

3D打印混凝土的流变性能及其影响因素研究综述

张立卿 郭绵珍 李洪艳 韩宝国

A review of rheological properties and influencing factors of 3D printed concrete

ZHANG Liqing, GUO Mianzhen, LI Hongyan, HAN Baoguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240428.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米 CaCO_3 对水泥-石灰石粉浆体流变作用

Rheological properties of cement-ground limestone paste with nano- CaCO_3

复合材料学报. 2018, 35(8): 2185–2190 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171124.001>

抗氧化剂/光稳定剂对3D打印光致变色木塑复合材料性能的影响

Effect of antioxidant/light stabilizer on properties of 3D printed photochromic wood-plastic composites

复合材料学报. 2021, 38(3): 761–769 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200617.002>

POE-g-MA对纳米 CaCO_3 /聚乳酸复合材料热及流变性能影响

Influences of POE-g-MA on thermal and rheological properties of Nano- CaCO_3 /PLA composites

复合材料学报. 2017, 34(2): 256–262 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160427.002>

碱侵蚀对玄武岩纤维/沥青流变性能的影响

Influence of alkali corrosion on rheological properties of basalt fiber/asphalt

复合材料学报. 2018, 35(8): 2191–2198 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170824.004>

温拌剂种类及掺量对不同沥青流变性能的影响

Effect of warm mix agents type and dosage on rheological property of different asphalt

复合材料学报. 2018, 35(2): 451–459 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170608.001>

盐冻融循环条件下沥青高温流变性能及微观结构

High temperature rheological properties and microstructures of asphalt under salt freezing cycles

复合材料学报. 2017, 34(8): 1839–1846 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161008.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

3D 打印混凝土的流变性能及其影响因素研究综述



分享本文

张立卿^{*1,2,3}, 郭绵珍¹, 李洪艳^{*4}, 韩宝国⁵

(1. 华东交通大学 土木建筑学院, 南昌 330013; 2. 中恒建设集团有限公司, 南昌 330200; 3. 南昌大学 工程建设学院, 南昌 330031; 4. 东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211103; 5. 大连理工大学 建设工程学院, 大连 116024)

摘要: 3D 打印混凝土具有绿色环保、生产高效智能、节约人力、无需模板等优势, 是推动建筑行业工业化升级向智能化和数字化发展的重要途径之一。对应混凝土 3D 打印的 3 个重要阶段: 泵送、挤出和建造, 决定其制备成功的可打印性主要包含可泵送性、可挤出性和可建造性, 然而, 这些特性之间存在着矛盾与平衡, 且与流变性能密切相关。因此, 混凝土流变性能是 3D 打印混凝土的重要影响因素, 也是制约 3D 打印技术在土木工程中广泛应用的主要因素。目前, 已有许多关于 3D 打印混凝土流变性能的研究, 但对于 3D 打印混凝土流变性能的测试方案和影响因素等关键研究方向尚未形成全面的认识。基于此, 本文首先汇总分析了 3D 打印混凝土流变参数(屈服应力、塑性黏度和触变性)的测试方案、测量范围和表征模型。其次, 对 3D 打印混凝土流变性能的影响因素(原材料性能与配合比、打印参数和温度)进行了分析, 提出了调控流变参数的方法。最后, 展望了 3D 打印混凝土流变性能研究的未来发展方向。

关键词: 3D 打印混凝土; 流变性能; 屈服应力; 塑性黏度; 触变性

中图分类号: TU528; TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)11-5754-29

A review of rheological properties and influencing factors of 3D printed concrete

ZHANG Liqing^{*1,2,3}, GUO Mianzhen¹, LI Hongyan^{*4}, HAN Baoguo⁵

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Zhongheng Construction Group CO., LTD., Nanchang 330200, China; 3. School of Infrastructure Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211103, China; 5. School of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: 3D printed concrete has the advantages of green environmental protection, efficient and intelligent production, labor saving, and no formwork, and is one of the important ways to promote the industrialization and upgrading of the construction industry to intelligent and digital development. Corresponding to the three important stages of 3D printing for concrete: Pumping, extrusion and construction, the printability that determines the success of its preparation mainly includes pumpability, extrudability and buildability. However, there are contradictions and balances between these characteristics, and they are closely related to rheological properties. Therefore, the rheological properties of concrete are vital important factors for 3D printed concrete, and it is also the main factor restricting the wide application of 3D printing technology in civil engineering. At present, there are many researches on the rheological properties of 3D printed concrete, however, there is still no comprehensive

收稿日期: 2024-02-22; 修回日期: 2024-03-27; 录用日期: 2024-04-17; 网络首发时间: 2024-04-28 14:26:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240428.002>

基金项目: 国家自然科学基金(52368031); 中国博士后科学基金(2022M713497); 江西省自然科学基金(20224BAB204067); 江苏省自然科学基金(BK20231088)

National Natural Science Foundation of China (52368031); China Postdoctoral Science Foundation (2022M713497); Jiangxi Provincial Natural Science Foundation of China (20224BAB204067); Jiangsu Provincial Natural Science Foundation of China (BK20231088)

通信作者: 张立卿, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能/智能纳米混凝土与结构、绿色混凝土与结构 E-mail: zliq@ecjtu.edu.cn;

李洪艳, 博士, 助理研究员, 研究方向为纳米填料复合水泥基材料和水泥基材料的流变行为及水泥早期水化 E-mail: li15198939359@126.com

引用格式: 张立卿, 郭绵珍, 李洪艳, 等. 3D 打印混凝土的流变性能及其影响因素研究综述 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 5754-5782.

ZHANG Liqing, GUO Mianzhen, LI Hongyan, et al. A review of rheological properties and influencing factors of 3D printed concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(11): 5754-5782(in Chinese).

understanding for the key research directions such as the test scheme and influencing factors of the rheological properties of 3D printed concrete. Therefore, this paper first reviewed the test protocols, measuring ranges and models for rheological parameters (yield stress, plastic viscosity and thixotropy) of 3D printed concrete. Secondly, the factors affecting rheological properties of 3D printed concrete were analyzed, influencing factors include raw material properties, mix proportion, printing parameters and temperature, and the method of controlling rheological parameters is obtained. Finally, the problems in the research of 3D printed concrete rheological properties are pointed out and improvement measures are proposed, as well as its development trend and application prospect are prospected.

Keywords: 3D printed concrete; rheological property; yield stress; plastic viscosity; thixotropy

近年来, 3D 打印混凝土作为推动建筑行业工业化进程发展的重要途径之一, 越来越受到关注。3D 打印混凝土技术是一种以三维数字化模型为基础, 以打印材料逐层累积、堆叠打印的快速建造技术^[1-3], 突破了传统模具的限制, 为建造复杂的异形结构提供了方法, 以满足个性化的建造需求^[4-8]。与传统的施工工艺相比, 3D 打印混凝土技术使混凝土生产效率显著提高、建造成本大幅度地降低, 同时可以节约人力资源, 具有绿色环保、施工安全等优点^[9-12]。在工业 4.0 及“碳达峰、碳中和”的背景下, 建筑行业需要找到一种比传统混凝土更加环保的混凝土以解决当前的高能耗和高碳排放问题^[13-15], 而 3D 打印混凝土技术符合现代建筑行业的迫切发展需求^[16-18]。在过去十几年的快速发展下, 3D 打印混凝土已经成功被应用于房屋、桥梁、公交站台、市政景观等建筑物。

目前, 应用最广泛的 3D 打印混凝土技术是基于分层挤压工艺, 首先, 将预拌混凝土输送到打印机的容器中, 其次, 通过喷嘴和预先设定的程序逐层进行挤压^[19-21]。由其制备工艺可知, 3D 打印混凝土对新拌混凝土流动性和凝结硬化性能的要求与传统混凝土存在显著差异。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^[22-24]。前两者需要有足够的流动性以保证 3D 打印混凝土顺利泵送和挤压, 避免因流动性过小导致打印喷嘴堵塞, 后者需保证 3D 打印混凝土早期强度快速发展以支撑连续层的质量, 并保持其形状, 避免结构坍塌。可泵送性、可挤出性和可建造性被定义为可打印性, 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, 在泵送阶段与挤出阶段混凝土需具有较低的塑性黏度和动态屈服应力, 挤出后的堆积阶段则需要较高静态屈服应力使混凝土具有较好的可建造性。因此, 使用流变性能

对 3D 打印混凝土的可打印性描述相比于流动度、坍落度等参数更加准确^[25-26]。

3D 打印混凝土流变性能作为 3D 打印混凝土领域研究热点, 已取得了丰富的研究成果^[16, 27-33]。如 Arunothayan 等^[29]研究了钢纤维 (0vol%、1vol%、2vol% 掺量) 和纳米黏土 (0wt%、0.1wt%、0.2wt% 胶凝材料掺量) 对 3D 打印超高性能混凝土流变性能的影响, 研究表明, 钢纤维和纳米黏土的加入提高了 3D 打印混凝土的动态屈服应力、表观黏度及在所有静置时间的静态屈服应力。此外, 研究中未掺纳米黏土或钢纤维的 3D 打印混凝土存在流变性能不满足可打印性而打印失败的情况。Tran 等^[34]研究了 40 种配比的 3D 打印聚丙烯纤维混凝土的流变性能。研究表明, 动态屈服应力和塑性黏度与水胶比、砂胶比成反比, 与纤维掺量成正比。在水胶比、砂胶比与纤维掺量的影响下, 仅当动态屈服应力在 250~500 Pa、塑性黏度在 22~60 Pa·s 的 3D 打印聚丙烯纤维混凝土流变性能满足可打印性, 其他打印均出现打印丝断裂或坍塌现象。Ilcan 等^[16]研究了氢氧化钠、氢氧化钙两种碱激发剂的含量对 3D 打印建筑废弃物混凝土流变性能和可挤出性的影响, 并通过多种方案对其流变性能进行测试, 研究表明, 氢氧化钙可以提高打印砂浆的屈服应力、塑性黏度和触变性能; 打印砂浆屈服应力低于 550 Pa 时挤出无缺陷, 在 550~700 Pa 之间挤出具有一些小缺陷, 大于 700 Pa 时挤出具有较大的裂缝和缺陷, 此时的流变性能不符合打印要求。赵宇等^[15]研究了碳纳米管 (0wt%~0.1wt% 水泥掺量) 对 3D 打印混凝土流变性能的影响。研究表明, 当碳纳米管掺量由 0wt% 增至 0.1wt%, 3D 打印混凝土的屈服应力逐渐上升, 其中静态屈服应力为从 900 Pa 增至 2 189 Pa, 动态屈服应力从 450 Pa 增至 1 000 Pa。其中, 静态屈服应力在 (1 000±100) Pa 及动态屈服应力在 (600±50) Pa 内的浆体具备良好的可打印性能。

混凝土流变性能是影响 3D 打印混凝土制备成功与否的重要因素,也是制约 3D 打印技术在土木工程中广泛应用的主要因素。为推进 3D 打印混凝土相关研究与其在建筑领域的应用和发展,本文首先分析了 3D 打印混凝土流变参数的测试方案、常见范围和表征模型。其次,讨论了 3D 打印混凝土流变性能的影响因素。最后,就 3D 打印混凝土流变性能研究中存在的问题提出了相应的改进措施,并展望了其发展趋势和应用前景。

1 3D 打印混凝土流变参数的测试方法和表征模型

3D 打印混凝土流变性能中最常用的流变参数是屈服应力、塑性黏度和触变性^[27, 35-37]。其中,静态屈服应力决定了 3D 打印混凝土的可建造性,动态屈服应力、塑性黏度与可泵送性、可挤出性有关,而触变性是平衡可挤出性和可建造性的关键参数。3D 打印混凝土的流变性能通常是使用流变仪对同批次多个试件进行测量取平均值,随后根据剪切应力曲线或拟合模型得到^[31, 34, 36, 38-42],其他测量方法也有应用,如使用锥形贯入仪测量屈服应力^[38],使用旋转黏度计对流变性能进行测定^[43-44]。需要注意的是,上述方法对于高屈服应力和黏度的 3D 打印混凝土的测量可能存在量程超限问题^[45]。

1.1 屈服应力

3D 打印混凝土是非牛顿流体^[24],其流变曲线中,即流体剪切应力与剪切速率的关系曲线,剪切应力首先随剪切速率增加而增加,直至峰值屈服应力即静态屈服应力;此后随剪切速率增加,剪切应力逐渐减小为一个阶段性的稳定值即动态屈服应力^[46]。屈服应力包括静态屈服应力和动态屈服应力,是最能代表可建造性的流变参数^[47],下文将依次对概念、测试方法和表征模型进行综述。

1.1.1 静态屈服应力

静态屈服应力为启动流动所需的峰值应力,可表征 3D 打印混凝土早期强度,其增长越快,水化产物形成的絮凝结构发展越快,可建造性越强,则可知静态屈服应力对 3D 打印混凝土的打印工艺尤为重要^[48]。这一标志主要与混凝土内部水化产物的结构变化密切相关,即随着时间的推移,胶体颗粒相互作用引起的絮凝和水化硅酸钙在水泥颗粒之间成核^[49-50],使新拌混凝土的静态屈服应力增大,这个过程称为结构化^[51-52]。3D 打

印混凝土的静态屈服应力对打印结构的泵送、挤出、打印结构形状稳定性、最大打印高度和打印速度等也都有着很大程度的影响。静态屈服应力数值代表着材料流动的难易程度,其数值越大,泵送、挤出难度越高,但同时也可提升打印结构形状稳定性、最大打印高度和打印速度等。因此,静态屈服应力的测试与演变规律对 3D 打印混凝土的成功打印极为重要。

3D 打印混凝土静态屈服应力主要通过恒定剪切速率试验(图 1(a))进行测量,即逐步增加应力或应变,直到确定水泥基材料开始流动的屈服应力临界值,即静态屈服应力^[39, 41, 53-56]。通常情况下,恒定剪切速率试验是在非常低的恒定剪切速率下剪切 3D 打印混凝土,并在流动前获得一个峰值屈服应力。然而试验中涉及的恒定剪切速率与剪切时间在研究中有所不同,例如 Panda 等^[56]、Chen 等^[53]和 Deng 等^[41]在恒定剪切速率为 0.1 s^{-1} 下持续对 3D 打印水泥砂浆分别进行了 120 s 和 60 s 剪切试验, Yuan 等^[39]在恒定剪切速率为 0.02 s^{-1} 下对 3D 打印水泥砂浆进行了持续 30 s 的剪切试验, Zhang 等^[54]在恒定剪切速率为 0.01 s^{-1} 下对水泥砂浆进行了持续 60 s 的剪切试验。典型的恒定剪切速率试验测量的剪切应力-时间曲线如图 1(b) 所示^[40], 3D 打印混凝土剪切应力随剪切速率增加而增加,当达到临界屈服应力,随着剪切速率增加,剪切应力减小^[24]。Dai 等^[28]和 Wang 等^[55]在剪切试验中,分别在 0.2 r/min 和 1.5 r/min 的恒定转速下对水泥砂浆剪切 200 s 与 30 s,并通过测量的最大扭矩和叶片高度和直径之间的关系式获得静态屈服应力。

对 3D 打印混凝土中静态屈服应力的测试方案与范围进行总结表明,剪切速率多数在 1 s^{-1} 及以内,又以 0.1 s^{-1} ^[53, 56-57]、 1 s^{-1} ^[52, 58-60] 两种剪切速率使用最多;剪切时间基本在 60~240 s 内,60 s 是多数学者的选择^[27, 36, 48, 54, 61-63]。研究中 3D 打印混凝土的静态屈服应力多为 0.1~10 kPa^[56]。不同研究中测试的静态屈服应力存在巨大差异,这与配合比、打印机参数和打印样品特征直接相关,例如加入硅灰使静态屈服应力提高^[35]、较大的喷嘴能容许更大屈服应力材料的挤出^[64]、打印样品尺寸大需要更高的屈服应力。

此外,由于 1.1.1 节中提及的“结构化”的原因,3D 打印混凝土的静态屈服应力表现出经时变

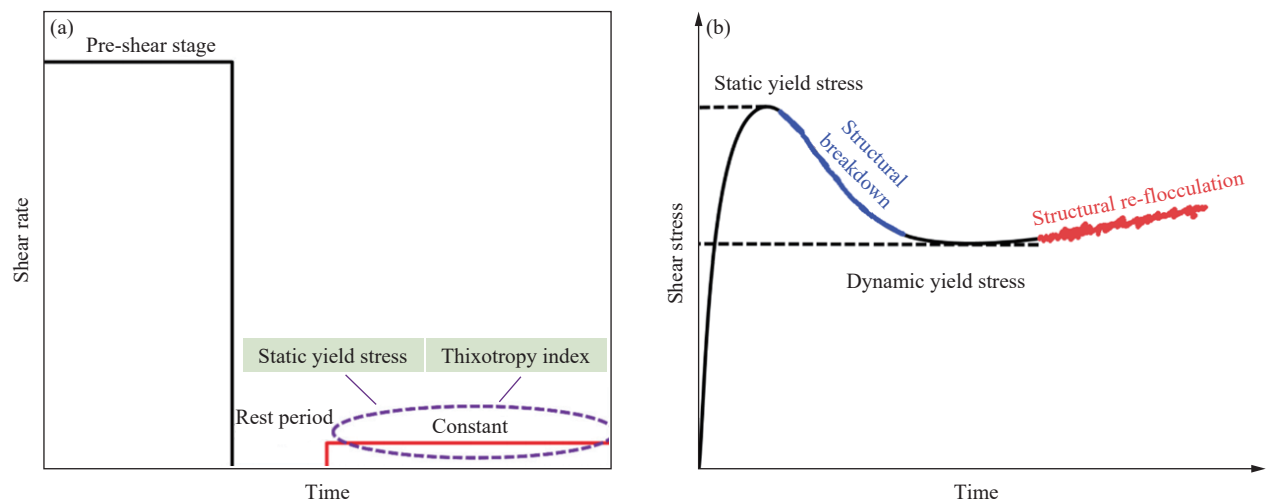


图1 静态屈服应力测试方法及其剪切应力曲线：(a) 恒定剪切速率试验^[21]；(b) 剪切应力-时间曲线^[40]

Fig. 1 Test method and shear stress curve of static yield stress: (a) Constant shear rate test^[21]; (b) Shear stress-time curve^[40]

化的特性。虽然测试可得出特定时间段的静态屈服应力变化规律，但静态屈服应力演变模型才是持续表征其变化的有效方式。目前表征静态屈服应力演化的模型主要有 Roussel^[65]、Perrot^[66]和 Kruger^[52] 这 3 种模型，3 种模型的表达式、适用范围、劣势和拟合案例如表 1 所示。Roussel 等^[65, 67] 将屈服应力随静置时间的恒定增长速率定义为结构化速率 A_{thix} 。由结构化速率 A_{thix} 定义可知，静态屈服应力随时间的增长速率可作为量化 3D 打印混凝土可建造性的一种方式^[68]。Roussel 等^[65, 67] 研究表明，在静置的 40 min 内，屈服应力的增加通常与静置时间呈线性关系。为预测后续时间屈服应力的演化，Perrot 等^[66] 提出了一种指数型屈服应力演化模型，描述了从最初的线性增加到指数演化的平稳过渡，并当模型中参数 t_i 趋于 0 时，Perrot 模型逐渐趋向于 Roussel 模型。在休眠期后

静态屈服应力呈指数级上升是由于持续的化学反应使水化反应速率加快，表现为静态屈服应力呈指数级上升^[48]。基于 Roussel 模型，Kruger 等^[52] 提出了以再絮凝速率 R_{thix} 为中心的双线性触变模型，该模型较 Roussel 模型增加了停止搅拌或打印丝沉积后对静态屈服应力预测的时间段 t_{rf} (即动态屈服应力 $\tau_{\text{D},i}$ 恢复至初始静态屈服应力 $\tau_{\text{S},i}$ 的几百秒)。Kruger 模型适用于具有明确动态屈服应力的触变性材料，优势在于可得到停止搅拌后或打印丝沉积的任意时间的屈服应力，且由时间节点 t_{rf} 区分了 $\tau_{\text{D},i}$ 演化至 $\tau_{\text{S},i}$ 的再絮凝速率 R_{thix} 和 $\tau_{\text{S},i}$ 后续演化的结构化速率 A_{thix} 。当静置时间超过再絮凝主导应力增加的时间段时，Kruger 模型与 Roussel 模型等效。

在上述模型中，再絮凝速率 R_{thix} 是通过在小的静置时间间隔内对单批试件进行多次剪切流变

表 1 静态屈服应力演化模型对比

Table 1 Comparison of static yield stress evolution models

Model	Equation	Fitting time	Disadvantage	Fitting cases of 3D printed concrete
Roussel ^[65]	$\tau_0(t) = \tau_{0,0} + A_{\text{thix}} t_{\text{rest}}$ $A_{\text{thix}} = \frac{\tau_0}{T}$	Within 40 min after resting	Its fitting time is short	Perrot et al ^[69]
Perrot ^[66]	$\tau_0(t) = \tau_{0,0} + A_{\text{thix}} t_c (e^{t_{\text{rest}}/t_c} - 1)$	From resting to printable time limit	It lacks the fitting of the re-flocculation period	Perrot et al ^[69] , Shahmirzadi et al ^[70]
Kruger ^[52]	$\tau_S(t) = \tau_{\text{D},i} + R_{\text{thix}} t \ (t \leq t_{\text{rf}})$ $t_{\text{rf}} = \frac{\tau_{\text{S},i} - \tau_{\text{D},i}}{R_{\text{thix}}}$ $\tau_S(t) = \tau_{\text{S},i} + A_{\text{thix}} (t - t_{\text{rf}}) \ (t > t_{\text{rf}})$	Period of re-flocculation and after 40 min of resting	It needs to derive t_{rf} and can only fit the time of resting for 40 min	Kruger et al ^[52, 58] , De Vlieger et al ^[40]

Notes: $\tau_{0,0}$ —Initial static yield stress; t_{rest} —Resting time; T —Thixotropic parameter; $\tau_0(t)$ —Time-varying static yield stress; t_c —Characteristic time; $\tau_S(t)$ —Time-varying static yield stress; R_{thix} —Re-flocculation rate; $\tau_{\text{D},i}$ —Initial dynamic yield stress; $\tau_{\text{S},i}$ —Initial static yield stress; t —Time since cessation of agitation; t_{rf} —Time period over which re-flocculation occurs; A_{thix} —Structuration rate.

试验来确定的, 选用单批试件是由于这是一个可逆的物理过程^[52]。 A_{thix} 与 R_{thix} 测试方法相同, 但混凝土静置时间间隔更大, A_{thix} 应使用多批试件用于测定, 由于它主要是一个不可逆的化学过程^[52]。

1.1.2 动态屈服应力

动态屈服应力是指混凝土从静止开始流动后保持流动所需的最小屈服应力。动态屈服应力和静态屈服应力的差异是由于材料的触变性^[71](将在 1.3 节中详细展开)。这体现在材料不受外在作用后, 剪切应力数值从动态屈服应力增长到静态屈服应力^[52]。动态屈服应力对 3D 打印混凝土的影响主要体现在泵送、挤出阶段, 其值越小, 泵送、挤出越不易堵塞。

对于动态屈服应力的测试, 主要通过图 2(a) 和图 2(c) 所示的两种方式, 改变剪切速率测试剪切应力, 绘制剪切速率-剪切应力的流变曲线, 随后采用流变模型拟合该流变曲线, 拟合所得屈服应力即动态屈服应力; 图 2(a) 为线性剪切的流变测试方法^[72], 图 2(c) 是一种“阶梯式”剪切流变测试方法^[73]。线性剪切的流变测试方法是在预剪切和静置后施加先升后降的剪切速率, 得到流体的流变曲线, 再由流变模型拟合获得动态屈服应力。该方法操作简便, 且可获得滞回环表征触变性。因此在 3D 打印混凝土流变性能测试时常使用该方法^[35-36, 53, 63, 74]。然而流体只有处于稳态流动时, 使用流变模型表征其流变性能才是准确的^[67, 72]。因此有学者提出了“阶梯式”剪切流变测试方法^[73], 选取等差减小的多个剪切速率, 在每个阶梯处维持一定时间的恒定剪切速率, 以保证剪切应力在该剪切速率下达到稳定值, 测得其相应的稳定剪切应力, 最后得到流体的流变曲线, 再通过流变模型拟合获得动态屈服应力。许多学者在 3D 打印混凝土流变性能测试环节也采用该方法^[28, 34, 75]。该方法需要注意阶梯时间过长会导致期间的水化反应使新拌浆体性质改变, 导致测试准确度下降^[76]。目前主要使用的水泥基材料流变模型为 Bingham 模型^[43, 77]、改进 Bingham 模型^[9, 29] 和 Herschel-Bulkley 模型^[43, 78]。关于上述 3 种模型表达公式及优缺点如表 2 所示^[36, 42, 61, 74, 76, 79-84]。上述模型中, 改进 Bingham 模型和 Herschel-Bulkley 模型比 Bingham 模型在描述胶凝材料流变性能时具有更高的准确性。此外 Herschel-Bulkley 模型可以描述胶凝材料的剪切变稀和剪切增稠行为, 通常

情况下 3D 打印混凝土为剪切变稀流体^[9]。

对 3D 打印混凝土中动态屈服应力和塑性黏度的测试方案与范围总结分析表明, 动态剪切速率主要范围为 $0\sim 100\text{ s}^{-1}$ ^[36, 53, 79], 剪切时间基本在 $120\sim 240\text{ s}$ 内^[35, 61, 74-75, 80]。在采用模型拟合时会头尾各去除一段速率区间以保证准确性, 例如仅拟合 $50\sim 150\text{ s}^{-1}$ 剪切速率区间, 如图 2(b) 所示^[53]。此外, 若是来回动态剪切试验, 则拟合下坡曲线更准确, 故部分研究仅有图 2(c) 所示的剪切速率衰减试验^[81], 其测试曲线如图 2(d) 所示。拟合流变曲线得出 3D 打印混凝土的动态屈服应力多为 $100\sim 800\text{ Pa}$ ^[36, 39, 58, 63, 75, 79], 范围波动大主要由于试验对多种配比、静置时间下的动态屈服应力进行了测试。

1.2 塑性黏度

塑性黏度体现了混凝土超过动态屈服应力流动时, 材料抗变形的能力^[85], 其值越大变形越小、流动速度越慢^[86]。塑性黏度是流变曲线中剪切应力与剪切速率成线性关系时的斜率值, 如图 2(b) 所示, 其取决于混合料中颗粒的体积分数和堆积密度之比, 是表征混合料的压实性、可加工性和抗偏析性的良好指标^[87], 受胶体颗粒相互作用力、布朗力和流体动力的影响较大^[86]。在 3D 打印混凝土领域, 塑性黏度与动态屈服应力同为决定其泵送、挤出阶段的关键流变参数, 期望是材料挤出喷嘴前其值较低, 挤出喷嘴后其值高或恢复率高^[24, 64]。

通常塑性黏度与动态屈服应力的测试同时进行, 测试方法参考 1.1.2 节。随后流变模型等拟合得到, 但 Herschel-Bulkley 模型无法直接拟合得到塑性黏度, 可选择最小黏度来表征流变性能, 即黏度曲线(表观黏度与剪切速率的关系)中选择的最小表观黏度^[88]。研究表明拟合得到的 3D 打印混凝土塑性黏度范围主要为 $1\sim 12\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[36, 39, 58, 63, 75, 79]。

传统的新拌混凝土塑性黏度的表征或预测模型研究早在 20 世纪就已建立^[89-91], 然而这些模型并不成熟, 适用性较低且不够准确。Chidiac 和 Mahmoodzadeh^[92] 对 Hu 和 De Larrard 模型^[90] 等新拌混凝土塑性黏度模型进行了评价性综述。新拌混凝土塑性黏度模型的研究也取得了一些新进展。如 Zhao 等^[93] 研究了粗骨料形态参数对混凝土流变-性能的影响, 得出了新拌混凝土粗骨料形态参数与塑性黏度的多参数线性回归分析模型, 详见表 3。Li 等^[94] 研究结果表明细骨料含量、级配、

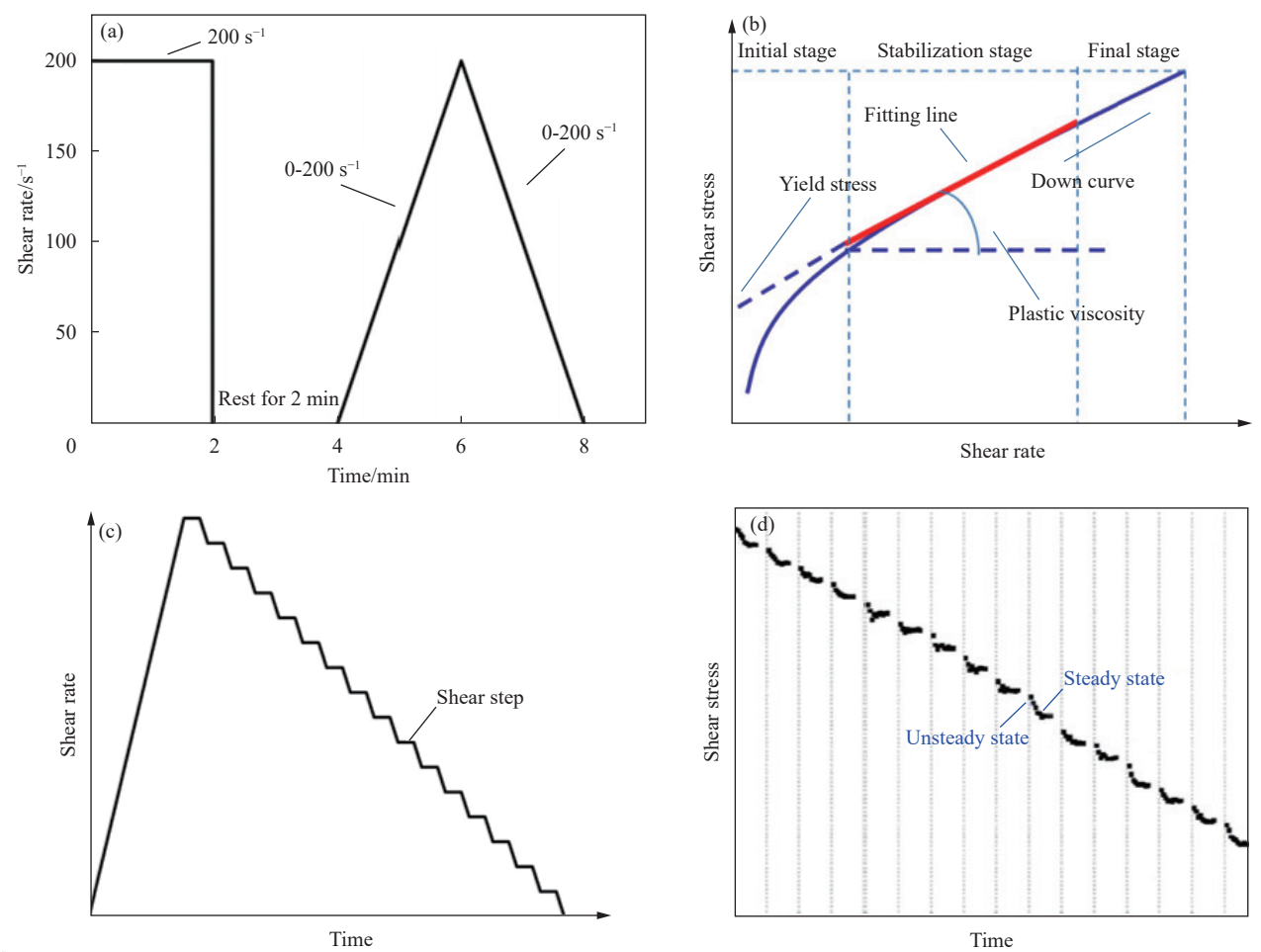


图 2 动态屈服应力和塑性黏度测试方法及其流变曲线：((a), (b)) 线性剪切法及其剪切应力-剪切速率曲线^[53]；((c), (d)) 阶梯式剪切法及其剪切应力-剪切速率曲线^[61]

Fig. 2 Test method and rheological curves of dynamic yield stress and plastic viscosity: ((a), (b)) Test method and shear stress-shear rate curves of linear shear method^[53]; ((c), (d)) Test method and shear stress-shear rate curve of step shear method^[61]

表 2 Bingham 模型、改进 Bingham 模型和 Herschel-Bulkley 模型对比

Table 2 Comparison of Bingham model, modified Bingham model and Herschel-Bulkley model

Model	Equation	Advantage	Disadvantage	Ref.
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta\gamma$	It is a linear model to facilitate data processing	It is not suitable for shear-thinning and shear-thickening fluids	[36, 42, 74, 79-80]
Modified Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta\gamma + c\gamma^2$	It has high fitting accuracy and avoids the case of $\tau_0 < 0$	It sometimes lacks of transformation formulae	[76, 81-83]
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + m\gamma^n$	It can fit most experimental data with high fitting accuracy	It has mathematical limitations on shear-thickening fluids, sometimes fitting $\tau_0 < 0$	[36, 42, 61, 76, 83-84]

Notes: τ —Shear stress; γ —Shear rate; τ_0 —Dynamic yield stress; η —Plastic viscosity; c —Second order parameter; m —Consistency factor; n —Flow index ($n < 1$: Shear thinning fluid; $n > 1$: Shear thickening fluid).

性能对砂浆的塑性黏度有显著影响，并通过回归分析建立了一个可靠性强的半定量模型，详见表 3。上述模型的意义在于可以预测骨料形态对混凝土流变性能的影响，同时可根据混凝土的设计要求指导骨料形态的调整，以满足实际应用。然而，上述塑性黏度模型均是基于传统混凝土的研究，目前尚未将此模型运用于 3D 打印混凝土领域，

对 3D 打印混凝土流变性能研究参考价值有限，仍需深入研究以消除局限性。

1.3 触变性

在 1.1.2 中提到当去除外部作用力时，屈服应力和黏度增加，这种新拌混凝土在剪切应力作用下黏度减小，在静置时，由于原先被打破的颗粒网络结构在静置状态下发生重构而黏度增大的性

表 3 塑性黏度表征模型
Table 3 Plastic viscosity characterization models

Plastic viscosity characterization model	Equation	Notes
Hu and De Larrard ^[90]	$\eta = \eta_0 (1 + k_s p_s) \left(1 - \frac{\phi_F}{\alpha_F}\right)^{-2.5\alpha_F} \left(1 - \frac{\phi_C}{\alpha_C}\right)^{-k\alpha_C} \left(1 - \frac{\phi_G}{\alpha_G}\right)^{-k\alpha_G}$ $\phi_F = \frac{V_F}{V_0 + V_F}, \phi_C = \frac{V_C}{V_0 + V_F + V_C}, \phi_G = \frac{V_G}{V_0 + V_F + V_C + V_G}$ $\alpha_{x\max} = 1 - 0.45 \left(\frac{d_x}{D_x}\right)^{0.19}, x=F, C, G$ $\eta_r = 1 + \eta_i \lambda$	It fits with general accuracy
Mahmoodzadeh and Chidiac ^[95]	$\lambda = y^3 \frac{4(1 - y^7)}{4(1 + y^{10}) - 25y^3(1 + y^4) + 42y^5}$ $y(\phi) = (\phi/\phi_{\max})^{1/3} (1 - K_P)$ $K_P = C_P \frac{m_c}{m_w}$	It is more accurate to fit than the former
Zhao et al ^[93]	$\eta = 46.8F - 21.09A - 24.71R + 147.09$	It is not widely applicable
Li et al ^[94]	$\eta_r = \frac{D}{PFT} \frac{(1 - \phi_{Fa}/\phi_m)^{-4}}{(a + b\phi_{Fa}/\phi_m)^c}$	It is a semiquantitative model

Notes: η_0 —Plastic viscosity of water; k_s, k —Fit by curve; p_s —Maximum proportion of water reducing agent; F, C, G—Silica fume, cement, aggregate, respectively; ϕ —Volume concentration; ϕ_F, ϕ_C, ϕ_G —Volume concentration of silica fume, cement, aggregate, respectively; $\alpha_F, \alpha_C, \alpha_G$ —Maximum packing density of silica fume, cement, aggregate, respectively; V —Volume fraction; V_0, V_F, V_C, V_G —Volume fraction of water, silica fume, cement, aggregate, respectively; $\alpha_{x\max}$ —Maximum packing density; d_x, D_x —Sieve sizes corresponding of 10%, 90%, respectively; η_r —Relative plastic viscosity; η_i —Intrinsic viscosity; $\phi_{\max}$ —Maximum packing density; λ —A function of y ; y —Ratio of the particle radius to the cell radius; K_P —A calibration parameter; C_P —Fitting parameter; m_c, m_w —Mass of cement and water in the mixture respectively; F —Flatness; A —Angularity; R —Roughness; D —Equivalent diameter; PFT —Paste film thickness; ϕ_{Fa} —Fine aggregate volume fraction; ϕ_m —Packing density; a, b, c —Dimensionless fitting parameters obtained from the regression analysis.

质被称为触变性^[65]。新拌水泥浆体的触变性行为主要有两个来源：由于胶体絮凝作用引起的短期触变性；由于水化产物在颗粒表面之间连接或“桥接”形成可被打破的结构，引起的长期触变性^[50]。触变性对于 3D 打印混凝土的重要作用在于良好的触变性可使 3D 打印混凝土在泵送、挤出阶段要求的低动态屈服应力、塑性黏度与堆积阶段要求的高静态屈服应力、黏度恢复率之间取得平衡^[16, 43, 52]。

目前，测量触变性常用的方法是滞回环法、剪切应力衰减法、黏度恢复时间或恢复率法和静

态屈服应力增长速率法等也有应用。其中，滞回环法是测定 3D 打印混凝土浆体触变行为最常用的方法。在滞回环法中，当剪切速率逐渐增加或减小时，3D 打印混凝土作为触变性流体，其流变曲线中向上曲线不再与向下曲线重叠，而是在两条曲线之间形成了一个封闭的剪应力环，即触变环，如图 3(a) 包围部分所示^[36]。触变环的面积决定了触变性能数值大小，这代表破坏触变结构所需的能量^[43]，其计算公式如下式所示^[36]：

$$A = \int_{\gamma_{\min}}^{\gamma_{\max}} \eta_1 \gamma \, d\gamma - \int_{\gamma_{\min}}^{\gamma_{\max}} \eta_2 \gamma \, d\gamma \tag{1}$$

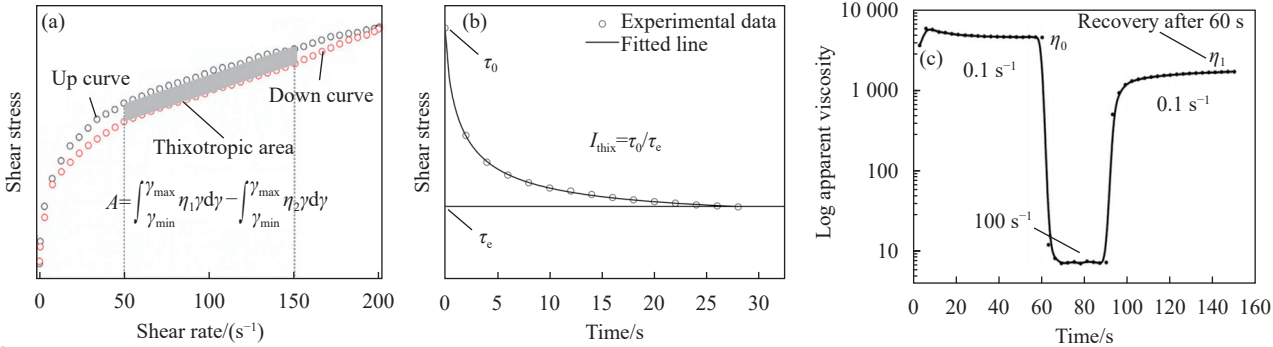


Figure 3 Test method of thixotropy: (a) Hysteresis loop method^[36]; (b) Shear stress decay method^[44]; (c) Viscosity recovery method^[36]

Fig. 3 Test method of thixotropy: (a) Hysteresis loop method^[36]; (b) Shear stress decay method^[44]; (c) Viscosity recovery method^[36]

其中： A 表示触变环面积； $\dot{\gamma}$ 表示剪切速率； η_1 表示高表观黏度； η_2 表示低表观黏度。

剪切速率衰减法是使混凝土浆体在一个恒定的剪切速率下，其剪切应力增加到峰值 $\tau_{\max}$ ，然后衰减到稳定的状态 τ_e ，如图 3(b) 所示^[44]。 $\tau_{\max}$ 与 τ_e 的比值被定义为触变参数 I_{thix} ^[96]，该值越大表示具有更好的触变性。此外，还有研究^[36, 97] 中采用了黏度恢复时间或恢复率法来反映触变性，黏度恢复越快或恢复率 (η_1/η_0) 越大表明触变性越高，测试方案如图 3(c) 所示^[36]。静态屈服应力增长速率法也称作结构化速率，假设 Bingham 模型足以描述胶凝材料在稳定状态下的流变行为，根据 Roussel^[65] 的研究，触变性可用结构化速率 A_{thix} 表示。

上述几种触变性测试方法，滞回环法可根据滞回环的面积评价流体的触变性，同时流变模型拟合其流变曲线可获得动态屈服应力和塑性黏度。滞回环法存在下降段所测得的剪切应力值通常会偏低的问题，由于此时流体并非处于稳定状态^[72]，并且由于测试设备量程的问题，有时无法获得完整的滞回环^[46, 98]；剪切应力衰减法可通过剪切应力峰值 $\tau_{\max}$ 和稳定应力 τ_e 获得触变参数 I_{thix} ，从而定量表征触变性。但由于测试设备精度和混凝土受到剪切速率不均匀等因素影响，有时无法准确获得拌合物在恒定剪切速率下的最大剪切应力值，只能获得近似值^[46, 99-100]；黏度恢复时间或恢复率法存在不利于监测胶凝材料结构累积随时间的演变规律的问题^[101]。静态屈服应力增长速率法通过结构化速率 A_{thix} 表征触变性，其测试相对简便，但同样会遇到难以准确获得最大剪切应力的

问题^[46]，并且不同时间段的 A_{thix} 需要选择不同模型计算^[65-66]。此外，这种方法只适合 Bingham 流体。

3D 打印混凝土触变性的测试方案与 1.1.2 节动态屈服应力测试方案差异很小，这是由于触变性测试一般使用滞回环法、剪切速率衰减法。3D 打印混凝土触变性的研究是其相关研究中以后重点发展的方向，目前研究中触变性范围多数在 1~15 kPa/s，范围波动大主要由于试验所采用的配合比不同^[35, 45, 57, 61]。

2 3D 打印混凝土流变性能的影响因素

2.1 配合比与原材料性能

2.1.1 砂胶比与水胶比

砂胶比与水胶比是影响 3D 打印混凝土流变性能的重要因素。表 4^[34, 38, 45, 57, 70, 102] 对相关研究中砂胶比、水胶比改变对 3D 打印混凝土屈服应力、塑性黏度和触变性等流变参数的影响进行了统计，表 4 中的数据表明，当其他材料含量适宜时，3D 打印混凝土的塑性黏度和屈服应力通常随砂胶比的增加而增加。Zhang 等^[45] 研究了 0.6~1.5 的砂灰比 (S/C) 对 3D 打印混凝土材料搅拌后塑性黏度、屈服应力和触变性的影响，结果如图 4 所示^[45]。随着砂灰比的增加，混凝土初始塑性黏度和屈服应力基本呈线性增加，混凝土材料的初始触变值呈线性减小。值得注意的是，砂灰比为 1.5 的试样的塑性黏度超过了流变仪的最大扭矩，无法剪切，但可根据线性拟合得出，其他参数同理。Shahmirzadi 等^[70] 研究同样表明 3D 打印混凝土砂灰比 (0.8 至 1.2) 与屈服应力成正比。砂灰比的增大使初始塑性黏度和屈服应力增大及触变性降低，

表 4 材料比例对 3D 打印混凝土流变性能的影响
Table 4 Effect of material ratio on rheological properties of 3D printed concrete

Material ratio	Rheological parameter	Ratio	Growth rate/%	Ref.
Sand-binder ratio	Static yield stress	0.8→1.2	847	[70]
		0→1.5	130	[57]
	Dynamic yield stress	0.6→1.5	173	[45]
		1.0→1.8	23	[102]
	Dlastic viscosity	0.6→1.5	29	[45]
		1.0→1.8	153	[102]
	Thixotropy	0.6→1.5	-22	[45]
		0→0.67	213	[57]
		0.8→1.2	180	[70]
	Static yield stress	0.38→0.40	-35	[38]
		0.22→0.28	-90	
Water-binder ratio	Plastic viscosity	0.22→0.28	-97	[34]
	Thixotropy	0.38→0.40	-33	[38]

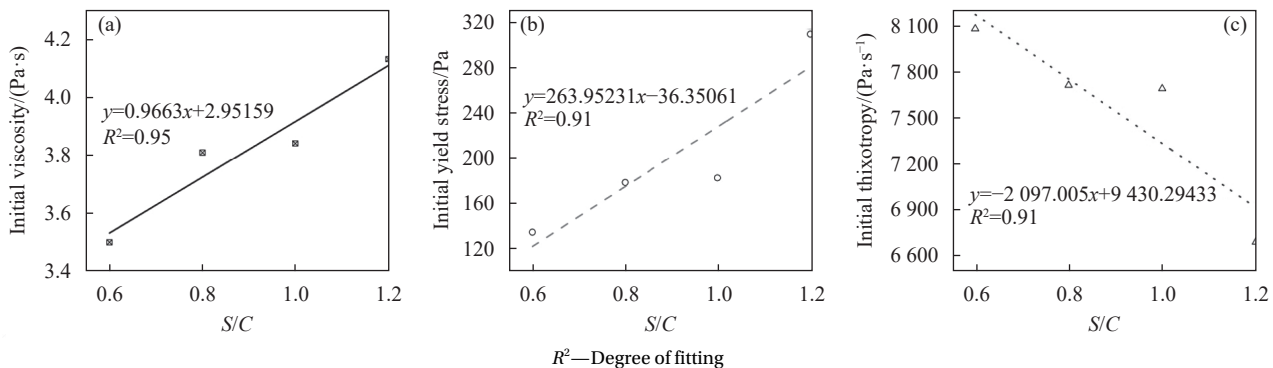


图4 砂灰比 (S/C) 对 3D 打印混凝土流变性能的影响: (a) 初始塑性黏度; (b) 初始屈服应力; (c) 初始触变性^[45]

Fig. 4 Effect of sand/cement ratio (S/C) on rheological properties of 3D printed concrete:

(a) Initial plasticity viscosity; (b) Initial yield stress; (c) Initial thixotropy^[45]

可归因于成核效应减弱^[103]及骨料含量的增加使总用水量降低,并通过促进絮凝结构而降低了流动性、增加了初始黏度和屈服应力^[70,104]。

由表4可知,水胶比通常与混凝土屈服应力、塑性黏度和触变性成反比^[45,70,105]。Mazhoud等^[38]研究了水灰比从0.38增至0.42时3D打印混凝土的流变性能,研究结果表明水灰比的增加使3D打印混凝土的屈服应力和触变性均下降30%左右。Weng等^[105]研究同样表明,随着水胶比的增加,3D打印混凝土的流动阻力、扭矩黏度和触变性均呈下降趋势。上述变化归结于水含量的增加使混凝土更易于流动,絮凝速率降低。综上,适当降低砂胶比、提升水胶比是降低3D打印混凝土屈服应力与塑性黏度的有效途径。

2.1.2 化学外加剂

随着3D打印混凝土的广泛研究,为了使其流变性能满足成功打印要求并具有良好的力学性能、耐久性能等,化学外加剂已成为3D打印混凝土不可缺少的组成部分。不同打印阶段对化学外加剂存在不同需求^[48],如减水剂的添加对泵送阶段有利,黏度改性剂、速凝剂的添加对结构堆积阶段有利^[48]。化学外加剂对3D打印混凝土的流变性能有很大的影响,表5^[35,39,52-53,59,74,80,106-107]对3D打印混凝土研究中化学外加剂导致的屈服应力、塑性黏度和触变性等流变参数的变化进行了总结。表5数据表明,添加适量高效减水剂、缓凝剂可降低3D打印混凝土的屈服应力与塑性黏度,而添加适量黏度改性剂是提升屈服应力、塑性黏度和触变性的有效方法。为了更加明确外加剂对3D打印混凝土流变性能的影响,下面将对外加剂对流变性能的影响及原因进行详细介绍。

由于经济效益和性能效益,现代混凝土几乎都采用了高效减水剂,高效减水剂也常用于3D打印混凝土。高效减水剂能够通过静电排斥作用和空间位阻效应在水介质中分散团聚的水泥颗粒以释放出其内的水分。在静电排斥作用或/和空间位阻效应作用下,添加高效减水剂阻止了颗粒之间的紧密接触、降低了吸引力,可显著降低混凝土的屈服应力和黏度^[87,108-110]。通过调整高效减水剂的分子质量和结构,一方面使剪切时混凝土的工作性和流动性更强,另一方面在剪切停止时产生强絮凝体,使结构化速率 A_{thix} 更高,从而改善触变性,即适宜分子质量和结构的高效减水剂可赋予混凝土高触变性^[52,108,111]。高效减水剂的化学成分对新拌混凝土的流变性能有重要影响,磺化三聚氰胺甲醛树脂、磺化萘甲醛基减水剂主要以静电斥力分散水泥颗粒,而聚羧酸酯减水剂具有静电斥力与空间位阻效应,因此与前两者相比,聚羧酸基减水剂在增塑和减水性能方面都更有效,尤其在水灰比低于0.2的情况下^[108-109]。Rahul等^[64]研究了0wt%~0.11wt%胶凝材料掺量的聚羧酸酯减水剂对3D打印混凝土可挤出性的影响,低于0.10wt%掺量未通过可挤出性试验,而高于0.10wt%掺量未通过可建造性试验。Le等^[112]研究了0wt%、0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%胶凝材料掺量的聚羧酸酯减水剂对3D打印混凝土可挤出性的影响,减水剂的加入降低了混合物的剪切强度,从而提高其可挤出性^[112]。此外,高效减水剂对流变性能的影响与其掺量相关,高效减水剂存在着特定的临界掺量和饱和掺量,低于临界掺量或高于饱和掺量,高效减水剂对流变性能的影响很小。

黏度改性剂常用于调控3D打印混凝土的黏度

表 5 化学外加剂对 3D 打印混凝土流变性能影响
Table 5 Effect of chemical admixtures on rheological properties of 3D printed concrete

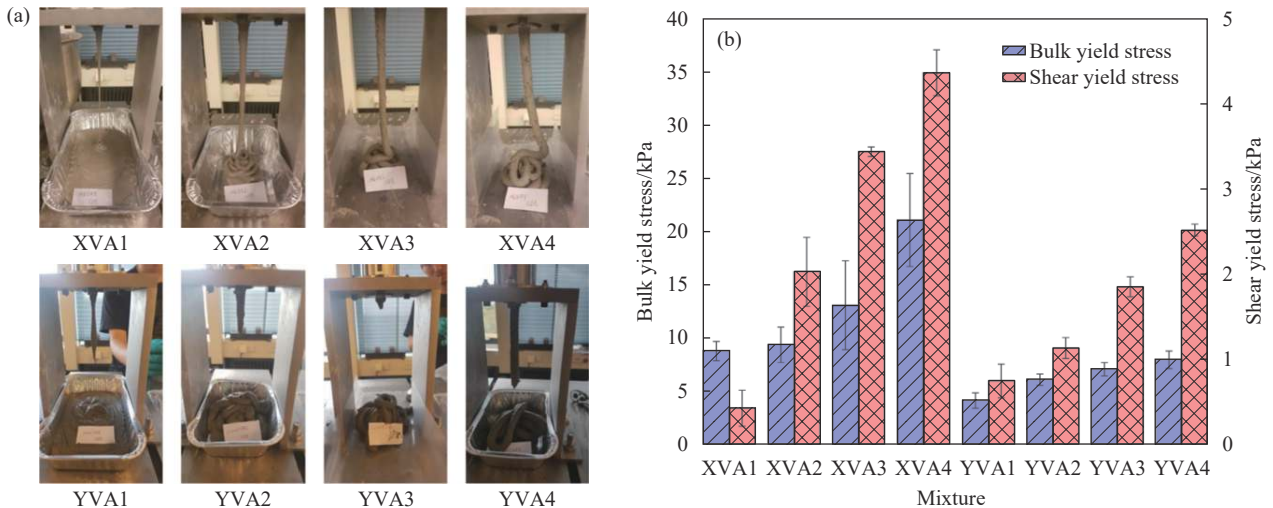
Chemical admixtures	Rheological parameter	Content/wt%	Growth rate/%	Ref.
Superplasticizer	Static yield stress	6.1→6.9	-33	[59]
		1.26→1.48	-73	
	Dynamic yield stress	1.26→1.48	-130	[52]
		6.1→6.9	-32	
Viscosity modifier	Shear yield stress	0→0.4	1 000	[106]
		0.14→0.48	150	
	Tensile yield stress	0.14→0.48	100	[107]
	Bulk yield stress	0→0.4	141	[106]
	Static yield stress	0→0.3	81	
	Dynamic yield stress	0→0.3	105 611	[74]
	Plastic viscosity	0→0.3	176	
Retarder	Dynamic yield stress	0→1	190	
	Plastic viscosity	0→1	21	[80]
	Thixotropy	0→1	130	
	Static yield stress	0→0.25	-36	
	Dynamic yield stress	0→0.25	-24	
	Plastic viscosity	0→0.25	-14	[53]
Accelerator	Static yield stress	0→0.25	-37	
	Dynamic yield stress	0→0.25	-27	
	Plastic viscosity	0→0.25	-15	
	Dynamic yield stress	0→0.1	-80	[35]
Accelerator	Thixotropy	0→0.1	-85	
Accelerator	Static yield stress	0→10	50	[39]

Note: If it is not specified in detail, the content in the table defaults to the quality content of the cementing material.

和内聚力，其增加了混凝土的屈服应力、黏度和触变性，从而提高挤压后的形状稳定性，并表现出剪切变稀的特性^[27, 53, 68, 107, 113-114]。与高效减水剂类似的是，黏度改性剂对 3D 打印混凝土流变性能的影响也与其类型和用量有关，在 3D 打印混凝土中应用最多的黏度改性剂类型是纤维素基黏度改性剂和无机基黏度改性剂(如纳米黏土)^[22]。其中纤维素基黏度改性剂吸附在水泥颗粒表面，形成空间位阻效应，从而减缓硅酸钙的成核速度^[115]。而高表面积无机基黏度改性剂增加了混凝土中细颗粒含量和保水性，从而增加了触变性^[87]。研究表明，羟丙基甲基纤维素基黏度改性剂可提高屈服应力和塑性黏度^[107, 116]。微晶纤维素^[80]和纳米黏土^[35, 56]作为黏度改性剂均能显著提高屈服应力、塑性黏度和触变性。Chaves 等^[106]制备了两种不同的打印砂浆系列(X 和 Y)。两个系列均研究了 0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt% 固体材料掺量(包括胶凝材料和骨料)的黏度改性剂

(羟丙基甲基纤维素)对可建造性的影响，其视觉效果与屈服应力受黏度改性剂含量影响分别如图 5 所示^[106]。根据 X 和 Y 系列打印砂浆的目测结果，含 0.1wt% 黏度改性剂的打印砂浆具有高流动性，可建造性不足，当黏度改性剂含量增加时，打印砂浆的屈服应力显著提高。XVA4 和 YVA4 混合料(黏度改性剂为 0.4wt%)是最理想的混合料，改善后的屈服应力可满足可建造性。此外，研究表明纳米黏土与聚羧酸酯减水剂复掺可获得低动态屈服应力、高静态屈服应力和高触变性的理论与实际均符合 3D 打印要求的水泥基材料^[96]。

缓凝剂与速凝剂可以实现水泥水化作用的延缓或加速，有利于对 3D 打印混凝土的流变性能进行定向调控。缓凝剂以碳水化合物和糖类为主，具有延缓水泥水化和一定减水作用，可以提高 3D 打印混凝土的可挤出性并使其表面更光滑，速凝剂通过缩短凝结时间提高了可建造性^[35, 68, 117]。Zhang 等^[35]研究表明缓凝剂的加入降低了 3D 打印混凝土



X and Y denote different printing series, and the VA suffix denotes the viscosity modifier dosage, e.g. 1 is 0.1wt% solids dosage

图5 黏度改性剂对3D打印混凝土挤压状况(a)和屈服应力(b)的影响^[106]

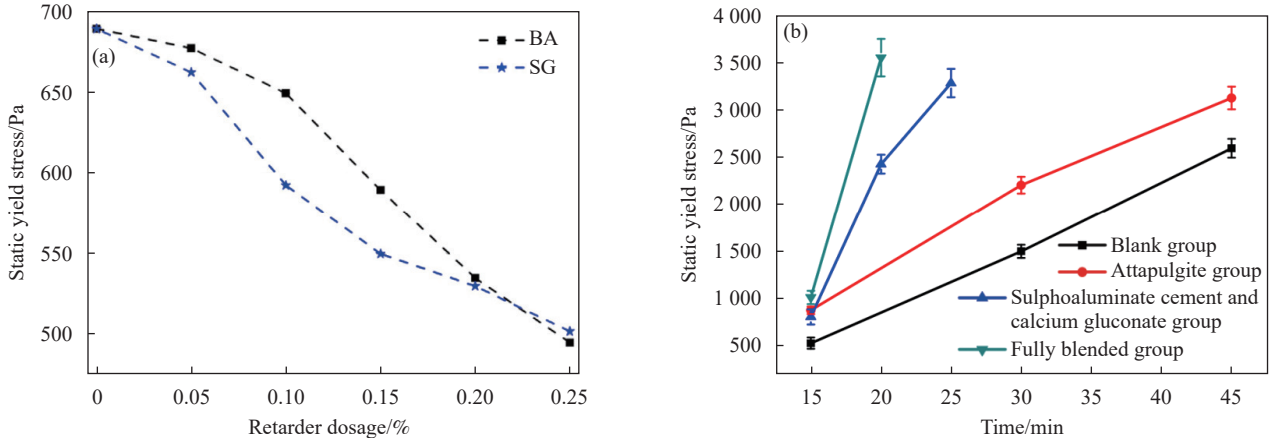
Fig. 5 Effect of viscosity modifier on extrusion conditions (a) and yield stress (b) of 3D printed concrete^[106]

屈服应力和触变性，使结构可建造性降低，其中建造层高度降低17 mm。在Weng等^[118]3D打印磷酸镁钾混凝土的研究中发现使用硼砂替代普通细砂骨料作为缓凝剂，可改善可挤出性。Chen等^[53]研究表明硼酸(BA)和葡萄糖酸钠(SG)两种缓凝剂均可降低3D打印混凝土的屈服应力、塑性黏度流变性能的影响，静态屈服应力的变化如图6(a)所示。Yuan等^[39]使用硫铝酸盐水泥作为速凝剂加速3D打印混凝土的水化速率，可以显著提高3D打印混凝土的可建造性，如图6(b)所示。虽然速凝剂已被证明有利于水泥基复合材料的可建造性和早期强度，但在3D打印混凝土中应用的研究较少，这是由于速凝剂对可打印的时间和可挤出性的负面影响可能导致印刷过程中材料的堵塞。最好是在印刷喷

嘴头处增加一个固定的速凝剂加速器或在打印件上喷洒液体速凝剂，这样不仅对挤出性影响不大，而且对混凝土的结构堆积能力有很大改善^[22, 108, 119]。缓凝剂与速凝剂的结合使用，有望达到3D打印混凝土可挤出性和可建造性平衡的目标。Malaeb等^[120]、Bentz等^[121]、Tarhan与Şahin^[122]均结合使用缓凝剂与速凝剂优化打印材料的流变性能，在3D打印水泥基材料的可挤出性和可建造性之间达到平衡从而成功打印混凝土，这也将是未来研究使用外加剂调节的重要方向。

2.1.3 骨料

与打印净浆相比，骨料的加入提高了屈服应力和塑性黏度，骨料对3D打印混凝土流变性能的影响主要体现于骨料的表面特性、粒径、比表面



BA—Boric acid; SG—Sodium gluconate

图6 缓凝剂(a)^[53]和速凝剂(b)^[39]对3D打印混凝土静态屈服应力的影响

Fig. 6 Effect of retarder (a)^[53] and accelerator (b)^[39] on static yield stress of 3D printed concrete

积、级配、堆积密度和种类等物理特性^[27, 87, 123-124]。已有研究表明，多数情况下，骨料的棱角状和粗糙的表面会增加骨料之间的摩擦、减少自由水，从而增加屈服应力和塑性黏度^[102, 125]；然而也存在增加屈服应力、降低塑性黏度的情况^[93]，这可能是骨料棱角度与粗糙度等的耦合作用。骨料的粒径减小会增加混凝土的屈服应力和塑性黏度^[126]，这是由于细骨料比表面积和吸水性较高，从而降低了流动性，增加了屈服应力和塑性黏度^[40, 70, 108, 127]，然而也有随粗骨料体积分数的增加而使屈服应力和塑性黏度增加的研究^[124]。比表面积越大意味着边界层越大，其中，边界层是使材料的吸附和聚电解质效应等表面特性得以发展的一个界面层^[52]。因此，比表面积较大的骨料颗粒理论上可以增加絮凝体的强度和形成速率，从而提高静态屈服应力^[52]。此外，在不改变骨料体积和最大尺寸的情况下，通过优化骨料级配可以改变 3D 打印混凝土的流变性能^[123]。富勒汤普森理论可以作为优化 3D 打印混凝土骨料级配的指导方针，采用符合富勒汤普森理论级配的骨料制成的 3D 打印混凝土可获得高的屈服应力和低的塑性黏度^[128]。不同种类的骨料对 3D 打印混凝土的流变性能的影响有所差异。这主要与上述的物理特性有关，例如，Shantanu 等^[123]研究结果表明，采用碎石砂(均匀级配)做骨料比采用石英砂(级配良好或连续级配)具有更好的流动性、更快的屈服应力演化速率，这是前者粒径、堆积密度更大，比表面积更小的耦合作用。综上，适当选用表面光滑、大粒径、大比表面积的骨料是降低 3D 打印混凝土屈服应力与塑性黏度的有效途径。

2.1.4 水泥

普通硅酸盐水泥作为 3D 打印混凝土的主要胶凝材料，其不同的物理化学特性会影响流变性能。已有研究结果表明，水泥细度与比表面积的增加均会增加混凝土屈服应力和塑性黏度，其原理与骨料中粒径、比表面积的影响原理一致^[87, 129]。水泥各矿物成分的水化速率和反应需水量均有所不同，研究表明，使用铝酸三钙(C₃A)含量高、比表面积高、碱含量高、三氧化硫(SO₃)含量低的水泥可提高屈服应力与塑性黏度^[129]。水泥矿物成分影响流变性能的机制可由水泥水化化学解释^[68, 85]。其中 C₃A 是水泥中活性最高的相，最早发生水化反应，生成稳定的水化产物。因此，C₃A 含量高

将导致 3D 打印混凝土屈服应力与塑性黏度增大。硅酸三钙(C₃S)作为水泥的主要成分，其水化作用生成水化硅酸钙，水化硅酸钙凝胶是导致水化初期触变性增加的因素之一^[50]，由于它的颗粒在水泥颗粒之间形成“桥梁”。

由于普通硅酸盐水泥打印后需要较长时间才能具有足够的静态屈服应力，因此其他种类水泥也被应用于 3D 打印混凝土中^[79, 130-131]。硫铝酸盐水泥由于其制造过程的温度比普通硅酸盐水泥低，释放的二氧化碳更少，被认为是绿色水泥，同时硫铝酸盐水泥具有良好的快速凝固性和高早期强度等优点，有望利用其特性调控 3D 打印混凝土的流变性能^[60, 130, 132-133]。Khalil 等^[130]将少量硫铝酸钙水泥与硅酸盐水泥混合进行打印，研究结果表明，硫铝酸钙水泥的加入使初凝、终凝时间缩短，通过增加印刷层的屈服应力，为砂浆提供了更好的可建造性。硫铝酸钙水泥掺量为胶凝材料的 7wt% 时砂浆的静态屈服应力提高 1 724%。Ma 等^[132]将 9wt%~15wt% 胶凝材料掺量硫铝酸钙水泥与硅酸盐水泥混合以增强层间粘结强度，并且可延长打印时间间隔。Zhu 等^[60]研究了硫铝酸盐水泥掺量对 3D 打印混凝土新拌性能的影响，其中最优化掺量 9wt% 硫铝酸盐水泥，此掺量下使水泥浆的屈服应力、塑性黏度和触变性分别提升了 110%、72% 和 112%。此外，铝酸钙水泥^[11]、磷酸镁钾水泥^[118]和活性氧化镁水泥^[134]也被应用于 3D 打印，这些研究表明了其他种类水泥发展低碳 3D 打印混凝土的巨大潜力。

2.1.5 纳米填料

纳米填料(分散良好)得益于其小尺寸、高比表面积可从微观程度增加胶凝材料的絮凝速率和絮粒强度，从而显著影响 3D 打印混凝土的流变性能，表现为对 3D 打印混凝土屈服应力、塑性黏度和触变性的提高，具体数据如表 6 所示^[47-48, 52, 56, 61, 97, 135-137]。布朗运动剧烈、粒子小与比表面积大是纳米填料使 3D 打印混凝土再絮凝率、絮凝体强度及形成速率提高的因素，也是纳米填料改变 3D 打印混凝土流变性能的主要原因^[52]。Zhang 等^[35]研究表明纳米黏土对 3D 打印混凝土的塑性黏度、动态屈服应力和触变性均有提升，其中触变性提升最大，如图 7 所示，其中 CM、CS、CC、CCS 分别为空白组、硅灰组、纳米黏土组、硅灰-纳米黏土组，CCR 为全加且掺有缓凝剂

表 6 纳米填料对 3D 打印混凝土流变性能的影响
Table 6 Effect of nanofillers on rheological properties of 3D printed concrete

Nanofillers type	Rheological parameter	Content/wt%	Growth rate/%	Ref.
Nano silica	Static yield stress	0→3	137	[138]
		0→1	900	[139]
	Dynamic yield stress	0→3	145	[138]
		0→1	800	[139]
Nano calcium carbonate	Static yield stress	0→4	188	[62]
		0→0.5	57	[56]
		0→1	494	[28]
		0→2	755	[29]
	Dynamic yield stress	0→1	140	[28]
			220	
Nano clay	Apparent viscosity	0→0.5	39	[56]
		0→2	101	[29]
	Thixotropy	0→0.5	176	[56]
		0→1	105	[28]
Carbon nano tube	Static yield stress	0→0.1	143	[15]
	Dynamic yield stress		122	

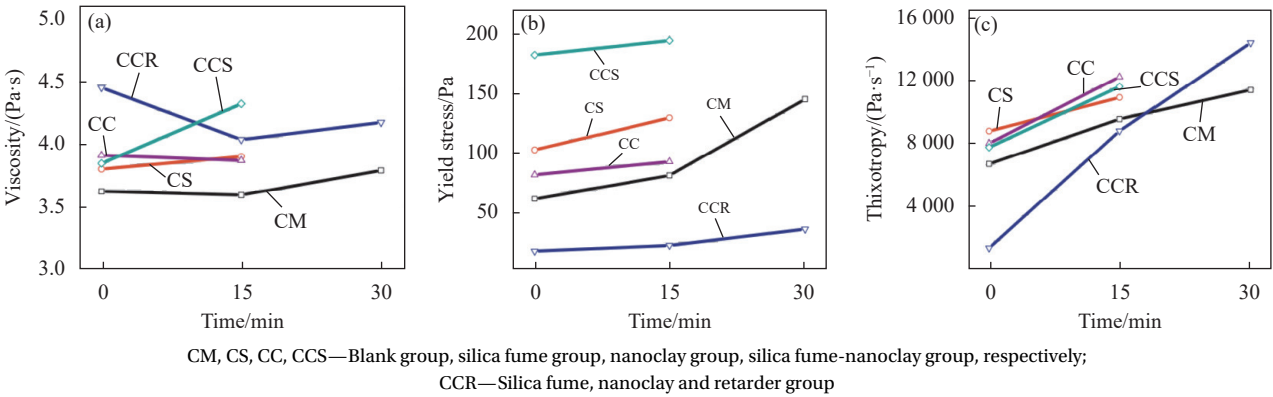


图 7 纳米黏土对 3D 打印混凝土流变性能影响: (a) 塑性黏度; (b) 动态屈服应力; (c) 触变性^[35]
Fig. 7 Effect of nano clay on rheological properties of 3D printed concrete: (a) Plasticity viscosity; (b) Dynamic yield stress; (c) Thixotropy^[35]

组。Kruger 等^[138]研究了 1wt%、2wt%、3wt% 掺量的纳米二氧化硅和纳米碳化硅颗粒对 3D 打印混凝土流变性能的影响,观察到纳米填料对流变性能均有显著影响,其中,纳米二氧化硅颗粒的掺量为 3wt% 时,3D 打印混凝土屈服应力提升了 141%,添加 1wt% 纳米碳化硅颗粒时触变性提升了 106%。在 Mendoza-Reales 等^[139]的研究中同样表明纳米二氧化硅是提高静态屈服应力的有效填料。Liu 等^[62]研究了纳米碳酸钙对 3D 打印改性聚丙烯纤维混凝土流变性能的影响,研究结果表明掺量为 4wt% 的纳米碳酸钙可使屈服应力提高 188%。

上述研究均表明小掺量纳米填料便能对 3D 打印混凝土的流变性能产生显著影响,这也是许多

学者使用纳米填料调控流变性能的原因,但同时较小的掺量有很大影响,在使用时应注意用量。此外,应建立 3D 打印混凝土的流变性能与掺量之间的定量关系或者模型,为后续 3D 打印混凝土使用纳米填料提供理论指导。

2.1.6 纤维

由于 3D 打印混凝土分层打印的施工方式,其性能与传统混凝土略有差距,而钢筋嵌入 3D 打印混凝土又很困难^[140]。因此,一般采用纤维减少 3D 打印混凝土在塑性状态下的收缩开裂和限制其裂缝宽度^[3]。用于 3D 打印混凝土领域的纤维主要有有机纤维、钢纤维^[29, 141]、玄武岩纤维^[33, 142-143]、碳纤维^[144]和玻璃纤维^[144]等,其中有机纤维最常用包括聚丙烯纤维^[34, 62, 145]、聚乙烯纤维^[63]、聚乙

烯醇纤维^[135, 146]和纤维素纤维^[147]等。由于纤维具有一定吸水性且与水泥基材料基体界面粘结较好^[148], 纤维的掺入通常会影响 3D 打印混凝土的流变性能, 具体为提高其屈服应力与塑性黏度。但同时高掺量、长尺寸的纤维通常会降低 3D 打印混凝土的可挤出性(可能导致喷嘴堵塞), 后者可通过选择适宜纤维长径比和降低掺量来避免^[144]。

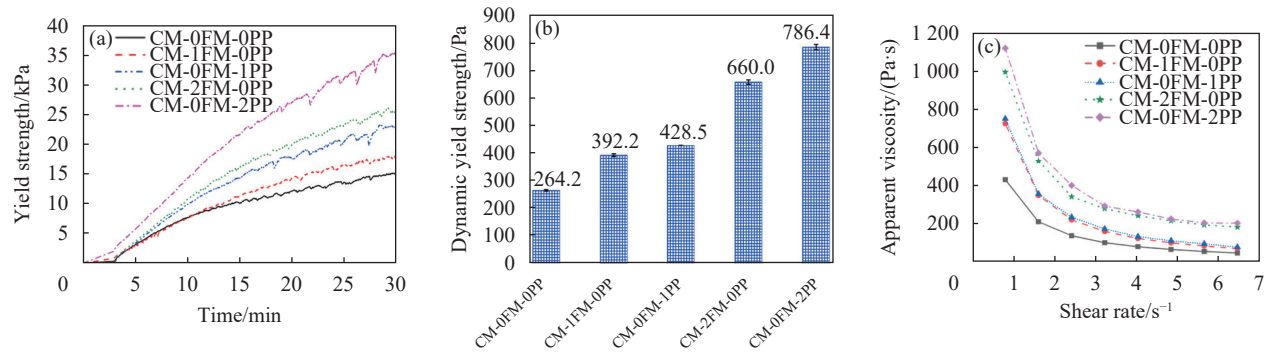
表 7 总结了纤维对 3D 打印混凝土流变性能的影响, 不同纤维种类和掺量对 3D 打印混凝土流变性能影响幅度存在差异, 但整体趋势表明适量纤维的掺入可提高 3D 打印混凝土屈服应力、塑性黏度^[29, 34, 59, 106, 135]。其中, Chougan 等^[135]研究了含 0.25wt%、0.5wt% 掺量聚乙烯醇纤维(长 12 mm、直径 0.15 mm) 3D 打印地聚物的流变性能, 研究结果表明纤维可增加其流动性和可建造性。Tran 等^[34]研究了 0 kg/m³、1.35 kg/m³、2.7 kg/m³、5.4 kg/m³ 聚丙烯纤维(长 6 mm、直径 0.03 mm) 掺量对在 0.22~0.30 水胶比、0.58 与 0.94 砂胶比参数的 3D 打印混凝土可打印性与流变性能的影响。在砂胶

比为 0.58 时, 仅当水胶比为 0.26、0 纤维与水胶比为 0.28、纤维掺量为 2.7 kg/m³ 或 5.4 kg/m³ 时成功打印; 在砂胶比为 0.94 时, 仅当水胶比为 0.22、0 纤维与水胶比为 0.24、纤维掺量为 2.7 kg/m³ 或 5.4 kg/m³ 时成功打印, 其余均因打印堵塞(塑性黏度、屈服应力过大)或结构坍塌失败(塑性黏度、屈服应力过小), 再次表明了纤维掺量对 3D 打印混凝土可打印性与流变性能的重要影响。Rajeev 等^[149]研究表明纤维的掺入可提高 3D 打印混凝土的屈服应力与表观黏度, 如图 8 所示, 图中 CM-0FM-0PP 表示 0 掺口罩回收纤维和 0 掺聚丙烯(PP)纤维的试验组, 其余以此类推, 纤维掺量为体积掺量。两种纤维均提高了 3D 打印混凝土的屈服应力与表观黏度, 这可能是由于纤维和基体的紧密粘结^[148]。此外, 纤维取向分布对 3D 打印混凝土流变性能的影响同样值得注意, 尽管多数情况下纤维方向与长丝打印方向平行, 即与该方向的抗拉强度增加相一致, 但对流变性能的影响尚未得到定量评价, 这将是未来需要完善的研究

表 7 纤维对 3D 打印混凝土流变性能的影响

Table 7 Effect of fibers on rheological properties of 3D printed concrete

Fiber type	Rheological parameter	Content	Growth rate/%	Ref.
Polyvinyl alcohol fiber	Bulk yield stress	0→2.2wt%	81	[106]
	Shear yield stress	0→1.6wt%	75	
	Dynamic yield stress	0→0.5wt%	25	[135]
Polypropylene fiber	Static yield stress	0→9wt%	69	[59]
	Dynamic yield stress		97	
	Dynamic yield stress	0→5.4 kg/m ³	1 667	[34]
	Plastic viscosity		107	
Steel fiber	Initial shear yield stress	0→2vol%	395	[29]
	Thixotropic stress		494	
	Thixotropy		293	



CM, FM, PP—Control mix, face mask and polypropylene fiber respectively; e.g. CM-1FM-0PP stands for 1vol% face mask and no polypropylene fiber

图 8 口罩回收纤维和聚丙烯(PP)纤维对 3D 打印混凝土流变性能的影响: (a) 静态屈服应力; (b) 动态屈服应力; (c) 表观黏度^[149]

Fig. 8 Effects of mask recycled fibers and polypropylene (PP) fibers on rheological properties of 3D printed concrete:

(a) Static yield stress; (b) Dynamic yield stress; (c) Apparent viscosity^[149]

方向，有研究提出了一种用于量化纤维取向对 3D 打印水泥基材料拉伸性能影响的多尺度模型以供参考^[146]。

2.1.7 矿物掺合料

考虑到建筑业发展的可持续性 with 经济效益，常用矿物掺合料代替部分水泥^[118,150-151]，目前应用最广泛的掺合料是硅灰、粉煤灰和矿渣粉等。它们的矿物成分、粒径大小、颗粒形状与水泥存在差异，从而影响了流变性能。表 8 对相关研究中掺合料掺量改变导致的屈服应力、塑性黏度和触变性等流变参数的变化进行了统计^[30-31, 35-36, 42-43, 55, 60-61, 74, 130, 152-155]。表 8 数据表明，适量掺入 F 类粉煤灰可降低 3D 打印混凝土的屈服应力与塑性黏度^[30, 42, 61, 154]，而掺

入适量的硅灰、偏高岭土等细度小且吸附性强的矿物掺合料是提升屈服应力、塑性黏度和触变性的有效途径。为更加明确硅灰、粉煤灰和矿渣粉等掺合料对 3D 打印混凝土流变性能的影响，下面将对上述掺合料对流变性能的影响及机制进行详细介绍。

硅灰通常可提高 3D 打印混凝土的屈服应力、塑性黏度和触变性，如表 8 所示^[22-23, 35, 154, 156]。Panda 等^[153]研究了硅灰对 3D 打印地聚物屈服应力和表观黏度的影响，与对照组打印砂浆相比，添加 5wt%、10wt% 硅灰的试验组屈服应力和表观黏度均增加。Zhang 等^[35]使用硅灰替代部分硅酸盐水泥，研究结果表明硅灰的加入提高了屈服应

表 8 矿物掺和料对 3D 打印混凝土流变性能的影响

Table 8 Effect of mineral admixtures on rheological properties of 3D printed concrete				
Types of mineral admixtures	Rheological parameter	Content/wt%	Growth rate/%	Ref.
Silica fume	Static yield stress	0→10	140	[153]
	Dynamic yield stress	0→2	70	[35]
		0→10	650	[43]
	Plastic viscosity	0→2	30	[35]
		0→16	1 320	[74]
	Thixotropy	0→2	33	[35]
		0→10	185	[153]
		0→10	767	[43]
Fly ash	Static yield stress	50→80	−57	[154]
		0→20	−45	[61]
	Dynamic yield stress	0→40	−62	[30]
		0→20	−73	[61]
	Apparent viscosity	0→40	−201	[30]
		50→80	−20	[154]
Thixotropy	0→20	−90	[61]	
Limestone packing	Static yield stress	0→15	44	[155]
		0→70	123	[55]
	Dynamic yield stress	0→70	141	[55]
		0→30	182	[152]
	Plastic viscosity	0→70	238	[55]
		0→30	30	[152]
Blast furnace slag	Static yield stress	0→10	128	[153]
			726	[43]
	Dynamic yield stress	0→10	61	[43]
	Plastic viscosity	0→10	196	[43]
Metakaolin	Static yield stress	0→3	75	[36]
		0→10	285	[31]
	Dynamic yield stress	0→3	27	[36]
		0→10	129	[31]
	Plastic viscosity	0→10	49	[31]
	Thixotropy	0→3	62	[36]
0→10		5 457	[31]	

Note: If it is not specified in detail, the content in the table defaults to the quality content of the cementing material.

力、黏度和触变性。Liu 等^[74]研究了硅灰和羟丙基甲基纤维素对 3D 打印泡沫混凝土流变性能和可打印性的影响，研究表明，掺入硅灰替代 16wt% 水泥使 3D 打印泡沫混凝土静态屈服应力从 377 Pa 增至 1 113 Pa，动态屈服应力从 1.74 Pa 增至 115.34 Pa，塑性黏度从 1.24 Pa·s 增至 3.08 Pa·s；同时根据打印高度划分静态屈服应力范围、根据打印宽度划分动态屈服应力和塑性黏度范围，最后基于流变参数划分了该 3D 打印泡沫混凝土可打印区域，如图 9 所示^[74]。硅灰对 3D 打印混凝土流变性能的影响主要归因于硅灰的比表面积大和粒径小、吸附水量大，使固体颗粒的平均水膜层厚度下降，颗粒平均间距减小，颗粒间相互作用力增强，更易产生絮凝结构，从而提高屈服应力、塑性黏度和触变性^[22-23, 35, 154, 157]。

3D 打印混凝土中除了硅灰常用于代替部分水泥，粉煤灰也常被使用。粉煤灰作为燃煤发电厂的工业废弃物，其对混凝土流变性能的影响与其种类有关，不同种类粉煤灰具有不同表面特征、粒径等，例如，C 类粉煤灰颗粒表面呈不规则和细胞状，而 F 类粉煤灰颗粒表面呈现球形形态和光滑的表面纹理^[158]。其中 F 类粉煤灰是在 3D 打印混凝土领域使用最广泛的种类，其球形几何结构和光滑表面促进了颗粒的滑动，滚珠效应减小了有角颗粒之间的摩擦力以降低塑性黏度^[30, 105, 118, 153-154, 159]。此外，粉煤灰的比例低于水泥，用相同质量粉煤灰替代水泥，增加了浆体体积、降低了浆体中水泥浓度，通过稀释效应减少絮凝水泥颗粒连接的数量以降低屈服应力和塑性黏度^[160]。Weng 等^[118]使用 0wt%、40wt%、50wt% 和 60wt% 的 F 类粉煤

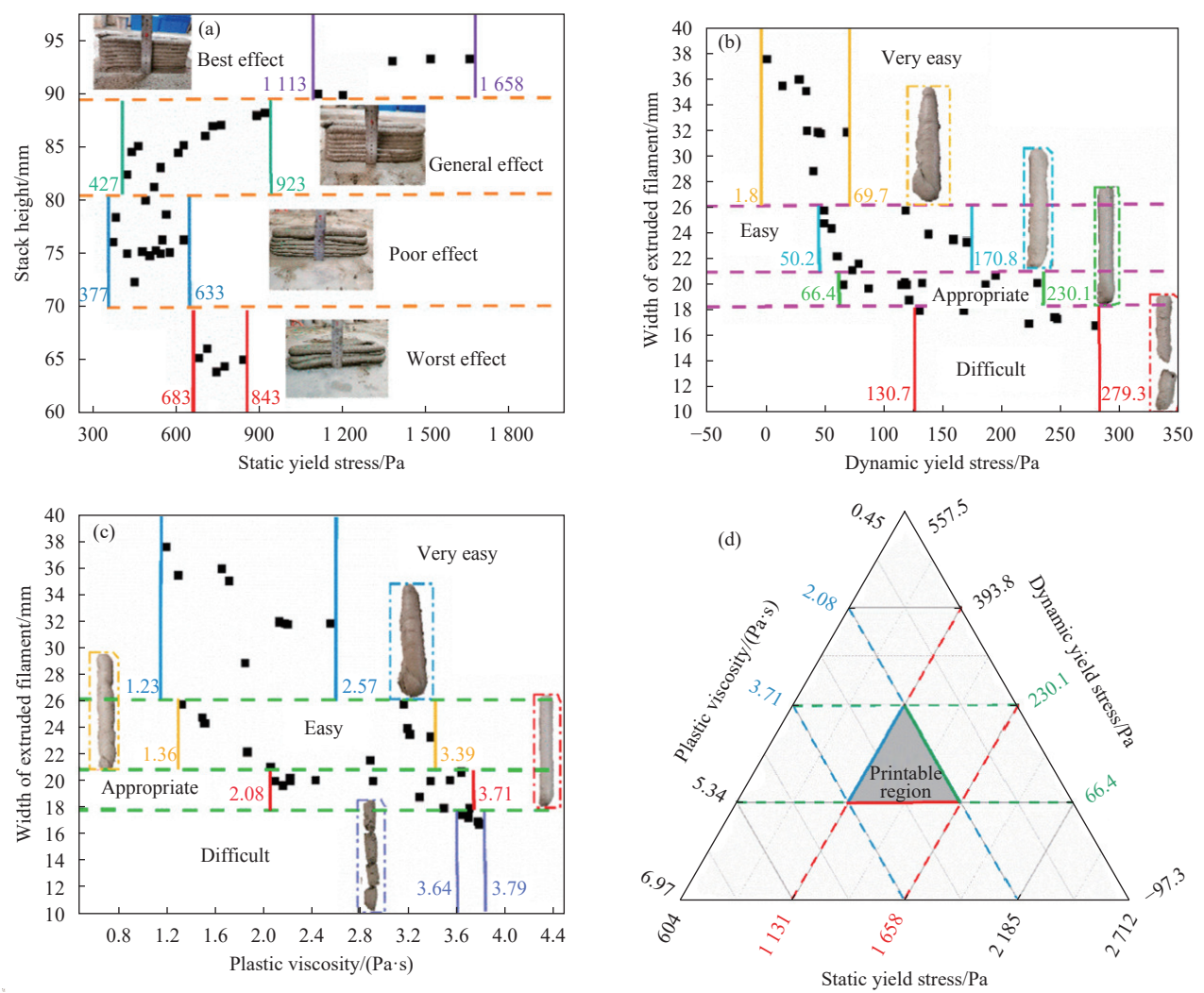


图 9 流变参数范围划分与可打印区域：(a) 静态屈服应力；(b) 动态屈服应力；(c) 塑性黏度；(d) 可打印区域^[74]

Fig. 9 Rheological parameter range division and printable region: (a) Static yield stress; (b) Dynamic yield stress; (c) Plastic viscosity; (d) Printable region^[74]

灰置换水泥进行打印试验, 研究结果表明扩展度直径随粉煤灰取代率成正比, 60wt% 取代率明显对静态屈服应力产生了负面影响。Panda 等^[154] 研究同样表明 F 类粉煤灰取代率的增加会降低 3D 打印混凝土的屈服应力。

石灰石填料作为一种高质量、低价的掺合料也被用于 3D 打印混凝土领域。石灰对 3D 打印混凝土流变性能的影响主要与其粒径分布和生产方法有关。这由于粒径分布和生产方式会影响石灰石的形态效应、填充效应和吸附效应^[22, 87]。表 4 总结了 3D 打印混凝土中石灰石填料对流变性能的影响, 研究表明石灰石填料的掺入提高了 3D 打印混凝土的屈服应力和塑性黏度, 导致 3D 打印混凝土的流变性能变差, 这主要由于用于 3D 打印混凝土的石灰石填料粒径较小^[22, 87, 161]。Vance 等^[162] 研究了石灰石粉粒径从 0.7 μm 增加至 15 μm 对流变性能的影响, 研究结果表明屈服应力和塑性黏度均随着石灰石粉粒径的增加而降低。这是由于石灰石粉颗粒越大, 比表面积越小, 吸附水量越小, 自由水越多, 则屈服应力和塑性黏度越低^[163]。

作为钢铁行业的废弃物, 高炉矿渣在混凝土中的使用可有效减少水泥用量提升混凝土低碳性。目前, 高炉矿渣已应用于 3D 打印地聚物砂浆^[30, 164] 与普通 3D 打印混凝土中^[165]。在大多数情况下, 随着高炉矿渣掺量的增加, 塑性黏度降低, 而屈服应力的变化却是不确定的。屈服应力的变化主要与两个因素有关^[87, 109]: 填充效应释放出水泥絮凝体内团聚水使水膜层厚度增加, 从而增加颗粒间距和减小颗粒间相互作用力; 高比表面积效应引起的需水量增加使水膜层厚度减小, 从而减小颗粒间距和增大颗粒间相互作用力。高炉矿渣由于自身物理参数的差异会使填充效应或高比表面积效应增加占主导, 则对水膜层厚度的影响不同。因此, 高炉矿渣对 3D 打印混凝土屈服应力的影响与其自身的物理参数密切相关。Guo 等^[43] 使用矿渣粉替代 3D 打印地聚物中粉煤灰, 研究结果表明矿渣粉的掺入可提高地聚物表观黏度、触变性。Panda 等^[153] 使用磨砂状高炉矿渣替代 3D 打印地聚物中粉煤灰, 研究表明高炉矿渣对 3D 打印地聚物塑性黏度、屈服应力影响有限。Ahari 等^[158] 使用高炉矿渣替代硅酸盐水泥则降低了 3D 打印混凝土的屈服应力和塑料黏度。可见由于自身特

性的差异, 高炉矿渣对 3D 打印混凝土流变性能的影响没有统一的结论。

偏高岭土是高岭土煅烧后的产物, 其在 3D 打印混凝土中常用的粒径 (D_{50}) 在 5 μm 左右, 比表面积远大于水泥, 同时偏高岭土主要由 Al_2O_3 和 SiO_2 组成, 具有良好的火山灰活性^[31, 36, 166-167]。由于偏高岭土小粒径和高比表面积等物理参数使颗粒间平均水膜层厚度下降, 促进絮凝结构的快速形成。因此, 偏高岭土可提高 3D 打印混凝土在挤出后的再絮凝速率、屈服应力和触变性, 帮助平衡 3D 打印混凝土在可挤出性与可建造性之间的独特要求^[22, 31, 36, 168]。Nair 等^[167] 研究了不同掺量的石灰石粉、偏高岭土替代硅酸盐水泥对 3D 打印混凝土流变性能的影响, 研究表明两种掺和料均提高了砂浆的屈服应力, 当偏高岭土掺量提高、石灰石粉掺量降低时 (已知该研究中石灰石粉可提高屈服应力), 屈服应力提升幅度增加, 表明偏高岭土可有效提高混凝土的屈服应力。Chen 等^[36] 研究了 1wt%、2wt% 和 3wt% 胶凝掺量的偏高岭土对 3D 打印硫铝酸钙混凝土流变性能的影响, 研究表明偏高岭土可很好地提高 3D 打印硫铝酸钙水泥的屈服应力、黏度恢复率和触变性, 并可降低打印试件的结构变形。目前, 在 3D 打印混凝土中使用偏高岭土的研究仍然有限, 但已有的研究表明了偏高岭土提高 3D 打印混凝土屈服应力和触变性的有效性。

以上两种矿物掺合料与水泥组合的三元胶凝材料不仅可以很好地改善 3D 打印混凝土材料的各种性能, 包括工作性、流变性能、强度和耐久性等, 而且还降低建造成本及减少二氧化碳排放量。广泛采用水泥、硅灰和粉煤灰作为胶凝材料是由于硅灰等超细矿物掺合料可以填充水泥颗粒之间的空隙, 释放絮凝结构中的水, 从而增加体系中的自由水^[30, 154]; 但同时超细矿物掺合料具有比水泥颗粒更大的比表面积, 其表面可吸附更多的自由水, 降低体系中的自由水量。通过添加一种细度介于水泥和硅灰之间的胶凝材料, 如粉煤灰, 可以在不过度增加表面积的情况下释放在团聚结构中的水, 以获得更好的流动性^[169]。此外, 添加粒径分布较宽的矿物掺合料也可以有效地分离水泥颗粒, 增加自由水量, 降低颗粒之间的相互作用强度, 破坏颗粒渗透网络, 从而导致屈服应力的降低^[170]。

2.1.8 多因素耦合影响

考虑到在实际应用中 3D 打印混凝土的流变性能的影响因素并非单一，而是受多种因素耦合影响，一些学者对此做了研究。如 Panda 和 Tan^[154] 研究了水泥、粉煤灰和硅灰掺量相互变化对 3D 打印混凝土流变性能的影响，其中 F50C50S0 (F50 表示粉煤灰占胶凝材料质量的 50%，C50 表示水泥占胶凝材料质量的 50%，S0 表示硅灰占胶凝材料的 0%，以此类推) 的静态屈服应力、表观黏度和触变性均大于 F80C20S0，而 F77.5C20S2.5 静态屈服应力、表观黏度和触变性又均大于 F50C50S0。这表明 2.5wt% 硅灰比 27.5wt% 粉煤灰对 3D 打印混凝土静态屈服应力、表观黏度和触变性的影响程度更大。Zhang 等^[35] 研究了硅灰、纳米黏土、硅灰-纳米黏土、硅灰-纳米黏土-缓凝剂对 3D 打印混凝土流变性能的影响，研究结果如图 5 所示。2wt% 硅灰、2wt% 纳米黏土、2wt% 硅灰-2wt% 纳米黏土较空白组均提高了动态屈服应力、塑性黏度和触变性。而当 1wt% 缓凝剂复合硅灰-纳米黏土后，动态屈服应力较空白组大幅下降，同时缓凝剂的掺入使早期触变性下降。这表明即使复掺了可提高动态屈服应力和触变性的硅灰、纳米黏土，缓凝剂对降低动态屈服应力和早期触变性仍有显著影响。Tran 等^[34] 研究了聚丙烯纤维掺量 (0 kg/m³、1.35 kg/m³、2.7 kg/m³、5.4 kg/m³)、水胶比 (0.22~0.30)、砂胶比 (0.58 与 0.94) 等参数变化对 3D 打印混凝土可打印性与流变性能的影响。研究结果表明，40 组配比中只有 7 组可打印，分别为砂胶比 0.58、水胶比 0.26、纤维 0 或 1.35 kg/m³；砂胶比 0.58、水胶比 0.28、纤维 2.7 kg/m³ 或 5.4 kg/m³；砂胶比 0.94、水胶比 0.22、纤维 0；砂胶比 0.94、水胶比 0.24、纤维 2.7 kg/m³ 或 5.4 kg/m³；其余均因打印堵塞 (塑性黏度、屈服应力过大) 或结构坍塌 (塑性黏度、屈服应力过小) 失败。根据可打印 7 组的流变参数划分了满足可打印性的流变参数取值区域 (7 组以点显示)，动态屈服应力范围在 250~500 Pa，塑性黏度范围在 22~70 Pa·s，如图 10 所示。综上表明，多种因素耦合对 3D 打印混凝土流变性能影响更加复杂，但是目前研究较少^[34, 74, 154]。

2.2 打印参数

打印参数也是 3D 打印混凝土流变性能的影响因素之一。印刷材料在挤压后的流变性能与挤出机的特性有关，例如打印机类型、螺杆形状、喷嘴

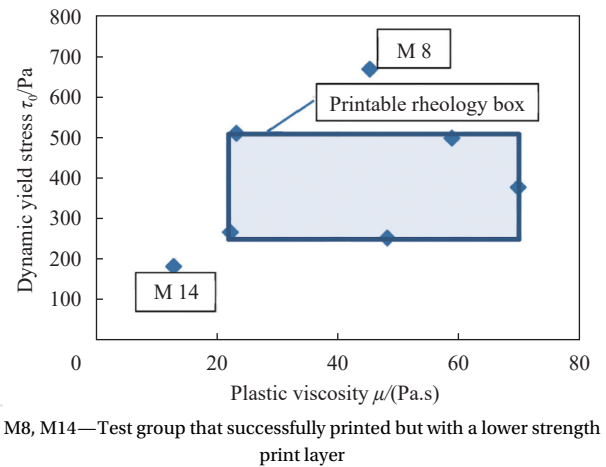


图 10 3D 打印混凝土的可打印流变参数区域^[34]

Fig. 10 Printable rheological parameter region of 3D printed concrete^[34]

设计参数和挤出流量等，因此选择合适的挤出设备与参数也很重要。研究表明，挤出机的喷嘴设计参数对流变性能的影响最大，例如，喷嘴尺寸、喷嘴形状及打印速率 (喷嘴运行速率) 和喷嘴到构件的距离对屈服应力、塑性黏度有影响^[119, 171-175]。

目前，喷嘴尺寸对 3D 打印混凝土流变性能的影响主要关注的是其与骨料粒径的关系。El-Cheikh 等^[176] 提出 4 为可用作喷嘴直径和最大骨料尺寸之间比率的临界比值，当比率低于 4 时，会发生堵塞，当比率高于 4 时，不会出现堵塞。Rahul 等^[64] 研究表明，30 mm×20 mm 尺寸的矩形喷嘴挤压细丝的屈服应力比直径 9 mm 的圆形喷嘴挤压细丝的屈服应力明显提高。Le 等^[112] 同样得出通过较大喷嘴挤出的细丝承压能力高于较小喷嘴挤出细丝的结论。上述研究表明较大的喷嘴尺寸可提高屈服应力，但喷嘴尺寸上限并未说明，Xu 等^[177] 使用 4 种喷嘴 (10 mm、15 mm、20 mm 和 24 mm) 和适合的其他打印参数打印直长丝，指出 15 mm 是打印长丝质量最优的喷嘴尺寸。综上可知喷嘴尺寸具有适宜范围，但具体范围需按打印需求进一步研究完善。

喷嘴形状主要有矩形、圆形、椭圆形等，矩形喷嘴打印复杂形状时存在接缝和角落处印刷质量差的问题，此时选用圆形喷嘴打印更具优势。但圆形喷嘴打印的边缘存在粘合缺陷^[178]，此时圆形喷嘴导致的粘合缺陷会降低打印试件的塑性黏度、结构化速率，后者对屈服应力与触变性具有负面影响。Shakor 等^[173] 研究表明，使用圆形喷嘴 (直径 20 mm) 的打印层宽度较名义宽度小 (3.1±0.75) mm，而矩形喷嘴 (35 mm×10 mm) 打印层宽

度较名义宽度小 (2.0 ± 0.85) mm, 两者喷嘴截面尺寸相近时, 圆形喷嘴打印层宽度损失更大主要是由于圆形喷嘴打印后塑性黏度、结构化速率更低, 打印层维持其形状更难。因此在不考虑复杂的打印结构和路径时, 从可打印性角度优先选用矩形喷嘴, 并且其打印层后续承压能力也更可观^[24, 173, 178-179]。

通常, 随着打印速率的增大, 印刷细丝宽度会减小, 甚至断裂, 而降低打印速率可能会导致更多的材料沉积和更大变形^[2, 77, 178, 180]。因此, 不同的打印速率对材料流变性能的要求不同, 如打印速率增大需要材料更高的塑性黏度避免细丝断裂及更高的触变性和屈服应力避免细丝宽度减小导致的结构易坍塌现象。Joh 等^[181]对屈服应力为 413 Pa, 塑性黏度为 19.6 Pa·s 的砂浆进行打印试验, 打印速率从 80 mm/s 升至 100 mm/s 时, 打印层数从 49 降至 19, 可见打印速率的增大需要更高的屈服应力与塑性黏度。Panda 等^[77]研究表明, 随着打印速率 (70 mm/s、90 mm/s 和 110 mm/s) 的增加, 打印细丝宽度 (20 mm、17 mm 和 15 mm) 逐渐下降, 同时层间粘结强度值有所下降。因此, 打印速率增大会导致打印细丝宽度减小, 层间粘结强度下降, 进而影响打印细丝的再絮凝速率, 从而使屈服应力降低, 最终造成打印结构可建造性降低^[77, 181]。然而打印速率也不宜过低, 当打印速率偏低时, 挤压甚至喷射作用易使打印中心区域出现凹形现象, 导致两端厚度大于中心区域厚度^[182]。因此, 需要根据打印目标参数、材料流变性能等实际需求将打印速率控制在适当范围内, 以获得最佳的层厚、宽度和表面平整度。如使用屈服应力 413 Pa、塑性黏度 19.6 Pa·s 的砂浆打印 1 500 mm×300 mm 矩形结构打印速率为 80 mm/s 比 100 mm/s 更合适^[181]、使用屈服应力 748 Pa, 塑性黏度 7.65 Pa·s 的砂浆打印长度 1 000 mm 的混凝土块, 打印速率为 100 mm/s 和 150 mm/s 比 50 mm/s 和 200 mm/s 合适^[182]。

喷嘴到构件的距离对 3D 打印混凝土流变性能的影响与打印速率同样重要。喷嘴到构件的距离增加会导致打印细丝的沉积位置不准确, 从而影响层间压力的分布和有效接触面积, 这对屈服应力的增长具有负面影响^[2, 175], 当距离增加时要求打印细丝具有更高的塑性黏度以防止打印细丝断裂^[178]。而当喷嘴到构件的距离较低时会导致打印层发生侧流^[183]、喷嘴与打印层摩擦 (图 10(c)), 此

时同样需要高屈服应力、高塑性黏度以维持形状稳定^[2, 24]。Panda 等^[77]研究了喷嘴到构件的距离为 0 mm、2 mm 和 4 mm 对粘结强度的影响, 研究表明距离越小粘结强度越高, 但当距离等于喷嘴截面宽度时, 打印细丝平滑沉积, 且避免喷嘴和沉积细丝的摩擦。可见喷嘴到构件的距离应适宜, 建议以喷嘴宽度和沉积层高度作为其界限^[77, 178, 183]。

综上所述表明^[119, 161, 171-173, 178], 为了获得更好的流变性能及硬化性能, 建议打印速率在体积流量的 2~3 倍之间^[178]; 建议喷嘴直径与最大骨料尺寸的比例超过 4; 不考虑复杂打印路径时, 矩形喷嘴作为优先选择; 为了获得更好的层间结合强度和形状稳定性, 建议将喷嘴宽度和沉积层高度作为喷嘴到构件距离的上限和下限^[178]。最后, 为使 3D 打印混凝土进行更广泛地应用, 还需要研究不同打印参数相互影响对 3D 打印混凝土流变性能的影响及建立打印参数与流变性能的相关性模型, 为不同的打印设备、打印结构选择适当的打印参数提供参考。

2.3 温度

除了原材料性能、配合比和打印设备参数对 3D 打印混凝土流变性能的影响外, 环境因素对其流变性能的影响同样存在, 以温度和湿度为主。已有文献对湿度对流变性能的研究极少, 可能是由于季节和天气变换产生的湿度变化对混凝土流变性能影响并不显著。而根据文献^[76]综述, 温度对混凝土流变性能的影响并不一致, 这可能与材料种类、组成等因素密切相关。Xu 等^[184]研究了新拌尾砂混凝土在 -12℃、-1℃、6℃ 和 20℃ 温度下的动态屈服应力和塑性黏度。研究结果表明, 在测试的 4 h 内, 动态屈服应力和塑性黏度与温度成正比, 除了 -12℃ 由于其在 80 min 便冻结难以准确测量其流变性能。温度升高引起的动态屈服应力和塑性黏度的增加主要归因于水化产物与固体尾矿颗粒结合形成絮凝结构速率加快, 同时水化反应的加快消耗更多毛细水, 使颗粒间水膜层厚度降低, 颗粒间作用力增大, 屈服应力增大。Du 等^[185]研究同样表明温度的升高使超高性能混凝土动态屈服应力、塑性黏度和触变性增加。然而也有研究表明随着温度升高 (5~50℃), 尾矿水泥浆体的静态屈服应力和塑性黏度均呈下降趋势, 归因于温度的升高使浆体中存在的具有一定稳定性的絮凝网络结构被破坏, 释放出部分的自由水,

从而增大了颗粒间平均水膜层厚度，降低了屈服应力和塑性黏度^[186]。综上表明，提高温度对混凝土流变性能的影响以提高屈服应力、塑性黏度和触变性为主，部分研究结论存在差异^[76]。

上述研究对于温度调控 3D 打印混凝土流变性能同样具有意义，与传统混凝土相比，3D 打印混凝土挤出后需满足可建造性。可建造性取决于屈服应力，而屈服应力又取决于颗粒的絮凝作用和水泥的水化机制，即提高混凝土温度可提高屈服应力，增加可建造性以改善 3D 打印混凝土早期强度^[70, 179]。研究表明微波加热可有效提高混凝土温度^[187]，在喷嘴处安装微波加热装置，可在不影响喷嘴的同时获得打印材料所需的结构化速率。Muthukrishnan 等^[188]研究了微波加热对 3D 打印

地聚物混凝土结构化速率的提升，微波加热方法为逐层加热后堆叠以模拟具有微波加热装置的喷嘴，喷嘴为 25 mm×15 mm 的矩形喷嘴。研究结果表明，微波加热有效提高了打印层间温度以加快层间结构化速率，加热 5 s、10 s 和 20 s 温度分别为 30.4℃、48.9℃ 和 58.2℃，如图 11(a) 所示；并对提高表观黏度恢复率具有显著作用，最佳加热时间为 10 s，可使表观黏度恢复率达到 100%，如图 11(b) 所示^[188]，上述研究结果表明微波加热具有可行性与实际作用。关于环境温度对 3D 打印混凝土性能的影响主要聚焦于力学性能和收缩行为^[70]，未有对流变性能的研究，而地域、季节等导致的温度变化对 3D 打印混凝土流变性能的影响是难以避免的，这将是未来的研究方向之一。

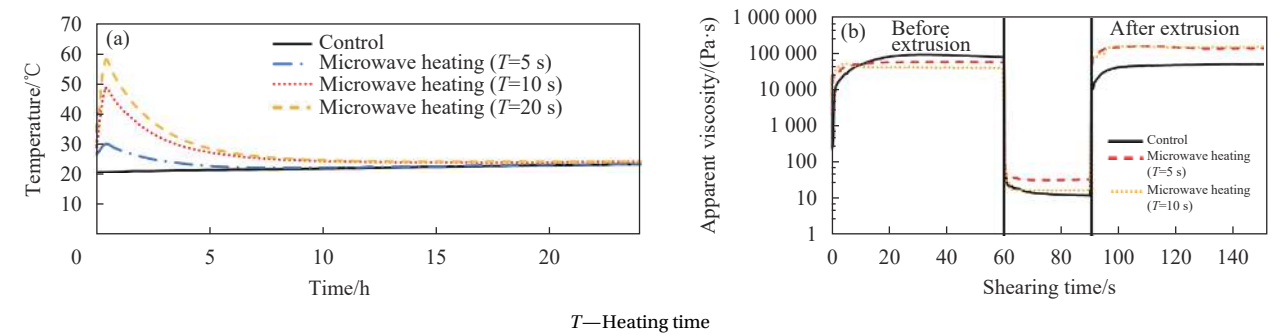


图 11 微波加热在 3D 打印地聚物混凝土的应用：(a)微波加热前后打印层层间温度；(b)微波加热前后的黏度恢复率^[188]

Fig. 11 Application of microwave heating in 3D printed geopolymers concrete: (a) Layers temperature of printing layers before and after microwave heating; (b) Viscosity recovery rate before and after microwave heating^[188]

3 结论与展望

由于建筑行业智能化和绿色低碳化发展的需求，3D 打印混凝土引起了广泛关注和研究。实现 3D 打印混凝土的大规模生产，必须平衡其流变性能以保证打印成功。基于流变性能对 3D 打印混凝土的重要意义，本文分析了 3D 打印混凝土流变性能的测试方法与表征模型，并重点综述和分析了流变性能的影响因素与机制。得出以下结论：

(1) 3D 打印混凝土流变性能最重要的表征参数包括屈服应力、塑性黏度和触变性。3D 打印混凝土在泵送、挤出阶段需要较低的动态屈服应力和塑性黏度，堆积阶段则需要高静态屈服应力和触变性。静态屈服应力主要通过恒定剪切速率试验得到剪切应力曲线后取其峰值。动态屈服应力和塑性黏度主要通过 Bingham 模型、改进 Bingham 模型或 Herschel-Bulkley 模型拟合流变曲线得到。

触变性主要通过滞回环法和剪切应力衰减法等方法测试；

(2) 流变性能的影响因素主要为配合比与原材料性能、打印参数及温度。调控 3D 打印混凝土流变性能的机制包括物理作用与化学作用。物理作用主要是颗粒形状与尺寸效应，化学作用主要包括静电排斥及空间位阻效应。提高屈服应力、塑性黏度和触变性的途径主要有降低水胶比和增大砂胶比，掺入高比表面积粉体(如硅灰、石灰石粉、偏高岭土、纳米黏土、纳米二氧化硅)，掺入黏度改性剂、纤维和提高环境温度。降低屈服应力、塑性黏度和触变性的方法有提高水胶比和降低砂胶比，掺入具有滚珠效应的填料(如 F 类粉煤灰)，加入减水剂、缓凝剂和降低环境温度。调控 3D 打印混凝土流变性能时，需特别注意多因素耦合作用对流变性能的影响。此外，打印参数的选择也十分重要，需要综合考虑打印机喷嘴等

各部件参数与打印目标形状、尺寸等参数之间的匹配。

3D 打印混凝土的研究处于迅速发展阶段,流变性能作为决定 3D 打印混凝土能否成功打印的重要因素,仍有许多问题有待深入研究:

(1) 研发适合 3D 打印混凝土流变性能测试的流变仪,建立更加准确的流变参数表征模型以预测流变参数的变化;

(2) 配合比与原材料性质对流变性能的定量影响与耦合作用仍需要更加全面、深入的研究。尤其是采用再生与工业废弃物作为原材料对 3D 打印混凝土流变性能的影响及粗骨料对 3D 打印混凝土流变性能的影响及评价体系;

(3) 研究打印条件等对 3D 打印混凝土的流变性能的影响,如不同的打印机类型和喷嘴设计参数等;

(4) 研究基于流变性能参数的 3D 打印混凝土配合比设计方法;

(5) 研究并建立 3D 打印混凝土流变性能的测试标准。

参考文献:

- [1] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143: 172-196.
- [2] 张超, 邓智聪, 侯泽宇, 等. 混凝土 3D 打印研究进展 [J]. 工业建筑, 2020, 50(8): 16-21.
ZHANG Chao, DENG Zhicong, HOU Zeyu, et al. Research progress of 3D printing for concrete[J]. *Industrial Construction*, 2020, 50(8): 16-21(in Chinese).
- [3] 龙昱, 李岩, 付昆昆. 3D 打印纤维增强复合材料工艺和力学性能研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4196-4212.
LONG Yu, LI Yan, FU Kunkun. Recent advances in 3D printed fiber reinforced composites: Processing technique and mechanical performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(9): 4196-4212(in Chinese).
- [4] DE SCHUTTER G, LESAGE K, MECHTCHERINE V, et al. Vision of 3D printing with concrete — Technical, economic and environmental potentials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 112: 25-36.
- [5] LIM J H, WENG Y W, PHAM Q C. 3D printing of curved concrete surfaces using adaptable membrane formwork[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 232: 117075.
- [6] CARNEAU P, MESNIL R, ROUSSEL N, et al. Additive manufacturing of cantilever - Form masonry to concrete 3D printing[J]. *Automation in Construction*, 2020, 116: 103184.
- [7] RUBIN A P, QUINTANILHA L C, REPETTE W L. Influence of structuration rate, with hydration accelerating admixture, on the physical and mechanical properties of concrete for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 363: 129826.
- [8] 李西敏, 杨韬, 彭必友, 等. 二氧化钛陶瓷浆料的制备及其直写成型 3D 打印 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3510-3517.
LI Ximin, YANG Tao, PENG Biyou, et al. Preparation of titanium dioxide ceramic slurry and its 3D printing for direct-ink-writing[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3510-3517(in Chinese).
- [9] PIMENTEL TINOCO M, GOUVÊA L, DE CÁSSIA MAGALHÃES MARTINS K, et al. The use of rice husk particles to adjust the rheological properties of 3D printable cementitious composites through water sorption[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 365: 130046.
- [10] KRISTOMBU BADUGE S, NAVARATNAM S, ABU-ZIDAN Y, et al. Improving performance of additive manufactured (3D printed) concrete: A review on material mix design, processing, interlayer bonding, and reinforcing methods[J]. *Structures*, 2021, 29: 1597-1609.
- [11] DAS A, REITER L, MANTELLATO S, et al. Early-age rheology and hydration control of ternary binders for 3D printing applications[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 162: 107004.
- [12] 常西栋, 李维红, 王乾. 3D 打印混凝土材料及性能测试研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(8): 2435-2441.
CHANG Xidong, LI Weihong, WANG Qian. Research progress of 3D printed concrete materials and its performance test[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(8): 2435-2441(in Chinese).
- [13] 黄宏, 曾建涛, 王伊. 取代率对再生陶瓷粗骨料混凝土抗压强度的影响 [J]. 华东交通大学学报, 2022, 39(2): 27-34.
HUANG Hong, ZENG Jiantao, WANG Yi. Influence of replacement rate on compressive strength of recycled ceramic coarse aggregate concrete[J]. *Journal of East China Jiaotong University*, 2022, 39(2): 27-34(in Chinese).
- [14] 张立卿, 肖振荣, 刘莎, 等. 废弃陶瓷对水泥基复合材料力学性能影响与机制的研究综述 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(6): 2829-2844.
ZHANG Liqing, XIAO Zhenrong, LIU Sha, et al. A review of the effect of ceramic wastes on mechanical properties and mechanisms of cementitious composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(6): 2829-2844(in

- Chinese).
- [15] 赵宇, 武喜凯, 朱伶俐, 等. 碳纳米管对 3D 打印混凝土流变性能及力学性能的影响 [J]. 材料导报, 2023(6): 1-10.
ZHAO Yu, WU Xikai, ZHU Lingli, et al. Effect of carbon nanotubes on the rheological and mechanical properties of 3D printed concrete[J]. Materials Reports, 2023(6): 1-10(in Chinese).
 - [16] ILCAN H, SAHIN O, KUL A, et al. Rheological property and extrudability performance assessment of construction and demolition waste-based geopolymers mortars with varied testing protocols[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 136: 104891.
 - [17] WANG D, ZHANG T T, GUO X D, et al. The potential of 3D printing in facilitating carbon neutrality[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 130: 85-91.
 - [18] ILCAN H, SAHIN O, KUL A, et al. Rheological properties and compressive strength of construction and demolition waste-based geopolymer mortars for 3D-printing[J]. Construction and Building Materials, 2022, 328: 127114.
 - [19] LI V C, BOS F P, YU K Q, et al. On the emergence of 3D printable engineered, strain hardening cementitious composites (ECC/SHCC)[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 132: 106038.
 - [20] MA G W, LI Z J, WANG L, et al. Mechanical anisotropy of aligned fiber reinforced composite for extrusion-based 3D printing[J]. Construction and Building Materials, 2019, 202: 770-783.
 - [21] ZHONG H, ZHANG M Z. 3D printing geopolymers: A review[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 128: 104455.
 - [22] 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.
 - [23] 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.
 - [24] 张超, 邓智聪, 马蕾, 等. 3D 打印混凝土研究进展及其影响 [J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(6): 1769-1795.
ZHANG Chao, DENG Zhicong, MA Lei, et al. Research progress and application of 3D printing concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(6): 1769-1795(in Chinese).
 - [25] 焦泽坤, 王栋民, 王启宝, 等. 3D 打印混凝土材料可打印性的影响因素与测试方法 [J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(6): 1821-1831.
JIAO Zekun, WANG Dongming, WANG Qibao, et al. Influencing factors and testing methods of printability of 3D printing concrete materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(6): 1821-1831(in Chinese).
 - [26] SOUZA M T, FERREIRA I M, GUZI DE MORAES E, et al. 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects[J]. Journal of Building Engineering, 2020, 32: 101833.
 - [27] XIAO J Z, HOU S D, DUAN Z H, et al. Rheology of 3D printable concrete prepared by secondary mixing of ready-mix concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 138: 104958.
 - [28] DAI X D, TAO Y X, VAN TITTELBOOM K, et al. Rheological and mechanical properties of 3D printable alkali-activated slag mixtures with addition of nano clay[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 139: 104995.
 - [29] ARUNOTHAYAN A R, NEMATOLLAHI B, KHAYAT K H, et al. Rheological characterization of ultra-high performance concrete for 3D printing[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 136: 104854.
 - [30] XU Z Y, ZHANG D W, LI H, et al. Effect of FA and GGBFS on compressive strength, rheology, and printing properties of cement-based 3D printing material[J]. Construction and Building Materials, 2022, 339: 127685.
 - [31] DUAN Z H, LI L, YAO Q Y, et al. Effect of metakaolin on the fresh and hardened properties of 3D printed cementitious composite[J]. Construction and Building Materials, 2022, 350: 128808.
 - [32] ZHANG J C, WANG J L, DONG S F, et al. A review of the current progress and application of 3D printed concrete[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 125: 105533.
 - [33] 赵宇, 武喜凯, 朱伶俐, 等. 玄武岩纤维对 3D 打印水泥基材料可打印性的影响 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(11): 5537-5547.
ZHAO Yu, WU Xikai, ZHU Lingli, et al. Influence of basalt fiber on the printability of 3D printing cement-based materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(11): 5537-5547(in Chinese).
 - [34] TRAN M V, CU Y T H, LE C V H. Rheology and shrinkage of concrete using polypropylene fiber for 3D concrete printing[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 44: 103400.
 - [35] ZHANG Y, ZHANG Y S, LIU G J, et al. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink[J]. Construction and Building Materials, 2018, 174: 263-271.
 - [36] CHEN M X, YANG L, ZHENG Y, et al. Yield stress and thixotropy control of 3D-printed calcium sulfoaluminate

- cement composites with metakaolin related to structural build-up[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 252: 119090.
- [37] ROUSSEL N. Rheological requirements for printable concretes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 112: 76-85.
- [38] MAZHOUD B, PERROT A, PICANDET V, et al. Under-water 3D printing of cement-based mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 214: 458-467.
- [39] YUAN Q, LI Z M, ZHOU D J, et al. A feasible method for measuring the buildability of fresh 3D printing mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227: 116600.
- [40] DE VLIENER J, BOEHME L, BLAAKMEER J, et al. Buildability assessment of mortar with fine recycled aggregates for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 367: 130313.
- [41] DENG Z C, JIA Z J, ZHANG C, et al. 3D printing lightweight aggregate concrete prepared with shell-packing-aggregate method—Printability, mechanical properties and pore structure[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 62: 105404.
- [42] ZHAO Z H, CHEN M X, XU J B, et al. Mix design and rheological properties of magnesium potassium phosphate cement composites based on the 3D printing extrusion system[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 284: 122797.
- [43] GUO X L, YANG J Y, XIONG G Y. Influence of supplementary cementitious materials on rheological properties of 3D printed fly ash based geopolymer[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 114: 103820.
- [44] LI K K, LENG Y, XU L L, et al. Rheological characteristics of ultra-high performance concrete (UHPC) incorporating bentonite[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 349: 128793.
- [45] ZHANG Y, ZHANG Y S, SHE W, et al. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 201: 278-285.
- [46] 朱江. 石粉对水泥浆体流变性能的影响及作用机制 [D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- ZHU Jiang. Influence of microfines from manufactured sand on the rheological properties of cement paste and its mechanism [D]. Chongqing: Chongqing University, 2022(in Chinese).
- [47] QIAN Y, KAWASHIMA S. Use of creep recovery protocol to measure static yield stress and structural rebuilding of fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 90: 73-79.
- [48] PANDA B, LIM J H, TAN M J. Mechanical properties and deformation behaviour of early age concrete in the context of digital construction[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 165: 563-571.
- [49] WALLEVIK J E. Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(1): 14-29.
- [50] ROUSSEL N, OVARLEZ G, GARRAULT S, et al. The origins of thixotropy of fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 148-157.
- [51] REITER L, WANGLER T, ROUSSEL N, et al. The role of early age structural build-up in digital fabrication with concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 112: 86-95.
- [52] KRUGER J, ZERANKA S, VAN ZIJL G. An ab initio approach for thixotropy characterisation of (nanoparticle-infused) 3D printable concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 224: 372-386.
- [53] CHEN M X, LI L B, WANG J A, et al. Rheological parameters and building time of 3D printing sulphoaluminate cement paste modified by retarder and diatomite[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234: 117391.
- [54] ZHANG Z D, JIA Z J, SHI J Y, et al. Clarifying and quantifying the driving force for the evolution of static yield stress of cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 167: 107129.
- [55] WANG X G, JIA L T, JIA Z J, et al. Optimization of 3D printing concrete with coarse aggregate via proper mix design and printing process[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 56: 104745.
- [56] 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*, 2019, 165: 75-83.
- [57] LIU C, CHEN Y N, ZHANG Z D, et al. Study of the influence of sand on rheological properties, bubble features and buildability of fresh foamed concrete for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 356: 129292.
- [58] KRUGER J, ZERANKA S, VAN ZIJL G. 3D concrete printing: A lower bound analytical model for buildability performance quantification[J]. *Automation in Construction*, 2019, 106: 102904.
- [59] IBRAHIM K A, VAN ZIJL G P A G, BABAFEMI A J. Influence of limestone calcined clay cement on properties of 3D printed concrete for sustainable construction[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 69: 106186.
- [60] ZHU L L, YAO J, ZHAO Y, et al. Effects of composite ce-

- mentation system on rheological and working performances of fresh 3D-printable engineered cementitious composites[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 65: 105801.
- [61] AYDIN E M, KARA B, BUNDUR Z B, et al. A comparative evaluation of sepiolite and nano-montmorillonite on the rheology of cementitious materials for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 350: 128935.
- [62] LIU Q, JIANG Q, ZHOU Z H, et al. The printable and hardened properties of nano-calcium carbonate with modified polypropylene fibers for cement-based 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 369: 130594.
- [63] ZHU B R, PAN J L, NEMATOLLAHI B, et al. Development of 3D printable engineered cementitious composites with ultra-high tensile ductility for digital construction[J]. *Materials and Design*, 2019, 181: 108088.
- [64] RAHUL A V, SANTHANAM M, MEENA H, et al. 3D printable concrete: Mixture design and test methods[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 97: 13-23.
- [65] ROUSSEL N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(10): 1797-1806.
- [66] PERROT A, PIERRE A, VITALONI S, et al. Prediction of lateral form pressure exerted by concrete at low casting rates[J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(7): 2315-2322.
- [67] ROUSSEL N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(9): 1656-1664.
- [68] 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.
- [69] PERROT A, RANGEARD D, PIERRE A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques[J]. *Materials and Structures*, 2016, 49(4): 1213-1220.
- [70] SHAHMIRZADI M R, GHOLAMPOUR A, KASHANI A, et al. Shrinkage behavior of cementitious 3D printing materials: Effect of temperature and relative humidity[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 124: 104238.
- [71] PAUL S C, TAY Y W D, PANDA B, et al. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2018, 18(1): 311-319.
- [72] 刘宇. 复合胶凝材料浆体的结构建立与流变性能研究 [D]. 北京: 清华大学, 2022.
- LIU Yu. Study on the structural build-up and rheological property of composite cementitious materials paste [D]. Beijing: Tsinghua University, 2022(in Chinese).
- [73] WALLEVIK J. Rheology of particle suspensions: Fresh concrete, mortar and cement paste with various types of lignosulfonates[D]. Trondheim: The Norwegian University of Science and Technology, 2003.
- [74] 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.
- [75] ZHANG N, SANJAYAN J. Extrusion nozzle design and print parameter selections for 3D concrete printing[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 137: 104939.
- [76] 张俊逸. 低温环境与外加剂对水泥基材料流变行为的影响研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- ZHANG Junyi. Effects of low temperature and admixtures on rheological behavior of cement-based materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022(in Chinese).
- [77] PANDA B, PAUL S C, MOHAMED N A N, et al. Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar[J]. *Journal of the International Measurement Confederation*, 2018, 113: 108-116.
- [78] 姜波, 郭新宇, 焦欢, 等. 木质素基复合材料的直写式 3D 打印及其功能应用 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(4): 1913-1923.
- JIANG Bo, GUO Xinyu, JIAO Huan, et al. Direct ink writing of lignin-based composites and their applications[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(4): 1913-1923(in Chinese).
- [79] CHEN M X, LIU B, LI L B, et al. Rheological parameters, thixotropy and creep of 3D-printed calcium sulfoaluminate cement composites modified by bentonite[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 186: 107821.
- [80] LONG W J, TAO J L, LIN C, et al. Rheology and buildability of sustainable cement-based composites containing micro-crystalline cellulose for 3D-printing[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239: 118054.
- [81] PENG Y M, MA K L, UNLUER C, et al. Method for calculating dynamic yield stress of fresh cement pastes using a coaxial cylinder system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104: 5557-5570.
- [82] GÜNEYISI E, GESOGLU M, ALGİN Z, et al. Rheological and fresh properties of self-compacting concretes containing coarse and fine recycled concrete aggregates[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 113: 622-630.
- [83] FEYS D, VERHOEVEN R, DE SCHUTTER G. Fresh self compacting concrete, a shear thickening material[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(7): 920-929.

- [84] BURROUGHS J F, WEISS J, HADDOCK J E. Influence of high volumes of silica fume on the rheological behavior of oil well cement pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 203: 401-407.
- [85] MARCHON D, JUILLAND P, GALLUCCI E, et al. Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(3): 817-841.
- [86] KOVLER K, ROUSSEL N. Properties of fresh and hardened concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(7): 775-792.
- [87] JIAO D W, SHI C J, YUAN Q, et al. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete—A review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 83: 146-159.
- [88] LI H Y, ZHANG L Q, DING S Q, et al. Effects and mechanisms of incorporated nanoparticles on the rheological performance of cement pastes[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 73: 106694.
- [89] FERRARIS C, DELARRARD F. Testing and modeling of fresh concrete rheology [R]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1998.
- [90] HU C, DE LARRARD F. The rheology of fresh high-performance concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(2): 283-294.
- [91] ORR C, BLOCKER H G. The viscosity of suspensions of spheres[J]. *Journal of Colloid Science*, 1955, 10(1): 24-28.
- [92] CHIDIAC S E, MAHMOODZADEH F. Plastic viscosity of fresh concrete—A critical review of predictions methods[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2009, 31(8): 535-544.
- [93] ZHAO Y, DUAN Y H, ZHU L L, et al. Characterization of coarse aggregate morphology and its effect on rheological and mechanical properties of fresh concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 286: 122940.
- [94] LI T, NOGUEIRA R, DE BRITO J, et al. Underlying mechanisms of the influence of fine aggregates' content and properties on mortar's plastic viscosity[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 67: 106016.
- [95] MAHMOODZADEH F, CHIDIAC S E. Rheological models for predicting plastic viscosity and yield stress of fresh concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 49: 1-9.
- [96] QIAN Y, DE SCHUTTER G. Enhancing thixotropy of fresh cement pastes with nanoclay in presence of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE)[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 111: 15-22.
- [97] PANDA B, UNLUER C, TAN M J. Extrusion and rheology characterization of geopolymers nanocomposites used in 3D printing[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176: 107290.
- [98] ASSAAD J J, KHAYAT K H. Assessment of thixotropy of self-consolidating concrete and concrete-equivalent-mortar—Effect of binder composition and content[J]. *Materials*, 2004, 101: 400-408.
- [99] QIAN Y, LESAGE K, EL CHEIKH K, et al. Effect of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE) on dynamic yield stress, thixotropy and flocculation state of fresh cement pastes in consideration of the critical micelle concentration (CMC)[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 107: 75-84.
- [100] 叶焕. 不同胶凝材料体系的絮凝特性及流变性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- YE Huan. Flocculation and rheological performance of variable cementitious systems [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019(in Chinese).
- [101] JIAO D W, DE SCHRYVER R, SHI C J, et al. Thixotropic structural build-up of cement-based materials: A state-of-the-art review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 122: 104152.
- [102] MOHAN M K, RAHUL A V, VAN TITTELBOOM K, et al. Rheological and pumping behaviour of 3D printable cementitious materials with varying aggregate content[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 139: 106258.
- [103] ZHANG Y S, LIU C, LIU Z Y, et al. Modelling of diffusion behavior of ions in low-density and high-density calcium silicate hydrate[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 155: 965-980.
- [104] QUANJI Z J, LOMBOY G R, WANG K. Influence of nano-sized highly purified magnesium aluminosilicate clay on thixotropic behavior of fresh cement pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 69: 295-300.
- [105] WENG Y, LU B, LI M, et al. Empirical models to predict rheological properties of fiber reinforced cementitious composites for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 189: 676-685.
- [106] CHAVES FIGUEIREDO S, ROMERO RODRÍGUEZ C, AHMED Z Y, et al. An approach to develop printable strain hardening cementitious composites[J]. *Materials & Design*, 2019, 169: 107651.
- [107] CHEN Y, CHAVES FIGUEIREDO S, YALÇINKAYA Ç, et al. The effect of viscosity-modifying admixture on the extrudability of limestone and calcined clay-based cementitious material for extrusion-based 3D concrete printing[J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1374.
- [108] SARUHAN V, KESKINATEŞ M, FELEKOĞLU B. A compre-

- hensive review on fresh state rheological properties of extrusion mortars designed for 3D printing applications[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 337: 127629.
- [109] LU B, WENG Y W, LI M Y, et al. A systematical review of 3D printable cementitious materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 207: 477-490.
- [110] SAKAI E, KASUGA T, SUGIYAMA T, et al. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(11): 2049-2053.
- [111] CHENG D C. Thixotropy[J]. *International Journal of Cosmetic Science*, 1987, 9(4): 151-191.
- [112] LE T T, AUSTIN S A, LIM S, et al. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete[J]. *Materials and Structures*, 2012, 45(8): 1221-1232.
- [113] CHEN Y, CHAVES FIGUEIREDO S, LI Z M, et al. Improving printability of limestone-calcined clay-based cementitious materials by using viscosity-modifying admixture[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 132: 106040.
- [114] SOLTAN D G, LI V C. A self-reinforced cementitious composite for building-scale 3D printing[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 90: 1-13.
- [115] BRUMAUD C, BAUMANN R, SCHMITZ M, et al. Cellulose ethers and yield stress of cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 55: 14-21.
- [116] YUN K, CHOI S, YEON J H. Effects of admixtures on the rheological properties of high-performance wet-mix shotcrete mixtures[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 78: 194-202.
- [117] CHEUNG J, JEKNAVORIAN A, ROBERTS L, et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(12): 1289-1309.
- [118] WENG Y W, RUAN S Q, LI M Y, et al. Feasibility study on sustainable magnesium potassium phosphate cement paste for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 221: 595-603.
- [119] MUTHUKRISHNAN S, RAMAKRISHNAN S, SANJAYAN J. Technologies for improving buildability in 3D concrete printing[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 122: 104144.
- [120] MALAEB Z, HACHEM H, TOURBAH A, et al. 3D concrete printing: Machine and mix design[J]. *International Journal of Civil Engineering and Technology*, 2015, 6: 14-22.
- [121] BENTZ D P, JONES S Z, BENTZ I R, et al. Towards the formulation of robust and sustainable cementitious binders for 3D additive construction by extrusion[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 175: 215-224.
- [122] TARHAN Y, ŞAHİN R. Fresh and rheological performances of air-entrained 3D printable mortars[J]. *Materials*, 2021, 14(9): 2409.
- [123] SHANTANU B, SMRATI J, MANU S. Criticality of binder-aggregate interaction for buildability of 3D printed concrete containing limestone calcined clay[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 136: 104853.
- [124] ZHANG C, JIA Z J, WANG X G, et al. A two-phase design strategy based on the composite of mortar and coarse aggregate for 3D printable concrete with coarse aggregate[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 54: 104672.
- [125] HU J, WANG K J. Effect of coarse aggregate characteristics on concrete rheology[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(3): 1196-1204.
- [126] DUAN Z H, HOU S D, XIAO J Z, et al. Rheological properties of mortar containing recycled powders from construction and demolition wastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 237: 117622.
- [127] YANG H, CHE Y. Recycling of aggregate micro fines as a partial replacement for fly ash in 3D printing cementitious materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 321: 126372.
- [128] WENG Y, LI M, TAN M J, et al. Design 3D printing cementitious materials via Fuller Thompson theory and Marson-Percy model[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 163: 600-610.
- [129] DILS J, BOEL V, DE SCHUTTER G. Influence of cement type and mixing pressure on air content, rheology and mechanical properties of UHPC[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 41: 455-463.
- [130] KHALIL N, AOUAD G, EL CHEIKH K, et al. Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 157: 382-391.
- [131] 徐卓越, 李辉, 张大旺, 等. 建筑 3D 打印用胶凝材料及其相关性能研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(12): 93-106.
- XU Zhuoyue, LI Hui, ZHANG Dawang, et al. Research progress of cementitious materials and related properties for building 3D printing[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(12): 93-106(in Chinese).
- [132] MA G W, SALMAN N M, WANG L, et al. A novel additive mortar leveraging internal curing for enhancing inter-layer bonding of cementitious composite for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 244: 118305.
- [133] 崔天龙, 王里, 马国伟, 等. HB-CSA 与膨胀剂对 3D 打印混凝土

- 土收缩开裂性能的影响[J]. *材料导报*, 2022, 36(2): 76-82.
- CUI Tianlong, WANG Li, MA Guowei, et al. Effect of HB-CSA and expansion agent on shrinkage and cracking performance of 3D printing concrete[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(2): 76-82(in Chinese).
- [134] KHALIL A, WANG X Y, CELIK K. 3D printable magnesium oxide concrete: Towards sustainable modern architecture[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 33: 101145.
- [135] CHOUGAN M, GHAFAR S H, SIKORA P, et al. Investigation of additive incorporation on rheological, microstructural and mechanical properties of 3D printable alkali-activated materials[J]. *Materials & Design*, 2021, 202: 109574.
- [136] PANDA B, RUAN S, UNLUER C, et al. Investigation of the properties of alkali-activated slag mixes involving the use of nanoclay and nucleation seeds for 3D printing[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 186: 107826.
- [137] GARCÍA-TAENGUA E, SONEBI M, HOSSAIN K M A, et al. Effects of the addition of nanosilica on the rheology, hydration and development of the compressive strength of cement mortars[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 81: 120-129.
- [138] KRUGER J, VAN DEN HEEVER M S, CHO S Z, et al. High-performance 3D printable concrete enhanced with nanomaterials [C]//SERDAR M. International Conference on Sustainable Materials, Systems and Structures. Croatia: Curran Associates Inc, 2019: 533.
- [139] MENDOZA REALES O A, DUDA P, SILVA E C C M, et al. Nanosilica particles as structural buildup agents for 3D printing with Portland cement pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 219: 91-100.
- [140] 刘雄飞, 侯冠宇, 蔡华崇, 等. 协同连续布筋增稠喷射 3D 打印混凝土抗弯性能研究[J]. *材料导报*, 2024(1): 1-17.
- LIU Xiongfei, HOU Guanyu, CAI Huachong, et al. Flexural performance of spray-based 3D printed concrete with continuous micro-cable[J]. *Materials Reports*, 2024(1): 1-17(in Chinese).
- [141] 白刚, 王里, 王芳, 等. 3D 打印 UHPC 的制备和力学性能试验研究[J]. *材料导报*, 2021, 35(12): 12063-12069.
- BAI Gang, WANG Li, WANG Fang, et al. Investigation of the printability and mechanical properties of 3D printing UHPC[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(12): 12063-12069 (in Chinese).
- [142] LI L G, XIAO B F, FANG Z Q, et al. Feasibility of glass/basalt fiber reinforced seawater coral sand mortar for 3D printing[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101684.
- [143] ZHAO Y, YANG G, ZHU L L, et al. Effects of rheological properties and printing speed on molding accuracy of 3D printing basalt fiber cementitious materials[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 21: 3462-3475.
- [144] CHU S H, LI L G, KWAN A K H. Development of extrudable high strength fiber reinforced concrete incorporating nano calcium carbonate[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101617.
- [145] 周港明, 杭美艳, 路兰, 等. 风积沙 3D 打印砂浆材料参数与各向异性研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(9): 105-109.
- ZHOU Gangming, HANG Meiyang, LU Lan, et al. Material parameters and anisotropy research of 3D printing mortar after incorporating with aeolian sand[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(9): 105-109(in Chinese).
- [146] PANG Z, LU C, LI B, et al. A multiscale model for quantifying fiber orientation effects on the tensile properties of 3D printed engineered cementitious composites (3DPECC)[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 68: 106090.
- [147] WANG L, LI Q, HU Y, et al. Shrinkage and cracking properties of cellulose fiber-concrete composites for 3D printing by leveraging internal curing[J]. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2022, 11(1): 50-59.
- [148] KHAYAT K H, MENG W, VALLURUPALLI K, et al. Rheological properties of ultra-high-performance concrete—An overview[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 124: 105828.
- [149] RAJEEV P, RAMESH A, NAVARATNAM S, et al. Using fibre recovered from face mask waste to improve printability in 3D concrete printing[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 139: 105047.
- [150] 张立卿, 潘延念, 胡文兵, 等. 废弃瓷砖粉对超高性能混凝土的抗压强度影响规律与机制[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(3): 1611-1623.
- ZHANG Liqing, PAN Yannian, HU Wenbing, et al. Effect law and mechanism of ceramic tile powder on compressive strength of ultra high performance concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(3): 1611-1623(in Chinese).
- [151] 陈梦成, 张锐, 赵旺平, 等. 养护温度对陶瓷粉-水泥复合胶体水化的影响[J]. *华东交通大学学报*, 2021, 38(5): 48-55.
- CHEN Mengcheng, ZHANG Rui, ZHAO Wangping, et al. Effect of curing temperature on hydration of ceramic powder-cement composite colloid[J]. *Journal of East China Jiaotong University*, 2021, 38(5): 48-55(in Chinese).
- [152] NAIR S A O, PANDA S, SANTHANAM M, et al. A critical examination of the influence of material characteristics and extruder geometry on 3D printing of cementitious binders[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 112:

- 103671.
- [153] PANDA B, UNLUER C, TAN M J. Investigation of the rheology and strength of geopolymers for extrusion-based 3D printing[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 94: 307-314.
- [154] PANDA B, TAN M J. Rheological behavior of high volume fly ash mixtures containing micro silica for digital construction application[J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 348-351.
- [155] DEY D, SRINIVAS D, BODDEPALLI U, et al. 3D printability of ternary Portland cement mixes containing fly ash and limestone[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 70: 195-200.
- [156] KAZEMIAN A, YUAN X, COCHRAN E, et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 145: 639-647.
- [157] 刘一帆, 吴泽媚, 张轩翰, 等. 超高性能混凝土流变特性及调控研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 3025-3038.
- LIU Yifan, WU Zemei, ZHANG Xuanhan, et al. Rheological properties and their regulation of ultra-high performance concrete—A short review[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(11): 3025-3038.
- [158] AHARI R S, ERDEM T K, RAMYAR K. Thixotropy and structural breakdown properties of self consolidating concrete containing various supplementary cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 59: 26-37.
- [159] PARK C K, NOH M H, PARK T H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(5): 842-849.
- [160] BENTZ D P, FERRARIS C F, GALLER M A, et al. Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2): 404-409.
- [161] CHEN Y, HE S, GAN Y D, et al. A review of printing strategies, sustainable cementitious materials and characterization methods in the context of extrusion-based 3D concrete printing[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 45: 103599.
- [162] 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.
- [163] UYSAL M, YILMAZ K. Effect of mineral admixtures on properties of self-compacting concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33: 771-776.
- [164] BONG S H, XIA M, NEMATOLLAHI B, et al. Ambient temperature cured ‘just-add-water’ geopolymer for 3D concrete printing applications[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 121: 104060.
- [165] 朱伶俐, 杨章, 赵宇, 等. 钢渣-矿渣复合水泥基材料 3D 打印性能[J]. *材料导报*, 2023, 37(12): 107-112.
- ZHU Lingli, YANG Zhang, ZHAO Yu, et al. 3D printing performance of composite cement-based materials with blast furnace slag and steel slag[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(12): 107-112 (in Chinese).
- [166] DINIZ H A A, MARTINELLI A E, CABRAL K C, et al. Synergistic effects of the use of metakaolin, sand and water on the properties of cementitious composites for 3D printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 366: 130277.
- [167] NAIR S A O, ALGHAMDI H, ARORA A, et al. Linking fresh paste microstructure, rheology and extrusion characteristics of cementitious binders for 3D printing[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(7): 3951-3964.
- [168] CHEN Y, HE S, ZHANG Y, et al. 3D printing of calcined clay-limestone-based cementitious materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 149: 106553.
- [169] LI Y, KWAN A K H. Ternary blending of cement with fly ash microsphere and condensed silica fume to improve the performance of mortar[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 49: 26-35.
- [170] KASHANI A, SAN NICOLAS R, QIAO G, et al. Modelling the yield stress of ternary cement-slag-fly ash pastes based on particle size distribution[J]. *Powder Technology*, 2014, 266: 203-209.
- [171] TAY Y W D, LI M Y, TAN M J. Effect of printing parameters in 3D concrete printing: Printing region and support structures[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 271: 261-270.
- [172] CHEN Y, JANSEN K, ZHANG H Z, et al. Effect of printing parameters on interlayer bond strength of 3D printed limestone-calcined clay-based cementitious materials: An experimental and numerical study[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120094.
- [173] SHAKOR P, NEJADI S, PAUL G. A study into the effect of different nozzles shapes and fibre-reinforcement in 3D printed mortar[J]. *Materials*, 2019, 12(10): 1708.
- [174] 武雷, 郭潞杰, 康强. 3D 打印混凝土工艺参数对成型精度的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2020(11): 1-5.
- WU Lei, GUO Lujie, KANG Qiang. The influence of 3D printed concrete process parameters on forming precision[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2020(11): 1-5 (in Chinese).

- [175] 史庆轩, 万胜木, 王秋维, 等. 喷嘴行进速度及高度对 3D 打印混凝土力学性能影响的试验 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(4): 2273-2284.
- SHI Qingxuan, WAN Shengmu, WANG Qiuwei, et al. Experimental investigations on the influence of nozzle travel speed and height on the mechanical properties of 3D printed concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(4): 2273-2284(in Chinese).
- [176] EL CHEIKH K, RÉMOND S, KHALIL N, et al. Numerical and experimental studies of aggregate blocking in mortar extrusion[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 145: 452-463.
- [177] XU J, DING L Y, CAI L X, et al. Volume-forming 3D concrete printing using a variable-size square nozzle[J]. *Automation in Construction*, 2019, 104: 95-106.
- [178] YANG L M, SEPASGOZAR S M E, SHIROWZHAN S, et al. Nozzle criteria for enhancing extrudability, buildability and interlayer bonding in 3D printing concrete[J]. *Automation in Construction*, 2023, 146: 104671.
- [179] ZHANG C, NERELLA V N, KRISHNA A, et al. Mix design concepts for 3D printable concrete: A review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 122: 104155.
- [180] WENG Y W, LI M Y, ZHANG D, et al. Investigation of inter-layer adhesion of 3D printable cementitious material from the aspect of printing process[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 143: 106386.
- [181] JOH C, LEE J, BUI T Q, et al. Buildability and mechanical properties of 3D printed concrete[J]. *Materials*, 2020, 13(21): 4919.
- [182] LIU X F, CAI H C, MA G W, et al. Spray-based 3D concrete printing parameter design model: Actionable insight for high printing quality[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 147: 105446.
- [183] COMMINAL R, DA SILVA W R L, ANDERSEN T J, et al. Influence of processing parameters on the layer geometry in 3D concrete printing: Experiments and modelling[C]. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [184] XU W B, ZHANG Y L, ZUO X H, et al. Time-dependent rheological and mechanical properties of silica fume modified cemented tailings backfill in low temperature environment[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 114: 103804.
- [185] DU J, GUO P W, MENG W N. Effect of water-based nano-clay and ambient temperature on rheological properties of UHPC pastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 370: 130733.
- [186] CHENG H Y, WU S C, LI H, et al. Influence of time and temperature on rheology and flow performance of cemented paste backfill[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 231: 117117.
- [187] HONG S, KIM H. Effects of microwave energy on fast compressive strength development of coal bottom ash-based geopolymers[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 15694.
- [188] MUTHUKRISHNAN S, RAMAKRISHNAN S, SANJAYAN J. Effect of microwave heating on interlayer bonding and buildability of geopolymer 3D concrete printing[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265: 120786.