



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106007587 B

(45)授权公告日 2018.06.08

(21)申请号 201610307917.5

C04B 7/02(2006.01)

(22)申请日 2016.05.11

C04B 7/32(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C04B 14/06(2006.01)

申请公布号 CN 106007587 A

C04B 22/06(2006.01)

(43)申请公布日 2016.10.12

C04B 22/12(2006.01)

(73)专利权人 武汉理工大学

C04B 24/12(2006.01)

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

C04B 24/38(2006.01)

(72)发明人 蔡守卫 孙孟琪 何桂海 马保国
郅真真 余后梁 吴世明

C04B 24/42(2006.01)

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

C04B 16/06(2006.01)

C04B 24/26(2006.01)

C04B 22/14(2006.01)

C04B 103/30(2006.01)

代理人 崔友明

审查员 邵正山

(51)Int.Cl.

C04B 28/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种3D打印砂浆及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种3D打印砂浆及其制备方法，属于建筑材料领域，该发明主要由复配水泥70%-90%，石英砂5%-20%，石灰0.2%-2%，促凝剂1%-5%，减水剂0%-3%，消泡剂0%-3%，增稠剂0%-0.5%，纤维0.2-0.8%。本发明浆体能够实现快硬，且触变性良好和较好的流动性，初凝时间最快可达两分钟以内，能够满足3D打印砂浆快干快硬的要求，且后期强度高。

1. 3D打印砂浆，其主要组分及其质量百分含量是：复配水泥70%-90%，石英砂5%-20%，石灰0.2%-2%，促凝剂1%-5%，减水剂0%-3%，消泡剂0%-3%，增稠剂0%-0.5%，纤维0.2%-0.8%；所述的复配水泥的组分以及含量为：快硬硫铝酸盐水泥70%-90%，普通硅酸盐水泥5%-20%，铝酸盐水泥0-15%，按质量100%复配；所述的快硬硫铝酸盐水泥强度等级为42.5MPa；所述的普通硅酸盐水泥的强度等级42.5MPa；所述的铝酸盐水泥的强度等级42.5MPa；所述的促凝剂为无水氯化锂，无水氯化钙和无水硫酸钠中的一种或几种的混合，所述的石灰为快速石灰，消化时间为7-9min，消化温度为95℃-97℃。

2. 根据权利要求1所述的3D打印砂浆，其特征在于其主要组分及其质量百分含量是：复配水泥80%-90%，石英砂5%-15%，石灰0.2%-2%，促凝剂1%-4%，减水剂0.3%-1%，消泡剂0.1%-1%，增稠剂0.1%-0.5%，纤维0.2%-0.8%。

3. 根据权利要求1所述的3D打印砂浆，其特征在于所述的石英砂为普通石英细砂，过200目筛。

4. 根据权利要求1所述的3D打印砂浆，其特征在于所述的减水剂为三聚氰胺高效减水剂或超干粉活性减水剂。

5. 根据权利要求1所述的3D打印砂浆，其特征在于所述的消泡剂为硅聚醚水泥砂浆粉状消泡剂。

6. 根据权利要求1所述的3D打印砂浆，其特征在于所述的增稠剂为纤维素醚或聚丙烯酰胺。

7. 根据权利要求1所述的3D打印砂浆，其特征在于所述的纤维为聚丙烯纤维。

8. 权利要求1所述的3D打印砂浆的制备方法，包括有以下步骤：

将水泥按比例复配后，混匀后所得复配水泥待用；

将复配水泥和石英砂，石灰，减水剂，消泡剂，增稠剂，纤维按比例称量后混匀得到粉料待用；

在使用时将促凝剂先溶于水，得到水溶液；

将粉料与水溶液分别装于不同的枪室，在使用时控制出料与出水的速度，使得水料比在0.3-0.35。

一种3D打印砂浆及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料领域,提供了一种应用于3D打印砂浆的制备方法。

背景技术

[0002] 3D打印技术是近30年来得到广泛关注和迅速发展的一种新型的材料制备技术。它以数字化模型为基础,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,由于其在制造工艺方面的创新被认为是“第三次工业革命的重要生产工具”。3D打印技术与传统的材料制备技术最大的区别就是整合了制备方式中的不合理步骤,将原材料用类似“堆积”的方式实现整件成型,这极大地提高了制备效率,以及减少了原材料的浪费。正因如此,3D打印技术自问世以来,得到了世界各国、各行业的广泛关注,对3D打印技术在各行业中应用的研究层出不穷。近年来,3D打印获得了快速的发展,其应用已涉及到很多领域。如:生物、医学领域已成功地使用3D打印技术进行人造血管等人体组织器官的制造,对医学技术的发展起到重要的作用;在建筑领域,3D打印技术可以提高施工效率,节约资源,并且可应用于建筑模型风洞实验和效果展示等。除此之外,3D打印技术还可应用于汽车工业、电子电器、服装首饰、个性设计等众多领域之中。

[0003] 3D打印砂浆是基于3D打印技术的基础上应用于混凝土与砂浆建筑施工的新技术,其主要工作原理是将配置好的混凝土或砂浆浆体通过挤出装置,在三维软件的控制下,按照预先设置好的打印程序,由喷嘴挤出进行打印,最终得到设计的构件。而随着3D打印砂浆技术的出现,普通的砂浆已无法满足其技术的要求,对打印的浆体提出更高的要求,主要是对施工性能和硬化后的力学性能。当然,3D打印砂浆技术目前尚属于探索阶段,还存在许多问题。为满足3D打印的需要,砂浆将必须具备更好的流变性且能在空气中迅速凝结;还需要解决各层之间如何完美无缺的结合问题,这需要新型外加剂来完成。

[0004] 而目前现有技术最主要的问题是3D打印设备技术以及3D打印成型材料种类很少,主要为有机材料,其在高温熔融打印过程中极易发生氧化还原反应,产生有毒气体,对环境以及人体造成伤害。而目前以水泥基为基础的3D打印材料很少,中国专利CN104310918A公开了一种用于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,测试了凝结时间和抗压强度和竖向膨胀率,但是其凝结时间在10min—60min,使用的为挤出法打印,材料使用的是硫铝酸盐水泥,其流动性损失较快,材料容易堵住管道,而且长时间操作打印浆体层与层之间的连接性能较差,使得建筑的有安全隐患。中国专利CN104891891A公布了本发明涉及一种3D打印水泥基材料及其制备方法,采用粉状胶凝材料和骨料组成,所述的粉状胶凝材料由水泥、活性掺合料、减水剂、早强剂、调凝剂、膨胀剂、粘结剂、引气剂、保塑剂、憎水剂、淀粉醚、粉末填料和纤维组成,所述的骨料由细骨料和粗骨料组成。与现有技术相比,本发明具有良好工作性能、可建造性能、力学性能和耐久性能等优

点,但是其凝结时间也在30-60min以内,时间较长,而且此体系采用的是硅酸盐水泥为基础,在冬季水温较低时,其水化速度较慢,不适宜快速打印成型。

发明内容

[0005] 针对目前3D打印材料及施工打印的方式,以及打印材料凝结硬化时间过长,不易冬季施工,本发明提供一种具有良好使用性能,强度高,凝结时间短,适宜冬季施工的3D打印砂浆材料及其制备方法。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:3D打印砂浆,其主要组分及其质量百分含量是:复配水泥70%-90%,石英砂5%-20%,石灰0.2%-2%,促凝剂1%-5%,减水剂0%-3%,消泡剂0%-3%,增稠剂0%-0.5%,纤维0.2%-0.8%。

[0007] 按上述方案,优选配方其主要组分及其质量百分含量是:复配水泥80%-90%,石英砂5%-15%,石灰0.2%-2%,促凝剂1%-4%,减水剂0.3%-1%,消泡剂0.1%-1%,增稠剂0.1%-0.5%,纤维0.2%-0.8%。

[0008] 按上述方案,所述的复配水泥的组分以及含量为:快硬硫铝酸盐水泥70%-90%,普通硅酸盐水泥5%-20%,铝酸盐水泥0-15%,按质量100%复配;所述的快硬硫铝酸盐水泥强度等级为42.5MP;所述的普通硅酸盐水泥的强度等级42.5MPa;所述的铝酸盐水泥的强度等级42.5MPa。

[0009] 按上述方案,所述的石英砂为普通石英细砂,过200目筛。

[0010] 按上述方案,所述的石灰为快速石灰,消化时间为7-9min,消化温度为95°C-97°C。

[0011] 按上述方案,所述的促凝剂为无水氯化锂,无水氯化钙和无水硫酸钠中的一种或几种的混合。

[0012] 按上述方案,所述的减水剂为三聚氰胺高效减水剂或超干粉活性减水剂。

[0013] 按上述方案,所述的消泡剂为硅聚醚水泥砂浆粉状消泡剂。

[0014] 按上述方案,所述的增稠剂为纤维素醚或聚丙烯酰胺。

[0015] 按上述方案,所述的纤维为聚丙烯纤维。

[0016] 所述的3D打印砂浆的制备方法,包括有以下步骤:

[0017] (1)将水泥按比例复配后,混匀后所得复配水泥待用;

[0018] (2)将复配水泥和石英砂,石灰,减水剂,消泡剂,增稠剂,纤维按比例称量后混匀得到粉料待用;

[0019] (3)在使用时将促凝剂先溶于水,得到水溶液;

[0020] (4)将粉料与水溶液分别装于不同的枪室,在使用时控制出料与出水的速度,使得水料比在0.3-0.35。

[0021] 该发明浆体能够实现快硬,且触变性良好和较好的流动性,初凝时间最快可达两分钟以内,能够满足3D打印砂浆快干快硬的要求,且后期强度高。

[0022] 采用上述原材料和方法制备一种应用于3D打印砂浆的技术原理主要如下:

[0023] 1、关于3D打印砂浆快速凝结硬化的要求:首先,3D打印砂浆材料最关键的就是浆体的凝结硬化时间,采用的水泥主体是硫铝酸盐,其本身就是快硬水泥能够实现快速凝结,且具有早期强度,是作为打印砂浆基体材料。此外为了能够调节凝结时间,使用铝酸盐与普通硅酸盐复配可以有效的加速水泥的早期的硬化,因为有研究表明5%-10%的普通硅酸盐

水泥掺入可以促进水泥早期水化，而铝酸盐也是快硬型水泥，且主要矿物为CA，与水水化速度快，可以有效加速水泥体系的早期反应。氯化锂以及氯化钙、硫酸钠等盐作为促凝剂的掺入，其离子半径较小，极化作用强，水化半径大，盐的掺入能够使得硫铝酸盐水泥的水化诱导期消失，再加水后能够直接进入水化加速期，增加了硫铝酸盐水泥早期水化速率以及放热量，主要原因是由于盐能够有效的降低浆体内部的 ζ 电位，加速水泥浆体的团聚，促进水泥浆体的硬化。此外，温度对水泥的水化有很大的影响，盐溶解放热以及生石灰的加入可以水化放热，都可以提高早期浆体温度，加速水化，促进硫铝酸盐凝结硬化。

[0024] 关于3D打印砂浆施工性能的要求：作为3D打印砂浆，除了需要能够速凝，还需要具有良好的流动性和粘聚性，细沙的掺入可以有效的改善浆体前期的流动性，改善粉料的颜色。减水剂为三聚氰胺减水剂或超干粉活性减水剂，其与水泥混凝土体系有良好的匹配性，能够有效的增加浆体的流动性能和，改善其施工性能，且使砂浆的结构更致密，强度增加。此外，由于为了能够增加砂浆的粘聚性，使用聚丙烯酰胺或纤维素醚增稠剂，可以有效的改善浆体的稠度；而且使用了纤维可以减少打印砂浆在后期使用过程中的收缩。

[0025] 本发明的有益效果：该材料具有优良的工作性能，该材料新拌浆体具有很好的塑性、粘附力和抗塑性变形性能，在打印叠加时施工不会出现流淌、坍塌现象、打印构件侧向变形可控，打印层与层之间可形成良好衔接，不会因衔接不良导致打印的建筑构件存在很多层间空隙，给建筑物留下安全隐患，尤其是能够实现快速凝结硬化，凝结时间在2-6min，在冬季施工凝结时间可达6min左右。此外材料具有良好的力学性能，具有较高的早期强度，后期强度持续发展，可达到建筑结构设计要求。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例进一步说明本申请之发明，但实施例不应视作对本发明权利的限定。

[0027] 本发明所述的所述的快硬硫铝酸盐水泥强度等级为42.5MP；所述的普通硅酸盐水泥的强度等级42.5MPa；所述的铝酸盐水泥的强度等级42.5MPa；所述的石英砂为普通石英细砂，过200目筛；所述的石灰为快速石灰，消化时间为7-9min，消化温度为95℃-97℃。

[0028] 实施例1：

[0029] 一种应用于3D打印砂浆的制备方法，复配水泥90%，石英砂7%，生石灰1.5%，无水氯化锂促凝剂1.0%，三聚氰胺高效减水剂0.2%，硅聚醚水泥砂浆粉状消泡剂0.1%，纤维素醚增稠剂0.1%，聚丙烯纤维0.1%，复配水泥由硫铝酸盐水泥80%，铝酸盐水泥10%，普通硅酸盐水泥10%组成。主要施工方式是将水泥按相应比例复配后，混匀待用。将复配水泥和石英细砂，石灰，减水剂，消泡剂，增稠剂，纤维按相应比例称量后混匀得到粉料待用。在使用时将促凝剂先溶于水，得到水溶液。将粉料与水溶液分别装于不同的枪室，在使用时控制出料与出水的速度，能够有效的快速凝结硬化。此配方的3D打印砂浆初凝时间为60s，终凝时间为3min。1h抗压强度48.3MPa，抗折4.5MPa。

[0030] 实施例2：

[0031] 一种应用于3D打印砂浆的制备方法，复配水泥85%，石英细沙12%，生石灰1.0%，无水氯化锂促凝剂1.0%，超干粉活性减水剂0.2%，硅聚醚水泥砂浆粉状消泡剂0.2%，聚丙烯酰胺增稠剂0.2%，聚丙烯纤维0.4%，复配水泥硫铝酸盐水泥70%，铝酸盐水泥10%，

普通硅酸盐水泥20%。主要施工方式是将水泥按相应比例复配后,混匀待用。将复配水泥和石英细砂,石灰,减水剂,消泡剂,增稠剂,纤维按相应比例称量后混匀待用。在使用时将促凝剂先溶于水,得到水溶液。将粉料与水溶液分别装于不同的枪室,在使用时控制出料与出水的速度,能够有效的快速凝结硬化。此配方的3D打印砂浆初凝时间为1min40s,终凝时间为3min50s。1h抗压强度45.2MPa,抗折4.2MPa.

[0032] 实施例3:

[0033] 一种应用于3D打印砂浆的制备方法,复配水泥86%,石英砂10%,生石灰0.5%,无水硫酸钠促凝剂2.5%,三聚氰胺高效减水剂0.3%,硅聚醚水泥砂浆粉状消泡剂0.2%,纤维素醚增稠剂0.1%,聚丙烯纤维0.4%,复配水泥硫铝酸盐水泥90%,铝酸盐水泥5%,普通硅酸盐水泥5%。主要施工方式是将水泥按相应比例复配后,混匀待用。将复配水泥和石英细砂,石灰,减水剂,消泡剂,增稠剂,纤维按相应比例称量后混匀得到粉料待用。在使用时将促凝剂先溶于水,得到水溶液。将粉料与水溶液分别装于不同的枪室,在使用时控制出料与出水的速度,能够有效的快速凝结硬化。此配方的3D打印砂浆初凝时间为2mins,终凝时间为3min50s。1h抗压强度48.1MPa,抗折4.3MPa.

[0034] 实施例4:

[0035] 一种应用于3D打印砂浆的制备方法,复配水泥80%,石英细沙15%,生石灰1.0%,无水氯化钙促凝剂3%,三聚氰胺高效减水剂0.4%,硅聚醚水泥砂浆粉状消泡剂0.2%,纤维素醚增稠剂0.1%,聚丙烯纤维0.3%,复配水泥由硫铝酸盐水泥70%,铝酸盐水泥10%,普通硅酸盐水泥20%。主要施工方式是将水泥按相应比例复配后,混匀待用。将复配水泥和石英细沙,石灰,减水剂,消泡剂,增稠剂,纤维按相应比例称量后混匀得到粉料待用。在使用时将促凝剂先溶于水,得到水溶液。将粉料与水溶液分别装于不同的枪室,在使用时控制出料与出水的速度,能够有效的快速凝结硬化。此配方的3D打印砂浆初凝时间为3min,终凝时间为5min20s。1h抗压强度48.2MPa,抗折4.2MPa。