(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116589246 B
(45)授权公告日 2024.06.21

(21)申请号 202310296358.2
(22)申请日 2023.03.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116589246 A
(43)申请公布日 2023.08.15
(73)专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡育才道11号
(72)发明人 张诗鹏 李龙 郝潞岑 潘智生
(74)专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414
专利代理师 曹柳
(51)Int.Cl.
C04B 28/04(2006.01)
C04B 28/06(2006.01)
B33Y 70/10(2020.01)

(56)对比文件
US 2017036372 A1,2017.02.09

审查员 孟德悦

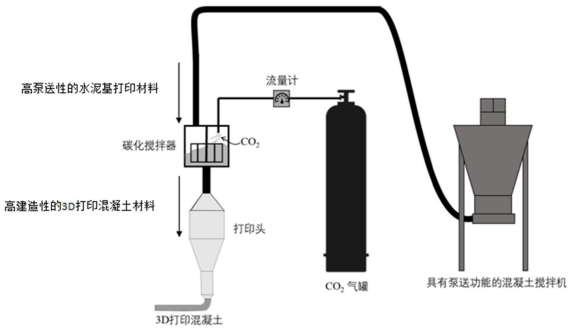
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

3D打印混凝土材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本申请提供了3D打印混凝土材料及其制备方法与应用,制备方法包括以下步骤:提供水泥基打印浆料;提供含有二氧化碳的碳化气体,通入碳化气体,将水泥基打印浆料进行碳化处理,使水泥基打印浆料中的矿物与碳化气体中的二氧化碳发生反应,生成碳酸盐,得到3D打印混凝土材料。相比碳化前的水泥基打印浆料,碳化后的3D打印混凝土材料流动性降低,凝结时间缩短,挤出后的强度提高,从而大大提高了3D打印混凝土的可建造性。



CN 116589246 B

1.一种3D打印混凝土材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

提供水泥基打印浆料;

提供含有二氧化碳的碳化气体,通入所述碳化气体,将经泵送的所述水泥基打印浆料进行碳化处理,使所述水泥基打印浆料中的矿物与所述碳化气体中的二氧化碳发生反应,生成碳酸盐,得到3D打印混凝土材料;

所述碳化气体的用量为:每千克所述水泥基打印浆料,所述碳化气体的流量为2L/min-5L/min,碳化时间为5s-360s;

制备所述水泥基打印浆料的原料包括以下组分:水泥熟料、辅助剂和水;

所述辅助剂包括骨料、矿物掺料、流变改性剂、减水剂中的至少一种;

制备所述水泥基打印浆料的原料为以下重量份组分:

所述水泥熟料	50-100 份;
所述骨料	70-100 份;
所述矿物掺料	2-30 份;
所述流变改性剂	0-0.5 份;
所述减水剂	0-1 份;
水	20-35 份;

所述矿物掺料包括硅灰、矿渣、玻璃粉、废弃混凝土粉中的至少一种;

所述碳化气体包括二氧化碳浓度≥99%的工业二氧化碳或者二氧化碳浓度≥5%的工业尾气;

所述制备方法包括以下步骤:

将所述水泥熟料、辅助剂和水进行搅拌混合处理,得到所述水泥基打印浆料;

将所述水泥基打印浆料输送至碳化搅拌器中,通入所述碳化气体,进行搅拌,使所述水泥基打印浆料中的矿物与所述碳化气体中的二氧化碳发生反应,生成碳酸盐,得到所述3D打印混凝土材料。

2.如权利要求1所述的3D打印混凝土材料的制备方法,其特征在于:所述水泥熟料包括硅酸盐水泥熟料、铝酸盐水泥熟料、硫铝酸盐水泥熟料、铁铝酸盐水泥熟料、氟铝酸盐水泥熟料、硅酸钙水泥、铝酸钙水泥、硅铝酸钙水泥、硫铝酸钙水泥中的至少一种。

3.如权利要求1所述的3D打印混凝土材料的制备方法,其特征在于:所述流变改性剂包括淀粉醚、纤维素醚、水溶性聚丙烯酰胺、酪蛋白、韦兰胶中的至少一种。

4.如权利要求1所述的3D打印混凝土材料的制备方法,其特征在于:所述减水剂包括聚氧聚羧酸盐减水剂和/或膦酸盐减水剂。

5.如权利要求1所述的3D打印混凝土材料的制备方法,其特征在于:所述水泥基打印浆料的和易性为190-250mm;所述3D打印混凝土材料的和易性为150-210mm。

6.一种3D打印混凝土材料,其特征在于:采用如权利要求1至5任一所述的制备方法制成。

7.权利要求6所述的3D打印混凝土材料在3D打印建筑中的应用。

3D打印混凝土材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本申请属于3D混凝土打印领域,更具体地说,是涉及3D打印混凝土材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 近年来,3D打印混凝土技术因具备机械化程度高、施工速度快、无需模板、建筑设计自由度高、材料浪费少等优点逐渐成为一种低碳数字化建造热点技术。但由于其独特的挤出成型、层层叠加的建造方式,对打印材料的流变性能提出了很高的要求。一方面,混凝土打印材料需要有一定的流动性以满足泵送(可泵送性)及连续稳定挤出的要求(可打印性),另一方面,需要在挤出后能够具有一定的塑性强度并能快速硬化来承受上层混凝土的重力及打印头对其施加的压力(可建造性)。

[0003] 然而,如何解决可泵送性,可打印性,可建造性的流变不相容问题,一直是3D打印混凝土技术需要解决的难题之一。目前,学术界以及业界主要采用的解决方式是在可泵送性,可打印性,可建造性所要求的流变性能范围中找到一个平衡点,但这种方式所带来的弊端则是大幅度局限了3D打印材料的可适用配合比,并增加了材料中水泥的用量,进而提升了此技术的碳足迹。

[0004] 近年来,一种“按需凝固”(set-on-demand)3D打印混凝土技术概念被提出。此技术的特点是可以对混凝土的流变参数进行更精确的控制,按照需求调整打印各阶段材料的流变性。将高流动度的混凝土材料通过泵送至打印头,而随后在喷嘴附近注入添加剂并与混凝土结合,旨在加速凝结时间并改变混凝土的流变性,使其挤出后能具备一定强度。添加剂包括喷射混凝土加速剂,铝酸钙水泥(CAC)、氢氧化锂和葡萄糖酸钠的组合等,增加了材料成本,可控性不佳,可能会出现混合不均匀,挤出后局部强度差异较大的情况。

发明内容

[0005] 基于此,本申请提供3D打印混凝土材料及其制备方法与应用,以解决现有技术中存在的3D打印混凝土的可泵送性、可打印性、可建造性的流变不相容的技术问题。

[0006] 为实现上述目的,本申请采用的技术方案是:

[0007] 第一方面,提供了一种3D打印混凝土材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 提供水泥基打印浆料;

[0009] 提供含有二氧化碳的碳化气体,通入碳化气体,将水泥基打印浆料进行碳化处理,使水泥基打印浆料中的矿物与碳化气体中的二氧化碳发生反应,生成碳酸盐,得到3D打印混凝土材料。

[0010] 可选地,碳化气体的用量为:每千克水泥基打印浆料,碳化气体的流量为2L/min-5L/min,碳化时间为5s-360s;和/或,

[0011] 碳化气体包括二氧化碳浓度≥99%的工业二氧化碳或者二氧化碳浓度≥5%的工业尾气。

[0012] 可选地,制备水泥基打印浆料的原料包括以下组分:水泥熟料、辅助剂和水,矿物分布于水泥熟料和/或辅助剂中,或者由水泥熟料及辅助剂与水反应生成。

[0013] 可选地,制备方法包括以下步骤:

[0014] 将水泥熟料、辅助剂和水进行搅拌混合处理,得到水泥基打印浆料;

[0015] 将水泥基打印浆料输送至碳化搅拌器中,通入碳化气体,进行搅拌,使水泥基打印浆料中的矿物与碳化气体中的二氧化碳发生反应,生成碳酸盐,得到3D打印混凝土材料。

[0016] 可选地,辅助剂包括骨料、矿物掺料、流变改性剂、减水剂中的至少一种。

[0017] 可选地,制备水泥基打印浆料的原料包括以下重量份组分:

[0018]

水泥熟料	50-100 份;
骨料	70-100 份;
矿物掺料	0-50 份;
流变改性剂	0-0.5 份;
减水剂	0-1 份;
水	20-35 份。

[0019] 可选地,水泥熟料包括硅酸盐水泥熟料、铝酸盐水泥熟料、硫铝酸盐水泥熟料、铁铝酸盐水泥熟料、氟铝酸盐水泥熟料、硅酸钙水泥、铝酸钙水泥、硅铝酸钙水泥、硫铝酸钙水泥中的至少一种。

[0020] 可选地,矿物掺料包括天然火山灰、粉煤灰、硅灰、煅烧黏土、矿渣、钢渣、玻璃粉、废弃混凝土粉、石灰石粉中的至少一种。

[0021] 可选地,流变改性剂包括淀粉醚、纤维素醚、水溶性聚丙烯酰胺、酪蛋白、韦兰胶中的至少一种。

[0022] 可选地,减水剂包括聚氧聚羧酸盐减水剂和/或膦酸盐减水剂。

[0023] 可选地,水泥基打印浆料的和易性为190-250mm;3D打印混凝土材料的和易性为150-210mm。

[0024] 第二方面,提供了上述制备方法制成的3D打印混凝土材料。

[0025] 第三方面,提供了上述3D打印混凝土材料在3D打印建筑中的应用。

[0026] 本申请的有益效果在于:

[0027] 1、本申请提供的3D打印混凝土材料的制备方法采用含有二氧化碳的碳化气体将水泥基打印浆料进行碳化处理,使得碳化后的3D打印混凝土材料流动性降低,凝结时间缩短,挤出后的强度提高,从而大大提高了3D打印混凝土的可建造性。

[0028] 2、本申请提供的3D打印混凝土材料具有可泵送性、可挤出性及可建造性相容的特点,且抗压强度有效增强,可应用于3D打印建筑。

附图说明

[0029] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0030] 图1为本申请实施例1的3D打印混凝土材料的制备方法的流程示意图。

具体实施方式

[0031] 为了使本申请所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0032] 本申请实施例提供了一种3D打印混凝土材料的制备方法,包括以下步骤:

[0033] S1:提供水泥基打印浆料。

[0034] 一般地,水泥基打印浆料含有至少一种矿物,矿物例如硅酸钙、铝酸钙、铁铝酸钙、硫铝酸钙、氟铝酸、水化硅酸钙凝胶、水化铝酸钙、水化铁铝酸钙、水化硫铝酸钙等,可能还含有氢氧化钙等碱。此时,水泥基打印浆料的流动性和可泵送性较高,和易性达190mm(含)以上,便于输送,但凝结时间和打印后的屈服应力需要改善。

[0035] 一些实施例中,制备水泥基打印浆料的原料包括以下组分:水泥熟料、辅助剂和水,矿物分布于水泥熟料和/或辅助剂中,或者由水泥熟料及辅助剂与水反应生成。水泥熟料为水泥基打印浆料的主要材料,矿物主要分布于水泥熟料中,辅助剂具有辅助作用,部分辅助剂会含有矿物,例如骨料、矿物掺料等,辅助改善水泥基打印浆料的流动性以及可建造性。

[0036] 可选地,水泥基打印浆料的制备方法包括:将水泥熟料、辅助剂和水进行搅拌混合,水泥熟料、辅助剂和水混合后,水泥熟料和/或辅助剂中的部分矿物会生成该矿物的水合物或者水合物凝胶。

[0037] 可选地,水泥熟料包括硅酸盐水泥熟料、铝酸盐水泥熟料、硫铝酸盐水泥熟料、铁铝酸盐水泥熟料、氟铝酸盐水泥熟料、硅酸钙水泥、铝酸钙水泥、硅铝酸钙水泥、硫铝酸钙水泥中的至少一种。

[0038] 本申请实施例的硅酸钙水泥是指以硅酸钙为主要组分的硅酸盐水泥;铝酸钙水泥是指以铝酸钙为主要组分的铝酸盐水泥;硅铝酸钙水泥是指以硅铝酸钙为主要组分的硅铝酸盐水泥;硫铝酸钙水泥是指以硫铝酸钙为主要组分的硫铝酸盐水泥。

[0039] 一些实施例中,辅助剂包括骨料、矿物掺料、流变改性剂、减水剂中的至少一种。

[0040] 骨料是在混凝土材料中起骨架和填充作用的粒状材料,可选地,骨料包括天然砂、多孔岩石、陶粒、膨胀矿渣中的至少一种,天然砂例如河砂、海砂及山谷砂等。

[0041] 矿物掺料是一种辅助胶凝材料,用于改善混凝土的力学性能、和易性和耐久性。矿物掺料的活性相对较低,加入矿物掺料后,会降低混凝土的性能,但在搅拌过程中通入碳化气体,部分矿物掺料可以放大碳化反应,使3D打印混凝土的性能进一步提升。在一些实施例中,可以一定程度上提高矿物掺料的用量,降低水泥熟料的用量。

[0042] 可选地,矿物掺料包括天然火山灰、粉煤灰、硅灰、煅烧黏土、矿渣、钢渣、玻璃粉、废弃混凝土粉、石灰石粉中的至少一种,该些矿物掺料中含有盐或碱,能够与碳化气体进行反应,生成碳酸盐。优选碱性矿物掺料,以增加碳化效率和流变性改善效率。

[0043] 流变改性剂为改善混凝土流变性能的助剂,可选地,流变改性剂包括淀粉醚、纤维素醚、水溶性聚丙烯酰胺、酪蛋白、韦兰胶中的至少一种。

[0044] 减水剂的主要作用是改善混凝土材料的流动性,在一定的情况下,可以节约水泥用量、减少用水量以及提高混凝土的强度,可选地,减水剂包括聚氧聚羧酸盐减水剂和/或膦酸盐减水剂。

[0045] 在一些实施例中,当辅助剂包括骨料、矿物掺料、流变改性剂和减水剂时,水泥基打印浆料的原料包括以下重量份组分:

水泥熟料	50-100 份;
骨料	70-100 份;
矿物掺料	0-50 份;

[0046]

流变改性剂	0-0.5 份;
减水剂	0-1 份;
水	20-35 份。

[0047] 此重量份比例的水泥基打印浆料的流动性和可泵送性佳,而且经碳化后,容易得到可泵送性、可打印性及可建造性相容的3D打印混凝土材料。

[0048] S2:提供含有二氧化碳的碳化气体,通入碳化气体,将水泥基打印浆料进行碳化处理,使水泥基打印浆料中的矿物与碳化气体中的二氧化碳发生反应,生成碳酸盐,得到3D打印混凝土材料。

[0049] 采用碳化气体将水泥基打印浆料进行碳化,碳化后的3D打印混凝土材料的流动性降低,凝结时间缩短,挤出后的强度提高,从而大大提高了3D打印混凝土的可建造性。

[0050] 在一些实施例中,碳化气体的用量为:每千克水泥基打印浆料,碳化气体的流量为2L/min-5L/min,碳化时间为5s-360s。

[0051] 在一些实施例中,碳化气体包括二氧化碳浓度≥99%的工业二氧化碳或者二氧化碳浓度≥5%的工业尾气,则碳化气体可以为纯二氧化碳,也可以为含有二氧化碳的混合气体。上述矿物和矿物碱能够与二氧化碳反应生成碳酸盐,加速凝结,并提高挤出后材料的强度。

[0052] 工业尾气例如可以为但不限于钢铁工业、水泥工业、电力工业、化工、非钢铁金属制品业、玻璃和陶瓷工业等产业的尾气,碳化气体可以为单独一种工业尾气,也可以为多种工业尾气组合。

[0053] 当碳化气体为纯二氧化碳时,由于气体中不含其它杂质,可以更直观地通过控制二氧化碳的用量来控制碳化程度。

[0054] 当碳化气体包括二氧化碳浓度≥5%的工业尾气时,工业尾气的成分较多,控制工序将比纯二氧化碳复杂,但工业尾气的温度较高,可以促进碳化反应速率,并且采用工业尾气进行碳化,可达到能量回收利用,净化环境的效果。

[0055] 可选地,水泥基打印浆料的和易性为190-250mm,3D打印混凝土材料的和易性为150-210mm。

[0056] 在一些实施例中,3D打印混凝土材料的制备方法包括以下步骤:

[0057] 将水泥熟料、辅助剂和水进行搅拌混合处理,得到水泥基打印浆料;

[0058] 将水泥基打印浆料输送至碳化搅拌器中,在碳化气体的气氛中进行搅拌,使水泥基打印浆料中的矿物与CO_2发生反应,生成不溶于水的碳酸盐,得到3D打印混凝土材料。

[0059] 先将水泥熟料、辅助剂和水进行搅拌混合制成水泥基打印浆料,再将水泥基打印

浆料泵送至碳化搅拌器进行碳化处理,在制备水泥基打印浆料先将原料充分混合,得到3D打印混凝土材料的主体材料,在此制备过程中可得知水泥基打印浆料的流动性、可泵送性,并调节流动性、可泵送性至合适的范围,为下一步的碳化处理做好基础准备,使碳化处理能够快速达到预设的碳化效果。

[0060] 本申请实施例还提供了上述3D打印混凝土材料的制备方法制成的3D打印混凝土材料,该3D打印混凝土材料具有可泵送性、可打印性及可建造性相容的特点,且抗压强度有效增强,可应用于3D打印建筑。

[0061] 以下通过多个实施例来举例说明。

[0062] 实施例1

[0063] 本实施例的3D打印混凝土材料的制备方法流程图如图1所示,制备方法包括以下步骤:

[0064] S1:按照表1的组分比例将波特兰水泥、砂、减水剂、羟丙基甲基纤维素进行干搅拌混合后,再加入水搅拌至充分混合,得到水泥基打印浆料。

[0065] S2:将水泥基打印浆料泵送至碳化搅拌器,通入二氧化碳,进行碳化搅拌,所使用参数为:搅拌速率:360RPM;CO_2浓度:100%,通入流量:每千克水泥基打印浆料2.5L/min,碳化时间:240s,得到3D打印混凝土材料。

[0066] 实施例2

[0067] 本实施例制备水泥基打印浆料的原料中,使用玻璃粉取代部分水泥,进一步降低打印材料碳足迹。

[0068] 本实施例的3D打印混凝土材料的制备方法包括以下步骤:

[0069] S1:按照表1的组分比例将波特兰水泥、玻璃粉、砂、羟丙基甲基纤维素进行干搅拌混合后,再加入水搅拌充分混合,得到水泥基打印浆料。

[0070] S2:将水泥基打印浆料泵送至碳化搅拌器,通入二氧化碳,进行碳化处理,所使用参数为:搅拌速率:360RPM;CO_2浓度:100%,通入流量:每千克水泥基打印浆料2.5L/min,碳化时间:240s,得到3D打印混凝土材料。

[0071] 实施例3

[0072] 本实施例制备水泥基打印浆料的原料中,使用再生混凝土粉取代部分水泥,进一步降低打印材料碳足迹。

[0073] 本实施例的3D打印混凝土材料的制备方法包括以下步骤:

[0074] S1:按照:1的组分比例将波特兰水泥、砂、羟丙基甲基纤维素进行干搅拌后,再加入水搅拌充分混合,得到水泥基打印浆料。

[0075] S2:将水泥基打印浆料泵送至碳化搅拌器,通入二氧化碳,进行碳化处理,所使用参数为:搅拌速率:360RPM;CO_2浓度:100%,通入流量:每千克水泥基打印浆料2.5L/min,碳化搅拌时间:240s。

[0076] 实施例4

[0077] 本实施例制备水泥基打印浆料的原料中,使用硅灰取代部分水泥,进一步降低打印材料碳足迹。

[0078] 本实施例的3D打印混凝土材料的制备方法包括以下步骤:

[0079] S1:按照:1的组分比例将波特兰水泥、河砂、羟丙基甲基纤维素进行干搅拌后,再

加入水搅拌充分混合,得到水泥基打印浆料。

[0080] S2:将水泥基打印浆料泵送至碳化搅拌器,通入二氧化碳,进行碳化处理,所使用参数为:搅拌速率:360RPM;CO_2浓度:100%,通入流量:每千克水泥基打印浆料2.5L/min,碳化搅拌时间:240s。

[0081] 实施例5

[0082] 本实施例的3D打印混凝土材料的制备方法包括以下步骤:

[0083] S1:按照表1的组分比例将铝酸盐水泥、河砂、粉体聚羧酸减水剂、羟丙基甲基纤维素进行干搅拌后,再加入水搅拌充分混合,得到水泥基打印浆料。

[0084] S2:将预制备打印材料泵送之二级碳化搅拌器,通入二氧化碳,进行碳化处理,所使用参数为:搅拌速率:360RPM;CO_2浓度:100%,通入流量:每千克水泥基打印浆料2.5L/min,碳化搅拌时间:240s。

[0085] 实施例6

[0086] 本实施例的3D打印混凝土材料的制备方法包括以下步骤:

[0087] S1:按照表1的组分比例将波特兰水泥、矿渣粉、河砂、粉体聚羧酸减水剂、羟丙基甲基纤维素进行干搅拌后,再加入水搅拌充分混合,得到水泥基打印浆料。

[0088] S2:将预制备打印材料泵送之二级碳化搅拌器,通入二氧化碳,进行碳化处理,所使用参数为:搅拌速率:360RPM;CO_2浓度:100%,通入流量:每千克水泥基打印浆料2.5L/min,碳化搅拌时间:240s。

[0089] 实施实例1至6水泥基打印浆料的原料配合比例如表1所示。

[0090] 表1

[0091]

重量计(份)	铝酸盐水泥	波特兰水泥	玻璃粉	矿渣粉	再生混凝土粉	硅灰	河砂	水	粉体聚羧酸减水剂	羟丙基甲基纤维素
实施例1	0	100	0	0	0	0	100	35	0.1	0.125
实施例2	0	80	20	0	0	0	100	38	0	0.1
实施例3	0	80	0	0	20	0	100	40	0	0.1
实施例4	0	98	0	0	0	2	100	35	0	0
实施例5	50	50	0	0	0	0	100	35	0.2	0.2
实施例6	0	70	0	30	0	0	100	35	0.1	0.2

[0092] 碳化改性前后,实施例1至6的3D打印混凝土材料的性能如表2所示,其中,可泵送性由跳桌实验测得的流动性数据表征、可建造性使用2小时后5mm直径杆的灌入阻力数据表征、1天和28天抗压强度由40×40×40mm试块测得。

[0093] 表2

[0094]

	实施例1		实施例2		实施例3		实施例4		实施例5		实施例6	
性能指标	碳化前	碳化后	碳化前	碳化后	碳化前	碳化后	碳化前	碳化后	碳化前	碳化后	碳化前	碳化后
可泵送性（流动度/mm）	205	180	200	206	177	174	205	181	210	185	220	190
可建造性（2小时后灌入阻力/N）	4.0	38.0	8.5	47.9	6.7	9.0	11.3	63.1	52.0	120.2	10.2	40.3
1天抗压强度/MPa	22.9	23.2	14.7	16.0	10.7	11.8	28.2	32.8	32.1	33.2	16.8	18.9
28天抗压强度/MPa	43.1	63.4	37.3	43.8	35.9	42.9	65.4	75.3				

[0095] 由测试结果可知，碳化后，混凝土材料的流动性降低、可建造性显著增加，抗压强度也明显提高。

[0096] 以上所述仅为本申请的较佳实施例，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

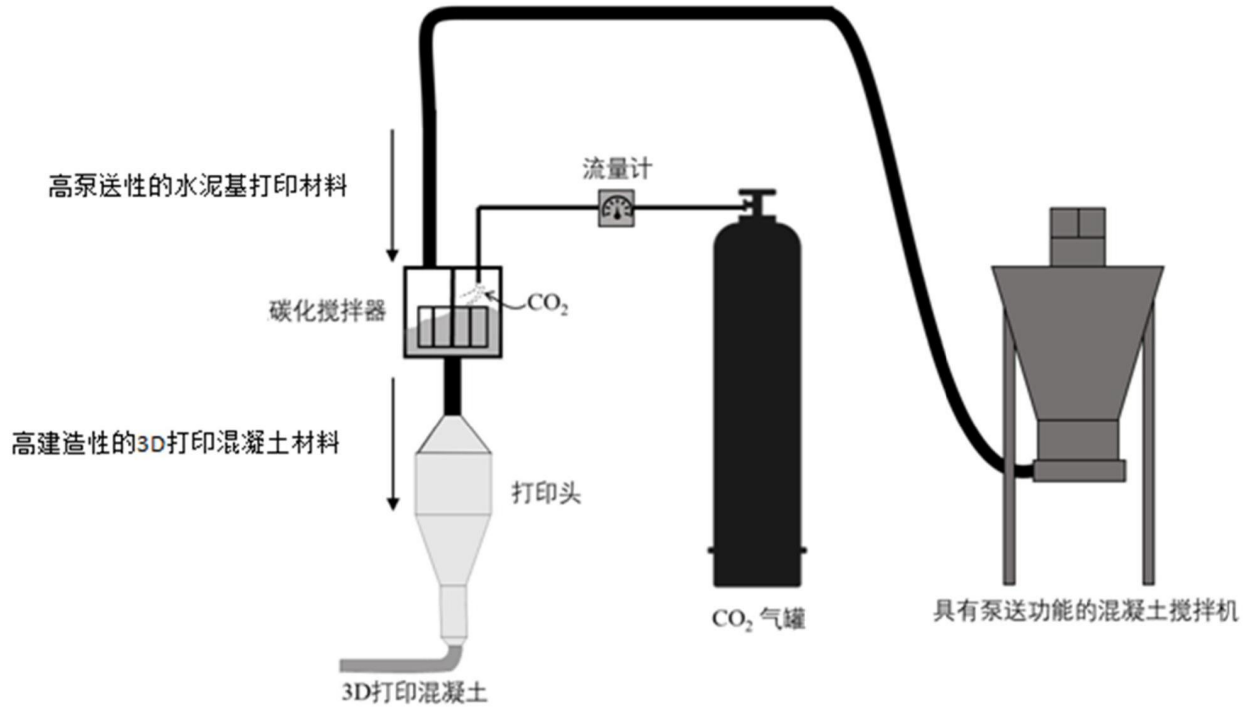

高泵送性的水泥基打印材料
流量计
碳化搅拌器
CO_2
高建造性的3D打印混凝土材料
打印头
CO_2 气罐
具有泵送功能的混凝土搅拌机
3D打印混凝土

图1