

# Review on the Performance of Concrete in 3D Printing—Fast-Setting and Early-Strength Concrete

Jiyan Zhang, Yongxue Jin, Wenhao Li, Fangyuan Li\*

Department of Bridge Engineering, College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai  
Email: [fyli@tongji.edu.cn](mailto:fyli@tongji.edu.cn)

Received: Jan. 29<sup>th</sup>, 2019; accepted: Feb. 7<sup>th</sup>, 2019; published: Feb. 14<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

The key factor for 3D concrete printing technology is that the properties of concrete should be adapted to the working mode of the extrusion molding of printers. This paper summarized and analyzed the current researches on concrete materials for 3D printing and fast-setting and early-strength admixtures. Hopefully, this research will provide a reference for relevant researches on materials for 3D printing of concrete structures.

## Keywords

3D Printing, Fast Setting Concrete, Early Strength Concrete, Admixture

---

# 混凝土3D打印中材料性能研究综述——速凝早强混凝土

张霁颜, 金永学, 李文豪, 李方元\*

同济大学土木工程学院桥梁工程系, 上海  
Email: [fyli@tongji.edu.cn](mailto:fyli@tongji.edu.cn)

收稿日期: 2019年1月29日; 录用日期: 2019年2月7日; 发布日期: 2019年2月14日

---

## 摘 要

针对3D混凝土打印技术的关键因素是混凝土材料的性能要适应打印机挤出成型的工作方式, 本文总结了  
\*通讯作者。

3D打印用混凝土材料的研究现状，并对实现速凝早强的3D打印用混凝土的相关外加剂研究现状进行了总结和分析，为适应3D混凝土结构打印所需的材料相关研究提供参考。

## 关键词

3D打印，速凝混凝土，早强混凝土，外加剂

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

3D打印作为第三次工业革命的重要标志，广泛应用于各个研究领域，对传统社会生产产生巨大冲击，成为改变未来的创造性技术。3D打印技术通过材料的逐层叠加的方式来完成实体产品成型，因此又称为增材技术(Additive Manufacturing) [1] [2]。运用3D打印技术进行产品制造时，无需模具，设计性强，能大大缩短产品研制周期，节约成本，质量可靠，相比传统制造方法有着突出的优势。

随着建筑行业的发展，人们逐渐将目光转向3D打印与建筑行业的结合。3D打印建筑同样有着巨大的应用优势，首先3D打印无需模板，可以节约大量成本以及人工费用，3D打印技术对于建造复杂几何形状的构件有着独特的优势，这可以赋予设计者极大的自由度，最为重要的是，3D打印全程为机器作业，使得施工效率大大提高，同时施工质量也得以保证。因此国内外对于3D打印建筑的研究不断开展，如今已有利用石膏或某些陶瓷材料可以打印出一层或两层建筑的实例，但对于打印混凝土材料的研究依然较少，技术层面仍然处于很不成熟的状态。

3D打印的成型技术主要包括熔融沉积式(FDM)，激光烧结式(SLS)，光固化成型(SLA)等。熔融沉积式一般用于打印塑料制品，利用塑料的热塑性进行逐层打印，激光烧结法一般适用于金属或陶瓷粉末，而光固化成型技术一般适用于紫外线照射光固化树脂[3] [4]。对于3D打印混凝土结构，国内外多个机构进行了不同角度的尝试，均获得了一定研究成果。国外3D打印混凝土结构的主要研究工艺可以大体归为三类，即轮廓工艺(Contour Crafting, CC)，D型工艺(D-Shape)和混凝土打印(Concrete Printing) [5]-[10]。本文对象是混凝土打印，作者根据结构打印过程，将实施过程与系统划分成五部分，如图1所示。

混凝土材料的3D打印技术是建筑行业3D打印技术中最为核心的一环，但混凝土在施工中需要凝结硬化，由于其材料的特殊性，混凝土在3D打印技术中只能采取连续挤出的方法进行作业。

3D打印混凝土构件的打印过程分为3D建模，3D分割(切片)，生成打印路径，指导打印机进行打印。主要通过连续挤出混凝土层状物，混凝土细丝黏结成混凝土层，混凝土层竖向黏结而形成混凝土构件。由于整个过程中无模板支撑，所以混凝土需要在挤出到特定位置后快速凝结，这一性能即速凝性能，由于混凝土细丝层会承受以上各层的荷载，为使底部混凝土层不发生显著的位移或畸形，要求具备一定的早期强度，这一性能即早强性能。因此早强和速凝是保证3D打印混凝土构件顺利进行的关键。

我国对于早强剂和速凝剂的研究已经趋于成熟，早强剂在提高混凝土早期强度，加快模板周转方面有着显著的优势，而速凝剂广泛应用于喷射混凝土中。但加入外加剂后，混凝土会出现各种性能的变化，例如许多早强剂的加入都会使得后期强度降低，因此在含早强剂混凝土的施工中，一般强度均需提高一个设计等级，而几乎所有的速凝剂的使用都会出现后期强度降低的现象，因此早强剂和速凝剂的选用和复配，需要进行大量的试验以确定其对混凝土的适应性以及其不利影响。

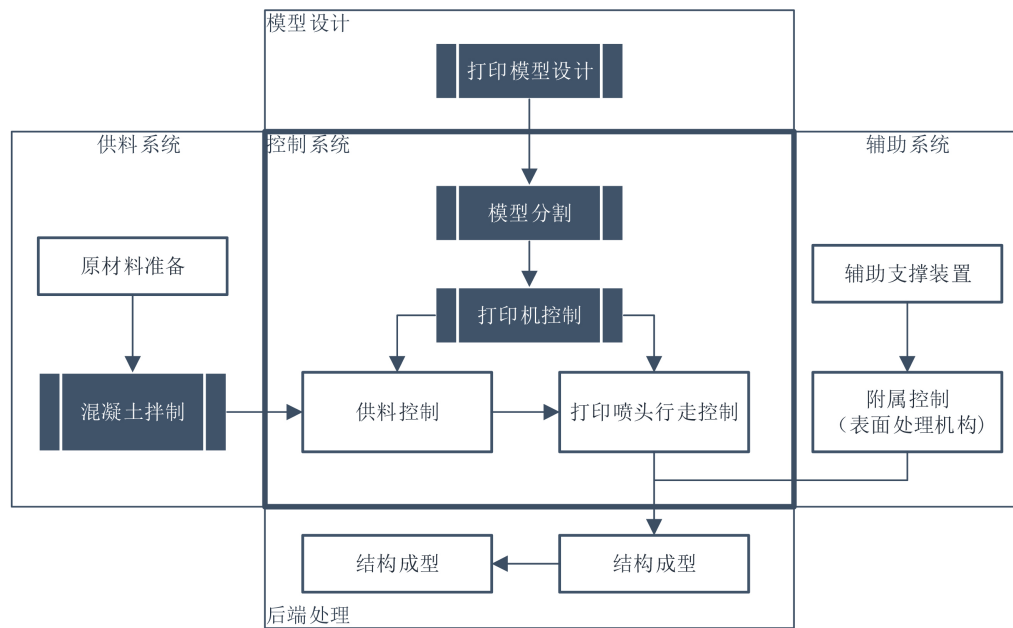


Figure 1. Systematic division in the implementation of concrete 3D printing  
图 1. 混凝土 3D 打印实施过程中系统划分

## 2. 3D 打印混凝土研究现状

混凝土，作为最为重要的土木工程材料之一，为人类社会的发展和建设做出了巨大的贡献，但随着工程建设的发展，混凝土在生产应用过程中的高污染，高能耗的问题也逐渐凸显，严重阻碍了其发展。为适应绿色制造发展需求，混凝土技术需要不断注入新鲜的血液。而结合 3D 打印这一创造性技术，即 3D 打印混凝土技术，相比于传统混凝土技术有突出的优势，必将成为混凝土发展史上的重大转折点。

由于 3D 打印建筑有着突出的优势，例如节约人工成本，可打印复杂尺寸构件，建造时间大大缩短，易于批量生产，充分满足个性化定制等，与建筑工业化理念不谋而合，对未来的建筑工艺可能产生革命性的改变，因此国内外对于 3D 打印建筑的技术研究层出不穷。

国外的 3D 打印建筑的工艺主要有“轮廓工艺(Contour Crafting)”，“D-Shape”和混凝土打印[11]。这三类打印工艺的共同点主要都是采用计算机三维建模，逐层打印(Layer-by-Layer)。

美国南加州大学的 Behrokh Khoshnevis [12]所开发的轮廓工艺(Contour Crafting)是致力于就地取材，快速打印房屋的研究，其最大的特点是喷嘴处附有两个方向的刮刀，在材料挤出后可以通过刮刀的作用得到精确而光滑的外表面。其不足在于，其实验采用的材料为类似陶瓷材料的一种黏土，而对于由骨料和胶凝材料组成的混凝土的轮廓工艺，仍然没有一个系统的研究。

意大利人 Enrico Dini 研制出一种大型建筑 3D 打印机 D-shape，该打印机有数百上千个喷嘴，可喷射出镁质黏合物，在黏合物上喷撒砂子可逐渐铸成人造砂岩，通过一层层的黏合物和砂子结合，将砂子粘成像岩石一样坚固的固体，并形成特定的形状[13]。这一类方法打印的建筑物虽然有较好的强度，但由于材料的特殊，施工工艺为粉末沉积到特定位置的过程，与混凝土差别较大，因而这一工艺并未得到广泛推广。

比较系统研究打印混凝土的新拌与硬化性能的，仅有拉夫堡大学的 T. T. Le 等人。他们采用的混凝土的成分为砂、胶凝材料(70%的 CEM I 52.5 水泥，20%粉煤灰，10%硅灰)，水，不同类型的外加剂(超塑化剂，缓凝剂，速凝剂)以及一定量的聚丙烯纤维，通过在一个可在 x, y, z 方向移动的打印头上 9 mm

直径的喷嘴将混凝土连续挤出，挤出混凝土细丝在平面内构成混凝土细丝层，层与层竖向叠加从而形成构件。对于打印混凝土的新拌性能，有可挤出性和可累积性，其内在本质即工作性和凝结时间，他们分别研究了水胶比为 0.28 时，砂率由 55%到 75%，超塑化剂由 0%到 2%，缓凝剂由 0%到 2%，以及扰动与否对其新拌性能的影响[14]。而对于打印混凝土的硬化性能，主要有密度，抗压强度，抗弯强度，层间粘结强度，层间孔洞尺寸，干燥收缩等，T. T. Le 等也将不同龄期的打印混凝土与传统支模浇筑的混凝土作对比，同时讨论了荷载作用于不同方向对强度的影响，即打印混凝土的各向异性，得到打印混凝土硬化后的各项性能指标[15]。T. T. Le 等为打印混凝土提出了较为综合的评价指标，以及提出一种切实可行的配合比，为 3D 打印混凝土技术做出了突出的贡献，但是由于其配合物中有大量不同种类的外加剂的添加，以及一定剂量的聚丙烯纤维，考虑到这些物质与国内混凝土的适应能力，用其结果指导混凝土配合比设计将有失一般性。

S. Lim 等总结了以上三者工艺的异同点，如图 2 所示[9] [14] [15]。轮廓工艺虽然可以挤出水泥基材料，但由于其挤出的仅仅是一个轮廓，为一个二维曲面，不足以衡量混凝土的综合性能，而 D 型工艺采用喷射粘结剂的工艺虽然有着性能稳定的优势，但其材料和工艺与传统混凝土相差较远，大量运用仍较为困难。打印混凝土工艺使用的材料与传统混凝土无二，都是以水泥为主的胶凝材料、骨料、水以及外加剂，且拥有无需模板，自动施工的优势，有广泛的应用前景。但是由于采用管件挤出，混凝土浆体有堵管风险，打印过程中混凝土没有模板支撑且不断累积，对混凝土性能有较高要求，因此这一技术仍在国内外学者的进一步研究完善中。

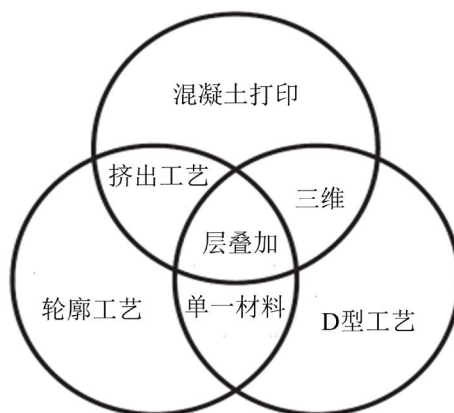


Figure 2. Similarities and differences of building 3D printing technology  
图 2. 建筑 3D 打印工艺的异同点

国内对于 3D 打印混凝土的研究成就主要有 2014 年盈创科技在上海打印别墅，但对于 3D 打印混凝土的各项性能并没有系统的实验研究文献。对于 3D 打印混凝土的配合比，国内已出现一些发明专利。如盈创科技的马义和[16]提出了一种 3D 打印的混凝土材料的配合比，按重量份数计，其组成和含量分别为：100 份 52.5#水泥，120~200 份砂，0.9~1.1 份长度为 1~2 mm 短切玻璃纤维，3.9~7.9 份长度为 20~30 mm 的短切玻璃纤维，0.05~0.15 份羟丙基甲基纤维素(HPMC 纤维素)，水 30~45 份，偏高岭土 5~15 份以及硅灰 5~15 份。同济大学的杨钱荣等[17]也更为概括性的提出了一种 3D 打印混凝土材料，其组分以及重量份含量为：水泥 100，活性掺合料 20~60，减水剂 0.2~3，早强剂 0.1~5，调凝剂 0.1~3，膨胀剂 5~15，粘结剂 0.5~3，引气剂 0.01~0.5，保塑剂 0.03~10，憎水剂 0.05~2，淀粉醚 0.01~0.5，纤维 0.05~0.3，粉末填料 30~80，每一组分均有一些推荐的化学物质以供选择，制得粉状胶凝材料，加水即可进行打印作业。此外蔺喜强等[18]也提出了类似的用以 3D 打印的混凝土配合比。虽然上述专利提出了许多打印混凝土的

配合比,但这些专利暂时均未通过实审,也没有良好的试验结果作为支撑,所以其性能良好与否,仍有待进一步考证。同济大学李方元等提出了借助定向纤维的方法改善混凝土层状打印的缺陷,目前还没有用于实际打印机上进行实践[19][20][21]。

### 3. 打印混凝土所用外加剂研究现状

以上国内外对于 3D 打印混凝土的研究,对于打印混凝土的性能要求基本一致。混凝土的打印过程均属于新拌阶段,需经历拌和,挤出连续混凝土细丝,细丝粘结成混凝土层,在已打印的混凝土层上打印新的混凝土层这几个步骤。由于 3D 打印混凝土的无需模板,逐层打印的特点,这一阶段需要满足的主要性能指标有可挤出性与可累积性,可挤出性混凝土材料可以连续通过喷嘴而不堵塞,可累积性则表示在后续层的浇筑过程中,位于构件底部的混凝土层不发生显著的位移和形变。而在构件施工完成后,混凝土进入硬化阶段,此阶段的主要性能指标为强度和收缩值,由于打印混凝土为层状构件,混凝土细丝之间、层之间都会有一定打印时间间隔,导致层间有一定的缺陷,这也体现了打印混凝土的各向异性性能,因此层间的粘结强度通常为决定混凝土硬化性能以及修筑高度的主要因素。而另一方面,打印混凝土由于无模板施工,会加速水分蒸发,因此收缩值的控制也是硬化阶段必须考虑的因素之一。

T. T. Le 等[14][15]认为打印混凝土是综合了喷射混凝土与自密实混凝土的特点,喷射混凝土是由喷嘴喷射而出,其典型特点是凝结时间快,这与打印混凝土在特定位置挤出混凝土细丝的要求一致,自密实混凝土则是体现了打印混凝土无模板,无振捣即可自行密实的特点。但打印混凝土有一个很重要的性能是可累积性,即在打印过程中底部混凝土层不发生过大的变形,需要打印混凝土拥有较高的早期强度。因此可以认为在打印混凝土中,最为重要的两个指标即为速凝与早强,因此在打印混凝土的多种外加剂中,占主导地位的为速凝剂和早强剂(或早强减水剂)。

#### 3.1. 速凝剂研究现状

速凝剂一般应用于喷射混凝土中,喷射混凝土由于其工艺简单,支护及时,以及成本较低等优势,现已广泛的应用于地下工程施工中。国外对混凝土速凝剂的研究可以追溯到 20 世纪 30 年代,最早投入使用的是瑞士和奥地利联合研制的西卡(Sika)速凝剂,其主要成分是硅酸钠,是一种液体速凝剂,一般需要加入无机盐以降低粘性,提高流动度。当掺量为 4%时,可使水泥净浆在 1.50 min 内初凝,3.75 min 内终凝,1 d、3 d 和 28 d 强度分别为 10 MPa、23 MPa 和 34 MPa。但是其最大问题是掺量大,碱性较强,引起混凝土后期强度降低,也产生较大的干缩变形等。随后国外又出现了多种其他成分的速凝剂,例如前苏联的澳矮斯,瑞典的西古尼特,日本的海德库斯等,这些速凝剂的主要成分均为碱金属的铝酸盐,碳酸盐和硅酸盐等强碱弱酸盐,碱含量较高,称为传统速凝剂[22][23][24][25][26]。

我国对于传统速凝剂的研究起始于 20 世纪 60 年代,最早的为中科院力学所用铝氧熟料,纯碱和生石灰研制的“红星 I 型”速凝剂,其初凝时间为 2~3 min,终凝时间为 8 min 左右,其凝结快,早期强度高,但是含碱量高,对人体有一定的腐蚀伤害作用,后期强度损失较大[26][27]。随后,1974 年山西生产出以芒硝代替纯碱的“阳泉 I 型”速凝剂,其速凝效果不及“红星 I 型”,但含碱量较低,后期强度损失小[28]。之后我国生产出以矾泥(主要成分为  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )经适当处理,再配以少量其他材料得到的“782”型速凝剂[29][30],以及煅烧铝氧熟料得到的“J85”型速凝剂[31]。这些都属于传统粉状速凝剂,由于传统速凝剂有含碱量高,产生腐蚀性强,喷射回弹率高,后期强度损失大等缺点,此外很有可能引起混凝土的碱集料反应,因此,国内外科学工作者开始开发新型无碱和低碱速凝剂。

国外的无碱和低碱速凝剂已经相当广泛,尤其在日本,欧洲等国几乎不使用碱性速凝剂。日本主要开展低碱速凝剂的研究,一般在碱金属铝酸盐、碳酸盐的基础上再加入一些其他无碱成分。Hirose 等研



制一种速凝剂,其成分为70%铝酸钙,25%铝酸钠和5%碳酸钠,其中碳酸钠和铝酸钠的细度均小于149  $\mu\text{m}$ ,其速凝剂掺量为7%时,水泥浆初凝时间为40 s,终凝时间为4 min,1 d抗压强度为16 MPa。Kawamura等采用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为无碱速凝剂,将2份 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 加入到98份水泥中取得速凝效果。Ogawa采用铝酸钙,硫酸盐和铝酸钠为速凝剂的主要成分也研制了类似的低碱速凝剂[26] [32]。

美国和欧洲各国使用钙盐和铝盐代替碱金属盐来研制和生产无碱速凝剂,早期使用的 $\text{CaCl}_2$ 就是一例,但由于氯离子对钢筋的锈蚀作用,现已不再常用。Burge等使用铝酸钙,硫铝酸钙,碱性铝盐以及水溶性多价硫酸盐合成速凝剂,也得到较好的效果。欧洲采用细度比水泥小100倍的硅灰,混凝土后期强度提高2~3倍,但硅灰掺量高达8%~13%,成本非常高[32] [33]。

国内新型速凝剂的研发从20世纪90年代开始,液态速凝剂由于施工粉尘小,可均匀添加等优点,已成为现代速凝剂的研究方向。李琼[34]配制了低碱液态速凝剂SL-1和SL-2,其主要成分为铝酸钠,速凝效果好且后期强度损失小。此外许多学者进行了铝酸钠速凝剂的改性研究,例如刘加平等[35]在铝酸钠溶液中加入改性剂硅酸钠,碳酸钠,硫酸铝等,以及有机物醇胺和羟基羧酸,得到与速凝剂适应性更好的速凝剂。陈洪光等[36]采用铝酸钠和硫酸铝溶液生成聚合硫酸铝,具有较高的液态稳定性,较低掺量下拥有较高的早期以及后期强度。而对于无碱速凝剂的研究,通常采用硫酸铝为主要原料,配以其他无机盐或有机物,得到不含碱金属的速凝剂。马召林[37]提出了以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , $\text{AlF}_3$ 和配位剂制得的速凝剂,后期强度比大于100%。王稷良等[38]提出了以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为主要成分,辅以氟化钠 $\text{NaF}$ ,亚硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 以及三乙醇胺 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ,进行了正交试验,得出亚硝酸钙虽然掺量小,但对于凝结时间的影响很大,高于硫酸铝和氟化钠。马临涛等[39]在硫酸铝溶液中加入无定形氢氧化铝,显著提高铝离子浓度,可以有效提高早期和后期强度,但由于无定形氢氧化铝不易制得且价格昂贵,王庄[40]采用氟化镁铝代替氢氧化铝,也得到较好的速凝效果。

### 3.2. 早强剂研究现状

在混凝土外加剂规范(《GB8076-2008》)[41]中指出,早强剂是能加速水泥水化和硬化,促进混凝土早期强度增长的外加剂,可缩短混凝土养护龄期,加快施工进度,提高模板和场地周转率。早强剂主要是无机盐类、有机物等,但现在越来越多地使用各种复合型早强剂。

无机盐类早强剂可以分为氯盐类,硫酸盐类,硝酸盐类和亚硝酸盐类。氯盐类早强剂主要是 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{NaCl}$ ,氯化钙可以缩短混凝土的初、终凝时间,因此氯化钙常同时作为一种速凝剂,但掺量过大(大于4%)时,可能会导致混凝土闪凝,此外,氯化钙使得混凝土收缩增大明显,且易引起钢筋锈蚀。氯化钠可以加速水泥水化,主要在冬季施工中作为低温早强剂使用,其独特优势为成本低,但是会引起后期强度降低,同样易腐蚀钢筋,一般与阻锈剂(如 $\text{NaNO}_2$ )配合使用。其他氯化物也有类似的特点,其中氯化铝有明显的速凝作用,同时也引起后期强度降低,一般不单独使用。硫酸盐类早强剂有硫酸钠,硫酸钾,硫酸钙等,由于硫酸盐类早强剂不含氯离子,对钢筋锈蚀作用小,在现代工程里广泛应用。硫酸钠,工业上称为芒硝,有一定的速凝作用,可以与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成钙矾石晶体,相互穿插而提高早期强度,对于矿渣水泥和火山灰水泥的早强效果更好。硫酸钾的早强效果更明显,与氯化钙相当,收缩率远比氯化钙小。硫酸钙即石膏,一般在水泥熟料中添加,因为水泥中的 $\text{C}_3\text{A}$ 反应极快,直接水化会产生大量的水化热并产生闪凝现象,石膏作为调凝剂可以与 $\text{C}_3\text{A}$ 反应生成钙矾石覆盖在水泥熟料表面,以阻止进一步水化,若继续加入石膏,可以生成钙矾石晶体网络,提供早期强度,但对后期强度有一定不利影响。硫酸铝,常作为无碱速凝剂的主要成分,在前文有所描述,其他硫酸盐类早强剂应用较少。硝酸盐类早强剂往往在低温施工中作为早强防冻剂,其中亚硝酸盐还常作为阻锈剂,常与氯盐复合使用[25] [26]。

有机物类早强剂应用最多的是三乙醇胺  $N(CH_2CH_2OH)_3$ , 其掺量小, 一般为水泥质量的 0.02%~0.05%, 早强作用明显, 后期强度也有一定提高, 工程中一般不单独作为早强剂使用, 通常与无机盐复合使用, 效果更好。不同于无机盐类速凝剂, 三乙醇胺单掺时, 掺量过大会导致严重缓凝。其他的有机物类早强剂主要有短链的醇, 羧酸和羧酸盐, 例如甲醇, 乙醇, 甲酸钙, 尿素等。许凤桐等[42]得出了甲酸钙对于水泥砂浆的早期和后期强度均有提高, 掺量为 3% 时, 初凝时间由 200 min 降低到 20 min, 终凝时间由 300 min 降低到 40 min, 有明显的促凝效果。王娟等[43]也得出了甲酸盐对硅酸盐水泥的促凝作用, 但对于硫铝酸盐水泥促凝效果不明显。邵玉琴[44]通过实验证明单掺尿素有一定缓凝效果, 一般与其他早强剂复合使用。

通常单一组分的早强剂不能满足混凝土的性能要求, 而采用多种类型的早强剂复合往往能达到提高混凝土早期强度与后期强度, 减水, 阻锈, 速凝等不同要求, 所以新型复合早强剂成为现代早强剂研究的主要方向。应用最广的是三乙醇胺与无机盐的复合早强剂, 谢兴建[45]做了低温下三乙醇胺与硫酸钠的复配试验, 得出复合早强剂比各自单掺的早强效果好得多。孙璐等[46]得出了复合掺加三乙醇胺和氯化钠可以克服二者单掺时的缺点, 保证早期强度的同时也保证后期强度。贺帅[47]等采用硝酸锂, 硫酸钠和三乙醇胺作为原料, 利用正交试验得到三者最优比例, 可提高水泥 1 d 和 3 d 强度到 148% 和 125%, 对后期强度无降低。此外, 高振国等[48]提出了甲酸钙、晶胚和硫酸铁配制的无碱早强剂, 1 d, 3 d, 7 d 及 28 d 强度提高分别为 54%, 47%, 39% 和 31%。

### 3.3. 复合外加剂研究现状

如前文所述, 针对于 3D 打印混凝土, 所添加的外加剂需要涵盖早强, 速凝, 减水等多种功能, 各种外加剂相互协同作用的适应性必须考虑。

对于速凝早强剂, 因为速凝剂和早强剂在作用机理上有相似之处, 许多物质可以兼做早强剂和速凝剂, 譬如氯化钙, 硫酸铝, 石膏( $CaSO_4$ )等, 但由于不同物质的早强或速凝机理不同, 而且有机物外加剂的反应机理十分复杂, 譬如三乙醇胺剂量低时早强效果显著, 剂量过大则显著缓凝, 因此当配置早强速凝剂时, 一定通过实验确定可否达到目标效果以及合理掺量。袁东锋等[49]提出了一种可用于注浆材料的速凝早强剂, 采用 4% 水玻璃作为速凝剂, 0.5% 氯化钠以及 0.05% 三乙醇胺作为早强剂复配, 早强和速凝效果均良好, 满足了注浆工艺要求。王稷良等[38]以  $Al_2(SO_4)_3$ , NaF,  $Ca(NO_2)_2$  和三乙醇胺配制的液体速凝剂, 其中硝酸钙和三乙醇胺是显著的早强组分。

减水剂是混凝土中最为广泛使用的外加剂, 其作用有提高混凝土稠度, 降低拌和水量, 也可在水泥用量和稠度一致的前提下提高抗压强度。高效减水剂又被称为超塑化剂, 现广泛使用的有萘系, 羧酸盐系, 脂肪族系等高效减水剂, 在 T. T. Le [14] [15] 对打印混凝土的性能试验中所采用的即聚羧酸系超塑化剂, 用以降低水灰比并提高工作性。对于高效减水剂与早强剂协同工作的研究, 现已较为成熟, 并开发多种早强减水剂。虽然国内多种型号的早强减水剂均采用萘系减水剂作为主要原料, 但聚羧酸系减水剂有着更高的减水率, 更好的工作性, 低掺量, 低收缩以及低污染[50], 因此高性能减水剂研究主要围绕聚羧酸系减水剂展开。张长清等[51]做了聚羧酸减水剂与硫酸钠, 三乙醇胺, 亚硝酸钠等早强组分的正交试验, 得出了同时保证早期强度, 后期强度以及流动性的最优比例。石龙龙等[52]进行了聚羧酸减水剂与不同早强剂的复配研究, 分析了不同早强剂复配时对水泥分散程度, 早期强度以及凝结时间的不同影响。雷西萍[53]进行了聚羧酸减水剂与多种无机与有机早强剂的复配试验, 得出 0.5% 聚羧酸减水剂, 1% 氯化钙与 0.1% 三乙醇胺为最佳复配组合。

速凝剂与减水剂的复合使用研究较少, 主要有梁丹[54]研究了在喷射混凝土中加入聚羧酸系减水剂可以提高混凝土的密实性和抗腐蚀性, 以及蒋爱玲[55]研究了在 J-85 速凝剂(主要成分为铝酸盐)中加入萘系

减水剂以及聚丙烯酸的减水和增粘作用。

#### 4. 结语

3D 打印混凝土的研究在国内外仍然处于一个待开发的领域, 因此仍然存在许多问题。首先在设备层面, 打印机的工作原理, 软件如何建模和生成打印路径等, 都是尚未完全解决的问题, 但这些问题都很大程度上依赖于材料性能, 因此对于适用于 3D 打印的混凝土的研究, 是整个研究领域中的关键一环。

针对 3D 打印用混凝土的性能的研究仍然十分复杂, 在打印过程中, 需要满足可挤出性, 凝结时间段, 可建造性等要求, 而在打印混凝土硬化后, 有抗压强度, 层间粘结强度, 收缩值, 孔隙尺寸等问题, 新拌阶段的性能主要由早强剂和速凝剂决定, 硬化阶段的各性能则主要由掺合料, 水胶比和减水剂等决定, 因此需要针对 3D 打印混凝土的新拌阶段的性能, 即对早强剂和速凝剂的组分和剂量对于混凝土的早强速凝性能的影响进行相应的研究。

#### 参考文献

- [1] 张学军, 唐思熠, 肇恒跃, 郭绍庆, 李能, 孙兵兵, 陈冰清. 3D 打印技术研究现状和关键技术[J]. 材料工程, 2016, 44(2): 122-128.
- [2] 李小丽, 马剑雄, 李萍, 陈琪, 周伟民. 3D 打印技术及应用趋势[J]. 自动化仪表, 2014, 35(1): 1-5.
- [3] 谭立忠, 方芳. 3D 打印技术及其在航空航天领域的应用[J]. 战术导弹技术, 2016(4): 1-7.
- [4] 刘凤珍, 刘明信, 王运华, 李克义, 张彬. 3D 打印技术在医学领域中的应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(5): 381-385.
- [5] Khoshnevis, B. (2004) Automated Construction by Contour Crafting-Related Robotics and Information Technologies. *Automation in Construction*, **13**, 5-19. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2003.08.012>
- [6] Kwon, H., Bukkapatnam, S., Khoshnevis, B. and Saito, J. (2002) Effects of Orifice Shape in Contour Crafting of Ceramic Materials. *Rapid Prototyping Journal*, **8**, 147-160. <https://doi.org/10.1108/13552540210430988>
- [7] Khoshnevis, B., Bukkapatnam, S., Kwon, H. and Saito, J. (2001) Experimental Investigation of Contour Crafting Using Ceramics Materials. *Rapid Prototyping Journal*, **7**, 32-41. <https://doi.org/10.1108/13552540110365144>
- [8] 丁烈云, 徐捷, 覃亚伟. 建筑 3D 打印数字建造技术研究应用综述[J]. 土木工程与管理学报, 2015(3): 1-10.
- [9] Lim, S., Buswell, R.A., Le, T.T., Austin, S.A., Gibb, A.G.F. and Thorpe, T. (2012) Developments in Construction-Scale Additive Manufacturing Processes. *Automation in Construction*, **21**, 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2011.06.010>
- [10] Gosselin, C., Duballet, R., Roux, Ph., Gaudillière, N., Dirrenberger, J. and Morel, Ph. (2016) Large-Scale 3D Printing of Ultra-High Performance Concrete—A New Processing Route for Architects and Builders. *Materials & Design*, **100**, 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.097>
- [11] Perkins, I. and Skitmore, M. (2015) Three-Dimensional Printing in the Construction Industry: A Review. *International Journal of Construction Management*, **15**, 1-9. <https://doi.org/10.1080/15623599.2015.1012136>
- [12] 韩若愚. 基于 3D 打印用速凝早强混凝土研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 2017.
- [13] 宋靖华, 胡欣. 3D 建筑打印研究综述[J]. 华中建筑, 2015(2): 7-10.
- [14] Le, T.T., Austin, S.A., Lim, S., Buswell, R.A., Gibb, A.G.F. and Thorpe, T. (2012) Mix Design and Fresh Properties for High-Performance Printing Concrete. *Materials and Structures*, **45**, 1221-1232. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
- [15] Le, T.T., Austin, S.A., Lim, S., Buswell, R.A., Law, R., Gibb, A.G.F. and Thorpe, T. (2012) Hardened Properties of High-Performance Printing Concrete. *Cement and Concrete Research*, **42**, 558-566. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.12.003>
- [16] 马义和. 一种可用于 3D 打印的混凝土材料及其制备方法[P]. 中国, CN104860605A. 2015-08-26.
- [17] 杨钱荣, 刘巧玲. 一种 3D 打印水泥基材料及其制备方法[P]. 中国, CN104891891A. 2015-09-09.
- [18] 蔺喜强, 李景芳, 张涛, 霍亮, 张楠, 廖娟, 李国友. 用于 3D 打印技术的水泥基复合材料及其制备方法和用途[P]. 中国, CN104310918A. 2015-01-28.



- [19] Li, F.-Y., Li, L.-Y., *et al.* (2018) Study of the Effect of Fibre Orientation on Artificially Directed Steel Fibre-Reinforced Concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**, Article ID: 8657083. <https://doi.org/10.1155/2018/8657083>
- [20] Li, F.-Y., Cao, C.-Y., *et al.* (2018) Experimental Study of the Basic Mechanical Properties of Directionally Distributed Steel Fibre-Reinforced Concrete. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**, Article ID: 3578182. <https://doi.org/10.1155/2018/3578182>
- [21] Li, F., Cui, Y., *et al.* (2018) Experimental Study of the Tensile and Flexural Mechanical Properties of Directionally Distributed Steel Fibre-Reinforced Concrete. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. <https://doi.org/10.1177/1464420718782555>
- [22] 周志刚, 王如意. 喷射混凝土液态无(低)碱速凝剂的研究现状[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2015(3): 271-273.
- [23] 郭文康, 王述银. 混凝土速凝剂的现状及最新进展[J]. 长江科学院院报, 2012(11): 99-103.
- [24] 马忠诚, 汪澜, 马井雨. 喷射混凝土技术及其速凝剂的发展[J]. 混凝土, 2011(12): 126-128.
- [25] 田培, 刘加平, 王玲, 等. 混凝土外加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [26] 施惠生, 孙振平, 邓恺, 等. 混凝土外加剂技术大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [27] 青义琢. 混凝土速凝剂的研究成果与展望[J]. 云南冶金, 1998(1): 17-21.
- [28] 阳泉一型水泥速凝剂[J]. 科技简报, 1975(5): 22-23.
- [29] 罗邦兆. 有关喷射混凝土速凝剂的若干问题及“782”型速凝剂的研制[J]. 长沙矿山研究院季刊, 1981(2): 25-33.
- [30] 罗邦兆. 782 型水泥速凝剂[J]. 金属矿山, 1981(6): 20-22.
- [31] 白培柱, 陈斌洲. J85 混凝土速凝剂的制备与性能[J]. 混凝土及加筋混凝土, 1989(2): 32-37.
- [32] 郭文康. 无碱速凝剂的促凝机理及应用试验研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 长江科学院, 2013.
- [33] 甘杰忠. 无氯无碱液体速凝剂的组成、性能及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2014.
- [34] 李琼. 低碱液体混凝土速凝剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2003.
- [35] 刘加平, 张建纲, 冉千平, 缪昌文, 周伟玲. 一种低碱性液体速凝剂的制备方法[P]. 中国, CN101665336. 2010-03-10.
- [36] 陈洪光, 贺雄飞, 罗小桥, 洪开荣, 杨立新, 李治国, 王光辉, 张迅, 许将, 程俊武, 付仲润. 一种低碱液态速凝剂及其制备方法[P]. 中国, CN102219426A. 2011-10-19.
- [37] 马召林. 液体无碱速凝剂的研制及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [38] 王稷良, 宋敬亮, 刘康, 等. 硫酸铝系低碱液体速凝剂的研制[J]. 混凝土, 2014(12): 84-87.
- [39] 马临涛, 鲁一暉, 陈改新, 纪国晋, 王少江, 孔祥芝, 计涛, 刘晨霞, 刘艳霞, 冯炜, 李曙光, 田军涛, 韩良满, 王荣鲁. 一种无碱无氯高早强液体速凝剂及其制备方法[P]. 中国, CN102249592A. 2011-11-23.
- [40] 王庄, 陈家荣. 一种高性能无氯无碱液态速凝剂[P]. 中国, CN102173630A. 2011-09-07.
- [41] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 混凝土外加剂[P]. GB8076-2008.
- [42] 许凤桐, 陈瑞波, 顾轲. 甲酸钙早强剂在干粉砂浆中的应用[J]. 墙材革新与建筑节能, 2008(2): 56-58.
- [43] 王娟, 宋丹, 吴廷伟. 甲酸钙在不同聚合物防水砂浆体系中的作用效果及机理分析[J]. 中国建筑防水, 2013(8): 23-26.
- [44] 邵玉琴. 尿素在混凝土冬季施工中的应用[J]. 职大学报, 2001(2): 57-60.
- [45] 谢兴建. 混凝土早强剂应用技术研究[J]. 新型建筑材料, 2005(5): 33-35.
- [46] 孙璐, 张海峰. 三乙醇胺-氯化钠早强效果研究[J]. 河南建材, 2010(6): 30-31.
- [47] 贺帅, 张长清, 刘宗祺, 等. 水泥复合早强剂及硝酸锂早强效果的研究[J]. 商品混凝土, 2013(10): 28-30.
- [48] 高振国, 韩玉芳, 王长瑞. 无碱混凝土早强剂的配制与作用机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009(7): 81-83.
- [49] 袁东锋, 邵晨霞. 水泥浆速凝早强剂掺量研究[J]. 建井技术, 2015(4): 43-45.
- [50] 姚志雄, 胡红梅, 宋明辉, 等. 聚羧酸系减水剂与萘系减水剂的性能比较[J]. 福建建材, 2008(6): 9-12.
- [51] 张长清, 贺帅, 查道锋, 等. 新型高效混凝土复合早强剂[J]. 土木工程与管理学报, 2014(4): 17-21.
- [52] 石龙龙, 王栋民, 刘治华. 聚羧酸减水剂与早强剂复配效应的研究[J]. 商品混凝土, 2012(7): 35-36.

- 
- [53] 雷西萍. 复配型早强减水剂的制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2010(4): 948-952.
- [54] 梁丹. 聚羧酸减水剂的合成及在喷射混凝土中的应用[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2012.
- [55] 蒋爱玲. 新型喷射混凝土复合外加剂的研制[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 山东科技大学, 2007.

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2326-3458, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjce@hanspub.org](mailto:hjce@hanspub.org)