

АКТИВОВАНІ ШЛАКОЛУЖНІ БЕТОНИ ПРИДАТНІ ДЛЯ 3D ДРУКУ

ACTIVATED SLAG-ALKALINE CONCRETES ARE SUITABLE FOR 3D PRINTING

Дворкін Л.Й., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0001-8759-6318, Марчук В.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0003-0999-0402, Макаренко Р.М., к.т.н., професор, Тарасюк Т.О., аспірант, (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, Makarenko R.M., candidate of technical sciences, professor, Tarasyuk T.O., graduate student, (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

У статті показана можливість отримання дрібнозернистих бетонних сумішей і бетонів на основі шлаколужних в'язучих, які можуть бути використані як робочі суміші для 3D принтеру. За допомогою математичного планування експериментів отримано комплекс поліноміальних моделей міцності при стиску і згині таких бетонів.

The article shows the possibility of obtaining fine-grained concrete mixtures and concretes based on slag-alkaline binders, which can be used as working mixtures for a 3D printer. The choice of raw materials is an important task and can solve the problem of resource and energy saving, provided that man-made waste is used. Currently, cementless or low-cement materials - geopolymers, as well as alkaline activation binders - are promising. Slag-alkaline binders developed by V. D. Glukhovskyy are hydraulic binders obtained by finely grinding granulated slag compatible with an alkaline component or by mixing finely ground slag with solutions of alkaline metal fragments. Thus, the analysis of the current state of 3D printing technology in construction allows us to state that there are prerequisites for the effective use of industrial waste as mineral additives with the achievement of the optimal mixture composition, which provides the necessary standardized extrusion and mechanical characteristics of such concrete. Using mathematical planning of experiments, a complex of experimental and statistical models of compressive and bending strength at the age of 1 day and 28 days describing the influence of factors was obtained. It has been studied that the minimum required compressive strength of a multilayer

structure at the age of 1 day is at least 3.0 MPa, which can be achieved by using Portland cement at 10...15% and hardening activator at least 2%. The 28-day strength of the mortar is more than 30 MPa. The bending strength at the age of 28 days is 3.0...5.0 MPa and will provide sufficient adhesion between the layers with a content of Portland cement of 10...15% and a hardening activator of 2.5...5%.

Ключові слова: Портландцемент, доменний гранульований шлак, лужний активатор, шлаколужні в'язучі, 3D будівельний принтер, суперпластифікатор. Portlandcement, blast furnace granulated slag, alkaline activator, slag-alkaline binders, 3D construction printer, superplasticizer.

Вступ. На даний момент в будівельному виробництві перспективними є адитивні технології, що дозволяють створювати тривимірні об'єкти шляхом послідовного нанесення шарів будівельної суміші за допомогою 3D-принтеру. Використання цієї технології дає змогу суттєво зменшити тривалість технологічного процесу, витрати на матеріали і робочу силу, а також досягати різних об'ємних форм [1, 2].

Для отримання якісної будівельної суміші для 3D друку, в процесі виготовлення якої, мають враховуватися вимоги щодо рухомості, екструзійності, міцності при стиску та згині в різних умовах та експлуатації. Тому вибір сировинних матеріалів є важливим завданням та може вирішувати проблему ресурсу та енергозбереження, при умові використання техногенних відходів [3, 4].

Стан питання та задачі дослідження. Важливим резервом підвищення економічної ефективності продукції в технології бетону є заміна портландцементу мінеральними добавками зокрема і доменним гранульованим шлаком [5, 6]. Його використання є обґрунтованим і відповідає сучасним тенденціям розвитку технологій, спрямованих на економію паливно-енергетичних та матеріальних ресурсів з широким залучення у будівельну галузь відходів виробництва. Перспективними на даний час є безцементні або малоцементні матеріали до яких можна віднести геополімери, а також в'язучі лужної активації. Шлаколужні в'язучі (ШЛВ) розроблені В. Д. Глуховським, є гідравлічними в'язучими речовинами, які отримують тонким помелом гранульованого шлаку сумісно з лужним компонентом або змішуванням тонкомеленого шлаку розчинами сколук лужних металів [7].

Гідравлічні властивості гранульованого шлаку визначаються його склоподібною структурою, яка характеризується хімічною метастабільністю [8]. Лужна активація при наявності портландцементу руйнує термодинамічно нестійку рівновагу шлакового скла, пробуджуючи його гідравлічну активність [9]. Коли в рідкій фазі затверділого портландцементу, поверхневий шар

частинок шлаку бере участь у процесі гідратації, а зі збільшенням питомої поверхні шлаку ефект гідратації стає очевидним. Із збільшенням часу твердіння ці процеси активізуються [8]. Цим пояснюється доцільність збільшення тонини помелу шлаку в в'язучому. П. В. Кривенко та К. К. Пушкарьова дослідили і розробили фізико-хімічні основи і принципи синтезу шлаколужних в'язучих із заданими властивостями [7].

Однією з основних проблем, що виникає при реалізації 3D-друку, є розробка суміші, яка враховує технологічні вимоги до будівельної суміші та необхідні фізико-механічні властивості матеріалу за різних умов його твердіння. Найбільш розповсюдженими матеріалами, які використовуються в 3D принтері є дрібнозернисті швидкотверднучі суміші, що містять різні мінеральні добавки для покращення механічних характеристик [2-5, 10].

Розробка таких сумішей передбачає підвищену ранню міцність, в тому числі міцність, яку досягає попередній шар бетонної суміші до укладання наступного шару (структурна міцність).

Таким чином аналіз стану сучасної технології 3D-друку у будівництві дозволяє стверджувати, що є передумови для ефективного використання промислових відходів як мінеральних добавок з досягненням оптимального складу сумішей, що забезпечує необхідні нормовані екструзійні та механічні характеристики такого бетону.

Мета роботи полягала в дослідженні активованих дрібнозернистих шлаколужних бетонів придатних для 3D-принтеру.

Вихідними матеріалами при проведенні досліджень були: портландцемент ПЦ-I-500-Р, виробництва ПАТ «Волинь-цемент» з наступним мінералогічним складом клінкеру $C_3S - 57,10\%$, $C_2S - 21,27\%$, $C_3A - 6,87\%$, $C_4AF - 12,19\%$; доменний гранульований шлак (ДГШ) Криворізького металургійного комбінату, з хімічним складом (%): $SiO_2 - 39,51$; $Al_2O_3 - 6,47$; $Fe_2O - 30,14$; $CaO - 47,19$; $MgO - 3,12$; $SO_3 - 1,76$; $MnO - 1,14$; в.п.п. - 0,59, модулем основності - $M_o - 1,27$, модулем активності - $M_a - 0,16$, коефіцієнтом якості - $K_q - 1,44$, питома поверхня меленого шлаку - $320...350 \text{ м}^2/\text{кг}$. У якості дрібного заповнювача бетонів було використано кварцовий пісок з модулем крупності $M_{кр} = 2,1$, що відповідав вимогам ДСТУ Б В.2.7-32. Хімічними добавками служили активатор твердіння гідроксид натрію NaOH (ПТ), та суперпластифікатор полікарбоксилатного типу Melflux 2651F.

Методика досліджень та результати. Випробування проводили згідно з ДСТУ Б В.2.7-239 та ДСТУ Б В.2.7-176. Основні дослідження були реалізовані з використанням методів математичного планування експериментів. Для цього було проведено серію експериментів, відповідно до двохфакторного плану експерименту V_2 [11]. Умови планування, якого наведених в табл. 1.

В ході проведення досліджень склад суміші був наступний: шлаколужне в'язуче : пісок 1:3 за масою, В/Вяз=0,4, додатково вводили 0,4%

суперпластифікатор полікарбосилатного типу для отримання сумішей придатних для екструзійного формування на лабораторному 3D принтері [3, 4, 10]. В кожній точці плану, згідно матриці планування наведеної в табл. 2, виготовляли зразки згідно ДСТУ Б В.2.7-239 для визначення міцності при згині та стиску, які перед випробуваннями тверділи у спеціальній камері при температурі 20 ± 2 0C і вологості $W > 90\%$ протягом 1, 7 та 28 діб.

Таблиця 1

Умови планування експериментів

Фактори впливу		Рівні варіювання			Інтервал
Натуральний вид	Кодований	-1	0	+1	
Вміст ПЦ у в'язучому, %, (ПЦ)	X ₁	5	10	15	5
Вміст активатора твердіння NaOH, %, (NaOH)	X ₂	0	2,5	5	2,5

Таблиця 2

Матриця планування експериментів та отримані результати

Точка	Фактори				Міцність на згин, у віці діб, МПа		Міцність на стиск, у віці діб, МПа		
	Кодовані		Натуральні		1	28	1	7	28
	X ₁	X ₂	ПЦ	NaOH					
1	+1	+1	15	5	1,7	5,2	5,8	18,5	37,7
2	+1	-1	15	0	1,2	4,5	4,8	13,4	30,2
3	-1	+1	5	5	1,4	3,4	3,6	11,1	28,1
4	-1	-1	5	0	0,4	0,8	1,2	7,8	16,1
5	+1	0	15	2,5	1,5	4,6	5,1	15,2	36,8
6	-1	0	5	2,5	0,7	1,8	2,1	10,1	22,8
7	0	+1	10	5	1	4,1	4,3	15,3	32,8
8	0	-1	10	0	1	2,6	2,8	11,2	20,1
9	0	0	10	2,5	1,3	3,4	3,8	14,1	28,8
10	0	0	10	2,5	1,3	3,5	3,6	14,5	28,1
11	0	0	10	2,5	1,2	3,5	3,6	13,5	28,6

В результаті статистичної обробки отриманих експериментальних даних (табл. 2) були отримані коефіцієнти рівнянь регресії міцності при згині та стиску в різному віці твердіння, що наведені в табл. 3.

Коефіцієнти рівнянь поліноміальних моделей міцності

Коефіцієнти рівнянь регресії	Міцність на згин, у віці діб, МПа		Міцність на стиск, у віці діб, МПа		
	1	28	1	7	28
b_0	1,15	3,39	3,59	13,86	28,45
b_1	0,42	1,38	1,47	3,02	6,28
b_2	0,32	0,80	0,82	2,08	5,37
b_1^2	-0,12	-0,06	0,12	-0,95	1,43
b_2^2	-0,02	0,09	0,07	-0,35	-1,92
b_{12}	0,10	-0,48	-0,35	0,45	-1,13

Загальний вигляд моделей має вигляд:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2, \quad (1)$$

де: b_i , b_{ii} , b_{ij} - коефіцієнти регресії; x_i , x_j - фактори; k - число факторів.

На основі отриманих даних були побудовані графічні залежності міцності дрібнозернистих бетонів на основі шлаколужних в'язучих від факторів складу (вмісту ПЦ та добавки NaOH). Графічні залежності міцності при стиску наведені на рис. 1, та згині на рис. 2.

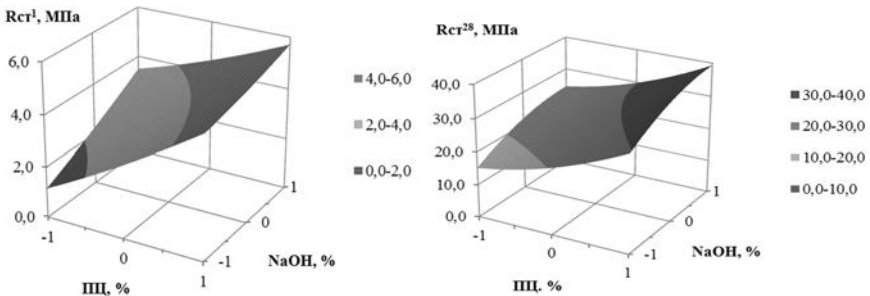


Рис. 1. Поверхня відгуку міцності при стиску у віці 1 доби (а) та 28 діб (б) сумішей на основі шлаколужних в'язучих придатних для 3D-принтеру.

Аналіз поверхонь відгуку (рис. 1) дозволяє зробити висновок, що використання шлаколужних в'язучих дозволяє забезпечити мінімально необхідну міцність при стиску багат шарової конструкції у віці 1 доби не менше 3,0 МПа. Така міцність притаманна для ряду стінових матеріалів на основі ніздрюватих бетонів (піно- та газобетон). При цьому досягнення необхідної міцності можливе при вмісті портландцементу 10...15% та

активатора твердіння не менше 2% у в'язучому. Слід відмітити, що марочна міцність, при такому складі суміші досягається понад 30 МПа.

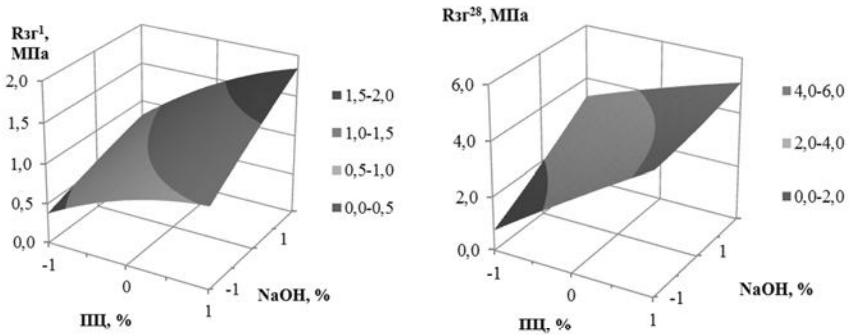


Рис. 2. Поверхня відгуку міцності при згині у віці 1 доби (а) та 28 діб (б) на основі шлаколуужних в'язучих придатних для 3D-принтеру.

Аналіз графічних залежностей міцності при згині (рис. 2) свідчить про те, що використання шлаколуужних в'язучих дозволяє отримати міцність при згині у віці 28 діб 3,0...5,0 МПа при вмісті портландцементу 10...15% та активатора твердіння 2,5...5%. Отримане значення міцності забезпечуватиме достатнє зчеплення між шарами надрукованої конструкції.

Висновки. Експериментально обґрунтована можливість отримання сумішей придатних для 3D друку на основі активованого шлаколуужного в'язучого.

Отриманий із застосуванням математичного планування експериментів комплекс експериментально-статистичних моделей міцності при стиску та згині у віці 1 доби та 28 діб, що описують вплив факторів складу.

Мінімально необхідна міцність при стиску багатошарової конструкції у віці 1 доби становить не менше 3,0 МПа, що притаманна ряду стінових матеріалів на основі ніздрюватих бетонів (піно- та газобетон), досягається витратою портландцементу 10...15% та активатора твердіння не менше 2%. Слід відмітити, що марочна міцність досягається понад 30 МПа.

Міцність при згині у віці 28 діб становить 3,0...5,0 МПа і забезпечуватиме достатнє зчеплення між шарами при вмісті портландцементу 10...15% та активатора твердіння 2,5...5%.

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

2. Ali, Md & Issayev, Gani & Shehab, Essam & Sarfraz, Shoaib. (2022). A critical review of 3D printing and digital manufacturing in construction engineering. *Rapid Prototyping*

Journal. 28. 10.1108/RPJ-07-2021-0160. **3.** Dvorkin, L.; Marchuk, V.; Hager, I.; Maroszek, M. Design of Cement-slag Concrete Composition. *Energies* 2022, 15(13).

4. 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. <https://doi.org/10.3390/polym14245467>.

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

Dvorkin L.I. Betony novoho pokolinnia / L.I. Dvorkin, V.V. Zhytkovskyi, O.M. Bordiuzhenko, V.V. Marchuk, Yu.O. Rubtsova. NUVHP. 2021. 317 s.

6. 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.

7. Krivenko P. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials (Review) / *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017. № 8(3). С. 323-333.

8. Рунова РФ, Дворкін ЛІ, Дворкін ОЛ, Носовський ЮЛ. В'язучі речовини: підручник. К.: Основа. 2012:128-9.

Runova RF, Dvorkin LI, Dvorkin OL, Nosovskyi YuL. Viazhuchi rehovyny: pidruchnyk. K.: Osnova. 2012:128-9.

9. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Пушкарьова К.К. та ін. Використання техногенних продуктів у будівництві. Навч. посібник. – Рівне, НУВГП, 2009. – 340с. Пашенко О. О. В'язучі матеріали / Пашенко О. О., Сербін В. П., Старчевська О. О. – Київ: Вища школа, 1995. – 416 с.

Dvorkin L.I., Dvorkin O.L., Pushkarova K.K. ta in. Vykorystannia tekhnohennykh produktiv u budivnytstvi. Navch. posibnyk. – Rivne, NUVHP, 2009. – 340s. Pashchenko O. O. Viazhuchi materialy / Pashchenko O. O., Serbin V. P., Starchevska O. O. – Kyiv: Vyscha shkola, 1995. – 416 s.

10. 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, 4112.

11. Дворкін Л.Й. Розв'язування будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту / Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Житковський В.В. - Рівне: НУВГП, 2011- 174 с.

Dvorkin L.I. Rozviazuvannia budivelno-tekhnolohichnykh zadach metodamy matematychnoho planuvannia eksperymentu / Dvorkin L.I., Dvorkin O.L., Zhytkovskyi V.V. - Rivne: NUVHP, 2011- 174 s.