

УДК 691.3

Мухаметрахимов Рустем Ханифович

кандидат технических наук, доцент

Email: muhametrahimov@mail.ru

Лукманова Лилия Валиевна

аспирант

Email: lilya0503199@gmail.com

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

**Влияние портландцементов с различным минералогическим составом
на основные свойства композитов,
сформованных методом послойного экструдирования (3D-печати)**

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – изучение влияния портландцементов с различным минералогическим составом на скорость набора пластической прочности цементного камня, на основные реологические характеристики смесей и на физико-механические свойства композитов, сформованных методом послойного экструдирования (3D-печати), определить особенности их выбора из числа исследуемых при проектировании составов для технологии строительной 3D-печати (3DCP).

Результаты. Установлено, что с позиции доступности цементов на рынке, при разработке составов бетонных и растворных смесей для 3D-печати наиболее целесообразно применять как цементы без минеральных добавок, так и цементы с добавками. С позиции минералогического состава цементов наиболее целесообразным является применение цементов с повышенным содержанием в клинкере минералов C_3S и C_3A , использование которых обеспечит быстрый набор прочности свежеформованной бетонной смеси в начальные сроки твердения в 3DCP. С точки зрения скорости набора пластической прочности по времени наиболее эффективными из числа исследуемых являются смеси на основе ЦЕМ II/A-II 32,5Н и ЦЕМ II/A-III 32,5Б, для которых характерно более раннее наступление начала схватывания по сравнению с остальными исследуемыми составами. Среди рассмотренных видов портландцементов с точки зрения получения наиболее оптимальных реологических показателей и высоких показателей физико-механических свойств при проектировании составов целесообразным в 3DCP является применение растворных и мелкозернистых бетонных смесей при Ц/П=1:3 и марки по подвижности Пк 2 на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н, песка с модулем крупности M_k 3. Вместе с тем, в 3DCP возможно применение и других исследуемых портландцементов, которые в меньшей степени способствуют получению оптимальных реологических свойств, с применением модифицирующих добавок.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в обосновании выбора портландцемента при проектировании составов для 3DCP с учетом доступности его на строительном рынке, минералогического состава, скорости структурообразования и получения оптимальных реологических показателей и высоких показателей физико-механических свойств композитов.

Ключевые слова: бетоны, растворы, цементы, 3D-печать, 3DCP, аддитивные технологии, реология.

Для цитирования: Мухаметрахимов Р. Х., Лукманова Л. В. Влияние портландцементов с различным минералогическим составом на основные свойства композитов, сформованных методом послойного экструдирования (3D-печати) // Известия КГАСУ. 2021. № 2 (56). С. 37–50. DOI: 10.52409/20731523_2021_2_37.

1. Введение

Строительная 3D-печать бетоном (3DCP) является стремительно развивающейся технологией, о чем свидетельствует большое количество проектов, которые реализуются

в данной области с 1997 по 2021 гг. по всему миру: в США (University of Southern California, TotalKustom), в Великобритании (Loughborough University), в Китае (WinSun), в Нидерландах (Delft University of Technology, Eindhoven University of Technology), во Франции (XtreeE) и др. [1]. На сегодняшний день с помощью данной технологии возводят различные конструкции зданий и сооружений [2-4], мостовые сооружения [5, 6], малые архитектурные формы [7, 8] и предметы интерьера.

Однако, при всех достоинствах 3DCP, стоит отметить, что на сегодняшний день сохраняются проблемы, которые ограничивают получение качественной строительной продукции [9-12]. Это связано с применением неадаптированных сырьевых смесей ввиду использования различных сырьевых компонентов в качестве «чернил», основными из которых являются минеральные вяжущие вещества и наполнитель. Химический и минералогический состав данных компонентов, крупность наполнителя, Ц/П существенно влияют на реологические и технологические свойства смеси, геометрию затвердевших изделий и конструкций, формоустойчивость, скорость структурообразования и физико-механические характеристики готовых композитов [13]. Поэтому правильный выбор вида вяжущего вещества при проектировании составов смесей для строительной 3D-печати будет способствовать устойчивому развитию данной технологии, снижению риска образования дефектов и несоответствий готовой продукции.

Наибольшее применение среди минеральных вяжущих веществ в технологии строительной 3D-печати находит цемент [11, 14-20]. Определяющими критериями при выборе портландцемента в 3DCP являются его доступность на рынке строительных материалов [21], обеспечение быстрого набора прочности свежесформованной бетонной смеси в начальные сроки твердения [22], обеспечение стабильности свойств смесей как в процессе 3D-печати, так и в процессе эксплуатации полученных композитов, возможность регулирования свойств активными минеральными и химическими добавками.

Анализ мирового объема рынка цементной промышленности, согласно данным Геологической службы США [23], свидетельствует об относительной стабильности объемов производства цемента в мире (рис. 1). За последние десять лет уровень производства цемента в мире вырос на 24,2 % – с 3,3 до 4,1 млрд т.

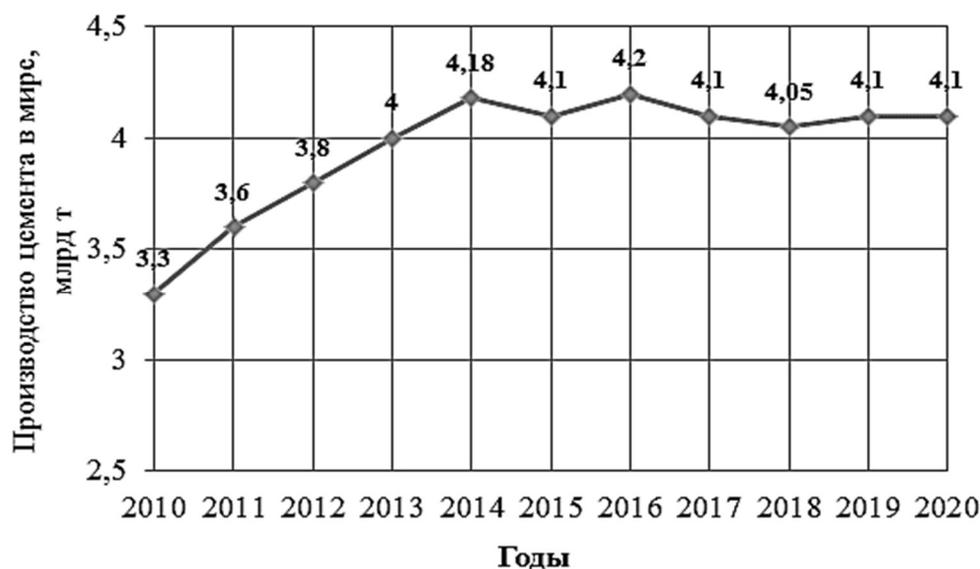


Рис. 1. Динамика производства цемента в мире в 2010-2020 гг. [23]

По итогам 2019 и 2020 гг. объем выпуска цемента в мире составил 4,1 млрд т [23]. При этом лидирующие позиции по-прежнему занимают такие страны, как Китай, Индия и Вьетнам, на долю которых приходится 54%, 8% и 2% соответственно всего мирового рынка. Динамика производства цемента в мире в 2019-2020 гг. по странам приведена на рис. 2 [23].

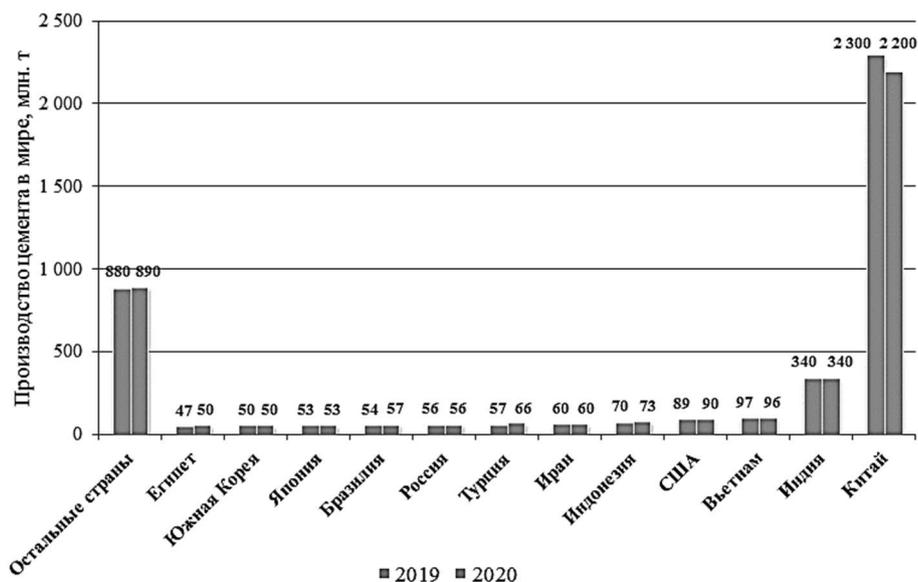


Рис. 2. Динамика производства цемента в мире в 2019-2020 гг. по странам [23]

Анализ официальной статистической информации Росстата по рынку производства цемента в РФ [24] свидетельствует о снижении доли производства цемента по сравнению с предыдущим годом. Так, по итогам 2020 г. в стране было произведено 55 984,7 тыс. т цемента (97,1 % к уровню аналогичного периода предыдущего года). При этом основной объем произведенного в стране цемента на 2020 г. пришелся на долю портландцементов без минеральных добавок. Объем выпуска этой продукции составил 34 511 тыс. т (61,6 % общероссийского выпуска цемента), что в два раза больше цемента с добавками, который занимает второе место по объемам производства – 18 911 тыс. т (33,8 % от общего объема производства цемента в стране). Анализируя рынок производства цемента с минеральными добавками, стоит отметить, что здесь, по данным на 2010-2018 гг., наблюдается тенденция, которая говорит о снижении доли их выпуска: 2016 г. – 44 %, 2018 г. – 41 %, 2018 г. – 40 % [25]. Это свидетельствует о том, что в технологии 3DCP, с точки зрения доступности портландцементов, целесообразным является исследование и разработка составов преимущественно на портландцементе без минеральных добавок и с их наличием.

В работах [11, 15, 16, 26, 27] указывается, что эффективными в 3DCP могут оказаться портландцементы нормально-твердеющие и быстротвердеющие, приведенные в классификации EN 197-1, и обозначаемые подклассами N и R соответственно. Обеспечение быстрого набора прочности свежеформованной бетонной смеси в начальные сроки твердения может быть достигнуто за счет применения цементов с повышенным содержанием в клинкере минералов C_3S и C_3A , которые твердеют особо быстро и применяются при изготовлении быстротвердеющих портландцементов. Среди разновидностей быстротвердеющих цементов в зависимости от содержания в них основных минералов выделяют быстротвердеющий ($C_3S+C_3A=60...65\%$), особобыстротвердеющий ($C_3S=60...65\%$, $C_3A\leq 8\%$), сверхбыстротвердеющий ($C_3S=65...68\%$, $C_3A\leq 8\%$ + добавки C_4AF и $CaCl_2$ при помоле клинкера) [28]. Указанные виды быстротвердеющих портландцементов имеют алитовый клинкер, так как содержание в них C_3S более 60 %. Таким образом, актуальным в 3DCP является изучение и применение вышеуказанных видов портландцементов. При этом стоит отметить, что помимо указанных цементов, в 3DCP могут найти применение и альтернативные виды цементов, например, сульфоалюминатные [29].

Таким образом, особую актуальность приобретают работы, направленные на изучение влияния нормально- и быстротвердеющих портландцементов с минеральными добавками и без них, как наиболее доступных на рынке и обеспечивающих быстрый набор прочности свежеформованной бетонной смеси в начальные сроки твердения, на реологические характеристики растворных и бетонных смесей для формирования методом

последующего экструдирования (3D-печати), на физико-механические свойства композитов, сформованные методом последующего экструдирования (3D-печати).

Цель исследования – изучить влияние портландцементов с различным минералогическим составом на скорость набора пластической прочности цементного камня, на основные реологические характеристики смесей и на физико-механические свойства композитов, сформованных методом последующего экструдирования (3D-печати), определить особенности их выбора из числа исследуемых при проектировании составов для 3ДСР.

Объект исследования – растворные и бетонные смеси на основе портландцемента для последующего экструдирования (3D-печати) и композиты на их основе.

Предмет исследования – реологические характеристики растворных и бетонных смесей для формирования методом последующего экструдирования (3D-печати), физико-механические свойства затвердевших композитов в зависимости от вида портландцемента.

2. Материалы и методы

Исследования выполнялись в лаборатории аддитивных технологий строительного производства в Казанском государственном архитектурно-строительном университете.

В качестве исходных материалов применялись следующие компоненты:

а) портландцементы с различным классом и минералогическим составом:

- ЦЕМ I 42,5 Н производства ООО «Азия Цемент» по ГОСТ 31108-2016;

- ЦЕМ II/A-III 32,5 Б производства «SLK Cement» по ГОСТ 31108-2016;

- ЦЕМ II/A-II 32,5 Н производства АО «МОРОДОВЦЕМЕНТ» по ГОСТ 31108-2016;

- ЦЕМ II/B-II 32,5 Н производства ООО «Сенгилеевский цементный завод» по ГОСТ 31108-2016.

б) мелкий заполнитель:

- кварцевый песок с модулем крупности $M_k = 1,2$; $M_k = 2,3$; $M_k = 2,4$; $M_k = 3$ по ГОСТ 8736-2014.

в) водопроводная питьевая вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-2011.

Вещественный и химический составы портландцементов приведены в табл. 1-2.

Таблица 1

Вещественный состав портландцементов

Наименование	Содержание основных компонентов, %						Содержание вспомогательных компонентов, %
	Портландцементный клинкер				Доменный шлак	Пуццолан (опока)	
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
1	2	3	4	5	6	7	8
ЦЕМ I 42,5Н	68,1	9,4	7,2	11	–	–	4,1
ЦЕМ II/A-III 32,5Б	62,6	14,2	5,5	12,6	16,0	–	2,9
ЦЕМ II/A-II 32,5Н	63,3	13,6	6,6	13,5	–	18,5	–
ЦЕМ II/B-II 32,5Н	57,0	14,0	4,5	13,0	–	28,0	–

Таблица 2

Химический состав портландцементов

Наименование	Химический состав, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Нерастворимый остаток	SO ₃	Cl
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ЦЕМ I 42,5Н	23,58	4,89	3,48	61,1	1,1	–	2,92	0,014
ЦЕМ II/A-III 32,5Б	23,6	5,5	3,6	58,7	3,3	0,8	3,0	0,01
ЦЕМ II/A-II 32,5Н	21,38	5,31	4,44	65,8	1,23	–	3,12	0,015
ЦЕМ II/B-II 32,5Н	21,1	4,4	4,3	64,2	0,9	–	2,9	0,008

Нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста определяли по методике, изложенной в ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема».

Кинетику набора пластической прочности цементного теста определяли в соответствии с требованиями ASTM C403 с помощью карманного пенетromетра C194 в интервале времени от 0 до 8 ч.

Для определения реологических характеристик растворных и бетонных смесей и физико-механических свойств композитов на их основе были приготовлены 8 составов на различных портландцементных и модулях крупности песка, при различном Ц/П марок по подвижности Пк 2-Пк 4 (табл. 3). Подвижность составов регулировалась изменением содержания воды.

Таблица 3

Характеристики исходных составов

№ состава	Вид цемента	Модуль крупности песка	Ц/П	Марка подвижности/глубина погружения конуса, см
1	2	3	4	5
Mix 1	ЦЕМ I 42,5Н	Мк 2,3	1:3	Пк3/8,9
Mix 2		Мк 2,4		Пк3/8,9
Mix 3		Мк 3		Пк2/7,0
Mix 4	ЦЕМ II/A-III 32,5Б	Мк 1,2	1:2	Пк2/6,5
Mix 5				Пк3/8,7
Mix 6				Пк4/12,0
Mix 7	ЦЕМ II/A-II 32,5Н	Мк 3	1:3	Пк2/7,0
Mix 8	ЦЕМ II/B-II 32,5Н			

Перемешивание компонентов сырьевой смеси производили в бетоносмесителе принудительного действия в течение 10 минут до получения однородной массы.

Подвижность растворной и бетонной смеси определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 5802-86 по глубине погружения в нее эталонного конуса.

Предельное напряжение сдвига смеси определялось при помощи простейшего вискозиметра, представляющего собой полый цилиндр из полипропилена высотой 200 мм, внутренним диаметром 105 мм.

Величина предельного напряжения сдвига бетонной и растворной смеси определялась в соответствии с методикой [30] по формуле (1):

$$\tau_0 = \frac{hd^2\rho}{kD^2}, \quad (1)$$

где τ_0 – предельное напряжение сдвига смеси, Па;

h и d – соответственно высота и диаметр вискозиметра, м;

ρ – плотность смеси, кг/м³;

D – диаметр расплыва смеси, м;

k – коэффициент, учитывающий перераспределение напряжений в вязкопластических телах, равный 2.

Формование образцов из цементно-песчаной смеси осуществлялось методом послойного экструдирования на цеховом строительном 3D-принтере «АМТ S-6044» производства компании ООО «СПЕЦАВИА» (г. Ярославль), организованным по портальной системе, посредством ее трехмерной печати по заранее разработанной трехмерной цифровой модели (G-code).

Напечатанные образцы твердели в течение 28 суток в естественных условиях: температура – 20±2 °С, относительная влажность воздуха – 50±20 %.

Подготовку образцов для испытаний, сформованных методом послойного экструдирования (3D-печати), производили путем их распила на призмы размерами 40×40×160 мм.

Среднюю плотность затвердевших цементно-песчаных растворов определяли по ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний», бетонов – по ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности».

Водопоглощение растворов определяли по методике, изложенной в ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний бетонов» – по ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

Предел прочности при изгибе и сжатии затвердевших растворов и бетонов определяли на образцах-балочках размерами 40×40×160 мм и половинках образцов-призм, полученных после испытания на изгиб, по ГОСТ 5802-86 (рис. 3). «Растворы строительные. Методы испытаний» с использованием испытательных машин СИ-2-100-УХЛ4.2, ИП-1000-0, МИИ-100. Выбор данной методики в отношении исследуемых мелкозернистых бетонов обусловлен отсутствием в них крупного заполнителя (более 5 мм), что позволяет изготавливать образцы меньших размеров, регламентированных ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» для бетонов, сложностью формования на 3D-принтере образцов с размерами, указанными в ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».



Рис. 3. Испытание бетонного образца на сжатие на испытательной машине СИ-2-100-УХЛ4.2 (иллюстрация авторов)

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе исследований изучено влияние вида портландцементов на нормальную плотность, сроки схватывания цементного теста на их основе (табл. 4).

Таблица 4

Нормальная плотность, сроки схватывания исследуемых портландцементов

Вид цемента	НГ, %	Сроки схватывания	
		начало	конец
ЦЕМ I 42,5Н	32,00	3 ч 51 мин	4 ч 26 мин
ЦЕМ II/A-III 32,5Б	27,60	3 ч 09 мин	4 ч 24 мин
ЦЕМ II/A-II 32,5Н	33,88	2 ч 34 мин	4 ч 40 мин
ЦЕМ II/B-II 32,5Н	40,50	3 ч 38 мин	5 ч 38 мин

Как видно из табл. 5, вид цемента оказывает различное влияние на нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста. Наибольшая водопотребность характерна для цемента с наибольшим содержанием в нем осадочной горной породы (опоки) – ЦЕМ II/B-II 32,5Н, что вызвано развитой удельной поверхностью минеральной добавки, требующей для ее смачивания значительного объема воды. Наименьшая водопотребность характерна для цемента ЦЕМ II/A-III 32,5Б. Начало схватывания цементного теста на основе портландцементов с минеральными добавками наступает на 13-77 минут ранее состава на основе бездобавочного портландцемента. Конец схватывания цементного теста на основе ЦЕМ II/A-III 32,5Б наступает на 2 минуты ранее состава на основе бездобавочного портландцемента, остальные составы замедляют окончание схватывания цементного теста на 14-72 минут по сравнению с составом на основе бездобавочного портландцемента.

На втором этапе изучено влияние вида портландцементов на скорость набора пластической прочности цементного камня во времени (рис. 4).

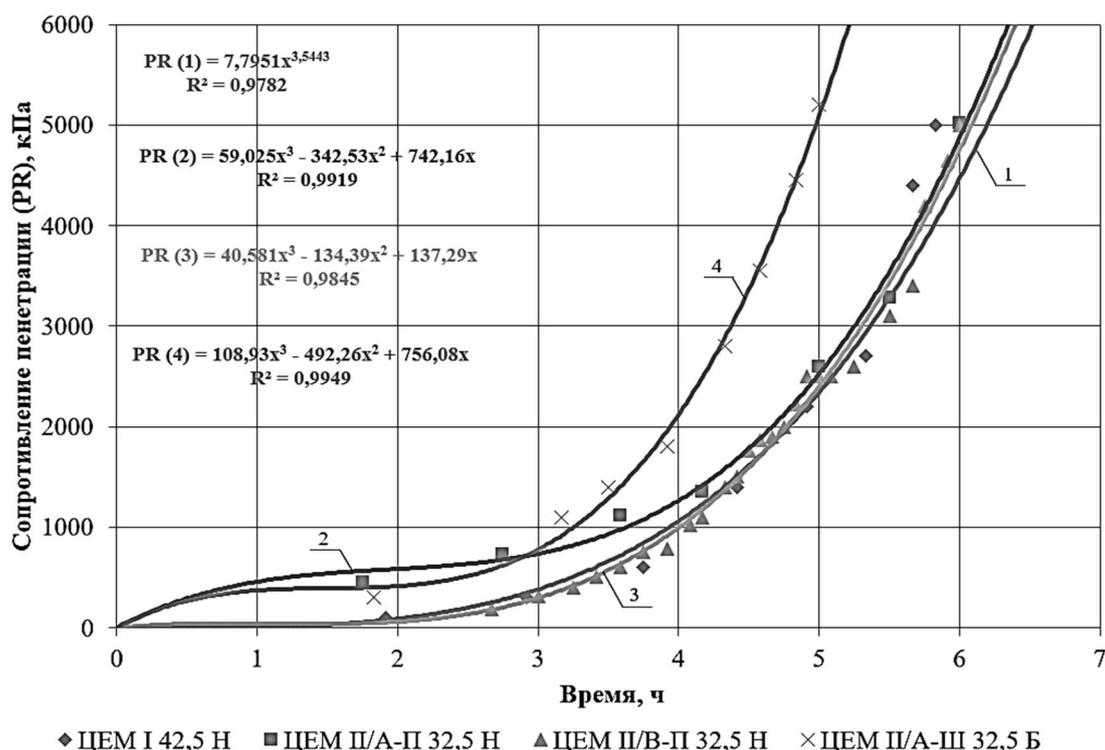


Рис. 4. Зависимость скорости набора пластической прочности цементного камня во времени от вида портландцемента:
1 – ЦЕМ I 42,5Н; 2 – ЦЕМ II/A-П 32,5Н; 3 – ЦЕМ II/B-П 32,5Н; 4 – ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б
(иллюстрация авторов)

Анализ рис. 4 показывает, что в интервале 0-4 ч наибольший прирост значений сопротивления пенетрации характерен для составов на основе ЦЕМ II/A-П 32,5Н и ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б, что согласуется с полученными результатами (табл. 5) – начало схватывания данных составов наступает ранее по сравнению с остальными составами. В отдаленные сроки схватывания (4-6,5 ч) наблюдается значительное ускорение кинетики набора пластической прочности цементного камня на основе ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б по сравнению с составами на основе ЦЕМ I 42,5Н, ЦЕМ II/A-П 32,5Н, ЦЕМ II/B-П 32,5Н, которые имеют идентичную скорость набора пластической прочности в исследуемом интервале времени.

Результаты экспериментальных исследований, отражающих влияние вида портландцемента, модуля крупности песка, Ц/П и подвижности смеси на реологические и физико-механические характеристики бетонов и растворов, напечатанных на 3D-принтере, приведены в табл. 5.

Как следует из табл. 5, вид портландцемента, модуль крупности песка, Ц/П и подвижность смеси оказывают различное влияние на формирование реологических и физико-механических характеристик бетонов и растворов, напечатанных на 3D-принтере. Среди рассматриваемых видов портландцемента наибольшими показателями средней плотности, предела прочности при сжатии, коэффициента размягчения и низким водопоглощением обладают бетоны и растворы, напечатанные на 3D-принтере, на основе ЦЕМ I 42,5Н в сочетании с песком с модулем крупности $M_k 3$, подвижность смеси которых соответствует марке Пк 2. Применение песка с модулем крупности $M_k 2,3$ и $M_k 2,4$ совместно с портландцементом ЦЕМ I 42,5Н при одинаковой подвижности смеси приводит к близким показателям предельного напряжения сдвига, коэффициента размягчения и водопоглощения бетонов и растворов, напечатанных на 3D-принтере.

При использовании портландцемента ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б в сочетании с песком с модулем крупности $M_k 1,2$ наиболее оптимальными реологическими и физико-механическими характеристиками обладают бетоны и растворы, напечатанные на

3D-принтере, подвижности Пк 3. Со снижением подвижности смеси от Пк 3 до Пк 2 наблюдается значительное увеличение ее предельного напряжения сдвига, снижение средней плотности образцов, предела прочности при изгибе и сжатии, коэффициента размягчения. Это вызвано особенностью технологии 3D-печати, которая приводит к повышенному воздухоовлечению малоподвижной растворной смеси при ее вращении и перемещении шнеком в бункере 3D-принтера, и вследствие этого – к дефектам структуры, снижению физико-механических свойств композитов. Данное явление авторами наблюдалось и на образцах иного состава аналогичной подвижности [31].

Таблица 5

Реологические и физико-механические характеристики бетонов и растворов, напечатанных на 3D-принтере, в зависимости от вида портландцемента, модуля крупности песка, Ц/П и подвижности смеси

Вид цемента	Модуль крупности песка	Ц/П	Марка подвижности /глубина погружения конуса, см	Предельное напряжение сдвига, Па	Средняя плотность, кг/м ³	R _{изг} , МПа	R _{сж} , МПа	K _p	W, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ЦЕМ I 42,5Н	Мк 2,3	1:3	Пк 3/8,9	77	1980	5,0	32,1	0,75	8,4
	Мк 2,4		Пк 3/8,9	78	2050	7,0	34,4	0,76	8,4
	Мк 3		Пк 2/7,0	94	2060	6,0	41,2	0,82	8,3
ЦЕМ II/A-III 32,5Б	Мк 1,2	1:2	Пк 2/6,5	208	1890	4,1	25,7	0,65	10,6
			Пк 3/8,7	104	2000	4,5	27,9	0,70	11,2
			Пк 4/12,0	29	1950	4,2	26,5	0,67	12,8
ЦЕМ II/A-II 32,5Н	Мк 3	1:3	Пк 2/7,0	113	2010	4,2	31,6	0,53	9,5
ЦЕМ II/B-II 32,5Н				116	2020	3,2	26,5	0,57	11,1

Применение портландцемента ЦЕМ II/B-II 32,5Н приводит к снижению предела прочности при изгибе на 23,8 %, при сжатии – на 16,1 %, увеличению коэффициента размягчения – на 7,5 %, водопоглощению – на 16,8 % по сравнению с бетонами и растворами, напечатанными на 3D-принтере, на основе ЦЕМ II/A-II 32,5Н при одинаковом модуле крупности песка, Ц/П и подвижности смеси. При этом предельное напряжение сдвига смеси и средняя плотность образцов на данных составах отличаются незначительно. Выявленное снижение физико-механических свойств при использовании портландцемента ЦЕМ II/B-II 32,5Н, по сравнению с портландцементом ЦЕМ II/A-II 32,5Н, вызвано повышенным содержанием в первом добавки опоки (до 28 %).

4. Заключение

1. Анализ рынка производства цемента в мире за последние 10 лет (2010-2020 гг.) свидетельствует об его относительной стабильности. По итогам 2020 г. Россия находится на восьмом месте в мире по производству цемента. Значительную долю производства цемента в России за 2020 г. составляют цементы без минеральных добавок и цементы с добавками, что составляет 61,6 % и 33,8 % общероссийского выпуска цемента соответственно. В связи с доступностью данных цементов при разработке составов бетонных и растворных смесей для 3D-печати целесообразно применять именно их.

2. С позиции минералогического состава цементов наиболее целесообразным является применение цементов с повышенным содержанием в клинкере минералов C₃S и C₃A, использование которых обеспечит быстрый набор прочности свежеформованной бетонной смеси в начальные сроки твердения в 3DCP. Данному требованию удовлетворяют быстротвердеющие цементы, которые имеют алитовый клинкер (содержание в них C₃S более 60 %). При этом анализ работ в области 3DCP свидетельствует о том, что эффективными, помимо быстротвердеющих цементов, в данной технологии могут оказаться и нормальнотвердеющие цементы.

3. С точки зрения скорости набора пластической прочности во времени наиболее эффективными являются составы на основе ЦЕМ II/A-П 32,5Н и ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б, для которых характерно раннее наступление начала схватывания по сравнению с остальными исследуемыми составами. В 3DCP это имеет особое значение, так как позволяет печатать изделия большей высоты без технологических перерывов. Исследуемые виды портландцементов оказывает различное влияние на нормальную густоту и сроки схватывания цементного теста. Наибольшая водопотребность характерна для портландцемента ЦЕМ II/B-П 32,5Н – 40,5 %, наименьшая – для ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б (27,6 %).

4. Среди рассмотренных видов портландцемента с точки зрения получения оптимальных реологических показателей (предельное напряжение сдвига) и высоких показателей физико-механических свойств (средняя плотность, предел прочности при изгибе и сжатии, коэффициент размягчения, водопоглощение) целесообразным в 3DCP является применение растворных и бетонных смесей на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н (C_3S – 68,1 %, C_2S – 9,4 %, C_3A – 7,2 %, C_4AF – 11 %), песка с модулем крупности M_k 3 при Ц/П=1:3 и марки по подвижности Пк 2.

5. Использование портландцементов с минеральными добавками (ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б, ЦЕМ II/A-П 32,5Н, ЦЕМ II/B-П 32,5Н) в 3DCP вызывает необходимость их дальнейшего изучения с целью улучшения реологических характеристик смесей и физико-механических свойств бетонов и растворов, напечатанных на 3D-принтере, на их основе, что возможно путем применения различных модифицирующих добавок.

6. Вместе с тем, в 3DCP возможно применение и других исследуемых ПЦ в том числе с минеральными добавками: ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б, ЦЕМ II/A-П 32,5Н, ЦЕМ II/B-П 32,5Н, которые в меньшей степени способствуют получению оптимальных реологических свойств. Для их эффективного применения, в том числе и бездобавочных цементов, необходимо направленное регулирование реологических свойств бетонных смесей, которое возможно осуществить регулированием водоцементного отношения, крупностью и количеством заполнителя, а также модификацией активными минеральными и химическими добавками.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке ООО «3Д-Строй» (Россия, г. Казань), поддержана стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-1051.2021.1) и НКО «Фонд гражданского общества».

Список библиографических ссылок

1. 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. Vol. 112. P. 37–49. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.05.006.
2. Anton A., Reiter L., Wangler T., Frangez V., Flatt R. J., Dillenburger B. A 3D concrete printing prefabrication platform for bespoke columns // *Autom. Constr.* 2021. Vol. 122. P. 103467. DOI: 10.1016/j.autcon.2020.103467.
3. He Y., Zhang Y., Zhang C., Zhou H. Energy-saving potential of 3D-printed concrete building with integrated living wall // *Energy Build.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 222. P. 110110. DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.110110.
4. Hager I., Golonka A., Putanowicz R. 3D-printing of buildings and building components as the future of sustainable construction? // *Procedia Eng.* 2016. Vol. 151. P. 292–299. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.357.
5. Salet T. A. M., Ahmed Z. Y., Bos F. P., Laagland H. L. M. 3D printed concrete bridge // *Proceedings of the International Conference on Progress in Additive Manufacturing. Pro-AM, 2018.* Vol. 2018-May. P. 2–9. DOI: 10.25341/D4530C.
6. Salet T. A. M., Ahmed Z. Y., Bos F. P., Laagland H. L. M. Design of a 3D-printed concrete bridge by testing // *Virtual Phys. Prototyp.* Taylor and Francis Ltd., 2018. Vol. 13. № 3. P. 222–236. DOI: 10.1080/17452759.2018.1476064.

7. Скамейка S-образной формы для благоустройства городских пространств, изготовленная на 3D-принтере : пат. 198776 Рос. Федерация. № 2020110349; заявл. 11.03.20 ; опубл. 28.07.20, Бюл. № 22.
8. Фибробетонная армированная скамейка O-образной формы, изготовленная на 3D-принтере : пат. 200503 Рос. Федерация. № 2020110353 ; заявл. 11.03.20 ; опубл. 27.10.20, Бюл. № 30.
9. Mukhametrakhimov R., Lukmanova L. Influence of the technological properties of cement-sand mortar on the quality of 3D-printed products // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 890. P. 012082. DOI: 10.1088/1757-899x/890/1/012082.
10. Mukhametrakhimov R., Lukmanova L. Influence of cement-sand mortar mobility on the quality of 3D printed hardened composite // Constr. Unique Build. Struct. 2021. Vol. 94. № 1. P. 9404. DOI: 10.4123/CUBS.94.4.
11. Le T. T., Austin S. A. L. S. et al. Hardened properties of high-performance printing concrete // Cem. Concr. Res. 2012. Vol. 42. № 3. P. 558–566. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.12.003.
12. Marchment T., Sanjayan J., Xia M. Method of enhancing interlayer bond strength in construction scale 3D printing with mortar by effective bond area amplification // Mater. Des. 2019. № 169. P. 107684. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107684.
13. Vdovin E. A., Stroganov V. F. Properties of cement-bound mixes depending on technological factors // Mag. Civ. Eng. 2020. Vol. 93. № 1. P. 147–155. DOI: 10.18720/MCE.93.12.
14. Alghamdi H., Nair S. A. O., Neithalath N. Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 167. P. 107634. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107634.
15. Vaitkevičius V., Šerelis E., Kerševičius V. Effect of ultra-sonic activation on early hydration process in 3D concrete printing technology // Constr. Build. Mater. 2018. Vol. 169. P. 354–363. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.007.
16. Di Maio L., Coppola B., Courard L., Michel F., Incarnato L., Scarfato P. Data on thermal conductivity, water vapour permeability and water absorption of a cementitious mortar containing end-of-waste plastic aggregates // Data Br. Elsevier Inc., 2018. Vol. 18. P. 1057–1063. DOI: 10.1016/j.dib.2018.03.128.
17. Zhang Y., Zhang Y., Liu G., Yang Y., Wu M., Pang B. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink // Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 174. P. 263–271. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115.
18. Kruger J., Zeranka S., van Zijl G. 3D concrete printing: A lower bound analytical model for buildability performance quantification // Autom. Constr. Elsevier, 2019. Vol. 106. № February. P. 102904. DOI: 10.1016/j.autcon.2019.102904.
19. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion-based 3D printing // Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 162. P. 613–627. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051.
20. Shakor P., Sanjayan J., Nazari A., Nejadi S. Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing // Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 138. P. 398–409. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.037.
21. Хозин В. Г., Хохряков О. В., Низамов Р. К. Карбонатные цементы низкой водопотребности - перспективные вяжущие для бетонов // Бетон и железобетон. 2020. № 1 (601). С. 15–28.
22. Jianchao Z., Zhang T., Faried M., Wengang C. 3D printing cement based ink, and it's application within the construction industry // ASCMCES-17. MATEC Web of Conferences, 2017. P. 02003.
23. U.S. Geological Survey. Cement Statistics and Information. 2021. URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information> (дата обращения: 05.04.2021).
24. Федеральная служба государственной статистики. Информация о социально-экономическом положении России 2020 г. URL: <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/50800> (дата обращения: 05.04.2021).

25. Зайцева Е. В. Разработка научно-методической базы обоснования и комплексного планирования стратегий развития горноперерабатывающих производств с учетом инновационной составляющей. М. : НИТУ «МИСиС», 2020.
26. 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.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 281. P. 122574. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122574.
27. 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.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 132. P. 106040. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106040.
28. Рахимова Н. Р. Современные гидравлические вяжущие: учеб. пособие. Казань : КГАСУ, 2014. 119 с.
29. Mohan M. K., Rahul A. V., De Schutter G., Van Tittelboom K. Early age hydration, rheology and pumping characteristics of CSA cement-based 3D printable concrete // *Constr. Build. Mater.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 275. P. 122136. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122136.
30. Баженов Ю. М., Демьянова В. С., Калашников В. И. Модифицированные высококачественные бетоны. 2006. 368 с.
31. Mukhametrakhimov R., Lukmanova L. Structure and properties of mortar printed on a 3D printer // *Mag. Civ. Eng.* 2021. Vol. 102. № 2. DOI: 10.34910/MCE.102.6.

Mukhametrakhimov Rustem Khanifovich

candidate of technical sciences, associate professor

Email: muhametrahimov@mail.ru

Lukmanova Liliya Valievna

post-graduate student

Email: lilya0503199@gmail

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Influence of Portland cements with different mineralogical composition
on basic properties of 3D-printed composites****Abstract**

Problem statement. The purpose of the research is to study the effect of Portland cements with different mineralogical composition on the rate of plastic strength of set cement, the main rheological characteristics of mixtures and the physical and mechanical properties of 3D hardened composites, to determine the features of their choice from among studied types of Portland cements when designing of compositions for 3DCP.

Results. It was found both types of cements without mineral additives and cement with additives are most expedient to use in developing of concrete and mortar mixes for 3DCP from the position of availability of cements on the market. From the point of view of the mineralogical composition of cements, it was found cements with a high content of clinker minerals C3S and C3A are the most expedient to use because of providing a quick set of the strength of the freshly formed concrete mix at the initial time of hardening in 3DCP. From the point of view of the rate of plastic strength, mixes based on CEM II/A-P 32.5 N and CEM II/A-S 32.5 R are the most effective, which are characterized by an earlier initial set compared to the rest studied compositions. From the point of view of obtaining the most optimal rheological indicators and high physical and mechanical properties, mortar and concrete mixes based on Portland cement CEM I 42.5 N, sand with fineness modulus $M_k = 3$, cement-to-sand (C/S) ratio of 1:3 and mobility class Pk 2 (according to Russian standard GOST 5802-86) are the most advisable to use in 3DCP. Nevertheless, it is possible to use other studied Portland cements in 3DCP, which, to a lesser extent, contribute to obtaining optimal rheological properties, in conjunction with modifying additives.

Conclusions. The significance of the results for the construction industry is to justify the choice of Portland cement when designing compositions for 3DCP taking into account its availability in the construction market, mineralogical composition, rate of structure formation and obtaining the most optimal rheological parameters and high indicators of physical and mechanical properties of composites.

Keywords: concretes, mortars, cements, 3D-printing, 3DCP, additive manufacturing, rheology.

For citation: Mukhametrakhimov R. Kh., Lukmanova L. V. Influence of Portland cements with different mineralogical composition on basic properties of 3D-printed composites // *Izvestija KGASU*. 2021. № 2 (56). P. 37–49. DOI: 10.52409/20731523_2021_2_37.

References

1. 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. Vol. 112. P. 37–49. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.05.006.
2. Anton A., Reiter L., Wangler T., Frangez V., Flatt R. J., Dillenburger B. A 3D concrete printing prefabrication platform for bespoke columns // *Autom. Constr.* 2021. Vol. 122. P. 103467. DOI: 10.1016/j.autcon.2020.103467.
3. He Y., Zhang Y., Zhang C., Zhou H. Energy-saving potential of 3D printed concrete building with integrated living wall // *Energy Build.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 222. P. 110110. DOI: 10.1016/j.enbuild.2020.110110.
4. Hager I., Golonka A., Putanowicz R. 3D printing of buildings and building components as the future of sustainable construction? // *Procedia Eng.* 2016. Vol. 151. P. 292–299. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.357.
5. Salet T. A. M., Ahmed Z. Y., Bos F. P., Laagland H. L. M. 3D printed concrete bridge // *Proceedings of the International Conference on Progress in Additive Manufacturing. Pro-AM, 2018.* Vol. 2018-May. P. 2–9. DOI: 10.25341/D4530C.
6. Salet T. A. M., Ahmed Z. Y., Bos F. P., Laagland H. L. M. Design of a 3D printed concrete bridge by testing // *Virtual Phys. Prototyp.* Taylor and Francis Ltd., 2018. Vol. 13. № 3. P. 222–236. DOI: 10.1080/17452759.2018.1476064.
7. 3D-printed S-shaped bench for urban landscaping : patent 198776 of the Rus. Federation. № 2020110349 ; decl. 11.03.20; publ. 28.07.20. Bull. in № 22.
8. O-shaped fiber-reinforced concrete bench made on a 3D printer : patent 200503 of the Rus. Federation. № 2020110353; decl. 11.03.20; publ. 27.10.20. Bull. in № 30.
9. Mukhametrakhimov R., Lukmanova L. Influence of the technological properties of cement-sand mortar on the quality of 3D printed products // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 890. P. 012082. DOI: 10.1088/1757-899x/890/1/012082.
10. Mukhametrakhimov R., Lukmanova L. Influence of cement-sand mortar mobility on the quality of 3D printed hardened composite // *Constr. Unique Build. Struct.* 2021. Vol. 94. № 1. P. 9404. DOI: 10.4123/CUBS.94.4.
11. Le T.T., Austin S.A. L. S. et al. Hardened properties of high-performance printing concrete // *Cem. Concr. Res.* 2012. Vol. 42. № 3. P. 558–566. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.12.003.
12. Marchment T., Sanjayan J., Xia M. Method of enhancing interlayer bond strength in construction scale 3D printing with mortar by effective bond area amplification // *Mater. Des.* 2019. № 169. P. 107684. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107684.
13. Vdovin E. A., Stroganov V. F. Properties of cement-bound mixes depending on technological factors // *Mag. Civ. Eng.* 2020. Vol. 93. № 1. P. 147–155. DOI: 10.18720/MCE.93.12.
14. Alghamdi H., Nair S. A. O., Neithalath N. Insights into material design, extrusion rheology, and properties of 3D-printable alkali-activated fly ash-based binders // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 167. P. 107634. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107634.

15. Vaitkevičius V., Šerelis E., Kerševičius V. Effect of ultra-sonic activation on early hydration process in 3D concrete printing technology // *Constr. Build. Mater.* 2018. Vol. 169. P. 354–363. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.007.
16. Di Maio L., Coppola B., Courard L., Michel F., Incarnato L., Scarfato P. Data on thermal conductivity, water vapour permeability and water absorption of a cementitious mortar containing end-of-waste plastic aggregates // *Data Br. Elsevier Inc.*, 2018. Vol. 18. P. 1057–1063. DOI: 10.1016/j.dib.2018.03.128.
17. Zhang Y., Zhang Y., Liu G., Yang Y., Wu M., Pang B. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink // *Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd*, 2018. Vol. 174. P. 263–271. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115.
18. Kruger J., Zeranka S., van Zijl G. 3D concrete printing: A lower bound analytical model for buildability performance quantification // *Autom. Constr. Elsevier*, 2019. Vol. 106. February. P. 102904. DOI: 10.1016/j.autcon.2019.102904.
19. Ma G., Li Z., Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion-based 3D printing // *Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd*, 2018. Vol. 162. P. 613–627. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.051.
20. Shakor P., Sanjayan J., Nazari A., Nejadi S. Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D-printing // *Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 138. P. 398–409. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.037.
21. Khozin V. G., Khokhryakov O. V., Nizamov R. K. Low water demand carbonate cements are promising binders for concrete // *Concrete and reinforced concrete*. 2020. Vol. 601. № 1. P. 15–28.
22. Jianchao Z., Zhang T., Faried M., Wengang C. 3D printing cement-based ink, and it's application within the construction industry // *ASCMCES-17. MATEC Web of Conferences*, 2017. P. 02003.
23. U.S. Geological Survey. Cement Statistics and Information. 2021. URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information> (reference date: 05.04.2021).
24. Russian Federal State Statistics Service: Information on the socio-economic situation of Russia in 2020. URL: <https://rosstat.gov.ru/compendium/document/50800> (reference date: 05.04.2020).
25. Zaytseva Y. V. Development of a scientific and methodological base for substantiation and comprehensive planning of strategies for the development of mining processing industries, taking into account the innovative component. 2020. 329 p.
26. 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. Elsevier Ltd*, 2021. Vol. 281. P. 122574. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122574.
27. 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. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 132. P. 106040. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106040.
28. Rakhimova N. R. Modern hydraulic binders. Kazan : KSUAE, 2014. 119 p.
29. Mohan M. K., Rahul A. V., De Schutter G., Van Tittelboom K. Early age hydration, rheology and pumping characteristics of CSA cement-based 3D printable concrete // *Constr. Build. Mater. Elsevier Ltd*, 2021. Vol. 275. P. 122136. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122136.
30. Bazhenov Y. M., Demyanova V. S., Kalashnikov V. I. Modified high quality concrete. M. : Izdatelstvo assotsiatsii stroitelnykh vuzov, 2006. 368 p.
31. Mukhametrakhimov R., Lukmanova L. Structure and properties of mortar printed on a 3D-printer // *Mag. Civ. Eng.* 2021. Vol. 102. № 2. DOI: 10.34910/MCE.102.6.