



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105384416 B

(45)授权公告日 2017.12.05

(21)申请号 201510838044.6

审查员 赵子强

(22)申请日 2015.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105384416 A

(43)申请公布日 2016.03.09

(73)专利权人 中国建筑股份有限公司

地址 100037 北京市海淀区三里河路15号

(72)发明人 蔺喜强 李景芳 张涛 霍亮

李国友 张楠 廖娟 王宝华

戢文占

(74)专利代理机构 北京中建联合知识产权代理

事务所(普通合伙) 11004

代理人 朱婷婷

(51)Int.Cl.

C04B 28/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

3D打印用双组分水泥基复合材料及其制备方法和用途

(57)摘要

一种3D打印用双组分水泥基复合材料及其制备方法和用途,包括A和B两种组分,A含34%~40%硫铝酸盐水泥、0%~6%无机粉料、40%~44%尾矿机制砂和2.5%~3%高分子聚合物,其余为缓凝剂、减水剂、体积稳定剂、消泡剂和水,其泵送性能好保持时间长,可实现搅拌站预拌生产-运输-施工现场使用的工业化过程;B包括促凝剂、触变剂、消泡剂和水,其形态稳定可长期储存或集中生产。A、B分泵入3D打印机后经高速搅拌挤出头混合后挤出复合打印材料,其凝结时间短,强度高,粘结性好,稳定性强,满足建筑3D打印的施工连续性和建筑强度要求,便于水泥基3D打印材料工业化生产和推广,有效促进3D打印技术在建筑中的应用。

1. 一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其特征在于,包括A和B两种混合组分,A和B的质量比为10~15:1,其中,A混合组分中各原料的重量百分比如下:

硫铝酸盐水泥	34%~40%;
无机粉料	0%~6%;
尾矿机制砂	40%~44%;
高分子聚合物	2.5%~3.0%;
缓凝剂	0.3%~1%;
减水剂	0.15%~0.5%;
体积稳定剂	1%~2%;
消泡剂	0.05%~0.1%;
拌合水	12%~13.4%;

B混合组分为胶状,其中各原料的重量百分比如下:

水泥促凝剂	2%~3%;
触变剂	3%~4%;
消泡剂	1%~1.5%;
拌和水	94%~91.5%;

所述缓凝剂由重量占A总重量0.2%~0.6%的四硼酸钠、0.1%~0.35%的葡糖糖酸钠和0%~0.05%的酒石酸组成;

所述体积稳定剂由重量占A总重量0.05%~0.5%的淀粉醚、0.1%~0.2%的聚丙烯纤维和0.85%~1.3%的减缩剂组成。

2. 根据权利要求1所述的一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其特征在于:所述无机粉料是粉煤灰、矿渣粉、硅灰、活化煤矸石粉或高炉矿渣粉中的一种或两种以上的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其特征在于:所述减水剂是氨基磺酸盐减水剂或聚羧酸系减水剂。

4. 根据权利要求1所述的一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其特征在于:所述高分子聚合物是乙烯-醋酸乙烯共聚合物或丙烯酸酯聚合物。

5. 根据权利要求1所述的一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其特征在于:所述消泡剂是硬脂酸单甘油酯或疏水二氧化硅;所述水泥促凝剂是碳酸锂。

6. 根据权利要求1所述的一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其特征在于:所述触变剂是羟乙基纤维素醚触变剂或有机膨润土触变剂,占B组合物总重量的3%~4%。

7. 权利要求1~6任意一种所述的3D打印用双组分水泥基复合材料的制备方法,其特征在于,包括A混合组分的制备、B混合组分的制备、A和B混合组分的混合步骤,其中,

A混合组分的制备包括如下步骤:

步骤一、制备缓凝剂:按比例取四硼酸钠、葡糖糖酸钠和酒石酸,将各组分材料混合均匀制备成缓凝剂,放置待用;

步骤二、制备体积稳定剂:按比例称取淀粉醚、聚丙烯纤维和减缩剂,将各组分材料混合均匀,制备成体积稳定剂,放置待用;

步骤三、制备A混合组分:按比例称取硫铝酸盐水泥、无机粉料、尾矿机制砂、高分子聚合物、缓凝剂、体积稳定剂、消泡剂、减水剂和拌合水,先将固体粉料混合均匀,然后加拌合

水充分搅拌后混匀,放置待用,至此,3D打印技术用双组分水泥基复合材料中的A混合组分制备完成;

B混合组分的制备包括如下步骤:

步骤一、制备水泥促凝剂溶液,按比例称取拌合水和水泥促凝剂碳酸锂,然后搅拌溶剂的过程中加入碳酸锂,使其充分溶解待用;

步骤二、制备B组分材料:按比例称取触变剂和消泡剂并将两者混合均匀,然后将制备的水泥促凝剂溶液在搅拌机中搅拌,在搅拌过程中缓缓加入混合好的触变剂和消泡剂,直至将各组分材料混合均匀,至此,3D打印用双组分水泥基复合材料中的B混合组分制备完成;

A和B混合组分的混合:

将制备好的A、B混合组分质量按A:B=10~15 :1 的比例分泵入双组份材料建筑3D打印机,在挤出口处用高速螺旋混合设备混合后挤出A+B复合的3D打印用双组分水泥基复合材料。

8. 权利要求1~6任意一项所述的3D打印用双组分水泥基复合材料在建筑3D打印技术中的用途。

3D打印用双组分水泥基复合材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及3D打印技术领域,特别涉及一种3D打印用双组分水泥基复合材料及其配套的制备方法和用途。

背景技术

[0002] 3D打印技术是一种通过连续的物理层叠加、逐层增加材料来实现三维实体的先进制造技术,具有数字化、网络化、个性化和定制化的特点。3D打印技术和普通打印过程非常相似,可以预先在计算机设计好产品的信息,再交由机器打印,不同之处在于,普通油墨变成了塑料、纤维、粉末等材料,这些材料通过巨型喷嘴喷出,层层叠加形成一个实体产品。3D打印技术在航空航天、汽车、医疗器械和模具制造等行业中已经运用成熟,目前正逐步运用于建筑领域。

[0003] 建筑领域中的3D打印建筑技术是将3D打印与混凝土技术相结合而产生的新型应用技术,是一种新型混凝土无模成型技术,其主要原理是将混凝土构件利用计算机进行3D建模和分割生产三维信息,然后将配制好的混凝土拌合物通过挤出装置,按照设定好的程序,通过机械控制使混凝土拌合物从喷嘴挤出进行打印,最后得到混凝土构件。3D打印混凝土技术在实际施工中,由于其具有较高的可塑性,在成型过程中无需支撑,不仅有自密实混凝土的无需振捣的优点,同时有喷射混凝土便于制造繁杂构件的优点。目前,这种打印机已成功地建造出内曲线、分割体、导管和中空柱等建筑结构。

[0004] 然而,普通的水泥混凝土远远不能满足3D打印建筑技术的需要,混凝土组成材料和搅拌方式均需改变,以适应3D打印建筑技术的需要。现有技术中3D打印技术面临的最严重的问题和挑战是3D打印成型材料非常稀少。目前的3D打印成型材料主要是有机材料,如利用尼龙、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)以及高密度聚乙烯(HDPE)等热塑性材料添加纤维后制成,这些有机材料在高温熔融状态下进行打印,逐层沉积固化,容易发生氧化分解等化学反应,且制备和施工过程放出难闻的有毒气体,对环境和人体造成危害;此外,这些有机材料对打印条件要求高,成本高,力学性能差,成型的建筑宜居性差,因此一定程度上限制了3D打印技术的应用。

[0005] 现有的一般水泥基材料凝结时间长,通常的初凝时间6~10h,终凝时间24小时左右,不能满足3D打印过程中材料在短时间内快速凝结的性能要求,同时一般呈流动性,没有触变性能,无法满足3D打印过程中的竖直堆积性能,所以一般水泥基材料无法作为3D打印材料使用。

[0006] 利用3D打印技术制造建筑或者墙体,对水泥基的3D打印材料主要有两个方面的基本要求:一,材料需要具有一定的触变性,即在泵送的运动过程中具有一定的流动性但在被挤出后挤出后在静止情况下不具有流动性,具有一定的自立能力;二,要求材料具有较快的凝结时间,在打印墙体高度增加的过程中,下面的材料凝结后具有的强度能够支撑上面打印墙体的自重。满足了这两个方面才能够实现3D打印墙体的连续施工,保证效率。

[0007] 现有的硫铝酸盐水泥系列单组份3D打印材料能够满足上面两个条件,但也有一些

问题需要解决。首先,单组分水泥基3D打印材料的凝结时间短,强度增长快,能够满足现场小批量的随拌随用,但对施工组织要求较高,只能在施工现场搅拌制备,要求搅拌完成的材料要在初凝前完成泵送打印,不然会凝结在搅拌设备和3D打印机的输送设备里造成设备的损坏,并且在较短的时间内使用完,对施工现场的人员组织和施工管理要求很高,且单组份快凝型水泥基3D打印材料不能实现混凝土搅拌站的预拌生产,限制了建筑3D打印技术的发展;另外,由于凝结时间短,不能工厂预拌后用混凝土罐车运输到施工地点使用。

发明内容

[0008] 本发明目的在于提供一种3D打印用双组分水泥基复合材料及其制备方法和用途,为满足建筑3D材料的基本要求和克服单组分材料的不足,通过双组分技术和外加剂掺量调整使材料的性能满足工业化生产运输和连续施工的要求,解决现有技术中用于3D打印技术的材料多为有机材料、其在高温下熔融状态下进行打印、容易发生氧化分解等化学反应、制备和施工过程放出难闻的有毒气体、对环境和人体造成危害的问题;还解决现有有机材料对打印条件要求高、成本高、力学性能差、成型的建筑宜居性差的问题;解决现有普通水泥基材料凝结时间长且一般呈流动性、没有触变性能、不适用于3D打印过程的技术问题。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其特征在于,包括A和B两种混合组分,质量比A:B=10~15:1,其中,A混合组分中各原料的重量百分比如下:

[0011]	硫铝酸盐水泥	34%~40%;
[0012]	无机粉料	0%~6%;
[0013]	尾矿机制砂	40%~44%;
[0014]	高分子聚合物	2.5%~3.0%;
[0015]	缓凝剂	0.3%~1%;
[0016]	减水剂	0.15%~0.5%;
[0017]	体积稳定剂	1%~2%;
[0018]	消泡剂	0.05%~0.1%;
[0019]	拌合水	12% ~ 13.4%。

[0020] B混合组分为胶状,其中各原料的重量百分比如下:

[0021]	水泥促凝剂	2%~3%;
[0022]	触变剂	3%~4%;
[0023]	消泡剂	1%~1.5%;
[0024]	拌和水	94%~91.5%。

[0025] 作为本发明的优选技术方案,所述无机粉料可以是粉煤灰、矿渣粉、硅灰、活化煤矸石粉或高炉矿渣粉中的一种或两种以上的混合物。

[0026] 优选的,所述缓凝剂由重量占A总重量0.2%~0.6%的四硼酸钠、0.1%~0.35%的葡萄糖酸钠和0%~0.05%的酒石酸组成。

[0027] 优选的,所述减水剂可以是氨基磺酸盐减水剂或聚羧酸系减水剂。

[0028] 优选的,所述体积稳定剂由重量占A总重量0.05%~0.5%的淀粉醚、0.1%~0.2%的聚丙烯纤维和0.85%~1.3%的减缩剂组成。

[0029] 优选的,所述高分子聚合物可以是乙烯-醋酸乙烯共聚合物或丙烯酸酯聚合物。

[0030] 优选的,所述消泡剂可以是硬脂酸单甘油酯或疏水二氧化硅;所述水泥促凝剂是碳酸锂。

[0031] 优选的,所述触变剂可以是羟乙基纤维素醚触变剂或有机膨润土触变剂,占B组合物总重量3%~4%。

[0032] 其中,配方中各主要组分的作用机理为:

[0033] 1、硫铝酸盐水泥

[0034] 硫铝酸盐水泥以石灰石、铝矾土为主要原料,结合活性材料经高温烧结得到以无水硫铝酸钙和硅酸二钙为主要矿物的熟料,再以适当石膏和混合材料磨制而成。硫铝酸盐水泥凝结时间很短,这主要是水泥矿物中无水硫铝酸钙和硅酸二钙可以很快水化,迅速形成大量溶解度较低的水化物-高硫型水化硫铝酸钙(钙矾石),同时另一矿物硅酸二钙水化后生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化硅酸钙(C-S-H 凝胶),两矿物按下式水化:

[0035] $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 + 2(\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 34\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} + 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$;

[0036] $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$;

[0037] $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 20\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 。

[0038] 2、无机粉料

[0039] 本3D打印材料使用了具有一定活性的工业固体废弃物粉料作为掺和料,它们本身不产生硬化或者硬化速度很慢,但能与水泥水化生成氧化钙起反应,生成具有胶凝能力的水化产物,如粉煤灰,粒化高炉矿渣粉,活化煤矸石,硅灰等。其中的主要活性氧化物组成为 SiO_2 和 Al_2O_3 等能在常温下与水泥中的氢氧化钙发生化学反应,生成具有水硬胶凝性能的化合物,成为一种增加强度和耐久性的材料。活性掺合料在掺有减水剂的情况下,能增加新拌混凝土的流动性、粘聚性、保水性、改善3D打印材料的可泵性,同时能提高材料硬化后的强度和耐久性。

[0040] 3、尾矿机制砂

[0041] 人工砂近来作为日益匮乏的天然河砂的替代品被广泛应用,而大力使用工业废料是当前最有效的途径。尾矿砂是铁矿在采矿和加工过程中产生的废料,由于没有得到合理的利用,造成大量的堆积,占据土地,并造成环境污染。因此在3D打印材料中使用尾矿砂,能够有效的降低材料成本,同时也减少了工业固废对环境的污染、具有一定的节能环保作用。

[0042] 4、缓凝剂

[0043] 缓凝剂的加入能吸附于固体颗粒表面,在水泥颗粒表面形成一层难溶的薄膜,对水泥颗粒的水化起屏障作用,延缓了水泥和浆体结构的迅速形成,降低水泥的水化速度,使水泥的迅速凝结和强度的增幅放缓,能够延长材料的工作性保持时间,使3D打印材料的搅拌后具有一定的运输和施工时间。

[0044] 5、体积稳定剂

[0045] 水泥混凝土材料都随着龄期增长产生干燥收缩或水化物体积的变化,从而导致裂缝在混凝土等水泥基材料中形成,裂缝会引起钢筋的锈蚀和混凝土的碳化,降低材料的耐久性,影响建筑物耐久性。采用复合的体积稳定剂能够有效的防止3D打印材料的裂缝的形成,提高材料的耐久性。

[0046] 6、高分子聚合物

[0047] 高分子聚合物具有极突出的防水性能,粘结强度高,增加砂浆的弹性并有较长之开放时间,赋予砂浆优良的耐碱性,改善砂浆的粘附性/粘合性、抗折强度、可塑性、耐磨性能和施工性外,使水泥基材料更具有较强的柔韧性。

[0048] 7、减水剂

[0049] 减水剂是在混凝土等水泥材料和易性及水泥用量不变条件下,能减少拌合用水量、提高混凝土及水泥基材料的强度;或在和易性及强度不变的条件下,节约水泥用量。与普通减水剂相比,本发明所用减水剂的减水及增强作用均较强。水泥加水拌合后,由于水泥颗粒分子引力的作用,水泥浆形成絮凝结构,使10%~30%的拌合水被包裹在水泥颗粒之中,不能参与自由流动和润滑作用,从而影响了混凝土拌合物的流动性。当加入减水剂后,由于减水剂分子能定向吸附于水泥颗粒表面,使水泥颗粒表面带有同一种电荷(通常为负电荷),形成静电排斥作用,促使水泥颗粒相互分散,絮凝结构破坏,释放出被包裹部分水,参与流动,从而有效地增加混凝土拌合物的流动性。

[0050] 此外,减水剂还有润滑作用,减水剂中的亲水基极性很强,因此水泥颗粒表面的减水剂吸附膜能与水分子形成一层稳定的溶剂化水膜,这层水膜具有很好的润滑作用,能有效降低水泥颗粒间的滑动阻力,从而使混凝土流动性进一步提高。此外,减水剂同时具有空间位阻作用,减水剂结构中具有亲水性的支链,伸展于水溶液中,从而在所吸附的水泥颗粒表面形成有一定厚度的亲水性立体吸附层。当水泥颗粒靠近时,吸附层开始重叠,即在水泥颗粒间产生空间位阻作用,重叠越多,空间位阻斥力越大,对水泥颗粒间凝聚作用的阻碍也越大,使得混凝土的坍落度保持良好。

[0051] 8、消泡剂

[0052] 水泥浆中有表面活性剂的存在,气泡形成后,由于分子间力的作用,在气泡界面上形成弹性膜,其稳定性较强,常态下不易破裂。消泡剂有消泡或抑泡的能力,是由于它具有的很低的表面张力,能够干扰气液界的表面张力,导致消泡效果。

[0053] 9、水泥促凝剂

[0054] 水泥促凝剂能够在水泥水化过程中起催化剂的作用,它能够促使C₃A和无水硫铝酸钙的迅速水化形成大量钙矾石,迅速缩短硫铝酸盐水泥的初凝和终凝时间。

[0055] 10、触变剂

[0056] 触变剂能够使3D打印材料在外力作用下变成具有较低稠度,增加材料的流动性。但在外力较小或消失后使材料具有较高的黏度,能够保持3D打印材料在静置环境下的形态和稳定性。

[0057] 本发明还涉及上述的3D打印用双组分水泥基复合材料的制备方法,其特征在于,具体包括A混合组分的制备、B混合组分的制备、A和B混合组分的混合步骤,其中,A混合组分的制备包括如下步骤:

[0058] 步骤一、制备缓凝剂:按比例取四硼酸钠、葡糖糖酸钠和酒石酸,将各组分材料混合均匀制备成缓凝剂,放置待用;

[0059] 步骤二、制备体积稳定剂:按比例称取淀粉醚、聚丙烯纤维和减缩剂,将各组分材料混合均匀,制备成体积稳定剂,放置待用;

[0060] 步骤三、制备A混合组分:按比例称取硫铝酸盐水泥、无机粉料、尾矿机制砂、高分

子聚合物、缓凝剂、体积稳定剂、消泡剂、减水剂和拌合水,先将固体粉料混合均匀,然后加拌合水充分搅拌后混匀,放置待用,至此,3D打印技术用双组分水泥基复合材料中的A混合组分制备完成;

[0061] B混合组分的制备包括如下步骤:

[0062] 步骤一、制备水泥促凝剂溶液,按比例称取拌合水和水泥促凝剂碳酸锂,然后搅拌溶剂的过程中加入碳酸锂,使其充分溶解待用;

[0063] 步骤二、制备B组分材料:按比例称取触变剂和消泡剂并将两者混合均匀,然后将制备的水泥促凝剂溶液在搅拌机中搅拌,在搅拌过程中缓缓加入混合好的触变剂和消泡剂,直至将各组分材料混合均匀,至此,3D打印用双组分水泥基复合材料中的B混合组分制备完成;

[0064] A和B混合组分的混合:

[0065] 将制备好的A、B混合组分按A:B=10~15:1的质量比例分别泵入双组份材料建筑3D打印机,在挤出口处用高速螺旋混合设备混合后挤出A+B复合的3D打印用双组分水泥基复合材料。

[0066] 本发明还保护上述的3D打印用双组分水泥基复合材料在建筑3D打印技术中的用途。

[0067] 与现有技术相比,本发明的技术优势在于:

[0068] 1、本发明水泥基复合材料的原材料取材方便,应用大量工业废料,成本低,制备和施工过程不释放任何有毒气体,对环境和人体无害,原材料中包含大量的工业固体废弃物,绿色,节能,环保;

[0069] 2、A混合组分材料通过多种功能性外加剂的调节,具有良好的工作性和泵送性能,另外复合的缓凝剂能够使A组分材料的工作性保持在1~2h的时间里,这使得A组分材料可以进行一定距离的运输,能够实现搅拌站预拌生产-运输-施工现场使用的工业化过程;

[0070] 3、B混合组分材料的原材料之间不会发生化学反应,其具有形态稳定,可长时间储存和泵送的特点,能够实现集中生产并存储;

[0071] 4、通过泵送A与B组分混合形成A+B复合水泥基3D打印材料,经过高速搅拌挤出头混合的A+B复合水泥基3D打印材料的凝结时间短,初凝时间在10~20min之间,终凝时间30min左右,并且具有粘结性好,稳定性强,早强、高强的特点,2h即可达到20MPa的抗压强度,3天后抗压强度为50MPa左右,28天后抗压强度为60Mpa左右,满足建筑3D打印施工连续性和建筑强度的要求,本发明A+B双组分3D打印材料的制备方法能够解决水泥基3D打印材料的无法工业化生产和推广的问题;

[0072] 5、本发明的A+B双组份水泥基复合材料粘结性好,稳定性强,具有良好的出泵形态保持能力和粘结性能,打印的建筑物具有良好的形态和体积稳定,满足建筑3D打印施工连续性和建筑强度的要求,使房屋建筑具有良好的整体稳定性和使用安全性,对促进建筑3D打印技术的发展有积极作用;

[0073] 6、A+B双组分水泥基复合材料具有微膨胀效应,能够克服普通硅酸盐水泥收缩大的缺点,减少由于收缩引起的材料裂缝。

具体实施方式

[0074] 下面结合具体实施范例,对本发明内容作进一步阐明,应理解这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定的范围。

[0075] 本发明提供了一种3D打印用双组分水泥基复合材料,其利用硫铝酸盐水泥为主要基质,添加尾矿机制砂及工业固废矿物的无机粉料,同时添加减水剂、促凝剂、缓凝剂、增稠剂、触变剂、高分子聚合物等化学外加剂改善水泥基复合材料的性能。将制备好的A,B混合组分,按质量比A:B=10~15:1分别泵入双组份材料建筑3D打印机,在挤出口处用高速螺旋混合设备混合后挤出A+B复合水泥基3D打印材料,具有凝结快速,超早强,粘结性能和体积稳定性好的特点。

[0076] 其中,A组分各原料的重量百分比如下:

[0077]	硫铝酸盐水泥	34%~40%;
[0078]	无机粉料	0%~6%;
[0079]	尾矿机制砂	40%~44%;
[0080]	高分子聚合物	2.5%~3.0%;
[0081]	缓凝剂	0.3%~1%;
[0082]	减水剂	0.15%~0.5%;
[0083]	体积稳定剂	1%~2%;
[0084]	消泡剂	0.05%~0.1%;
[0085]	拌合水	12%~13.4%。

[0086] 作为优选的技术方案,所述无机粉料是工业固废掺合料,其具有一定潜在的水化活性,可以是粉煤灰、矿渣粉、硅灰、活化煤矸石、高炉矿渣等工业固体废弃物中的一种或两种以上的混合物;所述缓凝剂由占组合物总重量0.1%~0.5%的四硼酸钠、0.05%~0.35%的葡糖糖酸钠和0%~0.05%的酒石酸组成;所述体积稳定剂由占组合物总重量0.05%~0.5%的淀粉醚、0.1%~0.2%的聚丙烯纤维和0.85%~1.3%的减缩剂组成;所述减缩剂可以是低级醇亚烷基环氧化物类或聚醇类;所述高分子聚合物可以是乙烯-醋酸乙烯共聚物类或丙烯酸酯类;所述减水剂可以是氨基高效减水剂或聚羧酸系减水剂。所述消泡剂可以是硬脂酸单甘油酯、疏水二氧化硅。

[0087] 其中,B组份各原料的重量百分比如下:

[0088]	水泥促凝剂	2%~3%
[0089]	触变剂	3%~4%
[0090]	消泡剂	1%~1.5%
[0091]	拌和水	94%~91.5%

[0092] 作为优选的技术方案,所述促凝剂是碳酸锂;所述触变剂可以是羟乙基纤维素醚类或有机膨润土类;所述消泡剂可以是硬脂酸单甘油酯或疏水二氧化硅。

[0093] 下面通过五个具体实施例进行进一步的说明:

[0094] 实施例一

[0095] 1、A组分各原料的重量百分比如下:

[0096] 硫铝酸盐水泥34%,S95矿粉6%,尾矿机制砂44%,高分子聚合物2.5%,聚羧酸减水剂0.15%,四硼酸钠0.2%,葡糖糖酸钠0.1%,淀粉醚0.05%,聚丙烯纤维0.1%,消泡剂0.05%,减缩

剂0.85%,拌合水12%。

[0097] 制备A混合组分:将以上粉状原料预先混合,加水充分搅拌后即可。

[0098] A组分既可以在搅拌站预拌后装入混凝土搅拌车运到施工现场使用,也可以现场搅拌后泵入建筑3D打印机使用,每次的搅拌量可根据打印速度进行控制,具体步骤如下:

[0099] 步骤一、制备缓凝剂:按比例称取或量取四硼酸钠、葡糖糖酸钠和酒石酸,混合均匀,制备成缓凝剂待用;

[0100] 步骤二、制备体积稳定剂:按比例称取淀粉醚、聚丙烯纤维和减缩剂,将各组分材料混合均匀,制备成体积稳定剂待用;

[0101] 步骤三、制备A混合组分无机复合材料:按比例称取硫铝酸盐水泥、无机粉料、尾矿机制砂、高分子聚合物、复合缓凝剂、体积稳定剂、消泡剂、减水剂和水,先将固体粉料混合均匀,然后加水充分搅拌后混匀,至此,3D打印用双组分水泥基复合材料中的A混合组分制备完成。

[0102] 2、B组分各原料的重量百分比如下:

[0103] 水泥促凝剂 2%,触变剂 3%,消泡剂1%,拌和水94%。

[0104] 制备B混合组分:

[0105] 步骤一、制备促凝剂溶液,按比例称取溶剂水和促凝剂碳酸锂,然后搅拌溶剂的过程中加入碳酸锂,使其充分溶解待用。

[0106] 步骤二、制备B组分材料:按比例称取触变剂和消泡剂并混合待用,然后将制备的碳酸锂溶液在搅拌机中搅拌,在搅拌过程中缓缓加入混合好的触变剂和消泡剂,直至将各组分材料混合均匀,至此,用于3D打印技术的A+B组分水泥基复合材料中的B组分制备完成。

[0107] 3、制备3D打印用双组分水泥基复合材料:

[0108] 将制备好的A,B组分按A:B=10~15:1的质量比例分别泵入双组份材料建筑3D打印机,经过高速螺旋搅拌挤出头混合后挤出A+B水泥基复合3D打印材料。至此,3D打印用双组分水泥基复合材料制备完成。

[0109] 对本实施例,经过将A、B组分搅拌混合后制得的A+B双组份水泥基复合3D打印材料的性能进行检测,结果如下:初凝时间13min,终结时间24min;抗压强度 $R_{2h}=23\text{MPa}$, $R_{3d}=48.3\text{MPa}$, $R_{28d}=65.8\text{MPa}$;自由膨胀率:0.009%。其中,A组分的初凝时间57min,终凝时间70min。

[0110] 实施例二

[0111] 1、A组分各原料的重量百分比如下:

[0112] 硫铝酸盐水泥 36%,粉煤灰4%,尾矿机制砂42%,高分子聚合物3.0%,聚羧酸减水剂0.2%,四硼酸钠0.3%,葡糖糖酸钠0.1%,淀粉醚0.2%,聚丙烯纤维0.1%,减缩剂1%,消泡剂0.1%,拌合水13%。

[0113] 具体制备步骤同实施例一。

[0114] 2、B组分各原料的重量百分比如下:

[0115] 碳酸锂2.5%,触变剂 3.5%,消泡剂1%,拌和水 93%。

[0116] 具体制备步骤同实施例一。

[0117] 3、制备3D打印用双组分水泥基复合材料:

[0118] 将制备好的A,B组分按A:B=15:1 的质量比例分别泵入双组份材料建筑3D打印机,

经过高速螺旋搅拌挤出头混合后挤出A+B水泥基复合3D打印材料。至此,3D打印用双组分水泥基复合材料制备完成。

[0119] 对本实施例,经过将A、B组分搅拌混合后制得的 A+B双组份水泥基复合3D打印材料的性能进行检测,结果如下:初凝时间15min,终结时间26min,抗压强度 $R_{2h}=22.7\text{MPa}$, $R_{3d}=42.2\text{MPa}$, $R_{28d}=56.9\text{MPa}$,自由膨胀率:0.011%。其中,A组分的初凝时间65min,终凝时间103min。

[0120] 实施例三

[0121] 1、A组分各原料的重量百分比如下:

[0122] 硫铝酸盐水泥 40%,尾矿机制砂40%,高分子聚合物3.0%,氨基磺酸盐减水剂0.5%,四硼酸钠0.6%,葡萄糖酸钠0.35%,酒石酸0.05%,淀粉醚0.5%,聚丙烯纤维0.2%,减缩剂1.3%,消泡剂0.1%,拌合水13.4%。

[0123] 具体制备步骤同实施例一。

[0124] 2、B组分各原料的重量百分比如下:

[0125] 碳酸锂3%,触变剂 4%,消泡剂1.5%,拌和水 91.5%。

[0126] 具体制备步骤同实施例一。

[0127] 3、制备3D打印用双组分水泥基复合材料:

[0128] 将制备好的A、B组分按A:B=10:1 的质量比例分别泵入双组份材料建筑3D打印机,经过高速螺旋搅拌挤出头混合后挤出A+B水泥基复合3D打印材料。至此,3D打印用双组分水泥基复合材料制备完成。

[0129] 对本实施例,经过将A、B组分搅拌混合后制得的 A+B双组份水泥基复合3D打印材料的性能进行检测,结果如下:初凝时间12min,终结时间18min,抗压强度 $R_{2h}=25.3\text{MPa}$, $R_{3d}=47.2\text{MPa}$, $R_{28d}=67.4\text{MPa}$,自由膨胀率:0.013%。其中,A组分的初凝时间92min,终凝时间135min。

[0130] 实施例四

[0131] 1、A组分各原料的重量百分比如下:

[0132] 硫铝酸盐水泥 37%,硅灰3%,尾矿机制砂42%,高分子聚合物2.5%,氨基磺酸盐减水剂0.3%,四硼酸钠0.1%,葡萄糖酸钠0.2%,淀粉醚0.1%,聚丙烯纤维0.2%,减缩剂1.3%,消泡剂0.5%,拌合水12.8%。

[0133] 具体制备步骤同实施例一。

[0134] 2、B组分各原料的重量百分比如下:

[0135] 碳酸锂 3%,触变剂 4%,消泡剂1.5%,拌和水 91.5%。

[0136] 具体制备步骤同实施例一。

[0137] 3、制备3D打印用双组分水泥基复合材料:

[0138] 将制备好的A、B组分按A:B=15:1 的质量比例分别泵入双组份材料建筑3D打印机,经过高速螺旋搅拌挤出头混合后挤出A+B水泥基复合3D打印材料。至此,3D打印用双组分水泥基复合材料制备完成。

[0139] 对本实施例,经过将A、B组分搅拌混合后制得的 A+B双组份水泥基复合3D打印材料的性能进行检测,结果如下:初凝时间11min,终结时间20min,抗压强度 $R_{2h}=27.3\text{MPa}$, $R_{3d}=55.6\text{MPa}$, $R_{28d}=68.0\text{MPa}$,自由膨胀率:0.015%。其中,A组分的初凝时间63min,终凝时间

86min。

[0140] 实施例五

[0141] 1、A组分各原料的重量百分比如下：

[0142] 硫铝酸盐水泥 34%，活化煤矸石粉6%，尾矿机制砂42%，高分子聚合物3.0%，聚羧酸减水剂0.2%，四硼酸钠0.2%，葡糖糖酸钠0.1%，酒石酸0.03%，淀粉醚0.3%，聚丙烯纤维0.2%，减缩剂1.0%，消泡剂0.1%，拌合水12.87%。

[0143] 具体制备步骤同实施例一。

[0144] 2、B组分各原料的重量百分比如下：

[0145] 水泥促凝剂 2%，触变剂 4%，消泡剂1.5%，拌和水 92.5%。

[0146] 具体制备步骤同实施例一。

[0147] 3、制备3D打印用双组分水泥基复合材料：

[0148] 将制备好的A,B组分按A:B=15:1 的质量比例分别泵入双组份材料建筑3D打印机，经过高速螺旋搅拌挤出头混合后挤出A+B水泥基复合3D打印材料。至此，3D打印用双组分水泥基复合材料制备完成。

[0149] 对本实施例，经过将A、B组分搅拌混合后制得的 A+B双组份水泥基复合3D打印材料的性能进行检测，结果如下：初凝时间15min，终结时间25min，抗压强度R2h=23.5MPa，R3d=46.8MPa，R28d=54.3MPa，自由膨胀率：0.010%。其中，A组分的初凝时间78min，终凝时间121min。

[0150] 综上，本发明3D打印用双组分水泥基复合材料的凝结时间短，初凝时间在10min~20min之间，终凝时间30min左右，并且具有粘结性好，稳定性强，早强、高强的特点，满足建筑3D打印施工连续性和建筑强度的要求，通过泵送A与B组分混合形成复合水泥基3D打印材料，经过高速搅拌挤出头混合的A+B复合水泥基3D打印材料能够在2h达到20MPa的抗压强度，3天后抗压强度为50MPa左右，28天后抗压强度为60Mpa左右。本发明中的A组分材料具有良好的工作性和泵送性能，材料的工作性保持在1~2h的时间里，能够实现搅拌站预拌生产-运输-施工现场使用的工业化过程，B组分材料其具有形态稳定可泵送的特点，能够实现集中生产并存储，涉及的制备方法对促进建筑3D打印技术发展有积极作用。