

不同掺合料对 3D 打印复合浆体流变性能的影响

The Influence of Different Admixtures on the Rheological Properties of 3D Printing Composite Slurry

吴捷, 邓恺, 周全, 陈雅秋, 梅伟

(华润水泥技术研发有限公司, 广州 510460)

摘要: 通过单掺硅灰、粉煤灰、矿粉和三者复掺, 研究了其对 3D 打印复合浆体流变性和可建造性的影响。结果表明: 单掺粉煤灰、矿粉、硅灰浆体的静态屈服应力随着掺量的增加而逐渐增大; 随着粉煤灰和矿粉掺量的增加, 浆体圆筒坍塌度和流动度呈现递增的趋势, 掺加硅灰呈现相反趋势。而三者互掺时与单掺可能呈现不同规律, 单掺 4% 硅灰时, 屈服应力和流动度良好, 单掺 5% 矿粉时, 效果最佳; 单掺 30% 粉煤灰时, 浆体流变性能最佳; 三者互掺时, 硅灰掺量为 4%、矿粉掺量为 5%、粉煤灰掺量为 10%, 3D 打印复合浆体流变性和可建造性。

关键词: 硅灰; 粉煤灰; 矿粉; 复掺; 流变性

中图分类号: TU52

文献标志码: A

文章编号: 1005-8249 (2025) 03-0068-05

DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2025.03.013

WU Jie, DENG Kai, ZHOU Quan, CHEN Yaqiu, MEI Wei

(China Resources Cement Technology R & D Co., Ltd., Guangzhou 510460, China)

Abstract: The effects of single addition of silica fume, fly ash, mineral powder and their mutual blending on the rheological properties and constructability of 3D printing composite slurry were investigated. The results show that the static yield stress of the slurry with single addition of fly ash, mineral powder and silica fume gradually increases with the increase of the addition amount. With the increase of the addition amount of fly ash and mineral powder, the cylinder collapse degree and fluidity of the slurry show an increasing trend, while the addition of silica fume shows the opposite trend. When the three are added mutually, the possible rules may be different from those of single addition. When 4% silica fume is added singly, the yield stress and fluidity are good; when 5% mineral powder is added singly, the effect is the best; when 30% fly ash is added singly, the rheological properties of the slurry are the best. When the three are added mutually, the rheology and constructability of the 3D printing composite slurry are the best when the addition amount of silica fume is 4%, the addition amount of mineral powder is 5%, and the addition amount of fly ash is 10%.

Key words: silica fume; fly ash; mineral powder; compound addition; rheological property

0 引言

3D 打印混凝土可打印性能表征和优化为当下的研究热点之一。对于 3D 打印混凝土, 新拌状态最需满足的性能是可泵送性、可挤出性和可建造性^[1-3]。这些特性之间存在着矛盾与平衡, 且与流变性能密切相关, 这使流变学在 3D 打印混凝土的研究中显得尤为重要。其中, 混凝土在泵送和挤出时要

作者简介: 吴捷 (1997—), 女, 硕士, 研究方向: 建筑材料。

收稿日期: 2024-11-10

有较低的静态屈服应力来保证流动，挤出后静态屈服应力的快速增长有利于3D打印水泥基材料的快速建造和稳定性。流动度和坍塌度等参数可进一步验证材料可打印性。

Ilcan等^[4]研究发现，氢氧化钙可提升碱激发建筑废弃物混凝土的屈服应力、塑性黏度和触变性。当屈服应力低于550 Pa时，挤出无缺陷；550~700 Pa时出现小缺陷；超过700 Pa则产生明显裂缝，无法满足打印要求；Liu等^[5]发现，采用硅灰替代16%水泥，3D打印泡沫混凝土的静态屈服应力、动态屈服应力和塑性黏度分别提升了约195%、175%和148%；Vance等^[6]研究发现屈服应力和塑性黏度会随着石灰石粉粒径的增加而降低；尤泽坤^[7]通过研究建筑3D打印水泥基材料的打印性能，得到掺POM纤维的水泥基材料凝结时间最短；张宇^[8]通过对3D打印水泥基材料的性能研究，解决了3D打印水泥基材料（3DPC）易流动与外观保持的难题；刘开元^[9]通过碱激发胶凝材料在3D打印技术中的应用，获得3D打印碱激发胶凝材料的设计方法和性能调控方法；刘致远^[10]对3D打印水泥基材料流变性能进行研究，结果表明，随着聚羧酸减水剂掺量的增加，屈服应力和塑性黏度均降低；随着淀粉醚掺量的增加，屈服应力先增加再降低，塑性黏度持续增高；随着粉状碱性速凝剂掺量的增加，屈服应力显著提高。Ferraris等^[11]发现粉煤灰的掺入水泥基材料，能够显著提升拌合物的流动性，并降低其屈服应力与黏度。

调节胶凝材料的水化进程及流变性能是提高打印性能的两种重要方式^[12-14]。目前研究中常采用黏度调节剂^[15]、矿物掺合料^[16-18]、纳米黏土^[19]等来调节水泥基材料的流变性能。鉴于目前有关3D打印水泥基材料的相关文献较少，并没有统一的结论。因此拟采用水泥、粉煤灰、矿粉、硅粉四种掺合料，分别以单掺和复掺两种方式，研究其对3D打印水泥基材料流变特性和可建造性的影响。

1 试验材料及方案

1.1 原材料

胶凝材料包括水泥、粉煤灰、矿粉和硅灰，各胶凝材料具体性能见表1~3。掺入了聚羧酸减水剂、纤维素醚作为增稠剂；骨料为机制砂，拌和用水为

自来水。

表1 P·II 52.5R水泥和粉煤灰主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of P·II 52.5R

cement and fly ash										/%
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	
P·II 52.5R水泥	65.74	17.23	5.53	4.58	2.97	0.15	0.58	0.17	0.29	
粉煤灰	4.64	41.7	42.22	5.44	1.06	0.58	0.99	0.29	1.42	

表2 硅灰化学组成

Table 2 Chemical composition of silica fume

总碱量	二氧化硅	氯离子	含水量	需水量	烧失量	比表面积	7 d活性
/%	硅/%	/%	/%	比/%	/%	/(m ² /g)	指数/%
0.32	98.60	0.01	0.10	113.00	3.76	25.65	107.00

表3 S105矿渣粉性能

Table 3 S105 Powder performance

密度	比表面积	流动度	烧失量	含水量	氯离子	三氧化硫	活性指数/%
/(g/cm ³)	/(m ² /g)	比/%	/%	/%	/%	硫/%	7 d 28 d
2.84	746	97	0.13	0.3	0.012	0.09	111 115

1.2 试件制备

试验配比见表4。通过砂浆搅拌机将HPMC、水泥和砂搅拌30 s，获得预拌合物，然后加水、减水剂、纤维以57~67 r/min的转速低速搅拌2 min，静置1 min后，快拌2 min获得最终的拌合物，按照T/CCPA 34—2022《3D打印混凝土拌合物性能试验方法》进行测试。

表4 试验配比

Table 4 Test ratio

编号	水泥	粉煤灰	硅灰	矿粉	水	机制砂	减水剂
C100	1000				300	1 500	7
C85F15	850	150			300	1 500	7
C70F30	700	300			300	1 500	7
C55F45	550	450			300	1 500	7
C95G5	950			50	300	1 500	7
C90G10	900			100	300	1 500	7
C85G15	850			150	300	1 500	7
C98S2	980		20		300	1 500	7
C97S3	970		30		300	1 500	7
C96S4	960		40		300	1 500	7
C95S5	950		50		300	1 500	7
C94S6	940		60		300	1 500	7
C91S4G5	890		60	50	300	1 500	7
C86S4G10	840		60	100	300	1 500	7
C81S4G15	790		60	150	300	1 500	7
C76S4G20	740		60	200	300	1 500	7
C86S4G5F5	840	50	60	50	300	1 500	7
C81S4G5F10	790	100	60	50	300	1 500	7
C76S4G5F15	740	150	60	50	300	1 500	7
C71S4G5F20	690	200	60	50	300	1 500	7

2 结果与分析

2.1 单掺硅灰、粉煤灰、矿粉

试验将粉煤灰、硅灰、矿粉以不同掺量掺入水泥砂浆后，研究其静态屈服应力和圆筒坍落度、流动度的影响。

由图 1 可知，粉煤灰组别的静态屈服应力随时间呈指数增长趋势，相较于基准组（C100），掺入粉煤灰增加了浆体的初始静态屈服应力；但随着粉煤灰掺量的增加，静态屈服应力增速逐渐变缓，说明掺入粉煤灰能有效延长混凝土的可打印窗口时间。

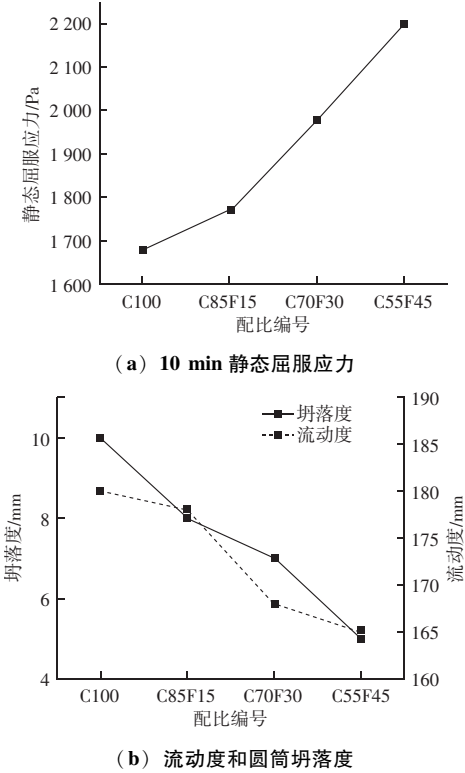


图 1 粉煤灰掺量对 3D 打印浆体的影响
Fig. 1 Influence of fly ash content on 3D printing paste

由图 2 可知，随着硅灰掺量的增加，静态屈服应力逐渐增大，圆筒坍落度和流动度逐渐减小。这主要是因为硅灰的比表面积较大，对于水分的吸附效应明显，导致可用的自由水减少。

由图 3 可知，与基准组（C100）相比，掺入矿粉使浆体的静态屈服应力值变大，在相同时间节点，随矿粉掺量的增加，浆体静态屈服应力逐渐增大；且随着矿粉掺量的增加，表现出在前 10 min，浆体静态屈服增长相对较缓，浆体圆筒坍落度和流动性显

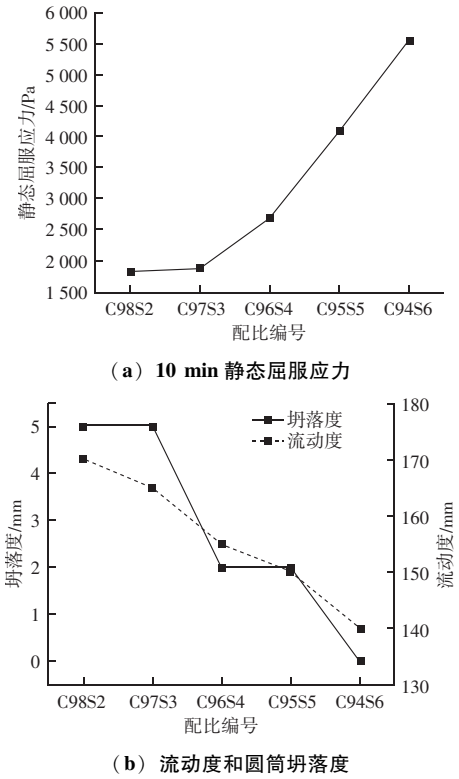


图 2 硅灰掺量对 3D 打印浆体的影响
Fig. 2 Influence of silica fume content on 3D printing paste

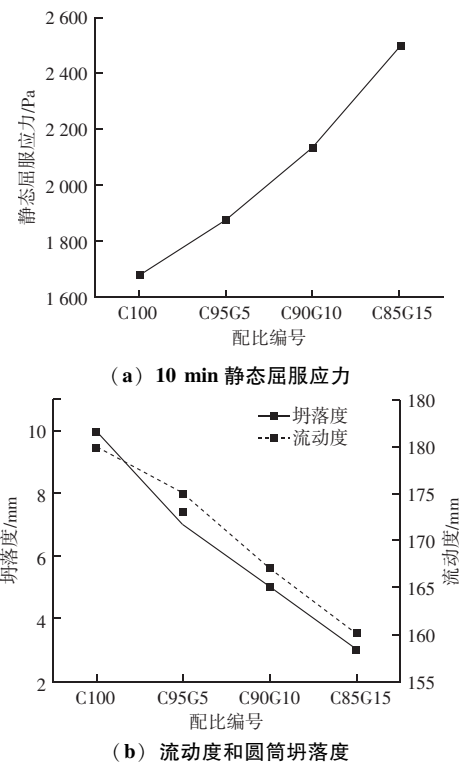


图 3 矿粉掺量对 3D 打印浆体的影响
Fig. 3 Influence of mineral powder content on 3D printing paste

著提升。因此，掺入矿粉对提升混凝土的可建造性有利。当硅灰掺量为4%时，砂浆的静态屈服应力为2 686.78 Pa，圆筒坍落度为2 mm，流动度为155 mm，满足目标要求。因此，硅灰掺量为4% 时为最佳掺量。

2.2 硅灰、矿粉复掺对砂浆流变性能的影响

对硅灰掺量4%，矿粉掺量分别为5%、10%、15%、20% 的3D 打印浆体进行10 min 屈服应力和流动度、圆筒坍落度试验，如图4 所示。

随着矿粉掺量的增加，静态屈服应力呈现出先增大后减小的变化趋势。矿粉取代10% 水泥后，打印砂浆的表观黏度、屈服应力和触变性均明显降低。当矿粉掺量为5%时，10 min 的静态屈服应力达到峰值，为1 774.32 Pa，其中当掺量为10%~15%时，屈服应力降低了67%。

随着矿粉掺量的增加，浆体圆筒坍落度和流动度呈现出先减小后增大的变化趋势；随矿粉掺量的增加，其增幅也是逐渐降低，其中当矿粉掺量为5%时，浆体的流动度和圆筒坍落度最低分别为12 和190 mm，均低于未掺入矿粉的组别（C96S4）；当矿粉掺量为20% 时，浆体的流动度和圆筒坍落度均为最大值，分别为30 和230 mm，已超出标准范围。

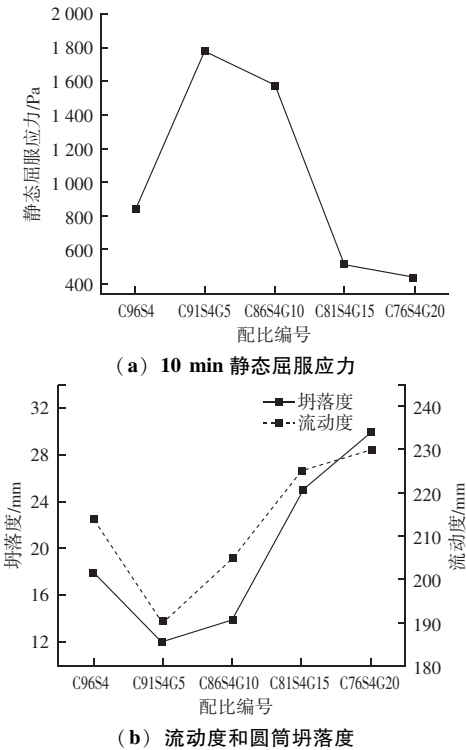


图4 硅灰和矿粉复掺对3D 打印浆体的影响
Fig.4 Influence of silica fume and mineral powder

综上所述，矿粉掺量为5% 时，浆体的流变性能较优。随着矿粉掺量的增加，静态屈服应力先增大后减小，圆筒坍落度和流动度先减小再增大。同时，矿粉的掺入改善了胶凝材料的颗粒级配，降低了浆体颗粒间的摩擦力，因而在矿粉高掺量时提升了砂浆流动性。

2.3 硅灰、矿粉、粉煤灰三组分复掺

对硅灰和矿粉掺量分别为4%、5%，粉煤灰掺量分别为5%、10%、15%、20% 的3D 打印浆体进行10 min 屈服应力、流动度和圆筒坍落度试验，如图5 所示。

随着粉煤灰掺量的增加，浆体10 min 内静态屈服应力呈上升趋势，粉煤灰掺量为20% 时，浆体静态屈服应力达到峰值，为3 211.52 Pa；当掺量为10%~15% 时，屈服应力涨幅40%；粉煤灰替代了一部分水泥后，随着水泥在浆体中所占比例的减小，控制水泥水化速率的有效水灰比相对增大，降低了水化砂浆的黏度，在一定程度上降低其屈服应力。

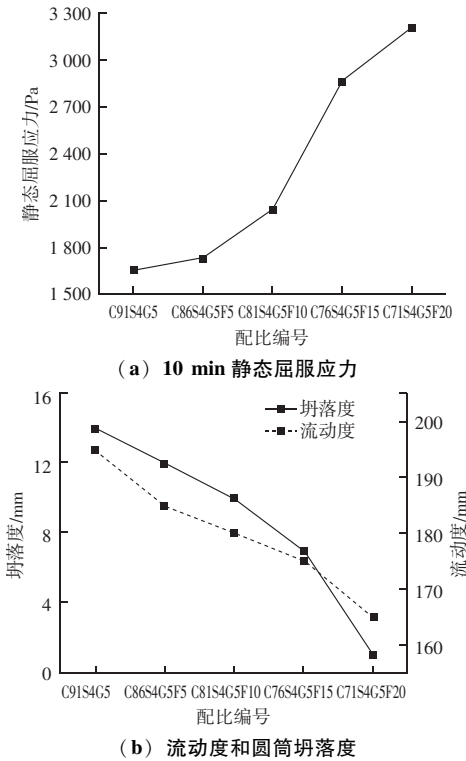


图5 硅灰、矿粉、粉煤灰复掺对3D 打印浆体的影响
Fig.5 Influence of silica fume, mineral powder and fly ash content on 3D printing paste

随着粉煤灰掺量的增加，圆筒坍落度和流动度呈直线下降趋势，圆筒坍落度和流动度逐渐减小，

材料科学

圆筒坍落度由 14 mm 降低至 10、1 mm；跳桌流动度由 195 mm 降低至 180、165 mm。当粉煤灰的掺量增加到一定程度时，对浆体的流动性和圆筒坍落度呈现负面影响，降低浆体的流变性能。研究发现，当粉煤灰单掺或与硅灰、矿粉混合使用时，其对浆体流动度、屈服应力及圆筒坍落度的影响呈现相反趋势。产生这一现象的主要原因为粉煤灰的掺入增加了浆体的堆积密度和固体颗粒的总表面积，导致颗粒表面水膜层变薄，而水膜层的厚度是影响浆体流变性能的关键因素；同时，由于粉煤灰的比表面积大于水泥，随着其掺量的增加，比表面积效应逐渐成为主导，加之水泥水化产物的作用，导致初始屈服剪切应力的增加，从而浆体的流动度降低。

3 结论

通过研究粉煤灰、矿粉和硅灰三种矿物掺合料单掺和复掺对 3D 打印浆体流变性能和可建造性的影响，得到以下结论：

(1) 单掺粉煤灰、矿粉、硅灰，3D 打印浆体的静态屈服应力随着掺量的增加而逐渐增大；圆筒圆筒坍落度和流动度随着粉煤灰和矿粉掺量的增加呈现递增的趋势；随着硅灰掺量的增加呈现递减趋势。

(2) 在硅灰和矿粉复掺体系时，静态屈服应力随着掺量的增加而增大、流动度随着掺量的增加而减少；当掺量大于 10% 时，静态屈服应力随着掺量的增加而降低、流动度随着掺量的增加而增大。

(3) 当粉煤灰、硅灰和矿粉三者复掺时，硅灰掺量为 4%、矿粉为 5% 和粉煤灰掺量为 10% 时，互掺效果最佳。

参 考 文 献

- [1] HOU S D, DUAN Z H, XIAO J Z, et al. A review of 3D printed concrete: Performance requirements, testing measurements and mix design [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 273: 121745.
- [2] REHMAN A U, KIM J. 3D concrete printing: A systematic review of rheology, mix designs, mechanical, microstructural, and durability characteristics [J]. *Materials*, 2021, 14 (14): 3800.
- [3] 张超, 邓智聪, 马蕾, 等. 3D 打印混凝土研究进展及其应用 [J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40 (6): 1769–1795.
- [4] ILCAN H, SAHIN O, KUL A, et al. Rheological property and extrudability performance assessment of construction and demolition

waste-based geopolymer mortars with varied testing protocols [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 136: 104891.

- [5] LIU C, WANG X G, CHEN Y N, et al. Influence of hydroxypropyl methylcellulose and silica fume on stability, rheological properties, and printability of 3D printing foam concrete [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 122: 104158.
- [6] VANCE K, KUMAR A, SANT G, et al. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash [J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 52: 196–207.
- [7] 尤泽坤. 纤维增强水泥基复合材料的 3D 打印性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- [8] 张宇. 3D 打印水泥基材料的设计、制备与性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2021.
- [9] 刘开元. 矿粉-粉煤灰-偏高岭土体系 3D 打印碱激发胶凝材料设计与渣土利用研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2020.
- [10] 刘致远. 3D 打印水泥基材料流变性能调控及力学性能表征 [D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2019.
- [11] FERRARIS C F, OBLA K H, HILL R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001 (2): 31.
- [12] WANGLER T, LLORET E, REITER L, et al. Digital concrete: Opportunities and challenges [J]. *RILEM Technical Letters*, 2016, 1: 67–75.
- [13] MARCHON D, KAWASHIMA S, BESSAIES-BEY H, et al. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry [J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 112: 96–110.
- [14] DE S G, LESAGE K. Active control of properties of concrete: a (p) review [J]. *Materials and Structures*, 2018, 51 (5).
- [15] CHEN M, LI L, ZHENG Y, et al. Rheological and mechanical properties of admixtures modified 3D printing sulphoaluminate cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 189 (NOV. 20): 601–611.
- [16] 杨钱荣, 赵宗志, 肖建庄, 等. 矿物掺和料和外加剂对 3D 打印砂浆性能的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2021, 24 (2): 412–418.
- [17] 张倩倩, 刘建忠, 张丽辉, 等. 矿物掺和料对低水胶比浆体流变性能的影响机制研究 [J]. *材料导报*, 2020, 34 (22): 22054–22057, 22086.
- [18] LIU Z X, LI M Y, WENG Y W, et al. Mixture design approach to optimize the rheological properties of the material used in 3D cementitious material printing [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 198: 245–255.
- [19] PANDA B, RUAN S, UNLUER C, et al. Improving the 3D printability of high volume fly ash mixtures via the use of nano attapulgite clay [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 165: 75–83.