

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ ΣΕ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΕΣ ΕΚΤΥΠΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ**A.E. Δήμου^{1*}, Χ. Ζωρογιαννίδης^{1**}, Μ.Σ. Κατσιώτης², Ν. Πιστοφίδης², Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη¹**¹ Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ² Α.Ε. Τσιμέντων ΤΙΤΑΝ, Αθήνα, Ελλάδα(*adimou@aegean.gr, ** hzoro78@gmail.com)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η τεχνική της τρισδιάστατης εκτύπωσης με τη μέθοδο κλίνης σωματιδίων (particle bed 3D printing), με τελικό σκοπό την παραγωγή αντικειμένων τα οποία συνδυάζουν ικανοποιητικές αντοχές και πολύπλοκη γεωμετρία. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η προσθήκη συμπολυμερούς πολυ-αιθυλενίου-οξικού βινυλίου (Polyvinyl acetate-ethylene – PVA-E) σε λευκό τσιμέντο τύπου CEM I και ασβεσταργλικό τσιμέντο (calcium aluminate cement - CAC). Για κάθε τύπο τσιμέντου εκτυπώθηκαν με χρήση του εκτυπωτή ZPrinter 310 Plus τρεις σειρές δειγμάτων (3%, 5% και 10% w/w PVA-E), τα οποία χρησιμοποιούνται για μέτρηση θλιπτικών, καμπτικών αντοχών κατά EN 196-1. Επίσης, επιλεγμένα αντικείμενα μελετώνται με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και αξιολογούνται ως προς τη διαστατική τους ακρίβεια. Από τις σειρές που παρασκευάστηκαν, η σύσταση CAC – PVA-E 10% παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη θλιπτική και την καμπτική αντοχή και την ανάπτυξη προϊόντων ενυδάτωσης, τα οποία ευνοούνται από τη χημική σύσταση (π.χ. υψηλότερη περιεκτικότητα Al_2O_3) του ασβεσταργλικού τσιμέντου. Για την αξιολόγηση της ακρίβειας της τρισδιάστατης εκτύπωσης με τα εν λόγω υλικά, εφαρμόστηκε ο δείκτης ακρίβειας (ηλ) και προκύπτει ότι η προσθήκη πολυμερούς PVA-E βελτιώνει την ακρίβεια εκτύπωσης και για τους δύο τύπους τσιμέντου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τρισδιάστατη εκτύπωση ανήκει στις μεθόδους κατασκευής με προσθήκη υλικού, με την οποία ποικίλα σχήματα μπορούν να παραχθούν με τη βοήθεια ηλεκτρονικών συστημάτων. Η βασική αρχή της τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι η αναγωγή ενός τρισδιάστατου όγκου (αντικειμένου) σε ένα σύνολο δισδιάστατων στρωμάτων, τα οποία εκτυπώνονται και συνδέονται μεταξύ τους ένα προς ένα έως ότου παραχθεί ένα τρισδιάστατο αντικείμενο, όμοιο του αρχικού. ^[1]

Ο συνδυασμός του τσιμέντου και της τρισδιάστατης εκτύπωσης παρέχει τη δυνατότητα ταχείας παραγωγής ανθεκτικών αντικειμένων και στο μέλλον κατασκευών μεγάλης κλίμακας. Όμως το τσιμέντο αδυνατεί να λάβει τις υψηλές του μηχανικές αντοχές μέσω της τρισδιάστατης εκτύπωσης καθώς διατίθεται πολύ λιγότερος χρόνος για το στάδιο της ενυδάτωσης, όπου το τσιμέντο αποκτά τις αντοχές του. Η παρούσα έρευνα αποτελεί εγχείρημα βελτίωσης των αντοχών αυτών μέσω της εισαγωγής προσμίξεων στο μίγμα των προς εκτύπωση υλικών.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**2.1 ΥΛΙΚΑ****2.1.1 Τσιμέντο**

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν λευκό CEM I και ασβεσταργλικό τσιμέντο (CAC – Calcium Aluminate Cement), καθώς και πολυμερές PVA-E και συνδετικό υγρό. Η βασική διαφορά των δύο αυτών τύπων τσιμέντου είναι η υψηλότερη περιεκτικότητα του CAC σε Al_2O_3 κατά ~33% (και κατ' επέκταση χαμηλότερη σε CaO) οπότε το CAC αναπτύσσει σημαντικά υψηλότερες αρχικές αντοχές.

2.1.2 Πολύ-οξικό Βινύλιο (PVA-E)

Το μίγμα πολυμερών VINNAPAS 5010N είναι μία συμπολυμερική πούδρα polyvinyl acetate (πολυ-οξικό

βινύλιο, $(C_4H_6O_2)_n$ και αιθυλενίου, που βελτιώνει τις απορροφητικές ικανότητες των μιγμάτων του και τις αντοχές σε κάμψη, μεταξύ άλλων. Είναι γνωστό ότι η προσθήκη υδατοδιαλυτών πολυμερών σε μικρή ποσότητα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αντίδραση ενυδάτωσης ^[2-4]. Στο Σχήμα 2 (§3.3) παρατίθεται το φάσμα FT-IR του υλικού.

2.1.3 Συνδετικό υγρό (binder)

Το συνδετικό υγρό είναι το υγρό που απορρίπτεται από την κεφαλή του εκτυπωτή ώστε να συνδεθούν μεταξύ τους αφενός τα σωματίδια της πούδρας και αφετέρου τα στρώματα. Για την κατανόηση, σε επίπεδο χημείας, του λόγου για τον οποίο το PVA-E βελτιώνει την ποιότητα της εκτύπωσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση φασματομετρίας υπερύθρου FT-IR (Σχήμα 3., §3.3).

2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ

2.2.1 Τρισδιάστατη Εκτύπωση

Η κύρια μέθοδος είναι η τρισδιάστατη εκτύπωση με τη μέθοδο κλίνης σωματιδίων. Οι εκτυπώσεις πραγματοποιήθηκαν στον εκτυπωτή Z310 της εταιρείας ZCorporation. Εκτυπώθηκαν δοκίμια με διαστάσεις σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196 – 1 (4 cm x 4 cm x 16), βασικά γεωμετρικά στερεά, καθώς και αντικείμενα με πιο πολύπλοκη γεωμετρία. Οι συστάσεις που δοκιμάστηκαν ήταν 3%, 5%, 10% w/w PVA-E για κάθε είδος τσιμέντου.

Ένας εκτυπωτής που λειτουργεί με τη μέθοδο της κλίνης σωματιδίων αποτελείται από δύο δοχεία, το δοχείο κατασκευής και το δοχείο τροφοδοσίας. Το δοχείο τροφοδοσίας πληρούται με το μίγμα πούδρας-προσμίξεων και μια ράβδος απλώνει την πούδρα προς το δοχείο κατασκευής, δημιουργώντας ένα λεπτό αρχικό στρώμα. Ύστερα, από την κεφαλή του εκτυπωτή απορρίπτεται συνδετικό υγρό (binder) σε σημεία του στρώματος, όπως ορίζονται από το λογισμικό του εκτυπωτή. Έπειτα, το δοχείο τροφοδοσίας ανεβαίνει κατά το πάχος ενός στρώματος (0,1 mm), ενώ το δοχείο κατασκευής κατεβαίνει την ίδια απόσταση. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου εκτυπωθούν όλα τα στρώματα. ^[5]

2.2.2 Συντήρηση

Η διαδικασία συντήρησης ακολουθεί την εξαγωγή των αντικειμένων από τον εκτυπωτή. Ελλείψει πρωτοκόλλου για τη συντήρηση και τις μετρήσεις σε δείγματα τρισδιάστατα εκτυπωμένου τσιμέντου, δοκιμάστηκαν διάφορες διαδικασίες συντήρησης.

2.2.3 Δοκιμή αντοχών σε θλίψη και κάμψη κατά EN 196-1

Για τη δοκιμή των αντοχών σε θλίψη και κάμψη των παραγόμενων αντικειμένων με πούδρα χρησιμοποιήθηκε ως βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο για τις δοκιμές του τσιμέντου EN 196-1 ^[6].

2.2.4 Ανάλυση ακρίβειας

Πρέπει να εξακριβωθεί ότι τα παραγόμενα αντικείμενα παρουσιάζουν καλή διαστατική ακρίβεια. Προς επίτευξη αυτού του σκοπού μετρώνται οι διαστάσεις των παραγόμενων αντικειμένων με παχύμετρο ακρίβειας ± 0.01 mm και αξιολογούνται (βλ. §3.5).

2.2.5 Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης (SEM , FT-IR)

Για να ελεγχθεί η πρόοδος της ενυδάτωσης στα εκτυπωμένα αντικείμενα, πραγματοποιείται Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης στα δοκίμια που παρουσίασαν τις καλύτερες αντοχές. Σε συγκεκριμένα δείγματα ελήφθησαν τα φάσματα FT-IR με σκοπό να ερμηνευθεί η καλή συμπεριφορά του PVA-E με το συνδετικό υγρό στα εν λόγω δείγματα.

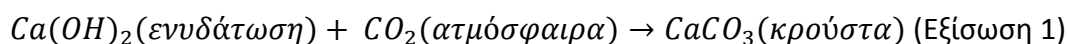
3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ

Όταν τα δοκίμια εξέρχονται από τον εκτυπωτή, έχουν σχεδόν μηδενική αντοχή και η βύθισή τους στο νερό δεν είναι δυνατή εάν τα αντικείμενα δεν έχουν παραμείνει για κάποιο χρονικό διάστημα σε περιβάλλον με υγρασία. Μόνο τότε δεν δημιουργούνται ρήγματα λόγω εξόδου περικλειόμενου αέρα.

Σχηματισμός κρούστας

Τα βυθισμένα στο νερό δοκίμια από CAC (Σχήμα 1) απελευθέρωσαν λευκούς κρυστάλλους. Ύστερα από συλλογή της κρούστας και ανάλυσή της με XRD (Πίνακας 1), βρέθηκε ότι αποτελείται από 95,2% Calcite (CaCO_3), ο οποίος δημιουργείται ως εξής:



Σχήμα 1. Αρχικός σχηματισμός κρούστας

Πίνακας 1. Ανάλυση XRD κρούστας

Όνομασία Φάσης	Wt% Rietveld
Ασβεστίτης	95,2
Χαλαζίας	1,0
Σανίδινο	0,2
Μπαγιερίτης	1,8
C ₃ A μονοκλινές	1,8
Σύνολο	100,0

3.2 ANTOXES

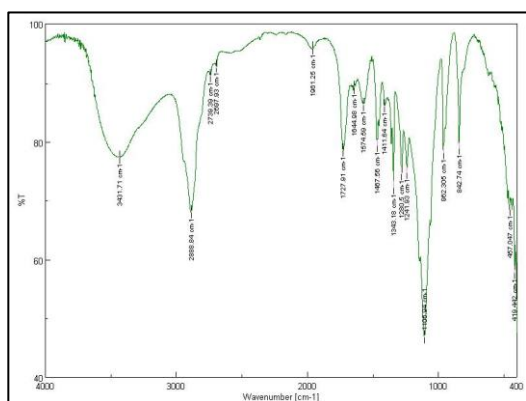
Ύστερα από μέτρηση των αντοχών σε θλίψη και κάμψη όλων των δοκιμών εξαγεται το συμπέρασμα ότι οι αντοχές αυξάνονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε PVA-E από 3% σε 10% (Πίνακας 1). Σημειώνεται ότι οι μετρούμενες αντοχές είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερες σε σύγκριση με τις αντοχές που θα αποκτούσαν τα δοκίμια με συνήθεις τρόπους ενυδάτωσης σε 28 ημέρες (~75,6 MPa CAC, ~52,5 MPa CEM I), καθώς η εν λόγω διαδικασία δεν επιτρέπει τον απαιτούμενο βαθμό ενυδάτωσης. Στον Πίνακα 2 δίδονται τα αποτελέσματα. Για το μείγμα CEM I – PVA-E 3% επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα της έρευνας των Gibbons et al [4].

Πίνακας 2. Αντοχές ανά σύσταση και τύπο τσιμέντου (28d)

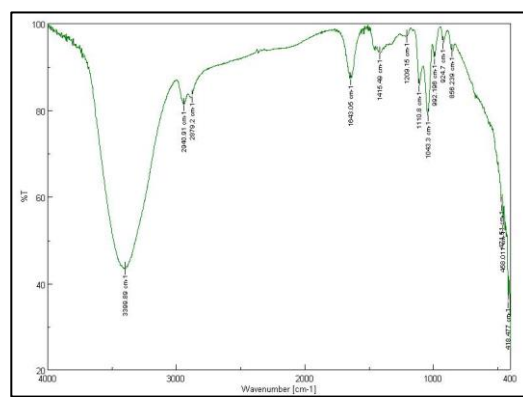
Σύσταση/ Αντοχές	0%		3%		5%		10%	
	CEMI	CAC	CEMI	CAC	CEMI	CAC	CEMI	CAC
κάμψη (MPa)	0	0	3,28	3,25	2,44	3,03	2,94	4,5
θλίψη (MPa)	0	0	1,43	10,5	5,15	11,9	6,18	14,3

3.3 ΑΝΑΛΥΣΗ FT-IR

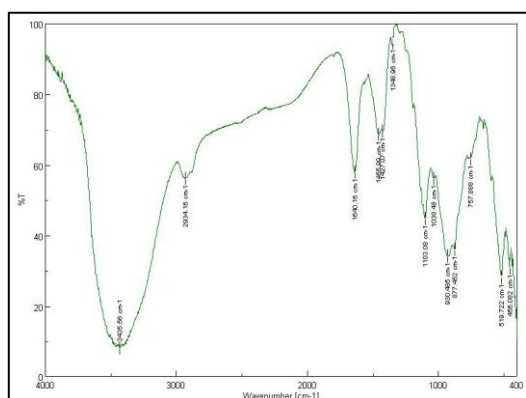
Για τις πιο επιτυχημένες συστάσεις (10% PVA-E) λήφθηκαν τα φάσματα υπερύθρου με σκοπό να ερμηνευθεί η καλή συμπεριφορά του PVA-E με το συνδετικό υγρό στα εν λόγω δείγματα.



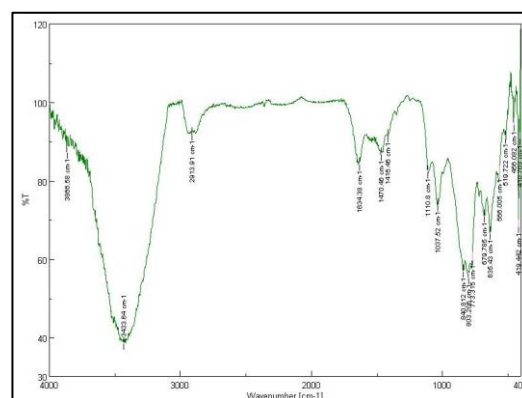
Σχήμα 2. Φάσμα FT-IR πολυμερούς PVA-E



Σχήμα 3. Φάσμα FT-IR συνδετικού υγρού



Σχήμα 4. Φάσμα FT-IR μίγματος πούδρας CEM I + 10% w/w PVA-E + 0.05 mL συνδετικού υγρού



Σχήμα 5. Φάσμα FT-IR μίγματος CAC + 10% w/w PVA-E + 0.05 mL συνδετικού υγρού

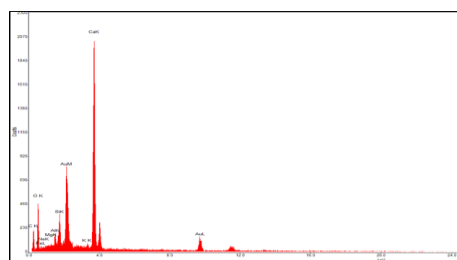
Από τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται αρχικά ότι το συνδετικό υγρό είναι υδατικό διάλυμα οργανικών ενώσεων, καθώς διακρίνονται οι ομάδες -OH ($\lambda \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$), -COOH ($\lambda \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$), $\text{+NH}_3\text{-COO}^-$ ($\lambda = 1730 \text{ cm}^{-1}$) [Σχήμα 3.]. Η οργανική του φύση ερμηνεύει την καλή συμβατότητά του με το PVA-E, επίσης οργανική ένωση [Σχήμα 2.]. Επιπλέον, κατά την ανάλυση των μιγμάτων τσιμέντου/PVA-E/binder παρατηρείται πως η χαρακτηριστική κορυφή του PVA-E στα 1730 cm^{-1} δεν είναι πλέον διακριτή [Σχήματα 4, 5]. Το γεγονός αυτό δηλώνει πως η συγκεκριμένη χαρακτηριστική ενεργή ομάδα ($\text{+NH}_3 - \text{COO}^-$) έχει αντιδράσει ή μετατραπεί σε άλλες μορφές.

3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ SEM

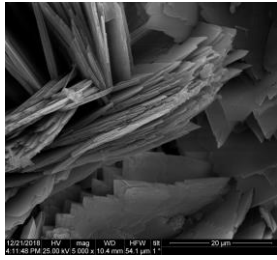
Οι συστάσεις 10% PVA-E, μελετήθηκαν περαιτέρω με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), με σκοπό την παρατήρηση της ενυδάτωσής τους.



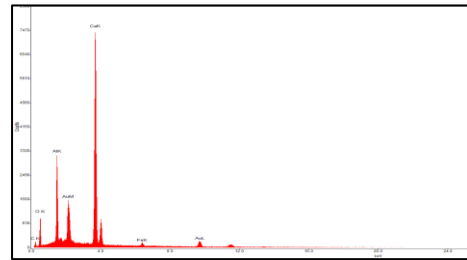
Σχήμα 6. Εικόνα SEM δείγματος CEM I + 10% PVA-E



Σχήμα 7. Στοιχειακή ανάλυση στο λευκό τσιμέντο + 10% PVA-E στα σημεία του Σχήματος 6.



Σχήμα 8. Εικόνα SEM δείγματος CAC+ 10% PVA-E



Σχήμα 9. Στοιχειακή ανάλυση στο ασβεσταργιλικό τσιμέντο + 10% PVA-E στα σημεία του Σχήματος 8.

Στο Σχήμα 6 δίνεται η εικόνα από το δείγμα CEM I και στο Σχήμα 8 η εικόνα από το δείγμα CAC. Με βάση την ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση (EDS) για τα δύο δείγματα τσιμέντου, έγινε η ταυτοποίηση ορισμένων προϊόντων ενυδάτωσης. Συγκεκριμένα, ταυτοποιήθηκαν πορτλαντίτης και εντριγκίτης. Στις αναλύσεις των σχημάτων 7 και 9 παρατηρείται σημαντική διαφορά στις κορυφές ασβεστίου (~2070 CEM I, ~7470 CAC) και αργιλίου (<200 CEM I, ~3300 CAC). Η διαφορά στην κορυφή αργιλίου μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην κατά ~33% w/w υψηλότερη περιεκτικότητα του CAC σε Al_2O_3 , ενώ η διαφορά στο εντοπιζόμενο ασβέστιο οφείλεται στην υψηλότερη πρόοδο της ενυδάτωσης του CAC καθώς περιέχει ~33% w/w λιγότερο ασβέστιο απ' ό,τι το CEM I.

3.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ

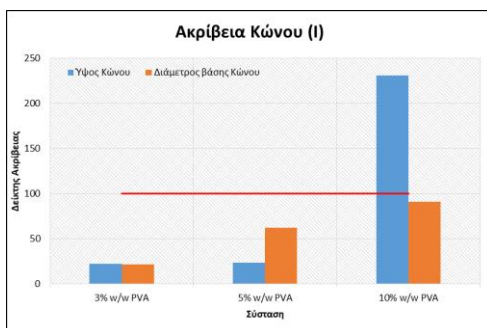
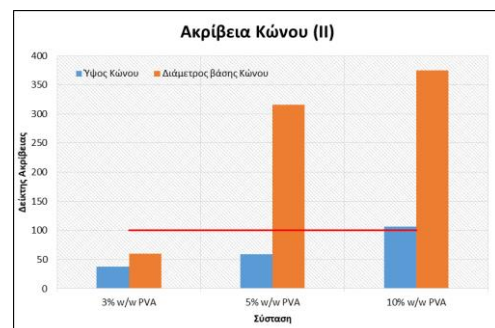
Από τις μετρήσεις των διαστάσεων υπολογίστηκε ο δείκτης ακρίβειας (n_λ), μέγεθος ανάλογο της πιστότητας της εκτύπωσης (Πίνακας 3), που ορίζεται ως (Εξίσωση 2):

$$n_\lambda = \left(\frac{|d_{\theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\eta} - d_{\pi\rho\alpha\gamma\mu\alpha\tau\iota\kappa\eta}|}{d_{\theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\eta}} \cdot 100\% \right)^{-1} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Πίνακας 3. Ποιότητα εκτύπωσης συναρτήσει του δείκτη ακρίβειας

Τιμή δείκτη ακρίβειας (n_λ)	Ποσοστιαία απόκλιση (%)	Χαρακτηρισμός εκτύπωσης
0 – 25	> ± 4	Απορριπτέα
25 – 50	$\pm 2 - 4$	Κακή
50 – 75	$\pm 1,3 - 2$	Μέτρια
75 – 100	$\pm 1 - 1,3$	Καλή
> 100	< ± 1	Πολύ καλή

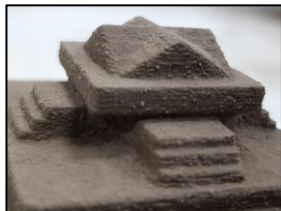
Αρχικά, εξετάζεται πώς επηρεάζεται η ακρίβεια από τη σύσταση. Διαπιστώνεται ότι, με αύξηση της περιεκτικότητας σε PVA-E, η ακρίβεια των σχημάτων γενικά αυξάνει (Σχήματα 10,11).

Σχήμα 10. Ανάλυση ακρίβειας για το γεωμετρικό στερεό: κώνος – CEM I. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί σε $n_\lambda = 100$ Σχήμα 11. Ανάλυση ακρίβειας για το γεωμετρικό στερεό: κώνος – CAC. Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί σε $n_\lambda = 100$

Ενώ εμφανίζει χαμηλότερο n_λ , το CAC παρουσιάζει πλεονέκτημα στη δυνατότητα εκτύπωσης αντικειμένων λεπτών και εύθραυστων τμημάτων (Σχήματα 10 - 13).



Σχήμα 12. Σπειροειδές αντικείμενο εκτυπωμένο με CAC+10% PVA-E.



Σχήμα 13. Κορυφή Σύνθετης Πυραμίδας



Σχήμα 14. Εκτυπωμένα στρατιωτάκια με δόρυ. Αριστερά: CAC+5% PVA-E, Δεξιά: CAC+10% PVA-E



Σχήμα 15. Σκαλοπάτια Σύνθετης Πυραμίδας

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της εργασίας συνοψίζονται στα παρακάτω σημεία:

- Η σύνδεση ενεργών ομάδων του συνδετικού υγρού με το PVA-E οδηγεί στην παραγωγή σταθερότερων τσιμεντικών προϊόντων με τρισδιάστατη εκτύπωση.
- Η αποτελεσματικότερη μέθοδος συντήρησης που δοκιμάστηκε ήταν 7 ημέρες στο χώρο του εργαστηρίου, 18 ημέρες σε χώρο 100% υγρασίας και 3 ημέρες εντός δεξαμενής νερού ανοιχτής στην ατμόσφαιρα, καθώς έτσι επιτυγχάνονται οι μεγαλύτερες αντοχές και ελαχιστοποιείται το φαινόμενο σχηματισμού κρούστας ασβεσίτη (CaCO_3).
- Αυξάνοντας την περιεκτικότητα (%) σε PVA-E μέχρι 10% w/w βελτιώνονται οι μηχανικές αντοχές και τα αποτελέσματα ανάλυσης ακρίβειας και για τα δυο είδη τσιμέντου.
- Το CAC παρουσιάζει υψηλότερες αντοχές από το CEM I, λόγω της χημικής του σύστασης (κυρίως υψηλότερη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και χαμηλότερη σε CaO κατά ~33%).
- Το CEM I παρουσιάζει υψηλότερους η_{λ} από το CAC, αλλά αδυνατεί να εκτυπώσει πολυπλοκότερες γεωμετρίες, οπότε πάλι συνίσταται η χρήση του CAC.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Εμμανουήλ Χατζηγεωργίου για τη λήψη των εικόνων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, καθώς και τον Δρ. Δημήτριο Τσιρώνη για τη συμβολή του στην ερμηνεία των φασμάτων Φασματοσκοπίας Υπερύθρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Mustafa Y., An C., (2015), *Applicability and Limitations of 3D Printing for Civil Structures*. Civil, Construction and Environmental Engineering Conference Presentations and Proceedings, Iowa State University
- [2]. Thong C.C., Teo D.C.L., Chee Khoo Ng, (2016) *Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior*, Construction and Building Materials, 107, σελ. 172 – 180
- [3]. Pique, T. M. and Vazquez, (2013) A. *Control of hydration rate of polymer modified cements by the addition of organically modified montmorillonites*. Cement and Concrete Composites, Volume. 37, 54 – 60
- [4]. Gibbons G.J., Williams R., Purnel P., Farahi E., (2010), *3D Printing of Cement Composites*, Advances in Applied Ceramics, Volume 109, No. 5, 287 – 290
- [5]. Ngoa T.D., Kashania A., Imbalzano G., Nguyena K., Huiba D. (2018). *Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges*, Composites Part B: Engineering, 143, 172 – 196
- [6]. European Standard EN 196-1: Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength, 1995