



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104310918 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201410554607. 4

(22) 申请日 2014. 10. 20

(71) 申请人 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

张楠 廖娟 李国友

(74) 专利代理机构 北京中建联合知识产权代理

事务所 11004

代理人 李聚

(51) Int. Cl.

C04B 28/06 (2006. 01)

C04B 28/04 (2006. 01)

C04B 18/12 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

用于 3D 打印技术的水泥基复合材料及其制备方法 and 用途

(57) 摘要

一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料及其制备方法和用途,包括占组合物总重量 33% ~ 40% 的水泥,0% ~ 8% 的无机粉料、32% ~ 38% 的尾矿机制砂,2.5% ~ 3% 的高分子聚合物,0.1% ~ 0.5% 的减水剂和 16.7% ~ 20% 的拌和水,混合物通过添加复合调凝剂、触变剂及体积稳定剂等制备成无机复合材料,后续可直接泵入建筑用 3D 打印机中应用于施工。本发明水泥基复合材料为无机材料,取材方便,可大量应用工业废料,成本低且节能环保;凝结时间可灵活控制,超早强,粘结性好,稳定性强,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,极大地促进了 3D 打印技术的应用推广。

1. 一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,其特征在于,包含的组分及各组分的重量百分比如下:

水泥	33% ~ 40% ;
无机粉料	0% ~ 8% ;
尾矿机制砂	38% ~ 32% ;
高分子聚合物	2.5% ~ 3.0% ;
复合调凝剂	0.2% ~ 1% ;
体积稳定剂	1% ~ 2% ;
触变剂	0.5% ~ 1.5% ;
减水剂	0.1% ~ 0.5% ;
拌和水	16.7% ~ 20%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,其特征在于:所述水泥包括硫铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥,其重量比为 6:4 ~ 10:0。

3. 根据权利要求 1 所述的一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,其特征在于:所述无机粉料是粉煤灰、矿渣粉、硅灰、活化煤矸石或高炉矿渣等颗粒状的工业固体废弃粉料中的一种或两种以上的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,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 所述的一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,其特征在于:所述复合调凝剂由促凝剂和缓凝剂组成,所述促凝剂是占组合物总重量 0.05% ~ 0.1% 的碳酸锂;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。

6. 根据权利要求 1 所述的一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,其特征在于: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。

7. 根据权利要求 1 所述的一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,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。

8. 根据权利要求 1 所述的一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,其特征在于:所述减水剂是萘系减水剂、氨基高效减水剂或聚羧酸系减水剂。

9. 根据权利要求 1 ~ 8 任意一项所述的用于 3D 打印技术的水泥基复合材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

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;

步骤二、制备复合调凝剂:将作为促凝剂的碳酸锂按比例加入步骤一制得的缓凝剂中,混合均匀,制成复合调凝剂;

步骤三、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;

步骤四、制备无机复合材料:按比例称取硫铝酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、无机粉料、尾矿机制砂、高分子聚合物、复合调凝剂、体积稳定剂、触变剂、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,用于 3D 打印技术的水泥基复合材料制备完成,后续泵入建筑用 3D 打印机。

10. 权利要求 1 ~ 8 任意一项所述的用于 3D 打印技术的水泥基复合材料在建筑 3D 打印技术中的用途。

用于 3D 打印技术的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 打印材料技术领域,特别涉及一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 3D 打印(3D printing)是快速成型技术的一种,其以数字模型文件为基础,运用粉末状金属或塑料等可粘合材料,通过逐层打印的方式构造物体,最终把计算机上的蓝图变成实物。在珠宝、鞋类、工业设计、建筑工程和施工、汽车、航空航天、牙科和医疗产业、教育、地理信息系统、土木工程、枪支以及其他领域都有所应用。3D 打印建筑是通过 3D 打印技术建造起来的建筑物,由一个巨型的三维挤出机械构成,在系统的挤压头上使用齿轮传动装置来为房屋创建基础和墙壁,直接制造出建筑物。它的原理跟使用泥造砖极为相似,建成的建筑能够抵御地震和其他自然灾害。打印机操作可由电脑 CAD 制图软件操控,建造完毕后建筑体的质地类似于大理石,比混凝土的强度更高,并且不需要内置铁管进行加固。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。普通的水泥混凝土已经不能适应 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。

[0003] 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下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,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,有机材料对打印条件要求高,成本高,力学性能差,用有机材料成型的建筑宜居性差,一定程度上限制了 3D 打印技术的应用。

[0004] 而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;且一般呈流动性,没有触变性能,无法满足 3D 打印过程中的垂直堆积性能,所以一般水泥基材料无法作为 3D 打印材料使用。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料及其制备方法和用途,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;还解决有机材料对打印条件要求高、成本高、力学性能差、用有机材料成型的建筑宜居性差、一定程度上限制了 3D 打印技术的应用的问题;还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。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

一种用于 3D 打印技术的水泥基复合材料,其特征在于,包含的组分及各组分的重量百分比如下:

水泥	33% ~ 40% ;
无机粉料	0% ~ 8% ;
尾矿机制砂	38% ~ 32% ;
高分子聚合物	2.5% ~ 3.0% ;
复合调凝剂	0.2% ~ 1% ;
体积稳定剂	1% ~ 2% ;
触变剂	0.5% ~ 1.5% ;
减水剂	0.1% ~ 0.5% ;
拌和水	16.7% ~ 20%

作为本发明的优选技术方案,所述水泥占组合物总重量 33% ~ 40%,其中包括硫铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥,并且硫铝酸盐水泥与普通硅酸盐水泥的重量比为 6:4 ~ 10:0。

[0007] 作为本发明的优选技术方案,所述无机粉料是工业固废掺合料是指具有一定潜在的水化活性的物质,包括粉煤灰、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。

[0008] 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类聚合物。

[0009] 优选的,所述复合调凝剂由促凝剂和缓凝剂组成,所述促凝剂是占组合物总重量 0.05% ~ 0.1% 的碳酸锂;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。

[0010] 优选的,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合物类减缩剂或聚醇类减缩剂。

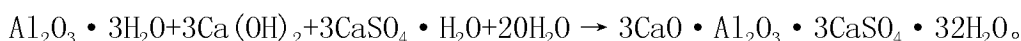
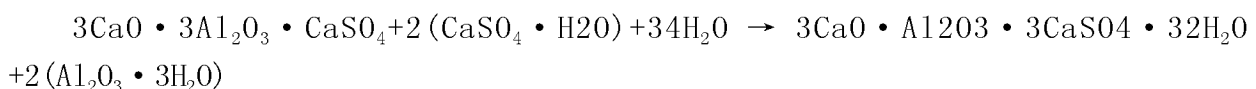
[0011] 优选的,所述触变剂可以是羟乙基纤维素醚类触变剂或有机膨润土类触变剂。

[0012] 优选的,所述减水剂可以是萘系减水剂、氨基高效减水剂或聚羧酸系减水剂。

[0013] 其中,配方中各主要组分的作用机理为:

1、水泥

包括硫铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥,其中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快。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:



[0014] 普通硅酸盐水泥主要组成矿物是:硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙和铁铝酸四钙四

种。各种熟料矿物的水化速度依次是： $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ ，其终凝后的后期强度变化依次是： $C_2S > C_3S > C_4AF > C_3A$ 。普通硅酸盐水泥早期强度低，且凝结时间慢。硫铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥复合使用，硫铝酸盐水泥水化能够消耗了 $Ca(OH)_2$ 的浓度，降低水泥浆体的碱度，加快普通硅酸盐水泥中 C_3S 的水化作用，加快了水泥硬化速度从而使强度得到提高，但同时也使浆液的流动性减小。为满足材料的使用要求，要求浆液具有较好的流动性，加入减水剂对复合水泥浆体的流动性进行改善。

[0015] 2、无机粉料

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。并能提高材料硬化后的强度和耐久性。

[0016] 3、尾矿机制砂

人工砂被当做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，尾矿砂大量的堆积，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。

[0017] 4、复合调凝剂

通过促凝剂和缓凝剂的复合，在其掺入水泥混凝土中，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 C_3A 和无水硫铝酸钙的迅速水化形成大量钙矾石，迅速缩短水泥的凝结时间；其中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较为平缓，使 3D 打印材料的凝结时间更加稳定、容易控制。

[0018] 5、体积稳定剂

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，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。

[0019] 6、触变剂

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。

[0020] 7、高分子聚合物

具有极突出的防水性能，粘结强度好，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。

[0021] 8、减水剂

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条件下,节约水泥用量的外加剂。与普通减水剂相比,本发明所用减水剂的减水及增强作用都较强。水泥加水拌合后,由于水泥颗粒分子引力的作用,使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。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。

[0022] 本发明还设涉及上述的用于 3D 打印技术的水泥基复合材料的制备方法,包括如下步骤:

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;

步骤二、制备复合调凝剂:将作为促凝剂的碳酸锂按比例加入步骤一制得的缓凝剂中,混合均匀,制成复合调凝剂;

步骤三、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;

步骤四、制备无机复合材料:按比例称取硫铝酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、无机粉料、尾矿机制砂、高分子聚合物、复合调凝剂、体积稳定剂、触变剂、减水剂和水,先将固体粉料混合均匀,充分搅拌后混匀。至此,用于 3D 打印技术的水泥基复合材料制备完成,后续泵入建筑用 3D 打印机。

[0023] 本发明还设涉及上述的用于 3D 打印技术的水泥基复合材料在建筑 3D 打印技术中的用途。

[0024] 与现有技术相比,本发明的技术优势在于:

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有毒气体,对环境对人体无害;

2、通过调节复合调凝剂中促凝剂和缓凝剂的组成实现材料凝结时间的灵活控制,调整范围大,一般为 10min ~ 60min。本材料中同时应用促凝剂和缓凝剂,是因为它们对水泥水化的作用机理不同和作用时间段不同,缓凝剂通过吸附等作用首先阻止或延缓水泥中的 C_2S 、 C_3A 等的反应速率,延缓 $Ca(OH)_2$ 的成核和形成,从而延缓水泥水化反应的诱导期,及延长水泥的初凝时间;而促凝剂 Li_2CO_3 会和水泥水化过程中生成的 $Ca(OH)_2$ 反应,生成高碱度的 $LiOH$ 提高硫铝酸盐水泥水化环境的碱度,促使 AFt 的形成加速其凝结和早期水化进程。缓凝剂主要作用于水泥水化的诱导期之前,延缓水泥的初凝时间;而促凝剂主要作用是

缩短水泥水化诱导期,使其初凝时间、初凝到终凝都缩短,所以促凝剂和缓凝剂同时使用才能够使水泥基 3D 打印材料具有一定的初凝时间,满足施工,同时有很短的终结时间使其 2h 即具有很高的强度;

3、配方主要为无机材料,水泥基材的应用使其具有很高的早期强度和快速凝结功能,经检测,复合材料通过 3D 打印机挤压成型后,2h 内即可达到 10 ~ 20MPa 的抗压强度,3 天后抗压强度为 40 ~ 50MPa,28 天后抗压强度为 50 ~ 60MPa,本发明水泥基复合材料制品的初凝时间一般为 20 ~ 50 分钟,凝结的终结时间集中在 30 ~ 60 分钟,打印成型的建筑在短时间内即具有移动及装配使用性能;

4、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,极大地促进了 3D 打印技术的应用推广;

5、原材料中包含大量的工业固体废弃物,绿色,节能,环保。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施范例,进一步阐明本发明,应理解这些实施例仅用于说明本发明而并不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。

[0026] 本发明提供了一种适合建筑 3D 打印使用的水泥基复合材料,利用普通硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥等水泥作为主要基质,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使其适用于 3D 打印,具有凝结快速,超早强,粘结性能和体积稳定性好的特点。各原料各组分所占重量比为:水泥 33% ~ 40%(包含重量比为 8:2 ~ 10:0 的硫铝酸盐水泥和普通硅酸盐水泥);无机粉料 8% ~ 0%;尾矿机制砂 38% ~ 32%;高分子聚合物 2.5% ~ 3.0%;复合调凝剂 0.2% ~ 1%;体积稳定剂 1% ~ 2%;触变剂 0.5% ~ 1.5%;减水剂 0.1% ~ 0.5%;拌和水 16.7% ~ 20%。作为优选的技术方案,所述无机粉料是粉煤灰、矿渣粉、硅灰、活化煤矸石或高炉矿渣等颗粒状的工业固体废弃粉料中的一种或两种以上的混合物。所述复合调凝剂由促凝剂和缓凝剂组成,所述促凝剂是占组合物总重量 0.05% ~ 0.1% 的碳酸锂;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合物类或聚醇类。所述高分子聚合物可以是乙烯-醋酸乙烯共聚合物类或丙烯酸酯类。所述触变剂可以是羟乙基纤维素醚类或有机膨润土类。所述减水剂可以是萘系减水剂、氨基高效减水剂或聚羧酸系减水剂。下面是具体实施例:

实施例一:

硫铝酸盐水泥 30%,普通硅酸盐水泥 3%,矿粉 8%,尾矿机制砂 38%,高分子聚合物 2.7%,萘系高效减水剂 0.2%,碳酸锂 0.05%,四硼酸钠 0.1%,葡糖糖酸钠 0.1%,酒石酸 0.05%,触变剂 0.5%,淀粉醚 0.2%,聚丙烯纤维 0.1%,减缩剂 1%,拌合水 16.2%。

[0027] 上述 3D 打印材料的制备方法为:将以上粉状原料预先混合,加水充分搅拌后即可供建筑 3D 打印机泵送并挤出施工使用,每次的搅拌量可根据打印速度进行控制。具体步骤

如下：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；

步骤二、制备复合调凝剂：将作为促凝剂的碳酸锂按比例加入步骤一制得的缓凝剂中，混合均匀，制成复合调凝剂；

步骤三、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；

步骤四、制备无机复合材料：按比例称取硫铝酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、无机粉料、尾矿机制砂、高分子聚合物、复合调凝剂、体积稳定剂、触变剂、减水剂和水，先将固体粉料混合均匀，充分搅拌后混匀。至此，用于 3D 打印技术的水泥基复合材料制备完成，后续泵入建筑用 3D 打印机。

[0028] 对本实施例 3D 打印的水泥基复合材料的性能进行检测，检测结果如下：

初凝时间 43min，终结时间 56min；

抗压强度 $R_{2h}=13.5\text{MPa}$ ， $R_{3d}=42\text{MPa}$ ， $R_{28d}=52.4\text{MPa}$ ；

自由膨胀率：0.015%。

[0029] 实施例二：

硫铝酸盐水泥 40%，粉煤灰 5%，尾矿机制砂 32%，高分子聚合物 3%，萘系高效减水剂 0.25%，碳酸锂 0.1%，四硼酸钠 0.1%，葡糖糖酸钠 0.1%，酒石酸 0.05%，触变剂 1%、淀粉醚 0.1%，聚丙烯纤维 0.1%、减缩剂 1.2%，拌合水 17%。

[0030] 具体实施步骤同实施例一，每次的搅拌量可根据打印速度进行控制。

[0031] 对本实施例 3D 打印的水泥基复合材料的性能进行检测，检测结果如下：

初凝时间 25min，终结时间 37min，

抗压强度 $R_{2h}=18.3\text{MPa}$ ， $R_{3d}=43.1\text{MPa}$ ， $R_{28d}=57.2\text{MPa}$

自由膨胀率：0.010%。

[0032] 实施例三：

硫铝酸盐水泥 30%，普通硅酸盐水泥 5%，S95 级矿粉 8%，尾矿机制砂 35%，高分子聚合物 2.5%，萘系高效减水剂 0.2%，碳酸锂 0.05%，四硼酸钠 0.1%，葡糖糖酸钠 0.1%，触变剂 0.5%，聚丙烯纤维 0.1%，淀粉醚 0.25%，减缩剂 1%，拌合水 17.2%。

[0033] 具体实施步骤同实施例一，每次的搅拌量可根据打印速度进行控制。

[0034] 对本实施例 3D 打印的水泥基复合材料的性能进行检测，检测结果如下：

初凝时间 35min，终结时间 48min；

抗压强度 $R_{2h}=16.5\text{MPa}$ ， $R_{3d}=43.2\text{MPa}$ ， $R_{28d}=53.6\text{MPa}$ ；

自由膨胀率：0.013%。

[0035] 实施例四：

硫铝酸盐水泥 33%，普通硅酸盐水泥 4%，活化煤矸石粉 5%，尾矿机制砂 35%，高分子聚合物 2.7%，氨基磺酸盐高效减水剂 0.1%，碳酸锂 0.05%，四硼酸钠 0.1%，葡糖糖酸钠 0.1%，触变剂 1.5%，聚丙烯纤维 0.1%，淀粉醚 0.15%，减缩剂 1%，拌合水 17.2%。

[0036] 具体实施步骤同实施例一，每次的搅拌量可根据打印速度进行控制。

[0037] 对本实施例 3D 打印的水泥基复合材料的性能进行检测，检测结果如下：

初凝时间 40min，终结时间 58min；

抗压强度 $R_{2h}=13.5\text{MPa}$, $R_{3d}=33.2\text{MPa}$, $R_{28d}=50.4\text{MPa}$;

自由膨胀率 :0.010%。

[0038] 实施例五:

硫铝酸盐水泥 40%, 硅灰 3%, 尾矿机制砂 36%, 高分子聚合物 2%, 萘系减水剂 0.15%, 碳酸锂 0.05%, 四硼酸钠 0.15%, 葡糖糖酸钠 0.1%, 触变剂 0.5%, 聚丙烯纤维 0.1%, 淀粉醚 0.15%, 减缩剂 1%, 拌合水 16.8%。

[0039] 具体实施步骤同实施例一, 每次的搅拌量可根据打印速度进行控制。

[0040] 对本实施例 3D 打印的水泥基复合材料的性能进行检测, 检测结果如下:

初凝时间 25min, 终结时间 39min;

抗压强度 $R_{2h}=25.5\text{MPa}$, $R_{3d}=49.3\text{MPa}$, $R_{28d}=60.6\text{MPa}$;

自由膨胀率 :0.008%。

[0041] 综上, 经检测, 复合材料通过 3D 打印机挤压成型后, 2h 内即可达到 10 ~ 20MPa 的抗压强度, 3 天后抗压强度为 40 ~ 50MPa, 28 天后抗压强度为 50 ~ 60MPa, 本发明水泥基复合材料制品的初凝时间一般为 20 ~ 50 分钟, 凝结的终结时间集中在 30 ~ 60 分钟, 打印成型的建筑在短时间内即具有移动及装配使用性能, 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, 极大地促进了 3D 打印技术的应用推广。