

ПРИДАТНІСТЬ СУМІШЕЙ ДЛЯ 3D ДРУКУ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

SUITABILITY OF MIXTURES FOR 3D PRINTING BASED ON TECHNOGENIC RAW MATERIALS

Марчук В.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-0999-0402, Дворкін Л.Й., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Тарасюк Т.О., аспірант, Марчук С.В., студентка, (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

Marchuk V.V., candidate of technical sciences, associate professor, ORCID: 0000-0003-0999-0402, Dvorkin L.J., doctor of technical sciences, professor, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Tarasyuk T.O., graduate student, Marchuk S. V., student, (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

У статті наведено порівняльний вплив дисперсних мінеральних продуктів техногенного походження на придатність суміші для екструзійного формування за допомогою 3D принтеру. Було розглянуто використання найбільш поширених на території України мінеральних добавок техногенного походження. Запропонований метод визначення придатності сумішей для 3D друку та зміни її в часі, що забезпечує екструзійність суміші та визначення можливо вікна друку. Критерій визначення параметру формуємості по розпливу конуса на струшуючому столику є різним для різних мінеральних добавок, але знаходиться в межах 200...220 мм. Пропонований метод може бути придатний для визначення можливо вікна друку дрібнозернистих бетонних сумішей.

The article studies the comparative effect of dispersed mineral products of technogenic origin on the suitability of the mixture for extrusion molding using a 3D printer. To study the properties of extruded mixtures, a laboratory printer was designed and built. The use of the most common mineral additives of technogenic origin in Ukraine was considered, in particular: ground blast furnace granulated slag, fly ash, limestone dust and granite aspiration dust.

The studied compositions of fine-grained concrete mixtures provide the minimum required values of structural strength and compressive strength at the age of 1 day. The possibility of obtaining suitable mixtures for 3D printing, based on dispersed materials of technogenic origin, is experimentally substantiated. A method is proposed for determining the suitability of mixtures for 3D printing and changing it over time, which ensures the

extrusion of the mixture and the definition of a possible printing window. The criterion for determining the parameter of formability by the spread of the cone on a shaking table is different for different mineral additives, but is within the range of 200...220 mm. The proposed method can be suitable for mixtures using and containing the studied dispersed materials of technogenic origin, as well as determining the possible printing window of fine-grained concrete mixtures.

Ключові слова:

3D принтер, тискотропне розрідження, рухомість, екструзійність, доменний гранульований шлак, зола-винесення, вапнякове борошно, гранітний пил.

3D printer, mobility, extrusion, blast furnace granulated slag, fly ash, limestone dust, granite aspiration dust.

Вступ. Активне впровадження у будівельну практику 3D-друку як інноваційного методу зведення будівельних об'єктів багато в чому залежить від можливості оперативного регулювання всіх стадій процесу безпосередньо на будівельному майданчику. Критеріальними характеристиками сумішей для 3D-друку є показники їх екструдованості та формуємості, що визначаються в'язкопластичними властивостями суміші [1].

Стан питання та задачі дослідження. Як відомо, для ефективної реалізації процесу друку необхідно, з одного боку, забезпечити достатню пластичність (рухомість) суміші для її подачі до сопла екструдера та екструзію, з іншого – суміш повинна мати достатню міцність у в'язкопластичному стані (структурну міцність) для збереження форми шару безпосередньо в момент друку та після навантаження його верхніми шарами [2]. Очевидно, що дані характеристики сумішей для 3D-друку істотно відрізняються від традиційних реологічних властивостей будівельних сумішей, зокрема бетонних [3].

У будівельній практиці нормованими реологічними характеристиками бетонних сумішей є рухомість, жорсткість і в'язкість, що регламентуються згідно з вимогами нормативних документів. Але дані параметри характеризують тільки консистенцію бетонної суміші, при цьому жоден з показників не відповідає за її здатність тримати форму, що робить їх непридатними для оцінки властивостей сумішей придатних для 3D-друку. Тому існує проблема обґрунтування комплексного показника оцінки в'язкопластичних властивостей сумішей для 3D-друку та методу його оперативного контролю.

При 3D друці дрібнозернистими бетонними сумішами для забезпечення необхідної формуємості (екструзійності) з головки принтеру потрібно досягти необхідної консистенції. В свою чергу формуємість або екструзійність можна охарактеризувати як здатність дрібнозернистих бетонних сумішей видавлюватися із сопла принтера без появи тріщин і відшарувань по довжині бруса при лінійному та криволінійному формуванні [4].

Здається парадоксальним очікувати, що суміші для 3D-друку демонструватимуть належну екструзійність при здатності до поширювального нарощування. В даному випадку дуже важливим фактором є потреба знайти баланс між достатньою рухомістю (тиксотропією) для екструзії та високою структурною міцністю після формування [1, 2, 4]. Рядом авторів були проведені дослідження, що дали змогу в деякій мірі узагальнити необхідні реологічні властивості матеріалів придатних для 3D-друку [1, 5, 6]. В цілому, реологічні характеристики бетонних сумішей залежать від складу суміші, яка пов'язана з кількісними і якісними характеристиками компонентів зокрема типом портландцементу, видом та кількістю мінеральних добавок, наявністю хімічних добавок (суперпластифікаторів, прискорювачів та активаторів твердіння та ін.), гранулометричним складом та формою частинок заповнювача, а також водов'язучим відношенням [7]. Використання тонкодисперсних матеріалів з тому числі техногенного походження (золи-винесення, меленого доменного гранульованого шлаку, вапняку, гранітного та ін.) в бетоні використовують з метою підвищення когезії, стабільності та в'язкості [6, 8, 9]. Такі матеріали можуть поліпшувати флокуляцію цементних зерен, забезпечуючи більше контактів і містків між цементними частинками [7], що сприятиме розвитку структурної міцності для нанесених шарів конструкції [4]. Використання золи-винесення може забезпечити кращу екструдованість за рахунок сферичної форми зерен [10]. Додавання гранітного аспіраційного пилу зменшує капілярну пористість контактної зони, а також виступає центрами кристалізації, прискорює початкову стадію хімічного твердіння [11].

Актуальність. На даний час потреба в енергоефективних матеріалах набула широкого розповсюдження в світі, а розробка будівельних сумішей придатних для 3D принтерів на основі дисперсної техногенної сировини є актуальною.

Мета роботи полягала в дослідженні рухомості сумішей придатних для 3D-принтеру на струшуючому столику та змїну її в часі, що забезпечує формуємість (екструзійність) суміші.

В якості компонентів дрібнозернистих бетонних сумішей були використані:

- портландцемент (ПЦ) ПЦ-I-500-Р-Н (ДСТУ Б В.2.7-46:2010) ПАТ «Віпцемент» з питомою поверхнею 350-380 м²/кг;

- мелений доменний гранульований шлак (ДГШ) Криворізького комбінату з вмістом склофаз 75-80%, величина коефіцієнту якості К_я – 1,44 дозволяє віднести цей ДГШ до шлаків 2-го сорту, питома поверхня якого 320-350 м²/кг, дійсна густина - 2,9 г/см³ та насипна густина - 1340 кг/м³;

- гранітний аспіраційний пил (ГАП) ТзОВ «Клесівський кар'єр нерудних матеріалів «Технобуд» застосовували з питомою поверхнею 230-250 м²/кг, дійсною густиною - 2,79 г/см³, насипною густиною - 980 кг/м³;

- золу-винесення (ЗВ) Ладизинської ТЕС, з питомою поверхнею 250–280 м²/кг, дійсною густиною - 2,81 г/см³, насипною густиною - 1080 кг/м³;
 - вапнякове борошно (ВБ) Тернопільського кар'єру з питомою поверхнею 450–480 м²/кг, дійсною густиною - 2,78 г/см³, насипною густиною - 1080 кг/м³;
 - у якості дрібного заповнювача було використано кварцовий пісок з модулем крупності Мкр = 1,92 та вмістом шкідливих домішок – 0,8%.
- Хімічний склад використаних матеріалів наведений в табл. 1.

Таблиця 1.

Хімічний склад компонентів.

Компонент	ВПП	Вміст оксидів, %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
ПЦ (Клінкер)	-	21,80	5,32	4,11	66,80	0,95	0,63	0,54	0,42	-
ДГШ	0,59	39,51	6,47	0,14	47,19	3,12	1,76	-	-	0,25
ЗВ	5,1	46,1	18,1	22,1	2,1	2,0	2,3	1,2	-	-
ГАП	-	64,8	15,6	6,31	2,59	0,33	0,11	6,32	3,08	0,38
ВБ	43,8	0,29	0,40	0,11	54,40	0,40	0,08	0,07	-	-

Методика досліджень та результати.

Для дослідження впливу мінеральних добавок техногенного походження на придатність бетонних сумішей до екструзійного формування, на кафедрі технології будівельних виробів і матеріалознавства НУБГП був розроблений та виготовлений лабораторний принтер [11]. Який призначений для виготовлення зразків з дрібнзернистих бетонних сумішей. Конструкція установки дозволяє рух робочого органу по триосьовій площині (x-y-z) з метою виготовлення об'ємних елементів, що дає змогу проводити необхідні відповідні експериментальні дослідження. Принтер працює в межах рами розміром 800 мм (довжина), 800 мм (ширина) та 300 мм (висота) та має сопло з прямокутним перерізом (40 × 20 мм). На даній установці було проведено серію випробувань для вивчення впливу мінеральних добавок на здатність бетонних сумішей до екструзійного формування в час. Для дослідження рухомості на струшуючому столику та зміни її в часі використовували методику згідно ДСТУ Б В. 2. 7 – 187. При цьому досліджували характер зміни розпливу конуса в часі за двох умов: без додаткового перемішування та з попереднім перемішуванням суміші перед відповідним випробуванням.

Для дослідження рухомості на струшуючому столику та тенденції до її зміни в часі, з використанням мінеральних добавок техногенного походження були використані найбільш поширені на території України матеріали, зокрема: мелений доменний гранульований шлак (ДГШ), зола-винесення (ЗВ), вапнякове борошно (ВБ), гранітний аспіраційний пил (ГАП). Склади сумішей при проведенні випробувань підбирали за умови застосування максимального вмісту мінеральної добавки при якому забезпечуються мінімально необхідна структурна міцність через 20 хв після замішування та

міцність при стиску у віці 1 доби [4]. Досліджувані склади дрібнозернистих сумішей представлені в таблиці 2, а результати випробувань тиксотропного розрідження в часі на струшуючому столику наведені в табл. 3.

Таблиця 2

Досліджувані склади сумішей для 3D-принтеру

№	Вид мінеральної добавки	Вміст компонентів, кг/м3			
		ПЦ	Добавка	Пісок	Вода
1	Без добавки	500	-	1450	260
2	ДГШ	250	250	1440	290
3	Зола-винесення	300	200	1495	270
4	Вапнякове борошно	300	200	1495	295
5	Гранітний аспіраційний пил	350	150	1480	275

Таблиця 3

Результати дослідження

№ складу	Час, хв											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
1	220	220	220	220	220	220	210	200	180	160	135	110
	220	220	220	220	220	220	220	210	185	165	140	120
2	230	230	230	230	230	230	220	210	200	180	160	140
	230	230	230	230	230	230	225	215	205	185	165	145
3	210	210	210	210	210	200	185	175	170	160	145	120
	210	210	210	210	210	205	188	180	175	165	150	125
4	225	225	225	225	225	225	215	205	185	170	155	125
	225	225	225	225	225	225	220	210	188	175	160	130
5	210	210	210	210	210	210	205	200	175	155	130	110
	210	210	210	210	210	210	210	205	185	165	140	125

Примітка. В чисельнику значення без перемішування, в знаменнику з додатковим перемішуванням.

На рис. 1 показані результати випробування розпливу конусу на струшуючому столику сумішей придатних для 3D-принтеру у різному віці впродовж перших 2 год після замішування. Можна було б визнати, що очевидна втрата рухомості розпочалася після 40 хв для сумішей без додаткового перемішування та після 60 хв для сумішей, що піддавалися перемішуванню безпосередньо перед випробуванням. Між 50 хв і 90 хв діаметр розпливу все ще міг досягати потрібного значення розпливу конусу на струшуючому столику, що забезпечує екструзійність суміші з сопла принтера (рис.3а). Однак при використанні вапнякового борошна спостерігалось помітне зниження рухомості вже через 50 хв, що пов'язано з мітками CSH між частинками вапняку, що утворюють жорстку мережу, ця мережа взаємодіючих частинок все ще залишається крихкою при відносно високій силі зсуву. Однак процес струшування столика може не забезпечувати достатньої енергії зсуву, щоб розірвати всі ці зв'язки між частинками, що забезпечує екструзійність суміші з сопла принтера. Однак

після 90 хв спостерігалось помітне зниження рухомості при використанні усіх досліджуваних добавок, що стало причиною утворення дефектів (напливів, розривів) при екструзійному формування (рис.3б).

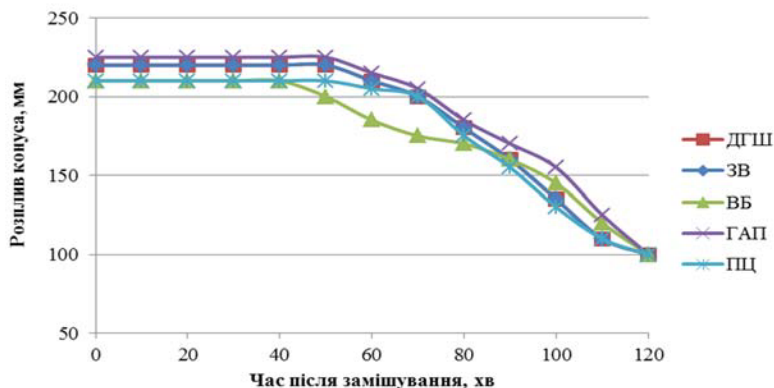


Рис. 1. Тиксотропне розрідження сумішей придатних для 3D-принтеру в часі без додаткового перемішування.

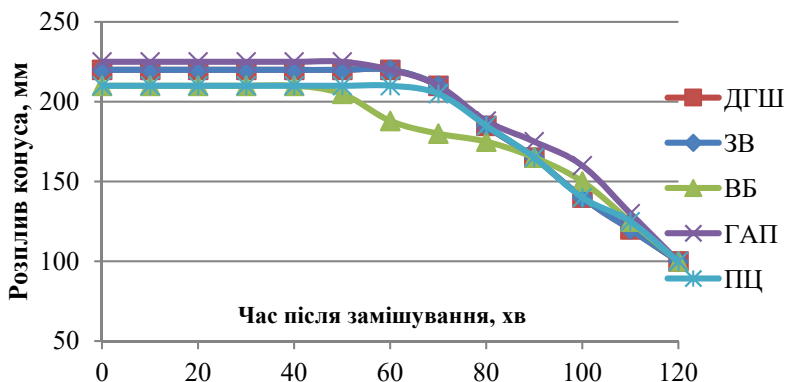


Рис. 2. Тиксотропне розрідження сумішей придатних для 3D-принтеру в часі з додатковим перемішування безпосередньо перед випробуванням.

Таким чином критерій визначення параметру формуємості по розпливу конуса на струщуючому столику є одним з можливих варіантів визначення придатності сумішей для 3D друку. Даний параметр є відмінним для різних мінеральних добавок, але знаходиться в межах 200...220 мм і дає змогу здійснювати формування конструкцій будівель і споруд за допомогою 3D принтеру.

Пропонований метод може бути придатний для сумішей з використанням та вмістом досліджуваних дисперсних матеріалів техногенног походження, а також визначення можливо вікна друку дрібнозернистих бетонних сумішей.



Рис. 3. Екструзія суміші з 3D принтеру, (а) – задовільна, (б) – не задовільна з розривами та напливами.

Висновки. Експериментально обґрунтована можливість отримання сумішей придатних для 3D друку, на основі дисперсних матеріалів техногенного походження. Запропонований метод визначення придатності сумішей для 3D друку при зміні рухомості в часі, що забезпечує екструзійність суміші з визначенням можливо «вікна» друку. Параметр формуємості по розпливу конуса на струшуючому столику є не однаковим для різних мінеральних добавок, але знаходиться в межах 200...220 мм.

1. Perrot, A.; Rangeard, D.; Courtaillé, E. 3D printing of earth-based materials: Processing aspects. *Constr. Build. Mater.* 2018, 172, 670–676.

2. Dvorkin, L.; Marchuk, V.; Hager, I.; Maroszek, M. Design of Cement-slag Concrete Composition. *Energies* 2022, 15(13).

3. Дворкін Л.Й., Марчук В.В., Зятюк Ю.Ю. Цементно-шлакові суміші для 3d принтеру Будівельні матеріали і вироби. Вип. 1-2 (102). – Київ 2021. С. – 14-19.

4. Dvorkin, L.; Marchuk, V.; Mróz, K.; Maroszek, M.; Hager, I. Energy-Efficient Mixtures Suitable for 3D Technologies. *Appl. Sci.* 2024, 14, 3038. doi:10.3390/app14073038S.

5. Дворкін Л.Й. Бетони нового покоління / Л.Й. Дворкін, В.В. Житковський, О.М. Бордюженко, В.В. Марчук, Ю.О. Рубцова. НУВГП. 2021. 317 с.

6. Hager, I.; Maroszek, M.; Mroz, K.; Kesek, R.; Hebda, M.; Dvorkin, L.; Marchuk, V. Interlayer Bond Strength Testing in 3D-Printed Mineral Materials for Construction Applications. *Materials* 2022, 15, doi:10.3390/ma15124112.

7. Саницький М.А. Модифіковані композиційні цементи: навч. посібник / М.Л. Саницький, Х.С. Соболев, Т.С. Марків // Львів: Видавництво ЛП, 2010. -132 с.

8. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Пушкарьова К.К. та ін. Використання техногенних продуктів у будівництві. Навч. посібник. – Рівне, НУВГП, 2009. – 340с

9. Dvorkin L. Improving Concrete and Mortar Using Modified Ash and Slag Cements. L Dvorkin, V Zhitkovsky, M Sonebi, V Marchuk, Y Stepasiuk CRC Press London: Boca Raton CRC Press, 2020. 184 p.

10. Dvorkin, L.; Konkol, J.; Marchuk, V.; Huts, A. Effectiveness of Polymer Additives in Concrete for 3D Concrete Printing Using Fly Ash. *Polymers* 2022, 14, 5467. doi:10.3390/polym14245467.

11. Марчук В.В. Гранітний аспіраційний пил як компонент сухих будівельних сумішей для мурувальних розчинів / В.В. Марчук, Н.Ю. Гальчук // Ресурсоекономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. – Рівне, 2017. Вип. 34. С.64-70.