



УДК 691.32



ШИШКИНА А.А.

Канд. технических наук, доц., Криворожский национальный университет, г. Кривой Рог, Украина,
e-mail: 5691180@gmail.com,
тел.: + 38 (067) 569-11-80,
ORCID: 0000-0003-3997-7591

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

АНОТАЦИЯ

Введение. Аддитивные технологии, предполагающие изготовление изделия по данным цифровой модели методом добавления материала, расширили горизонты для многих динамично развивающихся направлений производства. 3D-печать позволила недавно разработанным в лабораторных условиях технологиям выйти на новый уровень. Для применения аддитивных технологий в строительстве требуются разработки и изучение новых материалов, используемых в 3D-печати. Многие разработчики сталкиваются с проблемой подбора материалов. В данной работе рассмотрен вопрос обеспечения требуемых свойств бетонной смеси и бетона для трёхмерной строительной печати.

Цель. Целью данной работы является повышение скорости формирования прочности реакционных порошковых бетонов при сжатии, а также ее величины за счет использования комплексных нанокатализаторов.

Результаты исследований показали, что введение в состав бетона, предназначенного для строительной 3D-печати, полиспирта как модификатора бетона, до 3 суток не приводит к увеличению прочности бетона. Затем происходит резкий рост прочности бетона. Применение в качестве модификатора бетона смеси мицеллообразующих поверхностно-активных веществ и полиспиртов обеспечивает резкое повышение прочности бетона, как в раннем, так и в более позднем возрасте.

Введение в состав бетона, предназначенного для строительной 3D-печати, комплексного нанокатализатора на основе мицеллообразующих поверхностно-активных веществ и традиционных суперпластификаторов, а также наполненных полимером мицелл поверхностно-активных веществ еще в большей степени увеличивает скорость формирования прочности бетона, предназначенного для строительной 3D-печати. Содержание комплексного нанокатализатора в бетоне не превышает 0,0002%.

Выводы. Применение комплексного нанокатализатора на основе мицеллообразующих поверхностно-активных веществ и традиционных суперпластификаторов или наполненных водорастворимым полимером мицелл коллоидных поверхностно-активных веществ, приводит к значительному увеличению скорости формирования, а также величины прочности бетона, предназначенного для строительной 3D-печати.
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бетон, мицеллы, поверхностно-активное вещество, полиспирт, нанокатализатор, прочность.

ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ НАНОКАТАЛИЗАТОРІВ В ТЕХНОЛОГІЇ БУДІВЕЛЬНОГО 3D-ДРУКУ

ШИШКИНА О.О. Канд. технічних наук, доцент, Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг, Україна, e-mail: 5691180@gmail.com, тел.: + 38 (067) 569 11 80, ORCID: 0000-0003-3997-7591

АНОТАЦІЯ

Вступ. Адитивні технології, які передбачають виготовлення виробу за даними цифрової моделі методом додавання матеріалу, розширили горизонти для багатьох напрямків виробництва, що динамічно розвиваються. 3D-друк дозволив недавно розробленим в лабораторних умовах технологіям вийти на новий рівень. Для застосування адитивних технологій в будівництві потрібно розробити та вивчити нові матеріали для їх використання в технології 3D-друку. Багато розробників стикаються з проблемою підбору матеріалів. У даній роботі розглянуто питання забезпечення необхідних властивостей бетонної суміші та бетону для тривимірного будівельного друку.

Мета. Метою даної роботи є підвищення швидкості формування міцності при стиску реакційних порошків бетонів, а також її величини за рахунок використання комплексних нанокатализаторів.

Результати досліджень показали, що введення



до складу бетону, призначеного для будівельного 3D-друку, поліспирту як модифікатора бетону, до 3 діб не приводить до збільшення міцності бетону. Потім відбувається різке зростання міцності бетону. Застосування як модифікатора бетону суміші поверхнево-активних речовин, що утворюють міцели і поліспиртів забезпечує різке підвищення міцності бетону, як у ранньому, так і в більш пізньому віці.

Введення до складу бетону, призначеного для будівельного 3D-друку, комплексного нанокаталізатора на основі поверхнево-активних речовин, які утворюють міцели, і традиційних суперпластифікаторів, а також наповнених полімером міцел поверхнево-активних речовин ще більшою мірою збільшує швидкість формування міцності бетону, призначеного для будівельного 3D-друку. Вміст комплексного нанокаталізатора в бетоні не перевищує 0,0002%.

Висновки. Застосування комплексного нанокаталізатору на основі поверхнево-активних речовин, що утворюють міцели, і традиційних суперпластифікаторів або наповнених водорозчинних полімером міцел колоїдних поверхнево-активних речовин, призводить до значного збільшення швидкості формування, а також величини міцності бетону, призначеного для будівельного 3D-друку.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: бетон, міцели, поверхнево-активна речовина, поліспирти, нанокаталізатор, міцність.

USING COMPLEX NANOCATALISTS IN THE TECHNOLOGY OF THE CONSTRUCTION 3D-PRINTING

SHISHKINA A.A. PhD, Ass. Prof., Kriviy Rih National University, Kriviy Rih, Ukraine, e-mail: 5691180@gmail.com, tel.: + 38 (067) 569 11 80, ORCID: 0000-0003-3997-7591

ABSTRACT

Introduction. Additive technologies, which presuppose manufacturing of a product according to the digital model by the method of adding material, have broadened the horizons for many dynamically developing directions of production. 3D printing has allowed the newly developed in the laboratory technology to reach a new level. For the application of additive technologies in construction, it is necessary to develop and study new materials used in 3D printing. Many developers are faced with the problem of selecting materials. In this paper, the question of providing the required properties of a concrete mixture and concrete for a three-dimensional construction seal are considered.

Goal. The purpose of this work is to increase the speed of formation of the strength of reactive powdered concrete during compression, as well as its magnitude through the use of complex nanocatalysts.

The results of the research showed that the introduction of a polyester as a concrete modifier into concrete for construction 3D printing does not lead to an increase in

the strength of concrete during 3 days. Then there is a sharp increase in the strength of concrete. The use of a mixture of micelle-forming surfactants and polyalcohols as a modifier of concrete provides a sharp increase in the strength of concrete, both at an early age and at a later age.

The introduction of a complex nanocatalyst based on micelle-forming surfactants and conventional superplasticizers, as well as polymeric-filled micelles of surfactants into concrete for construction 3D printing, increases further the speed of strength formation of concrete intended for building 3D printing. The content of the complex nanocatalyst in concrete does not exceed 0.0002%.

Conclusions. The use of a complex nanocatalyst based on micelle-forming surfactants and conventional superplasticizers or filled with water-soluble polymer micelles of colloidal surfactants leads to a significant increase in the rate of formation, as well as the strength of concrete intended for building 3D printing

KEY WORDS: concrete, micelles, surfactant, polyalcohol, nanocatalyst, strength.

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии, предполагающие изготовление изделия по данным цифровой модели методом добавления материала, расширили горизонты для многих динамично развивающихся направлений производства. 3D-печать позволила недавно разработанным в лабораторных условиях технологиям выйти на новый уровень [1]. Аддитивные технологии – технологии послойного синтеза, могут стать прорывом для конструкций, изготавливаемых из материалов на основе цемента.

Для применения аддитивных технологий в строительстве требуются разработки и изучение новых материалов, используемых в 3D-печати. Многие разработчики сталкиваются с проблемой подбора материалов. В данной работе рассмотрен вопрос обеспечения требуемых свойств бетонной смеси и бетона для трехмерной строительной печати.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ

Научные изыскания, направленные на решение проблем строительной 3D-печати, ведутся во многих институтах по всему миру. В настоящее время наблюдается отказ от общепринятых концепций в области строительства, и современные направления ориентированы именно на аддитивные технологии возведения [2].

Составы на основе обычного цемента, которые твердеют длительное время, не могут удовлетворить требованиям производительности 3D-печати [3, 4]. Для оптимизации процесса трехмерной печати должны быть учтены два условия. Во-первых, сила сцепления между слоями уменьшается с увеличением временного промежутка между слоями. Во-вторых, материал должен затвердеть настолько, чтобы выдержать вес впоследствии осажденных слоев без деформации.



В работе [5] описан оптимальный состав, который включает микрокремнезем и полипропиленовые волокна. Добавление известняка в качестве наполнителя повышает прочность материала на сжатие и изгиб, а также улучшает удобоукладываемость бетона [6, 7]. Метакаолин повышает прочность и долговечность бетона [8]. В последнее время ученые университета Лафборо получили материал, прочность которого составила 95% от прочности обычного бетона [9].

Исследователи [10] подобрали хорошо экстрадируемую смесь. Прочность бетона на сжатие из такой смеси составляет примерно 42 МПа.

Китайская компания "Winsun", успешно применяет стойкий к истиранию состав, прочность которого в 4-5 раз превосходит прочность природного камня, что достигается наличием обработанного кварцевого песка и специальной фибры [11, 12].

Сотрудниками Криворожского национального университета установлены эффект повышения прочности мелкозернистого бетона за счет применения полиспиртов [13] и эффект каталитического ускорения реакции гидратации портландцемента использованием мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (МПАВ) [14]. Остается неизученным вопрос совместимости МПАВ с другими поверхностно-активными веществами для использования при получении составов для 3D-печати.

Подтверждением актуальности рассматриваемой темы служит неугасающий интерес к вопросу составов для 3D-печати во многих странах.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЙ

Повышение скорости формирования прочности мелкозернистых бетонов при сжатии и ее величины за счет использования комплексных нанокатализаторов.

Результаты исследований показали, что введение в состав бетона в качестве поверхностно-активного вещества полиспирта до 3 суток не приводит к увеличению прочности бетона относительно бездобавочного бетона аналогичного состава. Затем происходит резкий рост прочности бетона (рис. 1). Следовательно, применение только полиспирта в качестве модификатора бетона не решает проблем применения его при строительной 3D-печати, т.к. в данном случае необходим резкий набор прочности бетоном в раннем возрасте для обеспечения восприятия нижнего слоя бетона массы верхних слоев без разрушений.

Применение в качестве модификатора бетона смеси мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (МПАВ) и полиспиртов обеспечивает резкое повышение прочности бетона, как в раннем, так и в более позднем возрасте (рис. 1). При этом бетон, при приготовлении которого использовался полиспирт, в возрасте 5 суток достигает прочности бездобавочного бетона аналогичного состава в возрасте 28 суток (в исследованиях, приведенных на рис. 1, данная прочность принята за 100%). Бетон, при приготовлении которого использовалась смесь полиспирта и мицеллообразующего поверхностно-активного вещества, в возрасте 3 суток достигает прочности бездобавочно-

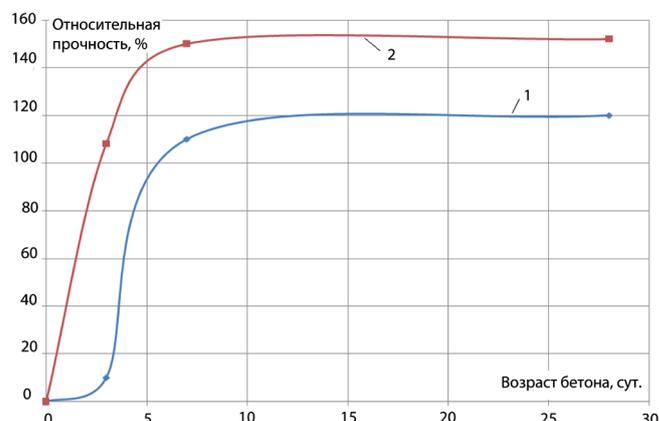


Рис. 1. Влияние наномодификаторов на прочность бетона: 1 – наномодификатор – полиспирт (0,0002%.); 2 – наномодификатор – смесь полиспирта (0,00005%) и мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (0,00015%)

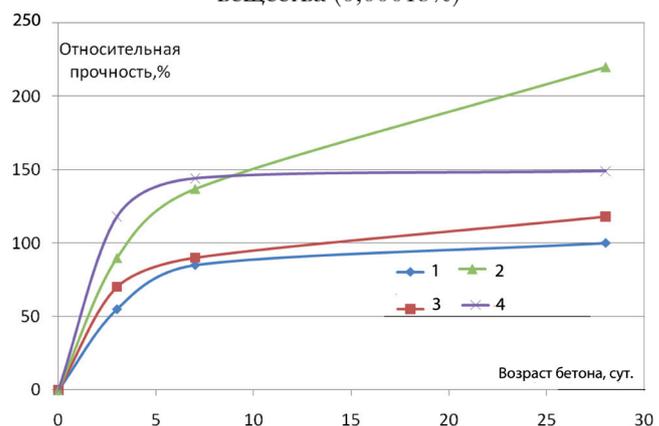


Рис. 2. Изменение прочности бетона во времени: 1 – бетон без добавок; 2 – бетон, содержащий смесь полиспирта (0,00005%) и мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (0,00015%); 3 – бетон, содержащий наполненные водорастворимым полимером (0,00005%) мицеллы МПАВ (0,00015%); 4 – бетон, содержащий смесь суперпластификатора (0,00005%) и мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (0,00015%)

го бетона аналогичного состава в возрасте 28 суток. (Прочность бездобавочного бетона в возрасте 28 суток составляла 42,3 МПа).

Введение в состав бетона, предназначенного для строительной 3D-печати, комплексного нанокатализатора на основе мицеллообразующих ПАВ и традиционных суперпластификаторов еще в большей степени увеличивает скорость формирования прочности бетона, предназначенного для строительной 3D-печати (рис. 2). Так бетон, содержащий комплексный нанокатализатор на основе мицеллообразующих ПАВ и традиционный суперпластификатор, достигает в возрасте 3 суток 120% прочности бездобавочного бетона в возрасте 28 суток. Применение наполненных водорастворимым полимером мицелл МПАВ приводит к увеличению прочности бетона в более поздние сроки. Так в возрасте 28 суток прочность бетона, содержащего наполненные водорастворимым полимером мицеллы МПАВ, составляет 220% прочности бездобавочного бетона (прочность которого составляет 42,3 МПа).



Для обеспечения высокой степени сцепления между слоями бетонирования в процессе строительной 3D-печати уложенный слой необходимо покрыть специальным связующим клеем, в состав которого входят эфиры высших жирных кислот, кальцийсодержащий и железосодержащий компоненты.

Применение указанного клея на уложенный слой бетона непосредственно перед укладкой последующего слоя обеспечивает прочность сцепления этих слоев на уровне, превышающем прочность укладываемого бетона на растяжение.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что применение комплексного нанокатализатора на основе мицеллообразующих поверхностно-активных веществ и традиционных суперпластификаторов, а также наполненных полимером мицелл коллоидных поверхностно-активных веществ, позволяет увеличить в 8-10 раз скорость формирования прочности бетона, предназначенного для строительной 3D-печати.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylyna I.N. *Additivnyye tekhnologii v mashinostroyenii: Uchebn. posobiye.* - Spb.: SPbGU, 2013. - 221 p.
2. Bos F. Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing. *Virtual and Physical Prototyping*, 2016. - V.11. - No.3. - P.209-225.
3. Lloret E. Complex concrete structures: Merging existing casting techniques with digital fabrication. *Computer-Aided Design*, 2015. - No.60. - P. 40-49.
4. Hager I. Golonka A., Putanowicz R. 3D printing of buildings and building components as the future of sustainable construction? *Procedia Engineering*, 2016. - No. 151. - P. 292-299.
5. Le T.T. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Materials and structures*, 2012. - V. 45. - No. 8. - P. 1221-1232.
6. Bederina M., Makhloufi Z., Bouziani T. Effect of limestone fillers the physic-mechanical properties of limestone concrete. *Physics Procedia*. - 2011. - 21. - P. 28-34.
7. Alhozaimy A.M. Effect of absorption of limestone aggregates on strength and slump loss of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2009. - V. 31. - 7. - P. 470-473.
8. Голубева О.А. Влияние метакаолина на свойства белого портландцемента / О.А. Голубева, Е.Н. Потапова // *Успехи в химии и химической технологии*, 2014. - V. 28. - №8 (157). - С. 25-38.
9. Lim S. Developments in construction-scale additive manufacturing processes. *Automation in construction*, 2012. - No. 21. - P. 262-268.
10. Malaeb Z. 3D Concrete printing: machine and mix design. *Intern. J. of Civil Engineerin*, 2015. - V. 6. - No. 6. -P. 126-142.
11. Kim G.B., Pilakoutas K. & Waldron P. (2008). Development of thin FRP reinforced GFRC permanent formwork systems. *Construction and Building Materials*. - Vol. 22. - № 11. - P. 2250-2259 [in English].
12. Liu K., Wu F., Jiang X.L. Shear strength of concrete filled glass fiber reinforced gypsum walls. *Materials*

- and Structures, 2008. - V. 41. - No. 4. - P. 649-662.
13. Shishkin A., Shishkina A. & Vatin N. Low-shrinkage alcohol cement concrete. *Applied Mechanics and Materials*. - 2014. - Vol. 633-634. - P. 917-921.
14. Шишкина А.А. Влияние коллоидных поверхностно-активных веществ на прочность мелкозернистых бетонов / А.А. Шишкина, А.А. Шишкин // *Наука та будівництво*. - 2016. - 1(7). - С. 10-13.

REFERENCES

1. Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylyna I.N. (2013). *Additivnyye tekhnologii v mashinostroyenii: Uchebn. posobiye.* - 221 p. [in English].
2. Bos F. Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing. (2016). *Virtual and Physical Prototyping*. - P. 209-225 [in English].
3. Lloret E. Complex concrete structures: Merging existing casting techniques with digital fabrication. (2015). *Computer-Aided Design*. - P. 40-49. [in English].
4. Hager I., Golonka A., Putanowicz R. (2016). 3D printing of buildings and building components as the future of sustainable construction? *Procedia Engineering*. - P. 292-299 [in English].
5. Le T.T. (2012). Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Materials and structures*. - P. 1221-1232.
6. Bederina M., Makhloufi Z., Bouziani T. (2011). Effect of limestone fillers the physic-mechanical properties of limestone concrete. *Physics Procedia*. Pp. 28-34 [in English].
7. Alhozaimy A.M. (2009). Effect of absorption of limestone aggregates on strength and slump loss of concrete. *Cement and Concrete Composites*. - P. 470-473 [in English].
8. Golubeva O.A., Potapova Ye.N. (2014). *Vliyanie metakaolina na svoystva belogo portlandsementa. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. - P. 25-38 [in Russian].
9. Lim S. (2012). Developments in construction-scale additive manufacturing processes. *Automation in construction*. - P. 262-268 [in English].
10. Malaeb Z. (2015). 3D Concrete printing: machine and mix design. *Intern. J. of Civil Engineering*. - P. 126-142 [in English].
11. Kim G.B., Pilakoutas K. & Waldron P. (2008). Development of thin FRP reinforced GFRC permanent formwork systems. *Construction and Building Materials*. Vol. 22. № 11. - P. 2250-2259 [in English].
12. Liu K., Wu Y.F., Jiang X.L. (2008). Shear strength of concrete filled glass fiber reinforced gypsum walls. *Materials and Structures*. - P. 649-662 [in English].
13. Shishkin A., Shishkina A. & Vatin N. (2014). Low-shrinkage alcohol cement concrete. *Applied Mechanics and Materials*. - P. 917-921 [in English].
14. Shishkina A.A. & Shishkin A.A. (2016). *Vliyanie kolloidnyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv na prochnost' melkozernistykh betonov. Nauka ta budivnictvo*. - P. 10-13 [in Russian].

Статья поступила в редакцию 02.06.2017.