

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **24366**

(13) **С1**

(45) **2024.09.05**

(51) МПК

C 04B 28/04 (2006.01)

C 04B 14/06 (2006.01)

C 04B 14/38 (2006.01)

B 33Y 70/00 (2015.01)

(54)

СТРОИТЕЛЬНАЯ СМЕСЬ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

(21) Номер заявки: а 20230131

(22) 2023.05.26

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Батяновский Эдуард Иванович; Самуйлов Юрий Дмитриевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) RU 2773913 С1, 2022.

RU 2762841 С1, 2021.

CN 106242398 В, 2018.

CN 105948668 В, 2018.

KR 10-2270181 В1, 2021.

JP 2021-187730 А.

СОРОКИНА Е.А. и др. Воздействие метилцеллюлозы на прочность бетонной смеси для 3D-печати. Перспективы развития фундаментальных наук. Сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018, т. 6, с. 102-104.

(57)

Строительная смесь для 3D-печати, включающая портландцемент класса ЦЕМ I 42,5 Н в качестве вяжущего, песок природный кварцевый крупностью зерен до 1,25 мм с модулем крупности 1,8-2,2 в качестве мелкого заполнителя, суперпластификатор "Полипласт СП-1", сульфат алюминия в качестве ускорителя схватывания и твердения, метилцеллюлозу в качестве стабилизатора и полипропиленовую фибру для объемного армирования при следующем соотношении компонентов, мас. %:

портландцемент класса ЦЕМ I 42,5 Н	23-25
песок природный кварцевый	73,75-75,83
суперпластификатор "Полипласт СП-1"	0,26-0,28
сульфат алюминия	0,73-0,75
метилцеллюлоза	0,09-0,11
полипропиленовая фибра	0,09-0,11.

Изобретение относится к строительным материалам, в частности к композиционным материалам на основе цемента для строительной трехмерной печати с помощью аддитивных технологий.

ВУ 24366 С1 2024.09.05

Известен модифицированный полимерцементный композиционный материал для 3D-печати [1], включающий портландцемент, полимерное связующее, песок, силикат натрия, волокно полипропиленовое, при этом используется портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н; полимерное связующее в виде поливинилацетатной дисперсии; песок с модулем крупности $M_k = 2,0 \div 2,5$; силикат натрия в виде водного раствора - жидкого стекла; фиброволокно полипропиленовое с длиной 6 мм и диаметром волокна 20 мкм, а также флороглюцинфурфуrolный модификатор и вода при следующем массовом соотношении, %: портландцемент 24,37-34,16; поливинилацетатная дисперсия 2,44-2,56; песок 50,74-61,38; жидкое стекло 1,70-2,44; фиброволокно полипропиленовое 0,02-0,03; флороглюцинфурфуrolный модификатор 0,050,07; вода - остальное.

Данный модифицированный полимерцементный композиционный материал для 3D-печати имеет следующие недостатки. Во-первых, крайне низкая прочность затвердевшего материала на растяжение при изгибе, составившая к проектному 28-суточному возрасту в среднем по трем приведенным составам от 0,6 до 1,3 МПа, и прочность на сжатие от 19,3 до 27,4 МПа, что может обеспечить условия для формования декоративных, не несущих нагрузок изделий, но не обеспечивает условия для формования несущих строительных конструкций. Во-вторых, сложен, требует специального оснащения и значительных затрат времени синтез флороглюцинфурфуrolного модификатора и предлагаемого полимерцементного композиционного материала в целом, что ограничивает возможности его практического применения.

Существует двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати [2], включающая портландцемент, песок, суперпластификатор, твердую фазу 1 - смесь из сухих компонентов и жидкую фазу 2 - водный раствор в соотношении 7,4-7,6:1. Фаза 1: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н, песок с модулем крупности $M_k \leq 1,25$, метаксаолин с содержанием SiO_2 не менее 53 % и Al_2O_3 не менее 47 %, полипропиленовая фибра длиной 12 мм при следующем массовом соотношении компонентов твердой фазы, %: портландцемент 43,4-44,2; песок 54,8-55,3; метаксаолин 0,8-1,0; полипропиленовая фибра 0,2-0,3. Фаза 2 - вода и суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров, массовые соотношения компонентов жидкой фазы, %: суперпластификатор 3,0-3,6; вода 96,4-97,0.

Данная двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати имеет следующие недостатки. Во-первых, в состав предложенной двухфазной смеси входит портландцемент, минералогический состав которого ($\text{C}_3\text{S} = 62$ % и $\text{C}_3\text{A} = 7,5$ %, то есть сумма $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A} = 70$ % от его массы) может быть обеспечен только в виде специально выпускаемого вяжущего, что не соответствует практике производства цемента общестроительного назначения. В частности, вяжущие цементных заводов, представленные на рынке, характеризуются содержанием $\text{C}_3\text{S} = 50-55$ % и $\text{C}_3\text{A} = 4,5-6$ %, что не обеспечивает требований, предъявляемых рассматриваемым патентом, следствием является снижение темпа роста и уровня прочности бетона. Во-вторых, предложенная двухфазная смесь предполагает раздельное использование твердофазной части компонентов и жидкой фазы в виде предварительно приготовленного водного раствора суперпластификатора, что требует необходимого технико-технологического обустройства бетоносмесительного узла на строительной площадке либо организации централизованного приготовления готовой к применению смеси и транспортирования ее на объект. В обоих случаях это усложняет практическую реализацию экструзивного бетонирования с применением двухфазной смеси и может сопровождаться снижением физико-механических характеристик бетона.

Известна также строительная смесь для 3D-печати [3] (прототип), включающая портландцемент, песок, суперпластификатор и воду, отличающаяся тем, что используют портландцемент, содержащий, мас. %: трехкальциевый силикат 68,1, трехкальциевый алюминат 7,2, в качестве песка используют кварцевый песок с модулем крупности 2,2-2,4

ВУ 24366 С1 2024.09.05

и влажностью 1-2 %, в качестве суперпластификатора используют суперпластификатор "Полипласт СП-1" на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфоокислот, и дополнительно она содержит тонкомолотый пуццолановый компонент - диатомит с гидравлической активностью не менее 1500 мг/г, степень помола не менее 1400 м²/кг и метилсиликонат натрия "ГКЖ-11Н" при следующем содержании компонентов, мас. %: портландцемент 20,0-23,0; песок 61,86-65,95; суперпластификатор "Полипласт СП-1" 0,20-0,23; тонкомолотый пуццолановый компонент (диатомит) 2,0-2,3; метилсиликонат натрия "ГКЖ- 11Н" 0,010-0,012; вода 11,840-12,598.

Прототип имеет ряд недостатков. Во-первых, применение в составе портландцемента с содержанием трехкальциевого силиката ($C_3S = 68,1\%$) и трехкальциевого алюмината ($C_3A = 7,2\%$), что в сумме составляет 75,3 % от массы цемента, и его производство может быть реализовано только в виде специально изготавливаемого вяжущего. Соответственно, тем самым ограничивается возможность производственного использования данного патента. Во-вторых, заявлена возможность использования влажного кварцевого песка с модулем крупности $2,2 \div 2,4$, при влажности $1 \div 2\%$, что недопустимо при приготовлении сухих бетонных и растворных смесей, так как по действующим стандартам (СТБ 1307-2012) влажность заполнителя для сухих смесей должна быть не более 0,3 % по массе, что исключает возможность использования данного предложения при приготовлении сухих смесей для 3D-печати. В-третьих, несмотря на усложнение и удорожание состава бетонной смеси за счет введения тонкомолотой минеральной добавки диатомита, а также воздухоовлекающей гидрофобизирующей добавки "ГКЖ-11Н", водопоглощение бетона составило $7,1 \div 12,7\%$, что свидетельствует о его низкой плотности, и следует ожидать низкой морозостойкости, а также защитной способности в отношении к стальной арматуре, применяемой в возводимых строительных конструкциях.

Задачей предлагаемого изобретения является обеспечение требуемых реологоформовочных свойств мелкозернистой бетонной смеси для эффективного экструзивного формования в варианте 3D-печати и физико-механических характеристик затвердевшего бетона за счет рационального соотношения его компонентов, применения традиционных и общедоступных материалов для бетона в его составе и технологии приготовления сухой смеси, готовой к водозатворению на строительной площадке объекта экструзивного бетонирования, либо при централизованном приготовлении товарного бетона.

Техническим результатом предлагаемого решения является использование традиционного портландцемента общестроительного назначения, минимизация количества компонентов - составляющих бетона, применение традиционных, не требующих специальной подготовки химических добавок в бетон, а также использование традиционных иных компонентов, что в совокупности обеспечивает необходимые реологоформовочные свойства бетонных смесей для 3D-печати и требуемые физико-механические характеристики затвердевшего бетона при минимизации его стоимости.

Поставленная задача решается тем, что строительная смесь для 3D-печати, включающая портландцемент класса ЦЕМ I 42,5 Н в качестве вяжущего, песок природный кварцевый крупностью зерен до 1,25 мм с модулем крупности 1,8-2,2 в качестве мелкого заполнителя, суперпластификатор "Полипласт СП-1", сульфат алюминия в качестве ускорителя схватывания и твердения, метилцеллюлозу в качестве стабилизатора и полипропиленовую фибру для объемного армирования при следующем соотношении компонентов, мас. %:

портландцемент класса ЦЕМ I 42,5 Н	23-25
песок природный кварцевый	73,75-75,83
суперпластификатор "Полипласт СП-1"	0,26-0,28
сульфат алюминия	0,73-0,75
метилцеллюлоза	0,09-0,11
полипропиленовая фибра	0,09-0,11.

ВУ 24366 С1 2024.09.05

Материалы для приготовления строительной смеси для 3D-печати: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н по ГОСТ 30108-2020, песок природный кварцевый по ГОСТ 8736-2014, пластификатор первой группы по СТБ 1112-98 "Полипласт СП-1" в сухом порошкообразном состоянии, сульфат алюминия в сухом порошкообразном состоянии, метилцеллюлоза в сухом порошкообразном состоянии, полипропиленовая фибра.

Технология приготовления сухой строительной смеси для 3D-печати включала: дозирование и загрузку в смеситель мелкого заполнителя - песок природный кварцевый крупностью зерен до 1,25 мм с модулем крупности 1,8-2,2 - 72-76 % от общей массы сухой смеси; дозирование и загрузку в смеситель вяжущего - портландцемент общестроительного назначения класса ЦЕМ I 42,5 Н - 23-25 % от общей массы сухой смеси, после чего производится смешивание 30-60 с; дозирование и загрузку в смеситель при непрерывном перемешивании последовательно суперпластификатора "Полипласт СП-1" - 0,26-0,28 % от общей массы сухой смеси, сульфата алюминия - 0,73-0,75 % от общей массы сухой смеси, метилцеллюлозы - 0,09-0,11 % от общей массы сухой смеси и полипропиленовой фибры - 0,09-0,11 % от общей массы сухой смеси; смешивание после загрузки всех компонентов до однородного состояния смеси производится в течение 60-120 с.

Приготовленную сухую смесь затаривают во влагонепроницаемую тару (мешки, баулы, контейнеры) и затворяют водой либо непосредственно перед приготовлением на строительной площадке, либо на предприятиях по приготовлению товарного бетона. Вода для затворения, питьевая или техническая, должна соответствовать требованиям действующей нормативно-технической документации (СТБ 1188-99). Количество воды затворения определяется во время ведения работ и может корректироваться по мере необходимости от рекомендуемой дозировки, соответствующей водоцементному отношению бетона В/Ц - $0,54 \div 56$ (без СП-1) и В/Ц - $0,29 \div 0,31$ (с добавкой СП-1).

Технология приготовления водозатворенной строительной смеси для 3D-печати включала: дозирование в бетоносмеситель требуемого количества сухой смеси; дозирование и подачу при работающем бетоносмесителе требуемого количества воды затворения - $29 \div 31$ % от массы цемента в сухой смеси; смешивание после подачи воды компонентов до получения однородной по консистенции водозатворенной строительной смеси для 3D-печати в течение $120 \div 180$ с.

Оценку реологоформовочных свойств приготовленной водозатворенной смеси на пригодность к 3D-печати осуществляли по разработанным в процессе исследования авторским методикам [4], включая определение расчетного рекомендуемого темпа ведения бетонных работ, с учетом как формовочных свойств бетонной смеси, так и ее способности для восприятия нарастающей нагрузки от последовательно экструдируемых слоев бетона.

Анализ-сопоставление с прототипом показывает, что заявляемая смесь для 3D-печати существенно отличается вещественным составом, рациональными требованиями к качеству цемента и песка, дозировкой применяемого в обоих случаях суперпластификатора "Полипласт СП-1", требованиями и дозировкой синтетической фибры, введением в состав добавок сульфата алюминия, характеризующегося эффектами ускорения схватывания и уплотнения структуры цементного камня и бетона, и метилцеллюлозы, обеспечивающей связность, сохранение вязкопластичности водозатворенной бетонной смеси на требуемом для экструзивного формования уровне и ограничивающей испарение влаги из бетона в процессе твердения в воздушно-сухих условиях.

В табл. 1 приведены физико-технические характеристики и свойства бетонной смеси и бетона приведенного патентуемого состава.

BY 24366 C1 2024.09.05

Таблица 1

Свойства бетонной смеси			Характеристики затвердевшего бетона (воздушно-сухие условия твердения: влажность 70±5 %, температура 20±5 °С)	
Показатель	Значение для сухой смеси	Значение для водозатворенной смеси	Показатель	Значение
Средняя плотность, кг/м ³	2200±50	2300±50	прочность на сжатие, МПа: 1 сутки 3 суток 28 суток	≥ 15,0 ≥ 30,0 ≥ 60,0
Начало схватывания, мин	-	≥25	класс бетона по прочности на сжатие	≥ C ³⁵ /45
Конец схватывания, мин	-	≤60	прочность на растяжение при изгибе в проектном возрасте (28 суток), МПа	≥7,0
Пластическая прочность: в начале схватывания	-	≥ 0,025	модуль упругости бетона в проектном возрасте (28 суток), ГПа	≥ 30,0
в конце схватывания	-	≥ 0,45		

Для сравнения эффективности расхода компонентов различных смесей приведена табл. 2. Для удобства сопоставления расхода компонентов патентуемой смеси с прототипом и аналогами расход компонентов пересчитан в кг (на 1 т водозатворенной смеси).

Таблица 2

Типовые составы смеси, кг (на 1 т водозатворенной смеси)					
Вид компонента	Аналог 1 (состав 1)	Аналог 2 (состав 6)	Прототип	Патентуемый	% от макс, знач.
Портландцемент	341,6	391	230	230	59
Песок	507,4	480,3	618,6	689,6	100
ПВА дисперсия	25,6	-	-	-	-
Жидкое стекло	17	-	-	-	-
ПП фиброволокно	0,2	2,7	-	0,95	35
Флороглюцин- фурфурольный модификатор	0,5	-	-	-	-
Вода	107,7	114	126	69	55
Сульфат алюминия	-	-	-	7	100

Типовые составы смеси, кг (на 1 т водозатворенной смеси)					
Вид компонента	Аналог 1 (состав 1)	Аналог 2 (состав 6)	Прототип	Патентуемый	% от макс. знач.
Суперпластификатор "Полипласт СП-1"	-	4	2,3	2,5	63
Диатомит	-	-	23	-	-
"ГКЖ-11Н"	-	-	0,12	-	-
Суперпластификатор на основе поликарбонатных эфиров	-	-	-	-	-
Метакаолин	-	8	-	-	-
Метилцеллюлоза	-	-	-	0,95	100
Прочностные характеристики бетона для 3D-бетонирования					
Прочность на сжатие в возрасте 28 суток, МПа (не менее)	22,4	60	-	60	100
Прочность на растяжение при изгибе в проектном возрасте (28 суток), МПа (не менее)	0,6	3,9	6,7	7,0	100

Из табл. 2 видно, что при экономии самого дорогостоящего компонента смеси - портландцемента до 41 %, а также фибры до 65 % и суперпластификатора "Полипласт СП-1" до 37 % получена строительная смесь, позволяющая получить бетон для строительного 3D-бетонирования с лучшими прочностными характеристиками.

Источники информации:

1. RU 2661970 C1, 2018.
2. RU 2729085 C1, 2020.
3. RU 2773913 C1, 2022.
4. САМУЙЛОВ Ю.Д. 3D-бетонирование - составы, методики и свойства смесей. Наука и техника. Т. 21, № 5 (2022). Минск: БНТУ, 2022, с. 374-385.