



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108383465 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(21)申请号 201810316957.5

(22)申请日 2018.04.10

(71)申请人 深圳市明远建筑科技有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山区坑梓街
道金沙社区金康路52号

(72)发明人 黄明洋 曹香鹏 卢乐成

(74)专利代理机构 深圳市千纳专利代理有限公司 44218

代理人 袁燕清

(51) Int. Cl.

C04B 28/14(2006.01)

B33Y 70/00(2015.01)

B28B 1/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料及其制备方法

(57)摘要

一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料及其制备方法,本发明涉及土木/3D打印材料领域,本发明针对现有技术缺点提供一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,所述的胶凝材料采用如下分制备而成:石膏、预激发料、矿物助剂、增塑减水剂、防水剂、结晶习性改良剂、结晶稳定剂、缓凝剂、分散剂、增稠保水剂、粘结剂、消泡剂、媒晶剂、润滑剂和纤维,本发明的有益效果如下:制备得到的挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料来源广,流动性好,环境友好,具有优良的挤出连续性能、可建造性能、力学性能、防水抗渗功能和抗裂性能。

1. 一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的胶凝材料采用如下重量比的组分制备而成:石膏、预激发料、矿物助剂、增塑减水剂、防水剂、结晶习性改良剂、结晶稳定剂、缓凝剂、分散剂、增稠保水剂、粘结剂、消泡剂、媒晶剂、润滑剂和纤维,上述物质的重量比为:100:0-30:0.01-20:0.01-1.5:0.01-2:0.01-1:0.01-2:0.01-6:0.01-0.6:0.01-1.0:0.01-1.0:0.01-0.2:0.01-0.2:0.01-2:0.1-4。

2. 如权利要求1所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的胶凝材料采用如下重量比的组分制备而成:石膏、预激发料、矿物助剂、增塑减水剂、防水剂、结晶习性改良剂、结晶稳定剂、缓凝剂、分散剂、增稠保水剂、粘结剂、消泡剂、媒晶剂、润滑剂和纤维,上述物质的重量比为:100:0-20:0.01-15:0.01-1:0.01-1.5:0.01-0.75:0.01-2:0.01-2.5:0.01-0.5:0.01-0.6:0.01-0.5:0.01-0.15:0.01-0.1:0.01-1.5:0.1-2。

3. 如权利要求1-2任一权利要求所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的石膏为改性树脂石膏、半水石膏或柠檬酸石膏粉的一种以上。

4. 如权利要求1-2任一权利要求所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的预激发料为碳酸盐矿渣、铝渣粉或铝酸盐矿渣的一种以上。

5. 如权利要求1-2任一权利要求所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,

所述的矿物助剂为白水泥、硅粉或粉煤灰的一种以上;

所述的防水剂为硬脂酸钠、硬脂酸镁或硬脂酸钾的一种以上;

所述的结晶稳定剂为甘油、纤维醚、异丁酸钠或柠檬酸钠的一种以上;

所述的分散剂为乙撑双硬脂酰胺、丙烯酸或聚氧乙烯类的一种以上;

所述的增稠保水剂为羧甲基羟乙基纤维素、丙烯基磺酸钠或羟丙基甲基纤维素醚的一种以上;

所述的粘结剂为环氧树脂、醋酸乙烯或聚乙烯醇的一种以上;

所述的消泡剂为聚羧酸、聚醚硅油或高碳醇的一种以上;

所述的媒晶剂为柠檬酸钠、琥珀酸与硫酸钾的复合媒晶剂或十二烷基苯磺酸钠的一种以上;

所述的润滑剂为水溶性乳化硅油、松香酸钠或硬脂酸钙的一种以上。

6. 如权利要求1-2任一权利要求所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的增塑减水剂为三聚氰胺高效减水剂、密胺型磺酸化缩聚物减水剂或氨基磺酸化缩聚物减水剂的一种以上。

7. 如权利要求1-2任一权利要求所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的结晶习性改良剂为丁二酸、十二烷基苯磺酸钠或连二硫酸盐的一种以上。

8. 如权利要求1-2任一权利要求所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的缓凝剂为葡萄糖酸钠、蛋白类高效石膏缓凝剂或一水柠檬酸的一种以上。

9. 如权利要求1-2任一权利要求所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,其特征在于,所述的纤维为耐碱玻璃纤维、聚乙烯醇纤维或聚酰亚胺纤维的一种以上。

10. 一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料的制备方法,其特征在于,所述的制备方法包括如下步骤:

(1) 按权利要求1或2所述的一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料准备各重量比的

组分；

(2) 在搅拌机中依次加入石膏粉、预激发料、矿物助剂、增塑减水剂、缓凝剂和纤维，充分搅拌均匀，以此得到粉状石膏基复合胶凝材料；

(3) 取15-40重量比的水，依次加入防水剂、结晶习性改良剂、结晶稳定剂、分散剂、增稠保水剂、粘结剂、消泡剂、媒晶剂和润滑剂，搅拌均匀，得到混合溶液；

(4) 将搅拌好的混合溶液中加入粉状石膏基复合胶凝材料中进行搅拌均匀，再在净浆振动台上振动密实，制得打印净浆，即可进行打印施工。

一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及土木/3D打印材料领域,具体来说涉及一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 3D打印,是根据所设计的3D模型,通过3D打印设备逐层增加材料来制造三维产品的技术,这种逐层堆积成形技术又被称作增材制造。3D打印综合了数字建模技术、机电控制技术、信息技术、材料科学与化学等诸多领域的前沿技术,是快速成型技术的一种,被誉为“第三次工业革命”的核心技术。与传统制造技术相比,3D打印不必事先制造模具,不必在制造过程中去除大量的材料,也不必通过复杂的锻造工艺就可以得到最终产品,因此,在生产上可以实现结构优化、节约材料和节省能源。3D打印技术适合于新产品开发、快速单件及小批量零件制造、复杂形状零件的制造、模具的设计与制造等,也适合于难加工材料的制造、外形设计检查、装配检验和快速反求工程等,因此,3D打印产业受到了国内外越来越广泛的关注,将成为下一个具有广阔发展前景的朝阳产业。

[0003] 3D打印材料是3D打印技术发展的重要物质基础,在某种程度上,材料的发展决定着3D打印能否有更广泛的应用。目前,3D打印材料主要包括工程塑料、光敏树脂、橡胶类材料、金属材料和陶瓷材料等,除此之外,彩色石膏材料、人造骨粉、细胞生物原料以及砂糖等食品材料也在3D打印领域得到了应用。3D打印所用的这些原材料都是专门针对3D打印设备和工艺而研发的,与普通的塑料、石膏、树脂等有所区别,其形态一般有粉末状、丝状、层片状、液体状等。

[0004] 目前3D打印快速成型用特种粉体材料大多是设备工艺厂商针对各自设备特点定制的,优点是专属设备的适用性好、研制难度相对小,缺点是材料的产业通用性差、产品成型过程的精度有待提高、产品成型后的强度较低。可见,制品表面精度受粉末原材特性的制约明显,工艺对材料依赖性不容忽视。

[0005] 现有的打印用胶凝材料粘结时间长或者过短,无法自由调控凝结时间以达到打印固化叠层的要求或者在打印过程中就固化在挤出头处而造成堵塞;流动性与挤出式打印不协调,过大或者过小都对挤出式打印造成不同程度的阻碍;无法在打印过程中短时间获得早期强度,难以保证打印的继续进行;打印精度较差,无法打印高精度建筑构件。

发明内容

[0006] 本发明针对以上现有技术缺点而提供一种具有凝结时间控制得当、连续供料可挤出性能、良好的表观性能、良好力学性能和高精度尺度性能的挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料及其制备方法。

[0007] 一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,所述的胶凝材料采用如下重量比的组分制备而成:石膏、预激发料、矿物助剂、增塑减水剂、防水剂、结晶习性改良剂、结晶稳定剂、缓凝剂、分散剂、增稠保水剂、粘结剂、消泡剂、媒晶剂、润滑剂和纤维,上述物质的重量

比为:100:0-30:0.01-20:0.01-1.5:0.01-2:0.01-1:0.01-2:0.01-6:0.01-0.6:0.01-1.0:0.01-1.0:0.01-0.2:0.01-0.2:0.01-2:0.1-4。

[0008] 优选的,所述的胶凝材料采用如下重量比的组分制备而成:石膏、预激发料、矿物助剂、增塑减水剂、防水剂、结晶习性改良剂、结晶稳定剂、缓凝剂、分散剂、增稠保水剂、粘结剂、消泡剂、媒晶剂、润滑剂和纤维,上述物质的重量比为:100:0-20:0.01-15:0.01-1:0.01-1.5:0.01-0.75:0.01-2:0.01-2.5:0.01-0.5:0.01-0.6:0.01-0.5:0.01-0.15:0.01-0.1:0.01-1.5:0.1-2。

[0009] 优选的,所述的石膏为树脂石膏粉、脱硫石膏粉或柠檬酸石膏粉的一种以上。

[0010] 优选的,所述的预激发料为碳酸盐矿渣、铝渣粉或铝酸盐矿渣的一种以上。

[0011] 优选的,所述的矿物助剂为白水泥、硅粉或粉煤灰的一种以上;

[0012] 所述的,防水剂为硬脂酸钠、硬脂酸镁或硬脂酸钾的一种以上;

[0013] 所述的,结晶稳定剂为甘油、纤维醚、异丁酸钠或柠檬酸钠的一种以上;

[0014] 所述的,分散剂为乙撑双硬脂酰胺、丙烯酸或聚氧乙烯类的一种以上;

[0015] 所述的增稠保水剂为羧甲基羟乙基纤维素、丙烯基磺酸钠或羟丙基甲基纤维素醚的一种以上;

[0016] 所述的粘结剂为环氧树脂、醋酸乙烯或聚乙烯醇的一种以上;

[0017] 所述的消泡剂为聚羧酸、聚醚硅油或高碳醇的一种以上;

[0018] 所述的媒晶剂为柠檬酸钠、琥珀酸与硫酸钾的复合媒晶剂或十二烷基苯磺酸钠的一种以上;

[0019] 所述的润滑剂为水溶性乳化硅油、松香酸钠或硬脂酸钙的一种以上。

[0020] 优选的,所述的增塑减水剂为三聚氰胺高效减水剂、密胺型磺酸化缩聚物减水剂或氨基磺酸化缩聚物减水剂的一种以上。

[0021] 优选的,所述的结晶习性改良剂为丁二酸、十二烷基苯磺酸钠或连二硫酸盐的一种以上。

[0022] 优选的,所述的缓凝剂为葡萄糖酸钠、蛋白类高效石膏缓凝剂或一水柠檬酸的一种以上。

[0023] 优选的,所述的纤维为耐碱玻璃纤维、聚乙烯醇纤维或聚酰亚胺纤维的一种以上。

[0024] 一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料的制备方法,所述的制备方法包括如下步骤:

[0025] (1) 按上述的比例准备各重量比的组分;

[0026] (2) 在搅拌机中依次加入石膏粉、预激发料、矿物助剂、增塑减水剂、缓凝剂和纤维,充分搅拌均匀,以此得到粉状石膏基复合胶凝材料;

[0027] (3) 取15-40重量比的水,依次加入防水剂、结晶习性改良剂、结晶稳定剂、分散剂、增稠保水剂、粘结剂、消泡剂、媒晶剂和润滑剂,搅拌均匀,得到混合物;

[0028] (4) 将搅拌好的混合物中加入粉状石膏基复合胶凝材料中进行搅拌均匀,再在净浆振动台上振动密实,制得打印净浆,即可进行打印施工。

[0029] 本发明的有益效果如下:

[0030] (1) 制备得到的挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料来源广,制备简便,凝结时间控制得当。由于添加了石膏缓凝剂,正如水泥的水化过程是几个不同的持续的阶段,其凝结

硬化可以明显的看到诱导期、加速期、衰减期,通过对石膏颗粒,以及水化产物,新相表面具有较强的活性作用。吸附于石膏颗粒,表面延缓石膏和浆体结构形成缓凝剂,往往是在石膏颗粒,表面形成一层难溶的薄膜,对石膏颗粒的水化起屏障作用,阻碍了石膏的正常水化,同时对石膏的溶解、结晶过程进行影响,其晶体结构、晶貌形态、微观结构发生不同程度的影响,从而导致石膏的水化速度减慢,延长石膏的凝结时间。从而避免施工过程中固化和在挤出头处造成堵塞而便于操作施工,粉状3D打印用石膏基复合胶凝材料加入混合溶剂即可使用,适合于3D打印建筑装饰构件;

[0031] (2) 该挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,由于添加了增塑减水剂,增塑减水剂吸附改变了石膏颗粒界面结构与电化学性质,通过空间斥力效应和空间位阻效应发挥分散作用,增塑减水剂分子在石膏颗粒界面呈立体分布,对颗粒间聚集产生空间阻碍作用,静电分散作用决定于 ξ 电位大小。建筑石膏水化很快,新生成的二水石膏晶体覆盖在建筑石膏颗粒表面,吸附在建筑石膏颗粒表面的决定 ξ 电位大小的减水剂主链被二水石膏晶体包覆层所屏蔽, ξ 电位随即降低,即静电分散的稳定性较差,宏观上表现为流动度经时损失大。由于石膏水化对减水剂吸附层分子的支链结构影响较小,石膏流动度经时损失较小,空间位阻分散作用的稳定性较好。高性能石膏减水剂应具备空间位阻分散功能,可显著提高石膏流动性,对石膏水化进程、水化产物形貌影响较小,但可明显改善硬化体孔结构,使孔隙率降低,孔径细化,这是减水剂增强的原因所在。从而具有良好的流动性、抗塑性变形性能和连续挤出性能,供料连续而不会出现断料现象;

[0032] (3) 该挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,由于添加了粘结剂、增稠保水剂,其主要作用机理为疏水主链与周围水分子通过氢键缔合,提高了聚合物本身的流体体积,减少了颗粒自由活动的空间,从而提高了体系黏度。也可以通过分子链的缠绕实现黏度的提高,表现为在静态和低剪切有高黏度,在高剪切下为低黏度。这是因为静态或低剪切速度时,分子链处于无序状态而使体系呈现高粘性。从而具有优良的可建造性能,不会出现坍塌现象,具有粘结性能,打印过程中胶凝材料层与层之间粘结紧密,不会出现侧向变形和层层之间空隙较大的现象,而给建筑构件留下安全隐患;

[0033] (4) 该挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,由于添加了结晶稳定剂、媒晶剂、结晶习性剂,其作用机理是在晶体的某个晶面上选择性的吸附,或改变晶面的比表面自由能,阻碍该晶面晶体的生长,而其他晶面的生长发育正常,不仅能大大提高二水石膏溶液的过饱和度,而且热盐溶液时二水石膏粒子间能产生强烈热传递,使得二水石膏受到均匀加热,析出水分($3/2\text{H}_2\text{O}$),快速地进行液相半水石膏的重结晶,促进 α 半水石膏致密和粗大晶体的增长。当半水石膏形成粗大的短柱状晶体或立方晶体时,晶体的比表面小,标准稠度用水量小,石膏制品密实,结晶稳定,强度高。从而具有优良的力学性能,具有较高的早期强度,后期强度持续增加,符合建筑结构的设计要求;

[0034] (5) 该挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,石膏属气硬性胶凝材料,在潮湿环境中其强度会大大降低。其原因为:第一,石膏浆体硬化时,晶体在结晶共生过程中,由于结晶接触点不稳定易发生歪曲和变形。在潮湿环境中出现溶解和再结晶,这种接触点的溶解将导致结构强度的降低。第二,石膏硬化体是一个孔隙率较大的多孔体,晶体界面由微裂缝形成了细微裂缝的网状结构,当遇水后,由于水渗透到微孔内形成水单分子薄膜,该水膜产生楔入尖劈作用,破坏了石膏晶体结构之间的微单元结构,导致石膏制品强度降低。第三,石

膏具有溶解度高的特点,当水沿着或通过石膏制品表面流动时,石膏被溶解、剥离,从而引起强度降低。由于添加了防水剂,其作用机理是阻塞或切断毛细孔隙,阻断渗水通道。起憎水作用,疏水性强,使产生的气泡彼此机械地分割开来,互不连通,形成封闭气孔。改善工作性,减少用水量,从而减少由于水分蒸发而产生的毛细管通道和浇筑振捣而产生的泌水通道。使石膏胶凝材料的气泡壁上形成一层憎水薄膜,可以显著降低石膏类制品的吸水。从而具有优良的防水抗渗功能,打印的建筑构件防火阻燃、体积稳定性好等优异性能;

[0035] (6) 该挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,石膏制品弹性模量大,脆性大,由于添加了纤维,纤维可以裹更多的集料,分散性好且同石膏基体有紧密的结合力,纤维的乱向分布形式大有助于消弱石膏基塑性收缩及冻融时的应力,收缩的能量被分散到具有高抗拉强度而弹性模量相对较低的纤维单丝上,极大的增加了石膏的韧性,抑制了微细裂缝的产生和发展。从而具有良好的抗裂性能和补充建筑构架的早期体积收缩以保证石膏制品的表观质量;

[0036] (7) 该挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料不添加任何有害溶剂、重金属和放射性物质,与此同时还可消耗处理工业矿渣为预激发料,达到环境友好、废物利用的目的。

具体实施方式

[0037] 实施例1

[0038] 准备如下各重量份的物质:

	石膏粉（树脂石膏粉）	100
	预激发料（碳酸盐矿渣）	15
	矿物助剂（P.042.5 白色硅酸盐水泥）	10
	增塑减水剂（三聚氰胺）	1.0
	防水剂（硬脂酸钠）	0.5
	结晶习性改良剂（丁二酸）	0.5
	结晶稳定剂（甘油）	1.5
	缓凝剂（葡萄糖酸钠）	2.0
[0039]	分散剂（乙撑双硬脂酰胺）	0.4
	增稠保水剂（羟丙基甲基纤维素醚）	0.45
	粘结剂 1（聚乙烯醇）	0.3
	粘结剂 2（醋酸乙烯）	0.2
	消泡剂（聚醚硅油）	0.15
	媒晶剂（柠檬酸钠）	0.05
	润滑剂（水溶性乳化硅油）	0.5
	纤维（聚乙烯醇纤维）	1.5

[0040] 制备方法：按配方称取原材料，在净浆搅拌机中依次加入石膏粉（树脂石膏粉）、预激发料（碳酸盐矿渣）、矿物助剂（P.042.5白色硅酸盐水泥）、增塑减水剂（三聚氰胺）、缓凝剂（葡萄糖酸钠）和纤维（聚乙烯醇纤维），充分搅拌均匀，以此得到粉状石膏基复合胶凝材料；

[0041] 量取水25份，以此在磁力搅拌器中加入防水剂（硬脂酸钠）、结晶习性改良剂（丁二酸）、结晶稳定剂（甘油）、分散剂（乙撑双硬脂酰胺）、增稠保水剂（羟丙基甲基纤维素醚）、粘结剂1（聚乙烯醇）、粘结剂2（醋酸乙烯）、消泡剂（聚醚硅油）、媒晶剂（柠檬酸钠）和润滑剂（水溶性乳化硅油），进行搅拌均匀，获得混合溶液。

[0042] 将搅拌好的混合溶液中加入粉状石膏基复合胶凝材料中进行搅拌均匀，充分搅拌5min，再在净浆振动台上振动密实，制得打印净浆，即可进行打印施工。

[0043] 上述组分材料工艺制备获得一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料，测得该石

膏基复合胶凝材料的初凝时间为15min,终凝时间为45min,具有优异的可操作时间,早期强度较好。挤出连续均匀流畅、叠层可建造性好、打印表面细腻无开裂,可用于气温下15℃-100℃条件下(随着挤出口或平台温度增加,凝结时间缩短,可自由控制其凝结时间)、较大较高精度的3D打印建筑构件,材料性能见表1。

[0044] 实施例2

[0045] 准备如下各重量份的物质:

	石膏粉 1 (树脂石膏粉)	60
	石膏粉 2 (柠檬酸石膏粉)	40
[0046]	预激发料 1 (铝渣粉)	10
	预激发料 2 (铝酸盐矿渣)	10
	矿物助剂 1 (硅粉)	5
	矿物助剂 2 (一级粉煤灰)	5
	增塑减水剂 (密胺型磺酸化缩聚物)	0.6
	防水剂 (硬脂酸镁)	0.6
	结晶习性改良剂 (十二烷基苯磺酸钠)	0.6
	结晶稳定剂 (异丁酸钠)	1.0
	缓凝剂 (一水柠檬酸)	2.5
[0047]	分散剂 (丙烯酸)	0.5
	增稠保水剂 (羧甲基羟乙基纤维素)	0.5
	粘结剂 (环氧树脂)	0.5
	消泡剂 (高碳醇)	0.15
	媒晶剂 (琥珀酸)	0.06
	润滑剂 (松香酸钠)	1.0
	纤维 (聚酰亚胺纤维)	1.5

[0048] 制备方法:按配方称取原材料,在净浆搅拌机中依次加入石膏粉1(树脂石膏粉)、石膏粉2(柠檬酸石膏粉)、预激发料1(铝渣粉)、预激发料2(铝酸盐矿渣)、矿物助剂1(硅

粉)、矿物助剂2(一级粉煤灰)、增塑减水剂(密胺型磺酸化缩聚物)、缓凝剂(一水柠檬酸)和纤维(聚酰亚胺纤维),充分搅拌均匀,以此得到粉状石膏基复合胶凝材料;

[0049] 量取水30份,以此在磁力搅拌器中加入防水剂(硬脂酸镁)、结晶习性改良剂(十二烷基苯磺酸钠)、结晶稳定剂(异丁酸钠)、分散剂(丙烯酸)、增稠保水剂(羧甲基羟乙基纤维素)、粘结剂(环氧树脂)、消泡剂(高碳酸)、媒晶剂(琥珀酸)和润滑剂(松香酸钠),进行搅拌均匀,获得混合溶液。

[0050] 将搅拌好的混合溶液中加入粉状石膏基复合胶凝材料中进行搅拌均匀,充分搅拌5min,再在净浆振动台上振动密实,制得打印净浆,即可进行打印施工。

[0051] 上述组分材料工艺制备获得一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,测得该石膏基复合胶凝材料的初凝时间为20min,终凝时间为55min,具有优异的可操作时间,早期强度较好。挤出连续均匀流畅、叠层可建造性好、打印表面细腻无开裂,可用于气温下15℃-100℃条件下(随着挤出口或平台温度增加,凝结时间缩短,可自由控制其凝结时间)、较大较高精度的3D打印建筑构件,材料性能见表1。

[0052] 实施例3

[0053] 准备如下各重量份的物质:

石膏粉 1 (柠檬酸石膏粉)	70
石膏粉 2 (脱硫石膏粉)	30
预激发料 (铝渣粉)	15
矿物助剂 (一级粉煤灰)	15
增塑减水剂 (氨基磺酸化缩聚物)	0.75
防水剂 1 (硬脂酸钠)	0.65
[0054] 防水剂 2 (硬脂酸钾)	0.35
结晶习性改良剂 1 (十二烷基苯磺酸钠)	0.4
结晶习性改良剂 2 (丁二酸)	0.35
结晶稳定剂 (柠檬酸钠)	1.2
缓凝剂 (一水柠檬酸)	2.5
分散剂 (聚氧乙烯类)	0.6
增稠保水剂 (丙烯酸磺酸钠)	0.6

	粘结剂 (醋酸乙烯)	0.45
	消泡剂 (聚羧酸)	0.15
[0055]	媒晶剂 1 (硫酸钾)	0.05
	媒晶剂 2 (柠檬酸钠)	0.05
	润滑剂 (硬脂酸钙)	1.5
	纤维 (聚乙烯醇纤维)	2.0

[0056] 制备方法:按配方称取原材料,在净浆搅拌机中依次加入石膏粉1(柠檬酸石膏粉)、石膏粉2(脱硫石膏粉)、预激发料(铝渣粉)、矿物助剂1(一级粉煤灰)、增塑减水剂(氨基磺酸化缩聚物)、缓凝剂(一水柠檬酸)和纤维(聚乙烯醇纤维),充分搅拌均匀,以此得到粉状石膏基复合胶凝材料;

[0057] 量取水30份,以此在磁力搅拌器中加入防水剂1(硬脂酸钠)、防水剂2(硬脂酸钾)、结晶习性改良剂1(十二烷基苯磺酸钠)、结晶习性改良剂2(丁二酸)、结晶稳定剂(柠檬酸钠)、分散剂(聚氧乙烯类)、增稠保水剂(丙烯酸磺酸钠)、粘结剂(醋酸乙烯)、消泡剂(聚羧酸)、媒晶剂1(硫酸钾)、媒晶剂2(柠檬酸钠)和润滑剂(松香酸钠),进行搅拌均匀,获得混合溶液。

[0058] 将搅拌好的混合溶液中加入粉状石膏基复合胶凝材料中进行搅拌均匀,充分搅拌5min,再在净浆振动台上振动密实,制得打印净浆,即可进行打印施工。

[0059] 上述组分材料工艺制备获得一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,测得该石膏基复合胶凝材料的初凝时间为25min,终凝时间为50min,具有优异的可操作时间,早期强度较好。挤出连续均匀流畅、叠层可建造性好、打印表面细腻无开裂,可用于气温下15℃-100℃条件下(随着挤出口温度或平台增加,凝结时间缩短,可自由控制其凝结时间)、较高精度的3D打印建筑构件,材料性能见表1。

[0060] 实施例4

[0061] 准备如下各重量份的物质:

	石膏粉 1 (改性树脂石膏粉)	80
	石膏粉 2 (脱硫石膏粉)	20
	预激发料 1 (碳酸盐矿渣)	5
	预激发料 2 (铝渣粉)	5
	矿物助剂 1 (P. 042.5 白色硅酸盐水泥)	5
	矿物助剂 2 (一级粉煤灰)	10
	增塑减水剂 (氨基磺酸化缩聚物)	0.75
	防水剂 (硬脂酸镁)	1.5
	结晶习性改良剂 (连二硫酸盐)	0.2
[0062]	结晶稳定剂 (甘油)	1.0
	缓凝剂 (蛋白类高效石膏缓凝剂)	2.0
	分散剂 (聚氧乙烯类)	0.5
	增稠保水剂 (羧甲基羟乙基纤维素)	0.5
	粘结剂 (聚乙烯醇)	0.4
	消泡剂 (聚醚硅油)	0.1
	媒晶剂 1 (琥珀酸)	0.05
	媒晶剂 2 (柠檬酸钠)	0.05
	润滑剂 (水溶性乳化硅油)	1.0
	纤维 (玻璃纤维)	1.5。

[0063] 制备方法:按配方称取原材料,在净浆搅拌机中依次加入石膏粉1(改性树脂石膏粉)、石膏粉2(脱硫石膏粉)、预激发料1(碳酸盐矿渣)、预激发料2(铝渣粉)、矿物助剂1(P.042.5白色硅酸盐水泥)、矿物助剂2(一级粉煤灰)、增塑减水剂(氨基磺酸化缩聚物)、缓凝剂(蛋白类高效石膏缓凝剂)和纤维(玻璃纤维),充分搅拌均匀,以此得到粉状石膏基复合胶凝材料;

[0064] 量取水25份,以此在磁力搅拌器中加入防水剂(硬脂酸镁)、结晶习性改良剂(连二

硫酸盐)、结晶稳定剂(甘油)、分散剂(聚氧乙烯类)、增稠保水剂(羧甲基羟乙基纤维素)、粘结剂(聚乙烯醇)、消泡剂(聚醚硅油)、媒晶剂1(琥珀酸)、媒晶剂2(柠檬酸钠)和润滑剂(水溶性乳化硅油),进行搅拌均匀,获得混合溶液。

[0065] 将搅拌好的混合溶液中加入粉状石膏基复合胶凝材料中进行搅拌均匀,充分搅拌5min,再在净浆振动台上振动密实,制得打印净浆,即可进行打印施工。

[0066] 上述组分材料工艺制备获得一种挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料,测得该石膏基复合胶凝材料的初凝时间为15min,终凝时间为45min,具有优异的可操作时间,早期强度较好。挤出连续均匀流畅、叠层可建造性好、打印表面细腻无开裂,可用于气温下15℃-100℃条件下(随着挤出口温度或平台增加,凝结时间缩短,可自由控制其凝结时间)、较大较高精度的3D打印建筑构件,材料性能见表1。

[0067] 表1挤出式3D打印用石膏基复合胶凝材料性能

[0068]

编号		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
挤出头直径 /mm		3.0	4.0	4.5	5.0
流动度/mm		23.6	24.5	24.3	22.5
挤出速度/ (mm/s)		75	100	100	75
挤出压力 /MPa		3.0	2.0	2.0	3.0
初凝 时间	20℃	15	20	25	15
	30℃	13	18	21	13

[0069]

/min	40℃	11	12	16	12
	50℃	10.5	10	13	10
	60℃	9	9	10	8
	70℃	4	6	5	4
终凝 时间 /min	20℃	45	55	50	45
	30℃	42	46	45	43
	40℃	40	41	42	40
	50℃	38	40	39	38
	60℃	35	38	38	37
	70℃	28	34	35	31
	抗压强度 /MPa		14.8	15.0	15.3
抗折强度 /MPa		4.5	5.8	6.3	6.9

[0070] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想把本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例实施例进行选择 and 描述的目的 在于解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。