



Research Article

Received: July 6, 2023

Accepted: August 6, 2023

Published: August 23, 2023

ISSN 2304-6295

Effect of aleuropelite content on fresh and hardened properties of 3D-printable multi-binder composites

Slavcheva, Galina Stanislavovna*

Solonina, Valentina Anatolyevna

Panchenko, Yulia Fedorovna

Orlov, Viktor Sergeevich

Filipenko, Pavel Vasilyevich

Tyumen Industrial University, Tyumen, Russian Federation; gslavcheva@yandex.ru (S.G.S.); soloninava@tyuiu.ru (S.V.A.); panchenkojf@tyuiu.ru (P.Y.F.); orlovvs1@tyuiu.ru (O.V.S.); filipenkopv@tyuiu.ru (F.P.V.)

Correspondence:* email gslavcheva@yandex.ru

Keywords:

3D-build printing; 3D-printable blended mixtures; Technological properties; Structure formation; Strength

Abstract:

The object of research is a 3D-printable blended mixture with aleuropelite content. The effect of the aleuropelite dosage and viscosity modifier type on the technological properties and structure formation strength of 3D-build printable mixtures has been investigated. **Method.** Two types of 3D-built printable mixtures have been used. Their mix design was regulated by the kind of viscosity modifier (metakaolin and combined modifier based on xanthan gum + liquid glass) and dosage of the aleuropelite. Two squeezing tests were used to evaluate the fresh mixture's extrusion ability and shape retention. A high compression speed test using a constant plate speed of 5 mm/s was implemented as the system's behavior in the extrusion process. The squeezing test was conducted with a constant strain rate of 0.5 N/s and was implemented as the system's behavior in the multi-layer casting process. The compressive strength was measured according to Russian Standard GOST 10180-2012 «Concrete. Methods for determining strength from control samples». The SEM-microscopy methods were used to evaluate the microstructure and hydrate phase composition. **Results.** The plasticity and shape retention of 3D-built printable mixtures depend on aleuropelite content in a binder. The fresh 3D-printable mixtures with 20-30 % aleuropelite dosage in the binder had a plastic yield value of 0.8–1.6 kPa and structural strength of 1.2–5.5 kPa. The strength of 3D-build printable concrete depends on the combination of viscosity modifier type and aleuropelite content in a binder. The combination of metakaolin and aleuropelite as highly active aluminosilicate modifiers causes a high compressive strength (46–56 MPa and 37–65 MPa at seven days and 28 days after production, respectively). The combination of the aluminate phase of metakaolin and aleuropelite in the mix determines the acceleration of the hydration phase formation. The technologically acceptable plasticity shape retention and high strength of 3D-build printable mixtures must be based on hydration process control.

1 Введение / Introduction

Одной из проблем, препятствующих широкому внедрению аддитивных технологий (3D-печати) в строительную практику, является существенная стоимость материалов. В значительной степени это определяется высоким содержанием цемента в составе смеси. Как отмечается в обзорах [1], [2], для обеспечения необходимых для экструзионной технологии реологических свойств (текучности и пластичности) смесей расход связующего в используемых составах составляет 30–50 % от массы сухих компонентов.



Для снижения расхода цемента в разработках по технологии 3D-печати сформировалась тенденция перехода от смесей на чистом портландцементе (cement-based mix) к смесям на композиционных вяжущих (cement-SCM blended mix). Анализ типичных составов смесей на композиционных вяжущих и эффектов от их применения (таблица 1) позволил выявить следующее.

Таблица 1. Типичные составы цементных смесей на композиционных вяжущих для строительной 3D-печати и эффекты их применения

Table 1. Representative cement-SCM blended mix designs and effects for 3D-concrete printing

Binder mix	Effects for 3D-concrete printing	Reference
Portland cement, fly ash, silica fume (0.70:0.20:0.10)	Low dynamic yield stress to help pumping and extrusion. Increase shape retention, enabling the concrete to support the self-weight and weight of the subsequent printed layers.	Lee et al. [3], [4]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.26:0.26:0.48)		Nerella et al. [5]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.41:0.39:0.20)		Paul et al. [6]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.70:0.20:0.10)		Tay et al. [7]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.59:0.23:0.17)		Mechtcherine et al. [8]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.70:0.20:0.10)		Wang et al. [9]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.70:0.20:0.10)		Cicione et al. [10]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.70:0.20:0.10)		Rahul et al. [11]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.70:0.25:0.05)		Moeini et al. [12]
Portland cement, fly ash, silica fume (0.70:0.20:0.10)		Ma et al. [13]
Portland cement, slag, fly ash (0.55:0.3:0.15)	Reduce the workability and setting time of concrete and increase the extrusion pressure.	Suntharalingam et al. [14]
Portland cement, fly ash (0.44:0.56)		Xu et al. [15]
Portland cement, fly ash (0.80:0.20)		Rahul and Santhanam [16]
Portland cement, silica fume (0.90:0.10)	Increase static yield stress shape retention, enabling the concrete to support the self-weight and weight of the subsequent printed layers.	Baz et al. [17]
Cement type II, silica fume (0.975:0.025)		Manikandan et al. [18]
OPC type II, silica fume (0.90:0.10)		Kazemian et al. [19]
Portland cement, silica fume (0.70:0.30)		Arunothayan et al. [20]
Portland cement, silica fume, nano-clay (0.96:0.02:0.02)		Zhang et al. [21]
Portland cement, sulfoaluminate cement, fly ash (0.40:0.03:0.57)	Increase the green strength to sustain the weight of the successive layers without plastic collapse.	Zhu et al. [22]
Portland cement, calcium aluminate cement, fly ash, (0.30:0.02:0.68)		Bao et al. [23]
Portland cement, limestone (0.65:0.35)	Increase the compressive strength at an early age (0–4 h).	Mazhoud et al. [24]
Portland cement, limestone powder (0.75:0.25)		Tao et al. [25]

Типичными наполнителями в составе композиционных вяжущих являются техногенные продукты, такие как золы-уноса, микрокремнезем, молотый шлак, что закономерно обусловлено запросом на экологичность. Из природных наполнителей чаще всего используется известняковая мука. Наиболее распространенной и эффективной комбинацией состава

Slavcheva, G.; Solonina, V.; Panchenko, Y.; Orlov, V.; Filipenko, P.

Effect of aleuropelite content on fresh and hardened properties of 3D-printable multi-binder composites;

2023; *Construction of Unique Buildings and Structures*; **109** Article No 10909. doi: 10.4123/CUBS.109.9



композиционного вяжущего является система «портландцемент + зола-уноса + микрокремнезем». Смеси на таком связующем отличаются высокой тиксотропностью, а именно, характеризуются низким динамическим пределом текучести и высоким статическим пределом текучести. Это обеспечивает их перекачиваемость в системе подачи и формоустойчивость при печати. Рациональное сочетание перекачиваемости, формоустойчивости смесей и прочности получаемых 3D-печатных композитов удается обеспечить при применении вяжущих «портландцемент + зола-уноса + микрокремнезем» с содержанием 70 % цемента [3], [4], [7], [9]–[13]. При содержании цемента в составе, вяжущего в количестве 30–60 % фиксируется резкое снижение прочности получаемых 3D-печатных композитов [5], [6], [8].

Использование комбинаций «портландцемент + зола-уноса + шлак» [14], «портландцемент + зола-уноса» [15], [16] сопровождается ухудшением технологичности и работоспособности смесей. При применении таких вяжущих зафиксировано сокращение сроков схватывания, снижение их пластичности и соответствующее ухудшение экструдируемости.

Использование комбинаций «портландцемент + микрокремнезем» дает хорошие результаты с точки зрения повышения формоустойчивости. Однако рациональное сочетание формоустойчивости и пластичности удается обеспечить для смесей на основе вяжущих, в составе которых содержится не менее 90 % цемента [17]–[19], [21]. При повышении содержания в вяжущем микрокремнезема до 30 % фиксируется резкое снижение его пластичности [20]. Поэтому использование данной комбинации не решает проблему сокращения расхода цемента в составе смеси.

Достаточно эффективными с точки зрения ускорения твердения, повышения структурной прочности вязко-пластичной смеси (green strength), ранней прочности композита (до 1 суток) являются комбинации «портландцемент + зола-уноса + алюминатный цемент» [22]–[23], «портландцемент + известняковая мука» [24]–[25]. Однако в этих случаях одновременно резко ускоряется схватывание, что сокращает время живучести смесей (open time).

На основании произведенного анализа можно заключить, что наиболее эффективные результаты с точки зрения свойств смесей и сокращения расхода цемента получены для материалов на основе композиционных вяжущих, в составе которых содержатся тонкодисперсные алюмосиликатные наполнители (зола-уноса и микрокремнезем). Данные наполнители одновременно отличаются гидравлической активностью в силу аморфности их строения, а также родственной кристаллохимической структурой по отношению к минералам цементного клинкера. Именно эти характеристики наполнителей являются критериальными с точки зрения применимости их для получения композиционных вяжущих в технологии 3D-печати.

С экономической точки зрения, для решения задачи снижения стоимости смесей рациональным представляется ориентация не только на техногенное сырье, но и на дешевое региональное природное сырье.

На основании вышеизложенного можно предположить, что для условий Тюменской области представляется перспективной для использования в качестве компонента вяжущего алевропелитовая порода ишимской свиты юга Тюменской области. Отложения ишимской свиты верхнего миоцена мощностью до 20 м распространены в долинах малых рек на юге Тюменской области и на сегодняшний день более детально порода изучена в пределах месторождений «Бигила», «Масали» и «Пятково» [26]. Основными компонентами ее химического состава являются SiO_2 (71.4–85.6%) и Al_2O_3 (11.3–14.3%). Состав и свойства алевропелитовой породы дают основание рассматривать отложения ишимской свиты в качестве источника недорогого природного регионального сырья.

Объект исследования – смеси и композиты для строительной 3D-печати на основе композиционных вяжущих. В исследованиях использованы смеси, составы которых по видам и дозировкам суперпластификатора, фибры, модификаторов вязкости, массовому соотношению вяжущего и заполнителя оптимизированы на основании ранее проведенных исследований [27]–[30].

Целью данной работы являлось получение смесей с заданными технологическими свойствами для строительной 3D-печати при применении композиционного вяжущего на основе портландцемента и алевропелитовой породы.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:



- 1) исследовать влияние дозировки алевропелита в составе композиционного вяжущего на реологическое поведение смесей, отличающихся видом модификатора вязкости;
- 2) исследовать влияние дозировки алевропелита в составе композиционного вяжущего на параметры структуры и прочность композитов;
- 3) сформулировать рекомендации к компонентному составу композиционного вяжущего, обеспечивающему значения технологических свойств смесей в рациональном диапазоне, необходимом для осуществления процесса 3D-печати.

2 Материалы и методы / Materials and Methods

В исследованиях рассмотрены две группы смесей, в составах которых соблюдалось постоянство дозировок суперпластификатора, фибры, массовое соотношение вяжущего и заполнителя. Внутри каждой группы изменялось содержание алевропелита в составе композиционного вяжущего в диапазоне 0–30 % от массы цемента (таблица 2).

Отличие между группами смесей заключалось в использованных модификаторах вязкости, принципиально отличающихся по механизму регулирования реологических свойств вязкопластичных дисперсных систем.

В первой группе смесей в качестве модификатора использован метакаолин, который способствует изменению реологического поведения системы за счет способности к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды на своей развитой активной поверхности. Это определяет снижение энергии взаимодействия частиц дисперсной фазы и соответствующее изменение вязкопластических свойств.

Во второй группе смесей использован комплексный модификатор вязкости на основе камеди ксантановой и натриевого жидкого стекла. Камедь ксантановая, изменяя плотность и вязкость дисперсионной среды, способствует увеличению структурной прочности и агрегативной устойчивости дисперсной системы. Жидкое стекло (соль – сильный электролит), катионная составляющая которого повышает щелочность среды и ионную силу дисперсионной среды, что влияет на изменение пластичности дисперсной системы.

Таблица 2. Характеристика составов цементных смесей для 3D-печати

Table 2. Mix design of 3D-printable mixture

System ID	Mix composition						
	Dosage, % mass binder				Dosage, % mass cement	W/B ratio	C : B ratio
	MKL	CVM	SP	PF	AI		
C-S-MKL (reference)	2	-	0.7	0.3	0	0.26	1 : 1.25
C-S-MKL-AI10					10	0.25	
C-S-MKL-AI20					20	0.24	
C-S-MKL-AI30					30	0.25	
C-S-CVM (reference)	-	0.4	0.7	0.3	0	0.32	1 : 1.25
C-S-CVM-AI10					10	0.32	
C-S-CVM-AI20					20	0.33	
C-S-CVM-AI30					30	0.35	

Для создания композиционных смесей для строительной 3D-печати использовались следующие компоненты:

– цемент (С) марки СЕМ I 42.5R (производитель АО «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУП», пгт. Подгоренский, Воронежская обл., Россия) по ГОСТ 31108–2020 (Russian National State Standard 31108-2020 «Common cements. Specifications») [31], (C_3S – 60.85 %, C_2S – 13.38 %, C_3A – 7.42 %, C_4AF – 11.23 %);

– водопроводная вода (W), отвечающая требованиям ГОСТ 23732–2011 (Russian National State Standard 23732-2011 «Water for concrete and mortars. Specifications»)[32];

– суперпластификатор (SP) на основе поликарбоксилатных эфиров марки Sika® ViscoCrete® T100 (производитель ООО «Зика», г. Лобня, Россия);



– метакаолин (МКЛ) марки ВМК-45 (производитель ООО «Синерго», г. Магнитогорск, Россия) по ТУ 23.99.19–004-34556001-2017 (Al_2O_3 – 42 %, SiO_2 – 53 %);

– комплексный модификатор вязкости (СVM), состоящий из ксантановой камеди марки FUFENG® 80 ($(C_{35}H_{49}O_{29})_n \sim 91$ %) (производитель Xinjiang Fufeng Biotechnologies Co., Китай) в сочетании с жидким стеклом техническим (SiO_2 – 33.76 %, Na_2O – 10.63 %) (производитель «НПО «Силикат», Россия). Соотношение камеди и жидкого стекла в составе модификатора составляло 1:1 по массе;

– кварцевый песок (S) с модулем крупности $M_k \leq 1.25$ отвечающий требованиям ГОСТ 8736–2014 (Russian National State Standard 8736–2014 «Sand for construction works. Specifications» [33]);

– щелочестойкое полипропиленовое волокно (PF) марки Sika Fiber PPM-12 (производитель ООО «Зика», г. Лобня, Россия), ($l = 12$ мм, $d = 0.022-0.033$ мм, $\rho = 9.1$ г/см³);

– наполнитель в составе композиционного вяжущего – молотая алевропелитовая порода (Al) ишимской свиты юга Тюменской области месторождения Бигила, содержание SiO_2 – 71.4-76.6%, Al_2O_3 – 11.3-14.3%, удельная поверхность 360 м²/кг.

Для количественной оценки пластичности и формоустойчивости цементных систем применяли сдавливающие тесты. Методика их проведения подробно изложена в работах [34] – [35]. Экспериментальные исследования выполняли с применением электромеханической испытательной системы «INSTRON 5982» (производитель «Instron», США). Исходно получали свежееотформованные цилиндрические образцы цементной смеси размером $R = h_0 = 25$ мм. Изготавливалось 3 образца, каждый из которых помещался между двумя гладкими пластинами, диаметр которых соответствовал размеру образца.

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

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

Для точек перегиба на данной кривой рассчитывалась величины предела пластичности $K_i(I)$:

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

Для оценки формоустойчивости испытание проводилось при постоянной скорости нагружения 0.5 Н/с, что соответствует средней скорости возрастания нагрузки при печати строительных объектов промышленно производимыми принтерами [32]. Испытания проводились через 5 минут после формования образца. Эксперимент проводился до разрушения образца, в процессе испытания фиксировались кривые «перемещение Δ – время t » и «нагрузка σ – перемещение Δ ». Значения прочности исследуемых систем на различных этапах деформирования рассчитывали по формуле (3):

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

По результатам испытаний характеризовали показатели формоустойчивости цементных систем:

– структурную прочность (σ_0), значения которой рассчитывались исходя из величины нагрузки в момент начала деформирования образцов;



- пластическую прочность (σ_{pl}), значения которой рассчитывались исходя из величины нагрузки в момент начала трещинообразования образцов;
- относительные пластические деформации вязко-пластичных образцов ($\Delta_{pl} = \Delta/h_0$), значения которой рассчитывались исходя из величины абсолютной деформации образцов Δ в момент начала трещинообразования.

Прочность при сжатии в возрасте 7 и 28 суток определялась на образцах 5 x 5 x 5 см, твердевших в нормальных условиях (температура $+20 \pm 2$ °С, относительная влажность 95%). Испытания производились на электромеханической испытательной системе «INSTRON 3382» (производитель «Instron», США).

Микроструктуру гидратных новообразований цементного камня исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе марки Phenom XL (производитель «Thermo Fisher Scientific», г. Эйнховен, Нидерланды), ($v_{уск} = 15$ кВ, $P = 0.10$ Па). В качестве образцов использовали скол цементного композита. Для каждой исследуемой системы были выбраны 3 образца, на каждом из которых произвольно выбирались 5 точек, в которых производилась съемка.

3 Результаты и их обсуждение / Results and Discussion

Исследование реологического поведения. На рисунке 1 представлены кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R . Для исследуемых смесей характерен единый тип кривых, имеющих выраженный горизонтальный участок пластического деформирования. Наличие горизонтального участка на кривых $F^* = f(h_i/R)$ (“perfect plastic response phase” согласно квалификации N. Roussel’я [33]) свидетельствует о способности вязкопластичных систем к пластическому деформированию без разрушения структуры в диапазоне сдвигающих напряжений 2–6 кПа. Это определяет способность смесей к экструзии и формированию бездефектного слоя при экструзии. При этом для обеих групп смесей значение $K_i(I)$ при введении алевропелита в состав вяжущего снижается по отношению к эталонной системе на 15–50 %. Однозначных закономерностей влияния дозировки алевропелита в составе вяжущего на величину $K_i(I)$ не выявлено. Можно констатировать, что эффект определяется взаимодействием компонентов вяжущего и модификаторов вязкости в составе смеси. Все исследованные системы за исключением системы C-S-CVM-AI10 характеризуются значением предела пластичности $K_i(I)$ в технологически рациональном диапазоне 0.8–1.6 кПа (таблица 3). Значение $K_i(I) = 0.47$ кПа, зафиксированное только для системы C-S-CVM-AI10, свидетельствует о ее повышенной текучести и является технологически недопустимым.

Таблица 3. Реологические характеристики смесей для 3D-печати

Table 3. Rheological properties of 3D-printable mixtures.

System ID	Plastic yield value $K_i(I)$, kPa	Strength, kPa		Value of plastic deformations Δ_{pl} , mm/mm
		structural σ_0 , кПа	plastic σ_{pl} , кПа	
C-S-MKL	1.54	3.52	36.30	0.038
C-S-MKL-AI10	1.37	0.48	49.38	0.089
C-S-MKL-AI20	1.59	1.20	46.48	0.075
C-S-MKL-AI30	1.13	0.14	45.12	0.062
C-S-CVM	1.03	7.01	40.15	0.081
C-S-CVM-AI10	0.47	0.34	45.18	0.179
C-S-CVM-AI20	0.85	4.78	37.60	0.106
C-S-CVM-AI30	0.73	5.62	40.84	0.144

Повышение текучести смесей на композиционном алевропелитовом, вяжущем с комплексным модификатором вязкости на основе камеди и жидкого стекла может быть



обусловлено влиянием электролита на энергетическую обстановку в конденсационном объеме дисперсной системы. Жидкое стекло пластифицирует систему за счет участия его в обменных химических реакциях в комплексе с алюмосиликатными частицами алевропелита. Его катионная составляющая сохраняется в жидкой фазе, повышая щелочность среды и ионную силу раствора, что повышает текучесть смесей.

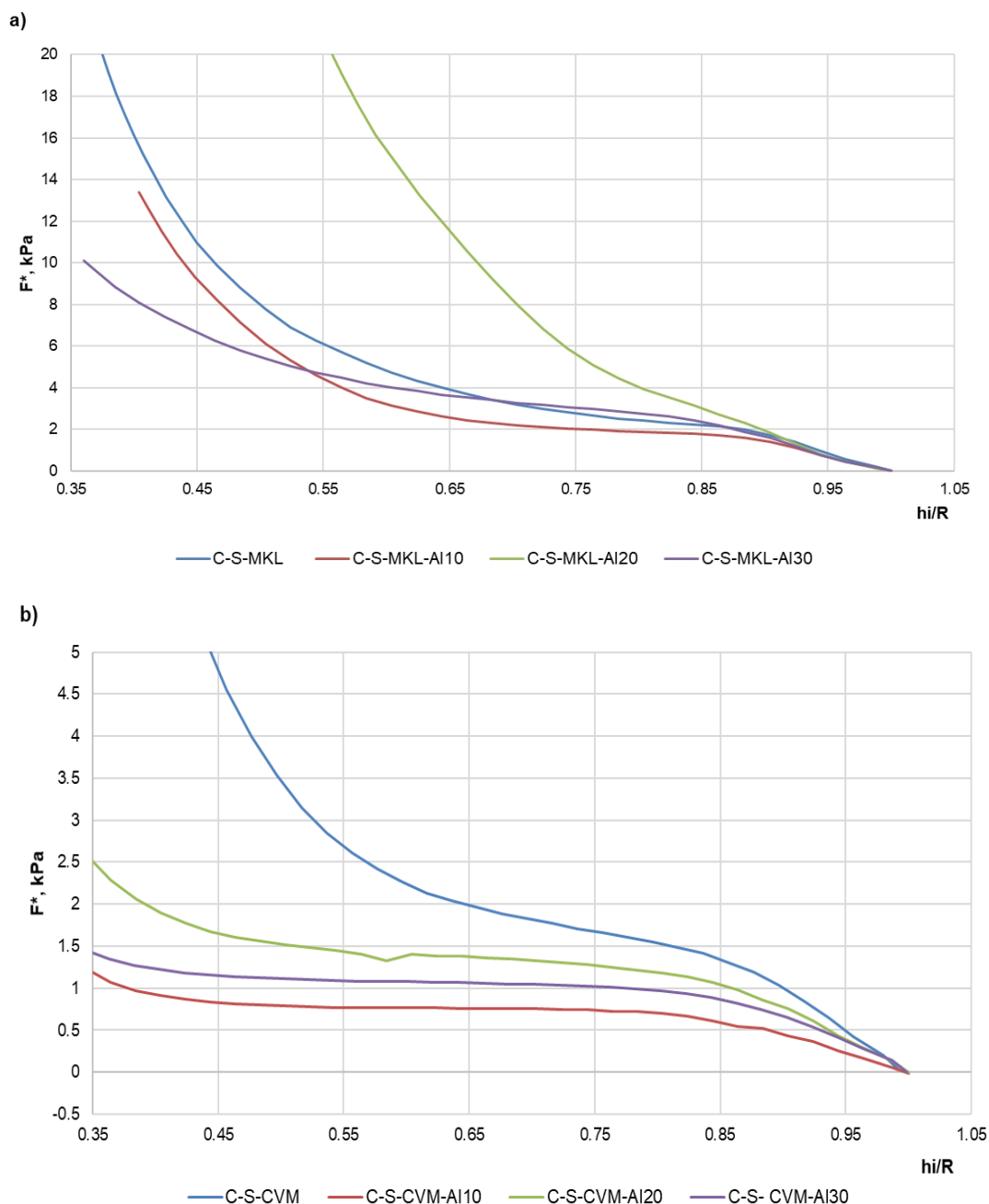


Рис. 1 – Экспериментальные кривые $F^* = f(h_i/R)$ цементных смесей (а) с модификатором вязкости метакаолин, (б) с комплексным модификатором вязкости

Fig. 1 – Tested 3D-printable mixture $F^*(h_i/R)$ curves with various viscosity modifiers (a) modified by metakaolin, (b) modified by complex viscosity modifier

Исследование формоустойчивости смесей производилось на основании анализа кривых «относительное перемещение Δ – время t » (рис. 2) и «относительное перемещение Δ – нагрузка σ » (рис. 3). Кривые « $\Delta-t$ » имеют три участка – «зону устойчивости», в которой при действии нагрузок деформации отсутствуют; «зону пластического деформирования», в которой система деформируется без разрушения; «зону трещинообразования», в которой происходит



формирование микротрещин перед полным разрушением структуры. На кривых « $\Delta - \sigma$ » в момент появления в системе микротрещин происходит резкое снижение нагрузки

Анализ полученных результатов позволил установить, что во всех системах при введении алевропелита фиксируется повышение пластических деформаций и снижение структурной прочности смеси, то есть способности слоя смеси воспринимать нагрузку без деформирования. Минимальной структурной прочностью $\sigma_0 < 1$ кПа и максимальными пластическими деформациями $\Delta_{nl} \sim 0.1$ мм/мм характеризуются системы на композиционном вяжущем, модифицированные метакаолином (C-S-MKL-AI10, C-S-MKL-AI30). Это может быть связано с тем, что при одновременном введении метакаолина и алевропелита происходит снижение энергии взаимодействия частиц твердой фазы, так как их частицы способны к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды на их развитой и активной поверхности. За счет увеличенного содержания в межзерновом объеме частиц, покрытых толстыми слоями адсорбированной воды, происходит повышение способности систем к пластическому течению при нагружении.

Наилучшими показателями формоустойчивости отличаются эталонные смеси на бездобавочном портландцементе и смеси на композиционном вяжущем C-S-CVM-AI20 и C-S-CVM-AI30, полученные с применением комплексного модификатора на основе камеди и жидкого стекла. Для них обеспечиваются самые высокие значения $\sigma_0 = 4.8-5.5$ кПа. Исключение составляет система C-S-CVM-AI10, которая одновременно характеризовалась повышенной текучестью по данным анализа кривых $F^* = f(h_i/R)$. Компенсация пластифицирующего действия алевропелита может быть обусловлена действием камеди на свойства дисперсионной среды с повышением ее плотности и вязкости. В силу структурирования жидкой фазы увеличивается структурная прочность систем, обеспечивается их формоустойчивость.

Исследование микроструктуры и прочностных характеристик. По данным электронно-микроскопического анализа установлено, что микроструктура и морфология новообразований цементирующего вещества существенно изменяется при введении алевропелита в состав вяжущего (рис. 4). Микроструктуру эталонных систем без алевропелита (рис. 4 а) можно охарактеризовать как аморфно-кристаллическую. Она представлена преимущественно аморфной составляющей с отдельными кристаллами неправильной формы низкой степени закристаллизованности.

Микроструктура систем с 10 % содержанием алевропелита (рис. 4 б) также представлена преимущественно аморфными новообразованиями с некоторым содержанием кристаллитов пластинчатой морфологии.

Микроструктура систем с 30 % содержанием алевропелита (рис. 4 в) представлена хорошо закристаллизованными гексагональными пластинками, при этом структура отличается рыхлостью, в ней начинают преобладать контакты примыкания между пластинчатыми кристаллами.

В результате прочностные характеристики цементных композитов существенно снижаются при повышении дозировки алевропелита до 30% (рис. 5). Мера их снижения в системах на композиционном вяжущем зависит от вида модификатора вязкости.

Наиболее высокими значениями предела прочности при сжатии как на начальном этапе твердения, так и в проектном возрасте обладают композиты с метакаолином – эталонная система на чистом цементе и система на композиционном вяжущем с 10 %-й дозировкой алевропелита ($R_{сж} = 55-56$ МПа в 7 сутки, $R_{сж} = 60-65$ МПа в 28 суток). Высокая прочность данных систем закономерно связана с близким кристаллохимическим сродством используемых добавок к минералам новообразований цементного клинкера и физико-химической активностью. Однако, при увеличении дозировки алевропелита до 30 % в данной группе композитов происходит более, чем двухкратное снижение прочности ($R_{сж} = 23.1$ МПа в 7 сутки, $R_{сж} = 25.8$ МПа в 28 суток).

Композиты, модифицированные добавками жидкого стекла и камеди, характеризуются более низкими прочностными показателями, чем системы с метакаолином. Так, в эталонной системе C-S-CVM в седьмые сутки от начала твердения значение $R_{сж}$ составляет 37.9 МПа, через 28 суток твердения $R_{сж} = 41.9$ МПа. При этом с увеличением дозировки алевропелита до



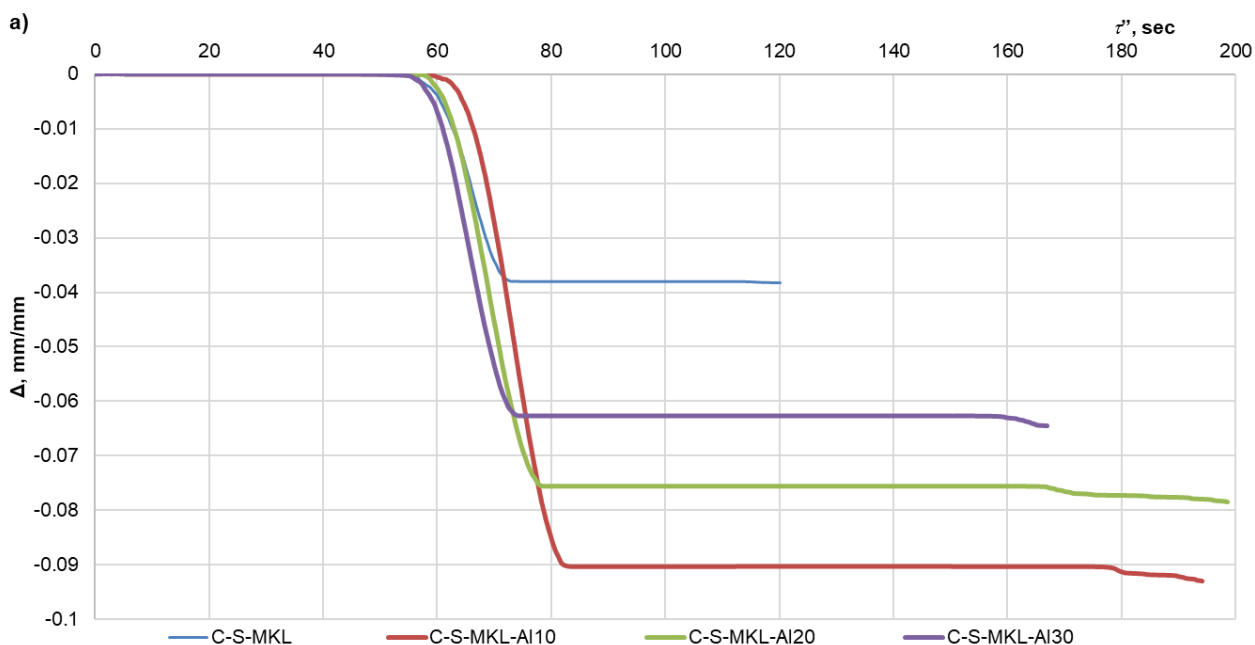
30 % в данной группе композитов также происходит снижение прочности ($R_{сж}$ = 29.1 МПа в 7 сутки, $R_{сж}$ = 18.1 МПа в 28 суток), но менее значительное, чем в композитах с метакаолином.

Одновременно в системах C-S-CVM-AI30 и C-S-MKL-AI20 зафиксировано снижение прочности в возрасте 28 суток по отношению к прочности в возрасте 7 суток, что может быть обусловлено процессами перекристаллизации новообразований.

Анализируя влияние алевропелита и модификаторов вязкости на процесс структурообразования и свойства смесей и композитов для 3D-печати, можно сформулировать вероятные механизмы их действия:

1) частицы алевропелита и метакаолина в силу родственной кристаллохимической структуры к минералам цементного клинкера могут проявлять себя как зародыши в процессе структурообразования цементного камня, способствовать ускоренному росту прочности в начальные сроки твердения. Вместе с этим, при высоких дозировках алевропелита повышается содержание алюминатных фаз, продукты гидратации имеют менее плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что приводит к изменению пористости цементной системы и разрыхлению ее структуры (см. рис. 5с);

2) камедь ксантановая в составе комплексного модификатора, изменяя плотность и вязкость дисперсионной среды, выступает в роли замедлителя процессов гидратации, результатом этого является более низкая прочность полученных композитов.



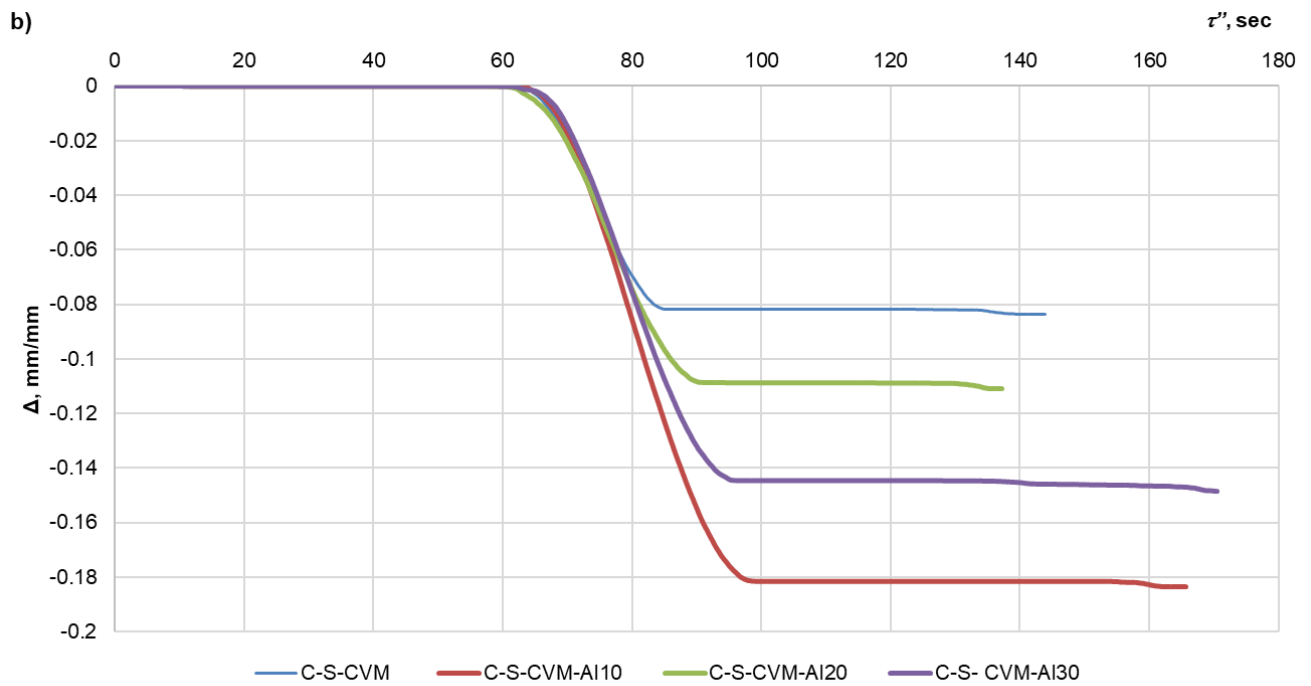


Рис. 2 – Экспериментальные кривые «перемещение Δ – время t » для цементных смесей (а) с модификатором вязкости метакеолин, (б) с комплексным модификатором вязкости

Fig. 2 – Tested 3D-printable mixture "displacement Δ – time t " curves with various viscosity modifiers (a) modified by metakaolin, (b) modified by complex viscosity modifier

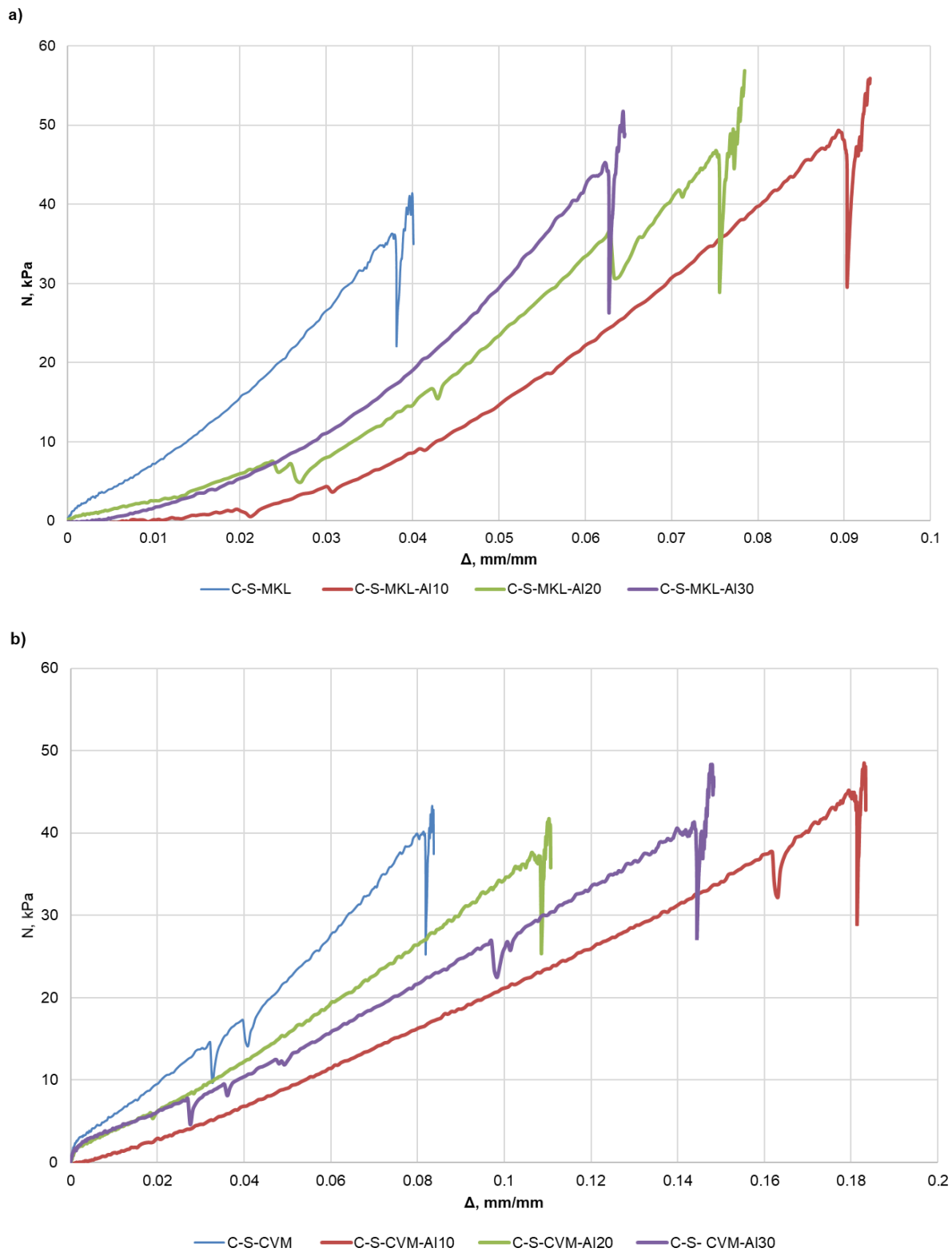


Рис. 3 – Экспериментальные кривые «нагрузка σ – перемещение Δ » для цементных смесей (a) с модификатором вязкости метакеолин, (b) с комплексным модификатором вязкости

Fig. 3 – Tested 3D-printable mixture "compression force N – displacement Δ " curves with various viscosity modifiers (a) modified by metakaolin, (b) modified by complex viscosity modifier

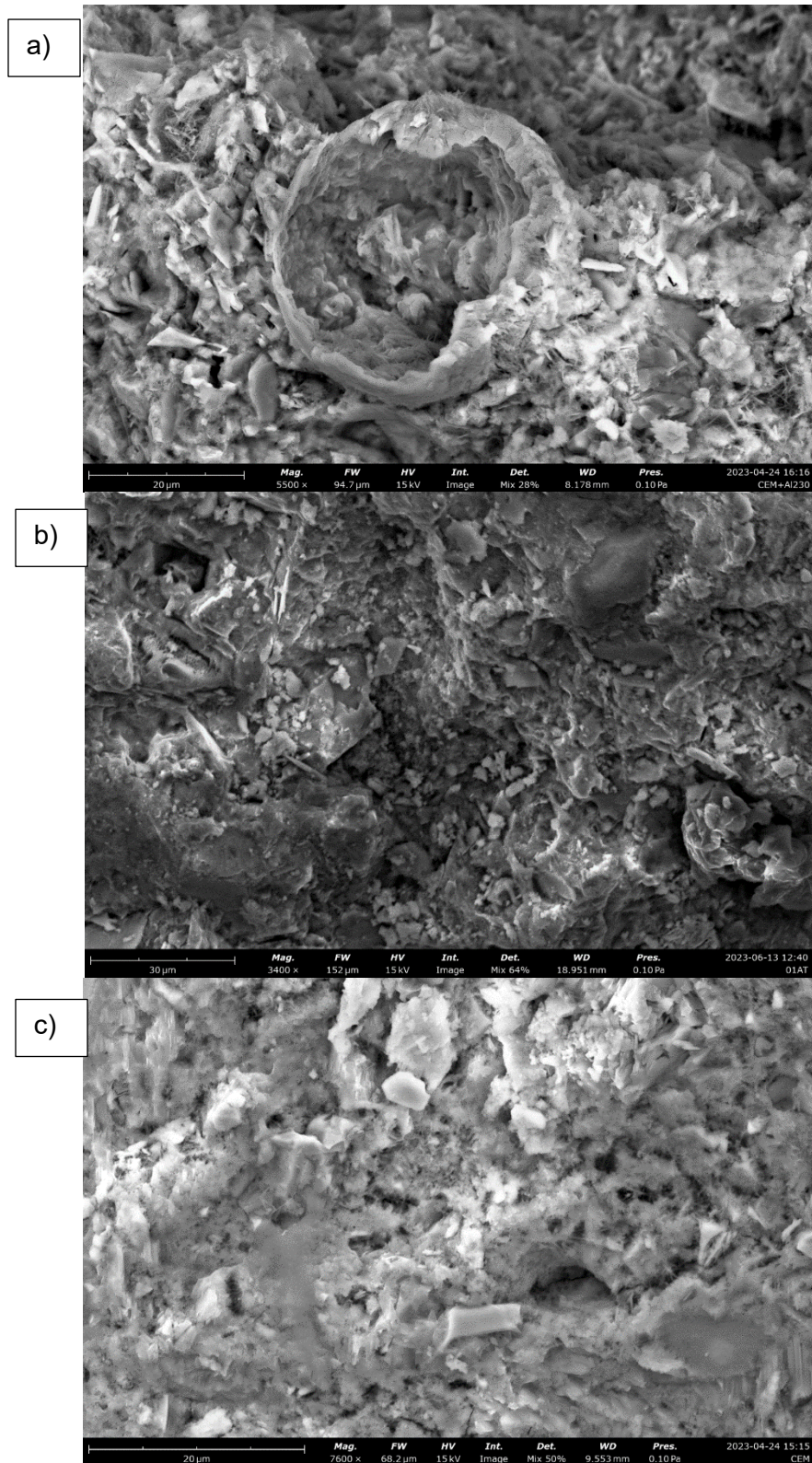


Fig. 4 – SEM-фото микроструктуры цементных композитов с различным содержанием алевропелита в составе вяжущего(а) 0 % - эталон, (b) 10 %, (c) 30%.

Fig. 4 – Electron microscopic studies SEM data) of the 3D-printable concrete hydration products s, with various viscosity aleuropelite dosage (a) 0 % - reference, (b) 10 %, (c) 30%.

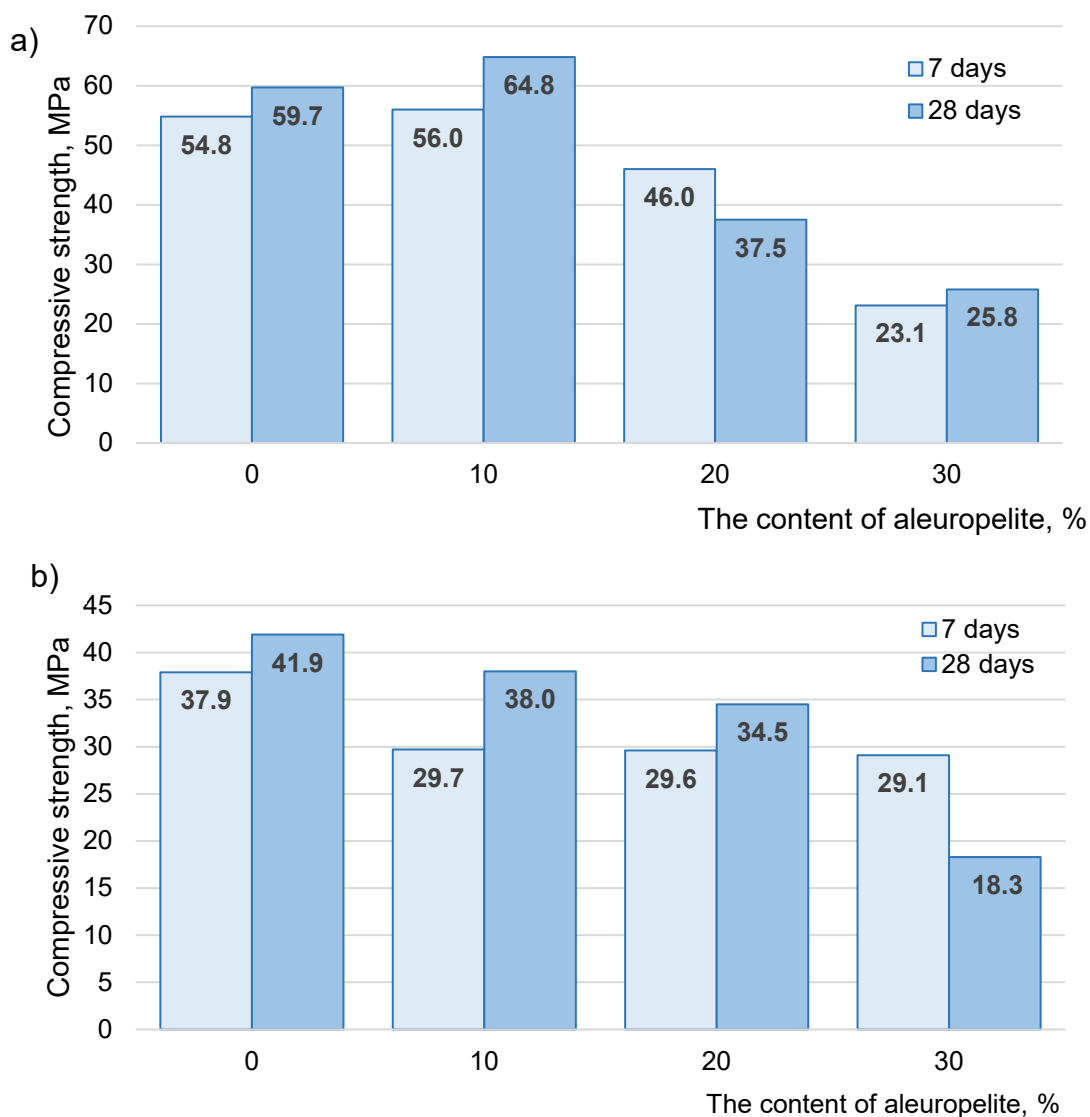


Fig. 5 – Прочность при сжатии образцов бетона для 3D-печати (a) с модификатором вязкости метаксаолин, (b) с комплексным модификатором вязкости

Fig. 5 – Compressive strength of 3D-printable concrete samples(a) modified by metakaolin, (b) modified by complex viscosity modifier

Рекомендации к компонентному составу композиционного вяжущего. По критериям обеспечения значений технологических свойств смесей и прочности композитов в диапазоне, необходимом для осуществления процесса 3D-печати рациональным является введение 20 % алевропелита в состав вяжущего. При дозировке алевропелита 10% происходит технологически недопустимое повышение текучести и снижение формоустойчивости смесей (см. табл. 3), увеличение дозировки алевропелита до 30% сопровождается снижением прочности по отношению к системам на чистом цементе в 2 раза для композитов с модификатором метаксаолина, в 1.4 раза для композитов с комплексным модификатором на основе камеди и жидкого стекла. Зафиксированное снижение прочности композитов с высокой дозировкой алевропелита в составе композиционного вяжущего обусловлено охарактеризованным выше изменением микроструктуры и морфологии новообразований цементирующего вещества. Поэтому необходимо более детальное изучение закономерностей процессов структурообразования и твердения композитов на алевропелитовом композиционном вяжущем как в ранние, так и в длительные сроки.



4 Заключение / Conclusions

1. Рациональными для экструзионной технологии 3D-печати показателями пластичности и формоустойчивости обладают смеси на композиционном вяжущем при дозировках алевропелита 20–30% в составе вяжущего. Для них достигаются достаточные для обеспечения формоустойчивости значения структурной прочности $\sigma_0 = 1.2\text{--}5.5$ кПа, рациональные для экструзии значения предела пластичности $K_i(I)$ 0.8–1.6 кПа. При дозировке алевропелита 10% происходит технологически недопустимое повышение текучести и снижение формоустойчивости смеси.

2. Наиболее высокими значениями предела прочности при сжатии как на начальном этапе твердения, так и в проектном возрасте обладают системы на композиционном вяжущем с 10-20 %-й дозировкой алевропелита, модифицированные метакаолином ($R_{сжс} = 40\text{--}64$ МПа в 28 суток). Композиты, модифицированные добавками жидкого стекла и камеди, характеризуются более низкими прочностными показателями, чем системы с метакаолином. Высокая прочность систем с метакаолином обусловлена кристаллохимическим сродством метакаолина и алевропелита к минералам новообразований цементного клинкера и их физико-химической активностью. При увеличении дозировки алевропелита до 30 % в составе смеси происходит снижение прочности в 1.4–2 раза по сравнению с системами на чистом цементе, обусловленное преобладанием в продуктах гидратации частиц гексагональной морфологии, связанных слабыми контактами примыкания.

3. С точки зрения достижения требуемых для процесса 3D-печати значений технологических свойств смесей и прочности композитов рациональным является введение 20 % алевропелита в состав вяжущего. Развитие исследований связывается с изучением закономерностей процессов структурообразования и твердения композитов на алевропелитовом композиционном вяжущем в ранние и в длительные сроки.

5 Благодарности / Acknowledgements

Экспериментальные исследования проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю.М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

6 Финансирование / Funding

Статья подготовлена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России в сфере науки на выполнение научных проектов, реализуемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования по проекту «Новые материалы и технологии возведения зданий, сооружений и их элементов с применением роботизированных аддитивных систем» (№ FEWN-2023–0004).

7 Conflict of Interests

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Славчева Г.С. – научное руководство; аналитический обзор состояния вопроса; концепция исследования; научное редактирование статьи.

Солонина В.А. – участие в разработке научной концепции работы, доработка текста.

Панченко Ю.Ф. – сбор и обработка данных.

Орлов В.С. - лабораторные исследования.

Филипенко Р.В. лабораторные исследования.

References

1. Hou, S., Duan, Z., Xiao, J. and Ye, J. (2021). A review of 3D printed concrete: Performance requirements, testing measurements and mix design. *Construction and Building Materials*, **273**, 121745. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121745>



2. Saruhan, V., Keskinates, M. and Felekoğlu, B. (2022). A comprehensive review on fresh state rheological properties of extrusion mortars designed for 3D printing applications. *Construction and Building Materials*, **337**, 127629. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127629>
3. Lee, H., Kim, J.H.J., Moon, J.H., Kim, W.W. and Seo, E.A.. (2019) Evaluation of the Mechanical Properties of a 3D-Printed Mortar. *Materials*. **12 (24)**, 4104. <https://doi.org/10.3390/ma12244104>
4. Le, T.T., Austin, S.A., Lim, S., Buswell, R.A., Gibb, A.G. and Thorpe, T. (2012). Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Materials and structures*, **45**, 1221-1232. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
5. Nerella, V.N., Näther, M., Iqbal, A., Butler, M. and Mechtcherine, V. (2019). Inline quantification of extrudability of cementitious materials for digital construction. *Cement and Concrete Composites*, **95**, 260-270. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.09.015>
6. Paul, S.C., Tay, Y.W.D., Panda, B. and Tan, M.J. (2018). Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Archives of civil and mechanical engineering*, **18**, 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008>
7. Tay, Y.W.D., Li, M.Y. and Tan, M.J. (2019). Effect of printing parameters in 3D concrete printing: Printing region and support structures. *Journal of Materials Processing Technology*, **271**, 261-270. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.007>
8. Mechtcherine, V., Nerella, V.N., Will, F., Näther, M., Otto, J. and Krause, M. (2019). Large-scale digital concrete construction—CONPrint3D concept for on-site, monolithic 3D-printing. *Automation in construction*, **107**, 102933. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102933>
9. Wang, W., Konstantinidis, N., Austin, S.A., Buswell, R.A., Cavalaro, S. and Cecinia, D. (2020). Flexural behaviour of AR-glass textile reinforced 3D printed concrete beams. In *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete 2020 2* (pp. 728-737). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_73
10. Cicone, A., Kruger, J., Walls, R.S., and Van Zijl, G. (2021). An experimental study of the behavior of 3D printed concrete at elevated temperatures. *Fire Safety Journal*, **120**, 103075. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103075>
11. Rahul, A.V., Santhanam, M., Meena, H. and Ghani, Z. (2019). 3D printable concrete: Mixture design and test methods. *Cement and Concrete Composites*, **97**, 13-23. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.014>
12. Moeini, M.A., Hosseinpour, M. and Yahia, A. (2020). Effectiveness of the rheometric methods to evaluate the build-up of cementitious mortars used for 3D printing. *Construction and Building Materials*, **257**, 119551. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119551>
13. Ma, G., Li, Z., Wang, L., Wang, F. and Sanjayan, J. (2019). Mechanical anisotropy of aligned fiber reinforced composite for extrusion-based 3D printing. *Construction and Building Materials*, **202**, 770-783. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.008>
14. Suntharalingam, T., Nagaratnam, B., Poologanathan, K., Hackney, P. and Ramli, J. (2020). Effect of polypropylene fibres on the mechanical properties of extrudable cementitious material. In *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete 2020 2* (pp. 516-526). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_53
15. Xu, Y., Schlangen, E., and Šavija, B. (2020). Auxetic Behavior of Cementitious Cellular Composites Under Uniaxial Compression and Cyclic Loading. In *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete 2020 2* (pp. 547-556). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_56
16. Rahul, A.V., and Santhanam, M. (2020). Evaluating the printability of concretes containing lightweight coarse aggregates. *Cement and Concrete Composites*, **109**, 103570. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103570>
17. Baz, B., Aouad, G., and Remond, S. (2020). Effect of the printing method and mortar's workability on pull-out strength of 3D printed elements. *Construction and Building Materials*, **230**, 117002. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117002>
18. Manikandan, K., Wi, K., Zhang, X., Wang, K., and Qin, H. (2020). Characterizing cement mixtures for concrete 3D printing. *Manufacturing Letters*, **24**, 33-37. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2020.03.002>
19. Kazemian, A., Yuan, X., Cochran, E., and Khoshnevis, B. (2017). Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*, **145**, 639-647. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015>



20. Arunothayan, R., Nematollahi, B., Bong, S. H., Ranade, R. and Sanjayan, J. (2020). Hardened properties of 3d printable ultra-high-performance fiber-reinforced concrete for digital construction applications. In *Rheology and Processing of Construction Materials: RheoCon2 & SCC9 2* (pp. 355-362). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22566-7_41
21. Zhang, Y., Zhang, Y., She, W., Yang, L., Liu, G. and Yang, Y. (2019). Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete. *Construction and Building Materials*, **201**, 278-285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.061>
22. Zhu, B., Pan, J., Nematollahi, B., Zhou, Z., Zhang, Y. and Sanjayan, J. (2019). Development of 3D printable engineered cementitious composites with ultra-high tensile ductility for digital construction. *Materials & Design*, **181**, 108088. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108088>
23. Bao, Y., Xu, M., Soltan, D., Xia, T., Shih, A., Clack, H. L. and Li, V. C. (2019). Three-dimensional printing multifunctional engineered cementitious composites (ECC) for structural elements. In *First RILEM international conference on concrete and digital fabrication—digital concrete 2018* (pp. 115-128). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_11
24. Mazhoud, B., Perrot, A., Picandet, V., Rangeard, D. and Courteille, E. (2019). Underwater 3D printing of cement-based mortar. *Construction and Building Materials*, **214**, 458-467. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.134>
25. Tao, Y., Lesage, K., Van Tittelboom, K., Yuan, Y. and De Schutter, G. (2020). Effect of limestone powder substitution on fresh and hardened properties of 3D printable mortar. In *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication: Digital Concrete 2020 2* (pp. 135-143). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49916-7_14
26. Novoselov A.A (2016) Lithological and Petrographic Characteristics of Aleuropelitic Ishimskian Deposits in the Western Part of Tobol-Ishim Interstream Area. *Georesources*. **18 (3)**, 206-211. <https://doi.org/10.18599/grs.18.3.10>
27. Slavcheva, G.S. Artamonova, O.V., Shvedova, M.A. and Britvina, E.A. Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologiyakh stroitel'noy 3D-pechati [Two-phase mixture based on cement for composites in construction 3d printing technology]. Patent RF, RU 2729220C1, 2020. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2729220C1_20200805
28. Slavcheva, G.S. Artamonova, O.V., Britvina, E.A., Babenko D.S. and Ibryaeva A.I. Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologiyakh stroitel'noy 3D-pechati [Two-phase mixture based on cement for composites in construction 3d printing technology]. Patent RF, RU 2729085C1, 2020. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2729085C1_20200804
29. Slavcheva, G.S. Artamonova, O.V., Shvedova, M.A. and Britvina, E.A.. Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologiyakh stroitel'noy 3D-pechati [Two-phase mixture based on cement for composites in construction 3d printing technology]. Patent RF, RU 2729086C1, 2020. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2729086C1_20200804
30. Slavcheva, G.S. Artamonova, O.V., Britvina, E.A., Babenko, D.S. and Ibryaeva, A.I. Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologiyakh stroitel'noy 3D-pechati [Two-phase mixture based on cement for composites in construction 3d printing technology]. Patent RF, RU 2729283C1, 2020. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2729283C1_20200805
31. GOST 31108-2020 *Common cements. Specifications*. <https://docs.cntd.ru/document/1200174658>.
32. GOST 23732-2011 *Water for concrete and mortars. Specifications*. <https://docs.cntd.ru/document/1200093835>.
33. GOST 8736-2014 *Sand for construction works. Specifications*. <https://docs.cntd.ru/document/1200114239>.
34. Slavcheva, G.S., Shvedova, M.A. and Babenko, D.S. (2018) Analiz i kriterial'naya ocenka reologicheskogo povedeniya smesey dlya stroitel'noj 3D-pechati [Analysis and criteria evaluation of rheological behavior of mixtures for 3D construction printing]. *Building Materials*, **12**, 34–40. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40>. (rus)



35. Slavcheva, G.S. and Artamonova, O.V. (2018). Rheological behavior of 3D printable cement paste: criterial evaluation. *Magazine of Civil Engineering*, 8 (84), 97-108. <https://doi.org/10.18720/MCE.84.10>
36. Toutou Z., Roussel N. and Lanos C. (2005) The squeezing test: A tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability. *Cement and Concrete Research*. 35 (10), 1891–1899. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.007>