第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250499

综 合 评 述

3D 打印混凝土流变性能调控研究进展

张泽的，贾子健，贾鲁涛，赵倚琳，王 伟，张亚梅，陈 宇

(东南大学材料科学与工程学院，重大基础设施工程材料全国重点实验室，南京 2111896)

摘 要：近年来，混凝土 3D 打印技术因其自动化程度高、效率高且经济性好等特点，在建筑领域受到广泛关注。然而，该技术对流变性能提出了更为严格的要求，材料需在泵送与挤出阶段具备良好流动性，同时在建造阶段表现出优异的可建造性。深入理解流变性能的演变规律与作用机制，是制备高性能 3D 打印混凝土并保障其可打印性的基础和关键。为此，本文首先介绍了 3D 打印混凝土的主要流变参数及测试方法；然后从颗粒间作用力和水化反应两方面探讨了流变性能的演变机制；进而以 2 种典型的具有不同物化性质的固废钢渣粉和再生砖粉为例，分析了其对水泥基材料流变性能的影响和调控机制，同时分析了 3D 打印工艺中剪切作用对流变性能的影响。最后，对未来的研究方向进行了展望。该文可为 3D 打印混凝土的流变性能调控和打印工艺优化提供理论依据与实践指导。

关键词：3D 打印混凝土；流变性能；颗粒间作用力；水化；剪切作用；固废材料
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0397–17
网络出版时间：2025–10–28

混凝土 3D 打印技术作为一种颠覆性的智能建造方法，正在重塑传统建筑行业的构造与制造模式。通过计算机辅助设计和制造系统的精密结合，3D 打印技术实现了建筑构件的数字化设计、自动化生产和高效化建造。其核心在于通过逐层堆积水泥基材料，精确构建复杂几何形状的结构，从而显著提升建筑效率、降低劳动力成本，并赋予设计更高的灵活性。

由于 3D 打印建造技术特殊的施工工艺，3D 打印混凝土的配合比与传统浇筑混凝土不同。受限于打印机的喷嘴尺寸以及材料的可打印性要求等，3D 打印混凝土的制备通常较少采用粗骨料或采用粒径小的粗骨料，目前仍以砂浆为主。这也造成了 3D 打印混凝土中的水泥用量远高于传统混凝土，显著增加了 3D 打印混凝土的碳排放。因此，在制备 3D 打印混凝土时通常会采用来自工业副产物的矿物掺合料来降低水泥用量。

流变性能是 3D 打印混凝土的核心性能之一，其直接影响了材料的可打印性、结构稳定性、力学性能和长期耐久性能。混凝土的 3D 打印过程要求其在挤出时有良好的流动性，而在沉积后有良好的形状保持能力和结构强度发展，这些性能要求均依赖于对材料流变性能(如动/静态屈服应力、塑性黏度等)的精准调控。此外，混凝土的流变性能还显著影响打印层间的黏结强度和整体结构的稳定性。若混凝土的屈服应力增长过快则可能导致层间黏结强度减弱，增长较慢则可能导致打印过程中结构的失稳坍塌。因此，流变性能的研究与调控对于 3D 打印混凝土的成功制备与应用具有至关重要的作用。

1 3D 打印混凝土的流变性能

流变学是研究材料在不同剪切应力或剪切速率下流动与变形响应的科学。混凝土的流变行为主要关注其在凝结硬化之前所表现的弹性、塑性和黏性特性[1–4]。

水泥与水接触后，颗粒之间的相互作用以及水化产物的生成逐步建立起具有一定结构强度的三维网络[5]，使浆体能够承受一定程度的剪切应力而不

收稿日期：2025–06–23。　修订日期：2025–09–09。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(52130210)。
第一作者：张泽的(1996—)，男，博士研究生。
通信作者：张亚梅(1968—)，女，博士，教授；
陈 宇(1990—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–06–23.　**Revised date:** 2025–09–09.
First author: ZHANG Zedi (1996–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 15636128562@163.com
Correspondent author: ZHANG Yamei (1968–), female, Ph.D., Professor;
CHEN Yu (1990–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: ymzhang@seu.edu.cn; y_chen@seu.edu.cn

发生破坏。当剪切应力低于临界值时，应力–应变关系先近似线性增长，后增速减缓(弹性模量先基本不变后逐渐下降，但仍与剪切模量同数量级)，此时材料处于黏弹性阶段。一旦剪切应力超过临界值，弹性模量急剧下降，剪切应力随应变增加而降低，表明内部结构开始破坏，浆体进入流动状态[6]。在此过程中，水化作用同时促进结构重建；当破坏与重建达到平衡时，浆体进入稳态流动，即黏塑性阶段[7]。

水泥浆体在剪切下的行为(图 1)显示，其结构会经历从弹性、塑性到黏性的转变，对应从起始流动至稳态流动的过程。材料开始流动时的剪切应力称为静态屈服应力，反映了其所能承受的最大剪切应力；使材料进入稳态流动的最小剪切应力称为动态屈服应力。在剪切作用下，混凝土抵抗变形的能力可通过塑性黏度来表征[3, 6, 8, 9]。在相同剪切应力作用下，塑性黏度越低，材料的变形速率越大。由于水泥持续水化，混凝土在剪切过程中同时发生结构重建。当撤除外加剪切作用后，浆体的内部结构会随时间逐渐恢复。这种在剪切作用下黏度下降、而剪切移除后黏度又逐渐恢复的特性，称为触变性[10–13]。

在 3D 打印混凝土的流变性能研究中，由于其泵送、挤出与逐层沉积等特殊工艺要求，对触变性的调控显得尤为重要。3D 打印混凝土在泵送和挤出阶段需具有良好的流动性，挤出后则需要其结构强度快速增长以保证建造性。这在流变学上体现为：泵送时需较低的动态屈服应力以保证流动；挤出时需较低的塑性黏度以利于变形；堆积后则需较高的初始静态屈服应力及合理的增长速率，以维持稳定

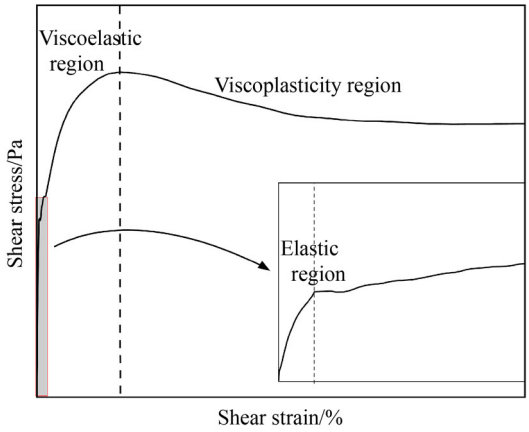


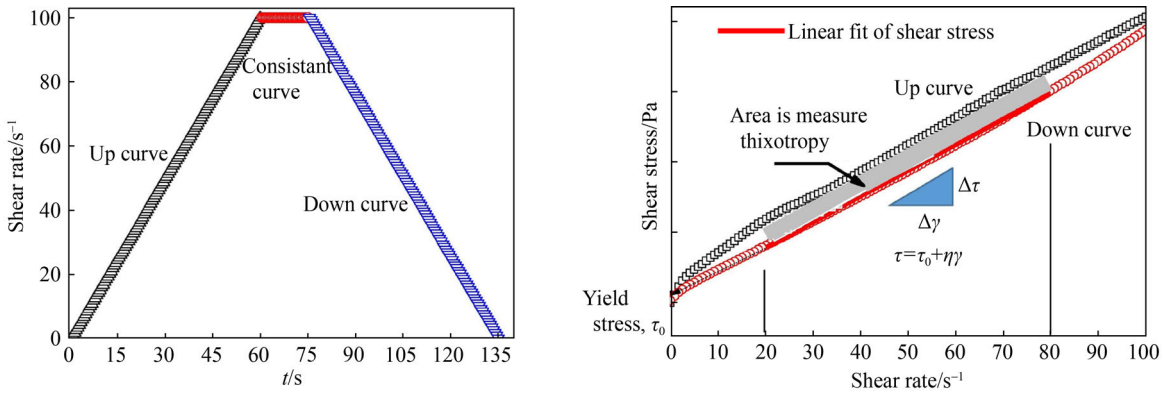
图 1 新拌水泥浆体典型剪切应力–剪切应变曲线

Fig. 1 Typical shear stress-shear strain curve of fresh cement paste

性。由此可见，3D 打印混凝土的成功制备对流变性能提出了很高要求。深入理解其流变性能的作用机制，并实现精准调控，对确保混凝土打印成功至关重要。

2 3D 打印混凝土的流变参数及测试方法

3D 打印混凝土的关键流变参数包括动/静态屈服应力、塑性黏度和触变性。动态屈服应力的测定通常采用“连续扫描”和“阶梯式扫描” 2 种方法[3]。连续扫描是指以连续变化的剪切速率或应力对水泥浆体进行测试，一般包括上升、保持和下降 3 个阶段(图 2[14])。随后采用宾汉姆模型等流变模型[15–17]对剪切应力–剪切速率曲线进行拟合。为减少因上升段材料未充分均匀化而引起的误差，通常取下降段



(a) Testing procedure (b) Rheological parameter fitting

Note: τ represents the shear stress; τ_0 represents the yield stress; η represents the plastic viscosity; γ represents the shear rate; $\Delta\tau$ represents the shear stress difference; $\Delta\gamma$ represents the shear rate difference.

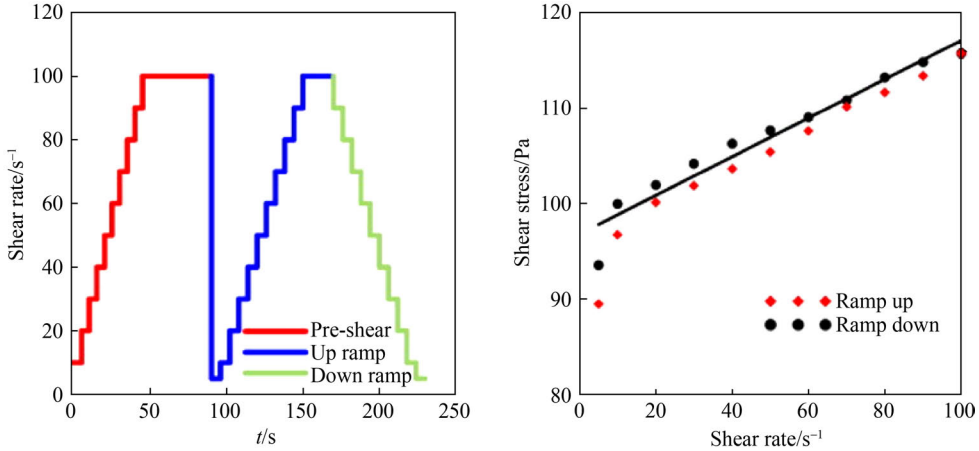
图 2 “连续扫描”测试[14]

Fig. 2 “Continuous scan” test[14]

曲线进行拟合，以确定动态屈服应力与塑性黏度：拟合曲线的截距为动态屈服应力，斜率为塑性黏度。但需注意，连续扫描过程中每个剪切速率下的剪切应力未必达到稳态，因此可能影响结果的准确性。

另一种测定动态流变性能的方法是“阶梯式扫描”测试，即对水泥浆体施加一系列恒定的剪切速率，并测定相应的稳态剪切应力[12, 18]。再通过流变模型拟合这些稳态应力值，即可得到动态屈服应力与塑性黏度。该方法确保每个剪切速率下的应力均为稳态值，从而提高了测试准确性。典型的“阶梯式扫描”测试曲线如图 3 所示。

静态屈服应力是指材料开始流动时所承受的最大剪切应力，其随时间的变化可反映早期结构强度的演变。测试时通常采用极低的剪切速率(如 0.01 s^{-1} 或 0.02 s^{-1})[5, 19]，以减少对水泥浆体结构的扰动，剪切时间一般为 60 s 或 120 s。也有学者采用不同的剪切速率，如 0.001 s^{-1} [20]或 0.005 s^{-1} [6]。这主要与浆体的静态屈服应力发展速率有关[8]，当发展较快时，需采用较高的剪切速率以获得测试结果。通过记录剪切应力–时间曲线，其峰值即为静态屈服应力，典型测试曲线如图 4 所示。



(a) Testing procedure　　(b) Rheological parameter fitting

图 3　“阶梯式扫描”测试[18]

Fig. 3　“Step scan” test[18]

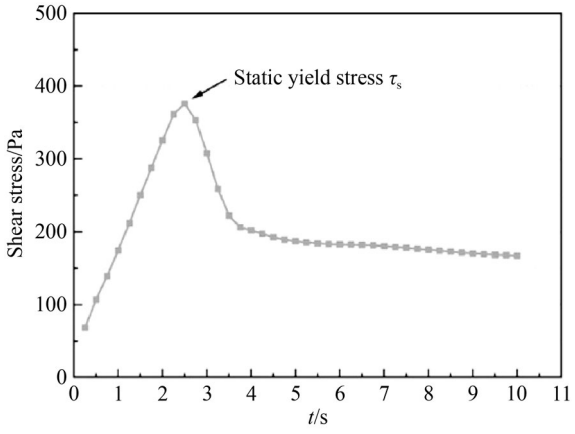
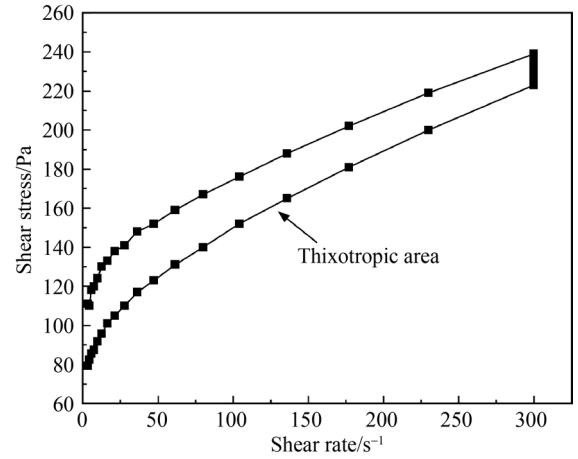


图 4　剪切应力随时间的变化[21]

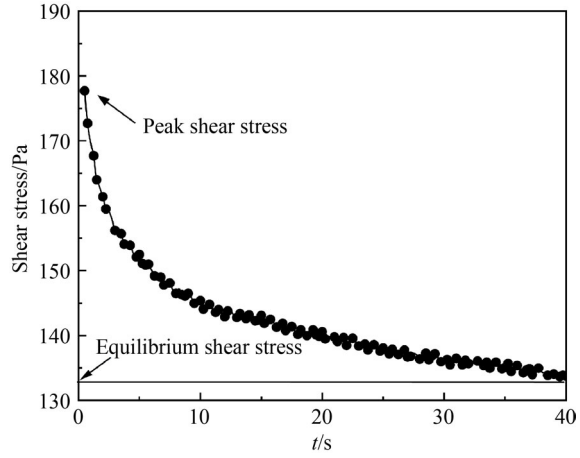
Fig. 4　Change in shear stress over time[21]

3D 打印混凝土的触变性是影响打印成功的关键因素之一，其主要源于胶体颗粒间的絮凝连接以及水化产物中可逆连接的破坏与重建。由于这类连接具有可恢复性，触变性也被称为可逆结构构建[6, 14, 22]。相对应的，水化产物间形成的不可逆连接则主导了水泥浆体的不可逆结构建立[8, 14]。

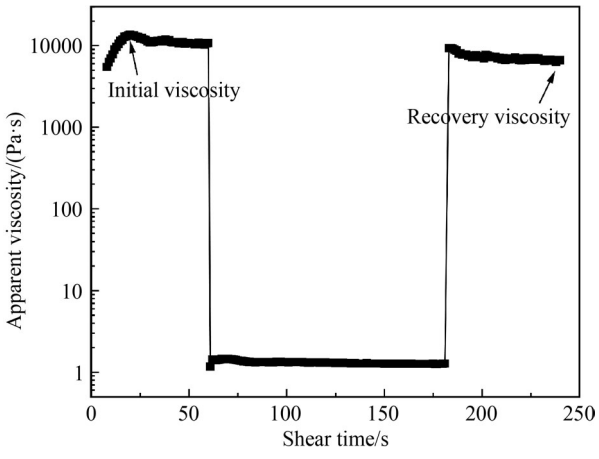
触变性的常用测试方法包括滞回环法、剪切应力衰减法和黏度恢复法等[23–25]。滞回环法是测定触变性最常用的方法，具体是对新拌水泥混凝土施加先增后减的剪切速率，因触变性作用，上升与下降曲线不重合，形成触变环。环的面积反映触变性强弱，面积越大触变性越好[24]。剪切应力衰减法则是在恒定剪切速率下，观察剪切应力从峰值衰减至稳态的过程，以峰值与稳态应力的比值表征触变性，比值越大表明触变性越强[12]。黏度恢复法用于评估浆体在剪切作用后黏度的恢复能力[23]，通常采用三阶段剪切程序：先低速率剪切，再切换至高速率剪切，最后回到初始低速率剪切。通过计算黏度恢复率来定量评价触变性，恢复率越高代表触变性越好[26]。典型的触变性测试方案如图 5 所示。



(a) Hysteretic loop method



(b) Shear stress attenuation method



(c) Viscosity recovery method

图 5 触变性测试方法

Fig. 5 Thixotropy test methods

3 新拌混凝土的流变性能演变机制

3.1 新拌水泥浆体的流变性能演变机制

新拌水泥浆体的流变性能演变是一个复杂的物理化学过程。通常认为该过程是由颗粒间胶体作用力与水泥水化作用共同决定的[6, 27]。一旦水泥与水接触，在胶体作用力的驱动下，水泥浆体中就会形成絮凝网络结构。与此同时，沉淀的 C-S-H 颗粒优先在絮凝水泥颗粒之间的拟接触区成核并建立 C-S-H 桥接[6]。随着水化的进行，C-S-H 桥接的数量逐渐增加、强度逐渐提升，水泥浆体的内在结构强度逐渐升高。

3.1.1 颗粒间胶体作用力 新拌水泥浆体可看作是由许多不同大小的颗粒组成的密集悬浮液，尺寸从几纳米到 100 μm 数量级不等。在新拌水泥浆体中，主要存在 3 种颗粒间相互作用力，分别是布朗力、胶体作用力和重力[20]。类似于自然界中的其他小颗粒，粒径小于 1 μm 的水泥颗粒也会发生布朗运动[28]。布朗力(N_r)的大小取决于玻尔兹曼常数和温度[20]，可通过式(1)计算。

$$N_r = \frac{\phi_0}{KT} \tag{1}$$

式中：ϕ_0 表示颗粒间胶体相互作用能；KT 表示液体分子热运动产生的相互作用能。

当 N_r 大于 1 时，水泥浆体中胶体相互作用力主导布朗力。在絮凝水泥浆体中 N_r 约为 10^2 数量级，而在掺减水剂的完全分散体系中，N_r 约为 10 数量级[28]。这表明，在水泥浆体中，布朗力对颗粒间相互作用的影响可忽略[20, 28]。仅在固体浓度极低(如减水剂含量很高)时，布朗力才可能产生影响，但此类浆体几乎无屈服应力，絮凝网络易被布朗运动破坏，无法承受剪切作用，表现为牛顿流体，并容易出现泌水和离析[20]。

水泥浆体中的颗粒运动还受其自身重力影响，重力取决于颗粒密度与尺寸。通常水泥浆体中胶体作用力高于重力，否则将引起沉降和离析。胶体作用力与重力之间的平衡是抗离析研究的重点[29–31]，且普遍认为胶体作用力是屈服应力的主要来源[6, 20, 27, 28]。

水泥浆体中的胶体作用力主要包括范德华力和双电层作用力。当水泥颗粒与水接触后，范德华力会立即引起颗粒絮凝[32]，其大小与颗粒比表面积和粗糙度正相关，可通过经典 Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO)理论计算。双电层作用力与颗粒表面 Zeta 电位及溶液中离子浓度密切相关：Zeta 电位绝对值越高，双电层作用力越大[27]。离子强度越高，双电层厚度(即德拜长度)越小，双电层作用力也越弱[27]。范德华力与双电层作用力共同构成了经典的 DLVO 理论[32]。在极性溶液中极近距离的颗粒间会因氢键作用产生酸碱作用能，进而影响

颗粒凝聚[33, 34]，将其纳入 DLVO 理论即形成扩展的 Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (EDLVO)理论[35]。Wu 等[36]比较发现，EDLVO 理论在预测多种矿物悬浮液稳定性时结果更准确。

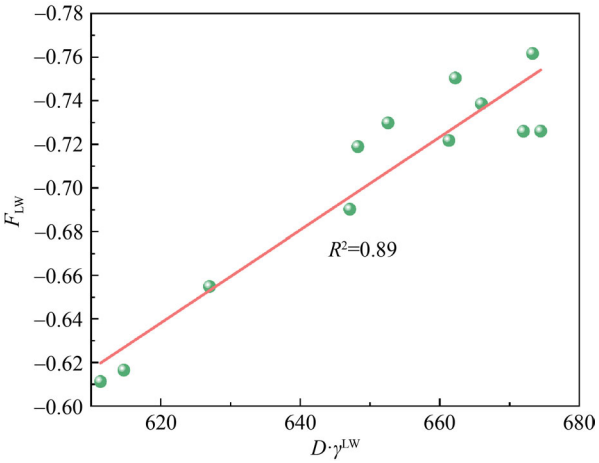
本文作者系统地研究了颗粒物理化学参数与胶体作用力的关系，并提出了一个可基于物化参数量化胶体作用力的模型[16]。图 6 所示为水泥浆体中范德华力(F_{LW})、双电层作用力(F_{EL})、酸碱作用力(F_{AB})与颗粒粒径(D)、表面能(非极性表面能 γ^{LW}，极性表面能 γ^{AB})、表面电位(ψ)、德拜长度(κ^{-1})的关系。可以看到，F_{LW}、F_{EL}、F_{AB} 分别与 $D\cdot\gamma^{LW}$、$D\cdot(\psi^2/\kappa)$、D/γ^{AB} 之间存在线性关系，相关系数 R^2 均在 0.9 左右，这意味着 $D\cdot\gamma^{LW}$、$D\cdot(\psi^2/\kappa)$和 D/γ^{AB} 能在一定程度上解释水泥浆体中 F_{LW}、F_{EL}、F_{AB} 的变化。根据各作用力与物化参数的关系，可以建立总颗粒间胶体作用力(F_{EDLVO})与各物化参数的简便量化模型，如式(2)所示。

$$F_{EDLVO}=0.087\cdot(D/h)\cdot\gamma^{LW}-0.845\cdot(D/h)\cdot(\psi^2\cdot\kappa^{-1})+50.662\cdot(D/h)\cdot(1/\gamma^{AB})-20.497 \quad (2)$$

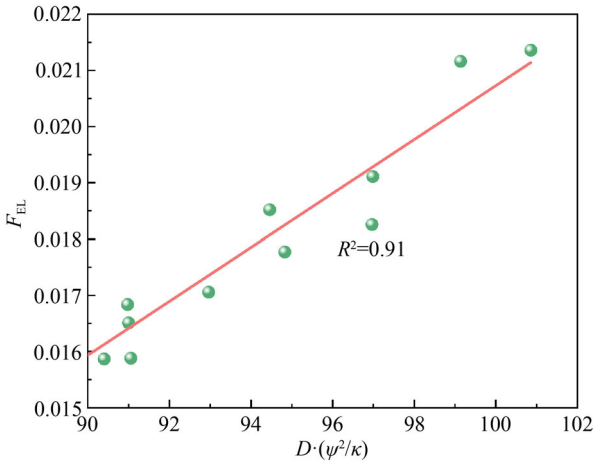
从式(2)可知，增加 γ^{LW} 可以增大颗粒间的吸引力，而增加 κ^{-1} 则减小了吸引力。具有较大粒径、非极性表面能以及较小的电位、德拜长度和较小的极性表面能的水泥浆体则表现出较大的胶体作用力。通过该模型可以高效简便地调控胶体作用力，为通过调整物理化学参数调控流变性能提供了理论基础。

3.1.2　水泥水化　　水泥水化是水泥浆体逐渐拥有结构强度并不断发展的主要原因。水泥中主要包含 4 种熟料矿物，即硅酸三钙(C_3S)，硅酸二钙(C_2S)，铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF)。C_2S 和 C_4AF 的反应速率较低且在 10 d 以内较少参与水化反应，而 C_3S 和 C_3A 的反应较快[37, 38]。因此，水泥初凝前(约 3 h)主要是 C_3S 和 C_3A 2 种矿物参与水化反应[37, 39]。

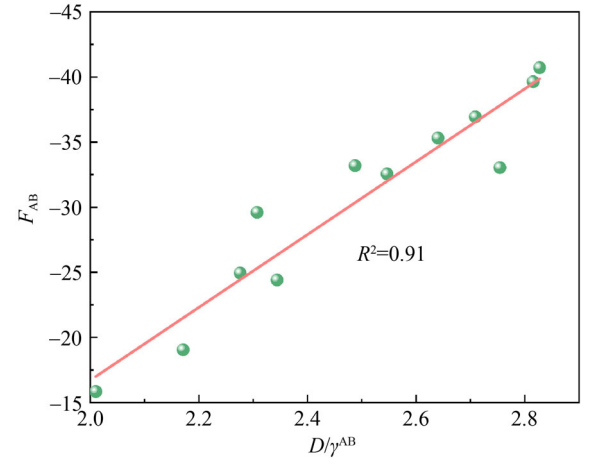
水泥与水接触后，矿物颗粒迅速溶解，C_3A 快速反应导致初期水化放热速率急剧升高。此阶段中，Ca^{2+}、SO_4^{2-}等离子浓度迅速升高并维持高位，直至诱导期结束。此时，水化速率主要受矿物溶解控制[40]。当水化放热达到峰值后，反应速率于数分钟内迅速下降并维持在较低水平，进入诱导期，这一变化与溶液中矿物不饱和度逐渐降低有关[41, 42]。通常认为，C-S-H 凝胶[43, 44]和氢氧化钙[45, 46]的沉淀



(a) Relationship between F_{LW} and D/γ^{AB}



(b) Relationship between F_{EL} and $D\cdot(\psi^2/\kappa)$



(c) Relationship between F_{AB} and D/γ^{AB}

图 6　水泥浆体颗粒间作用力与物化参数关系[16]

Fig. 6　Relationship between interparticle force and physico-chemical parameters[16]

与成核促使水化速率再次加快[47]。随着水化进行，C-S-H 等水化产物不断形成，自由水逐渐减少，固体体积分数持续增大，从而影响浆体屈服应力的发展。此外，水化过程中颗粒表面电位和液相离子浓

度的变化也会改变颗粒间相互作用，进一步影响水泥浆体的流变性能。

3.1.3 颗粒间胶体作用力和水泥水化对流变性能演变的影响机制 Roussel 等[6]将新拌水泥浆体的早期结构强度演变(可用静态屈服应力演变表征)分为3个阶段，如图7所示。水泥与水接触后的几秒内，颗粒间胶体作用力促使水泥颗粒絮凝并形成网络，可承受一定剪切应力；同时，在颗粒最接近的两个表面处(拟接触点)析出的C-S-H凝胶将弱胶体作用逐渐转化为 C-S-H 桥接；几十秒后，形成完全由 C-S-H 桥接连接的渗流路径。随着水化进行，C-S-H桥接数量与强度持续增加，推动早期结构不断发展。据此，Roussel 等[6]认为，胶体作用力仅在水化开始后的几秒钟内对早期结构强度的演变有贡献，之后则主要受 C-S-H 成核主导。

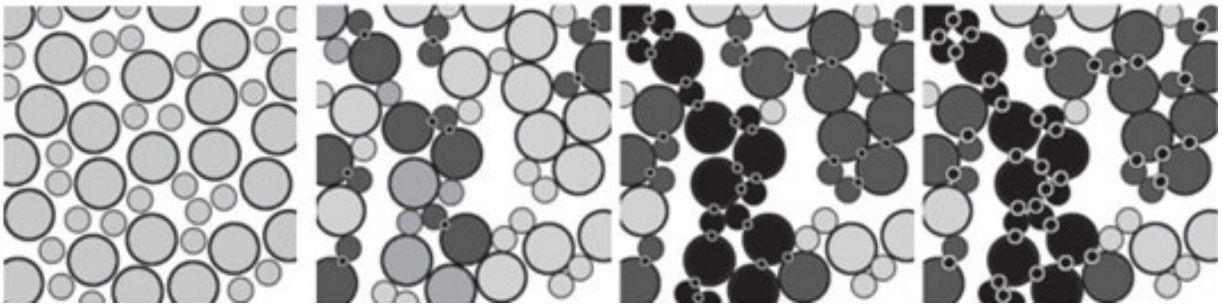


图 7 水泥颗粒间的相互作用网络：(a)刚搅拌完后分散的水泥颗粒；(b)搅拌后的几秒钟，颗粒絮凝形成渗流网络，如图中的灰色颗粒所示；在颗粒之间的拟接触处，成核的 C-S-H 颗粒(用黑白相间的小点表示)将颗粒间的弱胶体相互作用局部转变为更为刚性的相互作用；(c)渗流网络上的所有颗粒均通过 C-S-H 桥接连接，形成刚性网络；(d) C-S-H 桥接的尺寸逐渐增长，颗粒间的连接强度逐渐提升[6]

Fig. 7 Interaction network between cement particles: (a) cement particles dispersed just after mixing; (b) a few seconds after mixing, the particles flocculate to form a seepage network, as shown by the gray particles in the figure; at the pseudo-contact between the particles, nucleated C-S-H particles (denoted by black and white dots) locally transforms the weak colloidal interaction between particles into a more rigid interaction; (c) all particles on the seepage network are connected through C-S-H bridges, forming a rigid network; (d) size of the C-S-H bridges gradually increases, and the connection strength between particles gradually increases[6]

然而，Huang 等[48]通过 XRD 定量与低场核磁(^{1}H NMR)分析指出，水化 30 min 内 C-S-H 生成量仅 1%~2% (质量分数)，且微观结构未见显著变化，因此，难以形成连续的 C-S-H 桥接网络。他们发现，该阶段液相的 Ca^{2+}浓度与 pH 变化导致双电层作用减弱、颗粒吸引力增强，因此认为，胶体作用力仍是 30 min 内结构演变的主导机制。根据水化放热结果，Huang 将早期结构发展划分为 3 个阶段：30 min 内为初始反应阶段；30~60 min 为诱导阶段；60 min 后为加速阶段。通过微观分析结果，Huang 认为胶体作用力主导了初始反应阶段、诱导阶段的结构强度演变，而水化导致的固体体积分数增加、C-S-H 桥接强度的增长等主导了加速阶段的结构强度演变。也有学者认为，钙矾石的生成主导了水化早期的结构强度演变[49]。因此可见，水泥浆体流变性能的演变机制尚未得到全面且清晰的阐释，特别是在加速阶段之前的相关机制，仍存在较大争议，需进一步研究明确。

为厘清胶体作用力和水泥水化对流变性能演变的作用机制，本文作者根据 EDLVO 理论量化胶体作用力[5]，并采用简单自由能模型量化了 C-S-H 内聚力(由于离子间的相互作用而在 C-S-H 颗粒间产生的短程吸引力[27])，以此表征水化对静态屈服应力贡献的关键参数。通过结合 2 种力的量化分析，揭示了胶体作用力与水化在不同阶段的作用：胶体作用力对维持加速阶段前(60 min 前)的静态屈服应力至关重要，而水化决定了诱导期开始后(30 min 后)的静态屈服应力演变趋势。此外，本研究也明确了各物理化学参数在静态屈服应力演变中的影响，如图 8 所示[5]。

3.2 混凝土流变性能的作用机制

在研究混凝土流变性能时，通常将其视为由水泥浆体和骨料组成的两相体系，并在水泥浆体流变行为基础上分析骨料的附加影响。固体颗粒(如砂和石子)悬浮于水泥浆体中时，颗粒之间及颗粒与液体之间的相互作用力与骨料体积分数密切相关。当骨料体积分数较低时，体系行为主要由浆体或砂浆的流变性能控制；而当体积分数较高时，骨料颗粒间发生直接接触，摩擦力占主导并在悬浮体系中形成

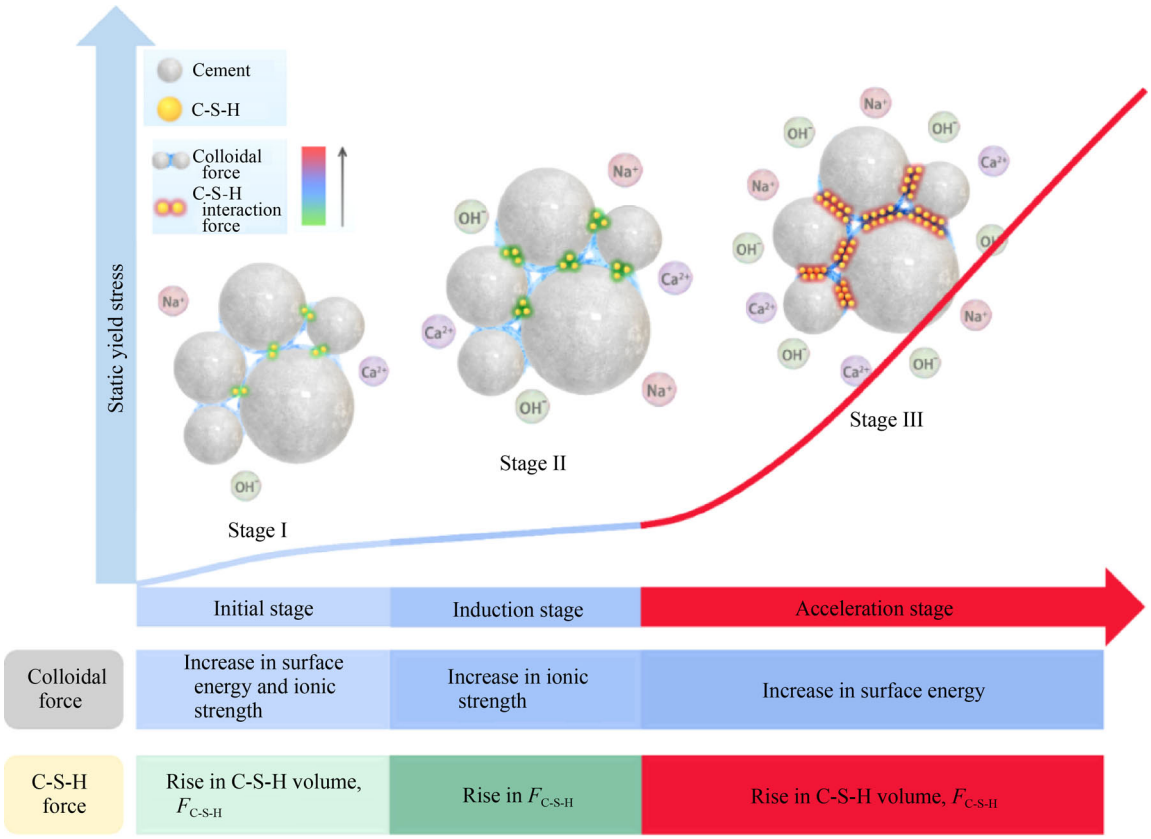


图 8　颗粒间作用力和物理化学参数对新拌水泥浆体静态屈服应力演变示意图[5]

Fig. 8　Schematic illustration of the effect of interparticle forces and physicochemical parameters on the static yield stress evolution of fresh cement paste[5]

颗粒连接网络[50]。这一转变对应混凝土中骨料的临界体积分数，即渗流阈值。超过该阈值后，混凝土的流变性能发生显著变化。由图 9 可见，屈服应力随骨料体积分数增加而上升，其渗流阈值约处于 60%~70%之间[51]。

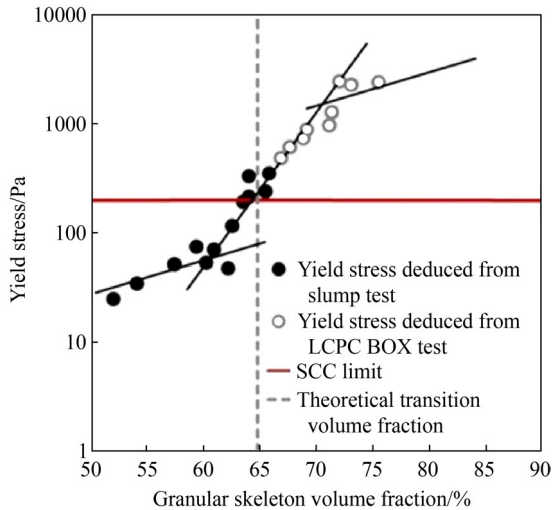


图 9　混凝土屈服应力随骨料体积分数的变化[51]

Fig. 9　Variation of concrete yield stress with aggregate volume fraction[51]

混凝土流变性能随骨料体积分数的变化可用 Krieger–Dougherty (K–D)模型[52]、Chateau–Ovarlez–Trung (C–O–T)[53]等模型解释。其中 K–D 模型描述混凝土黏度的变化，而 C–O–T 模型描述屈服应力的变化。K–D 模型的表达式见式(3)。

$$\frac{\mu_\varphi}{\mu_0}=\left(1-\frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-[\eta]\varphi_m} \tag{3}$$

式中：μ_φ 指混凝土或砂浆的塑性黏度；μ_0 指砂浆或水泥浆体的塑性黏度；φ 指骨料的体积分数；φ_m 指骨料最大堆积分数，其与骨料的粒径分布、形状及表面性质有关；$[\eta]$是本征黏度，表征颗粒对黏度的影响效应，是颗粒形状的函数，对于球形，数值是 2.5。

C–O–T 模型描述了混凝土相对弹性模量(G'_φ / G'_0)与相对屈服应力(τ_φ/τ_0)的关系[式(4)]，被用于预测混凝土屈服应力的变化。该模型适用于刚性或非胶体颗粒，即不考虑颗粒与浆体之间的物理化学作用，并假设浆体中的颗粒是均匀分布。

$$\tau_\varphi / \tau_0=\sqrt{(1-\varphi)G'_\varphi / G'_0} \tag{4}$$

式中：G'_φ 指混凝土或砂浆的弹性模量；G'_0 为砂浆

或水泥的弹性模量；τ_φ 指混凝土或砂浆的屈服应力；τ_0 指砂浆或水泥浆体屈服应力。

另一方面，K–D 模型被发现也可用于描述混凝土弹性模量与颗粒体积分数的关系，如式(5)所示[54]。

$$G'_\varphi / G'_0 = \left(1-\frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-2.5\varphi_m} \tag{5}$$

因此，结合式(4)和式(5)，可将混凝土的屈服应力表达为颗粒体积分数的函数。同时，考虑到模型的普适性，采用[η]替代数值 2.5。改进后的 C–O–T 模型如式(6)所示[53]：

$$\tau_\varphi / \tau_0 = \sqrt{(1-\varphi)(1-\varphi/\varphi_m)^{-[\eta]\varphi_m}} \tag{6}$$

图 10 展示了不同骨料颗粒形貌下相对屈服应力与砂子体积分数之间的关系[55]。随颗粒体积分数的增加，屈服应力逐渐上升，其增长速率受颗粒表面形貌影响：长径比越高、形状越不规则的颗粒，对屈服应力的提升作用越显著。

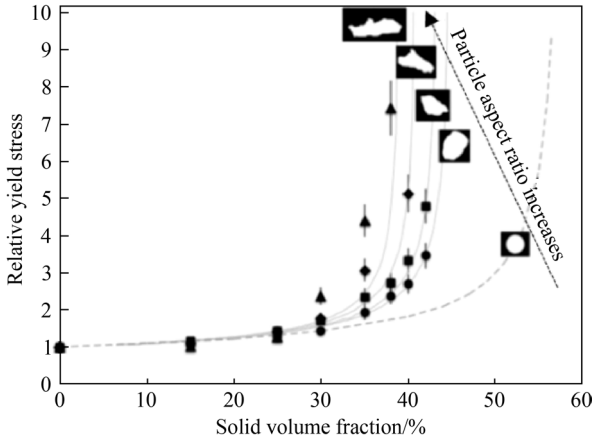


图 10 不同骨料颗粒形貌下体系屈服应力与相对体积分数的关系[55]

Fig. 10 Relationship between yield stress and relative volume fraction of the system under different particle morphologies[55]

Toutou 和 Roussel[56]研究了颗粒体积分数对砂浆和混凝土流变性能的影响(图 11)。结果表明：砂浆屈服应力随砂体积分数增大而提高。在固体体积分数较低时，砂浆屈服应力甚至低于相应水泥浆体，这源于砂子在搅拌过程中破坏了水泥浆体的絮凝结构。此外，在相同固体体积分数下，掺入大粒径石子对屈服应力的提升作用显著高于掺入砂的效果。

4 3D 打印混凝土的流变性能影响因素

3D 打印混凝土的流变性能受砂胶比、水胶比、外加剂、纳米填料和纤维等多种因素影响。已有大量研究明确了这些因素的影响规律：增大砂胶比通常会提高屈服应力和塑性黏度，同时降低触变性[57–59]；水胶比增大则一般会降低屈服应力、塑性黏度和触变性[57, 58, 60]；减水剂可显著减小屈服应力与塑性黏度[61–63]；而纳米黏土等黏度改性剂则会提高屈服应力、塑性黏度及触变性[26, 64]。

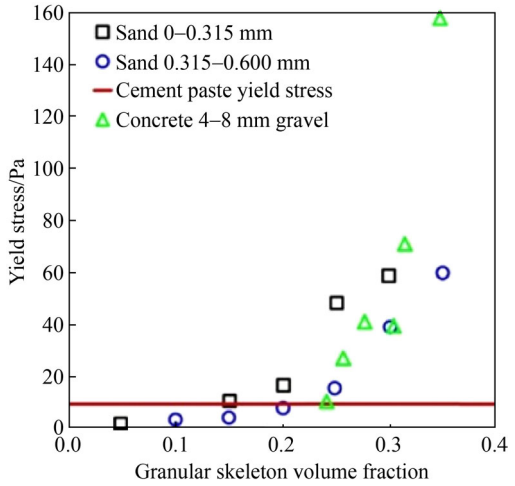


图 11 砂和石子对体系屈服应力的影响[56]

Fig. 11 Effect of sand and crushed gravel on the yield stress of the system[56]

为减少水泥用量与碳排放，固废材料在 3D 打印混凝土中的应用日益受到重视。因此，本文重点综述固废材料对混凝土流变性能的影响机制。同时，针对当前研究中关注较少的剪切作用(3D 打印工艺中的重要影响因素)，本文也将予以探讨。

4.1 固废材料对流变性能的影响

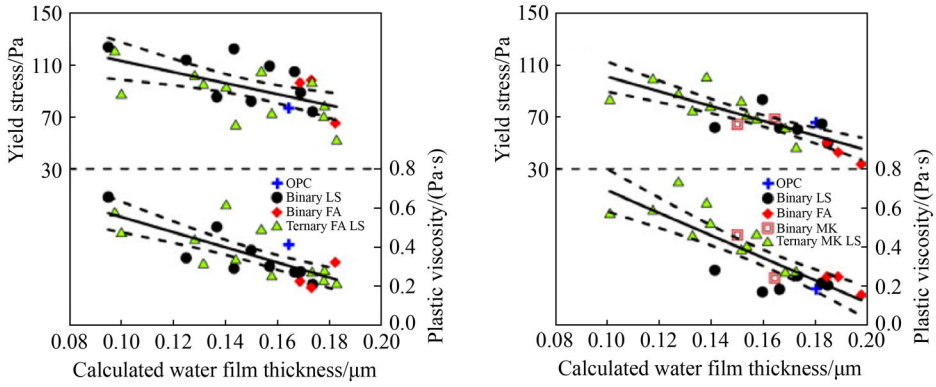
硅灰、粉煤灰和矿渣粉是应用最广泛的矿物掺合料。其中，硅灰因其较大的比表面积，会增加对自由水的吸附，从而提高浆体的屈服应力和塑性黏度[64–67]。同时，其细小颗粒可优化粒径分布与堆积状态，增加颗粒表面自由水含量。可见，硅灰掺入对比表面积和堆积状态的影响均会改变表面自由水含量，这一变化可用水膜厚度来表征。水膜厚度反映颗粒间距，直接影响颗粒间相互作用[68]。若水膜厚度增大，则会降低动态屈服应力与塑性黏度；反之则使其升高[18]。Vance 等[18]的研究表明，水膜厚度与流变性能呈线性关系，如图 12 所示。硅灰提高水泥浆体的流变参数[64–67, 69]应该与其减小了水膜厚度有关。类似机制也适用于其他掺合料。例如，低钙粉煤灰因其颗粒更接近球形、表面更光滑，有助于改善堆积状态、增加水膜厚度，从而降低屈服应力和塑性黏度；而高钙粉煤灰颗粒多不规则，不利于水膜形成和流动性[70, 71]。球形颗粒还可通

过滚珠效应减小摩擦，进一步降低屈服应力和塑性黏度[60, 62, 67, 72, 73]。

然而，水膜厚度主要从颗粒的平均物理特征解释动态流变性能的变化，这不仅不够准确，且未考虑水化反应过程中颗粒特性的演变。此外，水膜厚度本质上是通过改变颗粒间距来影响胶体作用力，进而调控流变性能。为更系统理解固废材料对水泥浆体流变行为的影响机制，下文将以具有代表性的工业固废钢渣粉和建筑固废再生砖粉为案例，分析其物化特性如何通过改变颗粒间胶体作用力及影响水泥水化过程，从而作用于体系的流变性能。

4.1.1　钢渣粉对流变性能的影响　　粉煤灰、矿粉等优质矿物掺合料已广泛应用且日趋稀缺[74–76]，而钢渣粉等大宗固废利用率仍然较低，具备较大开发潜力。将钢渣粉作为掺合料用于 3D 打印混凝土，是提升其资源化利用的有效途径。目前，关于钢渣粉对水泥浆体流变性能影响的研究仍较为有限，主要集中于工作性能方面。一般认为，掺入钢渣粉可改善浆体工作性[77, 78]，原因包括其活性较低，在较低用水量下即可获得与纯水泥浆体相近的塑性；同时，钢渣粉可优化颗粒粒径分布，从而提升工作性，但该效应并非在所有复合体系中均成立——粒径优化也可能增加体系比表面积，反而对流动性产生不利影响。如 Guo 等[79]指出，因钢渣粉比表面积较高，掺入会导致混凝土坍落度下降。钢渣粉对动态流变性能的影响可通过前文所述水膜厚度解释。此外，钢渣粉的掺入还可能影响水化进程、物相演变及液相离子溶出，改变颗粒间相互作用，进而影响浆体的流变性能。

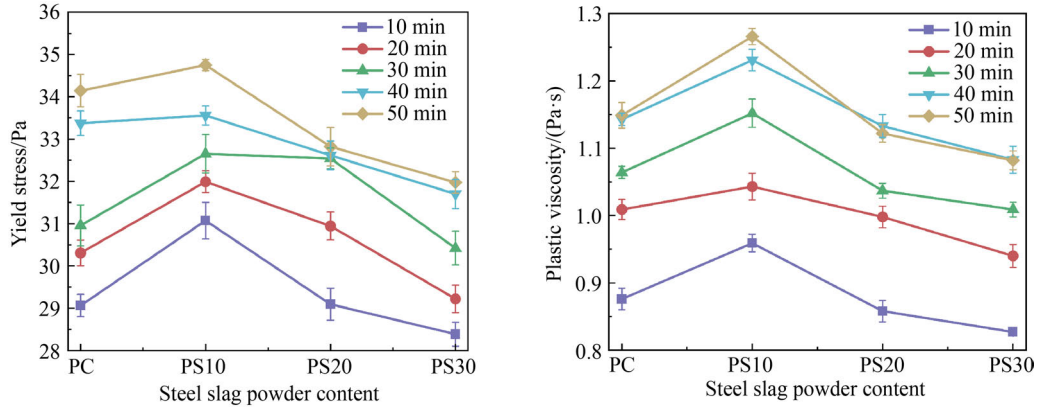
本文作者研究了钢渣粉(SS)掺量对水泥浆体流变性能的影响及机理[16]。所用钢渣粉密度为 3.22 g/cm^3，比表面积为 3.8 m^2/g，显著高于水泥的比表面积(0.97 m^2/g)。研究发现[16]，随钢渣粉掺量增加，水泥浆体的动态屈服应力、塑性黏度均先增大后减小，掺量为 10%时达到较高值，而在 30%时显著降低(图 13)。图 14 展示了不同掺量下颗粒粒径、表面



(a) Water-cement ratio is 1.26　　(b) Water-cement ratio is 1.42

图 12　水泥浆体流变性能与水膜厚度关系[18]

Fig. 12　Relationship between rheological properties of cement paste and water film thickness[18]

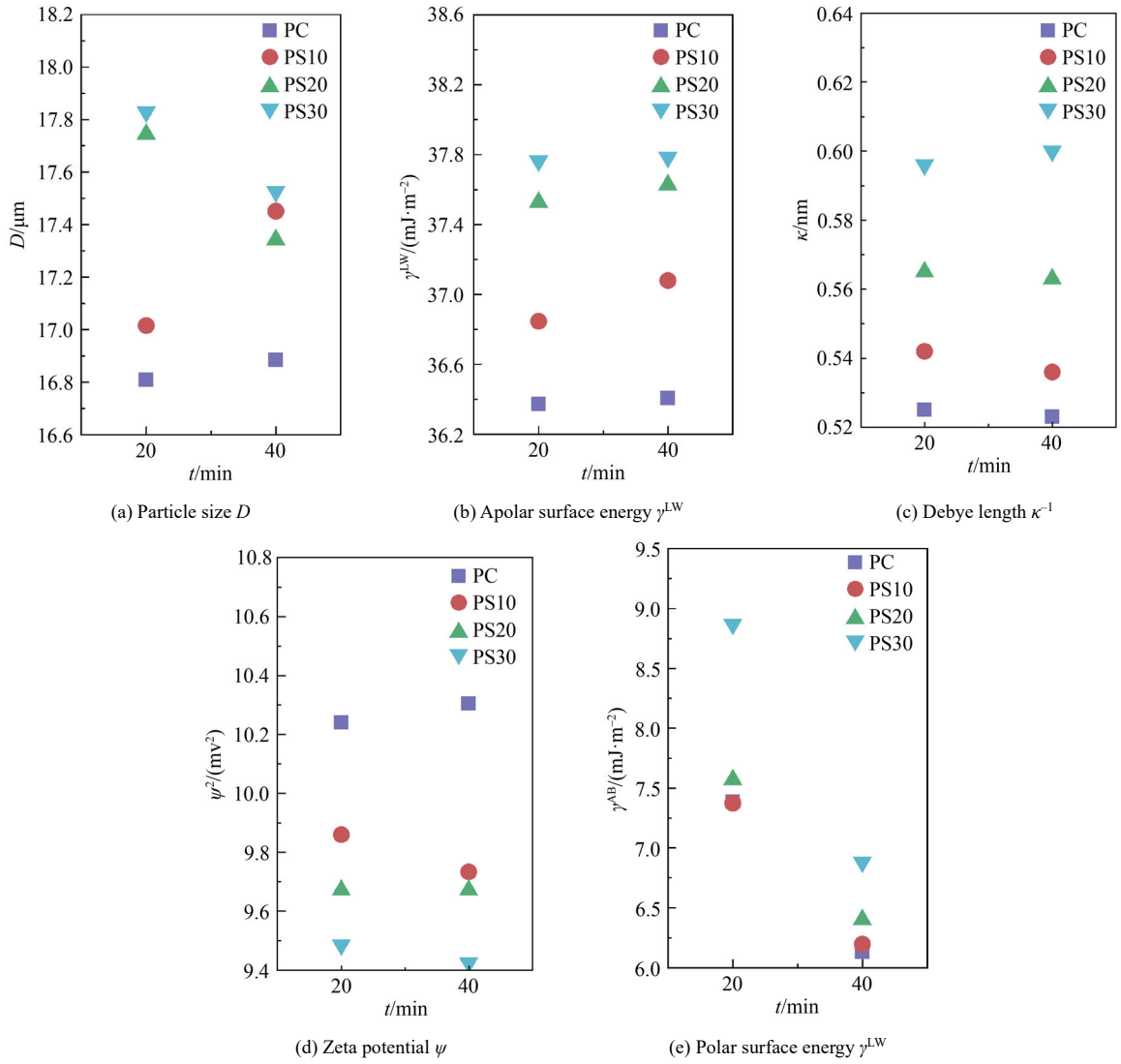


(a) Yield stress　　(b) Plastic viscosity

Note: PC, PS10, PS20, PS30 represent pure cement paste, cement paste with SS content of 10%, 20%, and 30%, respectively.

图 13　钢渣粉掺量对水泥浆体流变性能影响[16]

Fig. 13　Effect of steel slag powder content on rheological properties of cement paste[16]



(a) Particle size D (b) Apolar surface energy γ^{LW} (c) Debye length κ^{-1}

(d) Zeta potential ψ (e) Polar surface energy γ^{LW}

图 14 钢渣粉复合水泥浆体的物化参数[16]

Fig. 14 Physico-chemical parameters of steel slag powder blended cement paste[16]

能、电位、德拜长度的变化。结合 3.1.1 节所述胶体作用力机制，掺量 30%时流变参数的降低主要源于钢渣粉提高了颗粒极性表面能与德拜长度。该研究结果虽然为理解钢渣粉对水泥浆体流变性能的影响提供了理论依据，但存在一定局限性。仅采用单一来源的钢渣粉进行研究，可能无法全面反映不同种类钢渣的影响差异。然而，该研究方法和思路可推广至其他钢渣粉或矿物掺合料，为后续研究提供参考。

钢渣粉对静态屈服应力的影响主要体现在初始值和增长速率两方面：初始静态屈服应力主要由胶体作用力控制，取决于颗粒表面能、液相离子浓度等参数(具体机制见 3.1.1 节)；而静态屈服应力的增长速率则受水化过程调控，与水化速率密切相关。由于钢渣粉通常会抑制水泥水化，因此往往导致静态屈服应力的增长速率降低[5]。

4.1.2 再生砖粉对流变性能的影响 再生砖粉是由废弃黏土砖或砖–砂浆混合物经破碎、球磨制成的火山灰质材料。作为低钙体系辅助胶凝材料，其矿物组成与粉煤灰类似，但因经历过高温煅烧，火山灰活性高于天然黏土。研究表明，砖粉掺入水泥基材料会显著延长凝结时间，这主要归因于砖粉的稀释效应[80]。然而，当砖粉粒径减小时，其成核效应可能会超越稀释效应[81]，可通过提供额外的水化产物沉积位点来加速凝结过程[82]。除化学作用外，砖粉的物理特征也对工作性能、流变性能有显著的影响。Msinjili 等[83]指出，掺砖粉会降低复合水泥砂浆的坍落度，且坍落度随砖粉比表面积的增加而进一步减小，这主要归因于高比表面积砖粉减少了体系的水膜厚度。然而，Zhao 等[84]发现，

砖粉的掺入能够优化颗粒堆积状态，释放更多自由水来包裹颗粒，从而提高 3D 打印砂浆的流动性，这本质上是通过增加颗粒表面的水膜厚度实现的。这进一步说明，水膜厚度的量化对表征水泥基材料的流动性或动态屈服应力等参数的变化十分有效。

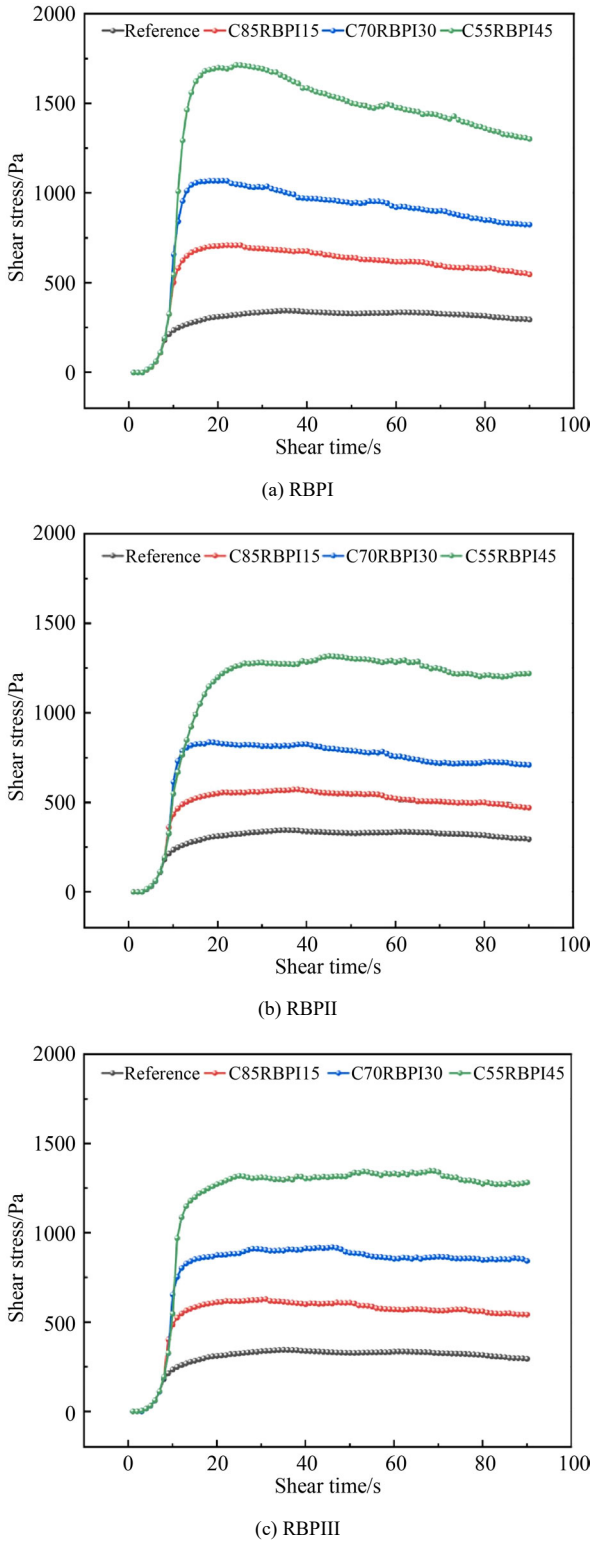
Jia 等[85]研究了再生砖粉的颗粒特征及掺量对水泥浆体静态屈服应力的影响，如图 15 所示，RBPI、RBPII、RBPIII 的 d_{50} 分别为 7.59、7.14 μm 和 5.32 μm，其球形度和圆度依次提高。所用水泥 d_{50} 为 10.5 μm。研究发现[85]，随砖粉掺量增加，初始静态屈服应力逐渐提高，这主要是由于小粒径砖粉增大了体系比表面积，导致需水量增加。然而，在相同掺量下，随砖粉粒径减小(即从 RBPI 到 RBPIII)，初始静态屈服应力反而降低。这是因为 RBPIII 的颗粒更趋球形，减少了颗粒间摩擦。值得注意的是，减小砖粉粒径同样会增大体系比表面积，从而有助于提高屈服应力。因此，仅从颗粒形状或比表面积单一角度分析并不充分。实际上，二者共同作用改变了颗粒水膜厚度，最终影响屈服应力。

Jia 等[85]还研究了掺砖粉的水泥浆体静态屈服应力与水化放热的关系。结果表明：随着水化放热量的增加，静态屈服应力呈指数增长(图 16)。这一结果从水化作用角度解释了静态屈服应力的演变。

总体而言，固废材料主要通过 2 方面发挥作用：一方面，固废材料通过改变颗粒堆积状态和比表面积影响水膜厚度，进而调控动态流变性能。通常，粒径较小、比表面积较大的颗粒会减少水膜厚度，从而提高动态屈服应力与塑性黏度；反之则降低其数值。另一方面，固废材料也会改变水泥浆体的固液相组成与水化进程，影响固体颗粒表面能、液相离子强度、水化产物体积分数增长率等参数，从而改变胶体作用力与 C-S-H 凝胶内聚力，进一步影响屈服应力及其发展速率。具体而言，颗粒非极性表面能较高、液相离子浓度较大、水化产物体积分数增长较快的水泥浆体，通常表现出更高的屈服应力及更快的增长速率；反之则相应降低。

4.2　剪切作用对流变性能的影响

3D 打印混凝土在泵送和挤出过程中承受的剪切作用会显著影响其流变性能及时变特性。该作用不仅改变颗粒堆积状态，还会促进颗粒溶解，进而影响浆体孔溶液的离子浓度。Han 等[86]的研究表明，增强剪切作用可提高孔溶液中碱金属离子浓度(图 17)，导致颗粒双电层厚度减小、絮凝增强，进而增大浆



(a) RBPI

(b) RBPII

(c) RBPIII

图 15　再生砖粉对水泥浆体初始静态屈服应力的影响[85]

Fig. 15　Effect of recycled brick powder on the initial yield stress of cement paste[85]

体屈服应力与黏度。聚焦光束反射仪测试显示，高剪切速率下絮凝体尺寸增大但连接强度减弱。然而，也有研究指出，强剪切可能因破坏浆体内部结构而降低屈服应力与塑性黏度[87]。Ma 等[88]发现，剪切

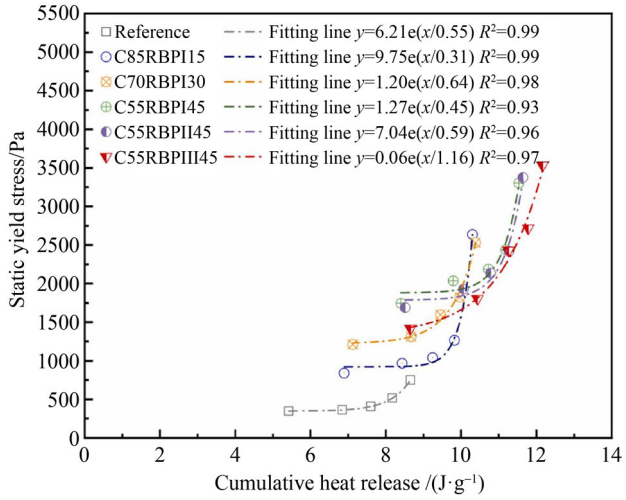


图 16 水泥浆体累计水化放热与静态屈服应力的关系[85]

Fig. 16 Correlations of cumulative heat release and static yield stress[85]

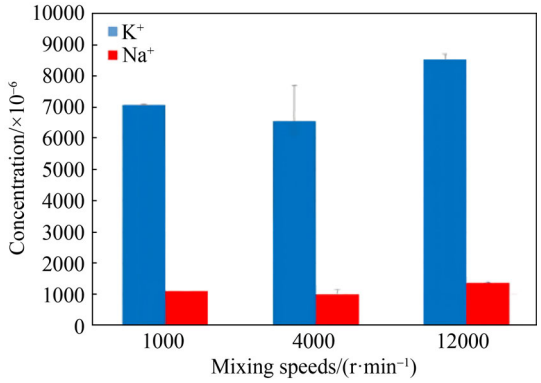


图 17 剪切作用对水泥浆体孔溶液碱浓度的影响[86]

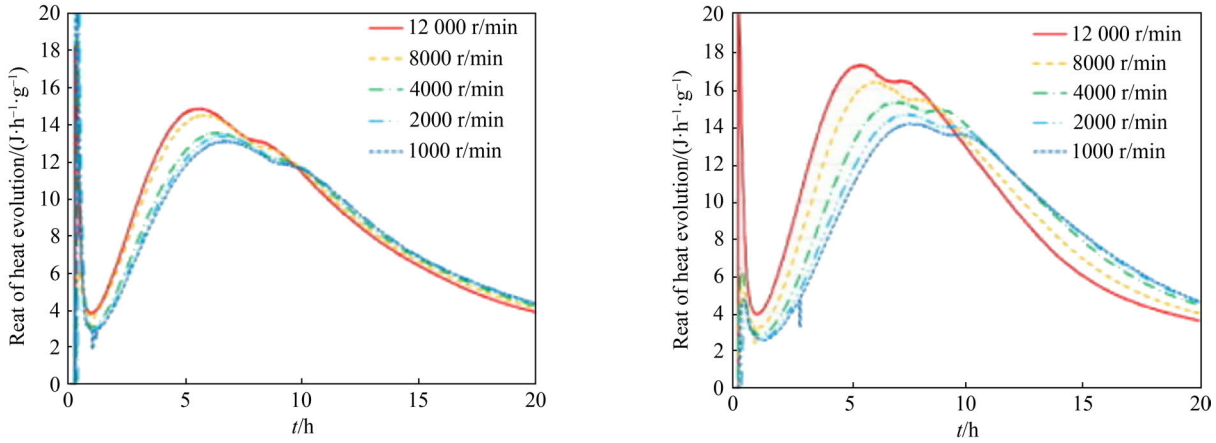
Fig. 17 Effect of high-speed shearing on alkali concentration in pore solution of cement paste[86]

应力提高会增加水泥浆体的静态屈服应力及其时变增长率，认为剪切促进了微观结构重排与颗粒接触，从而加速水化产物成核，该结果与 Han 等[86]关于剪切促进水化的结论一致(图 18)。综上表明，剪切对混凝土流变性能的影响机制复杂，甚至存在不一致的研究结论。

本文作者初步研究了剪切速率、剪切作用持续时间以及剪切时间节点对水泥浆体静态屈服应力及增长速率的影响(图 19)。

具体而言，剪切速率和持续时间对静态屈服应力演变影响甚微，而剪切时间节点对其演变具有显著作用。随剪切时间节点的延迟，静态屈服应力的增长速率明显提高：与 10 min 施加剪切相比，120 min 施加剪切的试样其增长速率提高了 248.77%。但由于剪切作用对静态屈服应力的显著降低，延迟施加剪切组的静态屈服应力仍较低。基于固液相分析，延迟剪切加速了水化反应与 C-S-H 凝胶生成，但削弱了 C-S-H 间的连接强度，从而导致延迟剪切组尽管增长率提高，但绝对值仍较低。

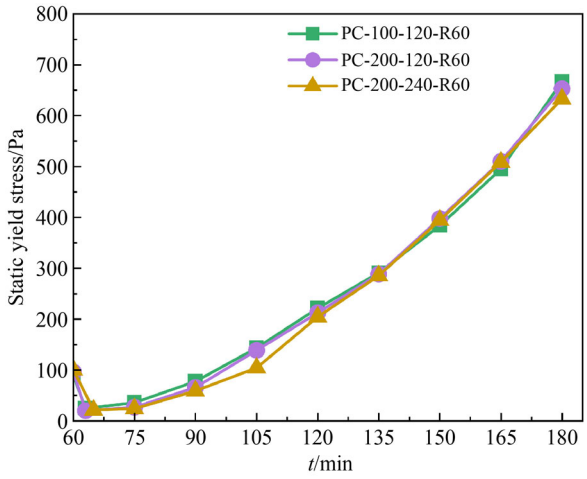
总的来说，当前关于剪切作用对水泥基材料流变性能时变特性影响的研究仍较为缺乏，尤其在 3D 打印所涉及的复杂剪切历史条件下，流变行为演变规律尚不明确[90–92]。现有工作多集中于通过调控流变参数以满足泵送、挤出等工艺要求，而对剪切影响流变性能的微观机制研究尚不深入。未来需开展多尺度研究，系统揭示剪切历史对流变性能的作用机理。此外，构建剪切作用与配合比等多因素协同作用下的流变演变量化模型，将为 3D 打印水泥基材料流变性能的精准调控提供重要的理论依据和技术支撑。



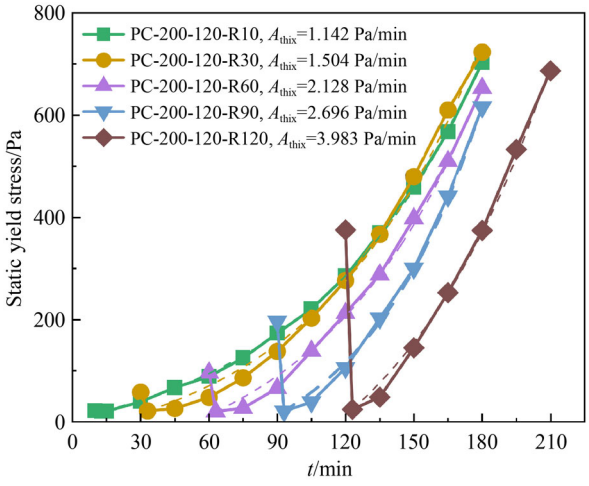
(a) Without superplasticizer (b) With superplasticizer

图 18 剪切作用对水泥浆体水化放热的影响[86]

Fig. 18 Effect of shear on hydration and heat release of cement paste[86]



(a) Effects of shear rate and shear duration



(b) Effects of time nodes for shearing

Note: In the figure, PC represents the cement paste, and the three sets of numbers following PC denote the shear rate, shear time, and the time nodes for shearing, respectively. For example, PC-100-120-R60 indicates that a shear action with a shear rate of 100 s^{-1} and a duration of 120 s was applied to the cement paste at the 60 min after the contact between cement and water. A_{thix} is the static yield stress growth rate quantified according to the Perrot model[5, 89].

图 19　剪切作用对水泥浆体静态屈服应力演变的影响

Fig. 19　Effects of shear on the static yield stress evolution of cement paste

5　结论与展望

本文首先阐述了 3D 打印混凝土流变性能的重要性，随后介绍了主要流变参数及其测试方法；基于颗粒间胶体作用力和水泥水化，深入探讨了水泥浆体流变性能的演变机制，并进一步分析了混凝土的流变性能作用机理。在此基础上，重点分析了固废材料和剪切作用对流变性能的影响。主要结论如下：

1) 颗粒间胶体作用力和水泥水化共同主导了水泥浆体流变性能的演变。具体而言，胶体作用力主要包括范德华力和双电层作用力等，这些作用力的大小取决于颗粒表面能、表面电位以及德拜长度等关键参数。提高颗粒的非极性表面能、降低表面电位和缩短德拜长度均可有效增强胶体作用力。另一方面，水化反应通过增加固体体积分数和改变 C-S-H 凝胶颗粒间的相互作用来影响流变性能的演变。目前普遍认为，在水化加速阶段之后，静态屈服应力的增长主要由水化作用主导；然而，对于加速阶段之前胶体作用与水化作用的相对贡献仍存在学术争议，这有待后续进一步研究阐明。

2) 混凝土流变性能的演变本质上是水泥浆体流变特性与骨料体积分数协同作用的结果。当骨料体积分数较低时，体系流变行为主要受浆体相控制，以浆体对颗粒作用力为主导；而当骨料体积分数超过临界阈值时，骨料颗粒间的接触作用力将成为影响流变性能的决定性因素。这种体积分数依赖的流变行为转变可通过模型定量描述：塑性黏度的演变遵循 Krieger–Dougherty 方程，而屈服应力的变化则可由 Chateau–Ovarlez–Trung 模型准确预测。

3) 固废材料主要通过两方面发挥作用：一方面，固废材料通过改变颗粒堆积状态和比表面积影响水膜厚度，进而调控动态流变性能；另一方面，固废材料也会改变水泥浆体的固液相组成与水化进程，影响固体颗粒表面能、液相离子强度、水化产物体积分数增长率等参数，进一步影响屈服应力及其发展速率。具体而言，颗粒非极性表面能较高、液相离子浓度较大、水化产物体积分数增长较快的水泥浆体，通常表现出更高的屈服应力及更快的增长速率；反之则相应降低。

4) 流变性能及其演变受多种因素影响。现有研究多聚焦于配合比参数的影响，而对 3D 打印工艺中复杂剪切作用导致的流变时变特性研究仍显不足，尤其缺乏对其微观作用机制的系统阐释，这应是后续研究的重点方向。此外，还需建立剪切作用与多参数耦合下的流变性能演变量化模型，以期为流变性能的精准调控提供理论支撑。

参考文献:

[1]　钱觉时. 建筑材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2007.
[2]　宋少民, 王林. 混凝土学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2013.
[3]　ROUSSEL N. Understanding the rheology of concrete[M]. Elsevier, 2011.

[4] 史才军, 元强. 水泥基材料测试分析方法[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2018.

[5] 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]. Cem Concr Res, 2023, 167: 107129.

[6] ROUSSEL N, OVARLEZ G, GARRAULT S, et al. The origins of thixotropy of fresh cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(1): 148–157.

[7] 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.

[8] YUAN Q, ZHOU D J, KHAYAT K H, et al. On the measurement of evolution of structural build-up of cement paste with time by static yield stress test *vs*. small amplitude oscillatory shear test[J]. Cem Concr Res, 2017, 99: 183–189.

[9] 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. Acta Mater Compos Sin, 2024, 41(11): 5754–5782.

[10] ROUSSEL N, LE ROY R, COUSSOT P. Thixotropy modelling at local and macroscopic scales[J]. J Non Newton Fluid Mech, 2004, 117(2–3): 85–95.

[11] ROUSSEL N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(10): 1797–1806.

[12] QIAN Y, DE SCHUTTER G. Enhancing thixotropy of fresh cement pastes with nanoclay in presence of polycarboxylate ether superplasticizer (PCE)[J]. Cem Concr Res, 2018, 111: 15–22.

[13] LOWKE D. Thixotropy of SCC: A model describing the effect of particle packing and superplasticizer adsorption on thixotropic structural build-up of the mortar phase based on interparticle interactions[J]. Cem Concr Res, 2018, 104: 94–104.

[14] YUAN Q, ZHOU D J, LI B Y, et al. Effect of mineral admixtures on the structural build-up of cement paste[J]. Constr Build Mater, 2018, 160: 117–126.

[15] 黄法礼, 李化建, 易忠来, 等. 自密实混凝土剪切变稠和剪切变稀行为研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(增刊 1): 392–395.
HUANG Fali, LI Huajian, YI Zhonglai, et al. Mater Rep, 2017, 31(Suppl 1): 392–395.

[16] ZHANG Z D, JIA Z J, SHI J Y, et al. Understanding the dynamic rheological property of cement paste blended with steel slag powder: From interparticle force and physico-chemical parameters of view[J]. Constr Build Mater, 2024, 422: 135826.

[17] ZUO S H, YUAN Q, HUANG T J, et al. Rheological behaviour of low-heat Portland cement paste with MgO-based expansive agent and shrinkage reducing admixture[J]. Constr Build Mater, 2021, 304: 124583.

[18] VANCE K, KUMAR A, SANT G, et al. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash[J]. Cem Concr Res, 2013, 52: 196–207.

[19] MAHAUT F, MOKÉDDEM S, CHATEAU X, et al. Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(11): 1276–1285.

[20] PERROT A, LECOMPTE T, KHELIFI H, et al. Yield stress and bleeding of fresh cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(7): 937–944.

[21] CHEN Y N, LIU C, CAO R L, et al. Systematical investigation of rheological performance regarding 3D printing process for alkali-activated materials: Effect of precursor nature[J]. Cem Concr Compos, 2022, 128: 104450.

[22] Matijašić G, Glasnović A. Influence of dispersed phase characteristics on rheological behavior of suspensions[J]. Chem. Biochem. Eng. Q., 2002, 16(4): 165–172.

[23] 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]. Constr Build Mater, 2020, 252: 119090.

[24] 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]. Cem Concr Compos, 2020, 114: 103820.

[25] LI K K, LENG Y, XU L L, et al. Rheological characteristics of Ultra-High performance concrete (UHPC) incorporating bentonite[J]. Constr Build Mater, 2022, 349: 128793.

[26] PANDA B, RUAN S Q, UNLUER C, et al. Improving the 3D printability of high volume fly ash mixtures *via* the use of nano attapulgite clay[J]. Compos Part B Eng, 2019, 165: 75–83.

[27] MOSTAFA A M, YAHIA A. Physico-chemical kinetics of structural build-up of neat cement-based suspensions[J]. Cem Concr Res, 2017, 97: 11–27.

[28] ROUSSEL N, LEMAÎTRE A, FLATT R J, et al. Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(1): 77–84.

[29] ZHANG Z D, WANG J L, SHI J Y, et al. Understanding the effects of mix proportion parameters on the dynamic stability of ground limestone mortar based on the velocity of particle and paste film thickness[J]. Constr Build Mater, 2022, 330: 127246.

[30] SHEN L, JOVEIN H B, WANG Q. Correlating aggregate properties and concrete rheology to dynamic segregation of self-consolidating concrete[J]. J Mater Civ Eng, 2016, 28: 04015067.

[31] SHEN L, STRUBLE L J, LANGE D A. Modeling static segregation of self-consolidating concrete[J]. Aci Mater J, 2009, 106: 367–374.

[32] FLATT R J. Dispersion forces in cement suspensions[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(3): 399–408.

[33] VAN OSS C J. Interfacial Forces in Aqueous Media[M]. 2nd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2006.

[34] 乔光全, 张庆河, 张金凤, 等. 基于 XDLVO 理论的黏性泥沙絮凝模拟格子玻耳兹曼模型[J]. 天津大学学报, 2013, 46(3): 232–238.
QIAO Guangquan, ZHANG Qinghe, ZHANG Jinfeng, et al. J Tianjin Univ, 2013, 46(3): 232–238.

[35] LAVERGNE F, BELHADI R, CARRIAT J, et al. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste[J]. Cem Concr Compos, 2019, 95: 42–55.

[36] WU W, GIESE R F, VAN OSS C J. Stability versus flocculation of particle suspensions in water: Correlation with the extended DLVO approach for aqueous systems, compared with classical DLVO theory[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 1999, 14(1–4): 47–55.

[37] ZHOU J, ZHENG K R, LIU Z Q, et al. Chemical effect of nano-alumina on early-age hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2019, 116: 159–167.

[38] SCRIVENER K L, NONAT A. Hydration of cementitious materials, present and future[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(7): 651–665.

[39] ZHUANG S Y, WANG Q. Inhibition mechanisms of steel slag on the early-age hydration of cement[J]. Cem Concr Res, 2021, 140: 106283.

[40] ZHANG Z D, XIONG Y L, JIA Z J, et al. *In-situ* wet carbonation of steel slag powder paste made with carbonated water: Interaction mechanism between carbonation and hydration[J]. Cem Concr Compos, 2024, 152: 105677.

[41] JUILLAND P, GALLUCCI E, FLATT R, et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(6): 831–844.

[42] NICOLEAU L, NONAT A, PERREY D. The di- and tricalcium silicate dissolutions[J]. Cem Concr Res, 2013, 47: 14–30.

[43] DAMIDOT D, NONAT A, BARRET P. Kinetics of tricalcium silicate hydration in diluted suspensions by microcalorimetric measurements[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(11): 3319–3322.

[44] GARRAULT-GAUFFINET S, NONAT A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation[J]. J Cryst Growth, 1999, 200(3–4): 565–574.

[45] YOUNG J F, TONG H S, BERGER R L. Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes[J]. J Am Ceram Soc, 1977, 60(5–6): 193–198.

[46] Sowoidnich T. A study of retarding effects on cement and tricalcium silicate hydration induces by superplasticizers[D]. University of Weimar, 2015.

[47] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 38–56.

[48] HUANG T J, YUAN Q, ZUO S H, et al. Evolution of elastic behavior of alite paste at early hydration stages[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(11): 6490–6504.

[49] JAKOB C, JANSEN D, UKRAINCZYK N, et al. Relating ettringite formation and rheological changes during the initial cement hydration: A comparative study applying XRD analysis, rheological measurements and modeling[J]. Materials, 2019, 12(18): 2957.

[50] MEHDIPOUR I, KHAYAT K H. Understanding the role of particle packing characteristics in rheo-physical properties of cementitious suspensions: A literature review[J]. Constr Build Mater, 2018, 161: 340–353.

[51] YAMMINE J, CHAOUCHE M, GUERINET M, et al. From ordinary rhelogy concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(7): 890–896.

[52] KRIEGER I M, DOUGHERTY T J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres[J]. Trans Soc Rheol, 1959, 3(1): 137–152.

[53] KABAGIRE K D, DIEDERICH P, YAHIA A, et al. Experimental assessment of the effect of particle characteristics on rheological properties of model mortar[J]. Constr Build Mater, 2017, 151: 615–624.

[54] MAHAUT F, CHATEAU X, COUSSOT P, et al. Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids[J]. J Rheol, 2008, 52(1): 287–313.

[55] HAFID H, OVARLEZ G, TOUSSAINT F, et al. Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars[J]. Cem Concr Res, 2016, 80: 44–51.

[56] TOUTOU Z, ROUSSEL N. Multi scale experimental study of concrete rheology: From water scale to gravel scale[J]. Mater Struct, 2006, 39(2): 189–199.

[57] SHAHMIRZADI M R, GHOLAMPOUR A, KASHANI A, et al. Shrinkage behavior of cementitious 3D printing materials: Effect of temperature and relative humidity[J]. Cem Concr Compos, 2021, 124: 104238.

[58] ZHANG Y, ZHANG Y S, SHE W, et al. Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete[J]. Constr Build Mater, 2019, 201: 278–285.

[59] 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]. Constr Build Mater, 2017, 155: 965–980.

[60] WENG Y W, LU B, LI M Y, et al. Empirical models to predict rheological properties of fiber reinforced cementitious composites for 3D printing[J]. Constr Build Mater, 2018, 189: 676–685.

[61] 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.

[62] SARUHAN V, KESKINATEŞ M, FELEKOĞLU B. A comprehensive review on fresh state rheological properties of extrusion mortars designed for 3D printing applications[J]. Constr Build Mater, 2022, 337: 127629.

[63] SAKAI E, KASUGA T, SUGIYAMA T, et al. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(11): 2049–2053.

[64] ZHANG Y, ZHANG Y S, LIU G J, et al. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink[J]. Constr Build Mater, 2018, 174: 263–271.

[65] 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]. Constr Build Mater, 2021, 273: 121745.

[66] REHMAN A U, KIM J H. 3D concrete printing: A systematic review of rheology, mix designs, mechanical, microstructural, and durability characteristics[J]. Materials, 2021, 14(14): 3800.

[67] PANDA B, TAN M J. Rheological behavior of high volume fly ash mixtures containing micro silica for digital construction application[J]. Mater Lett, 2019, 237: 348–351.

[68] GUO Y Q, ZHANG T S, WEI J X, et al. Evaluating the distance between particles in fresh cement paste based on the yield stress and particle size[J]. Constr Build Mater, 2017, 142: 109–116.

[69] KAZEMIAN A, YUAN X, COCHRAN E, et al. Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture[J]. Constr Build Mater, 2017, 145: 639–647.

[70] JIAO D W, SHI C J, YUAN Q, et al. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete–a review[J]. Cem Concr Compos, 2017, 83: 146–159.

[71] AHARI R S, ERDEM T K, RAMYAR K. Thixotropy and structural breakdown properties of self consolidating concrete containing various

supplementary cementitious materials[J]. Cem Concr Compos, 2015, 59: 26–37.
[72] 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]. Constr Build Mater, 2022, 339: 127685.
[73] PANDA B, RUAN S Q, 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]. Compos Part B Eng, 2020, 186: 107826.
[74] GIERGICZNY Z. Fly ash and slag[J]. Cem. Concr. Res., 2019, 124: 105826.
[75] PIATAK N M, PARSONS M B, SEAL R R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review[J]. Appl Geochem, 2015, 57: 236–266.
[76] LI Z P, XU G, SHI X M. Reactivity of coal fly ash used in cementitious binder systems: A state-of-the-art overview[J]. Fuel, 2021, 301: 121031.
[77] PAN Z H, ZHOU J L, JIANG X, et al. Investigating the effects of steel slag powder on the properties of self-compacting concrete with recycled aggregates[J]. Constr Build Mater, 2019, 200: 570–577.
[78] CALMON J L, TRISTÃO F A, GIACOMETTI M, et al. Effects of BOF steel slag and other cementitious materials on the rheological properties of self-compacting cement pastes[J]. Constr Build Mater, 2013, 40: 1046–1053.
[79] GUO X L, SHI H S, WU K. Effects of steel slag powder on workability and durability of concrete[J]. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, 2014, 29(4): 733–739.
[80] KıRGıZ M S. Fresh and hardened properties of green binder concrete containing marble powder and brick powder[J]. Eur J Environ Civ Eng, 2016, 20(Supp1): s64–s101.
[81] SCHACKOW A, STRINGARI D, SENFF L, et al. Influence of fired clay brick waste additions on the durability of mortars[J]. Cem Concr Compos, 2015, 62: 82–89.
[82] ZHAO Y S, GAO J M, LIU C B, et al. The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement[J]. J Clean Prod, 2020, 242: 118521.
[83] MSINJILI N S, VOGLER N, STURM P, et al. Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials: Effects on the performance of blended cement mortars[J]. Constr Build Mater, 2021, 266: 120990.
[84] ZHAO Y S, GAO Y, CHEN G F, et al. Development of low-carbon materials from GGBS and clay brick powder for 3D concrete printing[J]. Constr Build Mater, 2023, 383: 131232.
[85] JIA L T, JIA Z J, ZHANG Z D, et al. Effect of recycled brick powder with various particle features on early-age hydration, water state, and rheological properties of blended cement paste in the context of 3D Printing[J]. Constr Build Mater, 2024, 418: 135428.
[86] HAN D, FERRON R D. Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste[J]. Cem Concr Res, 2016, 84: 95–106.
[87] 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]. Cem Concr Compos, 2023, 138: 104958.
[88] MA S W, KAWASHIMA S. Role of shear stress at rest on the viscoelastic response of fresh cement pastes[J]. J Rheol, 2020, 64(2): 433–444.
[89] PERROT A, PIERRE A, VITALONI S, et al. Prediction of lateral form pressure exerted by concrete at low casting rates[J]. Mater Struct, 2015, 48(7): 2315–2322.
[90] 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]. Autom Constr, 2023, 146: 104671.
[91] RAVAL A D, PATEL C G. Estimation of interface friction and concrete boundary layer for 3D printable concrete pumping[J]. Mater Today Proc, 2022, 57: 664–669.
[92] ZHANG N, SANJAYAN J. Extrusion nozzle design and print parameter selections for 3D concrete printing[J]. Cem Concr Compos, 2023, 137: 104939.

Research Progress on Rheological Property Control of 3D Printable Concrete

ZHANG Zedi, *JIA Zijian*, *JIA Lutao*, *ZHAO Yilin*, *WANG Wei*, *ZHANG Yamei*, *CHEN Yu*
(State Key Laboratory of Engineering Materials for Major Infrastructure, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Concrete 3D printing technology has attracted much attention in the construction industry due to its high degree of automation, efficiency, and cost-effectiveness. However, this technology imposes stricter requirements on the rheological properties of concrete. The material must exhibit a good fluidity during pumping and extrusion stages, while also demonstrating a superior buildability during the deposition phase. It is thus essential for production of high-performance 3D printable concrete and ensuring its printability to clarify the evolution mechanisms and underlying principles of rheological behavior.

This review firstly introduces the key rheological parameters and testing methods for 3D printable concrete, and then discusses the evolution mechanisms of rheological properties from the perspectives of interparticle forces and hydration reactions. The influence of typical solid waste materials (*i.e.*, steel slag powder and recycled brick powder with distinct physical and chemical

characteristics) on the rheological performance and the fundamental mechanisms are analyzed. In addition, the effect of shear action occurred during the printing process on the rheological properties is also illustrated.

Summary and Prospects The evolution of rheological properties in cement-based materials is governed by a complex interplay of colloidal interparticle forces (*i.e.*, the van der Waals and electrical double-layer forces) and cement hydration, altering the solid volume fraction and C-S-H interactions. While hydration dominates static yield stress growth after the acceleration period, the relative contributions of colloidal versus hydration effects beforehand remain debated. In a macroscopic scale, concrete rheology is determined *via* a synergy between the paste properties and the aggregate volume fraction. The system transitions from being paste-dominated to governed by aggregate contact forces once a critical volume fraction is exceeded. The plastic viscosity and yield stress are quantitatively described by the Krieger-Dougherty and Chateau–Ovarlez–Trung models, respectively. Solid waste materials further modulate rheology by altering the water film thickness *via* changes in particle packing and specific surface area and by influencing the yield stress development rate through modifications to surface energy, liquid phase ionic strength, and hydration kinetics. The existing research sufficiently addresses the impact of mix proportions. However, a significant knowledge gap persists for the time-dependent rheological evolution under the complex shear history inherent to 3D printing processes. Future work should thus focus on elucidating the underlying microscopic mechanisms and developing quantitative models that couple shear effects with multiple material parameters to enable a precise rheological control.

Keywords 3D printable concrete; rheological properties; interparticle force; hydration; shearing action; solid waste materials