkać przy produkowaniu prefabrykowanych płyt kanałowych lub krawężników. Świeża mieszanka, o wysokiej lepkości, plastyczna i zwarta przeciskana jest przez dyszę drukującą, która stanowi sztywną konstrukcję o założonym kształcie. Materiał aby przejść przed dyszę drukującą i odzyskać projektowany kształt poddawany jest działaniu dużych sił ścinajacych i ściskajacych [96,97]. W przypadku mieszanek cementowych stosowanych w druku 3D ze względu na konieczność pompowania mieszanki cienkim wężem na większe odległości oczekiwana jest niższa lepkość i plastyczność mieszanki. Warto nadmienić, że w przypadku technologii 3DCP wielu badaczy pod pojęciem dobrej wytłaczalności rozumie też cechy wizualne wytłoczonego materiału: jakość powierzchni, stałość przekroju poprzecznego, ciągłość wydruku. Większość badań dotyczących wytłaczalności mieszanki do druku opera się na ocenie jakościowej [62]. Kazemian i inni [63] określili kryteria, które muszą być spełnione aby uznać mieszankę za wytłaczalną: brak defektów powierzchni, wyraźnie widoczne krawędzie kolejnych warstw wydruku, stałość wymiarów drukowanej ścieżki. Podobne podejście przy badania wytłaczalności mieszanki przedstawiono w wielu publikacjach [98–100]. Inną pośrednią metodę badania wytłaczalności zaproponował Nerella i inni [59]. Przy stałym wypływie mieszanki badał zapotrzebowanie na prąd układu pompującego tworząc wskaźnik zużycia energii elektrycznej na cm³ mieszanki. Im mniejszy wskaźnik tym materiał cechował się lepszą wytłaczalnością. Wadą tego typu wskaźnika jest fakt, że odnosi się on do jednego konkretnego zestawu pomp i nie jest przez to uniwersalną wartością, do której mogą odnosić się inni badacze. Przykładową ocenę cech wizualnych mieszanki przedstawiono na rysunkach 15 i 16.



Rysunek 15. Przykład braku ciągłości mieszanki ze względu na zbyt dużą sztywność, Kazemian A. i inni, 2017 [63].



Rysunek 16. Przykład testu jakości ścieżki: (a) badanie zmienności wymiarów różnych mieszanek przy stałych parametrach druku; (b) badanie stałości wymiarów danej mieszanki, Kazemian A. i inni, 2017 [63].

Proces transportu i pompowania mieszanki do druku dodatkowo zmniejsza jej lepkość, przez co w momencie opuszczania dyszy ma ona inne parametry niż w świeżo po wymieszaniu. Jednocześnie wytłoczony materiał musi posiadać wystarczającą sztywność, aby utrzymać niezmienność geometryczną po przejściu przez dyszę drukującą. W momencie przechodzenia przez nią możliwy jest wzrost ciśnienia mieszanki, gdyż większość stosowanych dysz ma przekrój mniejszy niż wąż, którym materiał jest transportowany. Należy zwrócić uwagę czy w tym miejscu nie dochodzi do segregacji mieszanki [46]. W celu zapewnienia odpowiedniej wytłaczalności (często określanej także mianem tiksotropii) mieszanki do druku należy kierować się analogicznymi wytycznymi jak w przypadku pompowalności. Złe dobranie składu matrycy cementowej przełoży się na wzrost tarcia w wężu, możliwą segregacją i blokowaniem dyszy. Jak wspomniano powyżej, w przypadku parametru "wytłaczalności" większość badaczy nie stosuje sparametryzowanych metod oceny. Wytłaczalność powszechnie weryfikowana jest przez wykonanie wydruków prostolinijnych ścieżek testowych i organoleptycznej ocenie jakości ich wykonania. Dodatkowo sprawdza się stałość wymiarów ścieżki przy stałych parametrach druku oraz zmianę przekroju ścieżki w zależności od ustawień aparatury jak opisał to Kazemian A. i inni[63].

Jednym z niewielu dostępnych w literaturze testów wytłaczalności mieszanki, nie polegającym na wydruku warstw testowych jest badanie opisane przez Perrot A. i inni [101]. Wykorzystuje się w nim sztywną ramę połączoną z tłokiem i cylindrem zgodnie z rysunkiem 17.



Rysunek 17. Schemat stanowiska do badania wytłaczalności mieszanki cementowej [102].

Samo badanie ma pewną wadę, wytłaczanie mieszanki nie jest typową metodą wykorzystywaną na skalę przemysłową w druku przyrostowym ze względu na brak ciągłości procesu – po opróżnieniu zbiornika należy druk wstrzymać i ponownie załadować materiał. Natomiast zaletą metody jest jej prostota, która umożliwia w szybki sposób ocenienie przydatności do druku kolejnych mieszanek bez konieczności używania drukarek 3D. Metoda pozwala na przebadanie dużo sztywniejszych materiałów, które ze względu na swoje właściwości nie nadają się do oceny przy wykorzystaniu reometrów rotacyjnych [103]. W opisie wyników badań uzyskany z testu wytłaczalności wykorzystuje się model Benbow-Bridgwater, który pozwala połączyć ciśnienie niezbędne do wytłoczenia mieszanki z granicą płynięcia [103].

Badania wytłaczalności z wykorzystaniem wymienionej powyżej metody prowadzili między innymi Chen Y. i inni [102], Basterfield i inni [104] czy Zhou i inni [105]. Ciężko porównywać jednak uzyskiwane przez autorów wyniki, gdyż stosowali inne wymiary cylindrów, prędkość przesuwu tłoka, średnicę dyszy czy procedurę samego przygotowania mieszanki. Basterfield uzyskał granicę płynięcia świeżej mieszanki w granicach ok 225 kPa, Zhou i inni 20 kPa, a Chen Y. i inni około 10 kPa. Żaden z badaczy nie podaje w jakim zakresie należy przyjmować parametry mieszanek, aby uznać je za przydatne do druku. Takie zjawisko

dobitnie pokazuję potrzebę standaryzacji badań mieszanek cementowych do druku 3D, aby możliwe było przygotowywanie kompleksowych wytycznych.

4.1.3. Wytrzymałość wstępna (ang. buildability)

Wstępna wytrzymałość mieszanki (ang. buildability) określa zdolność utrzymania kształtu przez plastyczny materiał wraz ze stopniowym zwiększaniem obciążenia wywołanym kolejnymi warstwami wydruku. W tym miejscu może pojawiać się watpliwość co do poprawności nazewnictwa w języku polskim. W kontekście mieszanek betonowych i betonu przyjęło się w Polsce, że mówimy o wytrzymałości materiału stwardniałego, gdyż mieszanka w stanie plastycznym nie przenosi obciążeń. Takie podejście jest oczywiste i słuszne w odniesieniu do tradycyjnych betonów, ale w przypadku technologii druku 3D sprawa nie jest tak jednoznaczna o czym wspominano wcześniej w dysertacji. Często parametr wytrzymałości wstępnej definiuje się jako maksymalną ilość warstw jaką można wykonać ze świeżej mieszanki [46,82,106]. Najczęściej mierzy się deformacje plastyczne pierwszej warstwy w odniesieniu do wysokości drukowanej struktury [63,81,85,107]. Należy bezwzględnie pamiętać, że podobnie jak ma to miejsce przy badaniu pompowalności, wytłaczalności czy czasu przydatności, wiele parametrów może wypłynąć na uzyskane wyniki. Wyniki zależeć będą od przekroju zastosowanej dyszy drukującej, kształtu drukowanego elementu, wydajności z jaką będzie przeprowadzany wydruk, przerwą pomiędzy wydrukiem kolejnych warstw (nazywanym cyklem druku lub czasem powrotu), a nawet odległość dyszy od drukowanej warstwy.

Zwiększenie czasu powrotu danej mieszanki może znacząco poprawić jej wstępną wytrzymałość ponieważ sztywność mieszanki rozwija się w czasie [87]. Czas powrotu w przypadku druku ciągłego zależy od prędkości druku i długości ścieżki, którą musi pokonać głowica [85]. Tak więc wytrzymałość wstępna często nie jest określana jako wartość liczbowa wyrażona w MPa jak przyjęło się klasycznie wobec wartości wytrzymałości na ściskanie, a podawana jest jako ilość warstw w czasie. Tu po raz kolejny wychodzi problem braku spójnego nazewnictwa w języku polskim, które pozwoliłoby uniknąć mylnych skojarzeń do już obowiązujących nazw w literaturze krajowej.

Według Wolfs i inni [108] element drukowany może ulec zniszczeniu ze względu na odkształcenia plastyczne lub utratę stateczności. Zniszczenie materiału spowodowane przekroczeniem nośności na ściskanie świeżej mieszanki prowadzi do znacznych odkształceń i wypychaniu mieszanki z dolnych warstw elementu. Ten model zniszczenia powiązany jest

ściśle z rozwojem granicy płynięcia mieszanki. Problem ten można zminimalizować stosując aktywatory i domieszki chemiczne przyspieszające reakcje chemiczne we wczesnej fazie hydratacji cementu jak zaproponowano to w dostępnych publikacjach [89–91]. Zniszczenie spowodowane lokalną utratą stateczności, choć również powiązane jest z parametrami mechanicznymi świeżej mieszanki, należy utożsamiać z kształtem ścieżki druku. Taki model zniszczenia prowadzi do nagłych i niekontrolowanych deformacji warstw spowodowanych zmianą geometrii wytłaczanej ścieżki lub geometrii obiektu w trakcie druku [88,108–111]. Rozwiązaniem jest zastosowanie innej geometrii ścieżki i w miarę możliwości zastępowanie prostych długich odcinków krzywymi, które zwiększają stabilność konstrukcji [88].

Jak wspomniano wcześniej wstępna wytrzymałość może zależeć również od geometrii głowicy. W przypadku głowic pionowych wcześniej wydrukowana warstwa musi wytrzymać ciężar wydrukowanej na niej mieszanki oraz nacisk generowany przez wypływ z głowicy [106,112]. Zjawisko to przedstawiono na rysunku 18 (a) [106], gdzie po lewej stronie widzimy schemat druku, a po prawej strukturę wielowarstwową z wyraźnie zmieniającą się geometrią kolejnych warstw pod wpływem nacisku. W momencie przekroczenia granicy płynięcia w dolnych warstwach następuje wyparcie materiału i zawalenie się konstrukcji. Na rysunku 18 (b) problem ten zostaje zminimalizowany przez zastosowanie dyszy o wypływie pod kątem co zmniejsza nacisk wytłaczanej mieszanki.



Rysunek 18. Przekrój elementu wielowarstwowego w zależności od zastosowanej dyszy: (a) dysza okrągła o wypływie pionowym; (b) dysza prostokątna o wypływie kątowym [106].

Element drukowany może również ulec zniszczeniu na skutek niedokładności w układaniu kolejnych warstw. Zjawisko to pokazano na rysunku 19a), na rysunku 19b) przedstawiono typowe zniszczenie przy wyboczeniu. Jeśli zostanie źle zaprojektowany przebieg ścieżki druku, odległość między wydrukowanymi warstwami a głowicą może być na tyle duża, że redukcji ulegnie strefa kontaktowa pomiędzy warstwami, co przełoży się na większą podatność na wyboczenie [113,114]. Porównanie wytrzymałości wstępnej dysz o wypływie pionowym i kątowym prezentowane było przez Nerella i inni [115] czy Chen i inni [106]. Podobne badania wstępnej wytrzymałości z wykorzystaniem dyszy o wylocie pod kątem można znaleźć w wielu publikacjach [81,107–109].



Rysunek 19. Przykłady zniszczenia elementów w trakcie druku: a) ze względu na zwiększenie odległości między dyszą a płaszczyzną druku [106]; b) ze względu na utratę stateczności elementu [108].

W testach wstępnej wytrzymałości, lokalna niestabilność wydrukowanej elementu może wywołać koncentrację naprężeń prowadzącą do zniszczenia. Najczęściej jednak trudno określić dominujące źródło niepowodzenia – utrata stateczności występuje równolegle z nadmiernymi odkształceniami plastycznymi dolnych warstw. Nowoczesne techniki monitorowania procesu wydruku mogą być bardzo pomocne przy dokładnej analizie i próbie zrozumienia mechanizmów zniszczenia w trakcie badań wstępnej wytrzymałości [115]. Sukcesywny przyrost odkształceń warstwy może być mierzony przy użyciu czujników optycznych [116] lub analizując obrazy zarejestrowane kamerą podczas badania [70].

4.1.4. Wytrzymałość na ściskanie (ang. green strength)

Wstępna wytrzymałość mieszanki opisana we wcześniejszych akapitach to ogólna cecha przypisywana mieszankom cementowym wykorzystywanym w druku 3D. W literaturze anglojęzycznej w ostatnich latach zaczęto też stosować określenie *green strength* odnoszące się do wartości liczbowej, a nie zbioru cech ogólnych. W polskiej nomenklaturze brak jest właściwego odpowiednika, można stosować analogię do badania mas formierskich, mówiąc, że jest to wytrzymałość na ściskanie na wilgotno, ale nie jest zbyt intuicyjne określenie.

Stosując analogię do już przyjętych i stosowanych pojęć w technologii betonu wstępna wytrzymałość mieszanki (ang. *buildability*) jest pojęciem szerokim, tak jak konsystencja mieszanki betonowej. Natomiast wytrzymałość na wilgotno (ang. *green strength*) należy traktować jako jeden z parametrów opisujących zbiór cech, podobnie jak opad stożka czy granica płynięcia w przypadku konsystencji betonu.

Przyjmując zgodnie z założeniami Perrot i inni [57], że na wytworzenie elementu konstrukcyjnego w skali rzeczywistej potrzeba około 3 do 4 godzin przy średniej prędkości druku ściany 1,1 m/h, badanie rozwoju granicy płynięcia w tym okresie wydaje się być jednym z ważniejszych aspektów. Najprostszym badaniem do oceny akceptowalnej prędkości druku oraz oceny stabilności wymiarów struktur wielowarstwowych jest bezpośrednie przyłożenie obciążenia do świeżej mieszanki cementowej tak jak zaproponowali to Reiter i inni [91] oraz Perrot i inni [57]. Reiter i inni podają tylko ogólne wytyczne jakie parametry powinna mieć świeża mieszanka. Wymieniają m.in. że granica płynięcia powinna wynosić około 150 kPa, aby zachować swój kształt po wytłoczeniu. Wspomniano również, co wydaje się naturalne, że granica płynięcia powinna zwiększać się w czasie w tempie nie mniejszym niż przyrost obciążeń spowodowany wydrukiem kolejnych warstw. W przeciwnym razie na skutek przekroczenia nośności nastąpi upłynnienie i wyparcie dolnych warstw co w konsekwencji przełoży się na zniszczenie elementu.



Rysunek 20. Badanie wytrzymałości na ściskanie plastycznej mieszanki: (a) próbka przed badaniem; (b) próbka po badaniu [117].

Z kolei Perrot i inni [57] opisali jako pierwsi procedurę badawczą do określania wytrzymałości na ściskanie wilgotnej mieszanki cementowej. W pierwotnej wersji badanie polegało na dokładaniu kolejnych obciążeń do cylindrycznej próbki. Przyjęto próbki o wymiarach wysokości h=30 mm i średnicy ϕ_{cyl} =60 mm. Tempo przykładanego stopniowo obciążenia wynosiło 1,5 kN w ciągu od 11 do 60 s co symulowało druk elementu ściennego z prędkością w przedziale 1,1-6 m/h. Odkształcenia próbki mierzone były czujnikami przemieszczeń. Podobne podejście badawcze można znaleźć w wielu publikacjach naukowych, badacze najczęściej modyfikowali prędkość przykładania obciążenia oraz czas w którym wykonywali badanie [63,84,111,118,119]. Przykładowe próbki w trakcie badania wytrzymałości na ściskanie plastycznej mieszanki przedstawiono na rysunku.

Określenie wytrzymałości na ściskanie świeżej mieszanki w nieograniczonym, jednoosiowym teście w trakcie wiązania materiału, czyli w ciągu ok 4 godzin jest bardzo chętnie stosowaną metodą badawczą. Pozwala na ocenę tempa rozwoju wytrzymałości w bardzo wczesnym wieku badanych mieszanek. Otrzymana wytrzymałość na ściskanie określana jest właśnie mianem green strength [70]. Należy tu po raz kolejny podkreślić potrzebę stworzenia spójnego nazewnictwa w języku polskim cech mieszanek drukowalnych, bo do tej pory przyjmowało się, że mieszanka cementowa czy betonowa nie posiada wytrzymałość, gdyż jest materiałem płynnym. W przypadku mieszanek do druku 3D sprawa nie jest tak oczywista ze względu na ich wyjątkowe cechy reologiczne. Przy określaniu wytrzymałości na ściskanie świeżej mieszanki wykorzystuje się różne rozmiary próbek przy zachowaniu proporcji h/Ø_{cvl}=2 [70,74,85,102,120-123]. Dzięki takim proporcjom próbek badawczych możliwe jest zaobserwowanie modelu zniszczenia charakterystycznego dla drukowanych struktur poprzez utworzenie przekątnej płaszczyzn zniszczenia ze względu na ścięcie mieszanki [70,91]. Obciążanie próbki powinno następować na podstawie założonego przemieszczenia w przedziale 0,2-0,5 mm/s [70,85,120,122,123]. Próbki w momencie zniszczenia osiągają odkształcenia nawet do 25%, pod warunkiem, że nie wprowadzimy żadnych zewnętrznych ograniczeń np. tarcia między powierzchnią próbki a płytą dociskającą. Najczęściej tarcie eliminuje się stosujące podwójne przekładki teflonowe na górze i spodzie próbki [70,85]. Ze względu na plastyczny charakter próbki nie ma możliwości pomiaru odkształceń poziomych tradycyjnymi technikami przy pomocy tensometrów lub czujników zegarowych, stad jedynym rozwiązaniem sa metody analizy optycznej obrazu [70,74,85,120,123].

Na podstawie uzyskiwanych wyników można wyróżnić dwa rodzaje typowych przebiegów wykresów odkształcenie-naprężenia jak przedstawiono na rysunku 21b. W przypadku bardzo młodych próbek badawczych, czyli w okresie do 60 minut od dolania wody, wykres w pierwszej fazie przebiega liniowo aż do uzyskania naprężeń równych granicy płynięcia, po przekroczeniu której wykres ulega wypłaszczeniu ale próbka dalej przenosi obciążenia. Wraz z rozwojem wytrzymałości i wzrostem granicy płynięcia zmienia się również przebieg wykresu. Materiał w trakcie badania (po upływie 120 minut od momentu dolania wody) po uzyskaniu granicznej wytrzymałości, upłynnienia sięw strefie kontaktowej lub

następuje ścięcie próbki i wyraźne obniżenie dopuszczalnych naprężeń. Warto również zwrócić uwagę na odmienny charakter zniszczenia próbek w zależności od ich wieku. Próbki bardzo młode (do 60 minut) odkształcają się plastycznie aż do momentu zniszczenia, przy którym nie widać klasycznych pęknięć i zarysowań, a zniszczenia mają charakter beczkowaty (ang. *barreling effect*). Taką formę zniszczenia przedstawia lewa próbka na rysunku 21a. przypadku starszych próbek (powyżej 120 minut) pojawiają się już charakterystyczne pęknięcia poprzedzające zniszczenie próbki, które najczęściej następuje na skutek jej ścięcia, co przedstawia prawa próbka na rysunku 21b.

a)



Rysunek 21. Przykładowy przebieg testu wytrzymałości na ściskanie świeżej mieszanki: (a) zniszczone próbki po badaniu; (b) przykładowy przebieg wykresu naprężenia-odkształcenia (kolorem czerwonym zaznaczony wynik średni z 3 próbek) [120].

4.1.5. Czas przydatności do druku (ang. open-time)

Kolejnym parametrem świeżej mieszanki cementowej w kontekście druku 3D jest tak zwany czas przydatności do druku (ang. *open-time*). Wraz z rozpoczęciem hydratacji cementu rozpoczyna się proces wzrostu granicy płynięcia mieszanki co znacząco zmienia właściwości reologiczne. Czasem przydatności nazywamy zatem okres, w którym mieszanka posiada odpowiednie parametry aby można było ją pompować i wytłaczać z zadowalającą jakością, bez zapychania duszy oraz przerywania ciągłości drukowanych ścieżek [24,35,110]. Nie należy jednak utożsamiać czasu przydatności mieszanek do druku z początkiem i końcem wiązania betonów tradycyjnych. Mieszanka, która nie będzie już nadawała się do wydruku elementu często dalej pozwala na tradycyjne wypełnienie form przy użyciu wibracji, podobnie zbyt płynna mieszanka, we wstępnej fazie hydratacji nie będzie miała zdolności do utrzymania swojej geometrii po wydruku, ale może stanowić odpowiedni materiał do wypełnienie szalunku.

Kwestia czasu przydatności jest kluczowa przy małych wydrukach, w strategii, gdy mieszankę cementową przygotowujemy oddzielnie i następnie umieszczamy w pompie. Takie zaroby najczęściej liczą do 45-60 l, co przy średnim tempie wydruku 1-1,5 l/min oznacza, że

mieszanka musi zachować swoje parametry przez przynajmniej 30-60 minut. W przypadku ciągłej produkcji czas od momentu dolania wody do wydruku jest dużo krótszy i kwestia czasu przydatności jest drugorzędna. Jedną z najprostszych ale też najbardziej praktycznych metod badania czasu przydatności opisano w publikacjach [81,85,106]. Polega ona na wydruku prostoliniowych ścieżek w różnych okresach i wizualnej oceny ich jakości oraz stałości wymiarów. Najczęściej stosowanym interwałem w tego typu badaniach jest 10 minut. Pomiędzy badaniami konieczne jest ciągłe mieszanie lub pompowanie mieszanki ze względu na tiksotropowe właściwości mieszanek do druku. Badanie przerywane jest w momencie, gdy nastąpi przerwanie ciągłości wydruku lub zmiana szerokości projektowanej ścieżki przekroczy 10%. Przykładowy przebieg testu przedstawiono na rysunku 22, na którym zobrazowano zmianę szerokości i utratę ciągłości drukowanej ścieżki w czasie. Dodatkowo czas przydatności można badać pośrednio wykorzystując badanie opadu i rozpływu stożka [26], pomiarem naprężeń ścinających [25] oraz testem na wytłaczarce ramowej [57]. Brak jednak jednoznacznych wytycznych jak odnieść uzyskane wyniki do okresu przydatności mieszanki ze względu na duże różnice w składach badanych materiałów, strategii druku, aparatury pomiarowej czy urządzeń drukujących. Jest to kolejny etap badań, na którym uwypukla się brak jednolitych norm i metod badawczych materiałów wykorzystywanych w druku 3D.



Rysunek 22. Przykładowy przebieg badania czasu przydatności mieszanki z wykorzystaniem prostokątnej dyszy o szerokości 40 mm na podstawie [71].

4.1.6. Badania reometryczne świeżej mieszanki

Oprócz badań wykorzystujących sama aparaturę drukującą do oceny właściwości świeżej mieszanki i jej przydatności do druku przestrzennego, często wykorzystywane są reometry rotacyjne co opisano w wielu publikacjach [45,61,73,124–127]. Należy jednak pamiętać o możliwościach tych urządzeń, które w przypadku stosowania końcówek stożkowych

ograniczają rozmiar kruszywa do 1 mm [128,129]. Takie ograniczenia posiadają reometry do badania płynnych i lepkich materiałów. W przypadku reometrów typowo do betonu, który normalnie zawiera kruszywo grube ten problem nie występuje. Występuje w nich za to problem maksymalnej siły ścinającej jaką można zmierzyć w urządzeniach projektowanych pod betony tradycyjne.

Wykorzystując badania reometryczne można stosować różnie procedury badawcze. W zależności od zaprogramowanego protokołu można badać m. in. minimalne naprężenia ścinające, optymalne tempo podawania mieszanki czy zdolność świeżej mieszanki do przenoszenia obciążeń po wydrukowaniu w stanie plastycznym [127,130]. Ponieważ mieszanki cementowe wykorzystywane w metodzie przyrostowej cechują się silną tiksotropią uzyskiwane wyniki pomiarowe zależne są w dużej mierze od sposobu mieszania czy ogólniej mówiąc historii przepływu mieszanki. Z tego względu należy bezwzględnie przestrzegać tej samej procedury mieszania poszczególnych mieszanek, tak aby uzyskane wyniki można było porównywać. To nie ułatwia też bezpośredniego porównywania wyników dostępnych w literaturze, ponieważ często zespoły badawcze stosują różne procedury mieszania.



Rysunek 23. Typowy przebieg zależności naprężenia-odkształcenia przy ścinaniu w teście ze stałą prędkością ścinania: (a) w zakresie odkształceń 0%-15%; (b) 0%-0,4% [131].

Aby ujednolicić sposób badania mieszanek do druku Roussel i inni [131] zaproponowali stałą procedurę badawczą składającą się z trzech etapów. W pierwszej kolejności mieszanka poddawana jest tak zwanemu ścinaniu wstępnemu z dużą prędkością obrotową (np. 150 s⁻¹) przez około 200 s. Ten etap pozwala na zniwelowanie ewentualnych różnic wynikających z wcześniejszego sposobu mieszania. Drugi etap, trwający około 300 s, to okres spoczynku, w czasie którego mieszanka z powrotem tężeje. Ostatnim etapem jest badanie mieszanki pod wpływem stałej i niskiej prędkości ścinania (np. 0,005 s⁻¹). Przy tak przeprowadzonym badania otrzymamy typową zależność naprężeń ścinających od odkształceń przy ścinaniu jak

przedstawiono na rysunku 23, gdzie (a) przedstawia zakres odkształceń przy ścinaniu do 15%, a (b) w zakresie 0%-0,4%.

Jak widać na wykresie, zależność tak w początkowej fazie ma charakter zbliżony do liniowego aż do uzyskania granicy płynięcia. To oznacza, że materiał w początkowej fazie zachowuje się w sposób sprężysty. Wykonując pomiary reometryczne przy stałej predkości ścinania danej mieszanki w różnym czasie od dodania wody jesteśmy w stanie ocenić rozwój granicy płynięcia w czasie. To z kolei pozwala na oszacowanie i przewidywanie możliwości maksymalnych naprężeń ściskających jakie przeniesie mieszanka w stanie plastycznym, czyli anglojęzycznego pojęcia buildability. Takie podejście badawcze przedstawiono w wielu publikacjach [57,132–135]. Należy jednak pamiętać o problemach związanych z mieszankami cementowymi do druku wynikającymi z ich dużo wyższej sztywności. W przypadku tradycyjnych betonów nowej generacji początek płynięcia w badaniach reometrycznych, przy niskich prędkości ścinania rzędu 0,001 s⁻¹-0,01 s⁻¹, jesteśmy w stanie uzyskać po około 2-3 minutach [127,131,135]. Dla sztywnych mieszanek czas ten jest dużo dłuższy co sprawia, że badanie staje się niemiarodajne i niepraktyczne o czym pisał między innymi Yuan i inni [136]. Stąd też można znaleźć w literaturze propozycję zwiększenia prędkości ścinana przy badaniach mieszanek cementowych do druku do zakresu 0,08 s⁻¹ - 0,24 s⁻¹ jak zaproponował Nerella i inni [127]. Do podobnych wniosków doszli też inni badacze w swoich publikacjach udowadniając, że można wykorzystywać badania reometryczne z wykorzystaniem zależności naprężeniaodkształcenia w kontekście mieszanek do druku 3D [137,138].

Opisywane procedury badawcze stosowano wykorzystując końcówki o geometrii stożkowej. W przypadku końcówek z łopatkami można stosować podobna analogie, choć zgodnie z dostępną literaturą zaleca się dobranie innych parametrów badania. Badanie statycznej granicy płynięcia, niezależnie od stosowanej geometrii końcówki, przebiega w warunkach stałej prędkości ścinania. Zgodnie z badaniami Kolawole i inni [139] dla betonu optymalną prędkością obrotową jest 0,025 s-1. Przy stałej prędkości obrotowej wartością mierzoną jest moment obrotowy. W początkowej fazie moment ten zwiększa się, a mieszanka nie wykazuje tendencji do płynięcia. Po osiągnięciu pewnej wartości momentu obrotowego następuje jednak upłynnienie mieszanki co równoznaczne jest z osiągnięciem statycznej granicy płynięcia. W przypadku mieszanek do druku 3D zastosowanie znalazła również metoda pomiaru statycznej granicy płynięcia przy pomocy ścinarki ręcznej [46,140], powszechnie stosowanej mechanice [141]. Wyniki różnych w gruntów zebrane Z publikacji [45,46,147,57,75,84,142–146] przedstawione w tabeli 2 pokazuja, że mieszanki cementowe do druku 3D mogą cechować się statyczną granicą płynięcia w zakresie od 0,16 kPa dla zaczynów cementowych do 6,8 kPa dla mieszanek z domieszką nano-gliny.

Rodzaj mieszanki	Zespół badawczy	Aparatura	Statyczna granica płynięcia [kPa]
	Perrot i inni [57]	Reometr Anton Par	4,0
	Le i inni [46]	Ścinarka ręczna	0,3-0,9
	Rahul i inni [45]	Ścinarka ręczna	1,5-2,5
	Kruger i inni [142]	Reometr ICAR	2,7-3,9
	Kruger i inni [143]	Reometr ICAR	1,9
Kompozyt cementowy	Papachristoforou i inni [144]	Reometr ICAR	0,5-1,8
	Weng i inni [145]	Wiskomat XL	3,3
	Panda i inni [75]	Reometr rotacyjny Anton Par MCR 102	3,2-6,8
	Moeini i inni [146]	Reometr rotacyjny Anton Par MCR 302	0,2-0,7
Geopolimer	Panda i Tan [84]	Reometr rotacyjny Anton Par MCR 102	0,4-1,0
Zaczyn cementowy	Chen i inni [147]	Reometr rotacyjny	0,2-0,7

Tabela 2 Zestawienie danych literaturowych statycznej granicy płynięcia [148].

Do wyznaczenia dynamicznej granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej wykorzystuje się test krzywej płynięcia [148]. Jest to test który zaproponował i usystematyzował Roussel i inni [131]. Analizując dostępną literaturę przedstawiono zbiorcze zestawienie dynamicznej granicy płynięcia i lepkości plastycznej w tabeli 3 [60,146,147,149–153]. W przypadku większości publikacji dynamiczna granica płynięcia zawierała się w przedziale 0,05-0,76 kPa, a lepkość plastyczna w przedziale 1,6-5,8 Pa·s. Dostępne są jednak badania, w których uzyskiwane wartości mieszanek do druku 3D znacząco się różniły. W tym miejscu warto jeszcze raz podkreślić, że wyniki badań reologicznych zależą od wielu czynników. Ta sama mieszanka, przebadana według tego samego protokołu, na różnych urządzeniach może cechować się innymi parametrami. Dodatkowo na rynku obecnych jest wiele różnych zestawów do druku 3D (różne rodzaje pomp, głowic, dysz drukujących), z których każda posiada inną charakterystykę pracy, co przekłada się na inne wymaganie wobec mieszanki. Mając to na uwadze należy pamiętać, że do momentu standaryzacji aparatury do druku 3D mieszankami cementowymi jesteśmy w stanie podawać wymagania wobec mieszanki stosowanej w jednym

zamkniętym zestawie sprzętu i strategii druku. Nie ma obecnie możliwości pełnego i bezpośredniego porównywania mieszanek w warunkach ogólnych.

Rodzaj mieszanki	Zespół badawczy	Aparatura	Dynamiczna granica płynięcia [kPa]	Lepkość plastyczna [Pa·s]
Kompozyt cementowy	Moeini i inni [146]	Reometr Anton Paar MCR 302	0,1	1,9
	Zhang i inni [60]	-	0,1-0,2	3,5-4,1
	Jayathilakage i inni [149]	Reometr rotacyjny	1,2-1,8	24,2-47,1
Kompozyt cementowy z włóknami	Zhu i inni [150]	Reometr Brookfield RST- SST	0,2-0,5	3,7-11,7
Zaczyn cementowy	Nair i inni [151]	Reometr dynamicznego ścinania	0,1-0,3	1,6-4,2
	Chen i inni [147]		0,5-0,6	2,4-2,6
	Chen i inni [152]	Reometr rotacyjny	0,5-0,7	2,4-2,9
	Chen i inni [153]		0,6-0,7	2,2-3,4

Tabela 3 Zestawienie danych literaturowych dla dynamicznej granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej [148].

4.2. WŁAŚCIWOŚCI STWARDNIAŁEGO KOMPOZYTU CEMENTOWEGO

Jak już wspominano technologia druku 3D polega na wykonywaniu wielowarstwowych struktur bez zastosowania dodatkowych szalunków lub podparć. To właśnie sposób wykonania jest tutaj kluczową nowością, stąd też o ile badania właściwości mieszanek cementowych do druku różnią się od tradycyjnych betonów, o tyle w przypadku właściwości stwardniałego kompozytu różnic aż tak dużych nie ma. To znaczy, że podobnie do elementów z betonów tradycyjnych mówimy o wytrzymałości na ściskanie, zginanie czy rozciąganie kompozytów do druku 3D. To co charakteryzuje kompozyty cementoweh wykorzystywane w technologii przyrostowej to ich anizotropia wynikająca z wielu płaszczyzn styku kolejnych warstw materiału, które nie mają możliwości pełnego zespolenia jak w przypadku elementów wykonywanych w szalunkach i wibrowanych [113,154].

Po analizie dostępnych publikacji na temat technologii druku 3D można zauważyć, że stosunkowo niewiele prac dotyczy różnic rozwoju wytrzymałości elementów drukowanych w porównaniu do betonów formowanych tradycyjnie. Jednym z pierwszych zespołów badawczych, który zwrócił uwagę na wpływ wielowarstwowego charakteru elementów na

właściwości mechaniczne był Le i inni [58]. Przebadali oni wpływ sposobu wykonania elementu na gęstość, wytrzymałość na ściskanie, zginanie, rozciąganie oraz skurcz od wysychania. Gęstość objętościowa próbek betonowych wykonanych tradycyjnie wyniosła 2250 kg/m3, podczas gdy próbki drukowane uzyskały gęstość 2350 kg/m3. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie próbek referencyjnych wyniosła kolejno 107 MPa oraz 11 MPa, a skurcz całkowity badany w warunkach wysychania wyniósł 855 µm. Natomiast wytrzymałości uzyskane z próbek drukowanych różniły się w sposób znaczny. Wytrzymałość na ściskanie wynosiła od 75 MPa do 102 MPa, a wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu od 6 MPa do 17 MPa w zależności od kierunku badania próbek. Różnice w uzyskanych wynikach argumentowano właśnie wielowarstwową strukturą próbek, gdzie kluczowa okazała się przyczepność warstw materiału. Dodatkowo próbki drukowane uzyskały inny rozkład porów, w którym pory o rozmiarze większym niż 0,2 mm stanowiły jedynie 1%, w porównaniu do 3,8% próbek kontrolnych. Przykład rozkładu porów próbki z betonu tradycyjnego oraz o złych i dobrych właściwościach do druku przedstawiono na rysunku 24.



Rysunek 24. Porównanie rozkładu i rozmiarów porów powietrza w betonie tradycyjnym, drukowanym z problemami i drukowanymi o wysokiej jakości wykonania [58].

Do podobnych wniosków doszli również Paul i inni [61]. Potwierdzili, że kierunek badania próbek drukowanych oraz sam proces druku wpływa na uzyskiwane wyniki. Przykładowe wyniki wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rysunku 25. Warto zwrócić uwagę, że w badaniach Paul'a i innych próbki drukowane uzyskały wyższą wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach niż próbki formowane tradycyjnie. Wyniki te są spójne z rezultatami uzyskanymi przez Feng'a i innych [155], Ma i innych [156] oraz Nerella i innych [65].



Rysunek 25. Porównanie wytrzymałości na ściskanie próbek kontrolnych z próbkami drukowanymi, gdzie D1obciążenie pionowe względem kierunku druku, D2 – obciążenie poziome, prostopadłe do kierunku druku, D3 – obciążenie poziomowe, równoległe do kierunku druku [65].

Jednymi z pierwszych, którzy całościowo przebadali wpływ przerw między drukowaniem kolejnych warstw elementu na jego końcowa wytrzymałość byli Sanjayan i inni [157]. Badali oni wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie w różnych kierunkach w stosunku do kierunku druku oraz przyczepność warstw. Zwłaszcza to ostatnie badanie pokazało jak istotna jest przerwa czasowa przy drukowaniu kolejnych warstw na końcową wytrzymałość elementu. Próbkę w trakcie badania przyczepności warstw przedstawiono na rysunku 26. O ile w przypadku wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu wykazano anizotropię materiału, o tyle nie udało się uzyskać dokładnej zależności od czasu w jakim drukowano kolejne warstwy. Ciekawe były wyniki przyczepności warstw, które wykazały, że przerwy 10 minut i 30 minut nie wpływają na wytrzymałość elementu, natomiast przerwa 20 minut znacząco ja obniża. Uargumentowano to początkowym spadkiem wilgotności na powierzchni próbki oraz jej późniejszym wzrostem na skutek migracji wody z wnętrza próbki na jej powierzchnie.



Rysunek 26. Próbka do badania przyczepności warstw elementów drukowanych: (a) próbka z nacięciem wymuszającym płaszczyznę zniszczenia; (b) próbka w trakcie badania [157].

Podobne badania przeprowadzili Wolfs i inni [113]. Przebadali oni wpływ 3 parametrów druku na wytrzymałość elementów: przerwy czasowej między wydrukami kolejnych warstw,

odległości dyszy od drukowanej warstwy oraz spadku wilgotności powierzchni. Nie udało się uzyskać jednoznacznej zależności między odległością dyszy od drukowanej ścieżki, a wytrzymałościami na ściskanie i rozciąganie. Natomiast pozostałe dwa parametry wpływały na uzyskiwane wyniki. Ciekawym wnioskiem z opublikowanych badań był brak wyraźnej anizotropii w przypadku wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu drukowanych próbek. Wyraźne różnice uzyskano w przypadku wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu jak przedstawiono na rysunku 27. Na rysunku przyjęto następujące oznaczenie kierunków: I – obciążenie pionowe w stosunku to kierunku druku; II – obciążenie poziome, prostopadłe do kierunku druku; III – obciążenie poziome, równoległe do kierunku druku.



Rysunek 27. Przykładowe różnice wytrzymałości na (a) rozciąganie przy zginaniu; (b) rozciąganie przy rozłupywaniu; (c) ściskanie w zależności od kierunku przyłożenia obciążenia [113].

Autorzy znaleźli dość prawdopodobnego wyjaśnienie braku anizotropii w przypadku wytrzymałości na ściskanie drukowany próbek. Przeprowadzono badania próbek, w których przerwa między wydrukami kolejnych warstw wynosiła od 15 sekund (jak w przypadku próbek do badania anizotropii) do 24h. Na podstawie tych badań sformułowano wniosek, który wyjaśnia rozbieżności uzyskiwanych wyników przez różne zespoły badawcze. Udowodniono, że istnieje odpowiedni przedział czasowy, w którym przyczepność kolejnych warstw jest na tyle dobra, że nie wpływa na uzyskiwane wyniki wytrzymałości, bo możemy mówić o pełnym zespoleniu materiału. Według Wolfs'a i innych dopiero przerwa dłuższa niż 4h wpływa

wyraźnie na obniżenie przyczepności kolejnych warstw, która przekłada się na późniejszą anizotropię elementu. Podkreślono jednak, że długość przerwy między wydrukiem kolejnych warstw zależy od warunków atmosferycznych w jakich wykonujemy element – im mniejsza wilgotność względna powietrza i wyższa temperatura tym, krótszy czas w jakim możliwe jest pełne zespolenie materiału. Wpływ przerwy pomiędzy wydrukami kolejnych warstw na wytrzymałość na rozciąganie przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28. Wpływ przerwy w wydruku kolejnych warstw na wytrzymałość: (a) na rozciąganie przy zginaniu; (b) rozciąganie przy rozłupywaniu [113].

Wiele prac dotyczących właściwości stwardniałego kompozytu cementowego skupia się na strefie kontaktowej pomiędzy kolejnymi warstwami elementu. Zauważono różnice nie tylko co do wytrzymałości elementów drukowanych ale przede wszystkim w mikrostrukturze materiału [158,159]. Różnice te w stosunku do betonów wykonywanych tradycyjnie wynikają z samego procesu wydruku, braku wibrowania świeżej mieszanki, koncentracji pustek powietrznych w strefie kontaktowej między warstwami oraz możliwości wystąpienia obniżonej przyczepności ze względu na zbyt duże przerwy między wydrukiem kolejnych warstw [75,159–161]. Dodatkowo w matrycy cementowej może wystąpić zwiększona ilość nieprzereagowanego materiału ze względu na wysoką zawartość spoiwa oraz niski wskaźnik w/c o czym wspominano w publikacjach [24,75,159]. Przykładowe rozmieszczenie porów w próbce drukowanej uzyskane na podstawie mikrotomografii komputerowej przedstawiono na rysunku 29.

Badacze zgodni są co do faktu, że układ porów w kompozytach wykorzystywanych w druku 3D różni się od tego w betonach tradycyjnych [158,161,162]. Jednak uzyskiwane przez nich wyniki nie są spójne co do rozmieszczenia porów w całym elemencie drukowanym. Badania przedstawione przez Van der Putten'a i innych [161] wskazują na występowanie nietypowych wydłużonych porów, zwłaszcza w strefie międzywarstwowej. Lee i inni [162] wykazał, że w strefie międzywarstwowej faktycznie może dochodzić do większej koncentracji

porów niż w reszcie elementu, jednak różnice były niewielkie w granicach 6% oraz nie wykazywały żadnej zależności względem wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Z kolei badania przedstawione przez Sikorę i innych [158] wykazały, że nie ma znaczących różnic między porowatością strefy międzywarstwowej, a resztą próbki. Potwierdzili natomiast występowanie charakterystycznych wydłużonych porów ułożonych wzdłuż kierunku druku elementu.



Rysunek 29. Rozmieszczenie porów w próbce drukowanej – proces obróbki danych z mikrotomografii [158].

Ciekawe wyniki zaprezentowali Moini i inni [163], którzy wykazali, że choć całkowita objętość porów w elementach drukowanych jest większa niż w elementach wykonywanych w formach to rozmiary porów są inne. W próbkach drukowanych występują zarówno pory mniejsze niż w próbkach referencyjnych co wynika za pewne z procesu pompowania oraz pory większe będące następstwem druku wielowarstwowego i brak zagęszczenia mieszanki po wydruku.

Istotną cechą materiału, którą możemy przypisać zarówno do właściwości świeżej mieszanki jak i stwardniałego kompozytu jest skurcz. Konieczność uwzględnienia go przy projektowaniu elementów w technologii przyrostowej oraz pomiar jego wartości był sygnalizowany w wielu pracach [24,32,53,58]. Co ciekawe brak jest jednak wyczerpujących badań dotyczących rozwoju skurczu elementów drukowanych oraz metod jego zapobiegania. Najczęściej badany był skurcz mieszanki wykorzystywanej w druku 3D, ale na próbkach formowanych tradycyjnie.

5. SKURCZ BETONU

5.1. WPROWADZENIE

Druk 3D mieszankami cementowych oprócz nowych możliwości generuje też wcześniej niewystępujące problemy technologiczne. Zjawisko skurczu betonu jest znane od lat, początkowo badano przede wszystkim skurcz od wysychania. Wraz z rozwojem technologii betonu i wprowadzeniem mieszanek wysokowartościowych o niskim współczynniku wodno-cementowym i wysokiej zawartości spoiwa zauważono również znaczny udział skurczu autogenicznego w całkowitych odkształceniach. Mieszanki stosowane w technologii przyrostowej zbliżone są w swoim składzie do tradycyjnych betonów wysokowartościowych, dodatkowo elementy drukowane są bez klasycznego szalunku co zwiększa tempo parowania w początkowej fazie dojrzewania. Połączenie znacznych odkształceń autogenicznych oraz od wysychania sprawia, że mieszanki do druku cechują się bardzo dużym skurczem całkowitym, przez to wymagają specjalnej pielęgnacji.

Skurcz betonu jest zależnym od czasu zjawiskiem zmiany objętości w wyniku migracji wilgoci i reakcji chemicznych zachodzących w materiale. Skurcz może być związany z samym materiałem i klasyfikowanym jako skurcz autogeniczny lub chemiczny. Zmiany mogą być związane ze środowiskiem, w którym materiał dojrzewa i są ściśle powiązane z wymianą wilgoci z otoczeniem. W takim wypadku mówimy o skurczu plastycznym czy też skurczu od wysychania. W warunkach laboratoryjnych poszczególne rodzaje skurczu można wyizolować za pomocą odpowiednich metod pomiarowych. Jednak w praktyce inżynierskiej najczęściej mówimy o całkowitym skurczu betonu będącym sumą jego wszystkich składowych. W betonie zwykłym czy też wysokowartościowym, zwanym na potrzeby tej pracy betonem tradycyjnym zjawisko skurczu było już wielokrotnie analizowane przez naukowców z Polski [164–167] i światowych [168,169]. Wśród polskich naukowców zajmujących się obecnie tematem skurczu materiałów cementowych na wyróżnienie zasługują prace między innymi profesora Woyciechowskiego. Porusza on zagadnienia wpływu dodatków mineralnych oraz kompozycji kruszywa [170], metod pielęgnacji betonów nowej generacji [171] czy stosowania nowoczesnych metod pielęgnacji wewnętrznej [172] na skurcz betonu. Pielęgnacją wewnętrzną z zastosowaniem chłonnych polimerów zajmował się również profesor Śliwiński [173].

Samo zjawisko skurczu przy braku ograniczeń zewnętrznych jest nieistotne i wiązałoby się jedynie ze zmianą objętości świeżo wykonanego i stwardniałego elementu. W praktyce zmianom objętościowym towarzyszą siły zewnętrzne, ,takie jak tarcie o podłoże i sztywny szalunek tradycyjnych elementów konstrukcyjnych. Ograniczenia te generują naprężenia

rozciągające w plastycznej mieszance, a później w stwardniałym betonie. Kiedy te naprężenia przekroczą wytrzymałość na rozciąganie materiału, pojawiają się pęknięcia i zarysowania. Mogą to być wady wizualne, które pogarszają estetykę gotowego elementu lub, co gorsza, zmniejszają jego wytrzymałość i trwałość. Należy pamiętać, że samego zjawiska skurczu nie można wyeliminować, natomiast można redukować jego skalę poprzez stosowanie odpowiednich metod pielęgnacji wewnętrznej i zewnętrznej.

5.2. RODZAJE SKURCZU BETONU

5.2.1. Skurcz plastyczny

Świeża mieszanka cementowa, niezależnie czy mówimy o typowej mieszance betonowej czy mieszance do druku 3D, zachowuje się w sposób plastyczny przez pierwsze 4 do 8 godzin w zależności od jej składu i warunków otoczenia [174]. W świeżej mieszance cementowej woda obtacza cząsteczki cementu tworząc płynną mieszaninę. To właśnie zaczyn nadaje płynności mieszankom betonowym oraz mieszankom do druku 3D. Schematycznie przejście płynnej mieszanki cementowej w sztywny materiał oraz związaną z tym zmianę objętości zobrazowano na rysunku 30.



Rysunek 30. Schemat formowania mikrostruktury zaczynu cementowego: (a) świeży zaczyn; (b) początek wiązania cementu; (c) spadek wilgotności względnej w zaczynie; (d) dalszy spadek wilgotności względnej [175].

W tym momencie możemy mówić o pełnym nasyceniu mieszanki wodą i wilgotności względnej równej 1. Skurcz plastyczny spowodowany jest odparowaniem wolnej wody zarobowej z otwartych porów na powierzchni świeżej mieszanki, co równoznaczne jest z obniżeniem wilgotności względnej w mieszance. Warto zaznaczyć, że skurcz ten ma miejsce tylko jeśli tempo parowania jest większe niż ewentualny wypływ wody z mieszanki, czyli tak

zwany *bleeding*. Woda w momencie odparowania generuje naprężenia skurczowe w zaczynie cementowym, które powodują zmianę objętości całej mieszanki.

Uogólniając odkształcenia spowodowane skurczem plastycznym mogą być znaczne ze względu na plastyczny stan materiału, ale brak ograniczenia wewnętrznego sprawia, że w minimalnym stopniu przyczyniają się do rozwoju naprężeń rozciągających. Skurcz plastyczny może zostać zredukowany lub wyeliminowany przy zastosowaniu odpowiedniej pielęgnacji poprzez zmniejszenie parowania. W warunkach laboratoryjnych można utrzymywać wysoką wilgotność względną powietrza na poziomie powyżej 95%, natomiast w warunkach rzeczywistych najczęściej staramy się obniżyć temperaturę powierzchni betonu oraz utrudnić odprowadzenie wilgoci poprzez szczelne przykrycie wykonanego elementu. Poszczególne metody pielęgnacji zostały opisane w następnym rozdziale. Ponieważ jak nadmieniono wcześniej skurcz plastyczny zachodzi w materiale świeżym, większość powszechnie stosowanych metod pomiarowych nie uwzględnia go w uzyskiwanych wynikach.

5.2.2. Skurcz autogeniczny

Skurcz chemiczny związany jest z różnica objętości składników podlegających procesom hydratacji, a objętością jej produktów [176,177]. Z kolei skurcz autogeniczny to zmiana objętości zachodząca przy braku migracji wilgoci, przy stałej temperaturze oraz braku sił zewnętrznych [178]. Jak widać definicje sprawiają, że część badaczy traktuje oba zjawiska jako ten sam mechanizm, inni natomiast starają się je rozróżnić zwracając uwagę na fakt, że skurcz chemiczny nie powoduje zmiany objętości próbki a jedynie zwiększa jej porowatość [179], podczas gdy skurcz autogeniczny odpowiada za zmiany objętościowe próbki bez wpływu na jej porowatość [178]. Często spotykana definicja skurczu autogenicznego, zwłaszcza w literaturze anglojęzycznej, określa go jako makroskopową redukcję objętości spowodowaną skurczem chemicznym oraz samo-wysychaniem [180–182]. Dla ujednolicenia w dalszej części dysertacji stosowana będzie właśnie taka wykładnia.

W przypadku betonów tradycyjnych o wysokim wskaźniku w/c skurcz autogeniczny nie odgrywał znaczącej roli osiągając około 40 µm/m w pierwszym miesiącu dojrzewania i stabilizując się w przedziale do 100 µm/m [51]. Wraz z rozwojem technologii betonu i wzrostem zainteresowania betonami nowej generacji o wysokiej zawartości spoiwa i niskim wskaźniku wodno-cementowym znaczenie skurczu autogenicznego wzrosło. W przypadku betonów wysokowartościowych skurcz autogeniczny może osiągnąć wartość rzędu 300 µm/m

już w pierwszych dniach hydratacji, osiągając finalnie wartości powyżej 800 μm/m [183–185]. Schematyczny udział poszczególnych rodzajów skurczu przedstawiono na rysunku 31.



Rysunek 31. Podział odkształceń skurczowych na składowe betonu zwykłego i nowej generacji [186].

5.2.3. Skurcz od wysychania

Skurcz od wysychania materiałów porowatych, w tym materiałów cementowych, jest wynikiem utraty wilgoci z wnętrza materiału na skutek wyrównywania wilgotności względnej z otoczeniem [187]. Wartość skurczu spowodowanego wysychaniem zależy, co oczywiste, od składu mieszanki ale również warunków pielegnacji i dojrzewania oraz mikrostruktury stwardniałego materiału [188,189]. Jak zostało to już wielokrotnie opisane, skurcz od wysychania może być wywołany czterema mechanizmami: zmianą ciśnienia w kapilarach (ang. capillary pressure), napięciem powierzchniowym cząstek wody (ang. suface tension), transferem wilgoci uwięzionej w fazie C-S-H (ang. movement of interlayer water) lub wystapienie naprężeń rozciagających pomiędzy cząsteczkami fazy C-S-H (ang. disjoining pressure) [190,191]. Warto zaznaczyć, że choć wszystkie te mechanizmy teoretycznie mogą zachodzić w betonie, charakter odkształceń skurczowych zależy od wewnętrznej wilgotności względnej materiału. Przy wilgotności względnej poniżej 40% uważa się, że to naprężenie powierzchniowe wody w porach ma największy wpływ na wartość skurczu od wysychania [192,193]. Przy wyższej wilgotności względnej znaczenia nabiera ciśnienie kapilarne razem z towarzyszącym mu transferem wilgoci między warstwami fazy C-S-H [192,193]. Ponieważ realnie konstrukcje betonowe czy żelbetowe rzadko wystawione są na ciągłe wysychanie w warunkach wilgotności względnej poniżej 40%, co oznacza, że ich wewnętrzna wilgotność względna również rzadko zbliża się do 40%, większość naukowców

zgadza się, że skurcz od wysychania wywołany jest przede wszystkim zmieniającym się ciśnieniem kapilarnym [192,194]. Zależność między skurczem od wysychania a wilgotnością względną otoczenia przedstawiono na rysunku 32.



Rysunek 32. Rozwój skurczu od wysychania w zależności od wilgotności względnej otoczenia zaczynu cementowego w/c=0,6 [192].

Skurcz od wysychania w przypadku często stosowanych betonów tradycyjnych o wskaźniku w/c powyżej 0,4 stanowi największą składową skurczu całkowitego betonu [195]. Zwłaszcza dla betonów o wskaźniku w/c wyższym niż 0,42 ilość wody w mieszance przewyższa zapotrzebowanie procesów hydratacji [196]. To sprawia, że nadmiarowa woda może intensywnie parować zwiększając skurcz od wysychania. Większa ilość wody w mieszance stanowić może formę pielęgnacji wewnętrznej. Przyczynia się do minimalizowania samowysychania mieszanki, a później betonu co przekłada się na redukcję skurczu autogenicznego. Należy mieć jednak na uwadze, że przy wskaźniku w/c powyżej 0,45 skurcz od wysychania stanowi najczęstszą przyczynę pękania elementów betonowych w trakcie całego okresu użytkowania [197]. W przypadku betonów nowej generacji ale wykorzystywanych w tradycyjny sposób, czyli przy zastosowaniu szalunków, przyjmuje się że skurcz od wysychania ma mniejsze znaczenie w porównaniu do skurczu autogenicznego co wykazano wielokrotnie [198–200]. Można też znaleźć badania mówiące o tym, że betony nowej generacji cechuja się większym skurczem od wysychania niż betonu zwykły [201–204]. Różnice osiąganych rezultatów wynikają za zwyczaj z różnych składów mieszanek, warunków dojrzewania i stosowanych metod pomiarowych [205].

5.2.4. Skurcz termiczny

Skurcz termiczny, nazywany też ogólnie rozszerzalnością cieplną polega na zmianie objętości na skutek zmiany temperatury elementu [206]. Wzrost temperatury równoznaczny jest ze zwiększeniem objętości, czyli pęcznieniem, a spadek temperatury wywołuje kurczenie się. Warto zaznaczyć, że odkształcenia termiczne w betonie są odwracalne.



Rysunek 33. Rozwój współczynnika rozszerzalności cieplnej młodego betonu [207].

W przypadku młodego betonu oddziaływania termiczne najczęściej pochodzą albo od stosowanej pielęgnacji i metod dojrzewania (naparzanie betonu) lub na skutek egzotermicznych reakcji hydratacji cementu. W początkowej fazie dojrzewania rozszerzalność cieplna betonu zmienia się aż do osiągnięcia wartości 10-13 $\mu\epsilon/_{\circ C}$ [179]. Badania w tym zakresie prowadził między innymi Weigler [208], Hedlund [209] i Alexanderson [210] dochodząc do zbieżnych wyników. Dodatkowo wykazano, że rozszerzalność termiczna betonu stabilizuje się po 24 h od kontaktu wody z cementem. Rozwój współczynnika rozszerzalności cieplnej przedstawiono na rysunku 33.

Kompozyt cementowy	Współczynnik rozszerzalności cieplnej [με]	
beton na kruszywie kwarcowym	12	
beton żwirowy	10,5	
beton na kruszywie bazaltowym	9,5	
beton o wsp. kruszywo/cement=1	13,5	
beton o wsp. kruszywo/cement=3	11,2	
beton o wsp. kruszywo/cement=6	10,1	
zaczyn cementowy	18.5	

Tabela 4 Zestawienie współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów cementowych [211].

Odkształcalność termiczna betonu jest wprost proporcjonalna do ilości zaczynu cementowego [211]. Jest to oczywiście związane z faktem, że odkształcalność termiczna

betonu zależy od odkształcalności termicznej jego składników. Przybliżony wpływ na składników na rozszerzalność termiczną betonu przedstawiono w tabeli 4.

5.2.5. Skurcz od karbonatyzacji

Skurcz od karbonatyzacji lub karbonatyzacyjny jest spowodowany reakcją wodorotlenku wapnia, stanowiącego produkt procesu hydratacji, z zawartym w powietrzu dwutlenkiem węgla [211]. W wyniku zachodzącej reakcji chemicznej powstaje węglan wapnia i woda. Sam skurcz jest skutkiem rozpuszczenia wodorotlenku wapnia i pojawienia się wolnej wody, która może dalej parować. Warto mieć na uwadze, że tempo karbonatyzacji, a co za tym idzie wartość skurczu zależą od szczelności betonu. W początkowej fazie procesy zachodzą jedynie na powierzchni betonu, w przypadku szczelnych mieszanek zjawisko to jest niegroźne i można je pominąć w rozważaniach inżynierskich jak sugeruje Bazant i inni [212]. W przypadku betonów i materiałów cementowych cechujących się mniejszą szczelnością karbonatyzacja może doprowadzić do uszkodzenia powierzchni elementu, obniżającej jej jakość i trwałość.



Rysunek 34. Wpływ wilgotności względnej powietrz na skurcz zaprawy [179].

Karbonatyzacja betonu jest procesem długotrwałym i silnie uzależnionym od wilgotności otoczenia oraz stężenia CO₂ w atmosferze. Ponieważ w normalnych warunkach jedynie wilgotność względna może ulegać znaczącym wahaniom należy ją traktować jako główny czynnik wpływający na wartość skurczu od karbonatyzacji. Schematyczny wpływ wilgotności na skurcz betonu przedstawiono na rysunku 34.

5.3. METODY BADANIA SKURCZU

Analizując normy krajowe obowiązujące w krajach i regionach wysokorozwiniętych, takich jak państwa Unii Europejskiej, USA, Japonia czy Chiny, nasuwa się dość jasny podział metod badawczych na metody liniowe, obwodowe i powierzchniowe.

Większość opisywanych metod badania skurczu polega na wykonaniu tradycyjnych próbek w formach. Po wstępnym stwardnieniu, najczęściej po upływie 24h, próbki rozformowuje się i rejestruje zmiany ich długości w czasie. W zależności od tego czy próbkę zaizolujemy czy nie będziemy w stanie zmierzyć skurcz całkowity lub skurcz autogeniczny. Istnieją również metody pozwalająca na pomiar odkształceń świeżej mieszanki cementowej. Należy jednak podkreślić, że ze względu na właściwości mieszanek cementowych nie jest rejestrowany w początkowej fazie skurcz od wysychania – do momentu związania próbka przebywa w formie.

Właśnie dotychczas stosowana metoda przygotowania próbek stanowi największą wadę przy dostosowywaniu badań na potrzeby technologii druku 3D mieszankami cementowymi. Brak szalunku i związane z tym natychmiastowe wystawienie świeżego materiału na wysychanie stanowi główną przyczynę skurczu elementów drukowanych. W związku z tym poniżej opisane metody normowe dają zafałszowane wyniki, gdyż rejestracja odkształceń następuje zbyt późno.

5.3.1. Metody pomiaru liniowego

Stosowaną w Polsce i w większości krajów europejskich metodą pomiaru skurczu materiałów cementowych to tak zwana metoda Amslera opisana w wycofanej normie PN-B-06714-23:1984 [213] oraz metoda Graf-Kaufmana opisana w wycofanej normie PN-B-06714-24:1984 [214].



Rysunek 35. Badanie skurczu metodą Amslera: (a) schemat stanowiska pomiarowego; (b) próbka w trakcie badań [215].

W przypadku pierwszej metody należy przygotować minimum 3 próbki prostopadłościenne o wymiarach 100 x 100 x 500 mm, z mieszanki o maksymalnym rozmiarze kruszywa 16 mm. Całe badanie sprowadza się do rejestracji zmiany długości próbki w czasie. Kluczowym ograniczeniem tej metody badawczej jest fakt, że pierwszy pomiar następuje dopiero po 24h, czyli po rozformowaniu próbki. Zgodnie z polską normą pomiary wykonywano po 3, 7, 14, 28, 60, 90, 120, 150, 210, 270 i 360 dniach. Możliwe było zakończenie pomiarów w momencie stabilizacji odkształceń, ale nie wcześniej niż po 120 dniach badania. Bezpośrednim pomiarem uzyskiwanym w badaniu była zmiana długości próbki na podstawie, której obliczano odkształcenia wywołane skurczem. W zależności od sposobu przygotowania próbki, metoda pozwala na pomiar skurczu całkowitego lub skurczu chemicznego i autogenicznego (próbka zaizolowana przed utratą wilgoci). Schemat stanowiska normowego do pomiaru zmiany długości próbki przedstawiono na rysunku 35a. Na rysunku 35b widać zautomatyzowane stanowisko pomiarowe, wykorzystujące elektroniczny czujnik zegarowy pozwalający na ciągły pomiar długości próbki.

Metoda Graf-Kaufmana co do swoich założeń i podstaw jest tożsama z metodą Amslera. Główna różnica to dopuszczenie dwóch możliwych rozmiarów próbek prostopadłościennych 40 x 40 x 160 mm lub 50 x 50 x 250 mm z kruszywem o maksymalnym uziarnieniu 8 mm. Dodatkowo w metodzie Graf-Kaufmana pomiar próbki odbywa się w ustawieniu pionowym co pokazano na rysunku 36.



Rysunek 36. Badanie skurczu metodą Graf-Kaufamana: (a) schemat stanowiska pomiarowego; (b) próbka w trakcie badań [215].

Choć w Polsce powyższe normy zostały wycofane w sierpniu 2016 roku przez Polski Komitet Normalizacyjny, ich metodyka jest dalej stosowana w badania naukowych i praktyce laboratoryjnej. Dodatkowo metody te stanowią podstawy obowiązujących norm europejskich sporządzonych i zatwierdzonych przez Europejski Komitet Normalizacyjny co przedstawiono w tabeli 5, w której zebrano obowiązujące i wycofane normy krajowe. W Polsce w zakresie skurczu betonu należy wspomnieć o dwóch ogólnych normach, które poruszają zagadnienie skurczu w ujęciu badawczym i inżynierskim czyli normy PN-EN 206+A2:2021-08 [216] oraz PN-EN 1992-1-1:2008 [217]. Eurokod 2 podaje metodę analityczną prognozowania skurczu na potrzeby projektowania konstrukcji żelbetowych, norma PN-EN 206 jest natomiast normą technologiczną i nie podaje wprost metody pomiaru skurczu. W 2020 roku pojawiła się natomiast norma PN-EN 12390-16:2020-03 [218], która wprowadziła znormalizowany sposób badania skurczu całkowitego betonu. Norma ta wykorzystuje metodę Amslera, z jedną różnicą jaką jest pionowa orientacja próbki w trakcie badania.

Wadą wszystkich wymienionych powyżej technik pomiarowych jest rozpoczęcie pomiaru dopiero po 24h na stwardniałej próbce. Takie podejście jest zupełnie nieadekwatne w kontekście elementów drukowanych w technologii 3D, które narażone są na wysychanie już od samego początku. Różnice w pomiarach normowych w stosunku do faktycznych odkształceń zachodzących w elementach drukowanych przedstawiono i omówiono w dalszej części dysertacji.

	N	D ' /11'	D ' '
Kraj	Norma	Rozmiar probki	Pozycja pomiarowa
Unia Europejska	EN 12617-4 [219]	10 10 100	dowolna
	EN 12808-4 [220]	40 x 40 x 160 mm	
	NE D15 422 [221]	40 x 40 x 160 mm	
Francja	NF F 15-455 [221]	40 X 40 X 100 IIIII	nionowa
	NF P18-427 [222]	70 x 70 x 280 mm	pionowa
Niemcy	DIN 1164-11 [223]	40 x 40 x 160 mm	dowolna
	ASTM C341/C341M		
USA	[224]	40 x 40 x 160 mm	pionowa
	ASTM C596 [225]		
Wielka Brytania	BS 1881-206 [226]	75 x 75 x 254 mm	pionowa
	UNI 11307:2008		
Whenhy	[227]	100 x 100 x 500 mm	pozioma
vv iocity	UNI 6687:1973	40 x 40 x 160 mm	pionowa
	[228]		

Tabela 5 Zestawienie wybranych norm do badania skurczu liniowego materiałów cementowych

Inne podejście badawcze sugeruje tak zwana metoda Auto-shrink opisana w amerykańskiej normie ASTM C1698-19 [229]. Docelowo przeznaczona jest ona do rejestracji odkształceń wywołanych skurczem chemicznym i autogenicznym zaczynów i zapraw cementowych. Podobnie jak w przypadku metody Amslera i Graf-Kaufmane w metodzie Auto-shrink rejestruje się zmianę długości próbki linowej.



Rysunek 37. Stanowisko pomiarowe w metodzie auto-shrink: (a) pręt referencyjny; (b) standardowa rama pomiarowa; (c) zautomatyzowana rama pomiarowa; (d) próbka pomiarowa; (e) zamkniecie z punktem pomiarowym [230].

Nietypowa jest tu zaproponowana geometria próbki – świeżą mieszankę wtłacza się do plastikowych harmonijkowych rurek o długości 300 mm i średnicy 20 mm do 30 mm. Stanowisko pomiarowe i próbki przygotowane do badania przedstawiono na rysunku 37. Główną różnicą w metodzie Auto-shrink jest pomiar odkształceń w fazie plastycznej materiału oraz całkowite wyeliminowanie wysychania. Próbki przez cały okres badania pozostają w szczelnie zamkniętej plastikowej osłonie. Właśnie ten brak wysychania próbki w trakcie pomiaru dyskwalifikuje tę metodę w kontekście możliwego wykorzystania jej do elementów drukowanych przyrostowo.

5.3.2. Metody pomiaru obwodowego

Metodę pomiaru skurczu ograniczonego przestawiono w normie amerykańskiej ASTM C1581/C1581M-18a [231]. W momencie standaryzacji sama procedura badawcza była już znana, a początki jej stosowania sięgają lat 40-tych ubiegłego wieku [232]. Schemat stanowiska badawczego i geometrię próbki przedstawiono na rysunku 38. Stanowisko składa się z głównego stalowego pierścienia wewnętrznego, który stanowi ograniczenie odkształcającej się mieszanki cementowej, a później stwardniałego kompozytu. Pierścień wyposażony jest w tensometry oporowe rejestrujące jego odkształcenia w czasie. Odkształcenia wewnętrznego pierścienia stalowego równe są odkształceniom materiału cementowego. Dodatkowy pierścień zewnętrzny stanowi jedynie szalunek do wykonania próbki ze świeżej mieszanki i po jej stwardnieniu może być usunięty w zależności od założeń badania.



Rysunek 38. Schemat stanowiska pomiarowego w metodzie pierścieniowej [215].

Założenia teoretyczne metody pierścieniowej bazują na teorii naprężeń w elementach grubościennych. Zachodzący skurcz w materiale cementowym skutkuje zmianą objętości, materiał kurcząc się napotyka na ograniczenie w postaci sztywnego pierścienie stalowego, co powoduje powstanie naprężeń rozciągających w strefie kontaktowej. Dodatkowo od strony zewnętrznej materiał cementowy poddawany jest wysychaniu (od momentu rozformowania po 24h), które skutkuje powstaniem naprężeń rozciągających w warstwie zewnętrznej. Łączny efekt przedstawiono schematycznie na rysunku 39. W momencie, gdy naprężenia rozciągające przekroczą wartość wytrzymałości na rozciąganie następuje zarysowanie materiału badanego. Moment ten cechuje się gwałtownym spadkiem odkształceń rejestrowanych przez tensometry na wewnętrznym pierścieniu stalowym. Na podstawie czasu potrzebnego na zarysowanie próbki wyznacza się podatność na pękanie danego materiału.



Rysunek 39. Schemat rozkładu naprężeń rozciągających w metodzie pierścieniowej [215,233].

5.3.3. Metoda pomiaru powierzchniowego

Metody powierzchniowe bazują na skurczu ograniczonym, co wymusza zarysowanie próbki. Najczęściej stosowaną normą jest amerykańska ASTM C1579 [234] na podstawie, której zespoły badawcze często dokonują modyfikacji stanowiska pomiarowego. Metoda ta nie pozwala na liczbowy pomiar skurczu, a jedynie pozwala określać podatność danej mieszanki na pękanie i zarysowanie. Brak liczbowych wyników, który nie pozwala na jednoznaczne oraz bezpośrednie porównywanie z wynikami innych metod sprawia, że nie jest to badanie zbyt

często wykorzystywane. Najczęściej badane są przy jej wykorzystaniu mieszanki betonowe do wykonywania posadzek przemysłowych i nawierzchni drogowych. Przykładowy zestaw badawczy przedstawiono na rysunku 40.



Rysunek 40. Forma do badania skurczu powierzchniowego [235].

Jak widać po analizie dostępnych metod badania skurczu materiałów cementowych, żadna z opisanych procedur nie pozwala na kompleksowy pomiar realnych odkształceń zachodzących w elementach drukowanych. W dalszej części rozprawy doktorskiej przedstawiono obecny stan wiedzy i realizowanych badań związanych ze skurczem materiału.

5.4. BADANIA SKURCZU MIESZANEK CEMENTOWYCH DO DRUKU 3D

Jedną z metod pomiaru skurczu całkowitego elementów drukowanych w technologii 3D jest wykorzystanie cyfrowych technik analizy obrazu (ang. *digital image correlation method*). Polega ona na wykonaniu serii zdjęć powierzchni elementu i późniejszej analizy z wykorzystaniem specjalistycznego oprogramowania komputerowego. Aby móc dokonać takiej analizy niezbędne jest odpowiednie przygotowanie powierzchni badanego elementu przez naniesienie deseniu o wysokim kontraście lub umieszczeniu punktów referencyjnych. Przykład tak przygotowanej powierzchni przedstawiono na rysunku 41.



Rysunek 41. Próbka przygotowana do badania z wykorzystaniem cyfrowych technik analizy obrazu [236].

Wykorzystując cyfrowe techniki analizy obrazu Moelich i inni [236] analizowali odkształcenia skurczowe elementu wielowarstwowego. Po 40 minutach od wydrukowania

elementu jego powierzchnia była wystarczająco sucha, aby nanieść na nią farbę i przygotować odpowiedni deseń. Odkształcenia były rejestrowane przez następne 3h. W tym czasie górne warstwy uległy odkształceniom swobodnym rzędu 2,4 mm/m w warunkach laboratoryjnych oraz 14 mm/m w warunkach obniżonej wilgotności względnej powietrza. W badaniach nie porównano uzyskanych wyników do żadnych metod normowych. Dodatkowo przerwano je po ok 4h od wykonania elementu więc nie wiadomo jak dalej kształtowały się odkształcenia skurczowe. Badania stanowią kontynuację wyników zaprezentowanych wcześniej [174]. Przeprowadzono w nich pomiar odkształceń liniowych elementu wielowarstwowego oraz pojedynczej warstwy wykorzystując punkt referencyjne jak pokazano na rysunku 42a i 42b.



Rysunek 42. Próbka drukowana z umieszczonymi punktami pomiarowymi: a) próbka wielowarstwowa, b) próbki liniowe 1 i 3 warstwowe [236].

W przypadku próbek liniowych Autorzy podali odkształcenia przy skurczu swobodnym w zakresie 6,3 do 7,1 µm/mm. Należy jednak podkreślić, że występowało tarcie między świeżą mieszanką a podłożem stanowiące pewnego rodzaju ograniczenie. Odkształcenia rejestrowane były przez 2h od momentu wydruku próbki. W próbkach wielowarstwowych rejestrowano odkształcenia w ciągu pierwszych 24h, a przebieg odkształceń poszczególnych warstw przedstawiono na rysunku 43. Widać na nim wyraźna stabilizację odkształceń po około 12h i maksymalnej wartości odkształceń górnej warstwy rzędu 7,2 µm/mm.



Rysunek 43. Przebieg odkształceń skurczowych elementu drukowanego w ciągu 24h [236].

Badania skurczu wydrukowanych próbek podjęli się Van Der Putten i inni [237]. Wykorzystując metodę cyfrowej analizy obrazu oraz program COM Correlate rejestrowali odkształcenia kompozytu cementowego składającego się z cementu, piasku i wody, o współczynniku w/c=0,36. Po 24h godzinach dojrzewania próbki wykazały odkształcenia na poziomie 1500 μm/m, a po 5 dniach około 3500 μm/m. Stanowisko pomiarowe przedstawiono na rysunku 44a, na rysunku 44b przedstawiono przebieg skurczu badanych mieszanek.



Rysunek 44. Przebieg badania skurczu drukowanej mieszanki cementowej: a) próbka w trakcie badań; b) przebieg skurczu w czasie [237].



Rysunek 45. Drukowana próbka do badania skurczu z punktami pomiarowymi [238].

Zhang i Xiao [238] badali skurcz na próbkach drukowanych, 9 warstwowych. Próbki nie były w żaden sposób pielęgnowane, a sam pomiar odkształceń następował bezpośrednio po zakończeniu procesu wydruku. Również tutaj wykorzystano metodę cyfrowej analizy obrazu, zatapiając w świeżej mieszance specjalne punkty referencyjne jak pokazano na rysunku 45. Próbki przez cały okres badania przebywały w temperaturze 20 ± 2 °C i wilgotności względnej powietrza $60 \pm 5\%$. Badanie rozpoczęło się w ciągu 25 minut od wydrukowania elementu i trwało przez 3h. Maksymalne zarejestrowane odkształcenie mieszanki składającej się z cementu i piasku w stosunku 1:1 i wskaźniku w/c=0,35 wyniosło 4000 µm/m.

Tran i inni [239] w swoich badaniach próbowali dostosować normową metodę pomiaru skurczu ograniczonego bazując na normie ASTM C1581 [231]. Wykorzystując mieszankę cementową do druku 3D wykonano tradycyjne formy pierścieniowe. Próbki rozformowano już po 3h, w ciągu których rejestrowano odkształcenia wywołane skurczem autogenicznym. Po rozformowaniu mierzono już skurcz całkowity aż do momentu zarysowania się próbki. Przy takiej metodzie pomiarowej uzyskano odkształcenia na poziomie 46-87 µm/m w momencie pęknięcia, które następowało między 2 a 5 dniem dojrzewania.

Le i inni [58] przebadali skurcz mieszanki wykorzystywanej do druku 3D ale na próbkach formowanych tradycyjnie. Zastosowano próbki prostopadłościenne o wymiarach 75 x 75 x 229 mm zgodnych z EN 12617-4:2002 [219]. Uwzględniono warunki dojrzewania: w wodzi, przykryte wilgotną tkaniną i folią oraz w warunkach normalnych (20 °C i 60% wilgotności względnej). Po 28 dniach dojrzewania uzyskano kolejno 115 µm/m; 178 µm/m i 597 µm/m. Badania kontynuowano do 210 dnia rejestrując ciągły przyrost odkształceń.
Slavcheva [240] przebadał zaczyny cementowe, które mogą zostać zastosowane w druku 3D. Badanie przeprowadzona na tradycyjnie formowanych próbkach 10 x 40 x 160 mm. Rejestrację skurczu całkowitego rozpoczęto po 24h i prowadzono przez 28 dni w różnych warunkach wilgotnościowych. Dla czystego zaczynu cementowego owskaźniku w/c=0,4 w wilgotności względnej 50%, uzyskano skurcz równy 1360 μm/m.

Podobne podejście do tematu skurczu przedstawili Kim i inni [241]. Badali oni skurcz od wysychania zgodnie z amerykańską normą ASTM C596-01, na standardowych próbkach w wilgotności względnej 60%. Mieszanka składała się z cementu, popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego i piasku, mając wskaźnik w/c=0,45. Wartość zarejestrowanego skurczu wyniosła 331 μ m/m po 28 dniach. Takie podejście przedstawili również Rahul i inni [242] wykonując próbki tradycyjne 40 x 40 x 160 mm i badając je po 24h. Dodatkowo przeprowadzili badania zgodnie z metodą pierścieniową. Zarejestrowany skurcz swobodny po 31 dniach dojrzewania wyniósł 950 ± 55 μ m/m, a skurcz ograniczony 34 μ m/m. Skurcz na próbkach normowych badali również Shahmirzadi i inni [243]. Dla mieszanki cementowe z dodatkiem popiołu lotnego i pył krzemionkowego zarejestrowali skurcz całkowity na poziomie 1300 μ m/m po 28 dniach dojrzewania na powietrzu.

Skurcz materiału wykorzystywanego do druku badali także Lediga i inni [244]. Również ten zespół badawczy zdecydował się na wykorzystanie tradycyjnie formowanych próbek prostopadłościennych 75 x 75 x 229 mm, które dojrzewały na powietrzu w wilgotności względnej 60%. Uzyskane wyniki znacząco odbiegają od tych prezentowanych przez inne zespoły badawcze, ponieważ próbki drukowane wykazały pęcznienie rzędu 67 μm/m w ciągu pierwszych dwóch dni, a następnie skurczyły się o 177 μm/m.

Na podstawie analizy literatury można stwierdzić, że temat skurczu elementów drukowanych nie jest należycie rozpoznany. Dostępne badania są ograniczone i nie zapewniają odpowiednich informacji jak regulować odkształcenia skurczowe i im przeciwdziałać. Większość zespołów badawczych traktuje skurcz bardzo powierzchownie, mimo że w prawie każdym opracowaniu naukowym związanym z drukiem przyrostowym podkreśla się jego wpływ na trwałość konstrukcji. Dotychczas stosowane normy do badań skurczu betonów i zapraw nie pozwalają na uchwycenie charakterystyczny procesów zachodzących w świeżym, dojrzewającym elemencie pozbawionym szalunku. We wnioskach wielu publikacji pojawia się postulat konieczności dalszego analizowania problemu i zaproponowaniu innych metod badawczych, co jest jednym z głównych założeń niniejszej dysertacji.

6. PIELĘGNACJA BETONU

6.1. WPROWADZENIE

Pielęgnacja betonu jest pojęciem dobrze znanym w technologii betonu. Odniesienia do niej można znaleźć prawie w każdej publikacji naukowej lub książce. Jednak nie licząc warunków normowych przechowywania próbek w laboratorium, często nie podaje się jak ta właściwa pielęgnacja powinna wyglądać. W tym miejscu można przytoczyć różne definicje spotykane w literaturze odnośnie tego co należy rozumieć pod pojęciem pielęgnacji betonu. Zeyad i inni [245] podają, że pielęgnacja betonu odnosi się do wszystkich czynności zmierzających do utrzymania odpowiedniej wilgotności materiału niezbędnej do hydratacji cementu. Zgodnie z zapisami normy amerykańskiej ACI-308R-16 [246] pielęgnacja ma zapewnić kontrolę temperatury oraz wilgotności wewnątrz i na zewnątrz materiału na odpowiednim poziomie. Podobnie do tematu pielęgnacji podchodzi Neville [179], mówiąc ogólniej, że jest to zbiór wszystkich czynności mających wspomagać hydratację cementu, kontrolować rozwój temperatury oraz migracje wilgoci z betonu oraz do niego.

Właściwa, ciągła pielęgnacja betonu zapewnia odpowiednie warunki do hydratacji cementu przyczyniając się do tworzenia się fazy C-S-H, rozwoju wytrzymałości, redukcji rozmiaru porów, ograniczeniu skurczu plastycznego i od wysychania. Jednak jeśli będzie ona wykonywana niewłaściwie lub zakończymy ją zbyt wcześnie wszystkie wymienione właściwości zostaną znacząco pogorszone [247,248]. Utrzymanie wilgotności względnej wewnątrz świeżej mieszanki i młodego betonu jest kluczowe właśnie ze względu na proces hydratacji cementu, który ulega gwałtownemu wyhamowaniu gdy wilgotność spadnie poniżej 80% [249]. W betonach nowej generacji, ze względu na wysoką szczelność materiału, przenikanie wilgoci i gazów jest mocno ograniczone, pisał o tym między innymi profesor Tracz [250,251], co utrudnia odpowiednią pielęgnację materiałów cementowych.

Niewystarczająca wilgotność względna wewnątrz próbki i niski stopień hydratacji obniża wytrzymałość i zwiększa podatność betonu na działanie szkodliwych czynników zewnętrznych. Dodatkowo struktura porów w betonie o niskim stopniu hydratacji cechuje się siecią ciągłych porów w pobliżu powierzchni betonu co przekłada się negatywnie na aspekty trwałościowe.

Spadek wilgotności na skutek nieodpowiedniej pielęgnacji prowadzi również do wzrostu odkształceń skurczowych. W świeżej mieszance mogą zachodzić mikrozarysowania wywołane przez skurcz plastyczny, a w późniejszym okresie spowodowane nadmiernym wysychaniem.

Należy pamiętać, że tempo parowania wilgoci z mieszanki zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to prędkość wiatru, wilgotność względna otoczenia, temperatura powietrza, współczynnik w/c, rodzaj zastosowanego cementu, kruszywa czy dodatki mineralne. Właśnie dlatego tak kluczowe jest zapewnienie optymalnej wilgotności na etapie dojrzewania. Jest to najlepsza droga do wyeliminowania zarysowań spowodowanych skurczem plastycznym i od wysychania.

Wszystkie stosowane metody pielęgnacji bazują na jednym z trzech mechanizmów [249]:

• zapobieganiu nadmiernemu parowaniu wody z materiału;

• zmniejszeniu tempa parowania wilgoci;

 zapewnieniu zewnętrznego dopływu wilgoci równoważącego utratę wstępnej wody w mieszance.

Ze względu na sposób oddziaływania na mieszankę możemy mówić o tak zwanej pielęgnacji zewnętrznej oraz wewnętrznej.

6.2. METODY PIELĘGNACJI ZEWNĘTRZNEJ

Do metod pielęgnacji zewnętrznej zaliczamy przede wszystkim [249]:

• przykrywanie betonu mokrą włókniną lub jutą;

• polewanie lub zraszanie wodą;

• zalewanie powierzchni betonu wodą (przez utworzenie nieprzepuszczalnej bariery wokół elementu);

 zastosowanie środków tworzących na powierzchni betonu cienką warstwę nieprzepuszczalnego filmu;

• izolowanie betonu materiałami nieprzepuszczającymi wilgoci np. przez przykrycie folią;

• naparzanie młodego betonu (przyspieszenie hydratacji w warunkach wilgotnych).

W przypadku betonów tradycyjnych wybór metody pielęgnacji miał mniejsze znaczenie, gdyż skurcz całkowity związany był przede wszystkim ze skurczem od wysychania. Należało więc ograniczyć parowanie wody, a każda z przywołanych metod pozwala na osiągnięcie zadowalających efektów. Szczególnego znaczenia pielęgnacja betonu nabrała wraz z wprowadzenie do użytku betonów wysokich wytrzymałości, które cechowały się niskim współczynnikiem wodno-cementowym oraz wysoką zawartością spoiwa. Dla tego typu betonów obserwuje się znacznie większy skurcz autogeniczny, który potrafi przewyższać skurcz od wysychania. Dla betonów nowej generacji samo ograniczenie parowania wody,

a więc pielęgnacja zewnętrzna nie jest wystarczająca i należy również stosować pielęgnację wewnętrzną. Mieszanki wykorzystywane w druku 3D pod względem składów przypominają betony wysokowartościowa. Dodatkowo brak szalunków stanowiących ochronę przed nadmiernym parowaniem wilgoci sprawia, że elementy drukowane cechują się znacznie wyższymi wartościami odkształceń skurczowych. Odkształcenia te można minimalizować lub ograniczyć jedynie poprzez odpowiednią pielęgnację materiału, wewnętrzną i zewnętrzną. Należy jednak pamiętać, że stosowane metody pielęgnacji mogą wpływać na cechy reologiczne i mechaniczne materiału.

Obecnie przyjmuje się, że beton może osiągać swoje projektowane właściwości jedynie przy zastosowaniu odpowiedniej pielęgnacji. Rozwój tych właściwości, przede wszystkim wytrzymałości, jest bardzo gwałtowny w młodym wieku, a następnie powoli stabilizuje się w czasie. Na rysunku 46 przestawiono schematyczną zależność wytrzymałości na ściskanie betonu nowej generacji od stosowanej pielęgnacji zewnętrznej. Po zaprzestaniu pielęgnacji dalsza hydratacja cementu zachodzi jedynie do momentu osiągnięcia wilgotności względnej w elemencie na poziomie 80% [249,252]. Wznowienie właściwiej pielęgnacji po zatrzymaniu hydratacji pozwoli na jej częściowe kontytuowania, ale ostateczna wytrzymałość będzie niższa niż w przypadku ciągłego utrzymywania odpowiednich warunków dojrzewania. Dlatego tak ważnym aspektem jest odpowiedni okres pielęgnowania młodego betonu.



Rysunek 46. Wpływ pielęgnacji zewnętrznej na wytrzymałość na ściskanie betonu [252].

W Polsce obowiązuje norma PN-EN 13670:2011 *Wykonanie konstrukcji z betonu*, której ostatnia wersja ukazała się w 2011 roku [253]. Jest to norma technologiczna, określająca ogólne wymagania dotyczące zasad wykonywanie konstrukcji betonowych, dopuszczalnych odchyłek i warunków dojrzewania. Zgodnie z jej zapisami czas trwania pielęgnacji zależy od założonej

tak zwanej klasy pielęgnacji (od 1 do 4), przy czym minimalny okres to 12h w przypadku pierwszej klasy. Dla kolejnych klas pielęgnacja powinna trwać do momentu uzyskana odpowiedniej wytrzymałości na ściskanie w odniesieniu od wytrzymałości 28 dniowej, a założone przedziały kolejnych klas to 25%; 50% i 70%. Dokładniejsze informacje na temat sposobów pielęgnacji znajdziemy w załączniku F do powyższej normy. Na samym jego początku znajduje się dość istotna informacja w kontekście nazewnictwa stosowanego w technologii druku 3D w języku polskim. Mowa tu o fragmencie "*Beton z kruszywem o górnym wymiarze ziaren nie większym niż 4 mm może w niektórych przypadkach nie spełniać założeń projektowych określonych w EN 1992.* ". Bazując na tym zapisie można bezpiecznie stwierdzić, że polskie normy dopuszczają stosowanie określenia "betonu" w stosunku do mieszanki cementowej jedynie z kruszywem drobnym. Natomiast, jak wspomniano na wstępie dysertacji, aby uniknąć wątpliwości i nieścisłości, w pracy zdecydowano się na określenie kompozyt cementowy i mieszanka cementowa.

Wracając do zapisów normy dotyczących metod pielęgnacji, wprost zostało wymienionych 5 rodzajów, które można stosować razem lub zamiennie:

• pozostawienie deskowania na miejscu;

 pokrycie powierzchni betonu paroszczelnymi powłokami, zabezpieczonymi przed wysychaniem przy krawędziach i złączach;

• układanie mokrych mat na powierzchni i zabezpieczenie ich przed wysychaniem;

• utrzymywanie powierzchni betonu w stanie wilgotnym przez odpowiednie użycie wody;

• stosowanie preparatów pielęgnujących o ustalonej skuteczności.

Norma dopuszcza również inne metody pielęgnacji pod warunkiem "równoważnej efektywności" nie definiując jednak tego pojęcia. Porównując metody zalecane w polskich przepisach widzimy, że są one spójne z literaturą zagraniczną i nie wykazują większych różnic merytorycznych.

Dodatkowo załącznik F doprecyzowuje minimalny okres pielęgnacji betonu w zależności od szybkości rozwoju wytrzymałości na ściskanie oraz temperatury powierzchni betonu. Rozwój wytrzymałości należy wyznaczyć w badaniach wstępnych porównując wytrzymałość po 2 i 28 dniach. Temperatura powierzchniowa betonu również przekłada się na czas pielęgnacji zgodnie z założeniem, że im niższa temperatura tym dłuższy okres pielęgnacji. Przykładową tabelę pozwalającą dobrać okres pielęgnacji dla klasy 2 przedstawiono w tabeli 6. Analizując cały załącznik normowy dochodzimy do wniosku, że pielęgnację należy stosować przez okres od 1 do nawet 30 dni.

	Minimalny okres pielęgnacji, dni Rozwój wytrzymałości na ściskanie (<i>f_{cm2}/f_{cm28})=r</i>			
Temperatura powierzchni				
betonu (t), °C	szybki średni		wolny	
	r ≥ 0,50	$0,5 > r \ge 0,30$	$0,30 > r \ge 0,15$	
t ≥ 25	3	5	6	
$25 > t \ge 15$	5	9	12	
$15 > t \ge 10$	7	13	21	
$10 > t \ge 5$	9	18	30	

Tabela 6 Dobór okresu trwania pielęgnacji na podstawie PN-EN 13670:2011 [253].

Podobnie do polskiej normy, również w literaturze możemy znaleźć informację o wpływie temperatury pielęgnacji na rozwój właściwości mechanicznych betonów. Uogólniona zasada mówi, że obniżenie temperatury otoczenia w trakcie hydratacji cementu zmniejsza jej tempo i przyrost wytrzymałości [179,252]. W badaniach podkreślono, że beton dojrzewający w temperaturze poniżej 23°C osiąga niższą wytrzymałość wczesną, jednak podniesienie temperatury pielęgnacji w początkowym etapie obniża końcową wytrzymałość 28 dniową [179,211,252,254]. Zależność tą przedstawiono na rysunku 47.



Rysunek 47. Zależność wytrzymałości na ściskanie od temperatury dojrzewania [252].

Odnosząc się do często cytowanych opracowań zagranicznych dotyczących warunków i metod pielęgnacji należy przede wszystkim wspomnieć wytyczne American Concrete

Institute zawarte w ACI PRC-308-16 *Guide to External Curing of Concrete* [246]. Pod względem merytorycznym opracowanie to nie wprowadza nowych pojęć albo metod pielęgnacji w stosunku do obowiązującej w Polsce normy. Drobną różnicą jest zalecany i minimalny okres pielęgnacji betonu. W amerykańskim dokumencie zakłada się ciągłą pielęgnację aż do uzyskania 70% projektowanej wytrzymałości, przy minimalnym okresie pielęgnacji od 3 do 14 dni w zależności od stosowanego cementu.

6.3. METODY PIELĘGNACJI WEWNĘTRZNEJ

Pielęgnacja zewnętrzna, jak opisano to powyżej, skupia się jedynie na utrzymywaniu wilgotnej powierzchni młodego betonu i ograniczeniu parowania. W przypadku betonów tradycyjnych o wysokim współczynniku w/c takie podejście jest wystarczające. Natomiast w przypadku betonów wysokich wytrzymałości lub ogólniej mówiąc nowej generacji, taka forma pielęgnacji może okazać się niewystarczająca. Wynika to z bardziej szczelnej budowy matrycy cementowej oraz innego rozkładu porów [255,256]. Betony te są na tyle szczelne, że parowanie następuje jedynie powierzchniowo i tak samo dostarczanie wilgoci z zewnątrz ogranicza się do niewielkiej strefy [257,258]. To znaczy, że pielęgnacja zewnętrzna nie jest w stanie pomóc w utrzymaniu odpowiedniej wilgotności względnej wewnątrz elementu, stąd konieczność podjęcia dodatkowych działań nazywanych ogólnie pielęgnacją wewnętrzną. Dodatkowo w betonach o niskim współczynniku w/c rośnie udział skurczu autogenicznego w skurczu całkowitym. Ze względu na szczelną matrycę cementową dostarczenie dodatkowej wody z zewnątrz materiału jest niemożliwe co wymusza stosowanie różnych form pielęgnacji wewnętrznej.

Najprostszą i często stosowaną metodą pielęgnacji wewnętrznej jest zastąpienie części kruszywa materiałem chłonnym. Na początku stosowano w tym celu kruszywa lekkie, betonit, sztuczne kruszywo na bazie gliny, a w ostatnim czasie również polimery o wysokiej chłonności. Woda wchłonięta przez kruszywo jest powoli uwalniana w mieszance wraz z rozwojem hydratacji cementu. Reakcje chemiczne w pierwszej kolejności wykorzystują wolną wodę zarobową, co obniża wilgotność względną matrycy cementowej. Wtedy na skutek tworzącego się ciśnienia kapilarnego uwalniana jest woda skumulowana w porach kruszywa lekkiego w celu wyrównania różnic wilgotności między nim a otaczającym zaczynem [257,259,260].

Zainteresowanie pielęgnacją wewnętrzną pokrywa się z rozwojem technologii betonu i wprowadzeniu do użytku betonów nowej generacji. Pierwszy raz wykorzystanie nasączonego kruszywa lekkiego jako metodę przeciwdziałania skurczowi zaprezentował Philleo w 1990 [261]. Jego założenia zostały następnie potwierdzone przez Webera i Reinhardta [262], którzy zastąpili część drobnego kruszywa nasączonym lekkim kruszywem sztucznym. W badaniach nie przedstawiono pomiarów skurczu, jednak bazując na uzyskanych wynikach stopnia hydratacji oraz rozkładu porów autorzy wykazali pozytywny wpływ takiej pielęgnacji. W przypadku stosowanych kruszyw lekkich na przestrzeni czasu popularność zyskiwały m.in. perlit, pumeks, sztuczne kruszywo na bazie glin czy popiołów lotnych [51,211,252]. Ostatnie lata to rozwój chemii do betonu, przez co pojawiły się specjalne polimery o wysokiej chłonności SAP (ang. *super absorbent polimer*) [257]. Przewagą polimerów nad kruszywem jest brak konieczności ich nasączania. Możemy zwiększyć ilość wody zarobowej i jej nadmiar zostanie wchłonięty w trakcie mieszania, co pozwala skrócić proces przygotowywania mieszanki.

Wychodząc naprzeciw zasadom zrównoważonego rozwoju i większej troski o środowisko, można stosować w betonach produkty odpadowe i z recyklingu. Często cechują się one wysoką nasiąkliwością jak na przykład popiół powstały ze spalenia łusek ryżowych. Ich przydatność potwierdzili w swoich badaniach między innymi Sensale i inni [263] oraz Van i inni [264].

Różnica między popiołem ze spalania łusek ryżu, a kruszywami lekkimi to rozmiar ich porów, który w przypadku tych pierwszych jest w skali nanometrów, a w kruszywach znacznie większy [264]. To się przekłada na tempo wchłaniania, pobierania wody i niezbędnych warunków brzegowych. Te różnice można uogólnić i w kontekście pielęgnacji wewnętrznej należy mieć na uwadze, że jej skuteczność zależy od [51]:

- zastosowanego materiału porowatego;
- ilości wolnej wody zarobowej;
- ilości wody dostępnej do pielęgnacji wewnętrznej ;
- stosunku zastępowania kruszywa zwykłego materiałami chłonnymi;
- rozkładu porów w materiale chłonnym;

• tempa wchłaniania i oddawania wody przez materiały służące do pielęgnacji wewnętrznej.

Odpowiednie zastosowanie pielęgnacji wewnętrznej przekłada się nie tylko na skurcz od wysychania betonu ale również pozwala ograniczyć skurcz autogeniczny [265–267]. Woda uwalniana w ramach pielęgnacji zewnętrznej oprócz utrzymania wilgotności względnej materiału może wypełniać puste przestrzenie w matrycy cementowej, powstałe na skutek

reakcji hydratacji cementu [260]. Powoduje to redukcję zjawiska samowysychania, co przekłada się na mniejsze odkształcenia skurczowe. Sposób wyznaczenia niezbędnej dodatkowej wody w mieszance jako pierwszy zaproponowali Jensen i inni [258]. Z pośród wymienionych wcześniej materiałów, najczęściej wykorzystywane do pielęgnacji wewnętrzej jest nasączone kruszywo lekkie i polimery SAP [257]. Ich główną wadą jest obniżenie wytrzymałości mechanicznej betonu. Kruszywa lekkie cechują się niższą wytrzymałością niż kruszywa zwykłe. Polimery z kolei oprócz niskiej wytrzymałości w momencie oddawania wilgoci zmniejszają swoją objętość co przekłada się na powstanie dodatkowych porów i pustek powietrznych [268,269].

Meng i inni [270] wykazali w swoich badaniach, że dodatnie nasączonego wodą drobnego kruszywa lekkiego pozwala na znaczące ograniczenie odkształceń wywołanych skurczem autogenicznym. Niestety redukcja skurczu nastąpiła równocześnie z pogorszeniem odporności na korozję betonu. Zwiększanie udziału kruszywa lekkiego prowadziło do gwałtownego parametrów mechanicznych, więc jako optymalną i zalecaną obniżenia ilość zarekomendowano 25% objętości kruszywa. Badania betonów wysokich wytrzymałości prowadzili też Liu i inni [271]. Stosowali oni namoczone drobne kruszywo łupkowe o maksymalnym wymiarze 2,36 mm. Co ciekaw przy zastąpieniu 10% i 15% piasku rzecznego uzyskano wzrost wytrzymałości na ściskanie, jednak różnice nie były duże. Nasączone kruszywo pozwoliło na redukcję skurczu autogenicznego o około 78%, jednak mimo wszystko utrzymywał się on na wysokim poziomie około 500 µɛ. Do podobnych wyników doszli Shen i inni [272], którzy dla betonu wysokowartościowego zastosowali 60% namoczonego kruszywa lekkiego. Taki zabieg pozwolił na redukcję skurczu autogenicznego o ponad 70% do poziomu 388 µɛ po 7 dniach. Co ciekawe i nie spotykane w wielu badaniach, zastąpienie piasku rzecznego kruszywem lekkim przełożyło się na wzrost wytrzymałości na ściskanie. Zjawisko to tłumaczono zastosowaniem drobniejszego kruszywa lekkiego, co miało przełożyć się na szczelniejsze wypełnienie matrycy cementowej oraz lepszą dystrybucję wilgoci w procesie pielęgnacji wewnętrznej. Valipour i Khayat [273] zaproponowali dwuetapową redukcję skurczu przez zastosowanie namoczonego kruszywa drobnego oraz domieszki ekspansywnej. Dzięki połączeniu efektów pielęgnacji wewnętrznej i pęcznieniu mieszanki udało się uzyskać beton o zerowym skurczu. Podobny poziom redukcji odkształceń przy zachowaniu właściwości mechanicznych uzyskali Zhang i Wang [274] stosując namoczony zeolit kalcynowany. W przypadku stosowania polimerów SAP badacze również obserwowali redukcję odkształceń wraz ze zwiększaniem ilości dodatku [275-277].

Problemem przy analizie prezentowanych przez badaczy wyników jest sposób podawania współczynnika w/c. W klasycznych betonach wskaźnik ten nie wzbudza żadnych kontrowersji i bardzo łatwo jesteśmy w stanie porównać ze sobą dwie mieszanki. W przypadku stosowania polimerów SAP należałoby wprowadzić 3 rodzaje tego współczynnika jak opisuje to Woyciechowski i Kalinowski [172]:

• (w/c)tot - współczynnik uwzględniający całkowitą wodę w mieszance;

 (w_{eff}/c) – efektywny współczynnik, w którym ilość wody obliczamy jako różnicę między całkowitą jej ilością, a wodą zaabsorbowaną.

Niestety większość dostępnej literatury nie stosuje takiego zapisu stąd też czasami problematyczne jest odniesienie się do wcześniej publikowanych wyników badań. Mimo tej nieścisłości większość dostępnej literatury z zakresu stosowania polimerów SAP wskazuje na obniżanie właściwości mechanicznych betonów wraz ze wzrostem ich dozowania [278].

Mimo wszystko stosowanie jednoetapowej pielęgnacji wewnętrznej pozwoli jedynie na ograniczenie skurczu, a nie jego całkowitą redukcję. Dodatkowo im skuteczniejsza pielęgnacja wewnętrzna tym większe są zmiany we właściwościach materiału, przede wszystkim w wytrzymałości na ściskanie, porowatości i nasiąkliwości. Stąd też sugerowane jest stosowanie wieloetapowej pielęgnacji włączając w to domieszki chemiczne lub dodatkową pielęgnację zewnętrzną.

Formą pielęgnacji wewnętrznej zgodnie z wcześniej przytoczoną definicją Nevilla może być stosowanie domieszek przeciwskurczowych SRA (ang. *shrinkage reducing agent*). Jej podstawowe działanie pod względem chemicznym to obniżenie napięcia powierzchniowego wody w porach [279–282]. Obniżenie napięcia powierzchniowego wody przekłada się na mniejsze ciśnienie kapilarne spowodowane utratą wilgoci wewnątrz materiału. Należy więc pamiętać, że domieszki SRA nie zmniejszają samego parowania, a jedynie jego skutki. Jak wspominano we wcześniejszej części rozprawy skurcz mieszanek cementowych spowodowany jest pojawieniem się ciśnienia kapilarnego, które odpowiada za powstałe odkształcenia (skurcz). Stąd też domieszki SRA wpływając na ciśnienie wewnątrz mieszanki pozwalają na redukcję skurczu od wysychania nawet o 50% [283]. Wadą domieszek jest ich negatywny wpływ na tempo i przebieg hydratacji, na co zwracano uwagę w dostępnej literaturze [51,211,252,283]. Analizując bazy Scopus, Web of Science oraz Google Scholar można zauważyć, że temat wpływu pielęgnacji na odkształcenia skurczowe elementów drukowanych w technologii druku 3D materiałami cementowymi nie jest dostatecznie przebadany. Należy tu przede wszystkim wspomnieć o pracy Le i innych [58], którzy przebadali skurcz elementu drukowanego w różnych warunkach pielęgnacji zewnętrznej. Mierzyli oni odkształcenia próbki wyciętej z wydrukowanego elementu w warunkach pielęgnacji powietrznej, przy zastosowaniu wilgotnej tkaniny oraz pod wodą. Pomiary rozpoczęto po 24h co znacząco zakłamuje faktyczne odkształcenie drukowanego elementu. Brak kompleksowych badań wpływu pielęgnacji oraz skurczu elementów drukowanych stanowi niszę w obecnym stanie wiedzy, którą postanowiono uzupełnić w ramach badań przeprowadzonych przez autora rozprawy.

7. ZAKRES BADAŃ

Badania stanowiące podstawę prowadzonych analiz niniejszej rozprawy doktorskiej można podzielić na 3 fazy: badania wstępne, zasadnicze badania laboratoryjne oraz badania weryfikujące. Dodatkowo w trakcie realizacji badań przeanalizowano i dostosowano stanowisko pomiarowe do skurczu liniowego, które może być wykorzystywane do badania elementów wykonanych metodą przyrostową.

W pierwszym etapie badań wstępnych dokonano przeglądu literatury przedmiotu i na jej podstawie oraz bazując na doświadczeniach zespołu badawczego działającego w Katedrze Konstrukcji Żelbetowych i Technologii betonu wytypowano 5 mieszanek cementowych nadających się do technologii druku 3D kompozytami cementowymi z uwzględnieniem posiadanej w danym momencie aparatury badawczej. W tym miejscu należy nadmienić, że nie należy używać generalnego określenia "mieszanka do druku 3D" bez dokładnego sprecyzowania aparatury, z którą ma być kompatybilna. W przeprowadzonych badaniach wykorzystywano pompę ślimakową oraz głowicę statyczną, nieobrotową o pionowym wylocie. Etap badań wstępnych zawierał przebadanie podstawowych cech świeżej mieszanki czyli:

- określenie gęstości objętościowej świeżej mieszanki zgodnie z PN-EN 1015-6:2000/A1:2007 [284],
- średni rozpływ stożka zgodnie z PN-EN 1015-3:2000/A2:2007 [285],
- wytrzymałości na ścinanie przy pomocny ręcznej ścinarki do gruntu,
- czasu początku i końca wiązania zgodnie z PN-EN 196-3:2016 [286],
- badań reologicznych zaczynów,
- wstępna wytrzymałość na ściskanie,
- test wytłaczalności mieszanki,
- test drukowalności mieszanki.

W ramach badań wstępnych stwardniałego kompozytu określono następujące cechy:

- gęstość objętościowa zgodnie z PN-EN 1015-10:2001 [287],
- wytrzymałość na zginanie i ściskanie na próbkach 40 x 40 x 160 mm zgodnie z PN-EN 1015-11:2020-04 [288] oraz PN-EN 196-1:2016-07 [289] po 1, 3 i 28 dniach,
- skurcz całkowity zgodnie z normą PN-B-06714-24 [214],
- skurcz całkowity próbek drukowanych w technologii 3D.

Badaniem łączącym właściwości świeżej mieszanki i stwardniałego kompozytu był pomiar całkowitego odkształcenia liniowego spowodowanego skurczem wykonany zgodnie z normą [214] oraz dla elementu drukowanego z wykorzystaniem metody laserowej. Pomiar realizowany był przez 96h od momentu wydrukowania próbek (max. 30 minut od dolania wody). Pomiary skurczu elementów drukowanych realizowano na stanowisku przygotowanym przez dr inż. Adama Zielińskiego opisanego szczegółowo w zgłoszeniu patentowym oraz artykułach naukowych [119,215,290,291]. Przeprowadzono wizualną analizę wydruku wszystkich mieszanek, czyli oceniono jakość drukowanych elementów i bazując na uzyskanych wynikach wytypowano mieszankę do badań zasadniczych

Do badań zasadniczych wybrano jedną mieszankę, którą oznaczono jako M-6. Powstała jako modyfikacja mieszanki M-2 poprzez redukcję ilości spoiwa do 830 kg i zmianę ilości kruszywa. Cechowała się ona najlepszymi parametrami wydruku i przyjęto ją jako mieszankę bazową do oceny skuteczności różnych metod pielęgnacji. W pierwszej fazie badań zasadniczych zmierzono liniowy skurcz całkowity próbki jednowarstwowej w ciągu 28 dni. Następnie przeanalizowano wpływ geometrii próbki drukowanej na skurcz całkowity – porównano wyniki próbek jednowarstwowych z wynikami rejestrowanymi w warstwie dolnej, środkowej i górnej próbki drukowanej 5-warstwowej. Kolejną fazą badań zasadniczych było przebadanie skurczu ograniczonego. Pomiar realizowano dla świeżego materiału wydrukowanego na wcześniej związanej warstwie kompozytu cementowego. Po zakończeniu badań mieszanki bazowej rozpoczęto pomiary skurczu liniowego w warunkach określonej pielęgnacji, badania podzielono na trzy grupy: pielęgnację zewnętrzną, wewnętrzną oraz modyfikację składu mieszanki.

Ostatnią analizowaną możliwością ograniczenia skurczu kompozytu była modyfikacja składu kruszywa w mieszance przez zwiększenie maksymalnego uziarnienia do 4 mm. Dla wszystkich wytypowanych metod rejestrowano skurcz drukowanych próbek liniowych w okresie pierwszych 7 dni, zbadano właściwości świeżej mieszanki (stolik rozpływu, wytrzymałość na ścinanie, gęstość świeżej mieszanki, wytrzymałość wstępną) oraz wytrzymałość na ściskanie i zginanie (po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach) zgodnie z normami PN-EN 196-1 [289] oraz PN-EN 1015-11 [288]. Dodatkowo badania wytrzymałościowe rozszerzono o aspekt efektu skali – dla podstawowej mieszanki wykonano badania na próbkach o różnych wymiarach.

Trzecim etapem były badania weryfikacyjne w ramach, których dokonano wydruku małego elementu ściennego z otworem zwieńczonym nadprożem. Tak zaprojektowany element pozwolił na ostateczną weryfikację przydatności metod pielęgnacji w kontekście elementów wykonywanych w technologii druku 3D. Do etapu weryfikacji wybrano po jednej metodzie pielęgnacji wewnętrznej i zewnętrznej. Otrzymane wyniki badań skurczu całkowitego porównano z wartościami teoretycznymi wyliczanymi na podstawie modeli analitycznych. Przeanalizowane modele matematyczne do prognozowania skurczu stworzono z myślą o betonach tradycyjnych. Przeprowadzone analizy umożliwiły określenie przydatności wspomnianych modeli w kontekście technologii druku 3D mieszankami cementowymi.

8. STANOWISKA BADAWCZE

8.1. ROBOT KARTEZJAŃSKI DO DRUKU 3D

Najważniejszym narzędziem badawczym oraz stanowiskiem niezbędnym do prowadzenia badań naukowych była drukarka 3D do mieszanek na bazie cementu. Był to autorski projekt zespołu pracowników Wydziału Budownictwa i Architektury (obecnie Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska) oraz Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki. Zespół badawczy, nazwany nieformalnie 3D ConcretLine przedstawiono na rysunku 48.



Rysunek 48. Zespół badawczy 3D ConcreteLine Zachodniorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Sama drukarka powstała w oparciu o kinematykę robota kartezjańskiego, czyli umożliwiała poruszanie się dyszy drukującej w trzech kierunkach określanych jako X, Y oraz Z. Płaszczyzna XY stanowiła powierzchnię roboczą o wymiarach ok. 145 x 145 cm stanowiącą ograniczenie co do rozmiarów drukowanych elementów w rzucie poziomym. Oś Z odpowiadała za ruch pionowy dyszy i posiadała zakres około 90 cm. Ruch wzdłuż osi odbywał się dzięki silnikom elektrycznym i przekazywany był na ruchomą ramę przy pomocy pasków klinowych oraz kół zębatych. Ruch na kierunku osi Z realizowany był przy wykorzystaniu śruby napędzanej silnikiem elektrycznym z odpowiednim przełożeniem. Przestrzeń roboczą drukarki z zaznaczonymi kierunkami osi ruchu przedstawiono na rysunku 49.



Rysunek 49. Przestrzeń robocza drukarki 3D z oznaczeniem kierunków ruchu.

Ruch drukarki sterowany był przez jednostkę komputerową w oparciu o znormalizowany język zapisu poleceń dla urządzeń CNC czyli tak zwany G-kod. Posiadana drukarka pozwalała na poruszanie się w płaszczyźnie XY z prędkościami w zakresie 0-9000 mm/min oraz na kierunku osi Z z prędkością do 6000 mm/min. Wszelkie polecenia, kody oraz komendy niezbędne do sterowania drukarką wprowadzano przy użyciu panelu sterowania w oparciu o program GRBL jaki przedstawiono na rysunku 50.

W posiadanym stanowisku badawczym istnieje możliwość podłączenia dwóch modułów drukowania w zależności od gabarytu planowanego wydruku: małego zbiornika zakończonego dyszą drukującą (do wydruków do 7l) oraz pompy ślimakowej PFT Swing M wraz z wężem (do wydruków ciągłych). W przypadku obu systemów dostarcza się do nich wcześniej przygotowaną i wstępnie przetestowaną mieszankę cementową (z dodaną wodą zarobową). System do małogabarytowych wydruków wykorzystuje wytłaczanie przy użyciu elektrycznie sterowanego tłoka, z możliwością płynnej regulacji prędkości wypływu mieszanki. Zestaw ten przedstawiono na rysunku 51. System ten pozwala na szybkie testowanie przydatności mieszanek do druku oraz pozwala na wytwarzanie próbek badawczych przy minimalizacji odpadu materiałów, praktycznie cała mieszanka umieszczona w zbiorniku zostaje wydrukowana. Ze względu na konstrukcję posiadanej drukarki, przy zastosowaniu systemu wytłaczarki nie było możliwości stosowania dodatkowej głowicy drukującej, stosować można było jedynie statyczne dysze o zmiennej geometrii.



Rysunek 50. Panel GRBL do sterowania ruchem drukarki 3D.



Rysunek 51. System wytłaczarki do druku elementów małogabarytowych.

W przypadku potrzeby wydrukowania większych elementów lub zastosowania technologii druku ciągłego o wydajności większej niż 7 dm³ stosowano system z pompą ślimakową. Podstawą był agregat tynkarski PFT Swing M z koszem roboczym o pojemności ok. 38 dm³. Pompa ma bezstopniową regulację wydajności w zakresie 0,5-9dm³/min. Pompę łączy się następnie wężem o średnicy wewnętrznej Φ 25 mm z głowicą i dyszą drukującą. Opcjonalnie między pompą, a wężem istnieje możliwość montażu manometru. Pompa ta umożliwia tłoczenie mieszanki w wężu na odległość do 15 m, w badaniach nie używano jednak

węża dłuższego niż 6 m. Samą pompę przedstawiono na rysunku 52a, cały zestaw drukujący wykorzystywany w badaniach pokazano na rysunku Rysunek 52b.



Rysunek 52. Stanowisko do druku 3D: a) pompa do mieszanki, b) drukarka 3D.

8.2. STANOWISKO DO POMIARU SKURCZU LINIOWEGO

Drugim kluczowy stanowiskiem wykorzystywanym w pracach laboratoryjnych była aparatura do pomiarów odkształceń skurczowych elementów drukowanych. Stanowisko pomiarowe stanowiło zestaw badawczy zaprojektowany przez dr inż. Adama Zielińskiego. Jego schemat przedstawiono na rysunku 53.





Aparatura umożliwia pomiar ciągły 3 próbek liniowych o maksymalnej długości 1350 mm. Zmiana długości każdej próbki rejestrowana jest przez dwa czujniki laserowe umieszczone na obu końcach. Czujniki laserowy pracują wykorzystując światło odbite, więc konieczne jest stosowanie gładkich punktów pomiarowych. W badaniach wykorzystywano elementy stalowe o płaskiej główce, średnicy 10mm, umieszczone na trzonku o długości 30 mm i zatopionym w wydrukowanych próbkach. Czujniki laserowe cechowały się wysoką dokładnością 2 µm i pozwalały na rejestrowanie zmian długości w zakresie od 40 mm do 60 mm. Jednostka sterująca odpowiada za zbieranie i przechowywanie danych pomiarowych. Umożliwia ona wybór częstotliwości pomiarowej oraz eksport danych do plików .cvs. Próbki wykonywane są na specjalnie przygotowanych podestach roboczych, które umożliwiają przeniesienie ich w stanie plastycznym z przestrzeni drukarki oraz odpowiednie ustawienie względem czujników pomiarowych. Stanowisko w trakcie badań przedstawiono na rysunku 54.



Rysunek 54. Stanowisko badawcze do pomiaru odkształceń elementów drukowanych w 3D [291].

Całe stanowisko do badań skurczu elementów drukowanych zostało umieszczone w klimatyzowanym pomieszczeniu. Dzięki temu przez cały okres badań możliwe było utrzymanie stałych warunków cieplno-wilgotnościowych. Na potrzeby prowadzonych badań przyjęto stałą temperaturę T = 20 ± 3 °C oraz wilgotność względną na poziomie RH = $50 \pm 3\%$. W komorze klimatycznej wyeliminowano przepływ powietrza, aby ograniczyć zmienność warunków wysychania. W tym miejscu warto dodać, że próbki wykonywane były na warstwie foli ułożonej na podestach roboczych, aby zapewnić pełną swobodę odkształceń i zminimalizować tarcie o podłoże. W przypadku próbek poddawanych pielęgnacji zewnętrznej, procedura ta była prowadzona od momentu umieszczenia próbek na stanowisku pomiarowym.

Pozostałe badania w większości wykonywane były na typowym sprzęcie laboratoryjnym, który nie wymaga dokładnego opisu działania. Dokładne metody wykonywania poszczególnych próbek oraz badań przedstawiono w kolejnych rozdziałach.

9. METODYKA BADAWCZA

9.1. PROCEDURA MIESZANIA

W przypadku wszystkich mieszanek stosowano stałą procedurę mieszania składników, tak aby wyeliminować możliwe zmienne. Materiały mieszane były w laboratoryjnej mieszarce planetarnej o pojemności zarobowej 401. Procedura składała się z następujących kroków:

- Wsypanie wszystkich suchych, sypkich składników mieszanki do mieszarki,
- 120 sekund mieszania na sucho do uzyskania homogenicznego materiału,
- Stopniowe dolewania wody zarobowej, w trakcie mieszania składników (60 sekund),
- 240 sekund mieszania,
- Zatrzymanie mieszania, ręczna kontrola połączenia składników suchych i mokrych (60 sekund),
- Dalsze mieszanie przez 240 sekund, po których następował transport mieszanki do pompy.

Przy tak dobranych czasach mieszania od momentu kontaktu wody z cementem do umieszczenia mieszanki w pompie mijało 10 minut, co pozwalało na przeprowadzenie pierwszych pomiarów już po 15 minutach od dodania wody.

9.2. GĘSTOŚĆ OBJĘTOŚCIOWA ŚWIEŻEJ MIESZANKI

Każdej mieszanki określono gęstość objętościową świeżego materiału. W tym celu wykorzystywano cylinder miarowy o objętości 11. Mieszanka umieszczana była warstwami i zagęszczana przy pomocy stolika wibracyjnego. Uzyskane wyniki podano z dokładnością $\pm 10 \frac{kg}{m^3}$.

9.3. POCZĄTEK I KONIEC CZASU WIĄZANIA

W przypadku określania czasu początku i końca wiązania zastosowano zmodyfikowaną metodę pomiarową bazującą na metodzie normowej PN - EN 196-3:2016-12 [286]. Podstawą badania był aparat Vicata przedstawiony na rysunku 55. W ujęciu normowym badanie to przeznaczone jest do oznaczania czasu wiązania cementu o konsystencji normowej. Osobno wykonuje się oznaczenie czasu początku i końca wiązania, gdyż stosuje się igły o różnej geometrii. W prowadzonych badaniach zastosowano igłę o średnic $\emptyset = 1,13 \pm 0,05 mm$ i jako czas początku wiązania uznano moment, w którym odległość igły od spodu próbki wynosiła $6 \pm 3mm$. Wykorzystując tę samą próbkę i igłę kontynuowano badania aż do momentu, w

którym zagłębienie igły nie przekraczało 0,5 mm. Przez cały czas badania próbka nie była zanurzona w wodzie co miało odzwierciedlać warunki w jakich twardnieją elementy drukowane. Podobną procedurę badawczą można znaleźć w światowej literaturze [292].



Rysunek 55. Badanie czasu wiązania: a) aparat Vicata, b) próbka w trakcie badania.

9.4. Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki

Kolejnym badanym parametrem była wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki. Jest to parametr niezbędny w kontekście technologii druku 3D. Do badań wykorzystano ścinarkę ręczną powszechnie stosowaną w geotechnice. Wykorzystanie ręcznej ścinarki do badania właściwości mieszanek betonowych opisano między innymi w badaniach [70]. Ścinarkę obrotową wraz z próbką badawczą przedstawiono na rysunku 56. Zgodnie z danymi w literaturze mieszanki do druku 3D powinny cechować się wytrzymałością na ścinanie w granicach 0,3-0,9 kPa, w badaniach przyjęto zakres akceptowalności 0,2-0,4 kPa.



Rysunek 56. Ręczna ścinarka obrotowa.

9.5. BADANIE ROZPŁYWU STOŻKA

Następnym badanym parametrem pozwalającym na wstępną ocenę przydatności mieszanki do druku jest pomiar średnicy rozpływu stożka zgodnie z PN-EN 1015-3:2000/A2:2007 [285]. Badanie jest powszechnie znane i stosowana procedura badawcza nie odbiegała od zaleceń normowych. Jako wartość optymalną średnicy rozpływu przyjęto $\emptyset = 150 \pm 10 \ mm$, co pokrywa się z wynikami dostępnymi w literaturze. Badanie było wykonywanie 15 minut od momentu dodania wody do mieszanki. Przykładowy przebieg badania przedstawiono na rysunku 57 a i b.



Rysunek 57. Badanie rozpływu stożka: a) próbka przed badaniem, b) próbka po badaniu.

9.6. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH ZACZYNÓW

Ze względu na ograniczenia sprzętowe wynikająca z bardzo dużej lepkości mieszanek cementowych do druku 3D badania właściwości reometrycznych przeprowadzono w ograniczonym zakresie. Zaplanowane badania miały charakter poglądowy, gdyż przeprowadzono je na zaczynach stanowiących składnik właściwych mieszanek do druku. Podejście to pozwoliło na ocenę zakresu zmienności naprężeń ścinających występujących w mieszankach w zależności od prędkości ścinania i modyfikacji składu. Procedurę badawczą zastosowaną na potrzeby dysertacji przedstawiono w tabeli 7. Badania przeprowadzono na reometrze Rheotest RN.4.1 z zastosowaniem końcówki stożkowej typu S1 przedstawionym na rysunku 58.

Do przygotowania zaczynów wykorzystano standardową laboratoryjną mieszarkę do zapraw. W celu wyeliminowania problemów z odpowiednim wymieszaniem składników do badań reologicznych wykonano zaroby o objętości 11. Ustalono też ścisłą procedurę badawczą, która zapewniała taką samą "historię mieszania" (ang. *flow history*) o czym wspominano w publikacjach [87,130,131]. Zaproponowano następujący program mieszania:

- Wlanie wody zarobowej,
- Dodanie wszystkich suchych składników
- Mieszanie na wolnych obrotach (140 obr./min) przez 120 sekund,
- Mieszanie na szybkich obrotach (280 obr./min) przez 60 sekund,
- Ręczna kontrola prawidłowego wymieszania składników 60 sekund,
- Mieszanie na wolnych obrotach (140 obr./min) przez 120 sekund.

Etap	Prędkość [obr.]	Czas [s]
1	150	30
2	100	10,0
3	70,79	10,5
4	50,12	11,0
5	35,48	11,5
6	25,12	12,0
7	17,78	12,5
8	12,59	13,0
9	8,91	13,5
10	6,31	14,0
11	4,47	14,5
12	3,16	15,0
13	2,24	15,5
14	1,58	16,0
15	1,12	16,5
16	0,79	17,0
17	0,56	17,5
18	0,40	18,0
19	0,28	18,5
20	0,20	19,0
21	0,14	19,5
22	0,10	20,0

Tabela 7 Program badań właściwości reologicznych zaczynów.



Rysunek 58. Badanie reometryczne zaczynów: a) reometr RN.4.1, b) końcówka stożkowa S1.

Cała procedura mieszania trwała 5 minut, następnie mieszanka umieszczana była w cylindrze pomiarowym i pozostawała tam przez kolejne 10 minut. Po 15 minutach od kontaktu cementu z wodą rozpoczynał się pomiar w reometrze.

9.7. WSTĘPNA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE

Badanie to wzorowane jest na założeniach przedstawionych przez Perrota w publikacji [57]. Świeża mieszanka formowana jest w cylindrze o średnicy $\emptyset = 60 mm$ i wysokości h = 35 mm. Takie wymiary mają odwzorowywać pojedynczą warstwę obciążoną ciężarem kolejno układanego materiału. Badania przeprowadzono na specjalnie skonstruowanej prasie przedstawionej na rysunku 59.

Ruch prasy sterowany był silnikiem krokowym oraz napędem śrubowym co zapewniało należytą precyzję. Siła rejestrowana była przy pomocy siłomierza o zakresie do 500N z dokładnością teoretyczną $\pm 0,00001N$. Dodatkowo prasa wyposażona była w dwa indukcyjne czujniki przemieszczenia o dokładności odczytu $\pm 0,0001 mm$. Badania prowadzone było przy stałej prędkości przesuwu tłoka równej $0,25 \ mm/s$. Rejestracja wyników była prowadzona do uzyskania odkształcenia równego 50% teoretycznej wysokości próbki.



Rysunek 59. Stanowisko pomiarowe do badania wstępnej wytrzymałości na ściskanie.

Sama próbka wykonywana była w specjalnie zaprojektowanej i wydrukowanej w technologii druku 3D formie z tworzywa sztucznego. Aby umożliwić bezproblemowe

rozformowanie świeżej próbki między formą, a mieszanką cementową umieszczano arkusz folii, który usuwany był bezpośrednio przez rozpoczęciem badania. Dodatkowo, aby zminimalizować tarcie podstawy i góry próbki o tłok pasy zastosowano podwójne przekładki z tworzywa, zapewniające swobodę odkształceń. Badanie przeprowadzane było po 15 minutach od kontaktu wody z cementem.

9.8. TEST POMPOWALNOŚCI MIESZANKI

Jako uzupełnienie badań właściwości świeżej mieszanki kluczowych ze względu na technologię druku przeprowadzono test pompowalności mieszanki. Badanie to stanowiło pierwszy etap weryfikacji wcześniej uzyskanych wyników badań reologicznych – mieszanka zdatna do druku 3D powinna cechować się rozpływem rzędu 150 mm, ale nie każda mieszanka o takim rozpływie będzie pompowalna. Głównym wynikiem testu było określenie czy mieszanka pozwoli na przepompowanie i przetłoczenie przez zestaw rotor-stator. Jeśli ten etap był spełniony, kolejnym krokiem była ocena pompowalności mieszanki przez wąż transportowy o średnicy wewnętrznej $\emptyset = 25 mm$. Jeśli to wymaganie również zostało spełnione następował ostatni etap badania, czyli pomiar ciągliwości mieszanki po przejściu przez pompę.



Rysunek 60. Stanowisko do określenia pompowalności mieszanki do druku.

Ostatni etap polegał na cyfrowej rejestracji obrazu w rozdzielczości 1920x1080 pikseli i 30 klatkach na sekundę. Aby móc porównać między sobą badane mieszanki do ramienia robota drukującego przymocowania liniową podziałkę pozwalającą na dokładną analizę przechwyconego obrazu. Stanowisko do opisanego testu przedstawiono na rysunku 60. W celu zapewnienia ciągłości materiału oraz odpowiedniej wydajności pompy testy wszystkich

mieszanek prowadzono na dyszy okrągłej o średnicy $\emptyset = 25 \, mm$ oraz prędkości silnika wynoszącej około 80 obr ./_{min} (potencjometr na pozycji 4,0).

9.9. TEST DRUKOWALNOŚCI MIESZANKI

Mając pewność, że badana mieszanka jest pompowalna przeprowadzano kolejne badanie, czyli test drukowalności. Przy stałej prędkości liniowej robota drukującego równej $v = 50 \ \frac{mm}{s}$ wykonywano serię wydruków ścieżek prostoliniowych przy zmiennej wydajności pompy. Schemat badanych ścieżek przedstawiono na rysunku 61.



Rysunek 61. Schemat ścieżki w teście drukowalności mieszanki.

Badanie to pozwalało na dobranie odpowiednich ustawień pompy i danej mieszanki tak, aby wydruk był ciągły i pozbawiony defektów powierzchni. Równocześnie rejestrowane było natężenie prądu zasilającego pompę, dzięki czemu możliwe było porównanie, która mieszanka stawia mniejsze opory przy pompowaniu i tłoczeniu przy danej wydajności. Po przeprowadzonym wydruku testowym dokonywano pomiaru szerokości i wysokości ścieżki w 3 punktach każdego odcinka prostego. Wydruki realizowane były przy wykorzystaniu dyszy okrągłej o średnicy $\emptyset = 25 mm$. Testowano następujące ustawienia pompy w odniesieniu do danych na potencjometrze, zaczynając od punktu "START":

- ustawienie 1,0 odpowiadające około 20 obr./min,
- ustawienie 1,5 odpowiadające około 30 ^{obr.}/_{min},
- ustawienie 2,0 odpowiadające około 40 $^{obr.}/_{min}$,
- ustawienie 2,5 odpowiadające około 50 obr ./min,
- ustawienie 3,0 odpowiadające około 60 obr./min,
- ustawienie 3,5 odpowiadające około 70 ^{obr}./_{min}.

Zmiana ustawień potencjometru następowała na łukach i odcinkach łączących. Dzięki temu odcinki prostoliniowe o długości 800 mm drukowane były ze stałą wydajnością pompy.

9.10. GĘSTOŚĆ OBJĘTOŚCIOWA STWARDNIAŁEGO KOMPOZYTU

Pierwszym badanym parametrem stwardniałego kompozytu cementowego była gęstość objętościowa określona zgodnie z PN-EN 1015-10:2001 [287]. Badanie wykonano na próbkach prostopadłościennych o wymiarach 40 x 40 x 160 mm po 28 dniach dojrzewania w wodzie. Zgodnie z zapisami normowymi, woda miała temperaturę $T = 20 \pm 2^{\circ}$ C. Po okresie dojrzewania próbki umieszczono w suszarce w temperaturze $T = 70 \pm 5^{\circ}$ C na okres 24h. Po tym czasie próbki zważono i kontynuowano suszenie aż do uzyskania stałej masy.

9.11. WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE I ŚCISKANIE STWARDNIAŁEGO KOMPOZYTU

Badanie wytrzymałości na zginanie oraz na ściskanie stwardniałego kompozytu przeprowadzono na próbkach normowych 40 x 40 x 160 mm zgodnie z PN-EN 1015-11:2020-04 [288] oraz PN-EN 196-1:2016-07 [289]. Próbki zostały wykonane w standardowy sposób oraz zagęszczone mechanicznie. Po 24h dojrzewania umieszczono je w wodzie o $T = 20 \pm 2^{\circ}$ C, w której przebywały do czasu badania.

a)



b)



Rysunek 62 Wielowarstwowa próbka drukowana do badań wytrzymałościowych: a) przed docięciem, b) po docięciu do wymiaru 40 x 40 x 160 mm.

W celu porównania wpływu procesu druku na wytrzymałość tak wykonanych elementów przygotowano dodatkowe próbki (rysunek 62a). Próbki drukowane zostały docięte na wymiar 40 x 40 x 160 mm (rysunek 62b) z większego elementu wielowarstwowego. Wykorzystując dyszę o przekroju prostokątnym 40 x 10 mm i kącie nachylenia do podłoża równym 45° wydrukowano prostoliniowe odcinki składające się z 4 warstw. Przy odpowiednio dobranych parametrach pompy (wydajność) oraz prędkości przesuwu dyszy drukującej możliwe było uzyskanie elementu o szerokości większej niż wymiar dyszy. Od razu po wydruku element został podzielony na próbki badawcze o długości 160 mm, obficie spryskane wodą i szczelnie okryte folią. Po 24h próbki umieszczono w wannach do kondycjonowania i pozostawiono tam

do dnia badania. Próbki docinano na wymiar w dniu badania ścinając oba podłużne boki próbki oraz ich górę. Obciążenie zginające i ściskające przyłożone było pionowo, prostopadle do kierunku druku. Takie przyłożenie obciążeń odzwierciedla warunki w jakich pracują wielowarstwowe elementy ścienne w rzeczywistych konstrukcjach.

9.12. SKURCZ CAŁKOWITY WEDŁUG METODY GRAF-KAUFMANA

Zgodnie z opisanymi w rozdziale 5.3 metodami normowymi pomiaru skurczu materiałów cementowych w pracy zdecydowano się na wybór metody Graf-Kaufamna zgodnie z normą PN-B-06714-24 [214]. Z każdej mieszanki wykonano po 3 próbki normowe o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. Próbki formowane były i przechowywane w stałych warunkach cieplno-wilgotnościowych. Przez pierwsze 24h w formach stalowych pod przykryciem, następnie w komorze klimatycznej o stałej temperaturze $T = 20 \pm 2^{\circ}$ C oraz wilgotności względnej powietrza $RH = 50 \pm 5\%$.



Rysunek 63. Stanowisko pomiarowe do badania skurczu metodą Graf-Kaufmana.

W celu zwiększenia dokładności uzyskiwanych wyników zdecydowano się na rejestrację odkształceń co 24h przez pierwsze 7 dni od momentu rozformowania próbki. Następnie badania kontynuowano przez kolejne 21 dni rejestrując wartość skurczu całkowitego po 10, 14, 17, 21, 25 i 28 dniach. Stanowisko pomiarowe przedstawiono na rysunku 63. Wartość skurczu całkowitego określono na podstawie wzoru 1.

$$\varepsilon_{tot,i} = \frac{l_0 - l_i}{l} \left[\frac{mm}{m} \right] \tag{1}$$

gdzie:

 $\varepsilon_{tot,i}$ – skurcz całkowity kompozytu i-tego dnia w $\frac{mm}{m}$, l_0 – odczyt początkowy z zegara w mm, l_i – odczyt zegara i-tego dnia w mm, l - długość poczatkowa próbki równa 0,16 m.

9.13. SKURCZ CAŁKOWITY PRÓBEK DRUKOWANYCH W TECHNOLOGII 3D

Wykorzystując opisane w rozdziale 8.2 stanowisko do pomiaru odkształceń skurczowych elementów drukowanych z materiałów cementowych realizowano pomiary skurczu. Z każdej mieszanki wykonano po 3 próbki o wymiarach 35 x 15 x 1350 mm. Długość próbki stanowi rozwinięcie próbki pierścieniowej wykorzystywanej w normie amerykańskiej [231] do określania podatności na pękanie. Próbki wykonywane były przy wykorzystaniu drukarki 3D z zastosowaniem okrągłej dyszy pionowej o średnicy $\emptyset = 25 mm$. Próbki drukowane w technologii 3D w trakcie badania skurczu całkowitego przedstawiono na rysunku 64 Pomiar odbywał się za pomocą czujników laserowych co 60 sekund przez 96h. Skurcz całkowity obliczany był na podstawie wzoru 2. Próbki przez cały okres pomiarowy pozostawały wystawione na wysychanie w komorze klimatycznej w warunkach stałej temperatury $T = 20 \pm 2^{\circ}$ C oraz wilgotności względnej powietrza $RH = 50 \pm 5\%$.

$$\varepsilon_{tot,i} = \frac{\Delta l_{1,i} + \Delta l_{2,i}}{l} \left[\frac{mm}{m}\right]$$
(2)

gdzie:

 $\varepsilon_{tot,i}$ – skurcz całkowity i-tego dnia kompozytu w $\frac{mm}{m}$, $\Delta l_{1,i}$ – i-ty odczyt czujnika laserowego na początku próbki w mm, $\Delta l_{2,i}$ – i-ty odczyt czujnika laserowego na końcu próbki w mm, l – długość początkowa próbki równa 1,35 m.



Rysunek 64 Próbki drukowane do badania skurczu kompozytu cementowego.

10. BADANIA WSTĘPNE

10.1. ZAKRES BADAŃ

Badania wstępne miały na celu zaprojektowania i wybór mieszanki cementowej adekwatnej do technologii druku 3D. Punktem wyjścia było 5 mieszanek o różnej kompozycji spoiwa oraz kruszywa, o różnych współczynnikach w/c. Mieszanki te dokładniej scharakteryzowano w rozdziale 10.3. Dla wytypowanych mieszanek wykonano serię badań, które można podzielić na grupę badań właściwości świeżej mieszanki oraz właściwości stwardniałego kompozytu.

10.2. CHARAKTERYSTYKA UŻYTYCH MATERIAŁÓW

W badaniach użyto następujących materiałów:

- Cement CEM I 52,5R firmy Górażdże Cement,
- Popiół lotny pozyskiwany w Elektrowni Dolna Odra przez firmę Epore,
- Pył krzemionkowy firmy Mikrosilika Trade,
- Mączka wapienna firmy Trzuskawica S.A.
- Superplastyfikator Sika ViscoCrete 125P firmy Sika Deustchland GmbH
- Piasek płukany 0-2 mm frimy SKSM S.A.

W tabeli 8 przedstawiono skład chemiczny spoiwa użytego w badaniach oraz mączki wapiennej.

Wykonano analizę sitową oraz dyfrakcję laserową wymienionych wyżej materiałów w celu określenia ich uziarnienia. Uzyskane wyniki wszystkich materiałów oprócz piasku w formie wykresu przedstawiono na rysunku 65 i 66.

Tabela 8 Skład chemiczny materiałów [117,293].					
Skład [%]	CEM I 52.5 R	Popiół lotny	Pył krzemionkowy	Mączka wapienna	
CaO	64,23	4.44	-	-	
SiO ₂	19.7	52.2	91.1	-	
Al_2O_3	4,93	24.9	0.26	-	
Fe ₂ O ₃	2.54	5.76	-	0.80	
CaCO ₃	-	-	-	97,5	
K ₂ O	0.76	2.63	1 50	-	
Na ₂ O	0.12	1.35	1.38	-	
Cl	0.07	0.003	-	-	
Inne	7,65	8.72	7.06	0,90	

Rysunek 65 przedstawia sumaryczny rozkład uziarnienia uzyskany na podstawie dyfrakcji laserowej poszczególnych materiałów pylastych, rysunek przedstawia udział poszczególnych frakcji w objętości badanego materiału. Analizę sitową stosowanego w badaniach piasku przedstawiono na osobnym rysunku 67 ze względu na znaczne różnice w uziarnieniu.



Rysunek 65. Sumaryczny rozkład uziarnienia materiałów pylastych wykorzystywanych w badaniach.

Analizując wyniki przedstawione na rysunku 66 wyraźnie widać, że pył krzemionkowy jest materiałem najdrobniejszym więc jego skuteczność jako mikrowypełniacza będzie największa. Cement i popiół lotny mają bardzo zbliżone uziarnienie, przy czym przebieg krzywej przesiewu popiołu przesunięty jest na osi pionowej w prawo. Oznacz to, że cement jest bardziej rozdrobniony niż popiół. Mączka wapienna również cechuje się zbliżonym uziarnieniem do cementu, przy czym jest materiałem posiadającym większą ilość frakcji w swoim składzie. Również maksymalny rozmiar cząstek mączki wapiennej jest większy niż w przypadku cementu.



Jeszcze lepiej obrazuje to rysunek przedstawiający udział poszczególnych frakcji. Mączka wapienna jest materiałem posiadającym najszerszy zakres rozmiarów cząstek w swoim składzie, przy czym zdecydowana większość zawiera się w przedziale od 2 do 32 μm .



Rysunek 67. Krzywa uziarnienia piasku wykorzystywanego w badaniach.

Analizując wyniki przesiewu piasku przedstawione na rysunku warto zwrócić uwagę na zaznaczone szare pole. Jest to tak zwany obszar dobrego uziarnienia kruszywa przyjęty zgodnie z [211]. Uzyskane wyniki jednoznacznie pozwalają stwierdzić, że wykorzystywany w badaniach piasek nie wpisuje się w założenia literaturowe. Należy jednak podkreślić, że obszar dobrego uziarnienia jest to sugestia jak powinno kształtować się uziarnienie. Odnosi się też on do zapraw i betonów tradycyjnych, w których najczęściej nie występują dodatki i wypełniacze mineralne. Ponieważ badane mieszanki do druku mają w swoim składzie dużą ilość dodatków pylastych, kompozycja samego kruszywa może być inna niż sugeruje literatura. Z tego powodu dopuszczono do dalszych badań piasek, który cechował się niską zawartością frakcji pylastych oraz dużą zawartością frakcji powyżej 0,5 mm.

Materiał	Gęstość właściwa $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
Cement CEM I 52,5R	3140
Popiół lotny	2080
Pył krzemionkowy	2200
Mączka wapienna	2700
Piasek 0-2 mm	2630
Superplastyfikator Sika VC 125-P	1070

Dla wszystkich materiałów sypkich dokonano pomiarów gęstości wykorzystując w tym celu piknometr helowy. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli i posłużyły one do weryfikacji poprawności zaprojektowania składu mieszanek.

W celu utrzymania odpowiedniej konsystencji badanych mieszanek stosowano superplastyfikator proszkowy ViscoCrete 125-P firmy Sika. Superplastyfikator VC-125-P powstał w oparciu o polimery polikarboksylanowe. Mechanizm jego działania oparty jest o zmianę oddziaływania sił elektrostatycznych i efektu przestrzennej separacji cząstek.

10.3. CHARAKTERYSTYKA MIESZANEK

W tabeli przedstawiono oznaczenia i składy przebadanych mieszanek w trakcie badań wstępnych. W tabeli dodatkowo przedstawiono współczynnik wodno-cementowy (w/c) oraz stosunek wody do spoiwa (w/s). Oba współczynniki odnoszą się do masy składników.

Składnik	M1	M2	M3	M4	M5
CEM I 52,5R	890	588	588	420	420
Pył krzemionkowy	0	84	84	60	60
Popiół lotny	0	168	168	120	120
Piasek 0-2	445	1241	990	1632	1312
Mączka wapienna	445	-	248	-	328
Sika VC 125-P	-	1,6	1,6	3	3
Woda	380	232	232	168	168
w/c	0,43	0,39	0,39	0,40	0,40
w/s	0,43	0,28	0,28	0,28	0,28

Tabela 10 Składy mieszanek do badań wstępnych (w kg na m³ mieszanki).

Mieszanka M1 została zaprojektowana na podstawie publikacji sugerujących, że mieszanki do druku 3D powinny cechować się wysoką zawartością cementu oraz frakcji pylastych. Dość powszechnym poglądem jest też konieczność stosowania mikrowypełniaczy takich jak mączka wapienna co poprawia spoistość i pompowalność mieszanki. Wykorzystując te informacje oraz doświadczenia z wcześniej zrealizowanych badań w Katedrze Konstrukcji Żelbetowych i Technologii Betonu zaprojektowano skład pierwszej mieszanki. Cechowała się ona stosunkowo wysokim współczynnikiem w/c ze względu na brak zastosowania plastyfikatora. W mieszance zaproponowano kompozycję kruszywa składającą się wagowo w 50% z mączki wapiennej i piasku 0-2 mm.

Mieszanka M2 ma skład typowego betonu wysokich wytrzymałości, z tym, w której ze względów technologicznych zostało ograniczone do 2 mm. Łączna ilość spoiwa w mieszance wynosi 840kg, a więc jest zbliżona do tej w mieszance M1. Spoiwo składa się wagowo w 70%
z cementu, 20% popiołu lotnego i 10% pyłu krzemionkowego. Zaproponowano współczynnik w/c na poziomie 0,39. Jest to wartość pozwalająca na bezpośrednie odnoszenie się do mieszanki M1, natomiast współczynnik w/s jest dużo mniejszy i wynika to z zastosowania dodatków mineralnych. W celu zapewnienia odpowiedniej urabialności i plastyczności konieczne było zastosowanie superplastyfikatora. Kruszywo w całości składało się z piasku płukanego.

Mieszanka M3 stanowiła prostą modyfikację mieszanki M2. Jedyna różnica w składzie wynikała z zastąpienia 20% masy kruszywa mączką wapienną. Ilość wody i superplastyfikatora nie była redukowana ze względu na silne właściwości tiksotropowe mączki.

Mieszanka M4 w swoim składzie jest zbliżona do mieszanki M2. Cechuje się mniejszą ogólną ilością spoiwa, która wynosi 600 kg. Spoiwo również składa się wagowo w 70% z cementu, 20% popiołu lotnego i 10% pyłu krzemionkowego, ale ich ilość jest mniejsza niż w mieszance M2. Współczynnik w/c jest na bardzo zbliżonym poziomie i wynosi 0,4, natomiast współczynnik w/s jest dokładnie taki sam i równa się 0,28. Aby utrzymać właściwości reologiczne na zbliżonym poziomie konieczne było zwiększenie ilości superplastyfikatora. Główną ideą badania mieszanki M4 była próba obniżenia śladu węglowego mieszanki i dostosowania jej do oczekiwań zrównoważonego rozwoju. Mieszanka M5, podobnie jak M3, to modyfikacja, w której zastąpiono 20% masy kruszywa mączką wapienną. Pozostałe składniki nie były modyfikowane.

10.4. WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI ŚWIEŻEJ MIESZANKI

10.4.1. Gęstość objętościowa świeżej mieszanki

Procedurę pomiaru gęstości objętościowej przedstawiono w rozdziale 9.2. W tabeli zestawiono uzyskane wyniki wraz z gęstością teoretyczną wynikającą ze składu danej mieszanki.

Porównując wyniki gęstości świeżej mieszanki cementowej przedstawione w tabeli 11 można stwierdzić, że zarówno według normy dla betonów [216], jak i normy dla zapraw [294] wszystkie przebadane mieszanki można zakwalifikować jako *zwykłe*. Wyniki poszczególnych mieszanek nie różnią się między sobą w sposób znaczący. Warto zwrócić uwagę, że wszystkich badanych mieszanek gęstość teoretyczna nie pokrywała się ze zmierzoną w trakcie badań laboratoryjnych. To zjawisko można tłumaczyć zarówno nieuwzględnieniem pustek powietrznych w trakcie projektowania składów mieszanek oraz niejednorodności składników. Różnice gęstości były małe, nie przekraczające 4% i w ocenie autora precyzja uzyskanych wyników była zadowalająca. Porównując wartości uzyskane dla poszczególnych mieszanek można zauważyć, że zarówno w przypadku mieszanki M3 jak i M5 dodanie mączki wapiennej spowodowało nieznaczny wzrost gęstości. Biorąc pod uwagę gęstość samych materiałów, czyli piasku i mączki wapiennej, przedstawioną w tabeli 11 widzimy, że zmiana gęstości mieszanki spowodowana jest uszczelnieniem stosu okruchowego.

	M1	M2	M3	M4	M5	
	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	
Gęstość objętościowa	2200	2250	2280	2320	2340	
Gęstość teoretyczna	2160	2310	2310	2400	2410	

Tabela 11 Tabela gęstości mieszanek - badania wstępne.

10.4.2. Początek i koniec czasu wiązania

Procedurę badawczą określania czasu początku i końca wiązania przedstawiono w rozdziale 9.3. Wyniki uzyskane w trakcie badań przedstawiono w tabeli 12.

	M1 [<i>min</i>]	M2 [min]	M3 [min]	M4 [min]	M5 [min]
Początek wiązania	205	265	145	245	105
Koniec wiązania	535	455	195	315	215

Tabela 12 Tabela wyników czasu początku i końca wiązania – badania wstępne.

O ile w przypadku gęstości objętościowej badanych mieszanek nie wykazano znaczących różnić, to badanie czasu początku i końca wiązania przedstawione w tabeli 12 ujawniło wyraźne różnice. W przypadku mieszanki M1, w skład której wchodził cement, mączka wapienna, piasek i woda obserwujemy dużą różnice czasową między początkiem i końcem wiązania. Jest to typowa zależność dla materiałów cementowych, a uzyskane wyniki nie odbiegają znacząco od wartości z literatury [51,179,211]. Początek wiązania następuje po upływie 3h i to pomimo dużej ilości cementu w mieszance. Jest to parametr o tyle kluczowy, gdyż początek wiązania jest trwale połączony z okresem przydatności mieszanki do druku. Sam okres przydatności nie został na chwilę obecną ustandaryzowany oraz brakuje spójnej metody badawczej, natomiast badacze są zgodni co do tego, że okres przydatności mieszanki do druku 3D jest nie dłuższy niż czas początku wiązania. Porównując mieszanki M1 oraz M2 zauważymy, że redukcja ilości cementu i zastąpienie go dodatkami mineralnymi opóźnia początek wiązania o 60 minut. Co ciekawe wydłużenie okresu przydatności mieszanki następuje kosztem szybszego końca wiązania. Taka zależność jest wysoce pożądana w przypadku druku przyrostowego, z jednej

strony mamy więcej czasu na wydruk mieszanki, z drugiej strony zdeponowany materiał szybciej wiąże i twardnieje. Dalsza redukcja ilości spoiwa w mieszance M4 skutkuje, co nie jest oczywiste, skróceniem zarówno czasu początku jak i końca wiązania. W tym przypadku, można podejrzewać, że mamy dodatkowo do czynienia z tak zwanym wiązaniem pozornym. Mieszanka M4 ma dużo niższą zawartość zaczynu w stosunku do kruszywa niż mieszanka M2. To sprawia że woda może być tymczasowo wiązana przez nasiąkliwość kruszywa drobnego doprowadzając do nadmiernego powierzchniowego wysychania mieszanki. Porównując wyniki mieszanek z mączką wapienną M3 i M5 obserwujemy bardzo silne skrócenie czasu początku i końca wiązania. Należy to utożsamiać ze zwiększonym efektem przesychania próbki. Dodatkowo co mogą potwierdzić wyniki badań wytrzymałościowych, użyta mączka wapienna pomimo deklaracji producenta mogła być w pewnym stopniu reaktywna, co przełożyło się na uzyskane wyniki pomiarów.

10.4.3. Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki

Badanie wytrzymałości na ścinanie świeżej mieszanki do druku 3D wykonano przy użyciu ręcznej ścinarki do gruntu. Procedurę badawczą opisano w rozdziale 9.4. Na podstawie odczytów z urządzenia wykonano obliczenia zgodnie ze wzorem (3).

gdzie:

$$\tau = n \cdot 10 \cdot k \, [kPa] \tag{3}$$

 τ – naprężenia ścinające w mieszance w kPa,

- n odczyt ścinarki ręcznej,
- 10 stała przeliczeniowa,
- k stała urządzenia równa 0,2.

Naprężenia ścinające odpowiadające wytrzymałości na ścinanie świeżych mieszanek w badaniach wstępnych przedstawiono w tabeli 13.

	M1	M2	M3	M4	M5
	[kPa]	[kPa]	[kPa]	[kPa]	[kPa]
Naprężenia ścinające	0,26	0,30	0,44	0,26	0,40

Tabela 13 Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki – badania wstępne.

Jak można zauważyć, uzyskane wyniki mieszanek M1, M2 oraz M4 są do siebie bardzo zbliżone. Można domniemywać, że wszystkie te mieszanki będą drukowalne w takim samym stopniu. Dodanie mączki wapiennej kosztem kruszywa, zarówno w mieszance M3 jak i M5, powoduje znaczny wzrost naprężeń ścinających. Może to przełożyć się na potencjalne problemy z przejściem mieszanki przez pompę, ponieważ materiał będzie stawiał większy opór.

10.4.4. Badanie rozpływu stożka

Procedurę badawczą określenia rozpływu mieszanek podano w rozdziale 9.5. Jako wartość optymalną średnicy rozpływu przyjęto $\emptyset = 150 \pm 10 \, mm$. Uzyskane wyniki jako średnią pomiaru w dwóch kierunkach przedstawiono w tabeli 14. Badanie było wykonywanie 15 minut od momentu dodania wody do mieszanki. Na rysunku 68a przedstawiono mieszankę M2 mającą optymalny rozpływ, na rysunku 68b przedstawiono mieszankę M3.



Rysunek 68. Mieszanka po badaniu średnicy rozpływu: a) mieszanka M2 posiadająca założony rozpływ, b) mieszanka M3 o pogorszonych parametrach.

Tabela	14	Średnica	rozpływu	stożka –	badania	wstepne.
1 abcia	1.1	Sicumea	102piy wu	StOZKu	ouuumu	wstępne.

	M 1	M2	M3	M4	M5
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
Średnica	148	152	140	142	164

Warto zwrócić uwagę na wpływ zastąpienia piasku mączką wapienną na wartości rozpływu badanych mieszanek. Uzyskane wyniki nie są oczywiste i jednoznaczne, w przypadku mieszanek M2 i M3 zauważyć można znaczny spadek płynności mieszanki. Natomiast w przypadku mieszanek M4 i M5 dodanie mączki wapiennej spowodowało upłynnienie mieszanki co objawiło się zwiększonym rozpływem. Wyniki te warto zestawić z badaniami reologicznymi zaczynów oraz wstępną wytrzymałością na ścinanie. Natomiast już te wstępne testy wykazały duży stopień nieprzewidywalności mieszanek z dodatkiem mączki mineralnej.

10.4.5. Badania właściwości reologicznych zaczynów

Badania reometryczne zostały przeprowadzone zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 9.1.1. Na rysunkach od 69 do 73 przedstawiono wyniki pomiarów wraz z dopasowaniem krzywych zależności naprężenia-prędkość ścinania. Krzywe wyznaczono jako dopasowanie nieliniowe wykorzystując funkcję potęgową $y = a \cdot x^b$ przy zastosowaniu wybudowanych narzędzi w programie Origin. W przypadku każdej z wyznaczonej krzywej określono współczynnik R^2 jako miarę dopasowania modelu. Uzyskane parametry *a*, *b* oraz R^2 przedstawiono zbiorczo w tabeli 2298.



Rysunek 69. Badania reometryczne mieszanki M1 wraz z krzywą je opisującą.



Rysunek 70. Badania reometryczne mieszanki M2 wraz z krzywą je opisującą.



Rysunek 71. Badania reometryczne mieszanki M3 wraz z krzywą je opisującą.



Rysunek 72. Badania reometryczne mieszanki M4 wraz z krzywą je opisującą.



Rysunek 73. Badania reometryczne mieszanki M5 wraz z krzywą je opisującą.

Przebieg krzywych naprężenia ścisnajace-prędkość ścinania wszystkich badanych mieszanek udało opisać się funkcją potęgową. Dla mieszanki M1 uzyskano maksymalne naprężenia ścinające na poziomie 501 Pa i kolejno 296 Pa, 678 Pa, 203 Pa i 605 Pa kolejno dla mieszanek M2 do M5. Jak widać mieszanki z dodatkiem mączki wapienne wykazują dużo wyższe naprężenia ścinające przy tej samej prędkości ścinania. W przypadku takich mieszanek należy spodziewać się trudności z pompowaniem.

 Tabela 15 Zestawienie parametrów krzywych z badań reometrycznych.

	M1	M2	M3	M4	M5
Parametr a	6,79536	5,38582	28,96354	0,28403	0,75187
Parametr b	0,84954	0,78801	0,61449	1,31636	1,34044
Parametr R^2	0,99758	0,98455	0,99418	0,99965	0,99979

10.4.6. Wstępna wytrzymałość na ściskanie

Wstępną wytrzymałość na ściskanie świeżych mieszanek do druku określono zgodnie z założeniami opisanymi w rozdziale 9.1.1. po 15 minutach od kontaktu wody z cementem.

Wyniki mieszanek M1-M5 przedstawiono na rysunkach od 74 do 78. Jako poziom odniesienia do późniejszych analiz przyjęto naprężenia przy odkształceniu teoretycznym próbki równym 0,2 i 0,5.



Rysunek 74. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M1.



Rysunek 75. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M2.



Rysunek 76. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M3.



Rysunek 77. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M4.



Rysunek 78. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M5.

Wstępna wytrzymałość pozwala nam porównać mieszanki między sobą w kontekście szybkości druku i jego ograniczeń. Omawiając wyniki warto zwrócić uwagę na duże odkształcenia wstępne wszystkich mieszanek. W przypadku mieszanki M1 możemy mówić o odkształceniach rzędu 0,15 następnie odkształcenia wyniosły 0,07; 0,05; 0,06 i aż 0,2 dla kolejno mieszanek M2 do M5. Do uzyskanych wartości należy podejść jednak bardzo krytycznie, przede wszystkim badanie przeprowadzano po 15 minutach od kontaktu wody z cementem i w tym czasie wszystkie mieszanki były bardzo wrażliwe na drgania. Te pojawiały się przy transporcie próbki do prasy oraz w trakcie rozformowywania. Dodatkowo folia mająca umożliwić bezproblemowe usunięcie formy również w momencie usuwania wprowadzała dodatkowe oddziaływania na świeże próbki przez co ich struktura była zaburzona. Największym problemem była niestety czułość aparatury pomiarowej, a konkretnie jej bezwładność. Ponieważ badania wykonywano na prototypowym urządzenia przeprowadzone badania wstępne wykazały konieczność poprawy stanowiska badawczego. Na tym etapie

można założyć, że prasa wprowadza w próbki obciążenia rzędu 2N zanim siłomierz zacznie rejestrować odczyty. Wartość ta w przypadku sztywnych mieszanek nie jest istotna i można ją zaakceptować jako błąd pomiarowy. Jednak w przypadku mieszanek o niskiej wytrzymałości badanych we wczesnej fazie może prowadzić do pozornie dużych odkształceń wstępnych.

10.4.7. Test pompowalności mieszanki

Procedurę badawczą testu pompowalności szczegółowo opisano w rozdziale 9.8. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 16 opisującej maksymalną długość ścieżki w momencie zerwania pod wpływem ciężaru własnego. Dodatkowo na rysunku 79a do 79d oraz rysunku 80 przedstawiono wizualną różnicę osiągniętą w trakcie badań.

		-			
	M1	M2	M3	M4	M5
Długość ścieżki [cm]	19	17	27	10	12
Naprężenia przy zerwaniu [kPa]	4,18	3,83	6,16	2,32	2,81

Tabela 16 Wyniki testu pompowalności mieszanek.

Naprężenia w momencie zerwania obliczono na podstawie wzoru (4), przyjmując stałe pole przekroju ścieżki i pomijając efekt przewężenia w momencie zerwani.

$$f_{t,frac} = \frac{A \cdot l_{frac} \cdot \rho \cdot g}{A} \ [kPa] \tag{4}$$

gdzie:

 $f_{t,frac}$ – naprężenia rozciągające przy zerwaniu [kPa],

A – pole przekroju ścieżki,

lfrac – długość ścieżki w momencie zerwania [cm],

$$ho$$
 – gęstość świeżej mieszanki $[{}^{kg}/{}_{m^3}]$,
g – przyspieszenie ziemskie równe 9,81 $\frac{m}{s^2}$.



Rysunek 79. Test pompowalności mieszanki: a) miesznaka M1, b) mieszanka M2, c) mieszanka M3, d) mieszanka M4.

Test pompowalności mieszanki, którego przebieg przedstawiono na rysunkach 79 oraz 80 wykazał, że wszystkie badane mieszanki posiadają zdolność przejścia przez pompę oraz zachowują ciągłość materiału przy przejściu przez dyszę drukującą. Obserwowano jednak znaczące różnice pomiędzy momentem zerwania się materiału na skutek naprężeń rozciągających wynikających z ciężaru materiału. Zarówno mieszanki M1 jak i M2 uzyskały zbliżone wyniki długości zerwania próbki, kolejno 19 cm i 17 cm. Zakładając stałe wymiary

przekroju próbki można określić naprężenia rozciągające przy zerwaniu, które wynosiły analogicznie $f_{t,frac} = 4,18 \ kPa$ oraz $f_{t,frac} = 3,83 \ kPa$. W przypadku mieszanki M3 dodatek mączki wapiennej znacząco zwiększył spoistość oraz lepkość mieszanki, której naprężenia niszczące wynosiły $f_{t,frac} = 6,16 \ kPa$. Pokrywa się to z wynikami badań krzywej płynięcia, gdzie również obserwowano wzrost naprężeń mieszanki M3 względem mieszanki M2. Podobnie jak w innych badaniach świeżych właściwości mieszanki M4 oraz M5 wykazały się najgorszymi parametrami osiągając naprężenia na poziomie $f_{t,frac} = 2,32 \ kPa$ oraz $f_{t,frac} =$ 2,81 kPa. Również w ich wypadku zauważyć można pozytywny wpływ mączki wapiennej na spoistość mieszanki, jednak poziom poprawy jest dużo mniejszy niż w przypadku mieszanki M3.



Rysunek 80. Test pompowalności mieszanki M5.

10.4.8. Test drukowalności mieszanki

Badanie drukowalności mieszanki można podzielić na dwa aspekty – ocenę jakości i wymiarów wydrukowanej ścieżki oraz oporów stawianych w trakcie pompowania. Ponieważ wydajność pompy może być sterowana na dwa sposoby – przez zmianę obrotów pompy lub zmianę prędkości posuwu głowicy drukującej – w badaniach prędkość wydruku przyjęto stałą równą $v = 50 \ mm/s$. Zmianie podlegały obroty pompy, czyli jej wydajność.

W tabeli 17 przedstawiono wymiary ścieżek w zależności od ustawień potencjometru pompy, kursywą oznaczono odcinki, na których mieszanka nie zachowała ciągłości wydruku.

Na rysunkach 81a do 81e przedstawiono efekty wydruków testowych, na rysunkach oznaczono ustawienie potencjometru każdego odcinka prostego. Zmiana ustawień pompy następowała na odcinkach łukowych ścieżki testowej.

Na rysunku 82a oraz 82b przedstawiono oczekiwaną jakość drukowanej ścieżki testowej oraz przykładowe niedoskonałości.

				Potenc	ometr		
		1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
	b	22	28	35	43	50	55
M1	h	11	15	15	16	16	16
	Α	5,75	5,20	4,90	4,70	4,60	4,50
	b	26	28	35	44	51	56
M2	h	15	15	15	15	15	15
	Α	5,95	5,65	5,30	5,10	5,00	4,95
	b	30	30	33	39	45	52
M3	h	15	15	15	15	15	15
	Α	5,50	5,30	5,00	4,85	4,70	4,60
	b	29	30	31	37	41	45
M4	h	13	14	15	15	15	15
	Α	6,15	6,05	5,80	5,70	5,65	5,60
	b	25	24	26	32	40	45
M5	h	15	14	15	15	15	15
	Α	6,00	5,85	5,80	5,70	5,55	5,50

Tabela 17 Wyniki testu drukowalności mieszanek.

gdzie:

b – szerokość ścieżki [mm],

h-wysokość ścieżki [mm]

A – natężenie prądu zasilającego pompę [A].

Testy drukowalności mieszanek opisano poprzez pomiar natężenia prądu sterującego jednostką pompy oraz wymiarami wydrukowanych ścieżek przedstawionych w tabeli 17. Dodatkowo przedstawiono zdjęcia obrazujące jakość wykonanych wydruków testowych na rysunkach 81 oraz 82. W odniesieniu do natężenia prądu sterującego pompą warto wyjaśnić, że większe natężenie jest równoznaczne z większymi oporami stawianymi przez mieszankę. Dotyczy to zarówno przejścia przez układ rotor-stator jak również oporów tarcia mieszanki o wąż w trakcie pompowania. Podobnie jak w teście pompowalności mieszanki M1 oraz M2 uzyskały podobne rezultaty jeśli chodziło o stałość wymiarów. Przy danej wydajności pompy drukowane ścieżki miały praktycznie identyczne wymiary. Mieszanka M2 cechowała się wyższymi oporami pompowania co związane było z większą ilością kruszywa do 2 mm w jej składzie. To właśnie kruszywo naturalne odpowiada w mieszankach do druku za większość

oporów w trakcie pompowania. W przypadku mieszanki M3 dodanie mączki wapiennej kosztem kruszywa zmniejszyło natężenie prądu sterującego pompą.



Rysunek 81. Test drukowalności mieszanki: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5.

Jednak przy analogicznej wydajności pompy uzyskiwano ścieżki o mniejszym przekroju co wynikało z wyższej spoistości mieszanki. Po raz kolejny mieszanki M4 oraz M5 ze względu na większy udział kruszywa w składzie mieszanki wykazały się najgorszymi parametrami druku. Opory, które musiała pokonać pompa były największe co skutkowało znacznym przekroczeniem zalecanego obciążenia pracy pompy (max 5,8A). Dodatkowo mieszanka przechodziła przez dyszę drukującą z problemami przez co wymiary ścieżek znacząco odbiegały od tych uzyskanych dla mieszanek M2 i M3.

a)



Rysunek 82. Jakość drukowanej ścieżki: a) ciągła ścieżka z mieszanki M2, b) przerwana ścieżka z mieszanki M5.

10.5. WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI STWARDNIAŁEGO KOMPOZYTU

10.5.1. Gęstość objętościowa stwardniałego kompozytu

Wyniki pomiarów gęstości objętościowej stwardniałego kompozytu cementowego przedstawiono w tabeli 18. Określono gęstość objętościową normowych próbek o wymiarach nominalnych 40 x 40 x 160 mm oraz próbek drukowanych dociętych do takiego samego rozmiaru. Próbki drukowane wykonano jako czterowarstwowe przy wykorzystaniu dyszy prostokątnej o przekroju 40 x 10 mm nachylonej pod kątem 45°. Wydrukowane próbki przechowywane były w warunkach normowych, a po 28 dniach zostały docięte do wymiaru próbek normowych wykorzystując piłę diamentową. Próbki drukowane przed i po cięciu przedstawiono na rysunku 83a oraz 83b.

a)



b)

Rysunek 83. Próbki drukowane z mieszanki M1: a) stwardniała próbka drukowana, b) docięta próbka.

Porównując wyniki gęstości objętościowej można zaważyć ten sam trend przy wszystkich badanych mieszanek. Gęstość próbek drukowanych nie jest większa niż gęstość objętościowa próbek normowych. Choć różnice są niewielkie wynikają przede wszystkim ze sposobu wykonania. Dla próbek drukowanych mieszanka nie była wibrowana co przełożyło się na większą ilość pustek powietrznych, które obniżyły nieznacznie gęstość. W przypadku mieszanek M3 i M5 można zauważyć, że dodatek mączki wapiennej zwiększył gęstość materiału. Efekt ten spowodowany jest uszczelnieniem mieszanki i minimalizacją pustek powietrznych.

	t St		0 1		
	M1	M2	M3	M4	M5
Normowe	2190	2150	2200	2280	2300
Drukowane	2110	2140	2200	2260	2270

Tabela 18 Gęstość objętościowa stwardniałego kompozytu w	, <i>kg</i> / _n	n ^{3.}
----------------------------------------------------------	----------------------------	-----------------

10.5.2. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie stwardniałego kompozytu

Wytrzymałość na zginanie oraz ściskanie stwardniałego kompozytu została określona na próbkach normowych 40 x 40 x 160 mm wykonanych metodą tradycyjną oraz próbkach drukowanych dociętych do takich samych rozmiarów. Próbki drukowane zostały wykonane w formie czterowarstwowych elementów prostoliniowych. Przykłady przedstawiono na rysunku 84a gdzie przedstawiono mieszankę M2 cechującą się wysoką jakością wykonania. Na rysunku 84b przedstawiono mieszankę M5, dla której można zauważyć wyraźny wpływ obniżonej wytrzymałości wczesnej na ściskanie.



Rysunek 84. Wydruk próbek do badań wytrzymałościowych: a) mieszanka M2, b) mieszanka M5.

Na rysunku 85 przedstawiono rozwój wytrzymałości na ściskanie próbek normowych po 1, 3 i 28 dniach. Na rysunku 86 przedstawiono rozwój wytrzymałości na zginanie w analogicznych okresach czasu. Rysunki 87 oraz 88 przedstawiają wyniki wytrzymałości próbek drukowanych. We wszystkich przepadkach na rysunkach przedstawiono wartości średnie uzyskane z 6 próbek w badania wytrzymałości na zginanie oraz 12 do określenia wytrzymałości na ściskanie. Dodatkowo naniesiono na nich wartość odchylenia standardowego uzyskanych wyników.



Rysunek 85. Wytrzymałość na ściskanie próbek normowych.



Rysunek 86. Wytrzymałość na zginanie próbek normowych.



Rysunek 87. Wytrzymałość na ściskanie próbek drukowanych.



Rysunek 88. Wytrzymałość na zginanie próbek drukowanych.

Uzyskane wyniki wszystkich badanych mieszanek, niezależnie od sposobu wykonania próbek, wykazały te same zależności. Mieszanki M1 oraz M2 po 24h dojrzewania miały praktycznie taką samą wytrzymałość na ściskanie, mieszanka M4 była zauważalnie słabsza co należy tłumaczyć niższą ilością spoiwa. Dodanie mączki wapiennej kosztem kruszywa, zarówno w mieszance M3 jak i M5, spowodowało znaczny wzrost wytrzymałości. W czasie różnice między mieszanką M1 i M2 zwiększają się na korzyść mieszanki M2.

W przypadku wytrzymałości na zginanie różnice pomiędzy poszczególnymi mieszankami są bardziej wyraźne. Po pierwszych 24 godzinach najwyższą wytrzymałość na zginanie uzyskała mieszanka M1 zawierająca największą ilość spoiwa. Warto zauważyć, że wytrzymałości pozostałych mieszanek z dodatkiem mączki wapiennej były bardzo zbliżone. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie największe wartości osiągnęła mieszanka M3.

10.5.3. Skurcz całkowity według metody Graf-Kaufmana

Badanie skurczu całkowitego według metody Graf-Kaufmana zostało przeprowadzone zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 9.12. Na rysunkach od 89 do 93 przedstawiono wyniki pomiarów wraz z dopasowaniem krzywej przebiegu skurczu w czasie. Krzywe wyznaczono jako dopasowanie nieliniowe wykorzystując funkcję wykładniczą $y = a_1 \cdot e^{-\frac{x}{t_1}} + a_2 \cdot e^{-\frac{x}{t_2}} + b$ przy zastosowaniu wybudowanych narzędzi w programie Origin. Dla każdej z wyznaczonej krzywej określono współczynnik R^2 jako miarę dopasowania modelu. Uzyskane parametry a_1 , a_2 , t_1 , t_2 , b oraz R^2 przedstawiono zbiorczo w tabeli 19.

	M1	M2	M3	M4	M5
Parametr a_1	1,52272	1,14660	-0,24866	-2,66482	-0,71546
Parametr a_2	0,00000	0,00000	-1,17230	-0,57439	-0,28497
Parametr t_1	4,74184	4,22992	22,53776	0,42214	1,24738
Parametr t_2	1,00000	1,00000	1,67594	5,41573	9,96137
Parametr b	-1,21402	-0,86908	0,54554	2,51220	0,42419
Parametr R^2	0,98264	0,98709	0,99676	0,99677	0,99685

Tabela 19 Zestawienie parametrów krzywych opisujących skurcz.



Rysunek 89. Przebieg skurczu kompozytu M1 mierzony metodą Graf-Kaufmana.



Rysunek 90. Przebieg skurczu kompozytu M2 mierzony metodą Graf-Kaufmana.

Tabela 20 Zestawienie skurczu całkowitego mierzonego metodą Graf-Kaufmana $[\mu m/m]$.

	M1	M2	M3	M4	M5
7 dni	-925	-697	-679	-575	-437
14 dni	-1058	-810	-739	-658	-503
21 dni	-1164	-839	-781	-710	-538
28 dni	-1275	-883	-802	-741	-562



Rysunek 91. Przebieg skurczu kompozytu M3 mierzony metodą Graf-Kaufmana.



Rysunek 92. Przebieg skurczu kompozytu M4 mierzony metodą Graf-Kaufmana.



Rysunek 93. Przebieg skurczu kompozytu M5 mierzony metodą Graf-Kaufmana.

Przedstawione wyniki graficzne zebrano również w tabeli 20. Dla większości mieszanek odkształcenia skurczowe stabilizują się po około 7 dniach, jedynie mieszanka M1 z dużą ilością cementu wykazuje wyraźny przyrost odkształceń do 14 dnia. Przeciwnie do wpływu na

wytrzymałość mechaniczną dodanie mączki wapiennej do mieszanki M3 i M5 spowodowało redukcję odkształceń skurczowych. Dodatkowo potwierdzono, że mieszanka M4 zawierająca mniej spoiwa i więcej kruszywa niż mieszanka M2, cechuje się mniejszym skurczem całkowitym.

10.5.4. Skurcz całkowity próbek drukowanych w technologii 3D

Badanie skurczu całkowitego z zastosowaniem metody bezkontaktowej wykorzystującej czujniki laserowe przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 9.13. Na rysunkach od 94 do 98 przedstawiono wyniki pomiarów uzyskanych w ciągu pierwszych 96h próbek wykonanych w technologii druku 3D. Pomiar rozpoczęto w ciągu 15 minut od zakończenia wydruku i realizowany był co 120 sekund. Wartości przedstawione na rysunkach liniami przerywanymi obrazują pojedyncze pomiary, linią ciągłą zaznaczono wynik średni z 3 pomiarów.



Rysunek 94. Przebieg skurczu kompozytu M1 próbek drukowanych.



Rysunek 95. Przebieg skurczu kompozytu M2 próbek drukowanych.



Rysunek 96. Przebieg skurczu kompozytu M3 próbek drukowanych.



Rysunek 97. Przebieg skurczu kompozytu M4 próbek drukowanych.



Rysunek 98. Przebieg skurczu kompozytu M5 próbek drukowanych.

Przedstawione wyniki graficzne zebrano w tabeli 21. Odkształcenie skurczowe wszystkich kompozytów rysunekstabilizują się po około 12 godzinach. Dodatkowo różnice pomiarów pomiędzy poszczególnymi próbkami są niezauważalne, jedynie mieszanka M1

z dużą ilością cementu wykazuje zauważalne, choć nadal akceptowalne różnice. Podobnie jak w metodzie Graf-Kaufmana wykazano, że dodanie mączki wapiennej do mieszanki M3 i M5 spowodowało redukcję odkształceń skurczowych. Dodatkowo potwierdzono, że mieszanka M4 zawierająca mniej spoiwa i więcej kruszywa niż mieszanka M2, cechuje się mniejszym skurczem całkowitym. Wyniki uzyskane na próbach drukowanych są więc zbieżne co do ogólnych trendów do wyników uzyskanych na próbkach normowych. Należy jednak podkreślić dużo większe wartości bezwzględne mierzonego skurczu całkowitego niż w metodzie normowej.

	M1	M2	M3	M4	M5
6h	-5231	-4575	-4140	-4466	-3170
12h	-5506	-4752	-4291	-4547	-3246
18h	-5535	-4789	-4307	-4548	-3445
24h	-5622	-4845	-4315	-4592	-3542
96h	-5895	-5181	-4595	-4816	-4061

Tabela 21 Zestawienie skurczu całkowitego mierzonego metodą laserową $[\mu m/m]$.

10.6. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Analizy prowadzono pod kątem wyboru optymalnej mieszanki do druku 3D, która zostanie wykorzystana w badaiach zasadniczych. Wybór mieszanki należało powiązać z możliwościami technologicznymi posiadanej aparatury badawczej. Analizę uzyskanych wyników rozpoczęto od właściwości świeżych mieszanek. Na rysunku 99 przedstawiono w sposób graficzny zależność między wytrzymałością na ścinanie świeżej mieszanki, a jej rozpływem. Już wstępne porównanie otrzymanych wyników pozwala na sformułowanie dwóch wniosków. Przede wszystkim brak jest wyraźnej zależności między rozpływem mieszanki cementowej badanej na stoliku opadowym, z wytrzymałością na ścinanie świeżej mieszanki określonej na podstawie ręcznej ścinarki do gruntów. Samo dodanie mączki wapiennej z kolei zwiększa spoistość mieszanki co przekłada się na wyższą wytrzymałość na ścinanie. Porównując same rozpływy wszystkich przebadanych mieszanek widać, że różnice nie są duże i nie licząc mieszanki M5 udało spełnić się założenia wstępne oczekiwanego rozpływu na poziomie $\phi = 150 \pm 10 \, mm$.

Porównując ze sobą otrzymane wyniki mieszanek M2 i M4 można dojść do przewidywalnych wniosków, że zmniejszenie ilości zaczynu w mieszance obniży zarówno jej płynność jak i wytrzymałość na ścinanie. W tych badaniach mieszanka M1 stanowi pewien punkt odniesienia jakiego rzędu wartości należy uzyskiwać dla mieszanek drukowalnych.

W kontekście rozpływu i wytrzymałości na ścinanie najbardziej zbliżone wyniki uzyskała mieszanka M2.



Rysunek 99. Zależność między rozpływem a wytrzymałością na ścinanie mieszanek.

Na rysunku 100 przedstawiono przebieg krzywych płynięcia badanych mieszanek. W celu ułatwienia analizy i podniesienia czytelności rysunku zrezygnowano z pokazywania poszczególnych punktów pomiarowych. Równania opisujące krzywe podano w tabeli 15, a ich dopasowanie do wyników badań można oceniać na rysunkach 69 do 73.



Rysunek 100. Krzywe płynięcia mieszanek M1-M5.

Przy analizie wyników należy bezwzględnie pamiętać o największym ograniczeniu przeprowadzonych badań reologicznych wynikających z ograniczeń sprzętowych – badano same zaczyny, bez udziału kruszywa naturalnego. Ponieważ wszystkie badane mieszanki cechowały się różnymi proporcjami zaczynu do kruszywa niemożliwe jest pełne i bezpośrednie porównywanie uzyskanych wyników. Możliwe jest jednak wyróżnienie pewnych trendów

w badanych mieszankach. Porównując przebieg krzywej M1 (kolor szary) i M2 (kolor czerwony) można zauważyć, że naprężenia ścinające w mieszance M2 są niższe w stosunku do M1. Jest to zrozumiałe i wynika z większej objętości kruszywa, które musi być odpowiednio otoczone zaczynem w celu minimalizacji tarcia w trakcie pompowania mieszanki. Im wiecej kruszywa znajdzie się w ostatecznej mieszance tym płynniejszy powinien być zaczyn. Ta zależność jest zachowana dla mieszanek M1, M2 i M4 (kolor zielony). Oczywistym jest, że różnice obserwowane pomiędzy mieszanką M2 i M4 przy tym samy procentowym udziale cementu, popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego i wody wynikają z różnej ilości zastosowanego superplastyfikatora. Porównując wypływ dodania mączki wapiennej do badanych zaczynów po raz kolejny widzimy spodziewane efekty. Wraz z dodaniem mączki lepkość mieszanki się zwiększa. Uzyskane wyniki mieszanki M3 (kolor niebieski) w sposób znaczący odbiegają od mieszanki referencyjnej M2. Już od najmniejszych predkości ścinana widoczna jest wyraźna różnica w przebiegu krzywych co jest równoznaczne z większą lepkością niezależnie od prędkości ścinania. Sytuacja nie jest aż tak wyraźna w przypadku mieszanek M4 i M5 (kolor fioletowy). Tutaj w przypadku niskich prędkości ścinania nie obserwujemy znaczących różnic. Te pojawiają się i mają bardzo gwałtowny charakter po przekroczeniu prędkości ścinana równej 10 s^{-1} . Takie zjawisko można tłumaczyć wysoką tiksotropią mieszanek z dodatkiem mączki wapiennej, która wzrasta wraz z jej dozowaniem. Ponieważ pod względem wagowym mieszanka M5 zawierała więcej maczki niż mieszanka M3 zjawisko to było w jej przypadku dużo bardziej wyraźne.



Rysunek 101. Zestawienie krzywych naprężenia-odkształcenia mieszanek M1-M5.

Na rysunku 101 przedstawiono zestawienie wyników badań wstępnej wytrzymałości na ściskanie świeżych mieszanek M1-M5. Wyniki poszczególnych mieszanek przedstawiono

i dokładniej opisano na rysunkach od 74 do 78. To właśnie badanie wstępnej wytrzymałości na ściskanie w wyraźny sposób pokazało istotne różnice pomiędzy mieszankami w kontekście druku w technologii 3D.

Stały przebieg zależności naprężenia-odkształcenia udało się zarejestrować w przypadku mieszanki M1. W całym badanym i analizowanym zakresie przebieg był praktycznie liniowy i nie zaobserwowano wyraźnego płynięcia kompozytu w trakcie badania. Wartości uzyskiwanych naprężeń przy odkształceniach równych 0,2 i 0,5 wynosiły kolejno 1,54 kPa oraz 10,87 kPa. W przypadku mieszanki M2 można już wyraźnie zauważyć fragment zależności mający charakter liniowy oraz wyraźne płynięcie materiału. W zakresie odkształceń do 0,2 przyrost naprężeń ma charakter liniowy, czyli mieszanka zachowywała się w sposób sprężysty osiągając wstępną wytrzymałość na poziomie 10,22 kPa oraz końcową wytrzymałość równą 22,89 kPa. W tym momencie widać o ile lepsze parametry w kontekście druku struktur wielowarstwowych ma mieszanka M2 w stosunku do M1. W przypadku mieszanki z dodatkiem mączki wapiennej M3 zależność naprężenia-odkształcenia ma schodkowy charakter co oznacza, że próbka ulegała chwilowemu upłynnieniu, a następnie odzyskiwała właściwości sprężyste. Warto zwrócić uwagę na stosunkowo małe odkształcenia wstępne próbki wskazujące na jej wysoką sztywność. Mieszanka M3 cechowała się zdecydowanie wyższą wytrzymałością wstępną na ściskanie niż mieszanka M2 uzyskując odpowiednio 20,30 kPa oraz 53,94 kPa w analizowanych zakresach. Ciekawie przestawiają się wyniki mieszanki M4. Wykazała ona niskie odkształcenia wstępne co sugerowało odpowiednią sztywność w kontekście druku 3D. Jednak uzyskane wytrzymałości na poziomie 1,57 kPa oraz 6,30 kPa wykazały, że choć mieszanka ma wysoką sztywność początkową nie przenosi zbyt dużych obciążeń. Porównując wyniki mieszanki M2 można stwierdzić, że zwiększenie udziału kruszywa kosztem zaczynu w przypadku świeżej mieszanki znacząco obniża jej parametry kluczowe przy druku 3D. Warto zwrócić uwagę również na fakt, że mieszanka M4 bardzo szybko uległa uplastycznieniu co obrazuje zmiana kąta nachylenia wykresu. W przypadku mieszanki M5 potwierdziły się wstępne przypuszczenia o jej niskiej przydatności w kontekście druku przestrzennego. Mieszanka ta cechowała się największym rozpływem co przełożyło się również na zupełnie nieakceptowalne odkształcenia wstępne na poziomie 0,2. Przy tak dużych odkształceniach wywołanych ciężarem własnym próbki oraz opisaną wcześniej niedokładnością aparatury pomiarowej mieszanka była praktycznie niezdatna do druku.

Analizując aspekt wizualny drukowanych ścieżek testowych przedstawiony na rysunkach 81 oraz 82 można stwierdzić, że wszystkie mieszanki były drukowalne w podobnych zakresach. Przy wydajności pompy na poziomie 1,0-1,5 wydruk nie był ciągły, następowały liczne pęknięcia i defekty materiału. Przy wydajności 2,0-2,5 wszystkie mieszanki uzyskiwały optymalne właściwości jakościowe ścieżki. Nie obserwowano wyraźnej utraty ciągłości materiału (za wyjątkiem mieszanki M2 przy wydajności równej 2,0). Na podstawie test drukowalności można stwierdzić, że optymalne ustawienia pompy przy prędkości druku v = 50 mm/s będzie w przedziale 2,0-2,5. Przy zwiększonej wydajności dla wszystkim mieszanek obserwowano pofałdowanie powierzchni, które lokalnie prowadziło do przerwania ciągłości materiału. Takie pofałdowanie wydruku świadczy o zbyt dużej wydajności pompy w stosunku do prędkości druku. Dodatkowe różnice można było zauważyć w powiększeniu jak pokazano na rysunku 82. W przypadku mieszanki M1, M2 oraz M3 powierzchnia drukowanych ścieżek była bardzo gładka, nawet w momencie gdy wydajność pompy była zbyt niska i ścieżka ulegała zerwaniu. W kontekście mieszanek M4 oraz M5 obserwowano wyraźna chropowatość powierzchni. Było to oczywiście związane z większą ilością kruszywa w mieszance ale znaczaco obniżało walory estetyczne wydruków.



Rysunek 102. Porównanie gęstości objętościowej mieszanek.

Badania stwardniałego kompozytu rozpoczęto od porównania gęstości objętościowej badanej na typowych próbkach normowych 40 x 40 x 160 mm oraz warstwowych próbkach drukowanych dociętych na wymiar. Na rysunku 102. porównano wyniki gęstości świeżego materiału oraz badanej na stwardniałych próbkach. Różnice w gęstościach nie były duże pomiędzy poszczególnymi receptami. Potwierdzono fakt, że gęstość świeżej mieszanki jest większa niż stwardniałego kompozytu. Spowodowane jest to samą metodyką badania, a więc

wibrowania świeżej mieszanki w celu dokładnego odpowietrzenia. Próbki normowe również były wibrowane ale ze względu na inną geometrię formy proces odpowietrzania był bardziej utrudniony. Najmniejszą gęstość w przypadku każdej z mieszanek uzyskały próbki drukowane. Ponieważ nie były one wibrowane uwięzione zostało w nich dodatkowe powietrze, które ostatecznie wpłynęło na obniżenie mierzonej gęstości objętościowej.

Wyniki badań wytrzymałościowych przedstawiono na rysunkach od 85 do 88. Ponieważ trendy i tendencje w różnicach były zbliżone niezależnie od czasu przeprowadzenia badań jako miarodajne przyjęto wyniki uzyskane po 28 dniach dojrzewania. Porównanie właściwości mechanicznych próbek normowych i drukowanych przedstawiono na rysunkach 103 i 104.



Rysunek 103. Porównanie wytrzymałości na zginanie po 28 dniach próbek normowych i drukowanych.

Zarówno w przypadku wytrzymałości na zginanie jak również wytrzymałości na ściskanie próbki normowe uzyskały wyższe wartości. Podobnie jak w przypadku właściwości świeżej mieszanki, porównując właściwości mechaniczne stwardniałego kompozytu mieszanka M1 oraz M2 uzyskała podobną wytrzymałość na zginanie. Mieszanka M4 co było do przewidzenia wykazała zauważalnie niższą wytrzymałość na zginanie w stosunku do mieszanki M2 co spowodowane było mniejszą ilością spoiwa. Zaskakującą zależność uzyskano zarówno dla mieszanki M3 jak i M5. W obu przypadkach dodatek mączki wapiennej znacząco poprawił parametry wytrzymałościowe w kontekście wytrzymałości na zginanie. W przypadku mieszanki M3 wzrost w stosunku do mieszanki M2 wyniósł prawie 28%. W przypadku mieszanki M5 w odniesieniu do M4 wzrost był jeszcze większy i wyniósł ponad 67%. Wyniki te były na tyle zaskakujące, że powtórzono badania uzyskując te same trendy. Tak intensywny wzrost wytrzymałości na ściskanie można tłumaczyć uszczelnieniem struktury kompozytu przez mączkę wapienną. Ze względu na dużo mniejszy rozmiar ziaren w porównaniu do

zastępowanego nią piasku, mączka spełniała rolę mikrowypełniacza. Wydawać by się mogło, że w przypadku mieszanek M2 i M4 uszczelnienie matrycy cementowej mączką wapienną nie powinno mieć aż tak intensywnego wpływu, gdyż obie mieszanki posiadały bardzo duże ilości spoiwa w 1 m³. Można wysunąć hipotezę, że posiadana mączka wapienna pomimo deklaracji Producenta wykazywała utajone właściwości reaktywne co zintensyfikowało jej wpływ na parametry mechaniczne. Ta hipoteza nie była jednak badana.

Porównując natomiast wyniki uzyskiwane na próbkach normowych z tymi wykonanymi w technologii druku 3D widać wyraźną tendencję. Próbki drukowane cechowały się ogólnie niższą wytrzymałością mechaniczną oraz większymi wartościami odchylenia standardowego. Wynikało to z braku możliwości zagęszczenia próbek w trakcie wykonywania, co przekładało się na większą porowatość próbki i niższy poziom jednorodności materiału.





Analizując wytrzymałość na ściskanie wszystkich mieszanek na podstawie rysunku 104 możemy zauważy powtórzenie tendencji zaobserwowanych przy wytrzymałości na zginanie. Różnica między mieszanką M1 i M2 była już dość znaczna i wynosiła około 35%. Mieszanka M3 z dodatkiem mączki wapiennej uzyskała najwyższą wytrzymałość na ściskanie wykazując 44% przyrost w stosunku do mieszanki M2. Najniższą wytrzymałość na ściskanie, co nie było zaskoczeniem, uzyskała mieszanka M4. W przypadku mieszanki M5 uzyskano wzrost wytrzymałości na ściskanie na poziomie 89% porównując ją do M4. Mieszanka M5 uzyskała też parametry lepsze od mieszanki M2. W przypadku wytrzymałości na ściskanie różnice uzyskiwane w zależności od metody wykonania próbek były jeszcze większe niż przy wytrzymałości na zginanie. Średnio wyniki różniły się o 20% na korzyść próbek normowych. Przyczyny takiego zjawiska są analogiczne jak podano w kontekście wytrzymałości na zginanie. Warto zwrócić również uwagę, że w przypadku wytrzymałości na ściskanie uzyskane wartości odchylenia standardowego są relatywnie mniejsze niż w badaniach wytrzymałości na zginanie. Można stwierdzić, że proces wydruku w mniejszym stopniu wpływa na jakość uzyskiwanych wyników w badaniu wytrzymałości na ściskanie.

Wyniki rozwoju skurczu mieszanek w badaniach wstępnych przedstawiono na rysunkach od 89 do 93. Odnoszą się one do pomiarów wykonanych metodą Graf-Kaufmana, która została w pracy szczegółowo opisana. Dla każdej mieszanki wyznaczono krzywą opisującą w sposób przybliżony przebieg skurczu w czasie, a parametry tych krzywych i jakość ich dopasowania przedstawiono w tabeli 19. W celu poprawienia czytelności w części analiz wyników przedstawione będą jedynie wyznaczone krzywe przebiegu skurczu bez poszczególnych punktów pomiarowych.



Rysunek 105. Zbiorcze zestawienie krzywych przebiegu skurczu wyznaczonych przy pomocy metody Graf-Kaufmana.

Na rysunku Rysunek 105 przedstawiono zbiorcze zestawienie wszystkich 5 przebadanych mieszanek. Już wstępna analiza tak przedstawionych wyników pozwala na sformułowanie dwóch generalnych wniosków. Mieszanka M1 zawierająca w swoim składzie największą ilość cementu uzyskała największy skurcz całkowity po 28 dniach badania. Dla mieszanek zawierających dodatki mineralne w postaci popiołu lotnego i pyłu krzemionkowego przebieg skurczu ma zbliżony charakter. Widoczna jest również wyraźna stabilizacja odkształceń między 7 a 14 dniem pomiarów, mieszanka M1 zawierającej sam cement stabilizowała się po upływie 21 dni.

Z przebadanych mieszanek wybrano trzy do dalszych porównań, M1, M2 i M4. Mieszanki M3 i M5 miały skład spoiwa identyczny do mieszanek M2 oraz M4. Różnica

polegała na zastąpieniu części kruszywa mączką wapienną. Na rysunku 106 przedstawiono przebieg skurczu mieszanek M1, M2 oraz M4. Wyniki są zgodne z wstępnymi przewidywaniami, mieszanka zawierająca największą ilość cementu wykazuje największy skurcz całkowity (mieszanka M1) osiągając odkształcenie 1275 $\mu m/m$. Mieszanka z najmniejszą ilością cementu oraz spoiwa (mieszanka M4) uzyskała z tych trzech najmniejsze odkształcenia po 28 dniach na poziomie 741 $^{\mu m}/_m$ Mieszanka M2 zwierająca łącznie bardzo zbliżoną ilość spoiwa w stosunku do mieszanki M1 uzyskała odkształcenia skurczowe po 28 dniach o średniej wartości 883 $^{\mu m}/_m$. Należy jednak pamiętać, że różnica odkształceń mieszanki M1 i M2 wynika również z różnej kompozycji kruszywa, które stanowi formę ograniczenia wewnetrznego do zachodzacych odkształceń. Porównując charakter przebiegu odkształceń mieszanki M2 i M4 nie licząc pierwszych dwóch dni pomiarów zachowana jest wyraźna przewaga po stronie mieszanki M2. Natomiast kształt krzywej i jej przebieg jest bardzo zbliżony. Mieszanka M4 wcześniej (około 10 dnia) zaczyna wykazywać stabilizacje odkształceń. W przypadku mieszanki M2 okres gwałtownego przyrostu deformacji jest dłuższy i trwa około 14 dni. W dalszych dniach obserwowany jest stały przyrost odkształceń ale o niskiej wartości.



Rysunek 106. Porównanie przebiegu skurczu w metodzie Graf-Kaufmana mieszanek M1, M2 i M4.



Rysunek 107. Porównanie przebiegu skurczu w metodzie Graf-Kaufmana mieszanek M2 i M3.

Na rysunku 107 przedstawiono przebieg odkształceń skurczowych mieszanek M2 i M3. Mają one taką samą kompozycję spoiwa, a jedyną różnicą jest zastąpienie 20% masy kruszywa mączką wapienną. Jak można zauważyć takie podejście pozwoliło na niewielką redukcję odkształceń końcowych z 883 $\mu m/m$ na 802 $\mu m/m$. Odbyło się to kosztem zwiększenia tempa przyrostu odkształceń w ciągu pierwszych 7 dni dojrzewania. Ponieważ jest to okres, w którym mieszanka jest niezwykle podatna na spękania i zarysowania skurczowe należy negatywnie ocenić wpływ mączki wapienne na skurcz całkowity kompozytu. Dodatkowo w przypadku mieszanki M3 względna stabilizacja odkształceń następuje już po 7 dniach.



Rysunek 108. Porównanie przebiegu skurczu w metodzie Graf-Kaufmana mieszanek M4 i M5.

Na rysunku 108 porównano przebieg skurczu w metodzie Graf-Kaufmana mieszanek M4 i M5. W tym przypadku dodatek maczki wapiennej również obniżył końcowe odkształcenia z poziomu 741 $^{\mu m}/_m$ do 562 $^{\mu m}/_m$. Podobnie jak dla mieszanki M3, zastąpienie piasku

mączką wapienną sprawiło, że odkształcenia zaczęły się szybciej stabilizować. Brak natomiast widocznej zmiany tempa przyrostu odkształceń skurczowych dla mieszanki M5 analogicznie do mieszanki M3.

Wyniki pomiaru skurczu metodą Graf-Kaufmana zostały porównane z wynikami uzyskanymi na liniowych próbkach drukowanych. Na podstawie rysunków od 94 do 98 stworzono rysunek 109 przedstawiający zbiorcze zestawienie średnich wartości odkształceń w metodzie laserowej.



Rysunek 109. Zestawienie wyników skurczu całkowitego próbek drukowanych.

Porównując wyniki otrzymane w metodzie Graf-Kaufmana oraz laserowej pierwszym spostrzeżeniem jest rząd wielkości rejestrowanych odkształceń. Skurcz próbek drukowanych po 96h jest 4 krotnie większy niż próbek normowych po 28 dniach. Ta olbrzymia różnica wynika z zupełnie odmiennych warunków wykonania i dojrzewania próbek. Co jest istotne, tendencje oraz zależności między poszczególnymi mieszankami są zachowane niezależnie od metody badawczej. To pozwala stwierdzić, że w metodzie laserowej nie został popełniony żaden błąd logiczny, a uchwycone zależności są zbieżne z ugruntowanymi metodami badawczymi.

Porównując wyniki średnie odkształceń skurczowych próbek drukowanych potwierdziły się wcześniejsze obserwacje. Mieszanka M1 zawierająca największą ilość cementu w swoim składzie wykazała największe odkształcenia na poziomie 5901 $\mu m/m$ w ciągu pierwszych 96h dojrzewania. Mieszanka M2 również wykazała wysoką odkształcalność na poziomie 5189 $\mu m/m$. Podobnie jak w przypadku metody Graf-Kaufmana były to odkształcenia mniejsze niż w przypadku mieszanki M1. Wprowadzenie mączki wapiennej kosztem kruszywa

w mieszance M3 spowodowało redukcję skurczu, co przełożyło się na końcowe odkształcenia na poziomie 4596 $\mu m/m$. W przypadku mieszanki M4 zachowane zostały wcześniej wykazane tendencje i ponownie uzyskano odkształcenia wywołane skurczem mniejsze niż w przypadku mieszanki M2. Dla mieszanki o zredukowanej ilości spoiwa skurcz całkowity spowodował odkształcenia na poziomie 4816 $\mu m/m$. Analogicznie do zestawienia odkształceń mieszanek M2 i M3, mieszanka M5 po zastąpieniu części kruszywa mączką wapienną wykazała najmniejsze odkształcenia, które wyniosły 4061 $\mu m/m$. To co istotne to dla wszystkich mieszanek przebadanych metodą laserową stabilizacja odkształceń następowała dużo szybciej niż w przypadku metody Graf-Kaufmana. Można przyjąć, że najważniejsze zmiany zachodziły w ciągu pierwszych 24h, a po 48h mieszanki osiągnęły ponad 95% końcowych odkształceń.

10.7. WNIOSKI Z BADAŃ WSTĘPNYCH

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły na usystematyzowanie wiedzy na temat mieszanek cementowych wykorzystywanych w technologii druku 3D. Wykazały on, że możliwe jest zaprojektowanie mieszanek o różnym składzie, kompozycji kruszywa, spoiwa, współczynniku w/c czy w/s, które będą kompatybilne z tą samą aparaturą drukującą.

Badania właściwości reologicznych świeżych mieszanek pozwoliły na obserwacje kluczowe do dalszego prowadzenia badań w dziedzinie druku przyrostowego. Przede wszystkim potwierdzono, że mieszanki do druku powinny cechować się rozpływem na poziomie $\emptyset = 150 \pm 10 \text{ mm}$. Nie jest to jednak warunek absolutny, a jedynie punkt wyjścia do dalszego projektowania mieszanek. W ciągu badań nie udało się uzyskać jednoznacznej korelacji między średnicą rozpływu mieszanki, a wytrzymałością na ścinanie. Wpływ na to mogła mieć posiadana w trakcie badań aparatura, która była wrażliwa na czynnik ludzki czyli sposób wykonania pomiaru. Udało się za to ustalić, że dodatek mączki wapiennej zwiększać będzie lepkość i spoistość mieszanki. Wyniki te potwierdzono przy badaniu wytrzymałości na ścinanie mieszanki oraz przez wyznaczenie krzywej płynięcia.

Mączka wapienna miała też istotny wpływ na czas początku i końca wiązania. Jej dodanie skracało okres przydatności do druku i powodowało bardzo silne samowysychanie w pierwszych godzinach po wydruku. Dodatkowo mączka wpływała na zmianę wstępnej wytrzymałości na ściskanie mieszanki, choć w przypadku tego parametru nie uzyskano jednoznacznych wyników.

Test pompowalności mieszanek wykazał, że potrzebna jest duża ilość zaczynu w mieszance aby płynnie i bezproblemowo przechodziła ona przez pompę. Mieszanki M4 oraz M5, w których spoiwa było zauważalnie mniej wykazywały się najgorszą pompowalnością. Po raz kolejny dodatek mączki wapiennej zaznaczył się w uzyskiwanych rezultatach. Jej dodatek poprawia ciągliwość mieszanki, co przekładało się na lepszą jakość ścieżki w teście pompowalności. Kluczowe były testy drukowalności badanych mieszanek. Dla wszystkich udało się dokonać wydruku testowego i uzyskano zbieżne wyniku w kontekście optymalnej wydajności pompy w stosunku do prędkości ruchu głowicy drukującej. Po raz kolejny zauważono, że mieszanki M4 oraz M5 ze względu na wysoki udział kruszywa w swoim składzie cechują się najgorszymi parametrami druku. Istotna była tu ocena wizualna jakości uzyskiwanych ścieżek. W przypadku mieszanek M4 oraz M5 wydrukowany materiał było chropowaty i nierówny co obniżało walory estetyczne. Dodatkowo mieszanki stawiały największe opory w trakcie pompowania co negatywnie przekładało się na użytkowanie pompy.

W trakcie wydruków testowych najlepsze efekty uzyskano dla mieszanek M1 oraz M2. Mieszanka M3 cechowała się akceptowalnymi wynikami jednak dodatek mączki wapiennej znacząco skrócił okres przydatności mieszanki do druku. Badania wytrzymałości mechanicznych w kontekście samej technologii druku nie były kluczowe. Wszystkie mieszanki wykazały wysoką wytrzymałość w pierwszych dniach dojrzewania, a uzyskane różnice wynikały ze zmiennych składów.

Najważniejsza część badań wstępnych dotyczyła jednak skurczu i towarzyszących mu odkształceń. Porównano metodę normową Graf-Kaufmana z metodą laserową. Wykazano znaczące różnice uzyskiwanych rezultatów i potwierdzono wady powszechnie stosowanej metody normowej. Jest ona nieadekwatna w odniesieniu do elementów drukowanych gdyż rejestracja odkształceń zaczyna się po 24h w ciągu, których dla drukowanych struktur zachodzą największe zmiany objętościowe.

Do badań zasadniczych wytypowano mieszankę M2. Cechowała się ona długim okresem przydatności, dobrymi parametrami reologicznymi oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. W stosunku do mieszanki M1 zawierała mniejszą ilość cementu więc posiadała niższy ślad węglowy. Dodatkowo wyższa zawartość kruszywa w składzie mieszanki obniżało jej potencjalny koszt, a więc dawał możliwość na późniejsze komercyjne zastosowanie. Mieszanka M2 cechowała się wysoką wartością odkształceń skurczowych. Była to modelowa sytuacja, na

którą zwracają uwagę wszyscy autorzy badań z dziedziny druku przyrostowego mieszankami cementowymi. Materiał ten ze względu na wysoką zawartość spoiwa, niski wskaźnik w/c oraz brak tradycyjnego szalunku w trakcie wykonywania elementów bez odpowiedniej pielęgnacji podlega znacznym odkształceniom skurczowym. Ta myśl stanowiła punkt wyjścia do badań zasadniczych czyli wpływu i skuteczności różnych metod pielęgnacji. Zdecydowano się badać zarówno wpływ metod pielęgnacji na odkształcenia całkowite elementów jak również na właściwości świeżej mieszanki oraz w późniejszym okresie na właściwości mechaniczne.
11. BADANIA ZASADNICZE

Badania zasadnicze dotyczyły oceny wpływu metod pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej oraz modyfikacji składu na właściwości kompozytu drukowanego. Szczególny nacisk położono na ocenę wpływu pielęgnacji na ograniczenie skurczu całkowitego. Badania przeprowadzono dla jednej mieszanki, wybranej na podstawie badań wstępnych, charakteryzującej się najlepszymi parametrami do druku 3D. W ocenie autora najlepszą mieszanką w kontekście wykorzystania w technologii druku 3D była mieszanka M2. Do badań zasadniczych postanowiono nieznacznie są zmodyfikować aby poprawić takie cechy jak wstępna wytrzymałość na ściskanie i pompowalność. Zdecydowano się na redukcję ilości wody co miało przełożyć się na poprawę parametru buildabiility. W celu utrzymania odpowiedniej konsystencji mieszanki konieczne było zwiększenie dozowania plastyfikatora. Zdecydowano się również na drobną korektę spoiwa oraz aby zapewnić odpowiednią szczelność mieszanki zwiększono ilość kruszywa. Mieszankę tą nazwano M6 i jej skład przedstawiono w tabeli 22. Ze względu na omówione modyfikację składu przeprowadzono badania właściwości świeżej mieszanki i stwardniałego kompozytu zgodnie z procedurą omówioną w rozdziale dotyczącym badań wstępnych. Mieszanka poddawana wybranym zabiegom pielęgnacyjnym na tym etapie badań cechowała się stałą kompozycją spoiwa oraz współczynnikiem w/c. Dodawane domieszki przeciwskurczowe ze względu na płynną postać wliczane były do wody zarobowej. Dla mieszanki wykonano serię badań, które można podzielić podobnie jak w badaniach wstępnych na badanie wpływu pielęgnacji na właściwości świeżej mieszanki, właściwości stwardniałego kompozytu oraz część analityczno-weryfikacyjną.

Składnik	M6	
CEM I 52,5R	580	
Pył krzemionkowy	83	
Popiół lotny	166	
Piasek 0-2	1300	
Piasek 2-4	-	
Sika VC 125-P	2,0	
Woda	200	

Tabela 22 Skład mieszanki do badań zasadniczych w kg na m³.

11.1. ZAKRES BADAŃ

Podobnie jak miało to miejsce przy badaniach wstępnych mieszanka M6 została przebadana pod kątem właściwości reologicznych i mechanicznych. Dla wszystkich wytypowanych metod pielęgnacji zewnętrzne i wewnętrznej oraz modyfikacji składu rejestrowano skurcz drukowanych próbek liniowych w okresie pierwszych 7 dni, zbadano właściwości świeżej mieszanki (stolik rozpływu, wytrzymałość na ścinanie, gęstość świeżej mieszanki, wytrzymałość wstępną) oraz wytrzymałość na ściskanie i zginanie (po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach) zgodnie z normami PN-EN 196-1 [289] oraz PN-EN 1015-11 [288]. Dodatkowo badania wytrzymałościowe rozszerzono o aspekt efektu skali – dla podstawowej mieszanki wykonano badania na próbkach o różnych wymiarach aby zweryfikować czy obecnie istniejące przeliczniki wytrzymałość tradycyjnych betonów konstrukcyjnych można stosować dla mieszanek wykorzystywanych w druku 3D.

W kolejnej fazie badań zasadniczych zmierzono liniowy skurcz całkowity próbki jednowarstwowej w ciągu 28 dni. Następnie przeanalizowano wpływ geometrii próbki drukowanej na skurcz całkowity – porównano wyniki próbek jednowarstwowych z wynikami rejestrowanymi w warstwie dolnej, środkowej i górnej próbki drukowanej 5-warstwowej. Kolejną fazą badań zasadniczych było przebadanie skurczu ograniczonego. Pomiar realizowano na próbce świeżego materiału wydrukowanego na wcześniej związanej warstwie kompozytu cementowego. Do przebadania skuteczności pielęgnacji zewnętrznej wytypowano:

- izolowanie próbki folią,
- zraszanie próbki wodą,
- izolowanie próbki geowłókniną,
- zastosowanie środka powierzchniowego MasterKure firmy BASF.

Skuteczność pielęgnacji wewnętrznej przebadano stosując:

- domieszkę przeciwskurczową BASF MasterLife SRA 815 w ilości 2% i 4% masy cementu,
- domieszkę przeciwskurczową Chryso Serenis w ilości 2% i 4% masy cementu,
- nasączone włókna celulozowe w ilości 1% i 2% masy cementu.

Po zakończeniu badań mieszanki bazowej rozpoczęto pomiary skurczu liniowego w warunkach określonej pielęgnacji, badania podzielono na trzy grupy: pielęgnację zewnętrzną, wewnętrzną oraz modyfikację składu mieszanki.

Ostatnią analizowaną możliwością ograniczenia skurczu kompozytu była modyfikacja składu kruszywa w mieszance przez zwiększenie maksymalnego uziarnienia do 4 mm.

11.2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW I MIESZANEK

W badaniach zasadniczych wykonywano mieszanki o stałym wskaźniku wodnocementowym oraz kompozycji kruszywa. Oprócz omówionych we wcześniejszych rozdziałach cementu CEM I 52,5R, popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego, piasku oraz superplastyfikatora VC 125-P stosowano następujące materiały:

- Domieszkę przeciwskurczową BASF MasterLife SRA 815
- Domieszkę przeciwskurczową Chryso Serenis
- Mikrowłókna celulozowe firmy Astra Technologia Betonu.

Charakterystykę cementu CEM I 52,5R, popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego oraz piasku przedstawiono w rozdziale 10.2. Dla domieszek chemicznych określono gęstość objętościową bazując na danych producentów. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 23 i posłużyły one do weryfikacji poprawności zaprojektowania składu mieszanek.

Materiał	Gęstość objętościowa $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$						
BASF MasterLife SRA 815	960						
Chryso Serenis	930						

Tabela 23 Gęstość objętościowa domieszek chemicznych.

W tabeli 22 przedstawiono skład podstawowej mieszanki w trakcie badań zasadniczych. W tabeli 24 zestawiono stosowane w badaniach zasadniczych oznaczenia mieszanek wraz z przypisanymi metodami pielęgnacji lub modyfikacją składu. Stosowane domieszki przeciwskurczowe stanowiły roztwory wodne i ich ilość była uwzględniana w obliczeniach wody zarobowej. Przy takim podejściu wszystkie badane mieszanki cechowały się praktycznie niezmiennym wskaźnikiem wodno-cementowym. Nasączone włókna celulozowe ze względu na niską objętość nie były uwzględniane w równaniu szczelności.

Oznaczenie	Metoda pielęgnacji
M6	mieszanka referencyjna bez pielęgnacji
M6-folia	mieszanka M6 zaizolowana folią
M6-geo	mieszanka M6 zaizolowana wilgotną geowłókniną
M6-MK	mieszanka M6 zabezpieczona środkiem błonotwórczym MasterKure
M6-woda	mieszanka M6 zraszana wodą
M6-ML2	mieszanka M6 z 2% dodatkiem środka MasterLife
M6-ML4	mieszanka M6 z 4% dodatkiem środka MasterLife
M6-CS2	mieszanka M6 z 2% dodatkiem środka Serenis
M6-CS4	mieszanka M6 z 4% dodatkiem środka Serenis
M6-C1	mieszanka M6 z 1% dodatkiem włókien celulozowych
M6-C2	mieszanka M6 z 2% dodatkiem włókien celulozowych
M6-G	mieszanka M6 z kruszywem do 4 mm

Tabela 24 Oznaczenia mieszanek.

Mieszanka opisana symbolem M6 stanowiła punkt wyjścia do dalszych badań. Jej skład bazował na mieszance M2 opisanej w badaniach wstępnych. Nastąpiła w niej drobna korekta

składu i redukcja ilości wody. Takie podejście pozwoliło zwiększyć tempo przesychania powierzchniowego, co bezpośrednio przekładało się na możliwość szybszego druku struktur wielowarstowywch. Po korekcie składu mieszanka ta posiadała wskaźnik $W/_c = 0,34$ oraz współczynnikiem $W/_S = 0,24$. Mieszanki opisane jako M6-MLX posiadały w swoim składzie dodatkowo domieszkę przeciwskurczową BASF MasterLife, a cyfra na końcu oznaczała jej procentowe dawkowanie w stosunku do masy cementu. Analogicznie mieszanki oznaczone symbolami M6-CSX zawierały domieszkę przeciwskurczową Chryso Serenis o zmiennej ilości. Mieszanki M6-CX zawierały dodatek nasączonych wodą włókien celulozowych, gdzie cyfra odnosiła się do ich procentowego udział w odniesieniu do masy cementu. Mieszanka M6-G posiadała w swoim składzie dodatkową frakcję kruszywa 2-4 mm, która stanowiła $1/_3$ objętości całego kruszywa. W przypadku badania metod pielęgnacji zewnętrznej zdecydowano się na wprowadzanie dodatkowego oznaczenia mieszanek, mimo że skład nie był modyfikowany. Takie podejście ułatwiło analizę otrzymanych wyników.

11.3. METODYKA BADAŃ

11.3.1. Wpływ pielęgnacji na właściwości świeżej mieszanki cementowej

W trakcie badań zasadniczych stosowano tą samą procedurę mieszania, którą opisano w rozdziale 9.1. Badania świeżej mieszanki cementowej polegały na określeniu wpływu wybranych metod pielęgnacji na gęstość objętościową, czas początku i końca wiązania, wytrzymałość na ścinanie materiału, rozpływ stożka oraz wytrzymałość na ściskanie świeżego kompozytu. Procedury poszczególnych badań przedstawiono dokładnie w rozdziale 9.1.

11.3.2. Procedura wydruku próbek liniowych

W przypadku badań zasadniczych do wydruku próbek liniowych wykorzystywanych w pomiarach skurczu zastosowano wytłaczarkę tłokową zamiast pompy ślimakowej. Zmiana ta pozwoliła uprościć obsługę urządzenia oraz ograniczyła straty materiału. Moduł wytłaczający przedstawiono na rysunku 51. Wydruk przeprowadzano przy stałej prędkości liniowej robota drukującego równej $v = 50 \ mm/s$ wykonywane serię wydruków ścieżek prostoliniowych przy zachowaniu ciągłości wydruku. Schemat badanych ścieżek przedstawiono na rysunku 110.



Rysunek 110. Schemat ścieżki wydruku do badań zasadniczych.

Badanie przeprowadzano przy stałej prędkości wydruku oraz stałego posuwu tłoka co pozwalało na uzyskanie niezmiennej wydajności druku. Samą procedurę wykonywania próbek z dokładnymi parametrami przedstawiono w osobnym artykule [291]. Sterowanie wytłaczarką, podobnie jak w przypadku pompy ślimakowej odbywało się przez ustawienie potencjometru. Równocześnie rejestrowane było napięcie prądu zasilającego silnik tłoka, dzięki czemu możliwe był uzyskanie stałej wydajności w trakcie każdego wydruku. Wydruki realizowane były przy wykorzystaniu dyszy okrągłej o średnicy $\emptyset = 25 mm$.

Schemat wydruku próbek liniowych do badania skurczu przedstawiono na rysunku 110. Wydruk rozpoczynał się odcinkiem prostym o długości 500 mm, na którym następowała stabilizacja wypływu mieszanki. Następnie bez przerywania ciągłości wydruku wykonywano 3 odcinki prostoliniowe o długości 1400 mm, z których pobierano część środkową o długości 1350 mm do dalszych badań. Ścieżki łączono odcinkami krzywoliniowymi co minimalizowało odkształcenia na skutek zmiany kierunku poruszania się dyszy wcześniej wydrukowanych odcinków. Wydruk kończył się w punkcie oznaczonym jako "STOP" gdzie następowało równoczesne zatrzymanie robota oraz tłoka.

11.3.3. Wpływ pielęgnacji na właściwości stwardniałego kompozytu cementowego

Dla stwardniałego kompozytu cementowego określono wpływ pielęgnacji na gęstość objętościową, wytrzymałość na zginanie i ściskanie oraz skurcz całkowity. Procedury opisano dokładnie w rozdziale 9.1.

W przypadku badań właściwości mechanicznych w trakcie badań zasadniczych zdecydowano się nie zmianę częstotliwości pomiarów. Wytrzymałość określano po 1, 7, 14, 21

i 28 dniach dojrzewania. Tak zwane próbki normowe zostały wykonane w tradycyjny sposób oraz zagęszczone mechanicznie. Wykonano dwa zestawy próbek, po 6 próbek na zginanie dla każdego okresu badawczego. Pierwszy zestaw po 24h dojrzewania w formach umieszczono w wodzie o $T = 20 \pm 2^{\circ}$ C, w której przebywały do czasu badania. Drugi zestaw po rozformowaniu dojrzewał w warunkach w jakich realizowany był pomiar skurczu.

Dodatkowo wykorzystując dyszę o przekroju prostokątnym 40 x 10 mm i kącie nachylenia do podłoża równym 45° wydrukowano prostoliniowe odcinki składające się z 4 warstw. Wydruki przeprowadzano jedynie dla warunków referencyjnych, aby ocenić wpływ samego druku na wytrzymałość elementu. Wpływ poszczególnych zabiegów pielęgnacyjnych badano jedynie na próbkach normowych. Od razu po wydruku element został podzielony na 160 mm próbki badawcze, obficie spryskane wodą i szczelnie okryte folią, co miało odpowiadać warunkom w jakich dojrzewa mieszanka w tradycyjnych formach. Po 24h próbki umieszczono w wannach do kondycjonowania i pozostawiono tam do dnia badania. Badania wykonywano po 1, 3, 7 i 28 dniach. Próbki docinano do wymiaru 40 x 40 x 160 mm w dniu badania ścinając oba podłużne boki próbki oraz jej górę. Obciążenie zginające i ściskające przyłożone było pionowo, prostopadle do kierunku druku.

Dodatkowo w przypadku mieszanki podstawowej przebadano wpływ rozmiaru próbki na uzyskiwane wytrzymałości mechaniczne. Badanie to miało wykazać czy dla elementów drukowanych, składających się z cienkich warstw materiału, można wykonywać standardowe próbki jak w przypadku betonów zwykłych. Przeprowadzono pomiary wytrzymałości na ściskanie i zginanie po 1, 7 i 28 dniach. Wytrzymałość na ściskanie badano na próbkach sześciennych o boku 100 m, 50 mm, 40 mm, 20 mm i 10 mm. Wytrzymałość na zginanie badano na próbkach prostopadłościennych o wymiarach 100 x 100 x 400 mm, 50 x 50 x 250 mm, 40 x 40 x 160 mm, 20 x 20 x 160 mm oraz 10 x 10 x 120 mm. Wykonano również oznaczenie klasy betonu zgodnie z normą PN-EN 206+A2:2021-08 [216] pomimo wyrażanych wcześniej wątpliwości czy materiały wykorzystywany w druku 3D należy traktować jako beton czy zaprawę.

Określenie skurczu metodą Graf-Kaufamna zgodnie z normą PN-B-06714-24 [214] przeprowadzono tylko dla mieszanki M6 dojrzewającej w warunkach zwiększonego wysychania. Badanie wykonano tylko porównawczo, aby odnieść się do wcześniejszych wyników uzyskanych w trakcie badań wstępnych.

11.3.4. Wpływ pielęgnacji na skurcz całkowity próbek drukowanych w technologii 3D

Wykorzystując opisane w rozdziale 8.2 stanowisko do pomiaru odkształceń elementów drukowanych z materiałów cementowych realizowano pomiary skurczu. Dla każdej metody pielęgnacji wykonano po 3 próbki o wymiarach 35 x 15 x 1350 mm. Dodatkowo dla mieszanki M-6 dojrzewającej w warunkach bez pielęgnacji wykonano próbki 5 warstwowe o wymiarach 35 x 75 x 1350 mm oraz próbki dwuwarstwowe do pomiaru skurczu ograniczonego. Próbki drukowane wielowarstwowe umożliwiły analizę zmian odkształceń skurczowych poszczególnych warstw konstrukcji. Próbki dwuwarstwowe drukowane były etapami, po wykonaniu pierwszej warstwy czekano do jej pełnego utwardzenia, następnie na stwardniałej warstwie kompozytu nadrukowywano świeżą warstwę materiału. Wcześniej stwardniała próbka wprowadzała ograniczenia w swobodzie odkształcenia świeżej warstwy materiału. Wszystkie próbki drukowane do badań wpływu pielęgnacji na skurcz całkowity wykonywane były przy wykorzystaniu drukarki 3D z zastosowaniem okrągłej dyszy pionowej o średnicy $\phi = 25 \text{ mm}$. Pomiar odbywał się z wykorzystaniem czujników laserowych co 60 sekund przez 7 dni dla wszystkich wariantów, w przypadku mieszanki M6 w wariancie bez pielęgnacji na próbkach jednowarstwowych pomiary kontynuowano do 28 dnia.

Dla próbek drukowanych przeprowadzone badania można podzielić na 3 kategorie działań zmierzających do redukcji odkształceń wynikających ze skurczu materiału. Grupę pierwszą stanowią metody pielęgnacji zewnętrznej.

Pielęgnacja zewnętrzna, zarówno kompozytów drukowanych betonów oraz tradycyjnych, polega na ograniczeniu parowania wolnej wody z materiału. Przez zaizolowanie próbki folią należy rozumieć szczelne i ciasne owinięcie jej. Folia stanowi barierę dla migracji wilgoci z materiału do otoczenia. Metoda tak jest prosta i tania w zastosowaniu, ale jej skuteczność zależy od tego jak blisko folia znajdzie się izolowanego materiału i na ile szczelnie połączymy jej arkusze. W przypadku prowadzonych badań próbki drukowano bezpośrednio na foli, następnie jej nadmiar wywijano od boków próbek i szczelnie zaklejano taśmą. Nieizolowane pozostawało lico próbki na jej początku i końcu, gdzie znajdowały się punkty pomiarowe. W przypadku izolowania próbek wilgotną geowłókniną próbki nie były nią szczelnie zawijane, a jedynie przykrywane. Ponieważ woda zgromadzona w geowłókninie odparowywała w sposób naturalny, geowłóknina była regularnie nawilżana. Zraszanie wodą nie stanowi typowego ograniczenia migracji wilgoci między materiałem a otoczeniem. Woda, która dostarczana jest na powierzchnię materiału ma możliwość wnikania w świeży element i utrzymuje stały, wysoki poziom wewnętrznej wilgotności względnej, jej nadmiar odparowuje nie wpływając negatywnie na pielęgnowany materiał. W badania zraszanie wodą stosowano jedynie w ciągu pierwszych 6h od wykonania próbek drukowanych do badania skurczu. Przez pierwsze 2h zraszano materiał w interwałach 15 minutowych, następnie przez 2h co 30 minut, a w ostatniej fazie co 60 minut. Środek błonotwórczy MasterKure miał za zadanie również ograniczenie parowania wody przez utworzenie cienkiego filmu na powierzchni badanej próbki. Środek ten natryskiwany był jednokrotnie bezpośrednio po wydrukowaniu próbek, następnie procedura ta nie była więcej powtarzana. Takie postępowanie zalecane było przez Producenta.

Drugą grupę stanowiły metody pielęgnacji wewnętrznej. W prowadzonych badaniach zastosowano dwa rodzaje domieszek przeciwskurczowych. Obie domieszki zgodnie z deklaracjami Producentów są kompatybilne ze wszystkimi rodzajami superplastyfikatorów nowej generacji oraz mają być neutralne wobec właściwości reologicznych betonów. Oba produkty wykorzystują podobny mechanizm działania, czyli obniżają napięcie powierzchniowe wody, przekłada się na redukcję ciśnienia kapilarnego porach materiału. To z kolei zmniejsza skurcz świeżego i młodego materiału. W obu przypadkach jako optymalne dozowanie podano 2% masy cementu. W badaniach zdecydowano się na zastosowanie 2% oraz maksymalnej dopuszczalnej ilości, czyli 4% względem masy cementu. Zastosowanie nasączonych wodą włókien celulozowych stanowiło ostatni rodzaj analizowanej pielęgnacji wewnętrznej. Z uwagi na ograniczenia technologiczne rozmiaru kruszywa nie było możliwe stosowanie nasączonego kruszywa sztucznego np. Pollytagu, jak ma to miejsce w betonach tradycyjnych. Drobne włókna celulozowe stanowiły rozwiązanie ograniczenia do 2mm rozmiaru cząstek drukowanych. Materiał przed zmieszaniem z pozostałymi składnikami kompozytu był nasączany wodą, którą na późniejszym etapie dojrzewania oddawał do otaczającej go matrycy cementowej utrzymując stały poziom wilgotności względnej. Zastosowano dozowanie w ilości 1% i 2% masy cementu co pokrywało się kolejno z dozowaniem optymalnym i maksymalnym zalecanym przez Producenta.

Ostatnim zabiegiem technologicznym przebadanym w trakcie badań zasadniczych było zwiększenie maksymalnego uziarnienia kruszywa. Rozszerzono stos okruchowy o frakcję 2-4 mm, która stanowiła 1/3 masy kruszywa. Po przeprowadzeniu badań poszczególnych metod pielęgnacji, przeprowadzono pomiary łącznego wpływu pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej na skurcz całkowity kompozytu drukowanego.

12. WYNIKI BADAŃ WPŁYWU PIELĘGNACJI NA WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTU

12.1. WPŁYW PIELĘGNACJI NA WŁAŚCIWOŚCI ŚWIEŻEJ MIESZANKI CEMENTOWEJ

12.1.1. Gęstość objętościowa świeżej mieszanki

Gęstość objętościowa wszystkich mieszanek została określona zgodnie z normą PN-EN 1015-6:2000/A1:2007 [284]. Przedstawione w tabeli 25 wyniki to średnia uzyskana z dwóch pomiarów przeprowadzonych przy użyciu cylindra miarowego o objętości 11. Uzyskane wyniki zostały zaokrąglone do wielokrotności 10 $\frac{kg}{m^3}$. W tabeli zestawiono również gęstość teoretyczną wynikającą ze składu danej mieszanki.

		01		U				
	M6	M6-ML2	M6-MLA	M6-CS2	M6-CS4	M6-C1	M6-C2	M6-G
Gęstość objętościowa	2260	2260	2250	2250	2240	2200	2170	2270

Tabela 25 Tabela gęstości mieszanek w kg na m³- badania zasadnicze.

Pierwszym badaniem przeprowadzanym dla każdej mieszanki odpowiadającej innej formie pielęgnacji wewnętrznej lub modyfikacji jej składu było określenie gęstości objętościowej. Ponieważ różnice w składzie poszczególnych mieszanek były bardzo niewielkie, w przypadku pielęgnacji wewnętrznej udział domieszek chemicznych nie przekraczał 4% masy cementu, uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 25. Wartości większości przebadanych mieszanek oscylowały wokół gęstości równej 2250 kg/m^3 . W przypadku zastosowania domieszek chemicznych można zauważyć delikatne obniżenie gęstości. Różnice są niewielkie, wynikają z różnic gęstości wody i domieszki chemicznej zgodnie z danymi zawartymi w tabeli . W przypadku mieszanki M6-G uzyskano wynik gęstości wyższej niż mieszanki referencyjnej M6, ale różnica na poziomie $10 \frac{kg}{m^3}$ może być traktowana jako niedokładność pomiarowa metody. Dwie mieszanki, których gęstość objętościowa była zauważalnie niższa to te z dodatkiem włókien celulozowych. Celuloza jest materiałem dużo lżejszym niż pozostałe składniki betonu i wprowadzona do mieszanki doprowadziło do obniżenia jej wartości. Mimo wspomnianych różnic wszystkie stosowane mieszanki w fazie badań zasadniczych można traktować jako zwykłe pod względem gęstości objętościowej zarówno zgodnie z normą dla betonów konstrukcyjnych jak i zapraw murarskich [216,294].

12.1.2. Początek i koniec czasu wiązania

Określanie czasu początku i końca czasu wiązania wykonano w oparciu o zmodyfikowaną metodę pomiarową bazującą na metodzie normowej PN-EN 196-3:2016-12 [286]. Szczegółowe założenia tej metody podano w rozdziale 9.3,

pomiary realizowane były co 10 minut. Pierwszy pomiar następował w przeciągu 30 minut od kontaktu cementu z wodą. Wyniki przedstawiono w tabeli 26.

	M6	M6-ML2	M6-ML4	M6-CS2	M6-CS4	M6-C1	M6-C2	M6-G
Początek wiązania	155	190	220	185	215	170	180	160
Koniec wiązania	305	400	460	395	445	420	440	290

Tabela 26 Tabela wyników czasu początku i końca wiązania w minutach – badania zasadnicze.

Wyraźne różnice zauważyć można porównując wyniki czasu poczatku i końca wiązania badanych mieszanek. W tym miejscu warto podkreślić, że wpływ metody pielęgnacji na tempo wiązania kompozytów cementowych został przeanalizowany jedynie dla pielęgnacji wewnętrznej oraz modyfikacji składu. Ze względów technologicznych oraz uwzględniając fakt, że w trakcie badania próbka i tak znajdowała się w formie, w ocenie Autora nie było możliwości przeprowadzenia rzetelnych badań określających wpływ pielęgnacji zewnętrznej na zmianę czasu początku i końca wiązania materiałów. Porównując uzyskane wyniki mieszanek z dodatkiem domieszek przeciwskurczowych zauważyć można wyraźny ich wpływ na tempo hydratacji cementu, a co za tym idzie na czas początku i końca wiązania. Jest to o tyle zaskakujące, że zarówno firma BASF jak i Chryso deklaruje neutralny wpływ swoich produktów na właściwości świeżych mieszanek betonowych. Przeprowadzone badania wykazały, że wpływ ten jest wyraźny i zauważalny, a przede wszystkim bardzo istotny w kontekście mieszanek przeznaczonych do druku przestrzennego. Do ich wypływu na właściwości kluczowe w technologii przyrostowej odniesiono się w dalszej części rozprawy. Na etapie wstępnym można było już domniemywać, że tradycyjne domieszki przeciwskurczowe stosowane w betonach powszechnego zastosowania mają negatywny wpływ na parametry mieszanek do druku. Opóźnienie wiązania, nawet o 30 minut w przypadku mieszanki M6-CS2 czy maksymalnie 60 minut dla mieszanki M6-CS4, wydłuża okres przydatności mieszanki do druku, czyli tak zwany open time. Następuje to jednak kosztem spowolnienia przyrostu wstępnej wytrzymałości materiału, która jest kluczowa w aspekcie szybkiego drukowania struktur wielowarstwowych. Potwierdziły to badania wstępnej wytrzymałości na ściskanie opisane w kolejnych rozdziałach. Modyfikacja składu kruszywa nie wpłynęła znacząco na uzyskiwane wyniki i można określić ją jako neutralną w kontekście czasu wiązania. Zastosowanie nasączonych włókien celulozowych, podobnie jak zastosowanie domieszek przeciwskurczowych, wydłużyło proces wiązania cementu w mieszance, gdyż zminimalizowane zostało samowysychanie próbki.

12.1.3. Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki

Badanie wytrzymałości na ścinanie świeżej mieszanki do druku 3D wykonano przy użyciu ręcznej ścinarki do gruntu. Procedurę badawczą opisano w rozdziale dotyczącym badań wstępnych. Naprężenia ścinające odpowiadające wytrzymałości na ścinanie świeżych mieszanek w badaniach zasadniczych przedstawiono w tabeli Tabela 27.

Tabela 27 Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki w kPa – badania zasadnicze.

	M6	M6-ML2	M6-ML4	M6-CS2	M6-CS4	M6-C1	M6-C2	M6-G
Naprężenia ścinające	0,24	0,20	0,16	0,22	0,18	0,22	0,20	0,28

Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie świeżej wykazują jednoznaczny trend. Dodanie domieszki przeciwskurczowej obniża wytrzymałość. Redukcja parametru rośnie wraz ze wzrostem dozowania domieszek. Poziom redukcji jest zbliżony dla obu produktów. Dodanie nasączonych włókien celulozowych również wypłynęło negatywnie na właściwości mieszanki. Zwiększenie maksymalnego uziarnienia w sposób przewidywalny zwiększyła wytrzymałość na ścinanie, poprzez zwiększenie tarcia między kruszywem, a zaczynem cementowym.

12.1.4. Badanie rozpływu stożka

Badanie rozpływu stożka przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 9.5. Jako wartość optymalną średnicy rozpływu przyjęto $\emptyset = 150 \pm 10 \text{ mm}$. Uzyskane wyniki jako średnią pomiaru w dwóch kierunkach przedstawiono w tabeli . Badanie było wykonywanie 15 minut od momentu dodania wody do mieszanki. Na rysunku 111a przedstawiono mieszankę M6 mającą optymalny rozpływ, na rysunku 111b przedstawiono mieszankę M6-C2.

	M6	M6-ML2	M6-ML4	M6-CS2	M6-CS4	M6-C1	M6-C2	M6-G
Średnica	151	149	158	142	144	158	165	158

Tabela 28 Średnica rozpływu stożka w mm – badania zasadnicze.

Wyniki badań rozpływu stożka nie wykazały jednoznaczny trend. Dodanie domieszki przeciwskurczowej MasterLife w ilości 2% masy cementu było neutralne wobec badanych właściwości, zwiększenie dozowania obniżyło napięcie powierzchniowe wody zarobowej zwiększając rozpływ badanej mieszanki M6-ML4. Co ciekawe domieszka Serenis dawkowana w ilości 2% obniżyła wartość średnią rozpływu jednak mieściła się ona w przyjętym zakresie optymalnych właściwości. Zwiększenie dozowania z 2% do 4%, podobnie jak przy mieszance z dodatkiem MasterLife, spowodowało wzrost rozpływu. Dodanie nasączonych włókien

celulozowych również wypłynęło negatywnie na właściwości mieszanki. Dodatek włókien upłynnił mieszankę, zwłaszcza dozowanie na poziomie 2% sprawiło, że mieszanka M6-C2 uzyskała rozpływ poza zakresem optymalnym do druku 3D. Zwiększenie maksymalnego uziarnienia poprawiło płynność mieszanki. Wytłumaczenia należy szukać w mniejszej powierzchni właściwej frakcji 2-4 mm co przełożyło się na lepsze otulenie kruszywa zaczynem.



Rysunek 111. Mieszanka po badaniu średnicy rozpływu: a) mieszanka bazowa M6, b) mieszanka M6-C2 z dodatkiem włókien celulozowych.

12.1.5. Wstępna wytrzymałość na ściskanie

Wstępną wytrzymałość na ściskanie świeżych mieszanek do druku określono zgodnie z założeniami opisanymi w rozdziale 9.7 po 15 minutach od kontaktu wody z cementem. Wyniki mieszanek analizowanych w badaniach zasadniczych przedstawiono na rysunkach od 112 do 119. Jako poziom odniesienia do późniejszych analiz przyjęto naprężenia przy odkształceniu teoretycznym próbki równym 0,2 i 0,5.



Rysunek 112. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6.



Rysunek 113. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-ML2.



Rysunek 114. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-ML4.



Rysunek 115. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-CS2.



Rysunek 116. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-CS4.



Rysunek 117. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-C1.



Rysunek 118. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-C2.



Rysunek 119. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-G.

Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na właściwości świeżej mieszanki udało się wyraźnie wykazać w trakcie badania wstępnej wytrzymałości na ściskanie. Po raz kolejny w tym badaniu nie uwzględniono wpływu pielęgnacji zewnętrznej, gdyż wstępna wytrzymałość nie była badana w funkcji czasu. Warto zauważyć, że wszystkie zaproponowane i przebadane formy pielęgnacji wewnętrznej w elementach drukowanych zaowocowały obniżeniem parametrów mechanicznych mieszanki. Podobnie jak miało to miejsce przy analizie wyników badań wstępnych, również w badaniach zasadniczych porównawcze odkształcenie przyjęto na poziomie 0,2. Zaproponowana i wykonana mieszanka referencyjna M6 wykazała się najwyższą wytrzymałością równą 9,63 MPa przy odkształceniu 0,2. Na wykresie widać wyraźne wypłaszczenie równoznaczne z uplastycznieniem się mieszanki i jej częściowym płynięciem. Mieszanka bazowa wykazała się bardzo niewielkim odkształceniem początkowym, które można traktować jako błąd metody pomiarowej związany z rozformowaniem próbki i usunięciem folii zabezpieczającej powierzchnie boczną próbki.

12.2. WPŁYW PIELĘGNACJI NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE KOMPOZYTU CEMENTOWEGO

12.2.1. Gęstość objętościowa stwardniałego kompozytu

Wyniki pomiarów gęstości objętościowej stwardniałego kompozytu cementowego przedstawiono w tabeli 29. Określono gęstość objętościową próbek normalnych o wymiarach nominalnych 40 x 40 x 160 mm. Wykonane próbki przechowywane były w warunkach normowych, a po 28 dniach zostały umieszczone w suszarce w temperaturze $T = 70 \pm 5^{\circ}$ C.

	ι.	51		0 1.	0			
	M6	M6-ML2	M6-ML4	M6-CS2	M6-CS4	M6-C1	M6-C2	M6-G
Próbki	2220	2210	2180	2200	2180	2150	2090	2250
normowe	2220	2210	2100	2200	2100	2150	2070	2230

Tabela 29 Gęstość objętościowa stwardniałego kompozytu w kg na m³ – badania zasadnicze.

Dla mieszanki M6 dodatkowo wyznaczono gęstość objętościową próbki drukowanej i następnie dociętej do wymiaru 40 x 40 x 160 mm. Wyniki wszystkich badanych gęstości objętościowych przedstawiono na zbiorczym rysunku . Nie zaobserwowano żadnych szczególnych zależności, nie licząc oczywistych różnic między gęstością mieszanki i stwardniałego materiału wynikających z odparowania wolnej wody. Próbki drukowane, wobec której można było spodziewać się większej gęstości wynikającej z przejścia materiału przez pompę, uzyskano mniejszą gęstość objętościową niż próbki normowej. Wynik ten jest spójny z wcześniejszymi rezultatami otrzymanymi w trakcie badań wstępnych. Obniżona gęstość wynika z pustek powietrznych i nieciągłości materiału na stykach kolejnych warstw.



Rysunek 120. Porównanie gęstości objętościowych mieszanek – badania zasadnicze.

12.2.2. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie stwardniałego kompozytu M6

Przeprowadzone badania wytrzymałościowe kompozytu cementowego można podzielić na dwie główne grupy badawcze: ocenę parametrów mieszanki bazowej M6 oraz analizę wpływu metod pielęgnacji na rozwój wytrzymałości materiału. Pierwszym krokiem było badanie przeprowadzone z wykorzystaniem metodologii dla betonów zwykłych do oznaczania klasy wytrzymałości na ściskanie. Badania wytrzymałości na ściskanie do określenia klasy wytrzymałości kompozytu wykonano stosując podejście badawcze jak w przypadku betonu zwykłego. Pomiary realizowano z wykorzystaniem normowych próbek sześciennych 150 x 150

x 150 mm. Uzyskane wyniki dla 6 próbek normowych odniesiono do kryteriów zgodności określonych wzorami (5) oraz (6) na podstawie normy [216]:

$$f_{ci} \ge (f_{ck} - 4) \tag{5}$$

$$f_{cm} \ge (f_{ck} + 4) \tag{6}$$

gdzie:

 f_{ci} – wynik do danej próbki badawczej w MPa,

 f_{ck} – wytrzymałość charakterystyczna betonu na ściskanie w MPa,

 f_{cm} – średnia wytrzymałość betonu na ściskanie w MPa.

	<i>f</i> _{c1}	f _{c2}	f _{c3}	f _{c4}	f _{c5}	f _{c6}	f _{cm}
	[<i>MPa</i>]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
mieszanka M6	94,5	87,7	84,7	83,8	98,1	91,7	90,08

Pod względem wytrzymałościowym kompozyt z mieszanki M6 można porównać z betonami klasy C70/85 co kwalifikowałoby go w grupie betonów wysokiej wytrzymałości. Średnia wytrzymałość na ściskanie $f_{cm} = 90,08 MPa$ wyraźnie przewyższa wytrzymałości materiałów obecnie stosowanych w budownictwie do wykonywania elementów ściennych, co stwarza możliwość znacznej redukcji przekroju i potencjalnej oszczędności materiału.



Rysunek 121. Zniszczone próbki w badaniu efektu skali kompozytu cementowego.

Kolejnym etapem badań wytrzymałościowych było określenie wpływu rozmiaru próbki badawczej na uzyskiwane wyniki. Przeliczniki takie są wyznaczone i przyjęte w odniesieniu do tradycyjnych betonów. Badanie efektu skali miało na celu weryfikację czy stosowane obecnie współczynniki są również adekwatne w kontekście kompozytów cementowych do druku 3D. Badania wytrzymałości na zginanie $f_{ct,fl}$ oraz na ściskanie f_{cm} prowadzono po 1, 3, 7 i 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych. Badania wpływu efektu skali na wytrzymałość mechaniczną kompozytu do druku przeprowadzono na łącznie 480 próbkach. Na rysunku 121 przedstawiono zniszczone próbki po badaniu wytrzymałości na zginanie. W badaniach wykorzystano tradycyjne próbki prostopadłościenne 100 x 100 x 400 mm, 50 x 50 x 250 mm, 40 x 40 x 160 mm, 20 x 20 x 160 mm oraz 10 x 10 x 120 mm. Do oznaczenia wytrzymałości na ściskanie wykorzystywano próbki sześcienne o bokach 100 mm, 50 mm, 40 mm, 20 mm oraz 10 mm. Na rysunku 122 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie, na rysunku 123 przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginanie badanego kompozytu M6. Rozmiar próbki rozumiany jest jako bok przekroju przenoszącego obciążenia. Na rysunkach dodatkowo umieszczono wartości odchylenia standardowego zmierzonych wartości.



Rysunek 122. Wypływ rozmiaru próbki na wytrzymałość na ściskanie kompozytu M6.

W przypadku wytrzymałości na ściskanie można zauważyć, że wpływ rozmiaru próbki badawczej na uzyskiwane wartości jest niewielki. Największe różnice obserwowane są po 24h dojrzewania i należy je tłumaczyć innym rozkładem ciepła związanego z hydratacją cementu w próbkach. Spośród próbek 100 mm, 50 mm i 40 mm, które dojrzewały w formach metalowych widzimy wyraźną zależność między rozmiarem próbki i wytrzymałością na ściskanie. Im większy rozmiar próbki, a więc większa bezwzględna ilość wydzielonego ciepła w trakcie hydratacji, tym lepsze parametry mechaniczne. W przypadku próbek 20 mm i 10 mm, które dojrzewały w formach plastikowych, a więc dobrze izolujących przed wymianą ciepła z otoczeniem, nie zaobserwowano znaczących różnic. W późniejszych okresach różnice były coraz mniejsze. Wyniki uzyskiwane dla próbek 100 mm, czyli typowych dla mieszanek betonowych, oraz 40 mm, czyli normowych dla zapraw wykazywały bardzo zbliżone wartości. Pozwala to stwierdzić, że nie ma większych różnic w uzyskiwanych wynikach mieszanek do druku 3D, w zależności o przyjętych rozmiarów próbek.



Rysunek 123. Wypływ rozmiaru próbki na wytrzymałość na zginanie kompozytu M6.

W przypadku wytrzymałości na zginanie kompozytu M6 wpływ rozmiaru próbki na uzyskane rezultaty nie licząc wyników po 24h był wręcz pomijalny. Potwierdza to wnioski i wyniki uzyskanej wytrzymałości na ściskanie w zależności od rozmiaru próbki.

Dodatkowo, w celu porównania wpływu technologii druku 3D na właściwości mechaniczne elementów, dla kompozytu M6 przebadano wytrzymałość na zginanie oraz ściskanie wykonując próbki drukowane. Próbki drukowano z 4 warstw wykorzystując dyszę prostokątną o wymiarze 40 x 10 mm, po stwardnieniu kompozytu docinano je piłą diamentową do rozmiaru 40 x 40 x 160 mm. Na rysunku 124a przedstawiono próbkę mieszanki M6 po wydruku. Na rysunku 124b przedstawiono wydruk ścieżki testowej z uwzględnieniem jakości powierzchni drukowanej warstwy.



Rysunek 124. Wydruk próbek do badań wytrzymałościowych: a) próbka warstwowa, b) test jakości ścieżki.

Na rysunku 125 przedstawiono porównanie rozwoju wytrzymałości na ściskanie próbek normowych i drukowanych po 1, 3, 7 i 28 dniach podstawowej mieszanki M6. Na rysunku 126 zaprezentowano analogiczne dane dotyczące wytrzymałości na zginanie. We wszystkich przepadkach na rysunkach przedstawiono wartości średnie uzyskane z 6 próbek w badania wytrzymałości na zginanie oraz 12 do określenia wytrzymałości na ściskanie. Dodatkowo naniesiono na nich wartość odchylenia standardowego uzyskanych wyników.



Rysunek 125. Porównanie wytrzymałości na ściskanie kompozytu M6 próbek normowych i drukowanych.

Porównanie właściwości mechanicznych próbek normowych z próbkami drukowanymi podobnie jak w przypadku badań wstępnych wykazało zauważalne różnice. Zgodnie z wynikami przedstawionymi na rysunkach 125 i 126 próbki wykonane w technologii druku 3D cechują się ogólnie niższą wytrzymałością. Dla próbek normowych o wymiarze 40 x 40 x 160 mm uzyskano wytrzymałość na ściskanie po 1, 3, 7 i 28 dniach równą kolejno 43,41 MPa, 67,47 MPa, 80,54 MPa oraz 100,72 MPa. W analogicznych okresach próbki drukowane jako elementy warstwowe z wykorzystaniem dyszy prostokątnej 40 x 10 mm i docięte piłą tarczowo do wymiarów normowych uzyskały wytrzymałości 38,20 MPa, 56,68 MPa, 70,20 MPa oraz 93,67 MPa. Dla każdego analizowanego okresu próbki wykonane w technologii przyrostowej okazały się słabsze o 7-16%. Dodatkowo wyniki próbek drukowanych cechowały się większymi rozrzutami co widoczne jest w proporcjonalnie większych wartościach odchylenia standardowego zaznaczonego na rysunkach 125 i 126.



Rysunek 126. Porównanie wytrzymałości na zginanie kompozytu M6 próbek normowych i drukowanych.

W przypadku wytrzymałości na zginanie zachowane były zbliżone trendy. Kompozyt badany na próbkach wykonanych w sposób tradycyjny po 1, 3, 7 i 28 dniach wykazywał wytrzymałość na zginanie kolejno 7,25 MPa, 11,12 MPa, 12,42 MPa oraz 14,13 MPa. Dla próbek drukowanych zginanych w kierunku pionowym, prostopadle do układu warstw uzyskano kolejno 6,01 MPa, 9,79 MPa, 10,79 MPa oraz 11,44 MPa. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, również wytrzymałość na zginanie próbek drukowanych była niższa o 12-19%. Ponownie wyniki badań wytrzymałościowych próbek wielowarstwowych cechowały się większymi rozrzutami. Uzyskane różnice między próbkami tradycyjnymi a drukowanymi wynikają z kilku czynników. Przede wszystkim próbki drukowane nie były wibrowane i zagęszczane co sprawiło, że uwięzione w mieszance powietrze wytworzyło puste przestrzenie oraz pory. To w sposób oczywisty obniżyło parametry mechaniczne. Dodatkowo próbki wielowarstwowe choć drukowane były bez zbędnych przerw posiadały nieciągłą strukturę, kolejne warstwy układane były na sobie bez żadnych zabiegów zwiększających przyczepność pomiędzy kolejnymi partiami materiału. To przyleganie, często określane mianem sczepności międzywarstwowej, przełożyło się w większym stopniu na obniżenie wytrzymałości na zginanie. W miejscu styku kolejnych warstw możliwy był poślizg obniżający właściwości mechaniczne. Pomimo zastosowania maksymalnej możliwej pielęgnacji próbek drukowanych dojrzewały one w warunkach innych niż przyjęte dla próbek tradycyjnych. Materiał w formach stalowych od razu po zagęszczeniu i usunięciu nadmiaru przykrywany jest szczelnie co uniemożliwia odparowanie wody w mieszance. Próbki drukowane ze względów technologicznych nie mogą być tak szczelnie zaizolowane od razu po wykonaniu. Świeża i wciąż plastyczna mieszanka mogłaby ulec odkształceniu, więc należy obchodzić się z nią dość ostrożnie. W celu zapewnienia możliwie najlepszych warunków dojrzewania w trakcie pierwszych 24h próbki były obficie zraszane wodą oraz przykrywane folią. Folia nie dotykała bezpośrednio próbek, aby nie uszkodzić ich powierzchni. W późniejszym okresie wszystkie próbki dojrzewały już w stałych warunkach, ale różnice w rozwoju mikrostruktury wewnętrznej pozostały. Należy również wspomnieć o niemierzalnym czynniku, który również mógł mieć wpływ na uzyskiwane rezultaty, czyli sposób przygotowania próbek. Kompozyt M6 jest materiałem bardzo twardym o wysokiej wytrzymałości na ściskanie. Aby badana próbka miała stały przekrój konieczne było jej docięcie na pile z tarczą diamentową. Sama procedura cięcia może wprowadzić w materiale dodatkowe naprężenia oraz skutkować drobnymi uszkodzeniami struktury co w rezultacie prowadzi do osłabienia wytrzymałości. Obecnie brak jest jakichkolwiek wytycznych jak to zjawisko uwzględniać w analizie wyników. Należy jednak bezwzględnie pamiętać, że wytrzymałość elementów drukowanych z mieszanek cementowych będzie niższa o około 15-20% od wytrzymałości samego materiału.

Dla każdej z metod pielęgnacji oraz modyfikacji składu wymienionych w tabeli 24 wykonano badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych, czyli próbki przechowywano w wilgotności 95%. Badania te, aby wyeliminować wpływ procesu drukowania, wykonano na próbkach normowych. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunkach od 127 do 130.



Rysunek 127 Wpływ pielęgnacji zewnętrznej na wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych.

Jako punkt odniesienia należy traktować kompozyt M6, który osiągną wytrzymałość na ściskanie po 24h 39,74 MPa oraz 80,52 MPa po 28 dniach dojrzewania. Zastosowanie pielęgnacji zewnętrznej, niezależnie od wybranej metody, nie wpłynęło znacznie na wczesną wytrzymałość. Uzyskane wytrzymałości w pierwszym dniu badania wahały się w przedziale od 38,72 MPa do 43,13 MPa. Jest to dość oczywiste, ponieważ przez pierwszą dobę próbki przebywały w tradycyjnych formach więc wpływ pielęgnacji był niewielki. Ciekawie kształtowały się wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach. Zaizolowanie próbki folią, czy geotkaniną nie wpłynęło znacząco na uzyskane wyniki, które wyniosły kolejno 80,86 MPa i 83,54 MPa. Tak niewielkie różnice wynikają bardziej ze zmienności materiałowych kompozytów cementowych niż wyraźnego wpływu pielęgnacji zewnętrznej. Pozytywny efekt, choć też w ograniczonej skali zauważalny jest przy dodatkowym zraszaniu próbki wodą oraz stosowania środka MasterKure. Dla wymienionych metod pielęgnacji zewnętrznej uzyskano wyniki 101,56 MPa i 93,75 MPa.





W przypadku wytrzymałości na zginanie kompozyt M6 uzyskał wynik 6,06 MPa po 24h i 14,99 MPa po 28 dniach dojrzewania. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie zastosowanie pielęgnacji zewnętrznej nie wpływało znacznie na uzyskiwane wyniki. Wczesna wytrzymałość na zginanie kształtowała się w zakresie od 6,26 MPa do 8,81 MPa. Warto jednak zauważyć, że choć wpływ nie był duży to dla każdej metody zaobserwowano delikatny wzrost badanej wartości. Różnice są trochę większe po 28 dniach dojrzewania. Uzyskano wyniki od



14,50 MPa do 17,13 MPa. Podobnie jak przy wytrzymałości na ściskanie, najlepsze efekty uzyskano stosując pielęgnację zewnętrzną w formie zraszania powierzchni próbki wodą.

W przypadku zastosowania pielęgnacji wewnętrznej postaci domieszek W przeciwskurczowych można zauważyć wyraźne obniżenie wczesnej wytrzymałości na ściskanie z poziomu 39,74 MPa kompozytu M6 do wartości 17,86 MPa i 16,27 MPa kompozytów z dodatkiem środka MasterLife. Zwiększenie dozowania intensyfikowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie. W przypadku środka Serenis otrzymano zbieżne rezultaty na poziomie 27,70 MPa i 23,59 MPa. Co ciekawe również dodatek nasączonych włókien celulozowych obniżył wczesną wytrzymałość na ściskanie do poziomu 29,94 MPa oraz 22,66 MPa. Wytłumaczenia należy szukać w pustkach powietrznych, które powstały w świeżej matrycy cementowej na skutek oddania wolnej wody na potrzeby hydratacji cementu. Celuloza w trakcie oddawania wilgoci zmniejsza swoją objętość przez co powstają pustki powietrzne, które negatywnie wpływają na parametry wytrzymałościowe kompozytu. Jedynym zabiegiem technologicznym, który nie obniżył wczesnej wytrzymałości na ściskanie było zwiększenie uziarnienia kruszywa do 4 mm. Kompozyt M6-G uzyskał wytrzymałość na ściskanie na poziomie 45,81 MPa. Znaczące różnice obserwowane są w ciągu pierwszych 7 dni. Po 28 dniach dojrzewania kompozyty poddane pielęgnacji wewnętrznej lub modyfikacji składu uzyskały wytrzymałość na ściskanie od 71,04 MPa do 96,98 MPa, wobec 80,52 MPa kompozytu M6. Takie różnice, nie licząc kompozytu M6-G, należy traktować jako nieistotne.

Rysunek 129. Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych.



Rysunek 130. Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na wytrzymałości na zginanie kompozytów cementowych.

W przypadku wytrzymałości na zginanie kompozyt M6 uzyskał wynik 6,06 MPa po 24h i 14,99 MPa po 28 dniach dojrzewania. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie zastosowanie pielęgnacji wewnętrznej obniżyło uzyskiwane wyniki przy zastosowaniu środka MaserLife. Kompozyt M6-ML2 i M6-ML4 uzyskał kolejno 4,51 MPa oraz 4,55 MPa. Zastosowanie środka Serenis przy dawkowaniu na poziomie 2% zwiększyło wytrzymałość na zginanie do 7,07 MPa, dalsze zwiekszanie dozowania obniżyło wytrzymałość do 5,42 MPa. Podobną zależność uzyskano dla włókien celulozowych, mniejsze dozowanie pozwoliło na zwiększenie wytrzymałości do 7,51 MPa, jednak większa ilość włókien wpływała negatywnie obniżają ją do 5,77 MPa. Podobnie jak dla wytrzymałości na ściskanie, zwiększenie maksymalnego uziarnienia kruszywa do 4 mm poprawiło parametry mechaniczne do poziomu 9,43 MPa. Co istotne, zastosowanie domieszek przeciwskurczowych, choć wpływa negatywnie na wczesną wytrzymałość, po 28 dniach dojrzewania poprawia wytrzymałość na zginanie w przedziale od 16,00 MPa do 18,39 MPa przy 14,99 MPa kompozytu M6. Zastosowanie włókien celulozowych obniża późną wytrzymałość na zginanie do 14,04 MPa i 11,43 MPa. Kompozyt M6-G uzyskał wynik na poziomie 17,25 MPa. Na podstawie takich wyników można zauważyć, że metody pielęgnacji stosowane dla betonów tradycyjnych, w przypadku mieszanek do druku 3D mogą nie spełniać swojej roli. Zwłaszcza pielęgnacja wewnętrzna ma negatywny wpływ na wczesne parametry, które są kluczowe w technologii przyrostowej.

12.3. WPŁYW PIELĘGNACJI NA SKURCZ CAŁKOWITY KOMPOZYTU CEMENTOWEGO 12.3.1. Skurcz całkowity mieszanki bazowej M6

Badania skurczu całkowitego rozpoczęto od kompleksowej analizy skurczu mieszanki podstawowej określanej w pracy symbolem M6. Nawiązując do badań wstępnych przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem metody normowej Graf-Kaufamana [214] wykorzystując próbki tradycyjne. Na rysunku 131 przedstawiono pomiary realizowane w ciągu pierwszych 28 dni normowych próbek 40 x 40 x 160 mm. Dodatkowo wyznaczono krzywą opisującą przebieg odkształceń wykorzystując wbudowane funkcje analityczne w programie Origin.



Rysunek 131. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6 według metody Graf-Kaufmana.

Na rysunku 132 przedstawiono wyniki pomiarów realizowanych z wykorzystaniem metody laserowej pomiaru całkowitego skurczu swobodnego w czasie pierwszych 28 dni próbek drukowanych o długości 1350 mm. Rysunki od 133 do 135 przedstawiają pomiary całkowitego skurczu swobodnego drukowanych próbek 5 warstwowych w czasie pierwszych 7 dni. Ze względu na ograniczenia możliwości pomiarowych do 3 próbek w tym samym czasie pomiary skurczu elementów wielowarstwowych realizowano w 3 etapach. W każdym etapie badano skurcz warstwy dolnej, środkowej oraz górnej. Na rysunku 136 przedstawiono średni przebieg skurczu ograniczonego w czasie pierwszych 7 dni. Ograniczenie odkształcenia odbywało się przez tarcie warstwy świeżej mieszanki o warstwę wcześniej stwardniałego kompozytu



Rysunek 132. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6 według metody laserowej.

Istnieje zauważalna różnica między skurczem kolejnych warstw w elemencie oraz pomiędzy wartościami skurczu elementu jedno i wielowarstwowego. Ich zależność jest jednak logiczna i spójna z przewidywaniami. Dolna warstwa, najbardziej obciążona, wykazuje najmniejsze odkształcenia na poziomie $-4315 \ ^{\mu m}/_m$ po 7 dniach. Warstwa środkowa uzyskuje w tym samym czasie średnie odkształcenia wynoszące $-4441 \ ^{\mu m}/_m$. Warstwa górna posiadającą również największą powierzchnię wystawioną na wysychanie osiąga odkształcenia skurczowe równe $-4570 \ ^{\mu m}/_m$. W przypadku próbki jednowarstwowej odkształcenia w analogicznym okresie wynoszą $-4912 \ ^{\mu m}/_m$. Zatem obserwuje się zauważalne różnice pomiędzy uzyskanymi wynikami, które wahają się od 7% do 12%.



Rysunek 133. Przebieg skurczu całkowitego próbki wielowarstwowej kompozytu M6 – zestaw 1.



Rysunek 134. Przebieg skurczu całkowitego próbki wielowarstwowej kompozytu M6 – zestaw 2.



Rysunek 135. Przebieg skurczu całkowitego próbki wielowarstwowej kompozytu M6 – zestaw 3.



Rysunek 136. Przebieg średniego skurczu całkowitego próbki wielowarstwowej kompozytu M6.

Porównując dane pomiarowe przedstawione na rysunku 137 widać dużą zmienność pomiędzy rejestrowanymi odkształceniami pojedynczych próbek. Wynika to przede wszystkim ze zmiennej chropowatości podłoża, co przekładało się na inny stopień ograniczenia odkształceń. Mimo wszystko badanie ukazuje istotę problemu skurczu elementów drukowanych. W przypadku swobody odkształceń mieszanka M6 wykazywała odkształcenia skurczowe na poziomie $-4518 \ \mu m/m$ po 24h i $-4912 \ \mu m/m$ po 7 dniach. Ograniczenie spowodowane tarciem o podłoże ograniczyło średni skurcz w ciągu pierwszych 24h do zera, ale nastąpiło to kosztem zarysowania elementów, po 7 dniach średnie odkształcenia spowodowane skurczem wyniosły $-240 \ \mu m/m$. Przyrost między 1 a 7 dniem był zatem zbliżony zarówno w przypadku skurczu swobodnego jak i ograniczonego. Wynikało to przede wszystkim z pęknięcia i osłabienia przyczepności warstw materiału. Badanie to potwierdziło potrzebę zapewnienia właściwych warunków dojrzewania poprzez zastosowanie skutecznej pielęgnacji kompozytu.



Rysunek 137. Przebieg średniego skurczu ograniczonego kompozytu M6.

12.3.2. Wpływ pielęgnacji zewnętrznej na skurcz całkowity

Na rysunkach od 138 do 141 przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu pielęgnacji zewnętrznej na całkowity skurcz swobodny kompozytu. Wpływ pielęgnacji na skurcz całkowity badano na jednowarstwowych próbkach drukowanych. Zgodnie z tabelą 24 przyjęto następujące oznaczenia metod pielęgnacji zewnętrznej,: zaizolowanie próbki folią (M6-folia), zaizolowanie próbki geotkaniną (M6-geo), zastosowanie środka do pielęgnacji powierzchniowej BASF MasterKure (M6-MK) oraz zraszanie próbki wodą (M6-woda). W celu

lepszego zobrazowania skuteczności poszczególnych metod pielęgnacji wszystkie wykresy posiadają taki sam zakres wartości osi pionowej, czyli odkształcenia wywołanego skurczem.



Rysunek 138. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-folia – zaizolowanie próbki folią.

Zaizolowanie próbek drukowanych folią znacząco obniżyło wartości rejestrowanego skurczu całkowitego. Kompozyt M6 wykazał odkształcenia na poziomie -4452 $\mu m/m$ po 12h, $-4518 \ \mu m/m$ po 24h i $-4912 \ \mu m/m$ po 7 dniach. Ograniczenie parowania wody pozwoliło na redukcję skurczu w wymienionych okresach do wartości kolejno $-612 \ \mu m/m$, $-604 \ \mu m/m$ oraz $-1030 \ \mu m/m$. Delikatne wahania odczytu pomiędzy 12 a 24h należy tłumaczyć lokalną kondensacją wilgoci przy wolnych końcach próbek, gdzie folia nie była szczelnie połączona. Takie gromadzenie wilgoci mogło zaburzać odczyty. Jednak różnice są na tyle niewielkie, a przebieg rejestrowanego skurczu na tyle spójny, że można te wahania zaakceptować jako błąd pomiarowy metody. Warto też zwrócić uwagę na bardzo dobrą powtarzalność wyników poszczególnych próbek, która utrzymuje się w czasie. To również potwierdza dobrą jakość wykonania próbek oraz stałość ich wymiarów poprzecznych, które wpływają na rejestrowane wartości.



Rysunek 139. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-geo – zaizolowanie próbki geotkaniną.

Zastosowanie wilgotnej geotkaniny jako formy pielęgnacji zewnętrznej dało bardzo wyraźne efekty. Redukcja skurczu w ciągu pierwszych 12h, 24h i 7 dni była na podobnym poziomie co w przypadku stosowania folii. Średnie wartości skurczu całkowitego w analizowanych okresach wynosiły -400 $^{\mu m}/_m$, -408 $^{\mu m}/_m$ oraz -947 $^{\mu m}/_m$. Warto zauważyć, że ponownie zarejestrowano chwilową stabilizację odkształceń między 12 i 24 godziną pomiaru.



Rysunek 140. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-MK – zastosowanie środka BASF MasterKure.

Zastosowanie środka MasterKure okazało się mniej skuteczne niż izolowanie próbek. Widać wyraźny, gwałtowny przyrost odkształceń w ciągu pierwszych 6h. Jest to zjawisko typowe dla drukowanych kompozytów cementowych. W analogicznych okresach jak dla kompozytu M6 zarejestrowano średni skurcz na poziomie -2251 $^{\mu m}/_m$, -2357 $^{\mu m}/_m$ oraz -2633 $^{\mu m}/_m$. Środek błonotwórczy okazał się więc rozwiązaniem mniej efektywnym ale bardziej adekwatnym pod względem aplikacji w technologii druku 3D.



Rysunek 141. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-woda – zraszanie próbki wodą.

W przypadku zastosowania zraszania wodą jako metody pielęgnacji zewnętrznej widać wyraźnie inny charakter przebiegu skurczu niż w przypadku wcześniej omawianych metod. Początkowo w trakcie zraszania, czyli pierwszych 6h, nie obserwujemy żadnych odkształceń. Jest to zgodne z obecnym stanem wiedzy, skoro utrzymywana była wilgotność próbki z zewnątrz nie dochodziło do odparowywania wody ze świeżego kompozytu. W takim momencie nie występuje więc skurcz od wysychania. Dodatkowo jest to zbyt wczesny okres aby rejestrować odkształcenia autogeniczne o czym wspominają Gribniak i inni [186]. Dzięki zastosowaniu pielęgnacji w formie zraszania próbek wodą ograniczono skurcz całkowity do -26 $\mu m/m$, -148 $\mu m/m$, oraz -587 $\mu m/m$. Sam przebieg skurczu jest bardziej łagodny niż dla innych metod pielęgnacji zewnętrznej i przypomina przebieg rejestrowany dla czystego skurczu autogenicznego.

12.3.3. Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na skurcz całkowity

Na rysunkach od 142 do przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu pielęgnacji wewnętrznej na całkowity skurcz swobodny kompozytu. Podobnie jak w przypadku badań wpływu pielęgnacji zewnętrznej badania prowadzono na drukowanych próbkach jednowarstwowych o długości 1350 mm. Stosowano dwie różne domieszki przeciwskurczowe

w ilości 2% i 4% masy cementu oraz nasączone włókna celulozowe w ilości 1% i 2%. Oznaczenia mieszanek przedstawiono w tabeli 24.

Na potrzeby opisu wyników wpływ dodatku włókien celulozowych na skurcz całkowity zestawiono z wpływem modyfikacji kompozycji kruszywa. W celu lepszego zobrazowania skuteczności poszczególnych metod pielęgnacji wszystkie wykresy posiadają taki sam zakres wartości osi pionowej, czyli odkształcenia wywołanego skurczem.



Rysunek 142. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-ML2.



Rysunek 143. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-ML4.

Dla przypomnienia kompozyt M6 pozbawiony jakiejkolwiek pielęgnacji wykazał odkształcenia na poziomie -4452 $\mu m/m$ po 12h, -4518 $\mu m/m$ po 24h i -4912 $\mu m/m$ po 7 dniach. Zastosowanie domieszki przeciwskurczowej MasterLife w ilości 2% masy cementu nieznacznie zredukowało skurcz do poziomu -4265 $\mu m/m$, -4267 $\mu m/m$ oraz -4443 $\mu m/m$. Zwiększenie dozowania do poziomu 4% nie zwiększyło redukcji skurczu. Uzyskano wartości większe niż w przypadku kompozytu M6-ML2. Po 12h zarejestrowano średnio -4350 $\mu m/m$, po pierwszej dobie -4392 $\mu m/m$ oraz -4516 $\mu m/m$ po 7 dniach. Wartości były mniejsze niż w przypadku kompozytu M6 ale poziom ograniczenia odkształceń nie był zadowalający.



Rysunek 144. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-CS2.



Rysunek 145. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-CS4.

Zastosowanie domieszki przeciwskurczowej Serenis w ilości 2% masy cementu nieznacznie zredukowało skurcz do poziomu -4585 $^{\mu m}/_m$, -4572 $^{\mu m}/_m$ oraz -4795 $^{\mu m}/_m$. Wartości zwłaszcza w trakcie pierwszej doby były nawet większe niż dla referencyjnego kompozytu M6. Zwiększenie dozowania do poziomu 4% pomogło osiągnąć zamierzony efekt, czyli redukcję skurczu. Uzyskano mniejsze wartości skurczu niż w przypadku kompozytu M6. Po 12h zarejestrowano średnio -3768 $^{\mu m}/_m$, po pierwszej dobie -3763 $^{\mu m}/_m$ oraz -3974 $^{\mu m}/_m$ po 7 dniach. Wartości były mniejsze niż w przypadku kompozytu M6, ale aby osiągną zadowalający efekt należało zastosować maksymalne dopuszczalne dozowanie.

12.3.4. Wpływ modyfikacji składu kruszywa na skurcz całkowity

Na rysunkach od 146 do 148 przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu modyfikacji kompozycji kruszywa na całkowity skurcz swobodny kompozytu oraz zastosowania włókien celulozowych. Modyfikacja kruszywa polegała na zwiększeniu maksymalnego uziarnienia kruszywa z 2 mm do 4 mm. Badania realizowano na drukowanych próbkach jednowarstwowych.

Włókna celulozowe miały spełnić analogiczną rolę jak lekkie kruszywo sztuczne w betonach tradycyjnych. Dzięki wysokiej nasiąkliwości umożliwiły wprowadzenie dodatkowej wody do mieszanki bez znaczącego wpływu na jej konsystencję.

Zastosowanie włókien celulozowych w ilości 1% masy cementu wpłynęło negatywnie na odkształcalność kompozytu. Po 12h badania zarejestrowano średni skurcz na poziomie -5424 $\mu m/m$, po pierwsze dobie średni odczyt wyniósł -5410 $\mu m/m$ by ustabilizować się po 7 dniach na poziomie -5825 $\mu m/m$. Zwiększenie ilości włókien celulozowych do 2% masy cementu spowodowało dalszy wzrost odkształceń do poziomu -5721 $\mu m/m$, -5796 $\mu m/m$ oraz -6259 $\mu m/m$. Są więc to wartości zauważalnie większe niż w przypadku referencyjnego kompozytu M6. Takie efekt należy tłumaczyć pustkami powietrznymi powstającymi w miejscu wysychających włókien celulozowych, które oddając wodę do matrycy cementowej zmniejszają swoją objętość. Te pustki powietrzne obniżają sztywność matrycy, zwiększając jej podatność na odkształcenia co przekładało się na zwiększony pomiar skurczu całkowitego. Ta forma pielęgnacji nie sprawdziła się w kontekście technologii druku 3D materiałami cementowymi.



Rysunek 146. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-C1 z dodatkiem włókien celulozowych.



Rysunek 147. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-C2 z dodatkiem włókien celulozowych.



Rysunek 148. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-G z dodatkiem kruszywa do 4 mm.
Modyfikacja kompozycji kruszywa poprzez zwiększenie maksymalnego wymiaru do 4 mm znacząco wpłynęła na wartości mierzonych odkształceń. Po 12h rejestrowano średnie odkształcenia skurczowe na poziomie -3345 μ /m/m, które powoli rosły do poziomu -3403 μ /m/m po 24h badania, aż do poziomu -3738 μ /m/m. Redukcję skurczu należy tłumaczyć zwiększeniem poziomu wewnętrznego ograniczenia odkształcalności matrycy cementowej przez zwiększenie uziarnienia materiału.

12.3.5. Łączny wpływ pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej na skurcz całkowity

Na rysunku 149 przedstawiono wynik badania łącznego wpływu pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej na całkowity skurcz swobodny kompozytu drukwoanego. Postanowiono zweryfikować czy zastosowanie jednocześnie pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej pozwoli na dalszą redukcję odkształceń skurczowych. Wybrano domieszkę przeciwskurczową Chryso Serenis w ilości 4% masy cementu w połączeniu ze środkiem do pielęgnacji powierzchniowej BASF MasterKure, który wydawał się najbardziej obiecującą formą pielęgnacji zewnętrznej ze względu na prostotę aplikacji.



Rysunek 149. Przebieg skurczu całkowitego kompozytu M6-CS4 z dodatkiem środka BASF MasterKure.

Przy zastosowaniu dwóch metod pielęgnacji po 12h zarejestrowano skurcz całkowity o średniej wartości -3444 $\mu^m/_m$. Jest to wartość mniejsza niż w przypadku kompozytu M6 pozbawionego pielęgnacji oraz mniejsza niż wyniki zarejestrowane w trakcie badania kompozytu M6-CS4. Wartość wyznaczonych odkształceń skurczowych jest jednak większa niż w przypadku kompozytu M6-MK, który poddany był tylko pielęgnacji zewnętrznej. W kolejnych analizowanych okresach uzyskano średnie odkształcenia na poziomie -3650 $\mu^m/_m$ po 24 godzinach oraz -3817 $\mu^m/_m$ po 7 dniach zachowują opisany wcześniej trend.

13. MODELE EMPIRYCZNE PROGNOZOWANIA SKURCZU

W wielu normach i wytycznych projektowania konstrukcji betonowych pojawia się sugestia, aby uwzględniać skurcz i pełzanie młodego betonu na etapie obliczeniowym. Dopuszczalne są zarówno metody laboratoryjne [213,214] lub modele analityczne służące do prognozowania wartości skurczu w oparciu o parametry mechaniczne i skład mieszanki betonowej. Dostępnych jest wiele niezależnych modeli opracowywanych przez zespoły badawcze, ale za najpowszechniej stosowane i akceptowalne uważa się:

- Model B4 [295] opracowany i wielokrotnie aktualizowany przez profesora Zdeněka Bažanta, model ten jest zalecany do stosowania w obliczeniach przez Międzynarodową Unię Laboratoriów i Ekspertów Materiałów, Systemów i Konstrukcji Budowlanych powszechnie znaną jako RILEM (od francuskiej nazwy organizacji),
- Model ACI 209-92 [296] zalecany do stosowania przez American Concrete Institute powszechnie wykorzystywany w USA,
- Model FIB Model Code 2010 [297] stanowiący najnowszą wersję modelu 1990 zaproponowanego przez *Euro-International Committee for Concrete* CEB i *International Federation for Prestressing* FIP działających jako organizacja *fib,*
- Model Eurocode 2 [217] zaproponowany przez European Committee for Standardization jako część normy EN 1992-1-1 obowiązującej również w Polsce pod nazwą Eurokod 2 - Projektowanie konstrukcji z betonu - Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków.

W pracy przedstawiono procedurę obliczeniową w każdej z wymienionych metod i porównano uzyskane w ten sposób wyniki prognozowania skurczu z wartościami pomierzonymi dla mieszanki M6 w ciągu pierwszych 28 dni dojrzewania.

13.1. MODEL B4

Na samym początku warto zaznaczyć, że każdy model analityczny ma swoje warunki brzegowe, które muszę być spełnione, aby uzyskiwać poprawne wyniki. W przypadku modelu B4 ograniczenia to wytrzymałość na ściskanie określona na próbkach walcowych po 28 dniach (między 15 a 70 MPa) oraz zawartość cementu w mieszance (między 200 kg/m^3 , a 1500 kg/m^3). W przypadku mieszanki M6 drugi warunek jest spełniony, wytrzymałość na ściskanie nie była badana na próbkach walcowych, ale bazując na wynikach przedstawionych w rozdziale 12.2 i spełnieniu przez kompozyt wymagań dla betonu klasy C70/85 również kwestia wytrzymałość

nie powinna wykluczyć prawidłowości uzyskanych wyników. Dodatkowo Autorzy dopuszczają stosowanie modelu B4 dla betonów niespełniających warunków brzegowych z zaznaczaniem, że im bardziej będą one przekroczone tym mniej dokładną prognozę skurczu uzyskamy na podstawie przedstawionej procedury obliczeniowej.

W modelu analitycznym zalecanym przez organizację RILEM całkowity skurcz betonu należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (7):

$$\epsilon(t) = J(t, t') \cdot \sigma + \epsilon_{sh}(t, t_0) + \epsilon_{au}(t, t_0) + \alpha_T \Delta T(t)$$
⁽⁷⁾

gdzie:

 $\epsilon(t)$ – skurcz całkowity, J(t,t') – funkcja opisująca odkształcenia przy naprężeniach w elemencie, σ – naprężenia jednoosiowe panujące w elemencie, $\epsilon_{sh}(t,t_0)$ – skurcz od wysychanie w czasie t, $\epsilon_{au}(t,t_0)$ – skurcz autogeniczny w czasie t, α_T – współczynnik rozszerzalności termicznej betonu, $\Delta T(t)$ – zmiana temperatury w trakcie dojrzewania betonu.

Ponieważ w trakcie realizowania pomiarów próbki drukowane nie były poddawane żadnemu obciążeniu zewnętrznemu ($\sigma = 0$) oraz utrzymywano stałą temperaturę w komorze klimatycznej ($\Delta T(t) = 0$) wzór (7) przyjmuje postać:

$$\epsilon(t) = \epsilon_{sh}(t, t_0) + \epsilon_{au}(t, t_0) \tag{8}$$

czyli Autorzy modelu uznają, że na potrzeby obliczeń inżynierskich można stwierdzić, że skurcz całkowity betonu to suma skurczu od wysychania i skurczu autogenicznego.

Skurcz o wysychania w analizowanym modelu należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (9:

$$\epsilon_{sh}(t,t_0) = \epsilon_{sh,\infty}(t_0) \cdot k_h \cdot \tanh \sqrt{\frac{t-t_0}{\tau_{sh}}}$$
⁽⁹⁾

gdzie:

 $\epsilon_{sh,\infty}(t_0)$ – końcowy skurcz od wysychania,

k_h – współczynnik wilgotności otoczenia,

t – wiek betonu w dniach,

t₀ – wiek betonu w dniach w momencie rozpoczęcia wysychania,

 τ_{sh} - współczynnik zależny od składu mieszanki i geometrii próbki.

Ponieważ próbki drukowane były wystawione na wysychanie od samego początku

 $t_0 = 0$. Współczynnik wilgotności powietrza należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (10):

$$k_{h} = \begin{cases} 1 - h^{3} & h \le 0.98 \\ -0.2 & dla & h = 1 \\ 12.94(1 - h) - 0.2 & 0.98 \le h \le 1.0 \end{cases}$$
(10)

gdzie:

h – wilgotność względna otoczenia [-].

W trakcie realizowanych badań próbki drukowane dojrzewały w otoczeniu o wilgotności względnej $RH = 50 \pm 5\%$. Zakładając wartość średnią h = 0,5 współczynnik wilgotności przyjmował wartość $k_h = 0,88$.

Współczynnik τ_{sh} uwzględniał wpływ kompozycji składu mieszanki oraz geometrii próbki na skurcz od wysychania zgodnie ze wzorem (11):

$$\tau_{sh} = \tau_0 \cdot k_{\tau a} \cdot \left(k_s \cdot \frac{D}{1mm}\right)^2 \tag{11}$$

gdzie:

 au_0 – współczynnik podstawowej wartości skurczu od wysychania określona wzorem (12), $k_{\tau a}$ – współczynnik zależny od rodzaju kruszywa, k_s – współczynnik kształtu próbki, dla próbek prostopadłościennych k_s = 1,25,

D – efektywny rozmiar próbki.

$$\tau_0 = \tau_{cem} \cdot \left(\frac{a/c}{6}\right)^{p_{\tau a}} \cdot \left(\frac{W/c}{0.38}\right)^{p_{\tau w}} \cdot \left(\frac{6.5c}{\rho}\right)^{p_{\tau c}}$$
(12)

gdzie:

 τ_{cem} , $p_{\tau a}$, $p_{\tau w}$, $p_{\tau c}$ – współczynniki zależne od stosowanego rodzaju cementu, a – zawartość kruszywa w mieszance w $\frac{kg}{m^{3}}$, c – zawartość cementu w mieszance w $\frac{kg}{m^{3}}$,

v = zawartość cementu w mieszance w m $w = zawartość wody w mieszance w <math>kg/m^3$, $\rho = gęstość objętościowa betonu w kg/m^3$.



Rysunek 150. Próbka drukowana z mieszanki M6: a) widok próbki, b) pomiar efektywnego rozmiaru próbki.

Efektywny rozmiar próbki zależy od podwójnego stosunku objętości próbki do powierzchni wysychania. Na podstawie analizy rysunku 150a i 150b określono średni efektywny rozmiar próbki mieszanki M6 równy D = 17,88 mm.

Pozostałe wartości parametrów niezbędne do wyznaczenia współczynnika τ_{sh} zebrano w tabeli 30 przedstawionej poniżej. Podstawiając przyjęte dane do wzoru (11) uzyskano $\tau_{sh} = 11,5.$

	$k_{\tau a}$	τ _{cem} [dni]	р _{та} [—]	$p_{ au w}$	$p_{\tau c}$	a kg/	c kg/	w kg/	ρ $kg_{/2}$
M6	0,59	0,08	-0,33	-2,40	-2,70	$\frac{7 m^3}{1300}$	$\frac{7 m^3}{580}$	$\frac{7 m^3}{200}$	$\frac{7 m^3}{2220}$

Tabela 30 Parametry przyjęte do wyznaczenia współczynnika τ_{sh} .

Końcowy skurcz od wysychania $\epsilon_{sh,\infty}(t_0)$ należy wyznaczyć korzystając ze wzoru (13):

$$\epsilon_{sh,\infty}(t_0) = -\epsilon_0 k_{\epsilon a} \cdot \frac{E(7\beta_{Th} + 600\beta_{Ts})}{E(t_0 + \tau_{sh} \cdot \beta_{Ts})}$$
(13)

gdzie:

 ϵ_0 – podstawowa wartość skurczu, $k_{\epsilon a}$ – współczynnik zależny od rodzaju kruszywa, równy $k_{\epsilon a}$ = 0,71, β_{Th} , β_{Ts} – współczynniki korygujące ze względu na zmianę temperatury otoczenia, w przypadku prowadzonych badań $\beta_{Th} = \beta_{Ts} = 1$,

E(t) – moduł sprężystości betonu po t dniach obliczony jako $E(28) \cdot \left(\frac{t}{4+0.85t}\right)^{0.5}$.

Podstawową wartość skurczu można wyznaczyć korzystając ze wzoru (14):

$$\epsilon_0 = \epsilon_{cem} \cdot \left(\frac{a/c}{6}\right)^{p_{\epsilon a}} \cdot \left(\frac{W/c}{0.38}\right)^{p_{\epsilon w}} \cdot \left(\frac{6.5c}{\rho}\right)^{p_{\epsilon c}}$$
(14)

gdzie:

 ϵ_{cem} , $p_{\epsilon a}$, $p_{\epsilon w}$, $p_{\epsilon c}$ – współczynniki zależne od stosowanego rodzaju cementu.

Wartości parametrów niezbędne do wyznaczenia współczynnika ϵ_0 zebrano w tabeli 31 przedstawionej poniżej. Podstawiając przyjęte dane do wzoru (14) uzyskano $\epsilon_0 = 2,06 \cdot 10^{-3}$.

	ϵ_{cem}	$p_{\epsilon a}$	$p_{\epsilon w}$	$p_{\epsilon c}$	а	С	W	ρ
M6	$860 \cdot 10^{-6}$	-0,80	-0,27	0,11	1300	580	200	2220

Tabela 31 Parametry przyjęte do wyznaczenia współczynnika ϵ_0 .

Wykorzystując wyniki badań towarzyszących opublikowane przez doktoranta [298] przyjęto moduł sprężystości betonu E(28) = 39,93 *GPa*, następnie korzystając ze wzoru (13) wyznaczono końcowy skurcz od wysychania $\epsilon_{sh,\infty}(t_0) = -1768 \, \mu \epsilon$. Skurcz autogeniczny w analizowanym modelu należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (15):

$$\epsilon_{au}(t,t_0) = \epsilon_{au\infty} \cdot \left[1 + \left(\frac{\tau_{au}}{t+t_0}\right)^{\alpha}\right]^{r_t}$$
(15)

gdzie:

 $\epsilon_{au\infty} - końcowy skurcz autogeniczny,$ $\tau_{au} - współczynnik zależny od składu mieszanki,$ $\alpha - parametr pomocniczy \alpha = r_{\alpha} \cdot \left(\frac{w/c}{0.38}\right) dla M6 \alpha = 1,27,$ $r_{\alpha}, r_{t} - współczynniki zależne od rodzaju zastosowanego cementu, <math>r_{\alpha} = 1,4$ oraz $r_{t} - 4,5$.

Końcowy skurcz autogeniczny można wyznaczyć zgodnie ze wzorem (16):

$$\epsilon_{au\infty} = \epsilon_{au,cem} \cdot \left(\frac{a_c}{6}\right)^{r_{\epsilon a}} \cdot \left(\frac{w_c}{0,38}\right)^{r_{\epsilon w}}$$
(16)

gdzie:

 $\epsilon_{au,cem}$, $r_{\epsilon a}$, $r_{\epsilon w}$ – parametry zależne od rodzaju stosowanego cementu.

Współczynnik uwzględniający wpływ składu mieszanki na skurcz autogeniczny można wyznaczyć zgodnie ze wzorem (17):

$$\tau_{au} = \tau_{au,cem} \cdot \left(\frac{W/c}{0.38}\right)^{r_{\tau_W}} \tag{17}$$

gdzie:

 $\tau_{au,cem}$, $r_{\tau w}$ – parametry zależne od rodzaju stosowanego cementu.

Wartości parametrów niezbędne do wyznaczenia współczynnika τ_{au} zebrano w tabeli 32 przedstawionej poniżej. Podstawiając przyjęte dane do wzoru (16) oraz (17) uzyskano τ_{au} = 30,6 oraz $\epsilon_{au\infty}$ = 247 $\mu\epsilon$.

	$\epsilon_{au,cem}$	$r_{\epsilon a}$	$r_{\epsilon w}$	$ au_{au,cem}$	$r_{\tau w}$	а	С	W
M6	$-84 \cdot 10^{-6}$	-0,75	-3,5	41	3,0	1300	580	200

Tabela 32 Parametry przyjęte do wyznaczenia współczynnika τ_{au} oraz $\epsilon_{au\infty}$.

Dodatkowo w modelu B4 można uwzględnić wpływ dodatków mineralnych i domieszek chemicznych na składowe skurczu całkowitego. Kluczowe dla analizowanej mieszanki M6 współczynniki przedstawiono w tabeli 33, wartości współczynników korygujących odnoszą się do ilorazu z parametrem opisanym w pierwszym wierszu tabeli.

Domieszka lub dodatek	$ au_{cem}$	$\epsilon_{au,cem}$	$r_{\epsilon w}$	r_{α}
Popiół lotny (15% – $30\% m. c.$) i $SP \le 5\%$	0,5	0,90	0,82	1,25
Pył krzemionkowy (8% – 18% <i>m. c.</i>)	2,6	0,82	0,00	1,20

Tabela 33 Parametry modyfikujące w zależności od zastosowanych dodatków i domieszek.

Zgodnie z sugestią Autorów modelu B4 w przypadku stosowania wielu dodatków mineralnych należy wybrać parametry modyfikujące dla grupy mocniej oddziaływującej na skurcz elementu. W przypadku dodatków wymienionych w tabeli 33 jest to pierwsza grupa zawierająca popiół lotny i superplastyfikator. Po uwzględnieniu parametrów modyfikujących uzyskano następujące składowe modelu B4:

- $\epsilon_{sh,\infty}(t_0) = -2034 \,\mu\varepsilon$
- $k_h = 0.88$
- $\tau_{sh} = 4,93 \, dni$
- $\epsilon_{au\infty} = -209 \, \mu \varepsilon$
- $\tau_{au} = 0,7 \ dni$
- $\alpha = 1,59$
- $r_t = -4,5$



Rysunek 151. Przebieg skurczu mieszanki M6 według modelu B4.

Dla tak przyjętych parametrów modelu oraz bazując na wynikach wytrzymałości mechanicznej kompozytu opisanej w rozdziale 12.2 uzyskano prognozowane wartości skurczu całkowitego po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach co przedstawiono na rysunku 151. Linią przerywaną zaznaczono przybliżony przebieg ciągły skurczu według modelu B4.

13.2. MODEL ACI 209-92

Model ACI 209-92 (ACI92) posiada szerokie zastosowanie w krajach Ameryki Północnej oraz w krajach azjatyckich. Jego główną zaletą jest prostota obliczeń, minimalna ilość potrzebnych informacji oraz szeroki zakres stosowania. Ograniczenia sprowadzają się do zawartości cementu (między 279 kg/m^3 a 446 kg/m^3), wilgotności względnej otoczenia (powyżej 40%), rodzaju stosowanego cementu (typ N lub R) oraz minimalnego okresu pielęgnacji wynoszącego 24h. W przypadku mieszanki M6 nie są spełnione dwa z czterech głównych założeń, co na pewno wpływa na uzyskane wyniki. Mimo wszystko uwzględniono model w analizach, aby określić poziom niedokładności uzyskanych danych.

W modelu analitycznym zalecanym przez organizację *ACI* całkowite odkształcenie betonu wywołane skurczem należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (18):

$$\varepsilon_{sh}(t,t_c) = \frac{(t-t_c)^{\alpha}}{f+(t-t_c)^{\alpha}} \cdot \varepsilon_{shu}$$
(18)

gdzie:

 $\varepsilon_{sh}(t, t_c) - skurcz$ całkowity betonu, t - wiek betonu, $t_c - wiek$ betonu w momencie rozpoczęcia wysychania, $\alpha - współczynnik$ rozmiaru próbki, zalecana wartość $\alpha = 1,0$, f - współczynnik kształtu próbki, $\varepsilon_{shu} - końcowy$ skurcz betonu.

Współczynnik kształtu próbki f w przypadku stosowanie systemu metryczne SI należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (19):

$$f = 26 \cdot exp\left(1,42 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{V}{S}\right)\right)$$
⁽¹⁹⁾

gdzie:

V – objętość próbki,

S – powierzchnia wysychania próbki.

Wartość końcową skurczu ε_{shu} należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (20):

$$\varepsilon_{shu} = 780 \cdot \gamma_{sh} \cdot 10^{-6} \tag{20}$$

gdzie:

 γ_{sh} – łączny współczynnik korygujący wyznaczony zgodnie ze wzorem (21).

$$\gamma_{sh} = \gamma_{sh,tc} \cdot \gamma_{sh,RH} \cdot \gamma_{sh,vs} \cdot \gamma_{sh,s} \cdot \gamma_{sh,\psi} \cdot \gamma_{sh,c} \cdot \gamma_{sh,\alpha}$$
(21)

gdzie:

 $\gamma_{sh,tc}$ – współczynnik uwzględniający długość trwania pielęgnacji, $\gamma_{sh,RH}$ – współczynnik uwzględniający wilgotność względną otoczenia, $\gamma_{sh,vs}$ – współczynnik efektywnego rozmiaru próbki, $\gamma_{sh,s}$ – współczynnik uwzględniający konsystencję betonu, $\gamma_{sh,\psi}$ – współczynnik uwzględniający procentowy udział drobnego kruszywa w całym kruszywie,

 $\gamma_{sh,c} - współczynnik uwzględniający zawartość cementu w mieszance,$

 $\gamma_{sh,\alpha}$ – współczynnik uwzględniający napowietrzenie mieszanki.

Zgodnie z zaleceniami Autorów modelu ACI92, jeśli współczynnik $\gamma_{sh,i}$ dotyczy parametru nieznanego należy przyjmować go równym 1. W przypadku współczynnika $\gamma_{sh,tc}$ model obliczeniowy zakłada minimalny okres pielęgnacji równy 1 dzień i zaleca $\gamma_{sh,tc} = 1,2$. Taką wartość przyjęto w obliczeniach mając na uwadze niespójność z faktycznymi warunkami dojrzewania, jest to parametr, który potencjalnie należałoby modyfikować dostosowując model ACI92 do prognozowania skurczu elementów drukowanych. Współczynnik $\gamma_{sh,RH}$ należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (22). Współczynnik $\gamma_{sh,vs}$ należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (23). Ponieważ opad stożka nie był badany w pracy, współczynnik $\gamma_{sh,s}$ przyjęto równy 1. Współczynnik $\gamma_{sh,\psi}$ określono ze wzoru (24) zakładając 100% udział kruszywa drobnego w całym kruszywie w mieszance. Współczynnik $\gamma_{sh,c}$ wyznaczono ze wzoru (25) przyjmują faktyczną ilość cementu w mieszance, pomimo niespełnienia warunków brzegowym modelu, o których wspominano na początku. Współczynnik $\gamma_{sh,\alpha}$ uwzględniający napowietrzenie mieszanki przyjęto równy 1,0 gdyż nie badano w pracy tego parametru.

$$\gamma_{sh,RH} = \begin{cases} 1,40 - 1,02 \cdot RH \\ 3,00 - 3,00 \cdot RH \end{cases} dla \stackrel{0,40 \le RH < 0,80}{RH \ge 0,80}$$
(22)

$$\gamma_{sh,vs} = 1,2 \cdot exp\left(-0,00472 \cdot \left(\frac{V}{S}\right)\right)$$
(23)

$$\gamma_{sh,\psi} = \begin{cases} 0.30 + 0.014 \cdot \psi \\ 0.90 + 0.002 \cdot \psi \end{cases} dla \frac{\psi \le 50\%}{\psi > 50\%}$$
(24)

$$\gamma_{sh,c} = 0.75 + 0.00061 \cdot c \tag{25}$$

gdzie:

 $\begin{array}{l} RH & - \ wilgotność \ względna \ otoczenia \ w \ [\%], \\ V & - \ objętość \ próbki \ w \ [mm^3], \\ S & - \ powierzchnia \ wysychania \ próbki \ w \ [mm^2], \\ c & - \ zawartość \ cementu \ w \ mieszance \ w \ {kg/m^3}, \\ \end{array}$

Przyjęto następujące wartości do obliczeń:

- RH = 0,50 uzyskując $\gamma_{sh,RH} = 0,89$,
- $V = 590 \ mm^3$, $S = 66 \ mm^2$ uzyskując $\gamma_{sh,vs} = 1,15 \ {\rm oraz} \ f = 29,52$,
- $\psi = 100\%$ uzyskując $\gamma_{sh,\psi} = 1,10$,
- $c = 580 \frac{kg}{m^3}$ uzyskując $\gamma_{sh,c} = 1,10.$

Dla tak przyjętych parametrów modelu uzyskano prognozowane wartości skurczu całkowitego po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach co przedstawiono na rysunku 152. Linią przerywaną zaznaczono przybliżony przebieg ciągły skurczu według modelu ACI92.



Rysunek 152. Przebieg skurczu mieszanki M6 według modelu ACI92.

13.3. MODEL FIB MODEL CODE 2010

Model FIB Model Code 2010 (MC2010) posiada szerokie zastosowanie, a jego główne ograniczenia sprowadzają się do wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach (między 15 MPa a 130 MPa). Dodatkowo analizowany obiekt powinien dojrzewać w warunkach wilgotności względnej między 40% a 100% oraz w temperaturze w zakresie 5°C do 30°C. W przypadku mieszanki M6 wszystkie warunki są spełnione i nie powinny wpływać na prawidłowości uzyskanych wyników.

W modelu analitycznym zalecanym przez organizację *fib* całkowite odkształcenie betonu należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (26) lub (27):

$$\varepsilon_c(t) = \varepsilon_{ci}(t) + \varepsilon_{cc}(t) + \varepsilon_{cs}(t) + \varepsilon_{cT}(t)$$
⁽²⁶⁾

$$\varepsilon_c(t) = \varepsilon_{c\sigma}(t) + \varepsilon_{cn}(t) \tag{27}$$

gdzie:

$$\begin{split} & \varepsilon_c(t) - odkształcenia \ całkowite, \\ & \varepsilon_{ci}(t) - odkształcenia \ początkowe \ w \ momencie \ obciążenia, \\ & \varepsilon_{cc}(t) - pełzanie \ betonu, \\ & \varepsilon_{cs}(t) - odkształcenia \ skurczowe, \\ & \varepsilon_{cT}(t) - odkształcenia \ termiczne, \\ & \varepsilon_{c\sigma}(t) - łączne \ odkształcenia \ związane \ z \ obciążeniem \ zewnętrznym, \end{split}$$

 $\varepsilon_{cn}(t) - lqczne odkształcenia niezwiązane z obciążeniem zewnętrznym.$

Ponieważ w trakcie realizowania pomiarów próbki drukowane nie były poddawane żadnemu obciążeniu zewnętrznemu ($\sigma = 0$) oraz utrzymywano stałą temperaturę w komorze klimatycznej ($\Delta T(t) = 0$) wzór (26) przyjmuje postać:

$$\varepsilon_c(t) = \varepsilon_{cs}(t) = \varepsilon_{cas}(t) + \varepsilon_{cds}(t, t_s)$$
⁽²⁸⁾

gdzie:

 $\varepsilon_{cas}(t) - odkształcenia wywołane skurczem autogenicznym,$ $<math>\varepsilon_{cds}(t, t_s) - odkształcenia wywołane skurczem od wysychania,$ <math>t - wiek betonu,

t_s – wiek betonu w momencie rozpoczęcia wysychania.

Skurcz autogeniczny w MC2010 można wyznaczyć korzystając ze wzoru (29):

$$\varepsilon_{cas}(t) = \varepsilon_{cas0}(f_{cm}) \cdot \beta_{as}(t) \tag{29}$$

gdzie:

 f_{cm} – średnia wytrzymałość na ściskanie betonu po 28 dniach określona na próbkach walcowych 150/300 mm zgodnie ze wzorem $f_{cm} = f_{ck} + 8$, $\varepsilon_{cas0}(f_{cm})$ – współczynnik bazowy skurczu autogenicznego wyrażony wzorem (30), $\beta_{as}(t)$ – funkcja czasu skurczu autogenicznego wyrażona wzorem (31).

$$\varepsilon_{cas0}(f_{cm}) = -\alpha_{as} \cdot \left(\frac{0.1 \cdot f_{cm}}{6 + 0.1 \cdot f_{cm}}\right)^{2.5} \cdot 10^{-6}$$
(30)

$$\beta_{as}(t) = 1 - exp(-0.2 \cdot \sqrt{t})$$
(31)

gdzie:

 α_{as} – współczynnik zależny od rodzaju cementu, dla cementu CEM I 52,5R α_{as} = 600.

Bazując na publikacji doktoranta [298] przyjęto $f_{cm} = 85,72 MPa$.

Skurcz od wysychania w MC2010 można wyznaczyć korzystając ze wzoru (32):

$$\varepsilon_{cds}(t) = \varepsilon_{cds0}(f_{cm}) \cdot \beta_{RH}(t) \cdot \beta_{ds}(t-t_s)$$
(32)

gdzie:

 $\varepsilon_{cds0}(f_{cm}) - współczynnik bazowy skurczu od wysychania wyrażony wzorem (33),$ $<math>\beta_{RH}(t) - współczynnik wilgotności względnej wyrażony wzorem (34),$ $<math>\beta_{ds}(t-t_s) - funkcja czasu dla skurczu od wysychania wyrażona wzorem (35).$

$$\varepsilon_{cds0}(f_{cm}) = [(220 + 110 \cdot \alpha_{ds1}) \cdot exp(-\alpha_{ds2} \cdot f_{cm})] \cdot 10^{-6}$$
(33)

$$\beta_{RH}(t) = \begin{cases} -1.55 \cdot \left[1 - \left(\frac{RH}{100}\right)^3 \right] & 40 \le RH < 99\% \cdot \beta_{s1} \\ 0.25 & RH > 99\% \cdot \beta_{s1} \end{cases}$$
(34)

$$\beta_{ds}(t-t_s) = \left(\frac{(t-t_s)}{0,035 \cdot h^2 + (t-t_s)}\right)^{0,5}$$
(35)

gdzie:

 β_{s1} – parametr pomocniczy obliczany jako $\beta_{s1} = \left(\frac{35}{f_{cm}}\right)^{0,1} \le 1,0$ w pracy przyjęto $\beta_{s1} = 0,91,$ $\alpha_{ds1}, \alpha_{ds2}$ – współczynniki zależne od rodzaju cementu, przyjęto $\alpha_{ds1} = 6$ oraz $\alpha_{ds2} = 0,012,$

RH – wilgotność względna otoczenia wyrażona w procentach, przyjęto RH = 50%, h - efektywny rozmiar próbki.

Efektywny rozmiar próbki, podobnie jak w modelu B4, zależy od podwójnego stosunku objętości próbki do powierzchni wysychania. Na podstawie analizy rysunku 150a i 150b określono średni efektywny rozmiar próbki mieszanki M6 równy h = 17,88 mm.

Dla tak przyjętych parametrów modelu oraz bazując na wynikach wytrzymałości mechanicznej kompozytu opisanej w [298] uzyskano prognozowane wartości skurczu całkowitego po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach co przedstawiono na rysunku 153. Linią przerywaną zaznaczono przybliżony przebieg ciągły skurczu według modelu MC2010.



Rysunek 153. Przebieg skurczu mieszanki M6 według modelu MC2010.

13.4. MODEL EUROCODE 2

Model Eurocode 2 (EC2) jest jedynym prawnie obowiązującym w Polsce modelem teoretycznym pozwalającym na prognozowanie skurczu elementów betonowych. Stosować go można do wszystkich rodzajów betonów, w dowolnych warunkach cieplno-wilgotnościowych.

W przypadku mieszanki M6 oczywiście pozostaje kwestia dyskusyjna, czy materiał ten należy traktować jako beton czy zaprawę o czym wspominano już we wstępie do niniejszej rozprawy.

W modelu analitycznym EC2 całkowite odkształcenie betonu wywołane skurczem należy wyznaczyć zgodnie ze wzorem (36):

$$\varepsilon_{cs} = \varepsilon_{cd} + \varepsilon_{ca} \tag{36}$$

gdzie:

 ε_c – całkowite odkształcenie skurczowe, ε_{cd} – odkształcenie skurczowe wywołane wysychaniem, ε_{ca} – odkształcenie skurczu autogenicznego.

Odkształcenia skurczowe spowodowane wysychaniem w zależności od czasu określa wzór (37):

$$\varepsilon_{cd}(t) = \beta_{ds}(t, t_s) \cdot k_h \cdot \varepsilon_{cd,0}$$
⁽³⁷⁾

w którym:

$$\beta_{ds}(t,t_s) = \frac{(t-t_s)}{t-t_s + 0.04\sqrt{{h_0}^3}}$$
(38)

gdzie:

 $\varepsilon_{cd,0}$ – nominalna wartość swobodnego skurczu wyznaczona ze wzoru (39),

t – wiek betonu w rozważanej chwili,

 t_s – wiek betonu na początku procesu wysychania,

 h_0 – miarodajny wymiar przekroju równy $2A_c/u$,

A_c – pole przekroju elementu,

u – obwód przekroju wystawiony na wysychanie,

k_h - współczynnik zależny od miarodajnego wymiaru przekroju.

$$\varepsilon_{cd,0} = 0.85 \cdot (220 + 110 \cdot \alpha_{ds1}) \cdot exp\left(-\alpha_{ds2} \cdot \frac{f_{cm}}{f_{cm0}}\right) \cdot \beta_{RH} \cdot 10^{-6}$$
(39)

$$\beta_{RH} = 1,55 \cdot \left[1 - \left(\frac{RH}{RH_0}\right)^3 \right]$$
(40)

gdzie:

 f_{cm} – średnia wytrzymałość betonu na ściskanie w MPa,

 f_{cm0} – wartość referencyjna równa 10 MPa

 α_{ds1} – współczynnik zależny od rodzaju cementu, dla klasy R α_{ds1} = 6,

 α_{ds2} – współczynnik zależny od rodzaju cementu, dla klasy R α_{ds2} = 0,11,

RH – wilgotność względna otoczenia w %,

*RH*₀ – wartość referencyjna równa 100%.

Odkształcenie skurczu autogenicznego określa wzór (41):

$$\varepsilon_{ca}(t) = \beta_{as}(t) \cdot \varepsilon_{ca}(\infty) \tag{41}$$

w którym:

$$\varepsilon_{ca}(\infty) = 2.5 \cdot (f_{ck} - 10) \cdot 10^{-6} \tag{42}$$

$$\beta_{as}(t) = 1 - exp(-0.2 \cdot t^{0.5}) \tag{43}$$

gdzie:

 f_{ck} – charakterystyczna wytrzymałość betonu na ściskanie w MPa, t – wiek betonu w rozważanej chwili.

Miarodajny wymiar przekroju, na podstawie analizy rysunku 150a i 150b, mieszanki M6 przyjęto równy $h_0 = 17,88 mm$. Dla niego określono współczynnik k_h na poziomie 1,0 gdyż jest to maksymalna wartość dopuszczona w modelu EC2.



Rysunek 154. Przebieg skurczu mieszanki M6 według modelu EC2

Przy tak przyjętych parametrów modelu oraz bazując na wynikach wytrzymałości mechanicznej kompozytu opisanej w [298] uzyskano prognozowane wartości skurczu całkowitego po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach co przedstawiono na rysunku 154. Linią przerywaną zaznaczono przybliżony przebieg ciągły skurczu według modelu EC2.

14. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ WPŁYWU PIELĘGNACJI NA WŁAŚCIWOŚCI KOPOZYTU

Analizę wyników rozpoczęto od podsumowania i porównania cech reologicznych mieszanek wykonanych na etapie badań zasadniczych. Ponieważ bazą wszystkich omawianych mieszanek była mieszanka M6 różnice nie były znaczne, choć zauważalne.



Rysunek 155. Wpływ metody pielęgnacji na właściwości reologiczne mieszanek.

Do zobrazowania wpływu zastosowanych metod pielęgnacji wewnętrznej oraz modyfikacji składu na rozpływ mieszanki i wytrzymałość na ścinanie przygotowano rysunek 155. Zestawiono ze sobą dwa parametry reologiczne mieszanki – średnicę rozpływu oraz wytrzymałość na ścinanie. Nie udało się uzyskać idealnej zależności liniowej pomiędzy mierzonymi wartościami, ale zauważalny jest w nich stały trend. Dla każdej metody minimalizowania skurczu wraz ze wzrostem rozpływu mieszanki spada jej wytrzymałość na ścinanie. Efekt ten bardzo wyraźnie uchwycono w przypadku domieszki przeciwskurczowej firmy BASF oraz włókien celulozowych. Mieszanki M6-CS wykazały się ogólnie mniejszym rozpływem niż mieszanka bazowa M6, ale również zaobserwowano tendencję do obniżania się wytrzymałości na ścinanie wraz ze zwiększeniem dozowania domieszki. Mieszanka M6-G z kruszywem do 4mm, dla której przy porównywalnym rozpływie do mieszanki referencyjnej uzyskała zauważalnie wyższą wytrzymałość na ścinanie. Wynikać to może ze zmiany tarcia pomiędzy składnikami mieszanki wraz ze wzrostem uziarnienia – mogło dochodzić do większego klinowania się kruszywa o rozmiarze 4 mm. Dla mieszanki M6 zawierającej jedynie kruszywo do 2 mm materiał swoją konsystencją bardziej przypominał gęstą pastę, bez wyraźnie

odznaczającego się kruszywa, jak to miało miejsce w przypadku mieszanki M6-G.

Mieszanki cementowe powinny cechować się rozpływem $Ø=150\pm10$ mm aby posiadać optymalne parametry do druku przyrostowego. Przy czym spełnienie tej zależności nie jest jednoznaczne z osiągnięciem odpowiedniej drukowalności mieszanki.

Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na właściwości świeżej mieszanki udało się wyraźnie wykazać w trakcie badania wstępnej wytrzymałości na ściskanie. Po raz kolejny w tym badaniu nie uwzględniono wpływu pielęgnacji zewnętrznej. Próbki badane były bezpośrednio po zaformowaniu więc wpływ pielęgnacji zewnętrznej na wstępną wytrzymałość na ściskanie był znikomy. Wyniki poszczególnych mieszanek przedstawione na rysunkach od 112 do 119 zebrano w formie zbiorczej na rysunku 156. Warto zauważyć, że wszystkie zaproponowane i przebadane metody pielęgnacji w elementach drukowanych zaowocowały obniżeniem parametrów mechanicznych mieszanki. Podobnie jak miało to miejsce przy analizie wyników badań wstępnych, również w badaniach zasadniczych porównawcze odkształcenie przyjęto na poziomie 0,2. Zaproponowana i wykonana mieszanka referencyjna M6 wykazała się najwyższą wytrzymałością równą 9,63 MPa przy odkształceniu 0,2. Na wykresie widać wyraźne wypłaszczenie równoznaczne z uplastycznieniem się mieszanki i jej częściowym płynięciem. Mieszanka bazowa wykazała się bardzo niewielkim odkształceniem początkowym, które można traktować jako błąd metody pomiarowej związany z rozformowaniem próbki i usunięciem folii zabezpieczającej powierzchnie boczną próbki.



Rysunek 156. Wpływ metody pielęgnacji na wstępną wytrzymałość na ściskanie mieszanki.

Kolorem czerwonym i zielonym zaznaczono na wykresie kolejno mieszanki M6-ML2 i M6-CS2 z 2% dodatkiem domieszki przeciwskurczowej. O ile wpływ domieszek w takim

dawkowaniu na czas wiązania czy wytrzymałość na ścinanie nie był znaczący, tak w przypadku wstępnej wytrzymałości na ściskanie mieszanki cementowej można mówić o zauważalnym pogorszeniu parametrów. Dodatkowo wraz z obniżeniem wytrzymałości wzrosły odkształcenia początkowe do poziomu około 4%. Zwiększenie dozowania domieszki chemicznej prowadziło do dalszego obniżania wytrzymałości wstępnej oraz wzrostu odkształceń początkowych do poziomu 10% przy mieszanki M6-ML4, co praktycznie dyskwalifikowało ją pod względem przydatności do druku struktur wielowarstwowych. Podobny, negatywny wpływ na właściwości mechaniczne miał dodatek włókien celulozowych. Mieszanki M6-C1 oraz M6-C2 oznaczone kolorami żółtym i błękitnym wykazały znaczne odkształcenia początkowe oraz ponad dwukrotnie niższą wytrzymałość wstępną w porównaniu do mieszanki M6. Tak znaczne różnice należy przypisywać zbyt szybkiemu oddawaniu wilgoci przez włókna do matrycy cementowej, co przekładało się na zwiększenie rzeczywistego wskaźnika wodnocementowego. Jedyną mieszanką niewykazującą odkształceń początkowych była M6-G zawierająca kruszywo do 4 mm. Porównując jednak kąt nachylania krzywej naprężeniaodkształcenia przedmiotowej mieszanki do przebiegu uzyskanego dla M6 widać wyraźne zwiększenie podatności na odkształcenia czyli obniżenie modułu Younga świeżej mieszanki. Różnice obserwowane pomiędzy mieszankami M6 i M6-G wynikają przede wszystkim z różnicy powierzchni właściwej stosu okruchowego. Zastąpienie 1/3 masy kruszywa o uziarnieniu do 2 mm frakcją 2-4 mm znacząco obniżyło łączną powierzchnię właściwą kruszywa. Przy stałej ilości zaczynu w obu mieszankach, w przypadku M6-G objętość zaczynu przypadająca na jednostkę powierzchni kruszywa była większa. Powodowało to wolniejsze przesychanie mieszanki, które zapewniało gwałtowny wzrost wstępnej wytrzymałości na ściskanie w pierwszych minutach po zakończeniu mieszania.

Analiza właściwości świeżej mieszanki pozwala stwierdzić, że choć metody pielęgnacji stosowane dla betonów tradycyjnych mają wysoką skuteczność ich przydatność w kontekście druku 3D mieszankami cementowymi jest znacznie ograniczona. Zauważono, że pielęgnacja wewnętrzna obniża parametry kluczowe w kontekście druku przyrostowego poprzez wydłużenie czasu początku wiązania czy obniżenia wstępnej wytrzymałości na ściskanie mieszanki. Właściwości te są kluczowe w przypadku wykonywania wysokich struktur wielowarstwowych pozbawionych jakiejkolwiek formy podparcia bocznego. Cechy te w dotychczas wykonywanych konstrukcja żelbetowych nie miały kluczowego znaczenia ze względu na stosowanie szalunków.

Badanie wpływu rozmiaru próbki na uzyskiwane wyniki wytrzymałości na ściskanie i zginanie w rozprawie nazwano badaniem efektu skali. Przedstawiając wyniki zaprezentowane na rysunkach 122 i 123 w formie liniowej można wyraźnie zaobserwować trendy jak kształtowały się zależności pomiędzy rozmiarem próbki, a właściwościami mechanicznymi w funkcji czasu. Zależności te dla wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rysunku 157, natomiast wytrzymałości na zginanie na rysunku 158.



Rysunek 157. Efekt skali w rozwoju wytrzymałości na ściskanie mieszanki M6.

W przypadku rozwoju wytrzymałości na ściskanie warto zauważyć, że zależności po 24h od wykonania próbek i w późniejszych okresie mają różny charakter. Próbki przebadane po 24h wykazały wyraźną zależność między rozmiarem próbki a uzyskaną wytrzymałością. Im większy rozmiar próbki tym wyższą wytrzymałość osiągnął kompozyt we wczesnym stadium. Co potwierdza niemal liniowa zależność dla próbek o rozmiarze 100 mm, 50 mm i 40 mm. Próbki 20 mm i 10 mm wykazały się bardzo zbliżonymi parametrami wytrzymałościowymi. Różnic należy upatrywać tu w ilości ciepła wydzielonego z próbki w związku z hydratacją dużej ilości cementu w mieszance. Dla największych próbek możemy zaobserwować zjawisko samodogrzewania się na skutek ciepła wydzielonego w tracie wiązania cementu. Im mniejsza próbka tym ciepło szybciej oddawane jest do otoczenia co efektywnie obniża zjawisko dogrzewania. W tym miejscu warto nadmienić, że próbki były wykonywane w formach z różnych materiałów. Próbki sześcienne 100 mm, 50 mm i 40 mm wykonywano w tradycyjnych formach metalowych, które dobrze przewodziły ciepło i pozwalały na jego

sprawne odprowadzenie. Próbki 20 mm i 10 mm ze względu na brak form stalowych wykonano w drukowanych w technologii 3D formach z tworzywa sztucznego. Tworzywa sztuczne przewodzą ciepło dużo słabiej niż stal co w ocenie Autora wpłynęło na wczesną wytrzymałość badanych próbek. W kolejnych okresach badawczych zjawisko to nie miało już wpływu, wszystkie próbki po rozformowaniu umieszczono w kapieli wodnej w stałej temperaturze. Dla próbek badanych po 3, 7 i 28 dniach dojrzewania zauważyć można stałą tendencję. Najwyższą wytrzymałość osiągały próbki o rozmiarze 50 mm, próbki 100 mm i 40 mm wykazywały się bardzo zbliżonymi parametrami, a próbki 20 mm i 10 mm wraz z redukcją rozmiaru wykazywały znaczne obniżenie wytrzymałości. Dodatkowo warto zwrócić uwagę na odchylenia standardowe wyznaczone dla poszczególnych grup badawczych. Dla próbek od 100 mm do 40 mm wartości te były niewielkie, na poziomie 2%-4% i należy traktować przedstawione wyniki jako powtarzalne i wiarygodne. W przypadku mniejszych próbek odchylenie standardowe sięgało nawet 9,5%. Jest to dalej zadowalający wynik w kontekście materiałów cementowych jednak wyraźnie odstaje od pozostałych. Wzrost wartości odchylenia standardowego związany jest z większym rozrzutem uzyskiwanych wyników, będących sumą czynników takich jak niejednorodność materiału, różnice w stopniu zagęszczenia, niedokładności pomiarowe. Co istotne w kontekście przyszłej standaryzacji procedur badawczych materiałów cementowych do druku 3D, wyniki uzyskiwane na próbkach typowych dla zapraw czyli o wymiarze 40 mm, są zbieżne z wynikami uzyskanymi na próbek o rozmiarze 100 mm, najczęściej stosowanych w przypadku betonów. Taka zależność ułatwi późniejsze dostosowanie warunków pomiarowych i badawczych oraz pozwoli na redukcję objętości próbek badawczych co pozytywnie wpłynie na ilość zużywanych surowców.

W przypadku zależności między wytrzymałością na zginanie i rozmiarem próbki badawczej w funkcji czasu zastosowano inną formę oznaczenia odchylenia standardowego. Ponieważ uzyskane wyniki po 3, 7 i 28 dnia są bardzo zbliżone, oznaczenie odchylenia standardowego typowymi znacznikami pionowymi nie byłoby wystarczająco czytelne. Zdecydowano się więc zastąpić je cieniowanymi obszarami, które mimo przenikania się pozwalają jednoznacznie interpretować wyniki.



Rysunek 158. Efekt skali w rozwoju wytrzymałości na zginanie mieszanki M6.

Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, uzyskane wyniki zginania przedstawiają odmienny charakter w pierwszej dobie od wykonania próbek oraz późniejszym czasie. Zwłaszcza zależność między rozmiarem próbki, a wytrzymałością na zginanie po 24h wydaje się interesująca. W stosunku do późniejszych okresów, po pierwszym dniu obserwuje się bardzo niską wytrzymałość na zginanie, tym niższą i większy jest rozmiar próbki badawczej. Trudno wskazać jest jednoznaczną przyczynę tej zależności choć w ocenie Autora duży wpływ może mieć sposób zagęszczenia mieszanki. Wszelkiego rodzaju pustki powietrzne i niedoskonałości w przekroju uwydatniają się przede wszystkim w trakcie zginania, a właściwie rozciągania materiału. Mieszanka M6 wykorzystywana docelowo do druku 3D cechuje się wysoką lepkością i bardzo zwartą strukturą, utrudnia to jej odpowietrzenie i zagęszczenie. Te mankamenty zostały uwidocznione dla wczesnej wytrzymałości na zginanie. Wraz z rozwojem wytrzymałości w późniejszych okresach różnice te ulegają zmniejszeniu i trudno wskazać znaczące różnice w zależności od rozmiaru próbek. Jedynie próbki 10 mm w pewnym stopniu odbiegają od pozostałych, w ich przypadku można mówić przede wszystkim o wpływie niedokładności pomiarowych przekroju próbki na uzyskiwane wytrzymałości oraz wpływie rozmiaru kruszywa w stosunku do przekroju próbki na uzyskiwane wyniki. Próbki badawcze posiadały nominalne wymiary 10 x 10 x 120 mm, jednak mając na uwadze problemu wykonawcze z równym wypełnieniem form, przed badaniem były dodatkowo mierzone. Kwestia uzyskanego pomiaru przekroju próbki, a wymiarów w miejscu

faktycznego zniszczenia mogła dodatkowo zaburzyć uzyskane rezultaty. Dodatkowo stosowane kruszywu o rozmiarze do 2 mm stanowiło 20% rozmiaru przekroju próbki co przy losowym rozkładzie w mieszance mogło również prowadzić do nierównomiernego ułożenia w przekroju co skutkowało znaczącymi różnicami, zwłaszcza po 28 dniach. W tej kwestii nie można zapominać o temacie przewodnim rozprawy czyli pielęgnacji materiałów cementowych. Jej skutek można zauważyć zwłaszcza po 28 dniach dojrzewania. Wszystkie próbki wykonane do badania efektu skali po rozformowaniu dojrzewały w warunkach pełnej wilgotności. Kompozyt cementowy do druku cechuje się bardzo zwartą strukturą i niską nasiąkliwością co ma znaczący wpływ na skuteczność pielęgnacji mokrej. W przypadku próbek o znacznych rozmiarach zakres penetracji wody w głąb próbki był znikomy, a więc wnętrze próbki nie było dostatecznie pielęgnowane. Dla najmniejszych próbek czyli tych o rozmiarze przekroju 10 mm, zasięg pielęgnacji był proporcjonalnie największy, dzięki czemu cały przekrój wykazywał wysoką wilgotność względną. To stwarzało optymalne warunki do hydratacji cementu oraz obniżało ryzyko mikropęknięć w materiale spowodowanych skurczem. Skutkowało to wyższą wytrzymałościa na zginanie próbek o najmniejszym przekroju. Poparciem tej tezy moga być wartości odchyleń standardowych poszczególnych próbek. W przypadku wytrzymałości na zginanie widać wyraźną tendencję malejącą, im mniejsza próbka tym mniejsze odchylenie standardowe. Sugerować to może, że w kontekście wytrzymałości na zginanie i pośrednio rozciąganie mniejsze próbki. Na przykłada dla typowe zapraw 40 x 40 x 160 mm pozwalają na uzyskiwanie bardziej spójnych i powtarzalnych wyników. Istotny jest również fakt, że wartości średnie uzyskane na próbkach typowych dla zapraw i betonów po raz kolejny były bardzo zbliżone. Po analizie badań efektu skali, w ocenie Autora, próbki normowe do zapraw wydawały się najbardziej właściwe do dalszych badań mieszanki cementowej do druku 3D. Pozwalały one za uzyskiwanie powtarzalnych wyników, przy niskim rozrzucie statystycznym.

Kolejnym etapem badań była analiza wpływu zastosowanych metod pielęgnacji w warunkach obniżonej wilgotności (warunki w jakich odbywał się pomiar skurczu czyli RH=50% i T=20°C). Konsekwentnie badania prowadzono na próbkach wykonanych w sposób tradycyjny. Tym razem badania realizowana dla wszystkich zabiegów pielęgnacyjnych stosowanych w kolejnych etapach pracy. Wyniki te zestawiono z wytrzymałościami próbek przechowywanych w warunkach normowych (wysokiej wilgotności) poddanych dodatkowej pielęgnacji wewnętrznej.



Rysunek 159. Rozwój wytrzymałości na ściskanie kompozytów dojrzewających w warunkach normowych w zależności od pielęgnacji wewnętrznej.



Rysunek 160. Rozwój wytrzymałości na zginanie kompozytów dojrzewających w warunkach normowych w zależności od pielęgnacji wewnętrznej.

Zgodnie z wynikami przedstawionymi na rysunku 159 i 160 można zauważyć negatywny wpływ stosowanych domieszek na tempo rozwoju wczesnej wytrzymałości w normowych warunkach dojrzewania. Na rysunkach przedstawiono linią przerywaną teoretyczny rozwój wytrzymałości w czasie. Jest to wynik sprzeczny z zapewnieniami obu Producentów ale poparty dużą ilością próbek badawczych.

Co ciekawe obie domieszki miały podobny, choć nieoczekiwany wpływ na właściwości stwardniałego kompozytu. Domieszki obniżały wytrzymałość na ściskanie kompozytu, a efekt był tym mocniejszy im większe było dozowanie. W przypadku wytrzymałości na zginanie wpływ był odmienny. Po delikatnym wpływie na wytrzymałość po 24h, który mieścił się w granicach błędu pomiarowego, w późniejszym okresie wszystkie próbki poddane pielęgnacji wewnętrznej uzyskiwały wyższe wytrzymałości. Należy jednak pamiętać, że w tym przypadku mówimy o łącznym wpływie pielęgnacji wewnętrznej w formie domieszki przeciwskurczowej i pielęgnacji zewnętrznej polegającej na zanurzeniu w wodzie.



Rysunek 161. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na wytrzymałość na ściskanie w warunkach zwiększonego wysychania.

W kontekście wytrzymałości na ściskanie badanych kompozytów zaobserwowano wyraźną tendencję spadkową przy stosowaniu włókien celulozowych. Osiągnięto efekt odwrotny do zamierzonego, gdyż dodatek nasączonych włókien obniżył wytrzymałość. Oznacza to, że nie sprawdziły się one jako forma pielęgnacji wewnętrznej polegająca na stopniowym uwalnianiu wilgoci. Planowano uzyskać efekt analogiczny do stosowania lekkiego namoczonego kruszywa w betonach tradycyjnych. Spadki wytrzymałości przy zastosowaniu 1% włókien celulozowych wynosiły od 24% po 1 dniu do 18% po 28 dniach dojrzewania. Wraz ze zwiększeniem ich dozowania różnice były jeszcze większe osiągając 42% po pierwszym dniu, a kończąc na 29% spadku wytrzymałości na ściskanie. Zwiększenie uziarnienia kruszywa do 4 mm nie miało znaczącego wpływu na badaną wytrzymałość gdyż różnice we wszystkich

okresach badawczych wahały się od 1% spadku po 28 dniach do 10% wzrostu wytrzymałości po 24h.



Rysunek 162. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na wytrzymałość na zginanie w warunkach zwiększonego wysychania.

Interesująco kształtował się rozwój wytrzymałości na zginanie w warunkach zwiększonego wysychania. W trakcie pierwszych 24h dojrzewania, gdy materiał znajdował się w formach następował gwałtowny przyrost wytrzymałości, osiągając od 72% do 93% końcowej wytrzymałości. Dodatek 1% włókien celulozowych można uznać za neutralny w kontekście wytrzymałości na zginanie gdyż jedynie pierwszego dnia obserwowano parametry gorsze o 9% w porównaniu do mieszanki M6. W późniejszym okresie różnice były praktycznie zerowe. Zwiększenie ilości włókien w mieszance zwiększyło różnice w odniesieniu do mieszanki bazowej. Różnica na poziomie 9% utrzymywała się aż do 14 dnia by ostatecznie zostać wyeliminowana dla próbek badanych po 28 dniach dojrzewania. Zastosowanie kruszywa o większym uziarnieniu w początkowych okresach dojrzewania wykazało się pozytywnym wpływem, zwiększając wytrzymałość o 16% po 24h, z biegiem czasu różnica ta malały by 28 dniach wynieść 1% co mieści się w granicy błędu statystycznego.

Uzyskane różnice wynikające z modyfikacji składu mieszanki są skutkiem dwóch mechanizmów. Włókna celulozowe oddające wodę do matrycy cementowej znacząco zmniejszały swoją objętość co skutkowało powstaniem pustych przestrzeni. Pustki te obniżały

sztywność materiału oraz jego wytrzymałość, zauważalne było to również w pomiarach skurczu. Włókna celulozowe choć są materiałem bardzo chłonnym, równie szybko oddają wilgoć do otoczenia co sprawia, że nie są skutecznym rozwiązaniem redukcji skurczu elementów drukowanych. Dodatek kruszywa o większym uziarnieniu pozwolił na uzyskanie wyższej wczesnej wytrzymałości. Można domniemywać, że związane jest to z wzajemnym klinowaniem się kruszywa o większym rozmiarze. Efekt ten wraz z rozwojem wytrzymałości matrycy cementowej traci na znaczeniu. Dodatkowym problemem przy stosowaniu grubszego kruszywa w druku 3D są ograniczenia technologiczne pomp do mieszanek. Jest to jednak przeszkoda możliwa do wyeliminowania przy współpracy z Producentami sprzętu.

Dalsze analizy wpływu metod pielęgnacji na właściwości mechaniczne kompozytów przeprowadzono w warunkach obniżonej wilgotności otoczenia. Próbki do badań wytrzymałościowych przechowywano w takich samych warunkach jak próbki drukowane, które wykorzystywano do pomiaru skurczu.



Rysunek 163. Względna wytrzymałość na ściskanie kompozytu przy zastosowaniu domieszek przeciwskurczowych.

Przez pierwsze 24h próbki dojrzewały w formach, a następnie w zmiennych warunkach pielęgnacji zewnętrznej lub wewnętrznej. Uzyskane rezultaty jako procent wytrzymałości kompozytu referencyjnego M6 pozbawionego pielęgnacji przedstawiono na rysunkach od 163 do 168. Dla zwiększenia czytelności podzielono je na 3 grupy: wpływ domieszek przeciwskurczowych, modyfikacja składu i dodatku włókien oraz pielęgnacja zewnętrzna. W zależności od zastosowanej pielęgnacji zewnętrznej zgodnie z tabelą 24 przyjęto

oznaczenie: zaizolowanie próbki folią (M6-folia), zaizolowanie próbki geowłókniną (M6-geo), zastosowanie środka do pielęgnacji powierzchniowej BASF MasterKure (M6-MK) oraz zraszanie próbki wodą (M6-woda).



Rysunek 164. Względna wytrzymałość na zginanie kompozytu przy zastosowaniu domieszek przeciwskurczowych.

Z tego względu wykonano również pomiary w warunkach wysychania tożsamych z tymi w jakich dojrzewały próbki w trakcie pomiaru odkształceń skurczowych. Ponieważ ze względów logistycznych próbki wykonane były z cementu o innym pochodzeniu (tej samej klasy) stąd zauważalne są różnice pomiędzy wytrzymałościami mieszanki M6. Ponieważ jednak wszystkie próbki do danego badania wykonano z materiałów z tej samej partii produkcyjnej można dla nich określić wpływ pielęgnacji na analizowane właściwości. Na rysunku 163 przedstawiono rozwój wytrzymałości na ściskanie w warunkach zwiększonego wysychania przy zastosowaniu pielęgnacji wewnętrznej. Rysunek 164 przedstawia rozwój wytrzymałości na zginanie w analogicznych warunkach.

W przypadku wytrzymałości na ściskanie wpływ pielęgnacji wewnętrznej jest wyraźny i dla wszystkich mieszanek podobny. Dodanie domieszki chemicznej obniża wytrzymałość stwardniałego kompozytu. Redukcja ta waha się od 48% do 58% po pierwszym dniu oraz od 15% do 27% po 28 dniu. Różnice zwiększają się wraz z dozowaniem.



Rysunek 165. Względna wytrzymałość na ściskanie kompozytu przy zastosowaniu pielęgnacji zewnętrznej.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku wytrzymałości na zginanie kompozytu. Dla mieszanki M6-ML2 po 24h wytrzymałość na zginanie była o 18% niższa niż mieszanki bazowej M6. Wraz z rozwojem czasu ta różnica się zacierała, aż do 28 dnia kiedy kompozyt M6-ML2 wykazał się wytrzymałością wyższą o 6%. Różnice te nie były jednak znaczące. Dla pozostałych mieszanek utrzymała się tendencja obserwowana wobec wytrzymałości na ściskanie. Po pierwszych 24h kompozyt M6-ML4, M6-CS2 oraz M6-CS4 miały wytrzymałość niższą od 14% do 28%. Po 28 dniach dojrzewania różnice zmniejszyły się do 5%-10% przy czym największe były przy dawkowaniu w ilości 4% masy cementu.



W przypadku wytrzymałości na ściskanie wpływ pielęgnacji zewnętrznej nie jest znaczący. Większość metod pielęgnacji zewnętrznej obniża wytrzymałość na ściskanie stwardniałego kompozytu. Redukcja ta waha się od 5% do 13% po pierwszym dniu oraz od 9% do 16% po 28 dniu. Co ciekawe, zaizolowanie próbki folią zwiększyło jej wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania o niecałe 5% jednak tak niewielkie zmiany mogą wynikać ze zmienności materiału.



Rysunek 167. Względna wytrzymałość na ściskanie kompozytu przy modyfikacji składu.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku wytrzymałości na zginanie kompozytu. Jedynie dla kompozytu M6-geo nie uzyskano pozytywnych efektów dzięki pielęgnacji zewnętrznej, jednak redukcja nośności nie przekraczała 13%. Dla pozostałych kompozytów po 24h wytrzymałość na zginanie wahała się o 6% w stosunku do mieszanki bazowej M6. Jest to ciekawy wynik, gdyż wytrzymałość na ściskanie różniła się nawet o 13%. Zmiany te należy jednak tłumaczyć zmiennością materiału a nie wpływem samej pielęgnacji gdyż przez pierwsze 24h próbki znajdowały się w formach. Wraz z rozwojem czasu ta różnica się zwiększały, aż do 28 dnia kiedy kompozyt M6-woda wykazał się wytrzymałością wyższą o 102%. Dla pozostałych kompozytów utrzymała się podobna tendencja. Wyjątek stanowił kompozyt M6-geo zaizolowany geotkaniną. Ta metoda pielęgnacji okazała się nieskuteczna gdyż wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach wynosiła 103% wytrzymałości kompozytu referencyjnego niepoddanego pielęgnacji. Prawdopodobny mechanizm odpowiedzialny za tak znaczną różnicą w wytrzymałości na zginanie związany jest z mikrostrukturą stwardniałego kompozytu. W warunkach obniżonej wilgotności i zwiększonego wysychania deficyt wody

w mieszance prowadzi do powstania ciśnienia kapilarnego, które skutkuje skurczem materiału. W momencie gdy lokalnie naprężenia rozciągające przekroczą wciąż rozwijającą się wytrzymałość na rozciąganie kompozytu dochodzi do uszkodzenia matrycy cementowej – mikropęknięć. Uszkodzenia te nie wpływają w sposób znaczący na wytrzymałość na ściskanie. W sposób zauważalny obniżają jednak zdolność do przenoszenia naprężeń rozciągających przez badany przekrój. To kolejny istotny argument potwierdzający konieczność stosowania odpowiednich metod pielęgnacji aby nie narażać materiału na osłabienie spowodowane skurczem.



Rysunek 168. Względna wytrzymałość na zginanie kompozytu przy modyfikacji składu.

Ciekawie kształtowały się wyniki modyfikacji składu kruszywa oraz dodatku włókien celulozowych. W przypadku kompozytu M6-G dojrzewającego w warunkach normowych obserwowano wyraźny wzrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Natomiast w warunkach podwyższonej wilgotności różnice te się zacierały, by po 28 dniach dojrzewania wynosić -18% w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Co jeszcze ciekawsze, wytrzymałość na zginanie kompozytu M6 i M6-G była praktycznie taka sama. Dodanie włókien celulozowych, niezależnie od dozowania, również obniżyło wytrzymałość kompozytu i nie sprawdziło się jako forma pielęgnacji wewnętrznej.

Dla bazowej mieszanki M6 przeprowadzono kompleksową analizę odkształceń wywołanych skurczem przy uwzględnieniu różnych warunków brzegowych. Przede wszystkim porównano rezultaty pomiarów wykonanych w oparciu o normową metodę Graf-Kaufmana próbek tradycyjnych oraz metodę laserową próbek drukowanych. Porównanie uzyskanych

wyników przestawiono na rysunku . Widzimy na nim przebieg średniego całkowitego skurczu swobodnego oznaczonego kolorem czerwonym zarejestrowanym w metodzie laserowej oraz przebieg całkowitego skurczu w metodzie Graf-Kaufmana. W przypadku tej drugiej metody pomiar nie był ciągły i odbywał się w określonych odstępach czasu, każdy punkt przedstawiony na wykresie stanowi uśredniony wynik uzyskany z 3 próbek. Dodatkowo wyznaczono krzywą opisującą przybliżony przebieg skurczu w czasie w celu wygodniejszego porównywania wyników.



Rysunek 169. Porównanie skurczu całkowitego mieszanki M6 według metody Graf-Kaufmana oraz próbek drukowanych.

Widać wyraźną różnicę w wynikach zarejestrowanych w obu metodach. Przede wszystkim zauważalna jest różnica w wartość końcowej skurczu po 28 dniach. W przypadku metody laserowej zarejestrowano średni skurcz o wartości $-4997 \ \mu m/m$, podczas gdy dla pomiarów realizowanych zgodnie z metodą Graf-Kaufmana było to $-788 \ \mu m/m$. Różnica wynosi więc przeszło 500%. Inny jest również charakter przebiegu skurczu. Dla próbek drukowanych w ciągu pierwszych 24 h średni skurcz wyniósł $-4518 \ \mu m/m$ co stanowiło 90% całkowitych odkształceń, po 7 dniach uzyskano $-4912 \ \mu m/m$ co odpowiadało 98% skurczu po 28 dniach badania. W przypadku metody normowej po 1 dniu rejestracji skurczu, czyli po 48h od wykonania próbki, skurcz wynosił $-133 \ \mu m/m$ co stanowiło jedynie 17% wartości pomierzonej 28 dnia. Po tygodniu prowadzenia badań odkształcenia wynosiły $-640 \ \mu m/m$ czyli 80% końcowej wartości. Wyraźna różnica w dynamice mierzonych odkształceń wynika przede wszystkim ze sposobu wykonania próbek. Próbki drukowane wykonane w technologii przyrostowej pozbawione były szalunku, nie były wibrowane a ich powierzchnia nie była

uszczelniona wypływającym zaczynem. To wszystko sprawiało, że od samego początku były narażone na intensywne wysychanie, a przygotowanie ich na podłożu zapewniającym swobodę odkształceń eliminowało wstępne ograniczenia kluczowe dla plastycznego materiału. Na tym etapie udowodniona została potrzeba wprowadzenia innych, niż stosowane do tej pory metod badawczych w stosunku do skurczu elementów drukowanych.

Analizując przebieg skurczu w metodzie laserowej można też dojść do wniosku, że zachowując wysoką dokładność pomiarów możliwe jest skrócenie czasu pomiaru z 28 dni do 7 dni. W tym czasie element osiąga 98% końcowych odkształceń co pozwala z dużą dozą pewności przyjąć, że dalsze pomiary nie są potrzebne. Przy tak olbrzymiej dynamice przyrostu odkształceń w ciągu pierwszych 24h dojrzewania uwidacznia się też potrzeba odpowiedniej pielęgnacji, gdyż porównując tempo przyrostu skurczu i wytrzymałości na zginanie, a zatem również rozciąganie, obserwujemy istotne ryzyko zarysowania elementu. Świeży materiał o niskich parametrach wytrzymałościowych oraz nie rozwiniętej jeszcze sztywności będzie miał tendencję do pękania oraz rysowania się co obniży nie tylko jego wytrzymałość, ale również trwałość i estetykę.



Rysunek 170. Próbki w trakcie badania skurczu ograniczonego mieszanki M6.

Kolejnym etapem był pomiar skurczu całkowitego w warunkach ograniczonej swobody odkształceń. Zdecydowano się na wydruk próbki badawczej na uprzednio stwardniałej warstwie kompozytu. Pomiar realizowany był przez 7 dni, a uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 137. W przypadku skurczu ograniczonego jego przebieg odbiegał znacznie od pomiarów zarówno w metodzie laserowej rejestracji skurczu swobodnego jak i metodzie Graf-Kaufmana. W ciągu pierwszych 24h nie rejestrowano odkształceń skurczowych co było zapewne spowodowane tarciem świeżej mieszanki o podłoże. Po pierwszym dniu naprężenia w próbkach były tak duże, że nastąpiło zarysowanie próbek i dopiero w tym momencie czujniki

laserowe były w stanie rejestrować odkształcenia. Próbki w trakcie badanie przedstawiono na rysunku 170, na rysunku 171 pokazano w powiększeniu zarysowanie próbki w trakcie badania.



Rysunek 171. Zarysowanie próbki w trakcie badania skurczu ograniczonego.

Zanim przystąpiono do oceny skuteczności i praktycznych możliwości stosowania wybranych metod pielęgnacji przeanalizowano wpływ wielowarstwowej budowy elementów drukowanych na wartości skurczu poszczególnych warstw. Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono na rysunkach 133 do 135. Na rysunku 136 przedstawiono uśrednione pomiary dla warstwy dolnej, środkowej i górnej. Rysunek 172 przedstawia porównanie średniego skurczu elementu 5 warstwowego oraz pojedynczej ścieżki. Kolorem zielonym oznaczono średni pomiar skurczu jednowarstwowych elementów, wykres przedstawiono w ujęciu pierwszych 7 dni dojrzewania kompozytu.

Sam przebieg skurczu jest zbliżony w przypadku obu geometrii próbek badawczych. Takie różnice pozwalają przyjąć, że pomiary skurczu rejestrowane na próbkach jednowarstwowych są reprezentatywne i wystarczające na potrzeby oceny skurczności wybranych metod pielęgnacji. Dodatkowo wydrukowanie próbek jednowarstwowych pozwala na wyeliminowanie wpływu pełzania świeżej mieszanki pod wpływem obciążenia oraz znacząco upraszcza proces przygotowania próbek do badania. Obserwowane nieznaczne różnice w skurczu poszczególnych warstw elementu wielowarstwowego wynikają z różnej powierzchni wysychania.



Rysunek 172. Porównanie skurczu elementu wielowarstwowego oraz pojedynczej ścieżki dla mieszanki M6.

Analizę wpływu wybranych metod pielęgnacji na odkształcenia skurczowe materiału podzielono na część poświęconą pielęgnacji zewnętrznej, wewnętrznej oraz modyfikacji składu mieszanki. Końcowym etapem było przebadanie łącznego wpływu pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznego. Po zakończeniu tego etapu przeprowadzono ocenę modeli analitycznych oraz przeprowadzono wydruki weryfikacyjne na elementach ściennych.



Rysunek 173. Porównanie wpływu pielęgnacji zewnętrznej na skurcz całkowity.

Na rysunku 173 przedstawiono średni wpływ pielęgnacji zewnętrznej na wartości odkształcenia wywołanego skurczem całkowitymi. Uzyskany wyniki pokrywają się ze

wstępnymi założeniami, podobnie jak ma to miejsce w przypadku betonów tradycyjnych, iż zraszanie wydruków z mieszanek cementowych wodą oraz izolowanie ich folią znacząco obniżyło odkształcenia skurczowe. Mowa tu o redukcji w trakcie pierwszych 6h do zerowego poziomu dla zraszania wodą oraz zmniejszeniu odkształceń z $-4518 \ \mu m/m$ do $-148 \ \mu m/m$ w ciągu pierwszych 24h. Po 7 dniach dojrzewania próbki pielęgnowane z wykorzystaniem wody wykazały się średnim skurczem na poziomie $-585 \ \mu m/m$ co stanowi niespełna 12% odkształceń dla mieszanki M6 pozbawionej jakiekolwiek formy pielęgnacji. Izolacja folią okazała się mniej skuteczna, gdyż nie było możliwości szczelnego zaizolowania świeżej plastycznej próbki. Skutkowało to ograniczoną ucieczką wilgoci do otoczenia czego efektem były średnie odkształcenia wynoszące $-602 \ \mu m/m$ oraz $-1029 \ \mu m/m$ po 24h i 7 dniach.

Obłożenie świeżo wykonanych próbek geowłókniną nasączoną wodą okazało się skuteczniejszą metodą niż izolacja folią. Geowłóknina po pierwszych 24h nie była dalej zraszana wodą, mimo wszystko ograniczyła kurczenie się materiału do poziomu –409 $\mu m/m$ oraz –947 $\mu m/m$ po kolejno 24h i 7 dniach. Metody te, choć skuteczne, nie wydają się zbyt praktyczne w stosowaniu przy wydrukach przyrostowych. Geowłóknina oraz folia posiadają tą samą wadę, to jest muszą zostać ułożone ręcznie na świeżym materiale. W przypadku elementów drukowanych zazwyczaj mamy do czynienia z elementami smukłymi, o skomplikowanej geometrii. Przykrycie ich w szczelny sposób wydaje się karkołomnym zadaniem, stwarzającym realne ryzyko uszkodzenia lub zniekształcenia plastycznego materiału.

Zraszanie wydruku wodą pozbawione jest tych wad, dodatkowo może być w prosty sposób zautomatyzowane. Problemem jest wpływ tej formy pielęgnacji na twardnienie i uzyskiwanie wstępnej wytrzymałości przez drukowany element. Ciągłe dostarczanie wody na powierzchnię materiału uniemożliwia mu przesychanie co w sposób oczywisty ogranicza skurcz, ale również opóźnia proces przyrostu wytrzymałość. Przyrost ten jest niezbędny, aby możliwe było wykonywanie kolejnych warstw, które swoim ciężarem obciążają wcześniej ułożony materiał. Rozwiązaniem pozbawionym wymienionych wad mogą być środki błonotwórcze, w badaniach zastosowano produkt firm BASF o nazwie handlowej MasterKure. Metoda ta nie jest tak skuteczna jak wcześniej opisana. Po 24h dojrzewania elementy zabezpieczone środkiem błonotwórczym odkształciły się średnio o $-2362 \frac{\mu m}{m}$ oraz $-2633 \frac{\mu m}{m}$ po upływie 7 dni. Nadal możemy mówić o prawie 50% ograniczeniu efektów skurczu w stosunku do próbek referencyjnych M6.
Osobną grupą wyników poddanych analizie były te dotyczące pielęgnacji wewnętrznej. W przypadku mieszanek przeznaczonych do druku 3D właściwie jedyną metodą pozwalającą na aplikację było zastosowanie domieszek przeciwskurczowych. Zastosowano produkty firmy BASF oraz Chryso. Obie domieszki przeciwskurczowe działały w oparciu o ten sam mechanizm – zmniejszanie napięcia powierzchniowego wody, co pozwala na redukcję ciśnienia kapilarnego. Zastosowane dozowanie domieszki dobrano w oparciu o zalecaną i maksymalną wartość zgodnie z kartami produktów. Domieszki przeciwskurczowe dozowane w roztworach wodnych dodawano do wody zarobowej utrzymując jej stałą ilość w mieszance.

Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na skurcz materiału przedstawiono na rysunku 174, który obrazuje wartości średnie uzyskane dla każdej z mieszanek. Badanie rejestrowane były przez pierwsze 7 dni, w ciągu których materiał uzyskiwał około 98% odkształceń po 28 dniach.



Rysunek 174. Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na skurcz całkowity.

Dla mieszanki M6-ML2 zarejestrowano odkształcenia średnie równe $-4442 \ \mu m/m$ po 7 dniach co stanowiło 90% odkształceń mieszanki M6. Zwiększenie dozowania domieszki do 4% nie przyniosło zauważalnych rezultatów gdyż dla mieszanki M6-ML4 zarejestrowano odkształcenia skurczowe na poziomie $-4515 \ \mu m/m$. W przypadku domieszki Serenis zaobserwowano wyraźną różnicę w skuteczności działania w zależności od dozowania. Dla mieszanki M6-CS2 redukcja odkształceń była symboliczna i wyniosła niecałe 3% $(-4794 \ \mu m/m)$. Zwiększenie ilości domieszki przeciwskurczowej do 4% masy cementu pozwoliło na zredukowanie odkształceń o 19% do poziomu $-3974 \ \mu m/m$. W celu dokładniejszej analizy przygotowano rysunek 175 przedstawiający rozwój skurczu w trakcie pierwszych 24h.



Rysunek 175. Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na skurcz całkowity w ciągu pierwszych 24h.

Analizując kluczowe pierwsze godziny dojrzewania kompozytu drukowanego widać wyraźnie jak intensywny jest przyrost odkształceń od samego początku pomiarów. To potwierdza konieczność wprowadzenia nowych metod pomiarowych, gdyż te dotychczas stosowane nie uwzględniają tego okresu. W początkowym okresie czasu różnice nie są duże można opisać dwie zależności. Stosowanie domieszek przeciwskurczowych w ilości zalecanej przez Producentów praktycznie nie wypływa na wartości mierzonego skurczu elementu drukowanego. Dopiero zwiększenie dozowania do granicznych wartości dopuszczalnych pozwala zaobserwować wyraźniejsze zależności. Te różnią się pomiędzy dostępnymi produktami, domieszka MasterLife wyhamowała przyrost odkształceń między 3 a 9 godziną dojrzewania. Preparat Serenis oddziaływał bardziej kompleksowo zmniejszając tempo przyrostu odkształceń od samego początku, co obrazuje mniejsze nachylenie krzywej oznaczonej kolorem zielonym na rysunku 175. Z tego względu do wydruków weryfikacyjnych oraz badań łącznego wpływu pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej wytypowano domieszkę Chryso Serenis w ilości 4%. Niestety redukcja skurczu nastąpiła również kosztem pogorszenia parametrów wytrzymałościowych kompozytu. Zmniejszenie skurczu o 19% odbyło się kosztem zmniejszenia wytrzymałości na zginanie o 18% dla kompozytu badanego po 24h.

Wpływ modyfikacji składu mieszanki na skurcz materiału przedstawiono na rysunku 176, którzy przedstawia wartości średnie uzyskane dla każdej z mieszanek. Badanie rejestrowane

były przez pierwsze 7 dni, w ciągu których materiał uzyskiwał około 98% odkształceń po 28 dniach.



Rysunek 176. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na skurcz całkowity.

Na rysunku 176 zestawiono średnie wartości skurczu całkowitego w zależności od zastosowanej modyfikacji składu mieszanek i dodatku włókien celulozowych. W celu dokładnej analizy przygotowano rysunek 177 obrazują rozwój skurczu w trakcie pierwszych 24h.

Wpływ modyfikacji skurczu zarówno w kontekście całego okresu badawczego wynoszącego 7 dni oraz w trakcie pierwszych 24h był bardzo zbliżony. Bardzo nieznaczne różnice dla mieszanek M6-C1 i M6-C2 można zaobserwować w trakcie pierwszej godziny dojrzewania. Tempo przyrostu skurczu jest niższe niż dla mieszanki M6 co wynika z uwalniania wilgoci przez włókna celulozowe. W zależności od stosowanej modyfikacji stabilizacja odkształceń następuje w innym czasie. Najszybciej następuje ona dla mieszanki M6-G czyli po upływie 5h. Mieszanka bazowa M6 stabilizowała się po upływie 6h, a mieszanki M6-C1 i M6-C2 po 7-9h. Jedyną modyfikacją redukującą skurcz całkowity okazało się zwiększenie uziarnienia kruszywa, co poprzez wprowadzenie dodatkowego ograniczenia wewnętrznego przeciwstawiało się zmianom objętości matrycy cementowej. Po 24h redukcja skurczu wynosiła 25%, utrzymując się na takim poziomie aż do 7 dnia. Dodatek włókien celulozowych zwiększył skurcz po 24h o odpowiednio 20% dla M6-C1 oraz 28% dla M6-C2. Po 7 dniach różnice te wynosiły kolejno 19% i 27%, a więc praktycznie bez zmian. Widać wyraźnie na

rysunku 176, że skurcz po 24h praktycznie się stabilizuje i dalszy jego przyrost jest symboliczny.



Rysunek 177. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na skurcz całkowity wciągu pierwszych 24h.



Rysunek 178. Łączny wpływ pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej.

Rysunek 178 przedstawia porównanie łącznego wpływu pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej na skurcz całkowity drukowanych elementów. Zastosowanie najskuteczniejszej formy pielęgnacji wewnętrznej, czyli mieszanki badawczej M6-CS4 pozwala na zredukowanie odkształceń o 19% do poziomu $-3974 \ ^{\mu m}/_{m}$. Jako formę pielęgnacji zewnętrznej wytypowano środek błonotwórczy ze względu na wysoką skuteczność oraz łatwość aplikacji.

Taki zabieg technologiczny pozwala na zmniejszenie odkształceń skurczowych do $-2633 \ ^{\mu m}/_m$ po upływie 7 dni. Stanowi to redukcję o 48%. Łączny wpływ obu metod nie jest aż tak skuteczny i pozwala na redukcję odkształceń po 7 dniach do średniej wartości $-3718 \ ^{\mu m}/_m$ czyli 75% odkształceń mieszanki M6. Oznacza to, że stosowanie dwóch metod pielęgnacji niekoniecznie przekłada się na zmniejszenie ryzyka zarysowania elementów, a znacząco podnosi złożoność procesu. Dla kompleksowej pielęgnacji nie badano wpływu na właściwości mechaniczne kompozytu.

15. WERYFIKACJA WYNIKÓW BADAŃ ZASADNICZYCH

Badania skuteczności metod pielęgnacji zweryfikowano również poprzez próbne wydruki elementów ściennych z otworem zwieńczonym nadprożem drewnianym. Ściana składała się z dwóch pełnych filarów o wymiarach 250 x 60 mm oraz otworu o rozpiętości 250 mm. Cała konstrukcja miała wysokość 350 mm. Fragment ściany nad nadprożem został wydrukowany jako element pusty i składał się jedynie z cienkich ścian zewnętrznych bez żadnego wykratowania. Gotowy element ścienny wydrukowany z mieszanki M6 przedstawiono na rysunku 179a.



Rysunek 179 Proces wydruku elementu ściennego: a) gotowy element mieszanką M6, b) druk filarka mieszanką M6-CS4+MK.

Wydruk składał się z kilku etapów, najpierw należało wydrukowa oba filary do wysokości góry nadproża jak pokazano na rysunku 179b. Następnie umieszczano drewniane nadproże (rysunek 180a) i wykonywano wydruk ostatnich warstw ściany (rysunek 180b i rysunek 180c). Na rysunku 180d przedstawiono ścianę wydrukowaną z mieszanki M6-CS4+MK czyli poddaną zarówno pielęgnacji zewnętrznej jak i wewnętrznej. Wydruk ten zobrazował sumaryczny efekt wykazany we wcześniejszych badaniach. Dodatek domieszki przeciwskurczowej znacząco pogorszył wstępną wytrzymałość mieszanki co przełożyło się na nadmierne odkształcenia świeżo drukowanych warstw. W przypadku elementu wydrukowanego z mieszanki M6 kolejne warstwy są równe, nie wykazują nadmiernego odkształcenia oraz cechują się wysoką estetyką. Po 24h od wykonania wydruków dokonano inspekcji stwardniałych elementów. Na rysunku 181a oraz 181b przedstawiono w powiększeniu kolejno element wykonany z mieszanki M6 oraz M6-CS4+MK. Oba elementy uległy zarysowaniu choć co ciekawe większą rozwartość rysy zaobserwowano dla elementu poddanego pielęgnacji. W przypadku kompozytu M6 rozwartość rysy wyniosła 0,7 mm

(rysunek 182a), a dla kompozytu M6-CS4+MK 1,8 mm (rysunek 182b). Pokrywa się to z wcześniejszymi badaniami dotyczącymi wpływu pielęgnacji wewnętrznej na rozwój wytrzymałość wstępnej. Ponieważ został on spowolniony mocniej niż rozwój skurczu element okazał się bardziej podatny na zarysowanie. W związku z tym wykonano kolejne dwa wydruki stosując jedynie pielęgnacje zewnętrzną w postaci środka błototwórczego (mieszanka M6-MK) oraz zrazania wydruku wodą (mieszanka M6+woda).



Rysunek 180. Proces wydruku elementu ściennego mieszanką M6-CS4+MK.

Wydruk składał się z kilku etapów, najpierw należało wydrukowa oba filary do wysokości góry nadproża jak pokazano na rysunku 179b. Następnie umieszczano drewniane nadproże (rysunek 180a) i wykonywano wydruk ostatnich warstw ściany (rysunek 180b i rysunek 180c). Na rysunku 180d przedstawiono ścianę wydrukowaną z mieszanki M6-CS4+MK czyli poddaną zarówno pielęgnacji zewnętrznej jak i wewnętrznej. Wydruk ten zobrazował sumaryczny efekt wykazany we wcześniejszych badaniach. Dodatek domieszki przeciwskurczowej znacząco pogorszył wstępną wytrzymałość mieszanki co przełożyło się na

nadmierne drukowanych warstw. W odkształcenia świeżo przypadku elementu wydrukowanego z mieszanki M6 kolejne warstwy są równe, nie wykazują nadmiernego odkształcenia oraz cechują się wysoką estetyką. Po 24h od wykonania wydruków dokonano inspekcji stwardniałych elementów. Na rysunku 181a oraz 181b przedstawiono w powiększeniu kolejno element wykonany z mieszanki M6 oraz M6-CS4+MK. Oba elementy uległy zarysowaniu choć co ciekawe większą rozwartość rysy zaobserwowano dla elementu poddanego pielęgnacji. W przypadku kompozytu M6 rozwartość rysy wyniosła 0,7 mm (rysunek 182a), a dla kompozytu M6-CS4+MK 1,8 mm (rysunek 182b). Pokrywa się to z wcześniejszymi badaniami dotyczącymi wpływu pielęgnacji wewnętrznej na rozwój wytrzymałość wstępnej. Ponieważ został on spowolniony mocniej niż rozwój skurczu element okazał się bardziej podatny na zarysowanie. W związku z tym wykonano kolejne dwa wydruki stosując jedynie pielęgnacje zewnętrzną w postaci środka błototwórczego (mieszanka M6-MK) oraz zraszania wydruku wodą (mieszanka M6+woda).



Rysunek 181. Zarysowanie elementów ściennych: a) bez pielęgnacji, b) połączenie pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej.

Zastosowanie samej pielęgnacji zewnętrznej przyniosło ograniczone rezultaty. Przy zastosowaniu środka błonotwórczego element ścienny ponownie uległ zarysowaniu, choć rozwartość rysy była mniejsza niż w przypadku M6-CS4+MK i wynosiła 1,4 mm (rysunek 184c). Element zraszany wodą nie uległa zarysowaniu jednak na jego powierzchni pojawił się biały nalot związany z wymywaniem mleczka cementowego. Można ocenić, że jest to najlepsza z tradycyjnie stosowanych metod pielęgnacji ale nie jest pozbawiona ona wad.



Rysunek 182. Rozwartość rysy ściennych elementów drukowanych: a) mieszanka M6, b) mieszanka M6-CS4+MK.

Ostatnim etap prac było porównanie skuteczności dostępnych modeli prognozowania skurczu całkowitego. Oceniono ich przydatność w kontekście elementów drukowanych w technologii druku 3D oraz możliwości dalszego dostosowania. Uzyskane prognozy dla wybranych modeli przedstawiono na rysunku wraz ze średnim skurczem mieszanki M6



Rysunek 183. Porównanie dokładności modeli prognozowania skurczu.



Rysunek 184. Drukowane elementy ścienne z zastosowaniem pielęgnacji zewnętrznej: a) mieszanka M6+woda, b) mieszanka M6+MK, c) zarysowanie elementu wykonanego z mieszanki M6+MK.

Niestety żaden z powszechnie stosowanych i uznanych w świecie naukowym modeli nie okazał się odpowiedni do przewidywania skurczu elementów drukowanych. Jeśli brać pod uwagę jedynie przebieg teoretycznych wartości uzyskanych z modeli analitycznych najbardziej zbliżonym do mieszanki M6 był model B4. Wyznaczone przy jego pomocy wartości skurczu po 1, 7, 14, 21 i 28 dniach są najbliższe rzeczywistym wartościom pomierzonym choć różnice są znaczne. Wskazuje to na potrzebę dalszego dostosowania parametrów i współczynników stosowanych w danym modelu. Aby takie dostosowanie modelu było skuteczne i miało praktyczne zastosowanie konieczne jest jednak zebranie odpowiednio dużej bazy danych wyników. Dostosowanie modelu B4 do realiów technologii druku 3D zostało przewidziane w planie dalszych badań, które będą kontynuowane niezależnie od badań przedstawionych w dysertacji.

16. WNIOSKI

Na podstawie zrealizowanych badań, uzyskanych wyników oraz przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że postawiona na początku pracy teza badawcza jest prawdziwa. Stosując wybrane metody pielęgnacji, zarówno wewnętrznej jak i zewnętrznej, możliwe jest ograniczenie odkształceń skurczowych w elementach drukowanych w technologii 3D z wykorzystaniem mieszanek cementowych. Wnioski sformułowane z wykorzystaniem wiedzy podzielono na ogólne odnoszące się do technologii druku przyrostowego oraz szczegółowe bezpośrednio powiązane z realizowanymi badaniami.

Wnioski ogólne dotyczące technologii druku 3D z wykorzystaniem mieszanek cementowych:

- Próbki drukowane, w zależności od czasu badania, cechują się wytrzymałością na ściskanie niższą o 7%-16% w stosunku do próbek normowych. Wytrzymałość na zginanie próbek drukowanych jest niższa o 12%-19%.
- 2. Stosowane powszechnie metody normowe pomiaru skurczu nie są adekwatne do pomiaru skurczu mieszanek cementowych wykorzystywanych w druku 3D.
- 3. Zaproponowana metoda pomiarowa z wykorzystaniem czujników laserowych pozwala na pomiar odkształceń elementów drukowanych z uwzględnieniem rzeczywistych warunków dojrzewania. Czujniki cyfrowe powalają na rejestrację pomiarów z dokładnością do 2 µm zarówno dla próbek jedno- jak i wielowarstwowych.
- 4. Powszechnie stosowane metody analityczne prognozowania skurczu (Model B4, Model ACI 209-92, Model fib model code 2010 oraz Model Eurocode) znacząco zaniżają wartości skurczu całkowitego kompozytów cementowych wykorzystywanych w druku 3D.

Wnioski szczegółowe dotyczące wpływu pielęgnacji na właściwości kompozytów cementowych wykorzystywanych w technologii przyrostowej:

- 5. Brak odpowiedniej pielęgnacji może skutkować zarysowaniem wielowarstwowych elementów drukowanych oraz prowadzić do obniżenia ich wytrzymałości mechanicznej.
- 6. Stosowanie różnych metod pielęgnacji wewnętrznej wpływa na zmianę parametrów reologicznych mieszanki. Wraz ze wzrostem rozpływu mieszanki obserwowany jest spadek wytrzymałości na ścinanie mieszanki.
- 7. Elementy drukowane o ograniczonej możliwości odkształcenia są podatne na zarysowanie, które zachodzi najczęściej w trakcie pierwszych 48h.

- 8. Stosowanie pielęgnacji wewnętrznej w formie domieszek przeciwskurczowych opóźnia wiązanie mieszanek do druku oraz obniża ich wstępną wytrzymałość na ściskanie.
- 9. Dodanie nasączonych włókien celulozowych upłynnia mieszankę, obniża jej wstępną wytrzymałość na ściskanie oraz zwiększa odkształcenia własne w trakcie druku.
- 10. Dla elementów drukowanych narażonych na bezpośrednie wysychanie skurcz w ciągu pierwszych 24h stanowi około 90% odkształceń rejestrowanych po 28 dniach dojrzewania. Po 7 dniach elementy uzyskiwały około 98% końcowych odkształceń. Kluczowym okresem pod względem pielęgnacji jest zatem pierwsza doba po wydruku.
- 11. Różnica skurczu mierzonego dla elementów wielowarstwowych w stosunku do jednowarstwowej próbki waha się od 7% do 12% w zależności od analizowanej warstwy. Przebieg skurczu dla obu próbek badawczych jest ten sam. Na potrzeby badań laboratoryjnych można przeprowadzać pomiary na próbkach jednowarstwowych.
- 12. Zastosowanie pielęgnacji zewnętrznej w formie zraszania próbki wodą wykazało najwyższą skuteczność pozwalając na redukcję odkształceń skurczowych o prawie 97%.
- Izolowanie próbek folią lub wilgotną geowłókniną jest mniej skuteczne niż zraszanie próbek wodą. Metody te są nieadekwatne w kontekście technologii druku 3D gdyż stwarzają możliwość uszkodzenia świeżego materiału w trakcie ich aplikacji.
- Zastosowanie środka błonotwórczego jako formy pielęgnacji zewnętrznej pozwala na redukcję odkształceń skurczowych o prawie 50% przy jednokrotnym zastosowaniu bezpośrednio po wykonaniu próbki badawczej.
- 15. Zastosowanie pielęgnacji wewnętrznej w formie domieszki przeciwskurczowej pozwala na redukcję odkształceń do 19% przy dozowaniu równym 4% masy cementu. Redukcji skurczu towarzyszy również obniżenie właściwości mechanicznych kompozytu.
- 16. Modyfikacje składu mieszanki poprzez zwiększenie uziarnienia kruszywa obniża skurcz całkowity kompozytu o 25% pozostając neutralnym w stosunku do parametrów mechanicznych. Zwiększenie rozmiaru kruszywa pogarsza jednak pompowalność, drukowalność mieszanki oraz estetykę wydruku.
- 17. Wpływ pielęgnacji zewnętrznej na wytrzymałość na ściskanie próbek dojrzewających w warunkach zwiększonego wysychanie jest nieznaczny i zawiera się w przedziale 10%. Pielęgnacja zewnętrzna poprawia wytrzymałość na zginanie. Najskuteczniejszą formą jest zraszanie próbek wodą co przekłada się na wytrzymałość wyższą o 102% w stosunku do próbek pozbawionych pielęgnacji. Zastosowanie środka błonotwórczego zwiększyło końcową wytrzymałość na zginanie o 87%. Pielęgnacja zewnętrzna minimalizuje

odkształcenia skurczowe, które w młodym materiale mogą powodować mikropęknięcia i zarysowania osłabiające matrycę cementową.

- 18. Dodatek nasączonych włókien celulozowych zwiększył skurcz mieszanki oraz obniżył jej właściwości mechaniczne. Spowodowane jest to pustkami powietrznymi powstającymi na skutek kurczenia się celulozy oddającej wilgoć do otaczającej jej matrycy cementowej.
- 19. Wydruki weryfikacyjne potwierdziły konieczność stosowania pielęgnacji. Element pozbawiony jakiejkolwiek formy ochrony ulegał zarysowaniu w ciągu pierwszych 6 godzin dojrzewania. Jedyną skuteczną metodą, eliminującą zarysowanie fragmentu ściennego było zraszanie elementu wodą. Pojedyncza warstwa środka błonotwórczego nie była wystarczającym zabezpieczeniem przed zarysowaniem.

17. PLAN DALSZYCH BADAŃ

W trakcie prowadzonych badań sformułowano problemy badawcze, które w ocenie Autora wymagają dalszego zgłębienia oraz badań. Dodatkowo stały rozwój technologii druku 3D na świecie oraz ilość dostępnych publikacji wskazują konieczne kierunki rozwoju i dalszej pracy. Po analizie najnowszej literatury oraz na podstawie wniosków z przeprowadzonych badań nakreślono dalsze kierunki rozwoju, które obejmują:

- analizę wpływu pielęgnacji na sczepność warstw elementów drukowanych;
- analizę wpływu pielęgnacji na mikrostrukturę porów próbek drukowanych;
- wpływ warunków dojrzewania na aspekty trwałościowe elementów drukowanych takie jak mrozoodporność, nasiąkliwość czy odporność na agresję chemiczną;
- ocenę rozwoju parametrów wytrzymałościowych w czasie pierwszych 24h dojrzewania elementów drukowanych;
- zastosowanie technik cyfrowej analizy obrazu do pomiarów odkształceń skurczowych średniogabarytowych elementów konstrukcyjnych;
- możliwość zastosowania nanodomieszek i ich wpływ na rozwój skurczu w kompozytach cementowych.

W ostatnim czasie na Wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska realizowane są projekty badawcze związane z technologią druku 3D materiałami cementowymi. Zaowocowało to zwiększeniem bazy sprzętu niezbędnego do prowadzenia dalszych prac oraz wydruków elementów o wymiarach do 5 x 4 x 3 m. Dzięki temu możliwe będą dalsze prace badawcze związane z rozwoje technologii druku 3D w Polsce i na świecie.

18. BIBLIOGRAFIA

- 1. Paul, S. C.; van Zijl, G. P. A. G.; Tan, M. J.; Gibson, I. A Review of 3D Concrete Printing Systems and Materials Properties: Current Status and Future Research Prospects. *Rapid Prototyp. J.* **2018**, *24* (4), 784–798. https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2016-0154.
- 2. Hull, C. Apparatus for Production of Three Dimensional Objects by Stereolithography, 1986.
- 3. Andre, J.-C.; Le Mehaute, A.; De Witte, O. Dispositif Pour Realiser Un Modele de Piece Industrielle, 1984.
- 4. Namiki, M.; Ueda, M.; Todoroki, A.; Hirano, Y.; Matsuzaki, R. 3D Printing of Continuous Fiber Reinforced Plastic. In *SAMPE Seattle 2014 International Conference and Exhibition*; International SAMPE Technical Conference; Soc. for the Advancement of Material and Process Engineering, 2014.
- 5. Chae, M. P.; Rozen, W. M.; McMenamin, P. G.; Findlay, M. W.; Spychal, R. T.; Hunter-Smith, D. J. Emerging Applications of Bedside 3D Printing in Plastic Surgery. *Front. Surg.* **2015**, *2*. https://doi.org/10.3389/fsurg.2015.00025.
- 6. Nakagawa, Y.; Mori, K.; Maeno, T. 3D Printing of Carbon Fibre-Reinforced Plastic Parts. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2017, 91 (5–8), 2811–2817. https://doi.org/10.1007/s00170-016-9891-7.
- 7. Son, J.; Kim, D. G.; Lee, S.; Park, J.; Kim, Y.; Schaarschmidt, T.; Kim, Y. K. Improved 3D Printing Plastic Scintillator Fabrication. *J. Korean Phys. Soc.* **2018**, *73* (7), 887–892. https://doi.org/10.3938/jkps.73.887.
- Singh, R.; Kumar, R.; Singh, I. Investigations on 3D Printed Thermosetting and Ceramic-Reinforced Recycled Thermoplastic-Based Functional Prototypes. J. Thermoplast. Compos. Mater. 2019, 089270571986462. https://doi.org/10.1177/0892705719864623.
- Mamatha, S.; Biswas, P.; Das, D.; Johnson, R. Fabrication of Complex Shaped Ceramic Articles from 3D Printed Polylactic Acid Templates by Replication Process. *Ceram. Int.* 2019, 45 (15), 19577–19580. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.203.
- Shen, M.; Qin, W.; Xing, B.; Zhao, W.; Gao, S.; Sun, Y.; Jiao, T.; Zhao, Z. Mechanical Properties of 3D Printed Ceramic Cellular Materials with Triply Periodic Minimal Surface Architectures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021, 41 (2), 1481–1489. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.062.
- 11. Panda, B.; Tay, Y. W. D.; Paul, S. C.; Tan, M. J. Current Challenges and Future Potential of 3D Concrete Printing. *Materwiss. Werkstech.* **2018**, *49* (5), 666–673. https://doi.org/10.1002/mawe.201700279.
- 12. Drizo, A.; Pegna, J. Environmental Impacts of Rapid Prototyping: An Overview of Research to Date. *Rapid Prototyp. J.* **2006**, *12* (2), 64–71. https://doi.org/10.1108/13552540610652393.
- 13. Schuldt, S. J.; Jagoda, J. A.; Hoisington, A. J.; Delorit, J. D. A Systematic Review and Analysis of the Viability of 3D-Printed Construction in Remote Environments. *Autom. Constr.* **2021**, *125*, 103642. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2021.103642.
- 14. Ur Rehman, A.; Sglavo, V. M. 3D Printing of Geopolymer-Based Concrete for Building Applications. *Rapid Prototyp. J.* **2020**, *26* (10), 1783–1788. https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2019-0244.
- 15. Xia, M.; Sanjayan, J. Method of Formulating Geopolymer for 3D Printing for Construction Applications. *Mater. Des.* **2016**, *110*, 382–390. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.136.
- Voney, V.; Odaglia, P.; Brumaud, C.; Dillenburger, B.; Habert, G. From Casting to 3D Printing Geopolymers: A Proof of Concept. *Cem. Concr. Res.* 2021, 143, 106374. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106374.
- 17. Ambrosi, A.; Pumera, M. 3D-Printing Technologies for Electrochemical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (10), 2740–2755. https://doi.org/10.1039/C5CS00714C.
- 18. Lewandowski, J. J.; Seifi, M. Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2016**, *46* (1), 151–186. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032024.
- 19. Herzog, D.; Seyda, V.; Wycisk, E.; Emmelmann, C. Additive Manufacturing of Metals. *Acta Mater.* **2016**, *117*, 371–392. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- 20. Gibson, I.; Rosen, D.; Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies*; Springer New York: New York, NY, 2015. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3.
- 21. Ruiz, O.; Arroyave, S.; Cardona, J. EGCL: An Extended G-Code Language with Flow Control, Functions and Mnemonic Variables. *Int. J. Comput. Inf. Eng.* **2012**, *6* (7), 872–879.
- 22. Tay, Y. W. D.; Panda, B.; Paul, S. C.; Noor Mohamed, N. A.; Tan, M. J.; Leong, K. F. 3D Printing Trends in Building and Construction Industry: A Review. *Virtual Phys. Prototyp.* **2017**, *12* (3), 261–276. https://doi.org/10.1080/17452759.2017.1326724.
- 23. Wangler, T.; Roussel, N.; Bos, F. P.; Salet, T. A. M.; Flatt, R. J. Digital Concrete: A Review. *Cem. Concr. Res.* **2019**, *123*, 105780. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105780.
- 24. Buswell, R. A.; Leal de Silva, W. R.; Jones, S. Z.; Dirrenberger, J. 3D Printing Using Concrete Extrusion: A Roadmap for Research. *Cem. Concr. Res.* **2018**, *112*, 37–49. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.006.
- 25. Lowke, D.; Dini, E.; Perrot, A.; Weger, D.; Gehlen, C.; Dillenburger, B. Particle-Bed 3D Printing in Concrete Construction Possibilities and Challenges. *Cem. Concr. Res.* 2018, *112*, 50–65.

https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.018.

- 26. Khoshnevis, B. Automated Construction by Contour Crafting—Related Robotics and Information Technologies. *Autom. Constr.* **2004**, *13* (1), 5–19. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2003.08.012.
- 27. Wu, P.; Wang, J.; Wang, X. A Critical Review of the Use of 3-D Printing in the Construction Industry. *Autom. Constr.* **2016**, *68*, 21–31. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2016.04.005.
- 28. Al Jassmi, H.; Al Najjar, F.; Mourad, A.-H. I. Large-Scale 3D Printing: The Way Forward. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *324*, 012088. https://doi.org/10.1088/1757-899X/324/1/012088.
- Gosselin, C.; Duballet, R.; Roux, P.; Gaudillière, N.; Dirrenberger, J.; Morel, P. Large-Scale 3D Printing of Ultra-High Performance Concrete a New Processing Route for Architects and Builders. *Mater. Des.* 2016, *100*, 102–109. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.097.
- 30. Ghaffar, S. H.; Corker, J.; Fan, M. Additive Manufacturing Technology and Its Implementation in Construction as an Eco-Innovative Solution. *Autom. Constr.* **2018**, *93*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2018.05.005.
- 31. Cong, P.; Cheng, Y. Advances in Geopolymer Materials: A Comprehensive Review. *J. Traffic Transp. Eng. (English Ed.* **2021**, 8 (3), 283–314. https://doi.org/10.1016/j.jtte.2021.03.004.
- 32. Hou, S.; Duan, Z.; Xiao, J.; Ye, J. A Review of 3D Printed Concrete: Performance Requirements, Testing Measurements and Mix Design. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *273*, 121745. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121745.
- 33. Siddika, A.; Mamun, M. A. Al; Ferdous, W.; Saha, A. K.; Alyousef, R. 3D-Printed Concrete: Applications, Performance, and Challenges. *J. Sustain. Cem. Mater.* **2020**, *9* (3), 127–164. https://doi.org/10.1080/21650373.2019.1705199.
- 34. Ravenscroft, T. World's longest 3D-printed concrete bridge opens in Shanghai https://www.dezeen.com/2019/02/05/worlds-longest-3d-printed-concrete-bridge-shanghai/ (accessed Jun 4, 2021).
- 35. Lim, S.; Buswell, R. A.; Le, T. T.; Austin, S. A.; Gibb, A. G. F.; Thorpe, T. Developments in Construction-Scale Additive Manufacturing Processes. *Autom. Constr.* **2012**, *21*, 262–268. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2011.06.010.
- 36. Jackson, R. J.; Wojcik, A.; Miodownik, M. 3D Printing of Asphalt and Its Effect on Mechanical Properties. *Mater. Des.* **2018**, *160*, 468–474. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.030.
- Jones, S. Z.; Bentz, D. P.; Martys, N. S.; George, W. L.; Thomas, A. Rheological Control of 3D Printable Cement Paste and Mortars. In *RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*; Springer, 2018; pp 70–80.
- 38. Jeong, H.; Han, S.-J.; Choi, S.-H.; Lee, Y. J.; Yi, S. T.; Kim, K. S. Rheological Property Criteria for Buildable 3D Printing Concrete. *Materials (Basel).* **2019**, *12* (4), 657.
- 39. Weng, Y.; Lu, B.; Tan, M. J.; Qian, S. Rheology and Printability of Engineered Cementitious Compositesa Literature Review. In *Conference on Progress in Additive Manufacturing (Pro-AM 2016)*; 2016; Vol. 427, p 432.
- 40. Lu, B.; Weng, Y.; Li, M.; Qian, Y.; Leong, K. F.; Tan, M. J.; Qian, S. A Systematical Review of 3D Printable Cementitious Materials. *Constr. Build. Mater.* **2019**, 207, 477–490.
- 41. Gibbons, G. J.; Williams, R.; Purnell, P.; Farahi, E. 3D Printing of Cement Composites. *Adv. Appl. Ceram.* **2010**, *109* (5), 287–290.
- 42. Maier, A.-K.; Dezmirean, L.; Will, J.; Greil, P. Three-Dimensional Printing of Flash-Setting Calcium Aluminate Cement. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46* (9), 2947–2954.
- 43. Ju, Y.; Jia, Y.; Liu, H.; Chen, J. Mesomechanism of Steel Fiber Reinforcement and Toughening of Reactive Powder Concrete. *Sci. China Ser. E Technol. Sci.* **2007**, *50* (6), 815–832.
- 44. Natanzi, A. S.; McNally, C. Characterising Concrete Mixes for 3D Printing; 2020; pp 83–92. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_9.
- 45. Rahul, A. V; Santhanam, M.; Meena, H.; Ghani, Z. 3D Printable Concrete: Mixture Design and Test Methods. *Cem. Concr. Compos.* **2019**, *97*, 13–23.
- 46. Le, T. T.; Austin, S. A.; Lim, S.; Buswell, R. A.; Gibb, A. G. F.; Thorpe, T. Mix Design and Fresh Properties for High-Performance Printing Concrete. *Mater. Struct.* **2012**, *45* (8), 1221–1232.
- Sikora, P.; Chougan, M.; Cuevas, K.; Liebscher, M.; Mechtcherine, V.; Ghaffar, S. H.; Liard, M.; Lootens, D.; Krivenko, P.; Sanytsky, M.; et al. The Effects of Nano- and Micro-Sized Additives on 3D Printable Cementitious and Alkali-Activated Composites: A Review. *Appl. Nanosci.* 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01738-2.
- Nerella, V. N.; Mechtcherine, V. Studying the Printability of Fresh Concrete for Formwork-Free Concrete Onsite 3D Printing Technology (CONPrint3D). In *3D Concrete Printing Technology*; Elsevier, 2019; pp 333–347. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815481-6.00016-6.
- 49. Chougan, M.; Hamidreza Ghaffar, S.; Jahanzat, M.; Albar, A.; Mujaddedi, N.; Swash, R. The Influence of Nano-Additives in Strengthening Mechanical Performance of 3D Printed Multi-Binder Geopolymer

Composites. *Constr. Build. Mater.* **2020**, 250, 118928. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118928.

- 50. Graybeal, B. A. *Material Property Characterization of Ultra-High Performance Concrete*; United States. Federal Highway Administration. Office of Infrastructure ..., 2006.
- 51. Neville, A. M.; Brooks, J. J. Concrete Technology; Prentice Hall: England, 2010.
- 52. Sobuz, H. R.; Visintin, P.; Mohamed Ali, M. S.; Singh, M.; Griffith, M. C.; Sheikh, A. H. Manufacturing Ultra-High Performance Concrete Utilising Conventional Materials and Production Methods. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *111*, 251–261. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.102.
- 53. Ma, G.; Wang, L.; Ju, Y. State-of-the-Art of 3D Printing Technology of Cementitious Material—An Emerging Technique for Construction. *Sci. China Technol. Sci.* **2018**, *61* (4), 475–495. https://doi.org/10.1007/s11431-016-9077-7.
- Skibicki, S.; Kaszyńska, M.; Wahib, N.; Techman, M.; Federowicz, K.; Zieliński, A.; Wróblewski, T.; Olczyk, N.; Hoffmann, M. Properties of Composite Modified with Limestone Powder for 3D Concrete Printing; 2020; pp 125–134. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_13.
- 55. Sikora, P.; Abd Elrahman, M.; Stephan, D. The Influence of Nanomaterials on the Thermal Resistance of Cement-Based Composites—A Review. *Nanomaterials* **2018**, *8* (7), 465. https://doi.org/10.3390/nano8070465.
- 56. Federowicz, K.; Techman, M.; Sanytsky, M.; Sikora, P. Modification of Lightweight Aggregate Concretes with Silica Nanoparticles—A Review. *Materials (Basel).* **2021**, *14* (15), 4242. https://doi.org/10.3390/ma14154242.
- 57. Perrot, A.; Rangeard, D.; Pierre, A. Structural Built-up of Cement-Based Materials Used for 3D-Printing Extrusion Techniques. *Mater. Struct.* **2016**, *49* (4), 1213–1220. https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0.
- 58. Le, T. T.; Austin, S. A.; Lim, S.; Buswell, R. A.; Law, R.; Gibb, A. G. F.; Thorpe, T. Hardened Properties of High-Performance Printing Concrete. *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42* (3), 558–566. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.12.003.
- 59. Nerella, V. N.; Näther, M.; Iqbal, A.; Butler, M.; Mechtcherine, V. Inline Quantification of Extrudability of Cementitious Materials for Digital Construction. *Cem. Concr. Compos.* **2019**, *95*, 260–270. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.09.015.
- 60. Zhang, Y.; Zhang, Y.; She, W.; Yang, L.; Liu, G.; Yang, Y. Rheological and Harden Properties of the High-Thixotropy 3D Printing Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *201*, 278–285.
- 61. Paul, S. C.; Tay, Y. W. D.; Panda, B.; Tan, M. J. Fresh and Hardened Properties of 3D Printable Cementitious Materials for Building and Construction. *Arch. Civ. Mech. Eng.* **2018**, *18* (1), 311–319. https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008.
- 62. Mechtcherine, V.; Nerella, V. N.; Will, F.; Näther, M.; Otto, J.; Krause, M. Large-Scale Digital Concrete Construction – CONPrint3D Concept for on-Site, Monolithic 3D-Printing. *Autom. Constr.* **2019**, *107*, 102933. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102933.
- 63. Kazemian, A.; Yuan, X.; Cochran, E.; Khoshnevis, B. Cementitious Materials for Construction-Scale 3D Printing: Laboratory Testing of Fresh Printing Mixture. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *145*, 639–647. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015.
- 64. WinSun. WinSun China builds world's first 3D printed villa and tallest 3D printed apartment building www.3ders.org (accessed May 14, 2018).
- 65. Nerella, V. N.; Krause, M.; Näther, M.; Mechtcherine, V. Studying Printability of Fresh Concrete for Formwork Free Concrete On-Site 3D Printing Technology (CONPrint3D). In *Proceeding for the 25th Conference on Rheology of Building Materials*; Regensburg, 2016.
- 66. Anell, L. Concrete 3d Printer, Lund University, 2015.
- 67. Malaeb, Z.; AlSakka, F.; Hamzeh, F. 3D Concrete Printing: Machine Design, Mix Proportioning, and Mix Comparison between Different Machine Setups. In *3D concrete printing technology*; Elsevier, 2019; pp 115–136.
- Rushing, T. S.; Al-Chaar, G.; Eick, B. A.; Burroughs, J.; Shannon, J.; Barna, L.; Case, M. Investigation of Concrete Mixtures for Additive Construction. *Rapid Prototyp. J.* 2017, 23 (1), 74–80. https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2015-0124.
- 69. Park maszynowy pompy do betonu http://pompbet.pl/park_maszynowy/ (accessed Nov 8, 2021).
- 70. Wolfs, R. J. M.; Bos, F. P.; Salet, T. A. M. Early Age Mechanical Behaviour of 3D Printed Concrete: Numerical Modelling and Experimental Testing. *Cem. Concr. Res.* 2018, 106, 103–116. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.001.
- Chen, Y.; He, S.; Gan, Y.; Çopuroğlu, O.; Veer, F.; Schlangen, E. A Review of Printing Strategies, Sustainable Cementitious Materials and Characterization Methods in the Context of Extrusion-Based 3D Concrete Printing. *J. Build. Eng.* 2022, 45, 103599. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103599.
- 72. Panda, B.; Ruan, S.; Unluer, C.; Tan, M. J. Improving the 3D Printability of High Volume Fly Ash

Mixtures via the Use of Nano Attapulgite Clay. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *165*, 75–83. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.109.

- 73. Panda, B.; Tan, M. J. Rheological Behavior of High Volume Fly Ash Mixtures Containing Micro Silica for Digital Construction Application. *Mater. Lett.* **2019**, *237*, 348–351. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.131.
- 74. Panda, B.; Lim, J. H.; Tan, M. J. Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Early Age Concrete in the Context of Digital Construction. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *165*, 563–571. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.040.
- 75. Panda, B.; Noor Mohamed, N. A.; Paul, S. C.; Bhagath Singh, G.; Tan, M. J.; Šavija, B. The Effect of Material Fresh Properties and Process Parameters on Buildability and Interlayer Adhesion of 3D Printed Concrete. *Materials (Basel).* **2019**, *12* (13), 2149. https://doi.org/10.3390/ma12132149.
- 76. Chaves Figueiredo, S.; Romero Rodríguez, C.; Ahmed, Z. Y.; Bos, D. H.; Xu, Y.; Salet, T. M.; Çopuroğlu, O.; Schlangen, E.; Bos, F. P. An Approach to Develop Printable Strain Hardening Cementitious Composites. *Mater. Des.* 2019, 169, 107651. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107651.
- 77. Panda, B.; Tan, M. J. Material Properties of 3D Printable High-Volume Slag Cement. In *Proceedings of* the First International Conference on 3D Construction Printing (3DcP) in Conjunction with the 6th International Conference on Innovative Production and Construction (IPC 2018), Melbourne, Australia; 2018; pp 26–28.
- Rahul, A. V.; Sharma, A.; Santhanam, M. A Desorptivity-Based Approach for the Assessment of Phase Separation during Extrusion of Cementitious Materials. *Cem. Concr. Compos.* 2020, 108, 103546. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103546.
- 79. Vance, K.; Kumar, A.; Sant, G.; Neithalath, N. The Rheological Properties of Ternary Binders Containing Portland Cement, Limestone, and Metakaolin or Fly Ash. *Cem. Concr. Res.* **2013**, *52*, 196–207. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.007.
- 80. Ma, G.; Wang, L. A Critical Review of Preparation Design and Workability Measurement of Concrete Material for Largescale 3D Printing. *Front. Struct. Civ. Eng.* **2018**, *12* (3), 382–400. https://doi.org/10.1007/s11709-017-0430-x.
- Ma, G.; Li, Z.; Wang, L. Printable Properties of Cementitious Material Containing Copper Tailings for Extrusion Based 3D Printing. *Constr. Build. Mater.* 2018, 162, 613–627. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051.
- 82. Tay, Y. W. D.; Qian, Y.; Tan, M. J. Printability Region for 3D Concrete Printing Using Slump and Slump Flow Test. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *174*, 106968. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106968.
- 83. Alghamdi, H.; Neithalath, N. Synthesis and Characterization of 3D-Printable Geopolymeric Foams for Thermally Efficient Building Envelope Materials. *Cem. Concr. Compos.* **2019**, *104*, 103377. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103377.
- 84. Panda, B.; Tan, M. J. Experimental Study on Mix Proportion and Fresh Properties of Fly Ash Based Geopolymer for 3D Concrete Printing. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (9), 10258–10265. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.031.
- 85. Chen, Y.; Chaves Figueiredo, S.; Li, Z.; Chang, Z.; Jansen, K.; Çopuroğlu, O.; Schlangen, E. Improving Printability of Limestone-Calcined Clay-Based Cementitious Materials by Using Viscosity-Modifying Admixture. *Cem. Concr. Res.* **2020**, *132*, 106040. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106040.
- 86. ASTM, C. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar. ASTM Int. 2007.
- 87. Roussel, N. Rheological Requirements for Printable Concretes. *Cem. Concr. Res.* 2018, *112*, 76–85. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.005.
- Mechtcherine, V.; Bos, F. P.; Perrot, A.; da Silva, W. R. L.; Nerella, V. N.; Fataei, S.; Wolfs, R. J. M.; Sonebi, M.; Roussel, N. Extrusion-Based Additive Manufacturing with Cement-Based Materials – Production Steps, Processes, and Their Underlying Physics: A Review. *Cem. Concr. Res.* 2020, *132*, 106037. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106037.
- 89. Marchon, D.; Kawashima, S.; Bessaies-Bey, H.; Mantellato, S.; Ng, S. Hydration and Rheology Control of Concrete for Digital Fabrication: Potential Admixtures and Cement Chemistry. *Cem. Concr. Res.* **2018**, *112*, 96–110. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014.
- 90. Reiter, L.; Wangler, T.; Anton, A.; Flatt, R. J. Setting on Demand for Digital Concrete Principles, Measurements, Chemistry, Validation. *Cem. Concr. Res.* **2020**, *132*, 106047. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106047.
- 91. Reiter, L.; Wangler, T.; Roussel, N.; Flatt, R. J. The Role of Early Age Structural Build-up in Digital Fabrication with Concrete. *Cem. Concr. Res.* **2018**, *112*, 86–95. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.011.
- 92. De Schutter, G.; Lesage, K.; Mechtcherine, V.; Nerella, V. N.; Habert, G.; Agusti-Juan, I. Vision of 3D Printing with Concrete — Technical, Economic and Environmental Potentials. *Cem. Concr. Res.* 2018, *112*, 25–36. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.001.

- 93. Leal da Silva, W. R.; Fryda, H.; Bousseau, J.-N.; Andreani, P.-A.; Andersen, T. J. Evaluation of Early-Age Concrete Structural Build-Up for 3D Concrete Printing by Oscillatory Rheometry; 2020; pp 35–47. https://doi.org/10.1007/978-3-030-20216-3_4.
- 94. Mechtcherine, V.; Nerella, V. N.; Kasten, K. Testing Pumpability of Concrete Using Sliding Pipe Rheometer. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *53*, 312–323. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.037.
- 95. Wallevik, O. H.; Wallevik, J. E. Rheology as a Tool in Concrete Science: The Use of Rheographs and Workability Boxes. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41* (12), 1279–1288.
- 96. Shao, Y.; Shah, S. P. Mechanical Properties of PVA Fiber Reinforced Cement Composites Fabricated by Extrusion Processing. *ACI Mater. J.* **1997**, *94* (6), 555–564.
- 97. Akkaya, Y.; Peled, A.; Shah, S. P. Parameters Related to Fiber Length and Processing in Cementitious Composites. *Mater. Struct.* **2000**, *33* (8), 515–524. https://doi.org/10.1007/BF02480529.
- 98. Bong, S.; Nematollahi, B.; Nazari, A.; Xia, M.; Sanjayan, J. Method of Optimisation for Ambient Temperature Cured Sustainable Geopolymers for 3D Printing Construction Applications. *Materials* (*Basel*). **2019**, *12* (6), 902. https://doi.org/10.3390/ma12060902.
- 99. Panda, B.; Unluer, C.; Tan, M. J. Investigation of the Rheology and Strength of Geopolymer Mixtures for Extrusion-Based 3D Printing. *Cem. Concr. Compos.* 2018, 94, 307–314. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.002.
- Panda, B.; Singh, G. B.; Unluer, C.; Tan, M. J. Synthesis and Characterization of One-Part Geopolymers for Extrusion Based 3D Concrete Printing. J. Clean. Prod. 2019, 220, 610–619. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.185.
- 101. Perrot, A.; Rangeard, D.; Nerella, V. N.; Mechtcherine, V. Extrusion of Cement-Based Materials an Overview. *RILEM Tech. Lett.* **2019**, *3*, 91–97. https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2018.75.
- 102. Chen, Y.; Chaves Figueiredo, S.; Yalçinkaya, Ç.; Çopuroğlu, O.; Veer, F.; Schlangen, E. The Effect of Viscosity-Modifying Admixture on the Extrudability of Limestone and Calcined Clay-Based Cementitious Material for Extrusion-Based 3D Concrete Printing. *Materials (Basel).* 2019, *12* (9), 1374. https://doi.org/10.3390/ma12091374.
- 103. Pierre, A.; Perrot, A.; Histace, A.; Gharsalli, S.; Kadri, E.-H. A Study on the Limitations of a Vane Rheometer for Mineral Suspensions Using Image Processing. *Rheol. Acta* 2017, 56 (4), 351–367. https://doi.org/10.1007/s00397-017-0993-4.
- 104. Basterfield, R. A.; Lawrence, C. J.; Adams, M. J. On the Interpretation of Orifice Extrusion Data for Viscoplastic Materials. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60* (10), 2599–2607. https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.12.019.
- 105. Zhou, X.; Li, Z.; Fan, M.; Chen, H. Rheology of Semi-Solid Fresh Cement Pastes and Mortars in Orifice Extrusion. *Cem. Concr. Compos.* **2013**, *37*, 304–311. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.004.
- 106. Chen, Y.; Romero Rodriguez, C.; Li, Z.; Chen, B.; Çopuroğlu, O.; Schlangen, E. Effect of Different Grade Levels of Calcined Clays on Fresh and Hardened Properties of Ternary-Blended Cementitious Materials for 3D Printing. *Cem. Concr. Compos.* **2020**, *114*, 103708. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103708.
- 107. Li, Z.; Wang, L.; Ma, G. Method for the Enhancement of Buildability and Bending Resistance of 3D Printable Tailing Mortar. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* **2018**, *12* (1), 37. https://doi.org/10.1186/s40069-018-0269-0.
- 108. Wolfs, R. J. M.; Bos, F. P.; Salet, T. A. M. Triaxial Compression Testing on Early Age Concrete for Numerical Analysis of 3D Concrete Printing. *Cem. Concr. Compos.* 2019, 104, 103344. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103344.
- 109. Wolfs, R. J. M.; Suiker, A. S. J. Structural Failure during Extrusion-Based 3D Printing Processes. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *104* (1–4), 565–584. https://doi.org/10.1007/s00170-019-03844-6.
- Wangler, T.; Lloret, E.; Reiter, L.; Hack, N.; Gramazio, F.; Kohler, M.; Bernhard, M.; Dillenburger, B.; Buchli, J.; Roussel, N. Digital Concrete: Opportunities and Challenges. *RILEM Tech. Lett.* 2016, 1, 67– 75.
- 111. Wolfs, R. J. M. Experimental Characterization and Numerical Modelling of 3D Printed Concrete: Controlling Structural Behaviour in the Fresh and Hardened State. **2019**.
- 112. Khan, M. S.; Sanchez, F.; Zhou, H. 3-D Printing of Concrete: Beyond Horizons. *Cem. Concr. Res.* **2020**, *133*, 106070. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106070.
- 113. Wolfs, R. J. M.; Bos, F. P.; Salet, T. A. M. Hardened Properties of 3D Printed Concrete: The Influence of Process Parameters on Interlayer Adhesion. *Cem. Concr. Res.* 2019, 119, 132–140. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.017.
- 114. Chen, Y.; Jansen, K.; Zhang, H.; Romero Rodriguez, C.; Gan, Y.; Çopuroğlu, O.; Schlangen, E. Effect of Printing Parameters on Interlayer Bond Strength of 3D Printed Limestone-Calcined Clay-Based Cementitious Materials: An Experimental and Numerical Study. *Constr. Build. Mater.* 2020, 262, 120094. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120094.

- 115. Nerella, V. N.; Krause, M.; Mechtcherine, V. Direct Printing Test for Buildability of 3D-Printable Concrete Considering Economic Viability. *Autom. Constr.* **2020**, *109*, 102986. https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102986.
- 116. Ogura, H.; Nerella, V.; Mechtcherine, V. Developing and Testing of Strain-Hardening Cement-Based Composites (SHCC) in the Context of 3D-Printing. *Materials (Basel).* **2018**, *11* (8), 1375. https://doi.org/10.3390/ma11081375.
- 117. Kaszyńska, M.; Skibicki, S.; Hoffmann, M. 3D Concrete Printing for Sustainable Construction. *Energies* **2020**, *13* (23), 6351. https://doi.org/10.3390/en13236351.
- 118. Arunothayan, A. R.; Nematollahi, B.; Ranade, R.; Bong, S. H.; Sanjayan, J. Development of 3D-Printable Ultra-High Performance Fiber-Reinforced Concrete for Digital Construction. *Constr. Build. Mater.* 2020, 257, 119546. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119546.
- 119. Zielinski, A.; Kaszynska, M.; Skibicki, S.; Olczyk, N. Development of Autogenous Shrinkage Deformation and Strength Parameters in Self-Consolidating Concrete with Light and Natural Aggregate. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *471*, 032019. https://doi.org/10.1088/1757-899X/471/3/032019.
- 120. Chen; Li; Chaves Figueiredo; Çopuroğlu; Veer; Schlangen. Limestone and Calcined Clay-Based Sustainable Cementitious Materials for 3D Concrete Printing: A Fundamental Study of Extrudability and Early-Age Strength Development. *Appl. Sci.* **2019**, *9* (9), 1809. https://doi.org/10.3390/app9091809.
- 121. Voigt, T.; Malonn, T.; Shah, S. P. Green and Early Age Compressive Strength of Extruded Cement Mortar Monitored with Compression Tests and Ultrasonic Techniques. *Cem. Concr. Res.* 2006, *36* (5), 858–867. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.09.005.
- 122. Wolfs, R. J. M.; Bos, F. P.; Salet, T. A. M. Correlation between Destructive Compression Tests and Non-Destructive Ultrasonic Measurements on Early Age 3D Printed Concrete. *Constr. Build. Mater.* 2018, 181, 447–454. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.060.
- 123. Rahul, A. V.; Santhanam, M. Evaluating the Printability of Concretes Containing Lightweight Coarse Aggregates. *Cem. Concr. Compos.* **2020**, *109*, 103570. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103570.
- 124. Zhang, C.; Hou, Z.; Chen, C.; Zhang, Y.; Mechtcherine, V.; Sun, Z. Design of 3D Printable Concrete Based on the Relationship between Flowability of Cement Paste and Optimum Aggregate Content. *Cem. Concr. Compos.* **2019**, *104*, 103406. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103406.
- 125. Tay, Y. W. D.; Ting, G. H. A.; Qian, Y.; Panda, B.; He, L.; Tan, M. J. Time Gap Effect on Bond Strength of 3D-Printed Concrete. *Virtual Phys. Prototyp.* **2019**, *14* (1), 104–113. https://doi.org/10.1080/17452759.2018.1500420.
- 126. Liu, Z.; Li, M.; Weng, Y.; Wong, T. N.; Tan, M. J. Mixture Design Approach to Optimize the Rheological Properties of the Material Used in 3D Cementitious Material Printing. *Constr. Build. Mater.* 2019, 198, 245–255. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.252.
- 127. Nerella, V. N.; Beigh, M. A. B.; Fataei, S.; Mechtcherine, V. Strain-Based Approach for Measuring Structural Build-up of Cement Pastes in the Context of Digital Construction. *Cem. Concr. Res.* 2019, *115*, 530–544. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.08.003.
- 128. Barnes, H. A.; Carnali, J. O. The Vane-in-cup as a Novel Rheometer Geometry for Shear Thinning and Thixotropic Materials. J. Rheol. (N. Y. N. Y). **1990**, 34 (6), 841–866. https://doi.org/10.1122/1.550103.
- 129. Ovarlez, G. Introduction to the Rheometry of Complex Suspensions. In *Understanding the rheology of concrete*; Elsevier, 2012; pp 23–62.
- Roussel, N.; Bessaies-Bey, H.; Kawashima, S.; Marchon, D.; Vasilic, K.; Wolfs, R. Recent Advances on Yield Stress and Elasticity of Fresh Cement-Based Materials. *Cem. Concr. Res.* 2019, *124*, 105798. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105798.
- 131. Roussel, N.; Ovarlez, G.; Garrault, S.; Brumaud, C. The Origins of Thixotropy of Fresh Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42* (1), 148–157. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004.
- Ivanova, I.; Mechtcherine, V. Possibilities and Challenges of Constant Shear Rate Test for Evaluation of Structural Build-up Rate of Cementitious Materials. *Cem. Concr. Res.* 2020, 130, 105974. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105974.
- 133. Lowke, D. Thixotropy of SCC—A Model Describing the Effect of Particle Packing and Superplasticizer Adsorption on Thixotropic Structural Build-up of the Mortar Phase Based on Interparticle Interactions. *Cem. Concr. Res.* **2018**, *104*, 94–104. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.11.004.
- 134. Yuan, Q.; Zhou, D.; Li, B.; Huang, H.; Shi, C. Effect of Mineral Admixtures on the Structural Build-up of Cement Paste. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *160*, 117–126. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.050.
- 135. Mahaut, F.; Mokéddem, S.; Chateau, X.; Roussel, N.; Ovarlez, G. Effect of Coarse Particle Volume Fraction on the Yield Stress and Thixotropy of Cementitious Materials. *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38* (11), 1276–1285. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.06.001.
- 136. Yuan, Q.; Zhou, D.; Khayat, K. H.; Feys, D.; Shi, C. On the Measurement of Evolution of Structural Build-

up of Cement Paste with Time by Static Yield Stress Test vs. Small Amplitude Oscillatory Shear Test. *Cem. Concr. Res.* **2017**, *99*, 183–189. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.014.

- 137. Beigh, M. A. B.; Nerella, V. N.; Schröfl, C.; Mechtcherine, V. Studying the Rheological Behavior of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Mixtures in the Context of Extrusion-Based 3D-Printing. In *Calcined Clays for Sustainable Concrete*; Springer, Singapore, 2020; pp 229–236.
- Beigh, M. A. B.; Nerella, V. N.; Secrieru, E.; Mechtcherine, V. Structural Build-up Behavior of Limestone Calcined Clay Cement (LC³) Pastes in the Context of Digital Concrete Construction. *Calcined Clays Sustain. Concr.* 2019, 1–8.
- Kolawole, J. T.; Combrinck, R.; Boshoff, W. P. Measuring the Thixotropy of Conventional Concrete: The Influence of Viscosity Modifying Agent, Superplasticiser and Water. *Constr. Build. Mater.* 2019, 225, 853–867. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.240.
- 140. Rehman, A. U.; Lee, S.-M.; Kim, J.-H. Use of Municipal Solid Waste Incineration Ash in 3D Printable Concrete. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *142*, 219–228. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.06.018.
- 141. Brunori, F.; Penzo, M. C.; Torri, D. Soil Shear Strength: Its Measurement and Soil Detachability. *CATENA* **1989**, *16* (1), 59–71. https://doi.org/10.1016/0341-8162(89)90004-0.
- 142. Kruger, J.; Zeranka, S.; van Zijl, G. An Ab Initio Approach for Thixotropy Characterisation of (Nanoparticle-Infused) 3D Printable Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *224*, 372–386.
- 143. Kruger, J.; Cho, S.; Zeranka, S.; Viljoen, C.; van Zijl, G. 3D Concrete Printer Parameter Optimisation for High Rate Digital Construction Avoiding Plastic Collapse. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *183*, 107660.
- 144. Papachristoforou, M.; Mitsopoulos, V.; Stefanidou, M. Evaluation of Workability Parameters in 3D Printing Concrete. *Procedia Struct. Integr.* **2018**, *10*, 155–162.
- 145. Weng, Y.; Li, M.; Tan, M. J.; Qian, S. Design 3D Printing Cementitious Materials via Fuller Thompson Theory and Marson-Percy Model. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *163*, 600–610.
- 146. Moeini, M. A.; Hosseinpoor, M.; Yahia, A. Effectiveness of the Rheometric Methods to Evaluate the Build-up of Cementitious Mortars Used for 3D Printing. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *257*, 119551.
- 147. Chen, M.; Yang, L.; Zheng, Y.; Huang, Y.; Li, L.; Zhao, P.; Wang, S.; Lu, L.; Cheng, X. Yield Stress and Thixotropy Control of 3D-Printed Calcium Sulfoaluminate Cement Composites with Metakaolin Related to Structural Build-Up. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *252*, 119090.
- 148. Rehman, A. U.; Kim, J.-H. 3D Concrete Printing: A Systematic Review of Rheology, Mix Designs, Mechanical, Microstructural, and Durability Characteristics. *Materials (Basel)*. **2021**, *14* (14), 3800. https://doi.org/10.3390/ma14143800.
- 149. Jayathilakage, R.; Sanjayan, J.; Rajeev, P. Comparison of Rheology Measurement Techniques Used in 3D Concrete Printing Applications. In *ICSECM 2019*; Springer, 2021; pp 261–273.
- 150. Zhu, B.; Pan, J.; Nematollahi, B.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Sanjayan, J. Development of 3D Printable Engineered Cementitious Composites with Ultra-High Tensile Ductility for Digital Construction. *Mater. Des.* **2019**, *181*, 108088.
- 151. Nair, S. A. O.; Panda, S.; Santhanam, M.; Sant, G.; Neithalath, N. A Critical Examination of the Influence of Material Characteristics and Extruder Geometry on 3D Printing of Cementitious Binders. *Cem. Concr. Compos.* **2020**, *112*, 103671.
- 152. Chen, M.; Li, L.; Wang, J.; Huang, Y.; Wang, S.; Zhao, P.; Lu, L.; Cheng, X. Rheological Parameters and Building Time of 3D Printing Sulphoaluminate Cement Paste Modified by Retarder and Diatomite. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *234*, 117391.
- 153. Chen, M.; Liu, B.; Li, L.; Cao, L.; Huang, Y.; Wang, S.; Zhao, P.; Lu, L.; Cheng, X. Rheological Parameters, Thixotropy and Creep of 3D-Printed Calcium Sulfoaluminate Cement Composites Modified by Bentonite. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *186*, 107821.
- 154. Ma, G.; Li, Z.; Wang, L.; Wang, F.; Sanjayan, J. Mechanical Anisotropy of Aligned Fiber Reinforced Composite for Extrusion-Based 3D Printing. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *202*, 770–783. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.008.
- 155. Feng, P.; Meng, X.; Chen, J.-F.; Ye, L. Mechanical Properties of Structures 3D Printed with Cementitious Powders. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *93*, 486–497. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.132.
- 156. Ma, G.; Zhang, J.; Wang, L.; Li, Z.; Sun, J. Mechanical Characterization of 3D Printed Anisotropic Cementitious Material by the Electromechanical Transducer. *Smart Mater. Struct.* 2018, 27 (7), 075036. https://doi.org/10.1088/1361-665X/aac789.
- 157. Sanjayan, J. G.; Nematollahi, B.; Xia, M.; Marchment, T. Effect of Surface Moisture on Inter-Layer Strength of 3D Printed Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *172*, 468–475. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.232.
- 158. Sikora, P.; Chung, S.-Y.; Liard, M.; Lootens, D.; Dorn, T.; Kamm, P. H.; Stephan, D.; Abd Elrahman, M. The Effects of Nanosilica on the Fresh and Hardened Properties of 3D Printable Mortars. *Constr. Build. Mater.* 2021, 281, 122574. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122574.
- 159. Moini, M.; Olek, J.; Youngblood, J. P.; Magee, B.; Zavattieri, P. D. Additive Manufacturing and

Performance of Architectured Cement-Based Materials. Adv. Mater. 2018, 30 (43), 1802123. https://doi.org/10.1002/adma.201802123.

- 160. Mendoza Reales, O. A.; Duda, P.; Silva, E. C. C. M.; Paiva, M. D. M.; Filho, R. D. T. Nanosilica Particles as Structural Buildup Agents for 3D Printing with Portland Cement Pastes. *Constr. Build. Mater.* 2019, 219, 91–100. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.174.
- 161. Van Der Putten, J.; Deprez, M.; Cnudde, V.; De Schutter, G.; Van Tittelboom, K. Microstructural Characterization of 3D Printed Cementitious Materials. *Materials (Basel)*. 2019, 12 (18), 2993. https://doi.org/10.3390/ma12182993.
- 162. Lee, H.; Kim, J.-H. J.; Moon, J.-H.; Kim, W.-W.; Seo, E.-A. Correlation between Pore Characteristics and Tensile Bond Strength of Additive Manufactured Mortar Using X-Ray Computed Tomography. *Constr. Build. Mater.* 2019, 226, 712–720. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.161.
- 163. Moini, R.; Baghaie, A.; Rodriguez, F. B.; Zavattieri, P. D.; Youngblood, J. P.; Olek, J. Quantitative Microstructural Investigation of 3D-Printed and Cast Cement Pastes Using Micro-Computed Tomography and Image Analysis. *Cem. Concr. Res.* 2021, 147, 106493. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106493.
- 164. Flaga, K. Skurcz Betonu i Jego Wpływ Na Nośność, Użytkowalność i Trwałość Konstrukcji Żelbetowych i Sprężonych: Monografia. **2002**.
- 165. Flaga, K. Rola Skurczu w Żelbetowych Elementach Konstrukcyjnych. *Inżynieria i Bud.* **2014**, *70* (9), 499–505.
- 166. Kiernożycki, W. Betonowe Konstrukcje Masywne: Teoria, Wymiarowanie, Realizacja; Polski Cement, 2003.
- 167. Radlińska, A.; Kaszyńska, M.; Zieliński, A.; Ye, H. Early-Age Cracking of Self-Consolidating Concrete with Lightweight and Normal Aggregates. J. Mater. Civ. Eng. 2018, 30 (10), 04018242. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002407.
- 168. Bazant, Z. P.; Wittmann, F. H. Creep and Shrinkage in Concrete Structures. **1982**.
- 169. Hewlett, P.; Liska, M. Lea's Chemistry of Cement and Concrete; Butterworth-Heinemann, 2019.
- 170. Woyciechowski, P.; Chilmon, K.; Sokołowska, J. J. Effect of Limestone and Granite Coarse Aggregate on Drying Shrinkage of a Concrete. *MATEC Web Conf.* 2016, 86, 04015. https://doi.org/10.1051/matecconf/20168604015.
- 171. Woyciechowski, P. Effect of Curing Regime on Polymer-Cement Concrete Properties. *Arch. Civ. Eng.* **2020**, *Vol. 66* (No 1), 143–160. https://doi.org/10.24425/ace.2020.131780.
- Woyciechowski, P.; Kalinowski, M. The Influence of Dosing Method and Material Characteristics of Superabsorbent Polymers (SAP) on the Effectiveness of the Concrete Internal Curing. *Materials (Basel)*. 2018, 11 (9), 1600. https://doi.org/10.3390/ma11091600.
- 173. Śliwiński, J.; Zachariasz, T. Effect of Particle Size Distribution and Content of Superabsorbent Polymer (SAP) on the Basic Properties and Porosity of Cement Paste. *Cem. Wapno, Bet.* **2017**, 2017 (4), 289–298.
- 174. Moelich, G. M.; Kruger, J.; Combrinck, R. Plastic Shrinkage Cracking in 3D Printed Concrete. *Compos. Part B Eng.* **2020**, 200, 108313. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108313.
- 175. Zhang, J.; Wang, J.; Gao, Y. Moisture Movement in Early-Age Concrete under Cement Hydration and Environmental Drying. *Mag. Concr. Res.* **2016**, *68* (8), 391–408. https://doi.org/10.1680/jmacr.15.00293.
- 176. Tanue, N. F.; Fabian, T.; Didier, F.; Gilbert, T. Characterisation of Early Age Deformations in Cement Paste: Case of Chemical and Autogenous Shrinkage. J. Miner. Mater. Charact. Eng. 2020, 08 (04), 223– 239. https://doi.org/10.4236/jmmce.2020.84015.
- 177. Geiker, M.; Knudsen, T. Chemical Shrinkage of Portland Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* **1982**, *12* (5), 603–610. https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90021-7.
- 178. Bentz, D. P.; Jensen, O. M. Mitigation Strategies for Autogenous Shrinkage Cracking. *Cem. Concr. Compos.* 2004, 26 (6), 677–685. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00045-3.
- 179. Neville, A. M. Properties of Concrete; Pearson, 2011; Vol. 4.
- 180. Williams, A.; Markandeya, A.; Stetsko, Y.; Riding, K.; Zayed, A. Cracking Potential and Temperature Sensitivity of Metakaolin Concrete. *Constr. Build. Mater.* 2016, *120*, 172–180. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.087.
- 181. Ballekere Kumarappa, D.; Peethamparan, S.; Ngami, M. Autogenous Shrinkage of Alkali Activated Slag Mortars: Basic Mechanisms and Mitigation Methods. *Cem. Concr. Res.* 2018, 109, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.004.
- 182. Tazawa, E.; Miyazawa, S. Influence of Cement and Admixture on Autogenous Shrinkage of Cement Paste. *Cem. Concr. Res.* **1995**, *25* (2), 281–287. https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00010-0.
- Loukili, A.; Khelidj, A.; Richard, P. Hydration Kinetics, Change of Relative Humidity, and Autogenous Shrinkage of Ultra-High-Strength Concrete. *Cem. Concr. Res.* 1999, 29 (4), 577–584. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00022-8.
- 184. Huang, H.; Ye, G. Examining the "Time-Zero" of Autogenous Shrinkage in High/Ultra-High Performance

Cement Pastes. Cem. Concr. Res. 2017, 97, 107–114. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.010.

- 185. Shen, P.; Lu, L.; He, Y.; Rao, M.; Fu, Z.; Wang, F.; Hu, S. Experimental Investigation on the Autogenous Shrinkage of Steam Cured Ultra-High Performance Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *162*, 512–522. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.172.
- 186. Gribniak, V.; Kaklauskas, G.; Bacinskas, D. SHRINKAGE IN REINFORCED CONCRETE STRUCTURES: A COMPUTATIONAL ASPECT/BETONO TRAUKIMOSI ĮTAKA GELŽBETONINIŲ ELEMENTŲ ELGSENAI: SKAIČIAVIMO YPATUMAI. *J. Civ. Eng. Manag.* **2008**, *14* (1), 49–60. https://doi.org/10.3846/1392-3730.2008.14.49-60.
- 187. Di Bella, C. Drying Shrinkage of Cementitious Materials at Early Age. ETH Zurich 2016.
- 188. Wittmann, F. H. Creep and Shrinkage Mechanisms. Creep shrinkage Concr. Struct. 1982, 129–161.
- 189. Collins, F.; Sanjayan, J. . Effect of Pore Size Distribution on Drying Shrinking of Alkali-Activated Slag Concrete. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30* (9), 1401–1406. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00327-6.
- 190. Wittmann, F. Heresies on Shrinkage and Creep Mechanisms. In Proceedings of the 8th International Conference on Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures (CONCREEP 8), Sept; 2008; Vol. 1, pp 3–9.
- 191. Kovler, K.; Zhutovsky, S. Overview and Future Trends of Shrinkage Research. *Mater. Struct.* 2006, *39* (9), 827–847.
- 192. Almudaiheem, J. A. Prediction of Drying Shrinkage of Portland Cement Paste: Influence of Shrinkage Mechanisms. J. King Saud Univ. - Eng. Sci. 1991, 3 (1), 69–86. https://doi.org/10.1016/S1018-3639(18)30538-5.
- 193. Ye, H.; Radlińska, A. A Review and Comparative Study of Existing Shrinkage Prediction Models for Portland and Non-Portland Cementitious Materials. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016, 2016, 1–13. https://doi.org/10.1155/2016/2418219.
- 194. Nagataki, S.; Yonekura, A. The Mechanisms of Drying Shrinkage and Creep of Concrete. *Concr. Libr. Int.* **1984**, *3*, 177–191.
- 195. Tran, N. P.; Gunasekara, C.; Law, D. W.; Houshyar, S.; Setunge, S.; Cwirzen, A. A Critical Review on Drying Shrinkage Mitigation Strategies in Cement-Based Materials. *J. Build. Eng.* **2021**, *38*, 102210. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102210.
- 196. Krishna, V.; Kumar, R. Water to Cement Ratio: A Simple and Effective Approach to Control Plastic and Drying Shrinkage in Concrete. *Sustain. Constr. Mater. Technol.* **2016**.
- 197. Mehta, P.; Monteiro, P. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials; McGraw-Hill Education, 2014.
- 198. Persson, B. A Comparison between Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete and the Corresponding Properties of Normal Concrete. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31* (2), 193–198. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00497-X.
- 199. Bouzoubaâ, N.; Lachemi, M. Self-Compacting Concrete Incorporating High Volumes of Class F Fly Ash. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31* (3), 413–420. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00504-4.
- 200. Pons, G.; Proust, E.; Assié, S. Creep and Shrinkage of Self-Compacting Concrete: A Different Behaviour Compared with Vibrated Concrete. In *Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on selfcompacting concrete*; 2003; Vol. 17, pp 17–20.
- 201. Rols, S.; Ambroise, J.; Péra, J. Effects of Different Viscosity Agents on the Properties of Self-Leveling Concrete. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29* (2), 261–266. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00095-7.
- 202. Chan, Y.-W.; Chen, Y.-G.; Liu, Y.-S. Effect of Consolidation on Bond of Reinforcement in Concrete of Different Workabilities. *Mater. J.* **2003**, *100* (4), 294–301.
- Klug, Y.; Holschemacher, K. Comparison of the Hardened Properties of Self-Compacting and Normal Vibrated Concrete. In *Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium. Reykjavik, Iceland*; 2003; pp 596–605.
- 204. Loser, R.; Leemann, A. Shrinkage and Restrained Shrinkage Cracking of Self-Compacting Concrete Compared to Conventionally Vibrated Concrete. *Mater. Struct.* **2009**, *42* (1), 71–82.
- 205. Fernandez-Gomez, J.; Landsberger, G. A. Evaluation of Shrinkage Prediction Models for Self-Consolidating Concrete. *ACI Mater. J.* **2007**, *104* (5), 464.
- 206. Acker, P.; Ulm, F.-J. Creep and Shrinkage of Concrete: Physical Origins and Practical Measurements. *Nucl. Eng. Des.* **2001**, *203* (2–3), 143–158. https://doi.org/10.1016/S0029-5493(00)00304-6.
- 207. Holt, E. Early Age Autogenous Shrinkage of Concrete. *Rozprawa doktorska*. VTT Technical Research Centre of Finland: Espoo 2001.
- 208. Weigler, H.; Karl, S. Structural Lightweight Aggregate Concrete with Reduced Density— Lightweight Aggregate Foamed Concrete. *Int. J. Cem. Compos. Light. Concr.* **1980**, 2 (2), 101–104. https://doi.org/10.1016/0262-5075(80)90029-9.
- 209. Hedlund, H. Stresses in High Performance Concrete Due to Temperature and Moisture Variations at Early Ages. Luleå tekniska universitet 1996.

- 210. Byfors, J. Plain Concrete at Early Ages; Swedish cement and concrete research Institute: Stockholm, 1980.
- 211. Jamroży, Z. Beton i Jego Technologie; Wydawnictwo naukowe PWN, 2008.
- 212. Bazant, Z. P.; Baweja, S. Creep and Shrinkage Prediction Model for Analysis and Design of Concrete Structures: Model B3. *ACI Spec. Publ.* **2000**, *194*, 1–84.
- 213. PN-B-06714-23:1984. Kruszywa Mineralne Badania Oznaczanie Zmian Objętościowych Metodą Amslera. *PKN* **1984**, 4.
- 214. PN-B-06714-24:1984. Kruszywa Mineralne Badania Oznaczanie Zmian Objętościowych Metodą Graf-Kaufmana. *PKN* **1984**, 4.
- 215. Zieliński, A. Skurcz Autogeniczny Betonów Samozagęszczalnych. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie: Szczecin 2018, p 350.
- 216. PN-EN 206+A2:2021-08. Beton Wymagania, Właściwości, Produkcja i Zgodność. Pol. Kom. Norm. 2021, 104.
- 217. PN-EN 1992-1-1:2008. Eurokod 2 Projektowanie Konstrukcji z Betonu Część 1-1: Reguły Ogólne i Reguły Dla Budynków. *PKN* 2008, 209.
- 218. PN-EN 12390-16:2020-03. Badania Betonu Część 16: Oznaczanie Skurczu Betonu. PKN 2020, 15.
- 219. EN 12617-4:2002. Products and Systems for the Protection and Repair of Concrete Structures Test Methods Part 4: Determination of Shrinkage and Expansion. *CEN* **2002**, 14.
- 220. EN 12808-4:2009. Grouts for Tiles Part 4: Determination of Shrinkage. CEN 2009, 11.
- NF P15-433. Méthodes d'essais Des Ciments Détermination Du Retrait et Du Gonflement. AFNOR 1994,
 5.
- 222. NF P18-427. Béton Détermination Des Variations Dimensionnelles Entre Deux Faces Opposées d'éprouvettes de Béton Durci. *AFNOR* **1996**, 6.
- 223. DIN 1164-11:2003-11. Zement Mit Besonderen Eigenschaften Teil 11: Zusammensetzung, Anforderungen Und Übereinstimmungsnachweis von Zement Mit Verkürztem Erstarren. *DIN* 2003, 16.
- ASTM C341/C341M. Standard Practice for Preparation and Conditioning of Cast, Drilled, or Sawed Specimens of Hydraulic-Cement Mortar and Concrete Used for Length Change Measurements. ASTM Int. 2018, 4.
- 225. ASTM C596. Standard Test Method for Drying Shrinkage of Mortar Containing Hydraulic Cement. *ASTM Int.* **2018**, 4.
- 226. BS 1881-206. Testing Concrete Part 206: Recommendations for Determination of Strain in Concrete. *BSI* 2020, 12.
- 227. UNI 11307:2008. Prova Sul Calcestruzzo Indurito Determinazione Del Ritiro. UNI 2008, 12.
- 228. UNI 6687:1973. Malta Normale. Determinazione Del Ritiro Idraulico. Prova Di Laboratorio. UNI 1973,
 4.
- ASTM C1698-19. Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar. ASTM Int. 2019, 8.
- Wyrzykowski, M.; Hu, Z.; Ghourchian, S.; Scrivener, K.; Lura, P. Corrugated Tube Protocol for Autogenous Shrinkage Measurements: Review and Statistical Assessment. *Mater. Struct.* 2017, 50 (1), 57. https://doi.org/10.1617/s11527-016-0933-2.
- 231. ASTM C1581/C1581M-18a. Standard Test Method for Determining Age at Cracking and Induced Tensile Stress Characteristics of Mortar and Concrete under Restrained Shrinkage. *ASTM Int.* **2018**, 7.
- 232. Carlson, R. W. Attempts to Measure the Cracking Tendency of Concrete. In *Journal Proceedings*; 1940; Vol. 36, pp 533–538.
- 233. Moon, J.-H.; Rajabipour, F.; Pease, B.; Weiss, J. Quantifying the Influence of Specimen Geometry on the Results of the Restrained Ring Test. *J. ASTM Int.* **2006**, *3* (8), 1–14.
- 234. ASTM C1579-21. Standard Test Method for Evaluating Plastic Shrinkage Cracking of Restrained Fiber Reinforced Concrete (Using a Steel Form Insert). *ASTM Int.* **2021**, 7.
- 235. Ghourchian, S.; Wyrzykowski, M.; Baquerizo, L.; Lura, P. Susceptibility of Portland Cement and Blended Cement Concretes to Plastic Shrinkage Cracking. *Cem. Concr. Compos.* **2018**, *85*, 44–55. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.10.002.
- 236. Moelich, G. M.; Kruger, P. J.; Combrinck, R. The Effect of Restrained Early Age Shrinkage on the Interlayer Bond and Durability of 3D Printed Concrete. *J. Build. Eng.* **2021**, *43*, 102857. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102857.
- 237. Van Der Putten, J.; Snoeck, D.; De Coensel, R.; De Schutter, G.; Van Tittelboom, K. Early Age Shrinkage Phenomena of 3D Printed Cementitious Materials with Superabsorbent Polymers. *J. Build. Eng.* **2021**, *35*, 102059. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102059.
- 238. Zhang, H.; Xiao, J. Plastic Shrinkage and Cracking of 3D Printed Mortar with Recycled Sand. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *302*, 124405. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124405.
- 239. Tran, M. V.; Cu, Y. T. H.; Le, C. V. H. Rheology and Shrinkage of Concrete Using Polypropylene Fiber for 3D Concrete Printing. *J. Build. Eng.* **2021**, *44*, 103400. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103400.

- 240. Slavcheva, G. S. Drying and Shrinkage of Cement Paste for 3D Printable Concrete. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, 481, 012043. https://doi.org/10.1088/1757-899X/481/1/012043.
- 241. Kim, K. K.; Yeon, J.; Lee, H. J.; Yeon, J. H. Dimensional Stability of SBR-Modified Cementitious Mixtures for Use in 3D Additive Construction. *Appl. Sci.* 2019, 9 (16), 3386. https://doi.org/10.3390/app9163386.
- Rahul, A. V.; Mohan, M. K.; De Schutter, G.; Van Tittelboom, K. 3D Printable Concrete with Natural and Recycled Coarse Aggregates: Rheological, Mechanical and Shrinkage Behaviour. *Cem. Concr. Compos.* 2022, 125, 104311. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104311.
- 243. Shahmirzadi, M. R.; Gholampour, A.; Kashani, A.; Ngo, T. D. Shrinkage Behavior of Cementitious 3D Printing Materials: Effect of Temperature and Relative Humidity. *Cem. Concr. Compos.* **2021**, *124*, 104238. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104238.
- 244. Lediga, R.; Kruger, D. Optimizing Concrete Mix Design for Application in 3D Printing Technology for the Construction Industry. *Solid State Phenom.* **2017**, *263*, 24–29. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.263.24.
- 245. Zeyad, A. M.; Tayeh, B. A.; Adesina, A.; de Azevedo, A. R. G.; Amin, M.; Hadzima-Nyarko, M.; Saad Agwa, I. Review on Effect of Steam Curing on Behavior of Concrete. *Clean. Mater.* **2022**, *3*, 100042. https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100042.
- 246. ACI 308R-16. Guide to Curing Concrete. ACI 2016, 36.
- 247. Wyrzykowski, M.; Lura, P. Effect of Relative Humidity Decrease Due to Self-Desiccation on the Hydration Kinetics of Cement. *Cem. Concr. Res.* **2016**, *85*, 75–81. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.003.
- 248. Amin, M.; Zeyad, A. M.; Tayeh, B. A.; Saad Agwa, I. Engineering Properties of Self-Cured Normal and High Strength Concrete Produced Using Polyethylene Glycol and Porous Ceramic Waste as Coarse Aggregate. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *299*, 124243. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124243.
- 249. Jensen, O. M. Thermodynamic Limitation of Self-Desiccation. *Cem. Concr. Res.* **1995**, *25* (1), 157–164. https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)00123-G.
- Tracz, T. Open Porosity of Cement Pastes and Their Gas Permeability. *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* 2016, 64 (4), 775–783. https://doi.org/10.1515/bpasts-2016-0086.
- 251. Tracz, T.; Zdeb, T. Effect of Hydration and Carbonation Progress on the Porosity and Permeability of Cement Pastes. *Materials (Basel).* **2019**, *12* (1), 192. https://doi.org/10.3390/ma12010192.
- 252. Kosmatka, S. H.; Kerkhoff, B.; Panarese, W. C. *Design and Control of Concrete Mixtures*; Portland Cement Association Skokie, IL, 2002; Vol. 5420.
- 253. PN-EN 13670:2011. Wykonywanie Konstrukcji z Betonu. PKN 2011, 66.
- 254. Kjellsen, K. O.; Detwiler, R. J. Reaction Kinetics of Portland Cement Mortars Hydrated at Different Temperatures. *Cem. Concr. Res.* **1992**, 22 (1), 112–120. https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90141-H.
- 255. Alsayed, S. H.; Amjad, M. A. Effect of Curing Conditions on Strength, Porosity, Absorptivity, Ans Shrinkage of Concrete in Hot and Dry Climate. *Cem. Concr. Res.* **1994**, *24* (7), 1390–1398. https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90124-4.
- 256. Audenaert, K.; De Schutter, G. Towards a Fundamental Evaluation of Water Retention Tests for Curing Compounds. *Mater. Struct.* **2002**, *35* (7), 408–414. https://doi.org/10.1007/BF02483144.
- Jensen, O. M.; Lura, P. Techniques and Materials for Internal Water Curing of Concrete. *Mater. Struct.* 2006, 39 (9), 817–825. https://doi.org/10.1617/s11527-006-9136-6.
- 258. Jensen, O. M.; Hansen, P. F. Water-Entrained Cement-Based Materials. *Cem. Concr. Res.* 2001, *31* (4), 647–654. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X.
- 259. Zhutovsky, S.; Kovler, K.; Bentur, A. Influence of Cement Paste Matrix Properties on the Autogenous Curing of High-Performance Concrete. *Cem. Concr. Compos.* **2004**, *26* (5), 499–507. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00082-9.
- Bentz, D. P.; Snyder, K. A. Protected Paste Volume in Concrete. *Cem. Concr. Res.* 1999, 29 (11), 1863– 1867. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00178-7.
- 261. Philleo, R. Concrete Science and Reality. Mater. Sci. Concr. 1991, 1-8.
- 262. Weber, S.; Reinhardt, H. W. A New Generation of High Performance Concrete: Concrete with Autogenous Curing. *Adv. Cem. Based Mater.* **1997**, *6* (2), 59–68. https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00009-6.
- 263. de Sensale, G. R.; Ribeiro, A. B.; Gonçalves, A. Effects of RHA on Autogenous Shrinkage of Portland Cement Pastes. Cem. Concr. Compos. 2008, 30 (10), 892–897. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.014.
- 264. Van, V.-T.-A.; Rößler, C.; Bui, D.-D.; Ludwig, H.-M. Rice Husk Ash as Both Pozzolanic Admixture and Internal Curing Agent in Ultra-High Performance Concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2014, 53, 270–278. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.015.
- 265. Nie, S.; Hu, S.; Wang, F.; Yuan, P.; Zhu, Y.; Ye, J.; Liu, Y. Internal Curing A Suitable Method for Improving the Performance of Heat-Cured Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2016**, *122*, 294–301.

https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.159.

- 266. Balendran, R. .; Zhou, F. .; Nadeem, A.; Leung, A. Y. . Influence of Steel Fibres on Strength and Ductility of Normal and Lightweight High Strength Concrete. *Build. Environ.* **2002**, *37* (12), 1361–1367. https://doi.org/10.1016/S0360-1323(01)00109-3.
- Bentz, D. P. Influence of Internal Curing Using Lightweight Aggregates on Interfacial Transition Zone Percolation and Chloride Ingress in Mortars. *Cem. Concr. Compos.* 2009, 31 (5), 285–289. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.03.001.
- Mo, J.; Ou, Z.; Zhao, X.; Liu, J.; Wang, Y. Influence of Superabsorbent Polymer on Shrinkage Properties of Reactive Powder Concrete Blended with Granulated Blast Furnace Slag. *Constr. Build. Mater.* 2017, 146, 283–296. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.105.
- 269. Justs, J.; Wyrzykowski, M.; Bajare, D.; Lura, P. Internal Curing by Superabsorbent Polymers in Ultra-High Performance Concrete. *Cem. Concr. Res.* **2015**, *76*, 82–90. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.005.
- 270. Meng, W.; Khayat, K. Effects of Saturated Lightweight Sand Content on Key Characteristics of Ultra-High-Performance Concrete. *Cem. Concr. Res.* **2017**, *101*, 46–54. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.018.
- 271. Liu, J.; Shi, C.; Farzadnia, N.; Ma, X. Effects of Pretreated Fine Lightweight Aggregate on Shrinkage and Pore Structure of Ultra-High Strength Concrete. *Constr. Build. Mater.* 2019, 204, 276–287. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.205.
- 272. Shen, P.; Lu, J.-X.; Lu, L.; He, Y.; Wang, F.; Hu, S. An Alternative Method for Performance Improvement of Ultra-High Performance Concrete by Internal Curing: Role of Physicochemical Properties of Saturated Lightweight Fine Aggregate. *Constr. Build. Mater.* 2021, 312, 125373. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125373.
- 273. Valipour, M.; Khayat, K. H. Coupled Effect of Shrinkage-Mitigating Admixtures and Saturated Lightweight Sand on Shrinkage of UHPC for Overlay Applications. *Constr. Build. Mater.* 2018, 184, 320– 329. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.191.
- 274. Zhang, G.-Z.; Wang, X.-Y. Effect of Pre-Wetted Zeolite Sands on the Autogenous Shrinkage and Strength of Ultra-High-Performance Concrete. *Materials* (*Basel*). **2020**, *13* (10), 2356. https://doi.org/10.3390/ma13102356.
- 275. Mechtcherine, V.; Gorges, M.; Schroefl, C.; Assmann, A.; Brameshuber, W.; Ribeiro, A. B.; Cusson, D.; Custódio, J.; da Silva, E. F.; Ichimiya, K.; et al. Effect of Internal Curing by Using Superabsorbent Polymers (SAP) on Autogenous Shrinkage and Other Properties of a High-Performance Fine-Grained Concrete: Results of a RILEM Round-Robin Test. *Mater. Struct.* 2014, 47 (3), 541–562. https://doi.org/10.1617/s11527-013-0078-5.
- 276. de Sensale, G. R.; Goncalves, A. F. Effects of Fine LWA and SAP as Internal Water Curing Agents. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* **2014**, 8 (3), 229–238. https://doi.org/10.1007/s40069-014-0076-1.
- Snoeck, D.; Van Tittelboom, K.; Steuperaert, S.; Dubruel, P.; De Belie, N. Self-Healing Cementitious Materials by the Combination of Microfibres and Superabsorbent Polymers. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2014, 25 (1), 13–24. https://doi.org/10.1177/1045389X12438623.
- 278. Viktor, M.; Hans-Wolf, R. Application of Superabsorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction. *RILEM State-of-the-Art Reports* **2012**, *2*, 13–134.
- 279. Zuo, W.; Feng, P.; Zhong, P.; Tian, Q.; Liu, J.; She, W. Effects of a Novel Polymer-Type Shrinkage-Reducing Admixture on Early Age Microstructure Evolution and Transport Properties of Cement Pastes. *Cem. Concr. Compos.* **2019**, *95*, 33–41. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.011.
- 280. Saliba, J.; Rozière, E.; Grondin, F.; Loukili, A. Influence of Shrinkage-Reducing Admixtures on Plastic and Long-Term Shrinkage. *Cem. Concr. Compos.* 2011, 33 (2), 209–217. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.006.
- 281. Bentz, D. P.; Geiker, M. R.; Hansen, K. K. Shrinkage-Reducing Admixtures and Early-Age Desiccation in Cement Pastes and Mortars. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31* (7), 1075–1085. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00519-1.
- 282. Zhang, W.; Hama, Y.; Na, S. H. Drying Shrinkage and Microstructure Characteristics of Mortar Incorporating Ground Granulated Blast Furnace Slag and Shrinkage Reducing Admixture. *Constr. Build. Mater.* 2015, 93, 267–277. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.103.
- 283. Rajabipour, F.; Sant, G.; Weiss, J. Interactions between Shrinkage Reducing Admixtures (SRA) and Cement Paste's Pore Solution. *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38* (5), 606–615. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.005.
- 284. PN-EN 1015-6:2000. Metody Badań Zapraw Do Murów -- Określenie Gęstości Objętościowej Świeżej Zaprawy. *PKN* **2000**, 10.
- 285. PN-EN 1015-3:2000/A2:2007. Metody Badań Zapraw Do Murów -- Określenie Konsystencji Świeżej Zaprawy (Za Pomocą Stolika Rozpływu). *PKN* **2007**, 3.

- PN-EN 196-3:2016-12. Metody Badania Cementu Część 3: Oznaczanie Czasów Wiązania i Stałości Objętości. *PKN* 2018, 18.
- PN-EN 1015-10:2001. Metody Badań Zapraw Do Murów Część 10: Określenie Gęstości Wysuszonej Stwardniałej Zaprawy. PKN 2001, 8.
- PN-EN 1015-11:2020-04. Metody Badań Zapraw Do Murów Część 11: Określenie Wytrzymałości Na Zginanie i Ściskanie Stwardniałej Zaprawy. *PKN* 2020, 17.
- 289. PN-EN 196-1:2016-07. Metody Badania Cementu Część 1: Oznaczanie Wytrzymałości. PKN 2018, 34.
- 290. Zieliński, A.; Federowicz, K.; Kaszyńska, M. Comparison of Calculation Models' Estimates with Actual Measured Autogenous Shrinkage in High-Performance Cement Composites. In *MATEC Web of Conferences*; 2018; Vol. 219. https://doi.org/10.1051/matecconf/201821903009.
- 291. Federowicz, K.; Kaszyńska, M.; Zieliński, A.; Hoffmann, M. Effect of Curing Methods on Shrinkage Development in 3D-Printed Concrete. *Materials (Basel).* **2020**, *13* (11), 2590. https://doi.org/10.3390/ma13112590.
- 292. Khalil, N.; Aouad, G.; El Cheikh, K.; Rémond, S. Use of Calcium Sulfoaluminate Cements for Setting Control of 3D-Printing Mortars. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *157*, 382–391. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.109.
- 293. Sikora, P.; Techman, M.; Federowicz, K.; El-Khayatt, A. M.; Saudi, H. A.; Abd Elrahman, M.; Hoffmann, M.; Stephan, D.; Chung, S.-Y. Insight into the Microstructural and Durability Characteristics of 3D Printed Concrete: Cast versus Printed Specimens. *Case Stud. Constr. Mater.* 2022, *17*, e01320. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01320.
- 294. PN-EN 998-2:2016-12 wersja angielska. Wymagania Dotyczące Zaprawy Do Murów Część 2: Zaprawa Murarska. *PKN* **2016**, 30.
- 295. TC-242-MDC, R. T. C. RILEM Draft Recommendation: TC-242-MDC Multi-Decade Creep and Shrinkage of Concrete: Material Model and Structural Analysis*. *Mater. Struct.* **2015**, *48* (4), 753–770. https://doi.org/10.1617/s11527-014-0485-2.
- 296. ACI Committee 209. ACI PRC-209-92: Prediction of Creep, Shrinkage, and Temperature Effects in Concrete Structures. *ACI* 2002, 47.
- 297. Kordina, K. R.; Mancini, G.; Schäfer, K.; Schieβl, A.; Zilch, K. Fib Bulletin 54. Structural Concrete Textbook on Behaviour, Design and Performance Second Edition Volume 4; Balázs, G. L., Ed.; fib Bulletins; fib. The International Federation for Structural Concrete, 2010. https://doi.org/10.35789/fib.BULL.0055.
- 298. Skibicki, S.; Techman, M.; Federowicz, K.; Olczyk, N.; Hoffmann, M. Experimental Study of Hardened Young's Modulus for 3D Printed Mortar. *Materials (Basel)*. **2021**, *14* (24), 7643. https://doi.org/10.3390/ma14247643.

SPIS TABEL

Tabela 1 Proporcje składników w mieszankach do druku 3D	29
Tabela 2 Zestawienie danych literaturowych statycznej granicy płynięcia [148]	50
Tabela 3 Zestawienie danych literaturowych dla dynamicznej granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej	[148].
	51
Tabela 4 Zestawienie współczynników rozszerzalności cieplnej materiałów cementowych [211]	62
Tabela 5 Zestawienie wybranych norm do badania skurczu liniowego materiałów cementowych	66
Tabela 6 Dobór okresu trwania pielęgnacji na podstawie PN-EN 13670:2011 [253]	79
Tabela 7 Program badań właściwości reologicznych zaczynów.	98
Tabela 8 Skład chemiczny materiałów [117,293]	104
Tabela 9 Gęstość właściwa materiałów.	104
Tabela 10 Składy mieszanek do badań wstępnych (w kg na m ³ mieszanki)	108
Tabela 11 Tabela gęstości mieszanek – badania wstępne	110
Tabela 12 Tabela wyników czasu początku i końca wiązania – badania wstępne	110
Tabela 13 Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki – badania wstępne	111
Tabela 14 Średnica rozpływu stożka – badania wstępne	112
Tabela 15 Zestawienie parametrów krzywych z badań reometrycznych	114
Tabela 16 Wyniki testu pompowalności mieszanek	117
Tabela 17 Wyniki testu drukowalności mieszanek	120
Tabela 18 Gęstość objętościowa stwardniałego kompozytu w kgm3	123
Tabela 19 Zestawienie parametrów krzywych opisujących skurcz	126
Tabela 20 Zestawienie skurczu całkowitego mierzonego metodą Graf-Kaufmana µmm	126
Tabela 21 Zestawienie skurczu całkowitego mierzonego metodą laserową µmm	130
Tabela 22 Skład mieszanki do badań zasadniczych w kg na m ³	145
Tabela 23 Gęstość objętościowa domieszek chemicznych	147
Tabela 24 Oznaczenia mieszanek	147
Tabela 25 Tabela gęstości mieszanek w kg na m ³ – badania zasadnicze	153
Tabela 26 Tabela wyników czasu początku i końca wiązania w minutach – badania zasadnicze	154
Tabela 27 Wytrzymałość na ścinanie świeżej mieszanki w kPa – badania zasadnicze	155
Tabela 28 Średnica rozpływu stożka w mm – badania zasadnicze	155
Tabela 29 Gęstość objętościowa stwardniałego kompozytu w kg na m ³ – badania zasadnicze	160
Tabela 30 Parametry przyjęte do wyznaczenia współczynnika τsh	186
Tabela 31 Parametry przyjęte do wyznaczenia współczynnika ε0	186
Tabela 32 Parametry przyjęte do wyznaczenia współczynnika τau oraz ∈au∞	187
Tabela 33 Parametry modyfikujące w zależności od zastosowanych dodatków i domieszek	188

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Przykładowa drukarka 3D wykorzystująca filament plastikowy [4]	20
Rysunek 2. Schemat przygotowania wydruku 3D	20
Rysunek 3. Wzrost liczby publikacji w dziedzinie druku 3D w latach 1997-2016 [22]	21
Rysunek 4. System do druku metodą contour crafting autorstwa B. Khoshnevis [26]	22
Rysunek 5. Schematyczne działanie technologii druku D-shape [25]	23
Rysunek 6. Fragment kolumny o zoptymalizowanym kształcie wydrukowany techniką D-shape [25]	24
Rysunek 7. Kładka dla pieszych wydrukowana w technologii druku 3D, Szanghaj, 2019 [34]	25
Rysunek 8. Budynek mieszkalny o konstrukcji wykonanej w technologii contour crafting przez fir	mę
WinSun [27]	26
Rysunek 9. Schematyczny wykres obrazujący zależność między granicą płynięcia i lepkością, a przydatnością	do
druku 3D [40]	27
Rysunek 10. Porównanie procentowego składu masowego mieszanek do druku 3D (3DPC), geopolimeru do dru	ıku
3D (3DGP), betonu wysokowartościowego (UHPC) i betonu tradycyjnego (CC) [47]	28
Rysunek 11. Właściwości mieszanek do druku 3D w trakcie procesu wytwarzania i dojrzewania [32]	31
Rysunek 12. Rodzaje dysz: a) dysza pionowa, b) dysza kątowa	32
Rysunek 13. Różnica w wydruku ścieżek w zależności od przekroju dyszy: a) wydruk z dyszy okrągłej, b) wydr	ruk
z dyszy prostokątnej	33
Rysunek 14. Analiza literatury dotycząca udziału cementu i wskaźnika kruszywo-spoiwo w mieszanka	ach
cementowych do druku 3D na podstawie [71].	34
Rysunek 15. Przykład braku ciągłości mieszanki ze względu na zbyt dużą sztywno	ość,
Kazemian A. i inni, 2017 [63]	39
Rysunek 16. Przykład testu jakości ścieżki: (a) badanie zmienności wymiarów różnych mieszanek przy stały	ych
parametrach druku; (b) badanie stałości wymiarów danej mieszanki, Kazemian A. i inni, 2017 [63]	39
Rysunek 17. Schemat stanowiska do badania wytłaczalności mieszanki cementowej [102]	40
Rysunek 18. Przekrój elementu wielowarstwowego w zależności od zastosowanej dyszy: (a) dysza okrą	gła
o wypływie pionowym; (b) dysza prostokątna o wypływie kątowym [106]	42
Rysunek 19. Przykłady zniszczenia elementów w trakcie druku: a) ze względu na zwiększenie odległości mięć	lzy
dyszą a płaszczyzną druku [106]; b) ze względu na utratę stateczności elementu [108]	43
Rysunek 20. Badanie wytrzymałości na ściskanie plastycznej mieszanki: (a) próbka przed badaniem; (b) prób	oka
po badaniu [117]	44
Rysunek 21. Przykładowy przebieg testu wytrzymałości na ściskanie świeżej mieszanki: (a) zniszczone próbki	ро
badaniu; (b) przykładowy przebieg wykresu naprężenia-odkształcenia (kolorem czerwonym zaznaczony wy	nik
średni dla 3 próbek) [120]	46
Rysunek 22. Przykładowy przebieg badania czasu przydatności mieszanki dla prostokątnej dyszy o szerokości	40
mm na podstawie [71]	47
Rysunek 23. Typowy przebieg zależności naprężenia-odkształcenia przy ścinaniu w teście ze stałą prędkoś	cią
ścinania: (a) w zakresie odkształceń 0%-15%; (b) 0%-0,4% [131]	48
Rysunek 24. Porównanie rozkładu i rozmiarów porów powietrza w betonie tradycyjnym, drukowany	ym
z problemami i drukowanymi o wysokiej jakości wykonania [58]	52

Rysunek 25. Porównanie wytrzymałości na ściskanie próbek kontrolnych z próbkami drukowanymi, gdzie D1-
obciążenie pionowe względem kierunku druku, D2 – obciążenie poziome, prostopadłe do kierunku druku, D3 –
obciążenie poziomowe, równoległe do kierunku druku [65]53
Rysunek 26. Próbka do badania przyczepności warstw elementów drukowanych: (a) próbka z nacięciem
wymuszającym płaszczyznę zniszczenia; (b) próbka w trakcie badania [157]53
Rysunek 27. Przykładowe różnice wytrzymałości na (a) rozciąganie przy zginaniu; (b) rozciąganie przy
rozłupywaniu; (c) ściskanie w zależności od kierunku przyłożenia obciążenia [113]54
Rysunek 28. Wpływ przerwy w wydruku kolejnych warstw na wytrzymałość: (a) na rozciąganie przy zginaniu;
(b) rozciąganie przy rozłupywaniu [113]55
Rysunek 29. Rozmieszczenie porów w próbce drukowanej – proces obróbki danych z mikrotomografii [158]56
Rysunek 30. Schemat formowania mikrostruktury zaczynu cementowego: (a) świeży zaczyn; (b) początek
wiązania cementu; (c) spadek wilgotności względnej w zaczynie; (d) dalszy spadek wilgotności względnej [175].
Rysunek 31. Podział odkształceń skurczowych na składowe dla betonu zwykłego i nowej generacji [186]60
Rysunek 32. Rozwój skurczu od wysychania w zależności od wilgotności względnej otoczenia dla zaczynu
cementowego w/c=0,6 [192]61
Rysunek 33. Rozwój współczynnika rozszerzalności cieplnej młodego betonu [207]62
Rysunek 34. Wpływ wilgotności względnej powietrz na skurcz zaprawy [179]63
Rysunek 35. Badanie skurczu metodą Amslera: (a) schemat stanowiska pomiarowego; (b) próbka w trakcie badań
[215]64
Rysunek 36. Badanie skurczu metodą Graf-Kaufamana: (a) schemat stanowiska pomiarowego; (b) próbka
w trakcie badań [215]65
Rysunek 37. Stanowisko pomiarowe w metodzie auto-shrink: (a) pręt referencyjny; (b) standardowa rama
pomiarowa; (c) zautomatyzowana rama pomiarowa; (d) próbka pomiarowa; (e) zamkniecie z punktem
pomiarowym [230]
Rysunek 38. Schemat stanowiska pomiarowego w metodzie pierścieniowej [215]68
Rysunek 39. Schemat rozkładu naprężeń rozciągających w metodzie pierścieniowej [215,233]68
Rysunek 40. Forma do badania skurczu powierzchniowego [235]69
Rysunek 41. Próbka przygotowana do badania z wykorzystaniem cyfrowych technik analizy obrazu [236]69
Rysunek 42. Próbka drukowana z umieszczonymi punktami pomiarowymi: a) próbka wielowarstwowa, b) próbki
liniowe 1 i 3 warstwowe [236]
Rysunek 43. Przebieg odkształceń skurczowych elementu drukowanego w ciągu 24h [236]71
Rysunek 44. Przebieg badania skurczu drukowanej mieszanki cementowej: a) próbka w trakcie badań; b) przebieg
skurczu w czasie [237]71
Rysunek 45. Drukowana próbka do badania skurczu z punktami pomiarowymi [238]
Rysunek 46. Wpływ pielęgnacji zewnętrznej na wytrzymałość na ściskanie betonu [252]
Rysunek 47. Zależność wytrzymałości na ściskanie od temperatury dojrzewania [252]
Rysunek 48. Zespół badawczy 3D ConcreteLine Zachodniorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.
Rysunek 49. Przestrzeń robocza drukarki 3D z oznaczeniem kierunków ruchu

Rysunek 50. Panel GRBL do sterowania ruchem drukarki 3D.	91
Rysunek 51. System wytłaczarki do druku elementów małogabarytowych	91
Rysunek 52. Stanowisko do druku 3D: a) pompa do mieszanki, b) drukarka 3D	92
Rysunek 53. Schemat stanowiska pomiarowego do badań skurczu elementów drukowanych w 3D [291].	
Rysunek 54. Stanowisko badawcze do pomiaru odkształceń elementów drukowanych w 3D [291]	93
Rysunek 55. Badanie czasu wiązania: a) aparat Vicata, b) próbka w trakcie badania	
Rysunek 56. Ręczna ścinarka obrotowa.	
Rysunek 57. Badanie rozpływu stożka: a) próbka przed badaniem, b) próbka po badaniu	97
Rysunek 58. Badanie reometryczne zaczynów: a) reometr RN.4.1, b) końcówka stożkowa S1	
Rysunek 59. Stanowisko pomiarowe do badania wstępnej wytrzymałości na ściskanie	
Rysunek 60. Stanowisko do określenia pompowalności mieszanki do druku	100
Rysunek 61. Schemat ścieżki w teście drukowalności mieszanki	101
Rysunek 62. Stanowisko pomiarowe do badania skurczu metodą Graf-Kaufmana	104
Rysunek 63. Sumaryczny rozkład uziarnienia materiałów pylastych wykorzystywanych w badaniach	104
Rysunek 64. Udział poszczególnych frakcji w objętości badanych materiałów	104
Rysunek 65. Krzywa uziarnienia piasku wykorzystywanego w badaniach	104
Rysunek 66. Mieszanka po badaniu średnicy rozpływu: a) mieszanka M2 posiadająca założony roz	pływ, b)
mieszanka M3 o pogorszonych parametrach	112
Rysunek 67. Badania reometryczne mieszanki M1 wraz z krzywą je opisującą	113
Rysunek 68. Badania reometryczne mieszanki M2 wraz z krzywą je opisującą	113
Rysunek 69. Badania reometryczne mieszanki M3 wraz z krzywą je opisującą	113
Rysunek 70. Badania reometryczne mieszanki M4 wraz z krzywą je opisującą	114
Rysunek 71. Badania reometryczne mieszanki M5 wraz z krzywą je opisującą	114
Rysunek 72. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M1	115
Rysunek 73. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M2	115
Rysunek 74. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M3	115
Rysunek 75. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M4	116
Rysunek 76. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M5	116
Rysunek 77. Test pompowalności mieszanki: a) miesznaka M1, b) mieszanka M2, c) mieszanka M3, d) m	ieszanka
M4	118
Rysunek 78. Test pompowalności mieszanki M5	119
Rysunek 79. Test drukowalności mieszanki: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5	121
Rysunek 80. Jakość drukowanej ścieżki: a) ciągła ścieżka z mieszanki M2, b) przerwana ścieżka z miesza	anki M5.
Rysunek 81. Próbki drukowane z mieszanki M1: a) stwardniała próbka drukowana b) docieta próbka	122
Rysunek 82. Wydruk próbek do badań wytrzymałościowych: a) mieszanka M2, b) mieszanka M5	
Rysunek 83. Wytrzymałość na ściskanie próbek normowych	
Rysunek 84. Wytrzymałość na zginanie prócek normowych	
Rysunek 85. Wytrzymałość na ściskanie próbek drukowanych	
Rysunek 86. Wytrzymałość na zginanie próbek drukowanych	
,, ,,	

Rysunek 87. Przebieg skurczu kompozytu M1 mierzony metodą Graf-Kaufmana	.126								
Rysunek 88. Przebieg skurczu kompozytu M2 mierzony metodą Graf-Kaufmana	.126								
Rysunek 89. Przebieg skurczu kompozytu M3 mierzony metodą Graf-Kaufmana	.127								
Rysunek 90. Przebieg skurczu kompozytu M4 mierzony metodą Graf-Kaufmana	.127								
Rysunek 91. Przebieg skurczu kompozytu M5 mierzony metodą Graf-Kaufmana	.127								
Rysunek 92. Przebieg skurczu kompozytu M1 dla próbek drukowanych.	.128								
Rysunek 93. Przebieg skurczu kompozytu M2 dla próbek drukowanych	.128								
Rysunek 94. Przebieg skurczu kompozytu M3 dla próbek drukowanych.	.129								
Rysunek 95. Przebieg skurczu kompozytu M4 dla próbek drukowanych.	.129								
Rysunek 96. Przebieg skurczu kompozytu M5 dla próbek drukowanych.	.129								
Rysunek 97. Zależność między rozpływem a wytrzymałością na ścinanie mieszanek	.131								
Rysunek 98. Krzywe płynięcia mieszanek M1-M5.	.131								
Rysunek 99. Zestawienie krzywych naprężenia-odkształcenia mieszanek M1-M5.	.132								
Rysunek 100. Porównanie gęstości objętościowej mieszanek	.134								
Rysunek 101. Porównanie wytrzymałości na zginanie po 28 dniach dla próbek normowych i drukowanych	.135								
Rysunek 102. Porównanie wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach dla próbek normowych i drukowanych	.136								
Rysunek 103. Zbiorcze zestawienie krzywych przebiegu skurczu wyznaczonych przy pomocy metody C	Graf-								
Kaufmana	.137								
Rysunek 104. Porównanie przebiegu skurczu w metodzie Graf-Kaufmana dla mieszanek M1, M2 i M4	.138								
Rysunek 105. Porównanie przebiegu skurczu w metodzie Graf-Kaufmana dla mieszanek M2 i M3	.139								
Rysunek 106. Porównanie przebiegu skurczu w metodzie Graf-Kaufmana dla mieszanek M4 i M5	.139								
Rysunek 107. Zestawienie wyników skurczu całkowitego próbek drukowanych	.140								
Rysunek 108. Schemat ścieżki wydruku do badań zasadniczych	.149								
Rysunek 109. Mieszanka po badaniu średnicy rozpływu: a) mieszanka bazowa M6, b) mieszanka M6-	C2 z								
dodatkiem włókien celulozowych	.156								
Rysunek 110. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6	.156								
Rysunek 111. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-ML2	.157								
Rysunek 112. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-ML4	.157								
Rysunek 113. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-CS2.	.157								
Rysunek 114. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-CS4	.158								
Rysunek 115. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-C1	.158								
Rysunek 116. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-C2.	.158								
Rysunek 117. Wstępna wytrzymałość na ściskanie mieszanki M6-G	.159								
Rysunek 118. Porównanie gęstości objętościowych mieszanek – badania zasadnicze	.160								
Rysunek 119. Zniszczone próbki w badaniu efektu skali dla kompozytu cementowego	.161								
Rysunek 120. Wypływ rozmiaru próbki na wytrzymałość na ściskanie kompozytu M6	.162								
Rysunek 121. Wypływ rozmiaru próbki na wytrzymałość na zginanie kompozytu M6	.163								
Rysunek 122. Wydruk próbek do badań wytrzymałościowych: a) próbka warstwowa, b) test jakości ścieżki	.163								
Rysunek 123. Porównanie wytrzymałości na ściskanie kompozytu M6 dla próbek normowych i drukowan	ych.								
	.164								
Rysunek	124. Por	ównanie wytrz	zymałości n	a zginanie ko	mpozytu M6 d	lla pró	bek normowych	i druk	towanych.
-----------	-----------	----------------	--------------	-----------------	------------------	---------	------------------	---------	------------
Rvsunek	125	Zestawienie	wpływu	nielegnacii	zewnetrznei	na	wytrzymałości	 na	ściskanie
kompozyt	ów ceme	entowych							
Rysunek	126	Zestawienie	wpływu	pielęgnacji	zewnętrznej	na	wytrzymałości	na	zginanie
kompozyt	ów ceme	entowych							
Rysunek	127.	Zestawienie	wpływu	pielęgnacji	wewnętrznej	na	wytrzymałości	na	ściskanie
kompozyt	ów ceme	entowych							
Rysunek	128.	Zestawienie	wpływu	pielęgnacji	wewnętrznej	na	wytrzymałości	na	zginanie
kompozyt	ów ceme	entowych							
Rysunek 1	29. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	l6 według meto	dy Gra	af-Kaufmana		
Rysunek 1	30. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	l6 według meto	dy las	erowej		171
Rysunek 1	131. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	próbki wielov	varstwowej kor	npozyt	u M6 – zestaw 1.		171
Rysunek 1	132. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	próbki wielov	varstwowej kor	npozyt	u M6 – zestaw 2.		
Rysunek 1	133. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	próbki wielov	varstwowej kor	npozyt	u M6 – zestaw 3.		
Rysunek 1	134. Prze	bieg średniego	skurczu ca	łkowitego pró	bki wielowarst	wowej	kompozytu M6.	•••••	
Rysunek 1	135. Prze	bieg średniego	skurczu og	raniczonego k	compozytu M6.				
Rysunek 1	136. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	l6-folia – zaizo	lowani	e próbki folią		174
Rysunek 1	137. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	l6-geo – zaizolo	owanie	próbki geotkanii	1ą	
Rysunek 1	38. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	I6-MK – zastos	owani	e środka BASF M	lasterl	Kure 175
Rysunek 1	139. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	16-woda – zrasz	zanie p	róbki wodą		
Rysunek 1	140. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	[6-ML2			•••••	
Rysunek 1	141. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	[6-ML4				
Rysunek 1	42. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	[6-CS2			•••••	
Rysunek 1	143. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	[6-CS4				
Rysunek 1	44. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	[6-C1 z dodatki	em wł	ókien celulozowy	vch	
Rysunek 1	145. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	16-C2 z dodatki	em wł	ókien celulozowy	vch	
Rysunek 1	146. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	l6-G z dodatkie	m kru	szywa do 4 mm	•••••	
Rysunek 1	147. Prze	bieg skurczu c	ałkowitego	kompozytu M	[6-CS4 z dodat]	kiem ś	rodka BASF Mas	terKu	re 181
Rysunek 1	148. Prób	oka drukowana	z mieszank	i M6: a) wido	k próbki, b) po	miar e	fektywnego rozm	iaru p	róbki. 185
Rysunek 1	149. Prze	bieg skurczu n	nieszanki M	l6 według mod	lelu B4			•••••	
Rysunek 1	150. Prze	bieg skurczu n	nieszanki M	l6 według mod	delu ACI92			•••••	
Rysunek 1	151. Prze	bieg skurczu n	nieszanki M	l6 według mod	delu MC2010			•••••	
Rysunek 1	152. Prze	bieg skurczu n	nieszanki M	l6 według mod	lelu EC2			•••••	
Rysunek 1	153. Wpł	yw metody pie	elęgnacji na	właściwości r	eologiczne mie	szanel	ζ		
Rysunek 1	154. Wpł	yw metody pie	elęgnacji na	wstępną wytrz	zymałość na śc	iskanie	e mieszanki		
Rysunek 1	155. Efek	t skali w rozw	oju wytrzyr	nałości na ścis	skanie dla mies	zanki I	Мб		
Rysunek 1	156. Efek	t skali w rozw	oju wytrzyr	nałości na zgi	nanie dla miesz	anki N	16		
Rysunek	157. Ro	zwój wytrzym	nałości na	ściskanie kom	npozytów dojrz	zewają	cych w warunka	ich no	ormowych
w zależno	ści od pi	elęgnacji wewi	nętrznej						

Rysunek 158. Rozwój wytrzymałości na zginanie kompozytów dojrzewających w warunkach normowych								
w zależności od pielęgnacji wewnętrznej204								
Rysunek 159. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na wytrzymałość na ściskanie w warunkach zwiększonego								
wysychania								
Rysunek 160. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na wytrzymałość na zginanie w warunkach zwiększonego								
wysychania								
Rysunek 161. Względna wytrzymałość na ściskanie kompozytu przy zastosowaniu domieszek								
przeciwskurczowych								
Rysunek 162. Względna wytrzymałość na zginanie kompozytu przy zastosowaniu domieszek								
przeciwskurczowych								
Rysunek 163. Względna wytrzymałość na ściskanie kompozytu przy zastosowaniu pielęgnacji zewnętrznej209								
Rysunek 164. Względna wytrzymałość na zginanie kompozytu przy zastosowaniu pielęgnacji zewnętrznej209								
Rysunek 165. Względna wytrzymałość na ściskanie kompozytu przy modyfikacji składu								
Rysunek 166. Względna wytrzymałość na zginanie kompozytu przy modyfikacji składu								
Rysunek 167. Porównanie skurczu całkowitego mieszanki M6 według metody Graf-Kaufmana								
oraz próbek drukowanych								
Rysunek 168. Próbki w trakcie badania skurczu ograniczonego mieszanki M6								
Rysunek 169. Zarysowanie próbki w trakcie badania skurczu ograniczonego								
Rysunek 170. Porównanie skurczu elementu wielowarstwowego oraz pojedynczej ścieżki dla mieszanki M6. 215								
Rysunek 171. Porównanie wpływu pielęgnacji zewnętrznej na skurcz całkowity								
Rysunek 172. Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na skurcz całkowity								
Rysunek 173. Wpływ pielęgnacji wewnętrznej na skurcz całkowity w ciągu pierwszych 24h218								
Rysunek 174. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na skurcz całkowity								
Rysunek 175. Wpływ modyfikacji składu mieszanki na skurcz całkowity wciągu pierwszych 24h220								
Rysunek 176. Łączny wpływ pielęgnacji zewnętrznej i wewnętrznej								
Rysunek 177 Proces wydruku elementu ściennego: a) gotowy element mieszanką M6,								
b) druk filarka mieszanką M6-CS4+MK								
Rysunek 178. Proces wydruku elementu ściennego mieszanką M6-CS4+MK								
Rysunek 179. Zarysowanie elementów ściennych: a) bez pielęgnacji, b) połączenie pielęgnacji								
zewnętrznej i wewnętrznej								
Rysunek 180. Rozwartość rysy ściennych elementów drukowanych: a) mieszanka M6, b) mieszanka								
M6-CS4+MK								
Rysunek 181. Drukowane elementy ścienne z zastosowaniem pielęgnacji zewnętrznej: a) mieszanka M6+woda,								
b) mieszanka M6+MK, c) zarysowanie elementu wykonanego z mieszanki M6+MK								
Rysunek 182. Porównanie dokładności modeli prognozowania skurczu								