Hans汉斯

3D打印锑尾矿UHPC力学性能研究

段登科, 袁帅华

湖南科技大学土木工程学院,湖南 湘潭

收稿日期: 2024年5月3日; 录用日期: 2024年5月23日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

为了响应"低碳"战略,推动混凝土结构的高质量发展,超高性能混凝土(UHPC)应运而生,成为上世纪 末期兴起的一种创新水泥基复合材料。UHPC以其出色的力学性能、卓越的耐久性和优异的工作性而著 称。3D打印砼技术由于设计灵活性、减少材料浪费、高产性等优点在国内外建筑工程领域崭露头角。本 研究将锑尾矿以0%、10%、20%、30%、40%、50%掺量作为细骨料掺入UHPC中,采用新型的3D打 印技术研究锑尾矿对3D打印UHPC在14天与28天的三向抗压与抗折强度的影响。此外,还研究了不同比 例锑尾矿对3D打印UHPC各向异性的影响规律。结果表明,锑尾矿增强了3D打印UHPC的早期和晚期强 度。当锑尾矿掺量为40%时,三向抗压强度分别达到了123.4 MPa、125.8 MPa、135.5 MPa。相较于 未掺锑尾矿的基准组,强度提高了11.7%。锑尾矿可以弱化早期抗压强度的差异率,但是在终期强度上 却影响偏大。早期抗折强度变化率与终期各向异性的变化趋势大体一致且始终保持在非常低的水平。

关键词

3D打印,锑尾矿,UHPC,各向异性,力学性能

Study on Mechanical Properties of 3D Printing Antimony Tailings UHPC

Dengke Duan, Shuaihua Yuan

School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

Received: May 3rd, 2024; accepted: May 23rd, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

In order to respond to the "low-carbon" strategy and promote the high-quality development of concrete structures, Ultra-High Performance Concrete (UHPC) emerged as times required and became an innovative cement-based composite material that emerged at the end of the last century. UHPC is known for excellent mechanical properties, excellent durability and exceptional workability. 3D printing concrete technology is emerging in the field of construction engineering at world due to design flexibility, reduction of material waste and high yield. In this study, antimony tailings were incorporated into UHPC with 0%, 10%, 20%, 30%, 40% and 50% content as fine aggregate, and a new 3D printing technology was adopted to research the influence of antimony tailings on the three-way compressive and flexural strength of 3D printing UHPC at 14 days and 28 days. In addition, the different proportion of antimony tailings was studied in the influence law of 3D printing UHPC. The results showed that antimony tailings enhanced the early and late strength of 3D printing UHPC. When the content of antimony tailings is 40%, the three-way compressive strength reaches 123.4 MPa, 125.8 MPa and 135.5 MPa respectively. Compared with the base group of undoped antimony tailings, the strength is increased by 11.7%. Antimony tailings weaken the difference rate of compressive strength in the early stage, emerging with a greater effect on the final strength. The change rate of flexural strength in the early stage was consistent with the change trend of anisotropy in the final stage and remained at a very low level.

Keywords

3D Printing, Antimony Tailings, UHPC, Anisotropy, Mechanical Properties

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> © Open Access

1. 引言

超高性能混凝土(UHPC)因其密实的微观结构而展现出卓越的耐久性和抗侵蚀性,在国内建筑工程领域中逐渐崭露头角,成为施工的首选材料[1][2][3]。3D打印混凝土技术,作为一种创新的建筑制造方法, 摒弃了传统混凝土施工的繁琐工作量和资源浪费等问题[4]。它通过结合传统的混凝土施工与 3D 打印技术,实现了高度便捷和个性化的建筑及基础设施制造。为了推动 UHPC 的大规模应用,研究重点已经转向实现低成本、高性能和环境友好性的均衡发展。尾矿是矿山开采后的废弃物,含有诸如重金属和化学 溶液的有毒有害化学物质。传统的尾矿处理方法,如堆积、填埋或水库储存,存在水体污染、土壤污染 和生态破坏等一系列环境问题,处理和处置尾矿成为全球性的挑战。将锑尾矿作为细骨料掺入 UHPC 粉 料中,并采用 3D 打印技术实现固废资源的循环利用,为解决尾矿污染提供了一条有效和环保的途径[5][6]。 尽管国内外已有大量关于 3D 打印尾矿混凝土的研究,但关于 3D 打印尾矿 UHPC 的研究却相对较少。因 此,本研究旨在评估将锑尾矿作为细骨料掺入超高性能混凝土(UHPC)中[7][8],对 3D 打印 UHPC 三向 抗压与抗折强度的影响。研究将探讨在 UHPC 粉料中掺入不同比例的锑尾矿(0%、10%、20%、30%、40%、 50%)的性能变化规律。为实现此目标,我们设计了一系列配比试验,并测量了不同养护周期(14 天与 28 天)下的三向抗压与抗折强度。

通过这些试验,能够揭示 3D 打印锑尾矿 UHPC 的力学表现,并确定最优的锑尾矿掺量比例。这不 仅有助于增强 3D 打印混凝土的力学性能,还有望扩展其在建筑行业中的应用。

2. 配合比设计

在本项研究中,为了考察不同掺量(0%、10%、20%、30%、40%和 50%)的锑尾矿对 3D 打印超高性 能混凝土(UHPC)力学特性的影响,采用了专门设计的配合比,以确保混凝土的流动性和可打印性满足要 求。在改变锑尾矿的掺量时,保持了表1中列出的关键性能参数不变,以确保实验条件的一致性。

序号	UHPC 粉料	钢纤维	水	锑尾矿	硅灰	石英砂
1	1000	74	83	0.0	150	100
2	1000	74	83	100.0	150	100
3	1000	74	83	200.0	150	100
4	1000	74	83	300.0	150	100
5	1000	74	83	400.0	150	100
6	1000	74	83	500.0	150	100

Table 1. Test mix ratio of 3D printing antimony tailings UHPC (unit: g) 表 1. 3D 打印锑尾矿超高性能混凝土试验配合比(单位: g)

3. 试验原材料

试验制备 3D 打印锑尾矿 UHPC 的主要原材料来自于湖南省冷水江市锡矿山的锑尾矿废砂骨料。将 采集到的锑尾矿带回实验室进行干燥处理,测试其相关性能并制成实验所需集料。制备 3D 打印锑尾矿 UHPC 原材料除了锑尾矿废砂之外,还有硅灰、石英砂、水。

3.1. 锑尾矿废砂学成分

锑尾矿废砂的化学组成成分见表2。从表中看出,锑尾矿废砂化学组成主要表现为石英(SiO₂)和Al₂O₃,含量分别为87.78%和6.28%。

Table 2. Chemical composition of antimony tailings waste sand 表 2. 锑尾矿废砂的化学成分

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
含量(%)	87.78	6.28	1.45	1.61	0.11	0.42

3.2. 硅灰、石英砂

本研究采用的硅灰粒径在 0.1 um~0.3 um 之间。在本实验中,硅灰能够提供水泥水化过程缺乏的硅质。 此外,硅灰由于具有特殊的耐腐蚀性、固化性能和均匀的颗粒分级,被用于物理强化和化学改性。该性 能提高了复合材料的流动性和保水性。本实验中采用石英砂,密度为 2.68 g/cm³,硬度为 7 莫氏硬度标准, 孔隙比为 43%,盐酸溶解度为 0.4%,粒径采用 120 目~140 目大小。石英砂的化学成分见表 3。

Table 3. Composition of quartz sand

表 3. 石英砂的组成

组份	SiO ₂	Al ₂ O ₃
含量(%)	98.1	0.87

3.3. 3D 打印机

本研究使用重庆大学溧阳智慧城市研究院的大型 3D 打印机进行混凝土打印,如图 1 所示。

大型 3D 打印机设备由可拆卸支架、打印头支架、打印平台、三轴联动支杆、智能数控平台、打印 头组成, 3D 打印锑尾矿 UHPC 打印流程如图 2 所示,最终 3D 打印锑尾矿 UHPC 试样如图 3 所示。



Figure 1. Large 3D printer 图 1. 大型 3D 打印机



Figure 2. Printing process of 3D printing antimony tailings UHPC 图 2. 3D 打印锑尾矿 UHPC 打印流程



Figure 3. 3D printing antimony tailings UHPC sample 图 3. 3D 打印锑尾矿 UHPC 试样

3.4. 打印过程

在本研究中,鉴于使用了较高掺量的锑尾矿砂,采取了优化搅拌方法以提高其分散均匀性。3D 打印的锑尾矿废砂和改性废砂的实验步骤如下:

1) 确定 3D 打印机容量内的试验用料重量,并在 14 天和 28 天进行力学性能测试的配料,根据配合 比和材料组别进行。

2) 使用 GYR20 型号搅拌机,在 10 升容器中以 100 r/min 搅拌干料 5 分钟,随后加入 60%~70%的水和外加剂混合物,将速度提升至 120 r/min 搅拌 2 分钟,再加入剩余的水和外加剂,以 150 r/min 搅拌 1 分钟,最后以 100 r/min 搅拌 30 秒。

3) 将拌好的材料手动送入打印机料口,同时启动振捣和搅拌电机,材料进入打印头,部分流出填充 内部。调节挤出电机,直至材料按规则流出,停止点动,复位打印头以设定初始打印高度。

4) 在打印平台上放置覆有保鲜膜的亚克力平板, 启动 3D 打印程序进行实验。

5) 打印完成后,取下试件,清洗打印机,并关闭电源。

评估 3D 打印混凝土的可打印性时,使用 20 × 20 × 220 mm 的单条试件。力学性能评价基于 ISO 标准,采用 40 × 40 × 40 mm 立方体和 40 × 40 × 160 mm 棱柱体试件。打印后的试件经切割机切割和磨平,养护至 14 天和 28 天后进行力学性能测试,以获得标准试件,如图 4 所示。



图 4.3D 打印试件试验尺寸

4.3D 打印锑尾矿 UHPC 的力学性能

4.1. 3D 打印锑尾矿 UHPC 的抗压强度

对比分析了 3D 打印锑尾矿 UHPC 在 14 天与 28 天时的三向抗压强度,如图 5 所示。

图 5 揭示了 3D 打印的锑尾矿超高性能混凝土(UHPC)在早期阶段的三向抗压强度。未掺加锑尾矿的 基准组三向抗压强度平均值约为 81 MPa。随着锑尾矿掺量的增加,抗压强度先上升后下降。10%的锑尾 矿掺量使抗压强度提升至约 85 MPa。当掺量增至 20%和 30%时,抗压强度继续增加,达到约 86 MPa。当 锑尾矿含量达 40%时,抗压强度达到峰值,超过 88 MPa。然而,当掺量进一步增加到 50%时,抗压强度较 40%时有所下降。



Figure 5. Three-way compressive strength of 3D printing antimony tailings UHPC 图 5. 3D 打印锑尾矿 UHPC 三向抗压强度

在 28 天的终期阶段,基准组的三向抗压强度平均值约为 110 MPa,呈现出先增后降的趋势。10%的 锑尾矿含量下,终期抗压强度提升至约 111 MPa。当掺量增至 20%和 30%时,抗压强度进一步增强,分 别达到约 122 MPa 和 127 MPa。当锑尾矿掺量为 40%时,终期抗压强度达到最高,超过 123 MPa。但在 50%的掺量下,抗压强度大幅下降。这是由于锑尾矿的加入有效降低了 UHPC 浆体的孔隙率,提升了其 致密性。在钢纤维的作用下,这种掺加剂不仅减少了早期与终期强度之间的差异,而且进一步强化了材料的整体力学性质。另外,由于锑尾矿和玻璃粉具有相近的化学成分和火山灰效应,可以推测它们之间 存在相似的盐碱活性机制。除了 UHPC 粉末中水泥水化产生的水合硅酸钙,水化产生的碱性环境中还可 以通过锑尾矿参与的反应来消耗多余的碱,并形成额外的致密 C-S-H 凝胶相,从而提高强度。

4.2. 3D 打印锑尾矿 UHPC 的抗折强度

0% 10% 20% 30% 40% 10% 50% 2514-day Flexural strength (MPa) 5 0 0 5 0 0 0 X方向 Z方向 Y方向 (a) 3D 打印锑尾矿 UHPC 14 天早期三向抗折强度 0% 10% 20% 30% 40% 50% 25 28-day Flexural strength (MPa) 51 05 52 05 0 X方向 Y方向 Z方向 (b) 3D 打印锑尾矿 UHPC 28 天早期三向抗折强度

3D 打印锑尾矿 UHPC 的弯曲强度相应的数据分别展示在图 6中。



图 6显示了 3D 打印的锑尾矿超高性能混凝土(UHPC)在早期阶段的抗折强度。未掺加锑尾矿的基准 组平均三向抗折强度约为 15.7 MPa。随着锑尾矿掺量的增加,抗折强度先上升后下降。当 10%的锑尾矿 掺量时,抗折强度增至约 15.5 MPa。当掺量增至 20%和 30%时,抗折强度进一步提高,分别达到约 16.2 MPa 和 19.1 MPa。当锑尾矿含量达 40%时,抗折强度达到顶峰,约为 19.9 MPa。然而,当掺量至 50%时,抗折强度较 40%时有所下降。

在 28 天终期阶段的抗压强度显著提升,基准组的三向抗压强度平均值约为 18.2 MPa。在 10%的锑 尾矿掺量下,终期抗压强度提升至约 18.8 MPa。当掺量增至 20%和 30%时,抗压强度继续增强,分别达 到约 18.7 MPa 和 20.9 MPa。当锑尾矿掺量为 40%时,终期抗压强度达到最高,约为 21.0 MPa。然而, 在 50%的掺量下,抗压强度大幅下降。

由 3D 打印锑尾矿超高性能混凝土(UHPC)的抗压和抗折强度分析显示,锑尾矿的掺入显著提升了早 期和终期的抗压强度,且随着掺量的增加,浆体强度相应增强。特别是当锑尾矿含量达到 40%时,三向 抗压强度高达 123.4 MPa、125.8 MPa 和 135.5 MPa,相比未掺杂的基准组,强度提升了 11.7%。锑尾矿 的引入也显著增强了 UHPC 在早期和终期的抗折强度。实验结果表明,随着锑尾矿含量的增加,混凝土 浆体的整体力学性能得到提升。当锑尾矿掺量为 40%时,三向抗折强度分别达到 21.0 MPa、21.3 MPa 和 21.8 MPa,与对照组相比,抗折强度提高了约 15.1%。锑尾矿经过进一步的破碎和研磨后,其粗糙且尖 锐的微观结构有效地增强了 UHPC 粉末颗粒间的摩擦力。此外,经过物理处理的锑尾矿细小颗粒(30 微 米)能更有效地填充于水泥聚合物孔隙中,减少孔隙率,从而增强混凝土的强度。在超高性能混凝土(UHPC) 粉末的水化过程中,除了生成水合硅酸钙,锑尾矿还能在碱性条件下参与反应,消耗多余的碱性物质, 并促进形成更多的致密水合硅酸钙凝胶,这有助于提升材料的强度。

5.3D 打印锑尾矿 UHPC 的力学性能各向异性分析

5.1. 3D 打印锑尾矿 UHPC 的抗压强度各向异性

图 7 则展现了 3D 打印锑尾矿 UHPC 在不同的锑尾矿含量下的抗压强度在早期和终期的各向异性变 化率。(注:由于 3D 打印机打印路径为竖向垂直打印,因此每个掺量组取该组的 Y 方向强度为基准对照)







通过图 5(a)和图 7(a)的分析,可以看出锑尾矿显著提高了 3D 打印锑尾矿 UHPC 的早期抗压强度。由 早期抗压强度的各向异性变化率数据显示,3D 打印锑尾矿 UHPC 的各向异性变化率在早期阶段并不显著。 随着锑尾矿含量的增加,各向异性变化率普遍保持在较低水平。基准组的各向异性变化率为 0.5%和 1.5%, 而当 10%锑尾矿掺量时分别为 3.3%和 1.6%。当锑尾矿含量进一步增加至 20%、30%、40%、50%时,早 期抗压强度的变化率仍无明显变化。因此,可以得出结论,锑尾矿的掺量变化有助于减轻 3D 打印锑尾 矿 UHPC 早期强度的各向异性变化,与其相比,传统 3D 打印混凝土的各向异性性能更为明显。总体而 言,锑尾矿的掺入对 3D 打印锑尾矿 UHPC 的早期抗压强度产生了积极的影响。

由图 5(b)和图 7(b)的数据显示,在 28 天龄期时,锑尾矿的掺入显著提升了 3D 打印锑尾矿 UHPC 的 终期抗压强度,尤其是在 Z 和 Y 方向上,且在 40%锑尾矿掺量时达到最高。然而,这种强度提升导致了 终期抗压强度的各向异性变化差异变得更加明显。基准组的变化率为 1.2%和 10.6%,而 10%锑尾矿含量 下的终期强度变化率分别为 0.6%和 11.3%。在较低的锑尾矿含量时,终期强度的各向异性变化率较低, 尤其是在 Z 方向上的波动较为明显,这是由于孔隙和层间结合缺陷的影响。但是,随着锑尾矿的含量增 加至 40%和 50%,终期抗压强度的变化率逐渐下降,并趋于稳定,从而显著降低了抗压强度的各向异性。 总体而言,锑尾矿的掺入显著提高了 3D 打印锑尾矿 UHPC 的早期和终期抗压强度,并且随着掺量的增 加,浆体强度也有所提高。同时,锑尾矿有助于减轻早期强度的差异率,但对终期强度的影响较大,尤 其是在低掺量情况下,差异率变化显著。

5.2. 3D 打印锑尾矿 UHPC 的抗折强度各向异性

图 8 显示了在不同锑尾矿含量条件下, 3D 打印锑尾矿超高性能混凝土(UHPC)的弯曲强度早期和终期的各向异性变化率。



(b) 3D 打印锑尾矿 UHPC 28 天终期抗折变化率

Figure 8. Three-way flexural strength change rate of 3D printing antimony tailings UHPC 图 8. 3D 打印锑尾矿 UHPC 三向抗折强度变化率

由图 6(a)和图 8(a)的分析显示,锑尾矿显著提高了 3D 打印锑尾矿 UHPC 的早期抗折强度,尤其是在 40%掺量时效果最为显著。锑尾矿的掺入对 UHPC 早期抗折强度的各向异性变化率影响不大。随着掺量 的增加,各向异性变化率略有下降,但均保持在较低水平。基准组的各向异性变化率为 4.0% 和 2.0%,而 当 10%锑尾矿掺量时分别为 2.0% 和 6.6%。当锑尾矿含量进一步增加至 30%、40%、50%时,早期抗压强 度的差异率变化不明显。因此,锑尾矿掺量的变化有助于减少 3D 打印锑尾矿 UHPC 早期强度的各向异 性变化,从而降低力学性能的不均匀性。总体而言,锑尾矿的掺入对 3D 打印锑尾矿 UHPC 的早期抗压

强度产生了积极的影响。

由图 6(b)和图 8(b)的数据分析显示,28 天龄期的3D 打印锑尾矿 UHPC 的终期抗折强度及其变化率 受到锑尾矿掺量的影响。结果表明,锑尾矿的加入显著增强了 UHPC 的抗折强度,特别是在40%掺量时, 三维抗折强度达到最高值。终期强度变化率的趋势与早期相似,即X 方向上的差异率略有上升,但整体 仍保持在较低水平,而Z 方向上的各向异性差异率则一直保持在非常低的水平。基准组的变化率为1.7% 和2.2%,而10%锑尾矿掺量下的终期强度变化率分别为2.7%和1.6%。在较低掺量下,钢纤维未完全展 示其抗拉性能。在三点弯曲强度测试中,钢纤维有助于减少3D 打印锑尾矿 UHPC 竖向打印路径中的孔 隙和层间结合缺陷,从而降低抗折强度的各向异性。然而,当锑尾矿含量增加至50%时,终期抗压强度 变化率显示出轻微的上升趋势,这可能是因为过高的掺量导致浆体无法充分包裹锑尾矿,形成更多孔隙, 降低材料的密实度,从而影响力学性能。总体来看,锑尾矿的引入显著增强了3D 打印锑尾矿 UHPC 的 早期和终期抗折强度,并且随着锑尾矿含量的增加,浆体的力学性能有所提升。同时,锑尾矿的掺入降 低了浆体的孔隙率,提高了其密实度,这在与钢纤维共同作用下,进一步增强了材料的力学性能。

6. 结论

本研究重点分析了将锑尾矿作为细骨料掺入超高性能混凝土(UHPC)中,对 3D 打印 UHPC 三向抗压 与抗折强度的影响,以及表征其早期和终期强度的各向异性变化率。研究探讨了在 UHPC 粉料中掺入不 同比例锑尾矿(0%、10%、20%、30%、40%、50%)的性能变化规律,测量了不同养护周期(14 天与 28 天) 下的三向抗压与抗折强度。根据实验现象,可以得出以下结论:

1) 锑尾矿的掺入对 3D 打印锑尾矿 UHPC 在早期和终期的抗压强度有着优异的提升效果,且随着锑 尾矿含量的增加,浆体的强度也出现了不同程度的增幅。且当锑尾矿掺量达到 40%时,三向抗压强度分 别达到了 123.4 MPa、125.8 MPa、135.5 MPa。相较于未掺锑尾矿的基准组,强度提高了 11.7%。

2) 锑尾矿可以弱化缓和早期抗压强度的差异率,但是在终期强度上却差异率影响偏大。尤其是在较低的锑尾矿掺量下,终期强度的差异率变化显著。

3) 加入锑尾矿后, 3D 打印超高性能混凝土(UHPC)的抗折强度在早期和终期阶段均有显著提升。实验结果显示,随着锑尾矿掺量的增加,混凝土浆体的整体力学性能也相应增强。特别是当锑尾矿掺量为40%时,混凝土的三向抗折强度分别达到 21.0 MPa、21.3 MPa 和 21.8 MPa。相比未掺杂的对照组,抗折强度提高了大约 15.1%。

4) 此外,锑尾矿的加入有效降低了混凝土浆体的孔隙率,提升了其致密性。在钢纤维的作用下,这种掺加剂不仅减少了早期与终期强度之间的差异,而且进一步强化了材料的整体力学性质。

5) 终期抗折强度变化率的走势与早期抗折强度差异率的变化趋势大体一致。在 X 方向上,虽然差异率略有增加,但总体上仍处于较低的水平。而在 Z 方向上,各向异性差异率始终保持在非常低的水平。

参考文献

- [1] 李力剑, 刘素梅, 徐凡丁, 等. 含粗骨料超高性能混凝土的单轴受拉力学性能[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(2): 167-173.
- [2] 刘瑞朝, 董恩来, 马先伟, 等. 超高性能混凝土收缩研究进展[J]. 建筑结构, 2024, 54(6): 91-98.
- [3] 易富, 马泽宇, 杨纪, 等. 火山石与偏高岭土对 UHPC 立方体抗压性能影响[J]. 大连理工大学学报, 2023, 63(6): 646-655.
- [4] 姚杰,黄明洋,赵宝军,等. 混凝土 3D 打印技术的研究与应用现状[J]. 施工技术(中英文), 2023, 52(10): 1-9.
- [5] 陈晶,朱立德. 尾矿大量消纳的最佳途径[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(4): 55-57.
- [6] 刘智振, 谷新建. 尾矿综合利用现状与矿山可持续发展[J]. 矿业工程研究, 2018, 33(1): 34-38.

- [7] Ur Rehman, A. and Sglavo, V.M. (2020) 3D Printing of Geopolymer-Based Concrete for Building Applications. *Rapid Prototyping Journal*, 26, 1783-1788. <u>https://doi.org/10.1108/RPJ-09-2019-0244</u>
- [8] Bos, F. (2016) Additive Manufacturing of Concrete in Construction: Potentials and Challenges of 3D Concrete Printing. *Virtual and Physical Prototyping*, **11**, 209-225.