



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108249858 B

(45) 授权公告日 2021.08.24

(21) 申请号 201810089982.4

C04B 28/06 (2006.01)

(22) 申请日 2018.01.30

B33Y 70/10 (2020.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B33Y 80/00 (2015.01)

申请公布号 CN 108249858 A

(56) 对比文件

CN 106699039 A, 2017.05.24

(43) 申请公布日 2018.07.06

CN 106800391 A, 2017.06.06

(73) 专利权人 盈创建筑科技(上海)有限公司

CN 106186974 A, 2016.12.07

地址 201500 上海市金山区枫泾镇曹黎路  
38弄25号1185室

CN 106064911 A, 2016.11.02

(72) 发明人 马义和

CN 104961411 A, 2015.10.07

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务  
所(特殊普通合伙) 11463

WO 2013043908 A1, 2013.03.28

代理人 程晓

CN 104891891 A, 2015.09.09

审查员 王文杰

(51) Int.Cl.

C04B 28/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

C04B 28/08 (2006.01)

(54) 发明名称

3D打印材料、其制备方法和应用以及3D制品

(57) 摘要

本发明提供了一种3D打印材料、其制备方法和应用以及3D制品,涉及3D打印技术领域。一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;干粉中不含粗骨料,包含水泥、掺合料、细骨料、保塑剂、粘结剂和纤维;其中掺合料包括矿粉和粉煤灰,以重量比计,矿粉:粉煤灰为(11~33):(8~30);细骨料包括干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物,以重量比计,干砂:高炉水渣:建筑垃圾粉碎物为(3~69):(1~60):(1~65);溶剂包括丙烯酸乳液、水和任选的减水剂。本发明获得了一种无粗骨料,强度高、成型快,不易塌落变形的3D打印材料及其制备方法,该3D打印材料及其制备方法获得的3D打印材料可应用于建筑领域的3D打印并获得3D制品。

1. 一种3D打印材料,其特征在于,包括干粉和溶剂;  
所述干粉按重量百分比计包括如下组分:

灰水泥 24.46%

矿粉 12%

粉煤灰 8%

烘干砂 15%

高炉水渣 20%

建筑垃圾粉碎物 20%

HPMC 纤维素 0.02%

聚乙烯醇 0.02%

耐碱短切玻璃纤维 0.5%

所述溶剂按重量百分比计包括如下组分:

β-甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

丙烯酸乳液 0.25%

水 99.5%;

所述干粉与所述溶剂的质量比为100:13。

2. 按照权利要求1所述3D打印材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将干粉与溶剂混合,得到3D打印材料。

3. 按照权利要求2所述3D打印材料的制备方法,其特征在于,3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维混合均匀,加温至20~50℃,得到3D打印材料。

4. 权利要求1所述的3D打印材料或权利要求2或3所述的3D打印材料的制备方法制备得到的3D打印材料在3D打印建筑物中的应用。

5. 采用权利要求1所述的3D打印材料或权利要求2或3所述的3D打印材料的制备方法制备得到的3D打印材料打印出的3D制品。

## 3D打印材料、其制备方法和应用以及3D制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及3D打印技术领域,具体而言,涉及一种3D打印材料、其制备方法和应用以及3D制品。

### 背景技术

[0002] 3D打印是一种与减材制造和等材制造等传统的制造技术迥然不同的,以模型的三维数据为基础,通过打印机喷嘴挤出材料,逐层打印增加材料来生成3D实体的技术,因此又称为添加制造(增材制造),其包含多方面的前沿技术,例如:建模技术、机电控制技术、信息技术、材料科学等。

[0003] 虽然3D打印具有形式更自由,用时短、环保性好和节能的优势,但作为一种目前正处于研发试用阶段的新型技术,3D打印技术与传统的构建工艺相比依然存在一些问题,其中比较重要的就是打印材料的问题,3D打印过程中,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3D打印材料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,最后得到构件。但在实际打印过程中由于这种工艺要求材料具有较高的可塑性,在成型过程中的无需支撑,因此3D打印对原材料的强度、成型速度、塌落度和可塑性提出了更高的要求,目前的3D打印材料普遍存在成型速度慢,容易塌落等问题,普通传统3D打印材料已经很难满足其技术要求,因此开发一种强度更高、不易塌落、成型快的3D打印材料,以适应3D打印技术的需要,同时提供配合使用的3D打印材料的制备方法,是目前3D打印技术领域的重要工作。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种3D打印材料,该材料粘结性能好、强度高、不易塌落,且泵送性能好,打印出的产品成型快。

[0006] 本发明的目的之二在于提供上述3D打印材料的制备方法,该方法流程简单,用时短,易于操作。

[0007] 本发明的目的之三在于上述3D打印材料或3D打印材料的制备方法制备得到的3D打印材料在3D打印建筑材料中的应用。

[0008] 本发明的目的之四在于上述3D打印材料或3D打印材料的制备方法制备得到的3D打印材料打印出的3D制品,其具有和上述3D打印材料相同的优势,3D制品强度高、不易塌落。

[0009] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0010] 一种3D打印材料,该3D打印材料包括干粉和溶剂;

[0011] 干粉不含粗骨料,包括:水泥、掺合料、细骨料、保塑剂、粘结剂和纤维;掺合料包括矿粉和粉煤灰,以重量比计,矿粉:粉煤灰为(11~33):(8~30);细骨料包括干砂、高炉水渣和建筑垃圾粉碎物,以重量比计,干砂:高炉水渣:建筑垃圾粉碎物为(3~69):(1~60):(1~65);

- [0012] 溶剂包括:丙烯酸乳液、水和任选的减水剂。
- [0013] 优选地,干粉按重量百分比计包括如下组分:水泥8~30%、矿粉11~33%、粉煤灰8~30%、细骨料49~67%、保塑剂0.01~0.03%、粘结剂0.01~0.03%和纤维0.4~0.7%;
- [0014] 优选地,干粉按重量百分比计包括如下组分:水泥8~30%、矿粉11~33%、粉煤灰8~30%、干砂49~67%、高炉水渣0.5%~10%、建筑垃圾粉碎物0.5%~10%、保塑剂0.01~0.03%、粘结剂0.01~0.03%和纤维0.4~0.7%。
- [0015] 优选地,溶剂按重量百分比计包括如下组分:减水剂0.06~0.3%、丙烯酸乳液0.11~0.44%和水99.26~99.83%。
- [0016] 优选地,3D打印材料中溶剂与干粉的重量比在13~16%;和/或,3D打印材料的水灰比为32~45%。
- [0017] 优选地,水泥为硅酸盐水泥、矿渣水泥、硫铝酸盐水泥或铝酸盐改性硅酸盐水泥中的一种或几种;
- [0018] 优选地,水泥为白水泥和/或灰水泥,优选为灰水泥;
- [0019] 优选地,保塑剂为硅藻土、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素醚、甲基羟丙基纤维素醚、CMC纤维素、HPMC纤维素或木质纤维素中的一种或几种,优选为HPMC纤维素;
- [0020] 优选地,粘结剂为可再分散乳胶粉和/或聚乙烯醇;优选为聚乙烯醇;
- [0021] 优选地,纤维为聚丙烯纤维、耐碱玻璃纤维、耐碱短切玻璃纤维或玄武岩纤维中的一种或几种;优选为耐碱短切玻璃纤维。
- [0022] 优选地,减水剂为木质素磺酸盐、 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物、三聚氰胺甲醛缩聚物或聚羧酸盐减水剂中的一种或几种;优选为 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物。
- [0023] 优选地,3D打印材料包括干粉和溶剂;干粉按重量百分比计包括:灰水泥8~30%、矿粉11~33%、粉煤灰8~30%、干砂49~67%、高炉水渣0.5%~10%、建筑垃圾粉碎物0.5%~10%、HPMC纤维素0.01~0.03%、聚乙烯醇0.01~0.03%和耐碱短切纤维0.4~0.7%;
- [0024] 溶剂按重量百分比计包括:减水剂0.06~0.3%、丙烯酸乳液0.11~0.44%和水99.26~99.83%。
- [0025] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0026] 将干粉与溶剂混合,得到3D打印材料;
- [0027] 优选地,3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0028] 将水泥、掺合料、细骨料、保塑剂、粘结剂、纤维以及丙烯酸乳液、水和任选的减水剂混合均匀,加温至20~50℃,得到3D打印材料。
- [0029] 3D打印材料或3D打印材料的制备方法制备得到的3D打印材料在3D打印建筑物中的应用。
- [0030] 3D打印材料或3D打印材料的制备方法制备得到的3D打印材料打印出的3D制品。
- [0031] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:
- [0032] (1)本发明改进了3D打印材料中干粉及溶剂的组方和比例,组方中不含粗骨料,包括:水泥、掺合料、细骨料、保塑剂、粘结剂和纤维;掺合料包括矿粉和粉煤灰,以重量比计,矿粉:粉煤灰为(11~33):(8~30);细骨料包括干砂、高炉水渣和建筑垃圾粉碎物,以重量比计,干砂:高炉水渣:建筑垃圾粉碎物为(3~69):(1~60):(1~65);溶剂包括:丙烯酸乳液、水和任选的减水剂。通过各组分之间的相互配合,并优化丙烯酸乳液的添加比例,材料粘结性

强,使材料具有更好的强度和泵送性能,虽无粗骨料,但能达到混凝土C30以上强度,满足3D打印需要,获得了成型快,泵送性能好,不易塌落的3D打印材料。

[0033] (2) 本发明的3D打印材料制备方法简单高效,用时短。

[0034] (3) 本发明的3D打印材料经测试,塌落范围在130mm-170mm,不易塌落,能很好地满足3D打印需求,通过该材料打印出的3D制品强度高、效果好。

## 具体实施方式

[0035] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。

[0036] 根据本发明的第一个方面,提供了一种3D打印材料,3D打印材料包括干粉和溶剂;

[0037] 干粉不含粗骨料,包括:水泥、掺合料、细骨料、保塑剂、粘结剂和纤维;掺合料包括矿粉和粉煤灰,以重量比计,矿粉:粉煤灰为(11~33):(8~30);细骨料包括干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物,以重量比计,干砂:高炉水渣:建筑垃圾粉碎物为(3~69):(1~60):(1~65);溶剂包括:丙烯酸乳液、水和任选的减水剂。

[0038] 干粉在本发明中是3D打印材料的主要固体物质。

[0039] 水泥是粉状水硬性无机胶凝材料,加水搅拌后成浆体,能在空气中硬化或者在水中更好的硬化,并能把砂、石等材料牢固地胶结在一起。对水泥的种类不作限定,可采用市售的任意水泥,典型但非限制性的水泥例如为:硅酸盐水泥、矿渣水泥、硫铝酸盐水泥或铝酸盐改性硅酸盐水泥、白水泥或灰水泥等。

[0040] 掺合料是为了改善混凝土性能,节约用水,调节混凝土强度等级,在混凝土拌合时掺入天然的或人工的能改善混凝土性能的粉状矿物质。

[0041] 矿粉是符合工程要求的石粉及其代用品的统称,是将矿石粉碎加工后的产物。

[0042] 粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰,粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物。我国火电厂粉煤灰的主要氧化物组成为:SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO或TiO<sub>2</sub>等。

[0043] 以重量比计,矿粉:粉煤灰为(11~33):(8~30);

[0044] 矿粉与粉煤灰的重量比,例如为:11:8、11:12、11:16、11:20、11:24、11:30、15:8、15:12、15:16、15:20、15:24、15:30、20:8、20:12、20:16、20:20、20:24、20:30、25:8、25:12、25:16、25:20、25:24、25:30、30:8、30:12、30:16、30:20、30:24、30:30、33:8、33:12、33:16、33:20、33:24或33:30等。

[0045] 细骨料是与粗骨料相对的建筑材料,细骨料是一种直径相对较小的骨料。混凝土中起骨架或填充作用的粒状松散材料。粒径在4.75mm以下的骨料称为细骨料。

[0046] 细骨料包括干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物,以重量比计,干砂:高炉水渣:建筑垃圾粉碎物为(3~69):(1~60):(1~65);

[0047] 干砂是一种建筑材料,常用于建筑装潢,典型但非限制的例如为:烘干砂。

[0048] 高炉水渣是在高炉炼铁过程中,由矿石中的脉石、燃料中的灰分和溶剂(一般是石灰石)中的非挥发组分形成的固体废物。主要含有钙、硅、铝、镁、铁的氧化物和少量硫化物。

[0049] 建筑垃圾粉碎物,建筑垃圾是指建设、施工单位或个人对各类建筑物、构筑物、管网等进行建设、铺设或拆除、修缮过程中所产生的渣土、弃土、弃料、淤泥及其他废弃物,将

其粉碎得到建筑垃圾粉碎物。

[0050] 以重量比计,干砂:高炉水渣:建筑垃圾粉碎物比例,例如为4:0:6、4:0:16、4:0:26、4:0:36、4:0:46、4:0:56、4:5:6、54:5:6、4:5:16、4:5:26、4:5:36、4:5:46、4:5:56、4:5:65、4:15:6、4:25:16、4:35:26、4:45:36、4:35:46、14:5:6、24:5:16、34:5:26、44:5:36、64:5:6或54:5:16等。

[0051] 保塑剂是一类能在一段时间间隔内减少混凝土塌落度损失的外加剂,主要功能是用于调整外加剂与水泥的相容性、适应性。典型但非限制性的保塑剂例如为:硅藻土、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素醚、甲基羟丙基纤维素醚、CMC纤维素、HPMC纤维素或木质纤维素等。

[0052] 粘结剂是磨料和基体之间粘结强度的保证,粘结剂除了胶料外,还包括溶剂、固化剂、增韧剂、防腐剂、着色剂、消泡剂等辅助成分。常见的还包括合成树脂、橡胶和油漆。典型但非限制性的粘结剂例如为:可再分散乳胶粉和/或聚乙烯醇等。

[0053] 纤维是增强混凝土的强度和防渗性能的材料,纤维技术与混凝土技术相结合,可研制出能改善混凝土性能,提高土建工程质量的钢纤维以及合成纤维,典型但非限制性的纤维例如为:聚丙烯纤维、耐碱玻璃纤维、耐碱短切玻璃纤维或玄武岩纤维等。

[0054] 溶剂包括:丙烯酸乳液、水和任选的减水剂。

[0055] 水是溶剂中的主要成分,水是用于分散溶质的主要溶剂。

[0056] 减水剂为可选组分,减水剂是一种在维持混凝土塌落度基本不变的条件下,能减少拌合用水量的混凝土外加剂。大多属于阴离子表面活性剂,有木质素磺酸盐、萘磺酸盐甲醛聚合物等。加入混凝土拌合物后对水泥颗粒有分散作用,能改善其工作性,减少单位用水量,改善混凝土拌合物的流动性;或减少单位水泥用量,节约水泥。典型但非限制性的减水剂例如为:木质素磺酸盐、 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物、三聚氰胺甲醛缩聚物或聚羧酸盐减水剂。

[0057] 通过各组分之间的相互配合,以及组分的占比限定,同时优化丙烯酸乳液的添加比例,使材料具有更好的强度和泵送性能,以及更好的粘结性,虽无粗骨料,但能达到混凝土C30以上强度,满足3D打印需要,获得了成型快,泵送性能好,不易塌落的3D打印材料。

[0058] 在一种优选的实施方式中,干粉按重量百分比计包括如下组分:水泥8~30%、矿粉11~33%、粉煤灰8~30%、细骨料49~67%、保塑剂0.01~0.03%、粘结剂0.01~0.03%和纤维0.4~0.7%;

[0059] 水泥含量为8~30%,例如为8%、13%、18%、23%、28%或30%。

[0060] 矿粉含量为11~33%,例如为11%、16%、21%、26%、31%或33%。

[0061] 粉煤灰含量为8~30%,例如为8%、13%、18%、23%、28%或30%。

[0062] 细骨料含量为49~67%,例如为49%、54%、59%、64%或69%。

[0063] 保塑剂含量为0.01~0.03%,例如为0.01%、0.02%或0.03%。

[0064] 粘结剂含量为0.01~0.03%,例如为0.01%、0.02%或0.03%。

[0065] 纤维含量为0.4~0.7%,例如为0.4%、0.5%、0.6%或0.7%。

[0066] 进一步优化了干粉中各组分的占比,在上述比例范围内,配制的3D打印材料的强度高,整体塌落度更低。

[0067] 在一种优选的实施方式中,干粉按重量百分比计包括如下组分:水泥8~30%、矿粉

11~33%、粉煤灰8~30%、干砂5~61%、高炉水渣5~55%、建筑垃圾粉碎物6~60%、保塑剂0.01~0.03%、粘结剂0.01~0.03%和纤维0.4~0.7%。

[0068] 干砂含量为5~61%，例如为5%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%或61%。

[0069] 高炉水渣含量为5~55%，例如为5%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%或55%。

[0070] 建筑垃圾粉碎物含量为6~60%，例如为6%、11%、16%、21%、26%、31%、36%、41%、46%、51%、56%或60%。

[0071] 细骨料由三种组分按比例配合，辅以组方中其他成分和占比限定，使混合后的3D打印材料，能够达到粗骨料的强度效果。

[0072] 在一种优选的实施方式中，溶剂按重量百分比计包括如下组分：减水剂0.06~0.3%、丙烯酸乳液0.11~0.44%和水99.26~99.83%。

[0073] 溶剂中减水剂含量为0.06~0.3%，例如为0.06%、0.16%、0.26%或0.3%；溶剂中丙烯酸乳液含量为0.11~0.44%，例如为0.11%、0.22%、0.33%或0.44%；溶剂中水含量为99.26~99.83%，例如为99.36%、99.46%、99.56%、99.66%、99.76%或99.83%。

[0074] 确定了溶剂中各组分的占比，能够使溶剂更有效地与干粉配合，从而达到高强度的效果。

[0075] 在一种优选的实施方式中，3D打印材料中溶剂与干粉的重量比在13~16%；和/或，3D打印材料的水灰比为32~45%。

[0076] 3D打印材料中溶剂与干粉的重量比在13~16%之间，例如为13%、14%、15%或16%。

[0077] 水灰比为32~45%，例如为32%、33%、34%、35%、36、37%、38%、39%、40%、41%、42%、43%、44%或45%。

[0078] 优化了干粉与溶剂的配比，进一步优化水灰比，使水分含量更好地匹配3D打印对材料的塌落度和强度需求。

[0079] 优选地，一种典型的3D打印材料，包括干粉和溶剂，干粉按重量百分比计包括：灰水泥8~30%、矿粉11~33%、粉煤灰8~30%、干砂49~67%、高炉水渣0.5%~10%、建筑垃圾粉碎物0.5%~10%、HPMC纤维素0.01~0.03%、聚乙烯醇0.01~0.03%和耐碱短切纤维0.4~0.7%；溶剂按重量百分比计包括：减水剂0.06~0.3%、丙烯酸乳液0.11~0.44%和水99.26~99.83%。

[0080] 进一步确定了干砂、高炉水渣、建筑垃圾废弃物的含量配比，辅以HPMC纤维素含量为保塑剂、聚乙烯醇为粘结剂、耐碱短切纤维为纤维的组方及其配比优化，同时使用了优化后的溶剂，能够达到最优强度效果。

[0081] 根据本发明的第二个方面，3D打印材料的制备方法，包括以下步骤：

[0082] 将干粉与溶剂混合，得到3D打印材料。

[0083] 该方法工艺简单，用时短，效率高。

[0084] 优选地，3D打印材料的制备方法，包括以下步骤：

[0085] 将水泥、掺合料、细骨料、保塑剂、粘结剂、纤维以及丙烯酸乳液、水和任选的减水剂混合均匀，加温至20~50℃，得到3D打印材料。

[0086] 由于制备步骤当中对材料进行加温处理，材料具有的热量能够促进其快速凝固不易开裂或塌落。

[0087] 根据本发明的第三个方面，提供了3D打印材料或3D打印材料的制备方法制备得到

的3D打印材料在3D打印建筑物中的应用。

[0088] 根据本发明的第四个方面,提供了一种3D打印材料或3D打印材料的制备方法制备得到的3D打印材料打印出的3D制品。

[0089] 3D制品具有和上述3D打印材料相同的优势,3D制品强度高、不易塌落。

[0090] 下面通过具体的实施例和对比例进一步说明本发明,但是,应当理解为,这些实施例仅仅是用于更详细地说明之用,而不应理解为用于以任何形式限制本发明。

[0091] 实施例1

[0092] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0093] 按重量百分比计包括如下组分:

[0094] 灰水泥 24.46%

[0095] 矿粉 12%

[0096] 粉煤灰 8%

[0097] 烘干砂 15%

[0098] 高炉水渣 20%

[0099] 建筑垃圾粉碎物 20%

[0100] HPMC纤维素 0.02%

[0101] 聚乙烯醇 0.02%

[0102] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0103] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0104]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0105] 丙烯酸乳液 0.25%

[0106] 水 99.5%

[0107] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0108] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0109] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0110] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为136mm。

[0111] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C40。

[0112] 实施例2

[0113] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0114] 按重量百分比计包括如下组分:

[0115] 灰水泥 16.46%

[0116] 矿粉 20%

[0117] 粉煤灰 8%

[0118] 烘干砂 15%

[0119] 高炉水渣 20%

- [0120] 建筑垃圾粉碎物 20%
- [0121] CMC纤维素 0.02%
- [0122] 可再分散乳胶粉 0.02%
- [0123] 耐碱玻璃纤维 0.5%
- [0124] 溶剂按重量百分比计包括如下组分：
- [0125]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%
- [0126] 丙烯酸乳液 0.25%
- [0127] 水 99.5%
- [0128] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤：
- [0129] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、CMC纤维素、可再分散乳胶粉、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。
- [0130] 调和完成后,取样检验塌落度。
- [0131] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作基本测试依据,其塌落度为142mm。
- [0132] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。
- [0133] 实施例3
- [0134] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;
- [0135] 按重量百分比计包括如下组分：
- [0136] 灰水泥 20.46%
- [0137] 矿粉 16%
- [0138] 粉煤灰 8%
- [0139] 烘干砂 33%
- [0140] 高炉水渣 11%
- [0141] 建筑垃圾粉碎物 11%
- [0142] HPMC纤维素 0.02%
- [0143] 可再分散乳胶粉 0.02%
- [0144] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%
- [0145] 溶剂按重量百分比计包括如下组分：
- [0146]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%
- [0147] 丙烯酸乳液 0.25%
- [0148] 水 99.5%
- [0149] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤：
- [0150] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、可再分散乳胶粉、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0151] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0152] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为142mm。

[0153] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。

[0154] 实施例4

[0155] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0156] 按重量百分比计包括如下组分:

[0157] 白水泥 19.46%

[0158] 矿粉 16%

[0159] 粉煤灰 9%

[0160] 烘干砂 45%

[0161] 高炉水渣 5%

[0162] 建筑垃圾粉碎物 5%

[0163] HPMC纤维素 0.02%

[0164] 可再分散乳胶粉 0.02%

[0165] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0166] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0167] 木质素磺酸盐 0.25%

[0168] 丙烯酸乳液 0.25%

[0169] 水 99.5%

[0170] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0171] 将白水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、可再分散乳胶粉、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和木质素磺酸盐按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0172] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0173] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为152mm。

[0174] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。

[0175] 实施例5

[0176] 一种3D打印材料,将灰水泥替换为白水泥,其余组分和含量与实施例1相同。

[0177] 制备方法除将灰水泥替换为白水泥外,其余与实施例1相同,得到3D打印材料。

[0178] 实施例6

[0179] 一种3D打印材料,将HPMC纤维素替换为CMC纤维素,其余组分和含量与实施例1相同。

[0180] 制备方法除将HPMC纤维素替换为CMC纤维素外,其余与实施例1相同,得到3D打印材料。

[0181] 实施例7

[0182] 一种3D打印材料,将聚乙烯醇替换为可再分散乳胶粉,其余组分和含量与实施例1相同。

[0183] 制备方法除将聚乙烯醇替换为可再分散乳胶粉外,其余与实施例1相同,得到3D打印材料。

[0184] 实施例8

[0185] 一种3D打印材料,将耐碱短切玻璃纤维替换为耐碱玻璃纤维,其余组分和含量与实施例1相同。

[0186] 制备方法除将耐碱短切玻璃纤维替换为耐碱玻璃纤维外,其余与实施例1相同,得到3D打印材料。

[0187] 实施例9

[0188] 一种3D打印材料,将 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物替换为木质素磺酸盐,其余组分和含量与实施例1相同。

[0189] 制备方法除将 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物替换为木质素磺酸盐外,其余与实施例1相同,得到3D打印材料。

[0190] 将实施例1和实施例5~9得到的材料进行塌落度测试,测试方法如下:

[0191] 用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作为基本测试依据,测其塌落度。

[0192] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度。

[0193] 实施例5~9的测定结果见表1。

[0194] 表1

实施例编号	实施例1原替换前组分	替换后组分	塌落度 (mm)	强度
实施例5	灰水泥	白水泥	145	C40
实施例6	HPMC纤维素	CMC纤维素	148	C30
实施例7	聚乙烯醇	可再分散乳胶粉	152	C30
实施例8	耐碱短切玻璃纤维	耐碱玻璃纤维	154	C30
实施例9	$\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物	木质素磺酸盐	166	C30

[0196] 实施例10

[0197] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0198] 按重量百分比计包括如下组分:

[0199] 灰水泥 24.46%

[0200] 矿粉 12%

[0201] 粉煤灰 8%

[0202] 烘干砂 15%

[0203] 高炉水渣 20%

[0204] 建筑垃圾粉碎物 20%

[0205] HPMC纤维素 0.02%

[0206] 聚乙烯醇 0.02%

[0207] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0208] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0209]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0210] 丙烯酸乳液 0.25%

[0211] 水 99.5%

[0212] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0213] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入150kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0214] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0215] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为156mm。

[0216] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。

[0217] 实施例11

[0218] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0219] 按重量百分比计包括如下组分:

[0220] 灰水泥 24.46%

[0221] 矿粉 12%

[0222] 粉煤灰 8%

[0223] 烘干砂 15%

[0224] 高炉水渣 20%

[0225] 建筑垃圾粉碎物 20%

[0226] HPMC纤维素 0.02%

[0227] 聚乙烯醇 0.02%

[0228] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0229] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0230]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0231] 丙烯酸乳液 0.25%

[0232] 水 99.5%

[0233] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0234] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至40℃,得到3D打印材料。

[0235] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0236] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为138mm。

[0237] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。

[0238] 实施例12

[0239] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0240] 按重量百分比计包括如下组分：

[0241] 灰水泥 10.46%

[0242] 矿粉 12%

[0243] 粉煤灰 8%

[0244] 烘干砂 15%

[0245] 高炉水渣 27%

[0246] 建筑垃圾粉碎物 27%

[0247] HPMC纤维素 0.02%

[0248] 聚乙烯醇 0.02%

[0249] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0250] 溶剂按重量百分比计包括如下组分：

[0251]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0252] 丙烯酸乳液 0.25%

[0253] 水 99.5%

[0254] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0255] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0256] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0257] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为168mm。

[0258] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。

[0259] 实施例13

[0260] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0261] 按重量百分比计包括如下组分:

[0262] 灰水泥 24.46%

[0263] 矿粉 12%

[0264] 粉煤灰 8%

[0265] 烘干砂 15%

[0266] 高炉水渣 20%

[0267] 建筑垃圾粉碎物 20%

[0268] HPMC纤维素 0.02%

[0269] 聚乙烯醇 0.02%

[0270] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0271] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0272]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.15%

[0273] 丙烯酸乳液 0.25%

[0274] 水 99.6%

[0275] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0276] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0277] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0278] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为142mm。

[0279] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。

[0280] 对比例1

[0281] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0282] 按重量百分比计包括如下组分:

[0283] 灰水泥 16.46%

[0284] 矿粉 2%

[0285] 粉煤灰 26%

[0286] 干砂 15%

[0287] 高炉水渣 20%

[0288] 建筑垃圾粉碎物 20%

[0289] HPMC纤维素 0.02%

[0290] 聚乙烯醇 0.02%

[0291] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0292] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0293]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0294] 丙烯酸乳液 0.25%

[0295] 水 99.5%

[0296] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0297] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至40℃,得到3D打印材料。

[0298] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0299] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为185mm。

[0300] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C30。

[0301] 对比例2~4

[0302] 对比例2~4与实施例1相比,细骨料只含一种成分,该成分的占比是实施例1中干砂、高炉水渣、建筑垃圾废弃物之和,其余均相同,具体细骨料组方见表2。

[0303] 按照实施例1相同的方法制备3D打印材料,并按照相同的测试方法测试塌落度和强度,结果见表2。

[0304] 表2

编号	细骨料	塌落度(mm)	强度
实施例1	干砂、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物	138	C30
对比例2	烘干砂	175	C25
对比例3	高炉水渣	180	C20
对比例4	建筑垃圾粉碎物	185	C20

[0306] 对比例5

[0307] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0308] 按重量百分比计包括如下组分:

[0309] 灰水泥 24.46%

[0310] 矿粉 12%

[0311] 粉煤灰 8%

[0312] 高炉水渣 35%

[0313] 建筑垃圾粉碎物 20%

[0314] HPMC纤维素 0.02%

[0315] 聚乙烯醇 0.02%

[0316] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0317] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0318]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0319] 丙烯酸乳液 0.25%

[0320] 水 99.5%

[0321] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0322] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、高炉水渣、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0323] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0324] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动力作为基本测试依据,其塌落度为183mm。

[0325] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C25。

[0326] 对比例6

[0327] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0328] 按重量百分比计包括如下组分:

[0329] 灰水泥 24.46%

[0330] 矿粉 12%

[0331] 粉煤灰 8%

[0332] 烘干砂 35%

[0333] 高炉水渣 20%

[0334] HPMC纤维素 0.02%

[0335] 聚乙烯醇 0.02%

[0336] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0337] 溶剂按重量百分比计包括如下组分：

[0338]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0339] 丙烯酸乳液 0.25%

[0340] 水 99.5%

[0341] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0342] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、高炉水渣、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0343] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0344] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为175mm。

[0345] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为C25。

[0346] 对比例7

[0347] 一种3D打印材料,包括干粉和溶剂;

[0348] 按重量百分比计包括如下组分:

[0349] 灰水泥 24.46%

[0350] 矿粉 12%

[0351] 粉煤灰 8%

[0352] 烘干砂 15%

[0353] 建筑垃圾粉碎物 40%

[0354] HPMC纤维素 0.02%

[0355] 聚乙烯醇 0.02%

[0356] 耐碱短切玻璃纤维 0.5%

[0357] 溶剂按重量百分比计包括如下组分:

[0358]  $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物 0.25%

[0359] 丙烯酸乳液 0.25%

[0360] 水 99.5%

[0361] 3D打印材料的制备方法,包括以下步骤:

[0362] 将灰水泥、矿粉、粉煤灰、烘干砂、建筑垃圾粉碎物、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维按比例混合均匀,得到干粉;将丙烯酸乳液、水和 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物按比例混合均匀,得到溶剂;1吨干粉中加入130kg溶剂,加温至30℃,得到3D打印材料。

[0363] 调和完成后,取样检验塌落度。

[0364] 塌落度的检测方法:用水泥流动度电动跳桌来测定3D打印材料的流动度,15次振动作作为基本测试依据,其塌落度为182mm。

[0365] 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T50081-2002测定混凝土强度为

C25。

[0366] 由实施例1~4可见,通过在发明限定的范围内调节组方或者组方中各成分的占比,得到的3D打印材料的塌落度在130~170mm内有所变化,虽无粗骨料,但经检测,均能够满足强度在C30以上的要求以及3D打印的塌落度要求。

[0367] 由实施例1与实施例5~9对比可见,仅改变其中一种组分,其他组分及其他组分的含量不变时,与实施例5~9相比,实施例1获得的3D打印材料的塌落度更低一些,强度更好不易塌落,由此可见,通过灰水泥、HPMC纤维素、聚乙烯醇、耐碱短切玻璃纤维、 $\beta$ -甲基萘磺酸盐缩聚物的相互配合能够得到性能强度更高的3D打印材料。

[0368] 由实施例10可见,溶剂比例调节也可以适当调节3D打印材料的塌落度,并且在一定范围内的调节,也能够满足3D打印的塌落度和强度要求。

[0369] 由实施例11可见,调节制备后材料的温度,可以在一定范围内对3D打印材料的塌落度进行调节,并且也能达到130~170mm的塌落度需求和C30的强度要求,可满足3D打印需求。

[0370] 由实施例12可见,细骨料用量为边界值,其他组分按照发明限定的范围来配制,可以达到C30的强度,满足3D打印要求,并且也能达到130~170mm的塌落度需求。

[0371] 由实施例13可见,通过调节溶剂中各个组分的配比,可以在一定范围内对3D打印材料的塌落度进行调节,并且也能达到130~170mm的塌落度需求以及C30的强度需求。

[0372] 由对比例1和实施例1相比,可见,当矿粉和粉煤灰的比例不在(11~33) : (8~30)范围内时,得到的3D打印材料的塌落度不在130~170mm范围内。

[0373] 由对比例2~4和实施例1相比可见,当细骨料中只有高炉水渣、干砂或建筑垃圾粉碎物中的一种成分时,即使其他成分及占比不变,获得的3D打印材料塌落度依然不能落在130~170mm范围内。

[0374] 由对比例5和实施例1对比可见,当细骨料中有高炉水渣、干砂或建筑垃圾中任意两种时,获得的3D打印材料塌落度可能无法落在130~170mm范围内,强度达不到C30标准。

[0375] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以做出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。