(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107555895 B
(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201710716138.5

(22)申请日 2017.08.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107555895 A

(43)申请公布日 2018.01.09

(73)专利权人 南京理工大学
地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号
专利权人 南京三帝智能装备制造有限公司
南京师范大学

(72)发明人 赖建中 郑晓博 王强 杨浩若
杨继全 乔羽 谭诚 杨晓玉
张跃林

(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心
32203
代理人 邹伟红 朱显国

(51)Int.Cl.
C04B 28/04(2006.01)
B33Y 70/00(2020.01)

(56)对比文件
CN 105003003 A,2015.10.28,
CN 205976197 U,2017.02.22,
CN 101113586 A,2008.01.30,
CN 105948668 A,2016.09.21,
CN 105604239 A,2016.05.25,

审查员 王浩

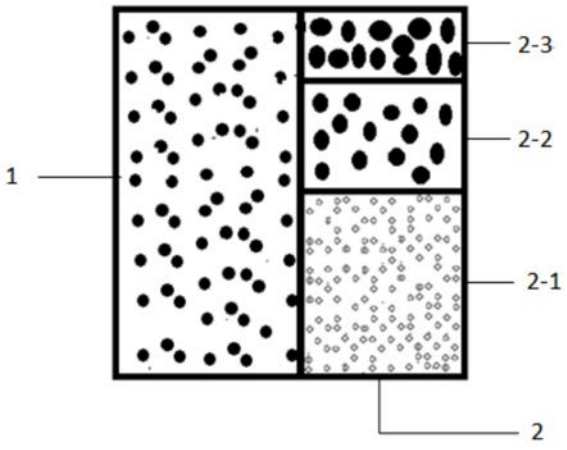
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料及其制备方法。该材料包括密度梯度层和保温层，由陶粒轻骨料、保温材料、水泥、工业废渣、细骨料、消泡剂、高效减水剂和水组成。本发明制备的功能梯度及密度梯度混凝土材料，大大提高了3D打印混凝土的舒适性，降低自重、增强了与外部环境的交互作用。



CN 107555895 B

1.用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料,其特征在于,包括密度梯度层和保温层,

其中,按重量百分比计,保温层由如下组分组成:

细骨料:	10.1%～48.7%
保温材料:	28.8%～38.3%
硅酸盐水泥:	10.3%～16.8%
工业废渣微粉:	22.6%～29.1%
水:	6.4%～9.5%
减水剂:	0.32%～0.61%
消泡剂:	0.01%～0.03%;

各组分含量之和为100%;

密度梯度层依次由密度递减的第一梯度层、第二梯度层和第三梯度层组成,

按重量百分比计,第一梯度层由如下组分组成:

陶粒轻骨料:	0～5%
细骨料:	42.5%～48.7%
硅酸盐水泥:	12.3%～16.8%
工业废渣微粉:	22.6%～29.1%
水:	6.4%～9.5%
减水剂:	0.32%～0.61%
消泡剂:	0.01%～0.03%;

各组分含量之和为100%;

按重量百分比计,第二梯度层由如下组分组成:

陶粒轻骨料:	13.8～23.2%
细骨料:	25.5%～35%
硅酸盐水泥:	12.3%～16.8%
工业废渣微粉:	22.6%～29.1%
水:	6.4%～9.5%
减水剂:	0.32%～0.61%
消泡剂:	0.01%～0.03%;

各组分含量之和为100%;

按重量百分比计,第三梯度层由如下组分组成:

陶粒轻骨料:	35.2～38%
细骨料:	11.5%～15.6%
硅酸盐水泥:	12.3%～16.8%
工业废渣微粉:	22.6%～29.1%
水:	6.4%～9.5%
减水剂:	0.32%～0.61%
消泡剂:	0.01%～0.03%;

各组分含量之和为100%。

2.如权利要求1所述的混凝土材料，其特征在于，陶粒轻骨料包括粒径不超过5mm、堆积密度600～800kg/m^3、筒压强度16～22MPa的粉煤灰陶粒和粒径不超过5mm、堆积密度700～850kg/m^3、筒压强度8～10MPa的高强页岩陶粒和粒径不超过5mm、堆积密度600～750kg/ m^3、筒压强度7～10MPa的高强粘土陶粒中的任意一种。

3.如权利要求1所述的混凝土材料，其特征在于，细骨料为粒径不超过2.5mm的黄砂、石英砂和陶瓷砂中任意一种或其混合物。

4.如权利要求1所述的混凝土材料，其特征在于，保温材料包括玻粒径0.3～0.6mm、堆积密度130～140kg/m^3、导热系数0.032～0.045W /m·K 的膨胀玻化微珠和粒径0.15～1.18mm、堆积密度90～100kg/m^3、导热系数0.048～0.056 W /m·K 的膨胀珍珠岩和粒径0.5～1.5mm、堆积密度20～100 kg/m^3、导热系数0.028～0.036 W /m·K 的膨胀聚苯乙烯颗粒中任意一种。

5.如权利要求1所述的混凝土材料，其特征在于，硅酸盐水泥为强度等级不低于42.5的普通硅酸盐水泥。

6.如权利要求1所述的混凝土材料，其特征在于，工业废渣微粉包括粒径小于15μm、堆积密度900～1200 kg/m^3、比表面积400～500m^2/kg的磨细高炉矿渣和粒径小于45μm、堆积密度800～1200 kg/m^3、比表面积600～900m^2/kg的一级粉煤灰和粒径小于0.2μm、堆积密度500～800kg/m^3、比表面积16000～20000m^2/kg的微硅粉中任意一种。

7.如权利要求1所述的混凝土材料，其特征在于，减水剂为减水率不小于25%的萘系或聚羧酸系高效减水剂。

8.如权利要求1所述的混凝土材料，其特征在于，消泡剂为753W型混凝土消泡剂。

9.如权利要求1-8任一所述的用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料的制备方法，其特征在于，其步骤如下：

密度梯度层的制备：

1.1 将细骨料、硅酸盐水泥、工业废渣微粉搅拌3～5min后，将水、减水剂和消泡剂配制成混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中；

1.2 待形成浆体之后，陶粒轻骨料倒入搅拌机中搅拌3～5min；

1.3 按密度递减或密度递增添加陶粒轻骨料，重复步骤1.1~1.2分别得到第一梯度层、第二梯度层和第三梯度层；

保温层的制备：

2.1 将细骨料、硅酸盐水泥、工业废渣微粉搅拌3～5min后，将水、减水剂和消泡剂配制成混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中；

2.2待形成浆体之后，将保温材料倒入搅拌机中搅拌3～5min，即得到保温层。

10.一种墙体，其特征在于，采用权利要求1-8任一所述的混凝土材料制备所得，其中，保温层和密度梯度层按厚度比1:1分别作为墙体的内层和外层，其中，密度梯度层中的第一梯度层、第二梯度层和第三梯度层自下而上按厚度比3:2:1设置。

用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种3D打印混凝土材料及其制备方法，具体是制备一种具有功能梯度及密度梯度的3D打印混凝土材料。

背景技术

[0002] 3D打印技术起源于19世纪末，在20世纪80年代得以实现并且迅猛发展。经过30多年的发展，3D打印技术逐渐成熟，其工艺成本大大降低，如今在生物医疗领域、航空航天领域、模具制造领域、电子信息领域以及汽车制造领域具有广泛应用。

[0003] 而在建筑材料领域，3D打印混凝土是近年来饱受关注的研究热点。3D 打印混凝土技术其主要原理是将混凝土构件利用计算机进行 3D建模并得到构件的三维信息，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，由喷嘴挤出进行打印，最后得到混凝土构件。3D打印混凝土技术由于其具有较高的可塑性，在成型过程中的无需支撑，是一种新型的混凝土无模成型技术，具有以下两个优点：既有自密实混凝土的无需振捣的优点，也有喷射混凝土便于制造繁杂构件的优点(张大旺、王栋民，3D 打印混凝土材料及混凝土建筑技术进展，硅酸盐通报：2015，34(6)：1583-1588)。

[0004] 现有的3D打印混凝土技术由于大多数是使用单喷头对单一、均质混凝土材料进行分段或模块化打印，所以打印出来的混凝土构件一般具有自重大、个体多功能性差、单一构件制备时多喷头间的交互协调性弱等缺点。而在房建领域，目前打印出的混凝土存在着突出的人居舒适性较差、构件内部与外界环境交互作用较弱等问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是一种用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料及其制备方法。

[0006] 本发明的技术方案如下：用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料，包括密度梯度层和保温层，其中，按重量百分比计，保温层由如下组分组成：

[0007] 细骨料： 10.1%～48.7%

[0008] 保温材料： 28.8%～38.3%

[0009] 硅酸盐水泥： 10.3%～16.8%

[0010] 工业废渣微粉： 22.6%～29.1%

[0011] 水 ： 6.4%～9.5%

[0012] 减水剂： 0.32%～0.61%

[0013] 消泡剂： 0.01%～0.03%；

[0014] 密度梯度层依次由密度递减的第一梯度层、第二梯度层和第三梯度层组成，按重量百分比计， 第一梯度层由如下组分组成：

[0015] 陶粒轻骨料： 0～5%

[0016] 细骨料： 42.5%～48.7%

[0017] 硅酸盐水泥： 12.3%～16.8%

[0018] 工业废渣微粉： 22.6%～29.1%

[0019] 水 ： 6.4%～9.5%

[0020] 减水剂： 0.32%～0.61%

[0021] 消泡剂： 0.01%～0.03%；

[0022] 按重量百分比计，第二梯度层由如下组分组成：

[0023] 陶粒轻骨料： 13.8～23.2%

[0024] 细骨料： 25.5%～35%

[0025] 硅酸盐水泥： 12.3%～16.8%

[0026] 工业废渣微粉： 22.6%～29.1%

[0027] 水 ： 6.4%～9.5%

[0028] 减水剂： 0.32%～0.61%

[0029] 消泡剂： 0.01%～0.03%；

[0030] 按重量百分比计，第三梯度层由如下组分组成：

[0031] 陶粒轻骨料： 35.2～38%

[0032] 细骨料： 11.5%～15.6%

[0033] 硅酸盐水泥： 12.3%～16.8%

[0034] 工业废渣微粉： 22.6%～29.1%

[0035] 水 ： 6.4%～9.5%

[0036] 减水剂： 0.32%～0.61%

[0037] 消泡剂： 0.01%～0.03%。

[0038] 进一步的，陶粒轻骨料包括粒径不超过5mm、堆积密度600～800kg/m^3、筒压强度16～22MPa的粉煤灰陶粒和粒径不超过5mm、堆积密度700～850kg/m^3、筒压强度8～10MPa的高强页岩陶粒和粒径不超过5mm、堆积密度600～750kg/ m^3、筒压强度7～10MPa的高强粘土陶粒中的任意一种。

[0039] 进一步的，细骨料为粒径不超过2.5mm的黄砂、石英砂和陶瓷砂中任意一种或其混合物。

[0040] 进一步的，保温材料包括玻粒径0.3～0.6mm、堆积密度130～140kg/ m^3、导热系数0.032～0.045w/m·k的膨胀玻化微珠和粒径0.15～1.18mm、堆积密度90～100kg/ m^3、导热系数0.048～0.056 w/m·k的膨胀珍珠岩和粒径0.5～1.5mm、堆积密度20～100 kg/ m^3、导热系数0.028～0.036 w/m·k的膨胀聚苯乙烯颗粒中任意一种。

[0041] 进一步的，硅酸盐水泥为强度等级不低于42.5的普通硅酸盐水泥。

[0042] 进一步的，工业废渣微粉包括粒径小于15μm、堆积密度900～1200 kg/ m^3、比表面积400～500m^2/kg的磨细高炉矿渣和粒径小于45μm、堆积密度800～1200 kg/ m^3、比表面积600～900m^2/kg的一级粉煤灰和粒径小于0.2μm、堆积密度不超过500～800kg/ m^3、比表面积16000～20000m^2/kg的微硅粉中任意一种。

[0043] 进一步的，减水剂为减水率不小于25%的萘系或聚羧酸系高效减水剂。

[0044] 进一步的，消泡剂为753W型混凝土消泡剂。

[0045] 上述用于3D打印的功能梯度及密度梯度混凝土材料的制备方法，其步骤如下：

[0046] 1．密度梯度层的制备：

[0047] 1.1 将细骨料、硅酸盐水泥、工业废渣微粉搅拌3～5min后，将水、减水剂和消泡剂配制成混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中；

[0048] 1.2 待形成浆体之后，陶粒轻骨料倒入搅拌机中搅拌3～5min；

[0049] 1.3 按密度递减或密度递增添加陶粒轻骨料，重复步骤1.1~1.2分别得到第一梯度层、第二梯度层和第三梯度层；

[0050] 2．保温层的制备：

[0051] 2.1 将细骨料、硅酸盐水泥、工业废渣微粉搅拌3～5min后，将水、减水剂和消泡剂配制成混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中；

[0052] 2.2待形成浆体之后，将保温材料倒入搅拌机中搅拌3～5min，即得到保温层。

[0053] 基于上述功能梯度及密度梯度混凝土材料制成的墙体，保温层和密度梯度层按厚度比1:1分别作为墙体的内层和外层，其中，密度梯度层中的第一梯度层、第二梯度层和第三梯度层自下而上设置，其厚度比分别为3:2:1。

[0054] 与现有技术相比，本发明的有益效果如下：

[0055] (1)由于加入了不同掺量的轻骨料，使密度梯度层材料的密度呈梯度变化，因此混凝土构件的自重大大降低，其抗震性和结构承载力也得到大幅改善；同时，由于密度梯度是从下至上逐渐降低，这也在降低自重的前提下保证了结构的安全性与可靠性。

[0056] (2)在密度梯度层提供主要强度和防护作用的前提下，由于其自身的密度较小，使得保温层的存在不但可以降低构件的整体自重，而且可以起到保温隔热效果，改善人居舒适性，提高构件内部与外界环境的交互作用，进而达到降低能耗、节能减排的目的。

[0057] (3)在原材料的使用上，大量使用粉煤灰、矿渣等工业废渣微粉，并且也添加了大掺量的粉煤灰陶粒、页岩陶粒等废弃物资源化材料，在降低成本的同时也具有绿色发展、保护环境的作用。

附图说明

[0058] 图1为功能梯度及密度梯度混凝土材料结构示意图。

[0059] 图2为双喷头打印系统结构示意图。

具体实施方式

[0060] 如图2，双喷头同时打印密度梯度层和保温层的操作过程：

[0061] (1)把密度梯度层和保温层的混凝土材料分别装入两个具有独立打印功能的打印机器臂中；

[0062] (2)通过计算机软件预先设计好打印速率和打印路径，并用软件控制两个机器臂，把全部保温层的材料装入打印机器臂1中，密度梯度层的第一梯度层材料装入打印机器臂2中，用预先编译好的软件按照第一梯度层:第二梯度层:第三梯度层的厚度比3:2:1在计算机的控制下，同时进行打印；待机器臂2中的第一梯度层材料将要用尽时，按顺序先后装入第二梯度层材料和第三梯度层材料进行打印；最终得到具有功能梯度及密度梯度的3D打印混凝土构件。

[0063] 实施例1：

[0064] 称取48.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的一级粉煤灰放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，形成的浆体即为密度梯度层的第一梯度层材料；称取33.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的一级粉煤灰放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，待形成的浆体后把15%的一级粉煤灰陶粒倒入搅拌机中搅拌3min得到密度梯度层的第二梯度层材料；接着称取12.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的一级粉煤灰放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，待形成的浆体后把36%的粉煤灰陶粒倒入搅拌机中搅拌3min得到密度梯度层的第三梯度层材料。同时，称取10.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的一级粉煤灰放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，待形成的浆体后把38%的膨胀玻化微珠倒入搅拌机中搅拌3min即得到保温层的材料。

[0065] 把全部保温层的材料装入打印机器臂1中，密度梯度层的第一梯度层材料装入打印机器臂2中，用预先编译好的软件按照厚度比3:2:1(第一梯度层:第二梯度层:第三梯度层)在计算机的控制下，同时进行打印；待机器臂2中的第一梯度层材料将要用尽时，按顺序先后装入第二梯度层材料和第三梯度层材料进行打印；最终得到具有功能梯度及密度梯度的3D打印混凝土构件。

[0066] 用此种材料和工艺制备得到的3D打印混凝土，经过28d自然养护后，第一梯度层的密度为2300～2400kg/m^3，第二梯度层的密度为1800～1950kg/m^3，第三梯度层的密度为1500～1600kg/m^3，密度梯度层的整体密度为1940～2100kg/m^3。对于保温层，28d自然养护后，其密度为240～400 kg/m^3，导热系数为0.0568～0.085w/m·k。

[0067] 实施例2：

[0068] 称取48.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的磨细高炉矿渣放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，形成的浆体即为密度梯度层的第一梯度层材料；称取30.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的磨细高炉矿渣放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，待形成的浆体后把18%的高强页岩陶粒倒入搅拌机中搅拌3min得到密度梯度层的第二梯度层材料；接着称取12.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的磨细高炉矿渣放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，待形成的浆体后把36%的高强页岩陶粒倒入搅拌机中搅拌3min得到密度梯度层的第三梯度层材料。同时，称取10.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、28.6%的磨细高炉矿渣放入搅拌机中，搅拌3～5min后，将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中，待形成的浆体后把34%的膨胀珍珠岩倒入搅拌机中搅拌3min即得到保温层的材料。

[0069] 把全部保温层的材料装入打印机器臂1中，密度梯度层的第一梯度层材料装入打印机器臂2中，用预先编译好的软件按照厚度比3:2:1(第一梯度层:第二梯度层:第三梯度

层)在计算机的控制下,同时进行打印;待机器臂2中的第一梯度层材料将要用尽时,按顺序先后装入第二梯度层材料和第三梯度层材料进行打印;最终得到具有功能梯度及密度梯度的3D打印混凝土构件。

[0070] 用此种材料和工艺制备得到的3D打印混凝土,经过28d自然养护后,第一梯度层的密度为2300～2400kg/m^3,第二梯度层的密度为1920～2000kg/m^3,第三梯度层的密度为1730～1800kg/m^3,密度梯度层的整体密度为2000～2150kg/m^3。对于保温层,28d自然养护后,其密度为270～400 kg/m^3,导热系数为0.0625～0.0913 w/m·k。

[0071] 实施例3:

[0072] 称取48.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的微硅粉放入搅拌机中,搅拌3～5min后,将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中,形成的浆体即为密度梯度层的第一梯度层材料;称取26.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的微硅粉放入搅拌机中,搅拌3～5min后,将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中,待形成的浆体后把22%的高强粘土陶粒倒入搅拌机中搅拌3min得到密度梯度层的第二梯度层材料;接着称取12.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、24.6%的微硅粉放入搅拌机中,搅拌3～5min后,将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中,待形成的浆体后把36%的高强粘土陶粒倒入搅拌机中搅拌3min得到密度梯度层的第三梯度层材料。同时,称取10.7%的黄砂、16.8%的硅酸盐水泥、27.6%的微硅粉放入搅拌机中,搅拌3～5min后,将9.5%的水、0.38%的聚羧酸系高效减水剂以及0.02%的消泡剂配置成的混合溶液缓慢倒入搅拌均匀的粉料中,待形成的浆体后把35%的膨胀聚苯乙烯颗粒倒入搅拌机中搅拌3min即得到保温层的材料。

[0073] 把全部保温层的材料装入打印机器臂1中,密度梯度层的第一梯度层材料装入打印机器臂2中,用预先编译好的软件按照厚度比3:2:1(第一梯度层:第二梯度层:第三梯度层)在计算机的控制下,同时进行打印;待机器臂2中的第一梯度层材料将要用尽时,按顺序先后装入第二梯度层材料和第三梯度层材料进行打印;最终得到具有功能梯度及密度梯度的3D打印混凝土构件。

[0074] 用此种材料和工艺制备得到的3D打印混凝土,经过28d自然养护后,第一梯度层的密度为2300～2400kg/m^3,第二梯度层的密度为1770～1900kg/m^3,第三梯度层的密度为1600～1700kg/m^3,密度梯度层的整体密度为1980～2100kg/m^3。对于保温层,28d自然养护后,其密度为200～300 kg/m^3,导热系数为0.0476～0.0600 w/m·k。

[0075] 如图1,将实施例1-3制备的功能梯度及密度梯度混凝土材料制成墙体,保温层1和密度梯度层2按厚度比1:1分别作为墙体的内层和外层,其中,密度梯度层2中的第一梯度层2-1、第二梯度层2-2和第三梯度层2-3自下而上设置,其厚度比分别为3:2:1。

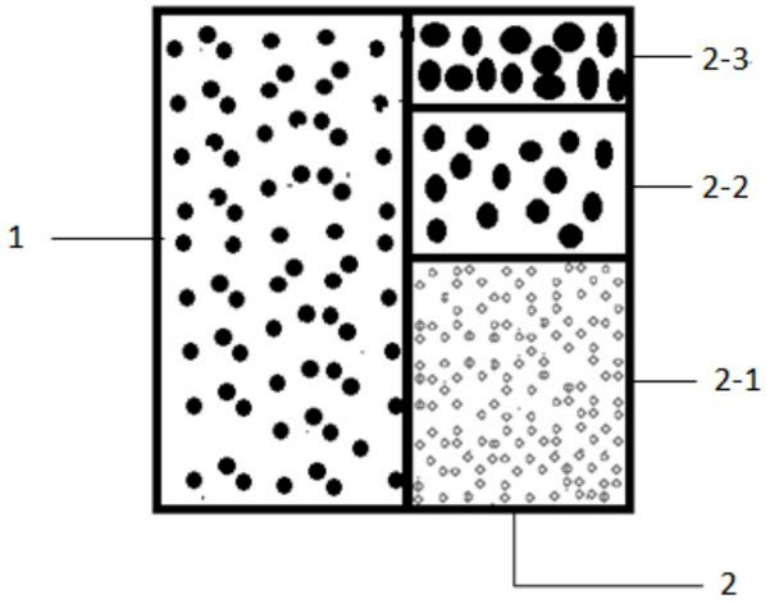


图1

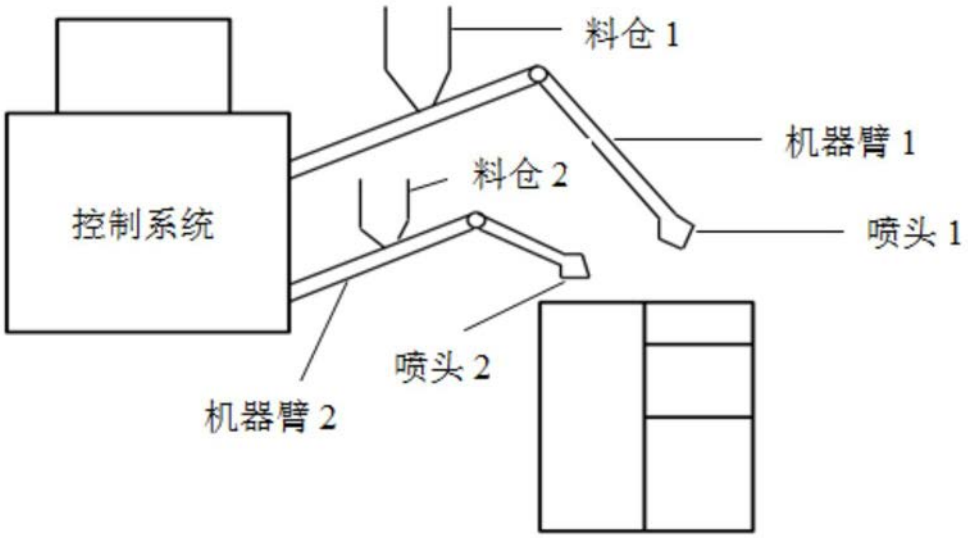


图2