

Edición especial 25 años del doctorado en ingeniería

Desarrollo de mezclas para impresión 3d basadas en cemento portland y adiciones de metacaolín, micro sílice y carbonato

Development of 3d printing mixes based on portland cement and additions of metakaolin, microsilica, and calcium carbonate

Cómo citar: Muñoz, M.A., Rincón, D.A., Robayo-Salazar, R., Mejía, R. Desarrollo de mezclas para impresión 3d basadas en cemento portland y adiciones de metacaolín, micro sílice y carbonato. Ingeniería y Competitividad. 25(4) ,e-20113116. doi: 10.25100/iyc.v25i4.13116

Miguel A. Muñoz¹, Daniel A. Rincón ², Rafael Robayo-Salazar³, Ruby Mejía de Gutiérrez⁴

¹. Grupo Materiales Compuestos (CENM), Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali-Colombia.

Resumen

Este artículo se enfoca en la utilización de adiciones de microsilice (MS), metacaolín (MK) y carbonato de calcio (CaCO_3) para la formulación de mezclas cementicias basadas en cemento Portland (OPC) tipo UG (uso general) aptas para impresión 3D (manufactura aditiva). Las adiciones fueron incorporadas en las mezclas como sustitución del OPC en cantidades del 5-10% (MS), 5-15% (MK) y 5-15% (CaCO_3). Se evaluó el efecto de las adiciones sobre las propiedades en estado fresco y endurecido de las mezclas tales como capacidad de extrusión, trabajabilidad (minislump), fluidez (mesa de flujo), tiempo de fraguado, tiempo abierto (open time) y capacidad de impresión. Adicionalmente, se realizó una inspección microscópica de las mezclas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y se llevó a cabo la caracterización físico-mecánica mediante ensayos de densidad, absorción, porosidad y resistencia a la flexión y compresión. Los resultados demostraron que las adiciones influyen directamente sobre las propiedades anteriormente mencionadas. Se concluyó que las mezclas 90%OPC-5%MS-5% CaCO_3 (mezcla 1) y 90%OPC-5%MS-5%MK (mezcla 2) exhibieron el conjunto de características más idóneas para ser implementadas en impresión 3D. A partir de estas mezclas fue posible la impresión 3D de probetas tipo viga (160 x 40 x 40 mm), logrando valores de resistencia a la flexión a los 28 días de 3.4 MPa (mezcla 1) y 4.0 MPa (mezcla 2), y de resistencia a la compresión de 44 MPa (mezcla 1) y 50 MPa (mezcla 2). Estos resultados se consideran un punto de partida para futuras investigaciones, relacionadas con el uso de este tipo de adiciones en la impresión 3D de mezclas cementicias basadas en OPC.

Palabras Claves: impresión 3D, manufactura aditiva, materiales cementicios suplementarios, adiciones minerales, cementos adicionados.

Abstract

This article focuses on the utilization of additions such as microsilica (MS), metakaolin (MK), and calcium carbonate (CaCO_3) for the design of cementitious materials based on ordinary Portland cement (OPC) suitable for 3D printing (additive manufacturing). The additions were incorporated into the mixes as replacements for OPC in quantities of 5-10% (MS), 5-15% (MK), and 5-15% (CaCO_3). The effect of the additions on the fresh and hardened state properties of the mixes was evaluated. The properties studied included extrusion capability, workability (mini slump), flowability (flow table test), setting time, open time, and printability. Additionally, microscopic inspection of the 3D printing mixes was conducted using scanning electron microscopy (SEM), and physical-mechanical characterization was performed through tests for density, absorption, porosity, flexural strength, and compressive strength. The results demonstrated that the additions directly influence the aforementioned properties. It was concluded that the mix 90%OPC-5%MS-5% CaCO_3 (mixture 1) and the mix 90%OPC-5%MS-5%MK (mixture 2) exhibited the most suitable set of characteristics to be implemented as 3D printing cementitious materials. From these mixes, it was possible to 3D print beam-type specimens (160 x 40 x 40 mm), achieving flexural strength values at 28 days of 3.4 MPa (mixture 1) and 4.0 MPa (mixture 2), and compressive strength values of 44 MPa (mixture 1) and 50 MPa (mixture 2). These results are considered as a starting point for future research related to the use of these types of additions in 3D printing of OPC-based cementitious materials.

Keywords: 3D printing, additive manufacturing, supplementary cementitious materials, mineral additions, blended cements.



Introducción

La manufactura aditiva o impresión 3D de materiales cementicios es una técnica moderna y versátil, que en los últimos años ha recibido una gran atención por parte de la industria de la construcción y la ciencia en todo el mundo, debido a que revoluciona la forma en que diseñadores, arquitectos e ingenieros utilizan el cemento. Esta técnica busca la optimización de los procesos constructivos y se fundamenta en la producción de estructuras a partir de capas, donde las edificaciones o componentes prefabricados se imprimen de acuerdo con un modelo digital (1). En términos generales, la impresión 3D nace a mediados de 1983 (2) y a partir de su invención esta tecnología ha ido mejorando al punto de ser utilizada por industrias tales como la farmacéutica, médica, automotriz y aeroespacial (3). No obstante, fue hasta la década de los 90's que se incorporó en la industria de la construcción a través de los métodos de impresión "contour crafting" y "selective aggregation" (4).

La manufactura aditiva se presenta como una alternativa a los sistemas convencionales de construcción basados en estructuras de concreto que exhiben una serie de limitaciones, las cuales se asocian con un incremento notable de los costos de producción y mano de obra. Este incremento se debe a los prolongados tiempos de construcción, el costo de los encofrados y el desperdicio de materiales, que supone entre el 40 y 60% de los costos totales (5). Además, los métodos convencionales presentan una elevada dificultad para la construcción de formas geométricamente complejas, lo cual impide el diseño y la producción de estructuras innovadoras (6). Otro de los inconvenientes que se evidencia en este sector es una alta tasa de accidentes laborales; para el año 2016 en Colombia, se reportaron más de 76 mil accidentes, 75 muertes y 237 enfermedades laborales en el sector de la construcción civil (7).

Por lo anterior, al implementar esta tecnología en la industria de la construcción se obtienen múltiples beneficios, entre los cuales se incluyen una gran variedad y libertad en la geometría de los elementos, permitiendo así diseñar estructuras modernas con la capacidad de adaptarse a diversos entornos que, hasta ahora, han representado un reto para la ingeniería y la arquitectura. Al ser una técnica automatizada y libre del uso de encofrados disminuye hasta en un 70% el tiempo de producción, evita un 60% los residuos de construcción y reduce un 80% de los costos laborales (mano de obra) (8) (9) (10).

En cuanto a las mezclas cementicias utilizadas en impresión 3D, los diseños de mezclas incluyen el uso de materiales cementicios convencionales como el OPC y materiales cementicios suplementarios (adiciones minerales), como, por ejemplo: cenizas volantes, microsílíce (MS) y metacaolín (MK), entre otros (11). De igual manera, se han utilizado adiciones inertes (rellenos) como el carbonato de calcio (CaCO_3) (12). Fibras cortas y discretas (microfibras y nanofibras) de acero, vidrio, poliméricas, basalto y carbono (13) (14) han sido incorporadas como una alternativa al refuerzo de acero tradicional (ausente en elementos impresos en 3D). Igualmente, el uso de aditivos (plastificantes, acelerantes, retardantes, etc.) ha sido reportado en la literatura, sin embargo, la proporción y el tipo de aditivo varía de acuerdo con el diseño de la mezcla y las propiedades requeridas, tanto en estado fresco como endurecido.

En Colombia hay disponibilidad de MS, MK y CaCO_3 , materiales que han sido utilizadas en la impresión 3D. En el primer caso, existen empresas que proveen microsílíce como: SIKA, TOXEMENT y BASF QUÍMICA (15). Además, el territorio nacional es particularmente rico en minas de caliza (CaCO_3), así como también cuenta con una elevada extracción de arcillas (suelos), entre las cuales las caolínicas son utilizadas para la producción de MK mediante un proceso de activación térmica. Una evidencia de esto es que, para el año 2014, la producción de caliza alcanzó los 15.3 millones de toneladas y en el caso de las arcillas, para el año 2017, se reportó una producción de 2.2 millones de toneladas de arcillas entre industriales y comunes (16).

El diseño de mezclas cementicias para impresión 3D incluye la optimización de las propiedades reológicas, siendo importante la evaluación de propiedades en estado fresco como: la fluidez, capacidad de extrusión, trabajabilidad, etc.; al igual que las propiedades mecánicas en estado endurecido, tales como: la resistencia a la compresión, flexión y tracción (4). Otras propiedades de interés incluyen la porosidad, la tasa de contracción y la adhesión entre capas, que son muy importantes debido a que interfieren en el desempeño y características de la tinta de impresión y los elementos finales (aplicaciones). Al respecto, hoy en día los estudios se orientan a la búsqueda de materiales alternativos, evaluación de fibras de refuerzo y optimización de los métodos de impresión tal que permitan obtener las propiedades requeridas, diseños estructurales complejos, calidad en las edificaciones y disminución de los costos de producción.

El presente artículo se enfoca en el diseño de mezclas cementicias aptas para impresión 3D basadas en OPC incorporando adiciones de MK, MS y CaCO_3 . Para ello, se evaluó el efecto de estas adiciones sobre las propiedades en estado fresco y endurecido de las mezclas. Las propiedades analizadas incluyeron: capacidad de extrusión, trabajabilidad (minislump), fluidez (mesa de flujo), tiempo de fraguado, tiempo abierto (open time) y capacidad de impresión. Adicionalmente, se realizó la caracterización físico-mecánica de las mezclas, específicamente se evaluaron la densidad, absorción, porosidad, resistencia a la flexión y compresión y una inspección de las mezclas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

Metodología

Materias primas

Como principal material cementante se utilizó cemento Portland (OPC) tipo UG (uso general). Como materiales cementantes suplementarios (MCS) se utilizaron: microsílíce (MS), metacaolín (MK) y carbonato de calcio (CaCO_3). De acuerdo con reportes previos, estos MCS presentan múltiples beneficios al incorporarse en el diseño de mezclas para impresión 3D. Así, MK favorece la plasticidad y mejora la textura de las piezas impresas (10), además de aumentar la viscosidad de la mezcla y evitar la segregación (17); MS mejora la edificabilidad y la tixotropía de la mezcla en estado fresco (18), y aumenta la resistencia mecánica al densificar la mezcla en estado endurecido (3). El CaCO_3 aumenta la fluidez de la mezcla, disminuye la porosidad y promueve una mayor resistencia a la compresión (17).

La composición química de las materias primas utilizadas se reporta en la tabla 1, esta fue obtenida mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) en un Espectrómetro MagixPro PW-2440. Se observa que el OPC presenta una composición química típica de un cemento tipo UG; y el CaCO_3 posee un alto grado de pureza. MS presenta como principal componente SiO_2 (88.48%). En cuanto al MK su composición química es de naturaleza aluminosilicato, con un contenido de óxidos SiO_2 y Al_2O_3 del 49.83 % y 43.72 %, respectivamente.

El análisis de tamaño de partícula de los materiales se realizó en un granulometro láser modelo MASTERSIZER 2000 (Malvern Instruments). Los resultados se presentan en la tabla 2, donde se evidencia que OPC, MS, MK y CaCO_3 reportan un tamaño promedio de partícula ($D [4:3]$) de 22.54, 83.72, 19.33 y 29.45 μm , respectivamente (19) (20) (21). Cabe resaltar que, el tamaño de partícula reportado para el MS puede estar asociado a partículas aglomeradas de este polvo ultrafino. Se sugiere en futuros estudios utilizar algún aditivo dispersante de estas partículas para optimizar su desempeño en las mezclas.



Tabla 1. Composición química (FRX) de las materias primas (% peso).

Compuesto	OPC	MK	CaCO ₃	MS
SiO ₂	20.43	49.83	1.69	88.48
Al ₂ O ₃	3.83	43.72	0.17	0.38
CaO	53.83	0.06	50.32	0.58
Fe ₂ O ₃	4.92	1.04	0.15	0.67
MnO	0.03	0.01	0.02	0.03
K ₂ O	0.31	0.14	---	2.38
MgO	0.92	0.06	5.43	3.71
P ₂ O ₅	0.10	0.04	---	0.07
Na ₂ O	0.99	0.03	---	1.27
TiO ₂	0.28	1.18	---	0.01
SO ₃	3.18	0.02	0.09	
Cr ₂ O ₃	0.05	0.02	---	
ZrO ₂	---	0.06	---	
NiO	---	0.01	---	
ZnO	0.01	0.01	---	
C (libre)	---	---	---	
Ga ₂ O ₃	---	0.01	---	
SrO	0.16	<0.01	0.18	
ZrO ₂	---	0.06	---	
BaO	0.09	0.05	---	
PbO	---	<0.01	---	
Otros	0.47	---	---	2.42
Perdida por ignición	10.40	3.72	41.95	---

Tabla 2. Distribución granulométrica de las materias primas.

Material	d (0.1) μm	d (0.5) μm	d (0.9) μm	D [4:3] μm
OPC	2.18	16.89	52.29	22.54
MS	19.06	67.81	167.13	83.72
MK	2.83	13.76	43.04	19.33
CaCO ₃	10.32	27.43	51.91	29.45

Diseño de mezclas

Los diseños de mezclas se realizaron tomando en cuenta resultados previos reportados por otros investigadores (12) (22) (23). Se establecieron rangos de composición para cada tipo de adición (MS, MK y CaCO₃), los cuales pueden observarse en la tabla 3. Se optó por estandarizar la relación agua/material cementante (A/C), lo cual se hizo mediante pruebas de extrusión preliminares para relaciones A/C en el rango de 0.30 a 0.55; reportando el mejor comportamiento en cuanto a calidad de impresión y edificabilidad la relación de 0.35. Las dosificaciones de las mezclas se pueden observar en la tabla 4, en donde se destaca la combinación entre adiciones, logrando la síntesis de mezclas binarias (OPC+1 adición) y ternarias (OPC+2 adiciones). Así mismo, se realizó una mezcla de referencia (O100) basada 100% en OPC con el objetivo de evaluar el efecto de las diferentes adiciones. Los ensayos de extrusión preliminares permitieron seleccionar o descartar aquellas formulaciones en las que no fue posible aplicar el proceso de impresión 3D y, por ende, no se tuvieron en cuenta para la

caracterización en estado fresco y endurecido.

Tabla 3. Rangos de composición de materias primas utilizados para los diseños de mezclas.

Material	Rangos de proporción (% wt)
OPC	75 – 95
MS	5 – 10
MK	5 – 15
CaCO ₃	5 – 15

Tabla 4. Diseño de mezclas (proporciones en peso (%)). Relación A/C= 0.35. Abreviaciones en los nombres (ID) de las mezclas: OPC:O, MS:S, MK: K y CaCO₃:C.

ID de mezcla	OPC	MS	MK	CaCO ₃
O100	100	---	---	---
O95S5	95	5	---	---
O90S10	90	10	---	---
O95K5	95	---	5	---
O90K10	90	---	10	---
O85K15	85	---	15	---
O95C5	95	---	---	5
O90C10	90	---	---	10
O90S5C5	90	5	---	5
O90K5S5	90	5	5	---
O85K10S5	85	5	10	---
O85K10C5	85	---	10	5
O80K10C10	80	---	10	10
O75K10C15	75	---	10	15

Pruebas en estado fresco

Ensayo de extrusión

Con base a la metodología planteada por Kazemian et al. (24) se realizó un ensayo manual para evaluar la capacidad de extrusión, calidad de impresión y edificabilidad. Para ello, se empleó una manga pastelera con una boquilla metálica de 12.4 mm de diámetro, que a partir de una presión manual y direccionamiento ejercido por el operario a una velocidad aproximada de 10 mm/s, con un tiempo entre capas de 3 min, permite imprimir cordones y superponerlos uno sobre otro simulando un sistema de impresión 3D (figura 1). Para el mezclado se utilizó una mezcladora Hobart de acuerdo con los lineamientos establecidos en la norma NTC 112.

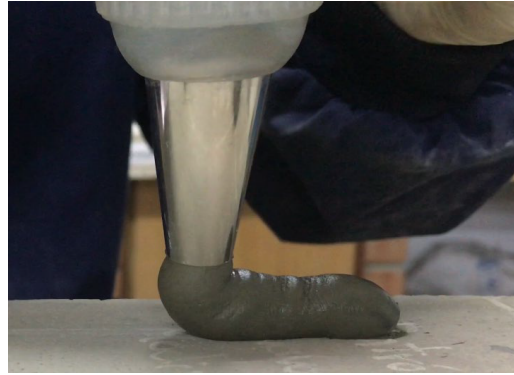


Figura 1. Ensayo de extrusión manual.

Con base en los resultados obtenidos se seleccionaron aquellas mezclas que presentaron el mejor desempeño, para lo cual se diseñó un método de cualificación. Este consistió en la determinación de las necesidades o especificaciones que se evaluaron mediante el ensayo de extrusión, así como los criterios de calificación para cada necesidad y su respectivo nivel de importancia, que oscilo entre 1-10; siendo 10 el nivel de mayor importancia (tabla 5). La valoración de estas necesidades a partir de los criterios y niveles de importancia definidos permitió obtener una calificación numérica para cada mezcla, siendo la mezcla con mayor valoración la más idónea.

Tabla 5. Necesidades o especificaciones evaluadas en el ensayo de extrusión

Necesidades o Especificaciones	Criterios de calificación	Nivel de importancia
Textura superficial (TS)	La capa impresa debe estar libre de defectos superficiales, discontinuidades o exudación.	7
Estabilidad de forma (EF)	El cordón impreso debe satisfacer la coherencia de las dimensiones o uniformidad.	5
Edificabilidad (ED)	Número de capas superpuestas hasta el colapso o deformación de la estructura (máx. 4 capas).	5
Ventana de impresión (VI)	Número de capas que se logran imprimir antes de que el material se endurezca o la presión de extrusión sea superior a la máxima que se puede ejercer (máx. 4 capas).	10
Adherencia entre capas (AC)	Los cordones superpuestos no se resbalan unos sobre otros.	8
Extrudabilidad (EX)	El primer cordón requiere baja presión para ser extruido.	10

Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado inicial se evaluó mediante el aparato de Vicat según la norma ASTM C-191. Esta propiedad se estudió con el propósito de evaluar la influencia de cada adición (MS, MK y/o CaCO_3) en la cinética de reacción de las mezclas.

Trabajabilidad

La trabajabilidad fue determinada a partir del ensayo de minislump (figura 2), el cual es una

variación de la prueba de asentamiento regulada por la norma técnica ASTM C143. A partir de este procedimiento se evaluó la capacidad de retención de forma, la cual es una medida de la cohesión de la mezcla que impide la deformación bajo el esfuerzo ejercido por su propio peso y que garantiza la estabilidad dimensional, especialmente de los cordones impresos, entre tanto no haya un esfuerzo adicional.



Figura 2. Ensayo de asentamiento (minislump).

Fluidez

La fluidez se evaluó mediante la prueba de mesa de flujo definida por la norma ASTM C230. Este ensayo se relaciona con la capacidad de extrusión, dado que, a mayor fluidez, la mezcla va a requerir una menor presión de extrusión. En efecto, el diámetro de la mezcla luego de ser sometida a 25 caídas en la mesa de flujo puede ser considerado como un indicador de la fluidez.

Validación de capacidad de impresión de las mezclas cementicias

Para validar la capacidad de impresión 3D de las mezclas cementicias consideradas óptimas, se realizaron pruebas de impresión en donde también se evaluó la calidad de impresión y edificabilidad. Estas pruebas se llevaron a cabo en una impresora ENDER 3 (figura 3), la cual posee una precisión de impresión de $\pm 0.1\text{mm}$ en un área de trabajo de $220 \times 220 \times 250\text{ mm}$ y una velocidad de impresión de hasta 100 mm/s (25). Esta impresora fue modificada mediante la adaptación de un kit de impresión cerámico tipo embolo-pistón (figura 4) (26).



Figura 3. Impresora ENDER 3. Fuente: (25)



Figura 4. Kit de Impresión 3D cerámica (Eazao kit). Fuente: (26).

Capacidad de impresión y edificabilidad

La capacidad de impresión se evaluó en aquellas mezclas que después de realizar la caracterización en estado fresco reportaron los mejores resultados. En primer lugar, se imprimió un cilindro hueco (sin relleno) de 50 mm de diámetro y 100 mm de altura (figura 5). Para llevar a cabo la impresión se utilizó una velocidad de 10 mm/s, la cual es aproximadamente igual a la velocidad de impresión que se implementó en el ensayo de extrusión manual. El diámetro de la boquilla utilizada fue de 8 mm y la altura de la boquilla fue equivalente a su diámetro, esto debido a que según la teoría es el punto de referencia que indica si debe ser mayor o menor a este (2). Posteriormente, para las mezclas que demostraron una adecuada capacidad de impresión, se evaluó la edificabilidad. Para ello se imprimió un cilindro hueco de 17 capas, cada capa con una altura de 6 mm a una velocidad de impresión de 7 mm/s. Una vez impreso el cilindro se midió la altura final y se comparó con la altura del diseño CAD (altura teórica).

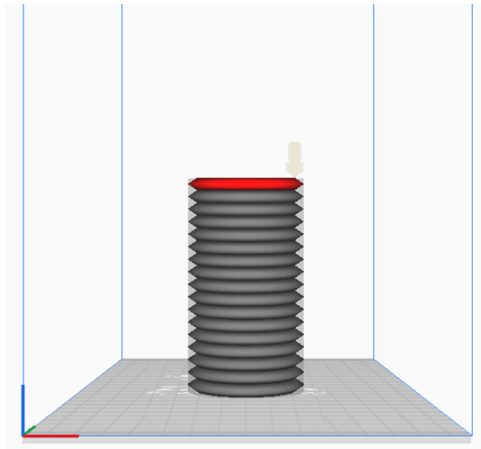


Figura 5. Parametrización del elemento a imprimir a través del software de laminación Ultimaker Cura.

Tiempo abierto "open time"

El tiempo abierto corresponde al intervalo de tiempo en el que la mezcla no sufre un cambio significativo respecto a sus propiedades reológicas iniciales. Para su evaluación, se estudió el efecto del tiempo sobre el asentamiento (minislump) y el índice de fluidez en intervalos de 10 min hasta los 90 minutos, sometiendo la mezcla a cizallamiento mecánico constante entre cada medición.

Con el propósito de evidenciar la pérdida de las propiedades en estado fresco y determinar el tiempo a partir del cual la mezcla no es imprimible, se calculó el esfuerzo de fluencia estático (τ_0) conforme aumentaba el tiempo, siguiendo la metodología planteada por Che y Yang (27) en la cual, mediante el ensayo de consistencia normal es posible relacionar la altura de penetración del vástago del equipo de Vicat y el esfuerzo de fluencia a partir de la Ec. (1). A partir de esta ecuación, si se considera que la fuerza (F) es igual a la masa por la aceleración (Ec. (2)), y que la masa del vástago del aparato de Vicat es 0.3 kg y la gravedad es de $\approx 10 \text{ m/s}^2$, es posible calcular el esfuerzo de fluencia como se muestra en la Ec. (3) (28).

$$F = 2\pi R h \tau_0 \text{ (N)} \quad (1)$$

$$F = m * a = 0.3 \text{ (Kg)} * 10 \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right) = 3 \text{ (N)} \quad (2)$$

$$\tau_0 = \frac{3}{2\pi R h} \text{ (Pa)} \quad (3)$$

Dónde: R = radio del vástago Vicat (m)

h = penetración del vástago Vicat (m)

Caracterización en estado endurecido

La caracterización físico-mecánica de las mezclas cementicias se realizó a partir de la comparación entre los resultados obtenidos en probetas obtenidas mediante impresión 3D y aquellas obtenidas por el método convencional (vaciado y vibrado). Los ensayos físicos incluyeron la determinación de la densidad, absorción y porosidad, y la caracterización mecánica incluyó la evaluación de la resistencia a flexión y compresión.

Densidad, absorción y porosidad

La caracterización de las propiedades físicas como densidad, absorción y porosidad se realizó de acuerdo con la norma ASTM C642. Las probetas utilizadas corresponden a vigas de 140 x 40 x 40 mm. Los dos tipos de probetas (3D y convencionales) se curaron durante 28 días bajo agua.

Resistencia a flexión y compresión

La resistencia a flexión se determinó a los 28 días y la resistencia a compresión a edades de 7 y 28 días de curado. La determinación de ambas propiedades fue realizada de acuerdo con la norma UNE-EN 1015, utilizando vigas de 160 x 40 x 40 mm. En ambos ensayos (compresión y flexión), la aplicación de la carga se realizó en dirección perpendicular a la dirección de la impresión con una velocidad de ensayo de 0.25 MPa/s y 1 mm/min para el ensayo de compresión y flexión, respectivamente.



Caracterización microestructural de la tinta de impresión

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) con el propósito de analizar la interfaz entre las capas, los componentes microestructurales y la porosidad, de manera que los resultados permitieran su correlación con las propiedades en estado endurecido de la tinta de impresión. Para esto se inspeccionaron muestras (fragmentos) extraídas de probetas impresas (3D), previamente curadas bajo agua durante 28 días, en donde se observaban dos o más cordones. Cada muestra (1 cm³) se encapsuló con ayuda de resina poliéster, se lijó y pulió con paño para obtener una superficie plana. Seguidamente, se realizó una inspección en el microscopio óptico con el objetivo de garantizar que la superficie de las muestras estuviese libre de rayas y/o fisuras originadas en el proceso de lijado.

Posteriormente, con el fin de generar una superficie conductora, las muestras se adhirieron sobre una cinta de carbono y luego se realizó un metalizado superficial con oro haciendo uso del equipo Denton Vacuum Modelo Desk IV a una presión de 50 mTorr y un tiempo de 60 s. A continuación, se realizó la inspección en un microscopio JEOL Modelo JSM 6490 LV en el modo de electrones secundarios mediante un voltaje de aceleración de 20kV. Adicionalmente, se efectuaron análisis químicos elementales sobre algunas áreas de inspección, por medio de una sonda EDS de Oxford Instrument Modelo INCA PentaFETx3, que posee una resolución de 137 eV a 5.9 keV.

Resultados y discusión

Caracterización en estado fresco de las mezclas

Ensayo de extrusión manual

En la figura 6 se presentan los resultados del ensayo de extrusión manual y en la tabla 6 se detallan los valores cuantitativos del mismo. En cuanto a las mezclas binarias, se puede observar que las mezclas O95C5 y O90K10 presentaron las mejores características para cada adición. Sin embargo, en general, las mezclas ternarias presentaron un mejor desempeño comparadas a las mezclas binarias. En efecto, los mejores resultados se obtuvieron con las mezclas O90S5C5 y O90K5S5, lo cual demuestra que la sinergia entre las adiciones contribuye positivamente al desempeño de las mezclas en estado fresco. Las mezclas restantes, ya que no cumplían con el conjunto de características necesarias para ser imprimibles o poseer una adecuada capacidad de impresión fueron descartadas.

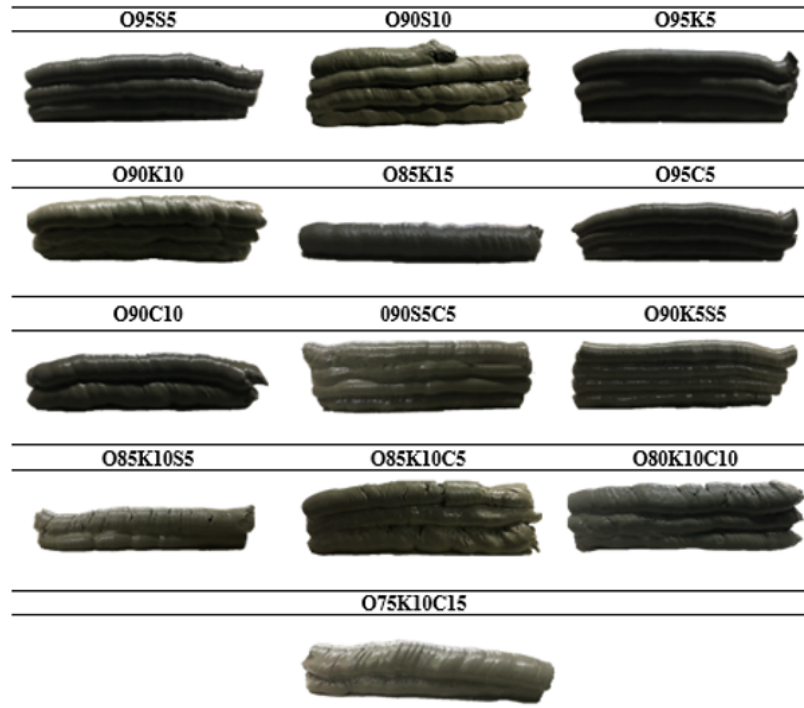


Figura 6. Ensayo de extrusión manual realizado a cada una de las mezclas diseñadas.

Tabla 6. Cualificación de las mezclas mediante el ensayo de extrusión.

ID Mezcla	TS	EF	ED	VI	AC	EX	Puntaje total
Nivel de importancia	7	5	5	10	8	10	
O95S5	8	6	8	10	5	7	322
O90S10	4	8	10	8	10	3	308
O95K5	8	5	8	10	6	9	359
O90K10	9	8	10	10	4	8	365
O85K15	6	10	2	2	0	1	132
O95C5	8	6	8	10	4	10	358
O90C10	10	3	10	5	6	7	328
O90S5C5	9	6	10	10	7	8	379
O90K5S5	8	8	10	10	8	9	397
O85K10S5	5	8	5	5	8	4	257
O85K10C5	9	8	8	8	9	5	330
O80K10C10	9	7	8	8	7	4	309
O75K10C15	10	4	10	5	5	8	338

Tiempo de fraguado inicial

Este ensayo se realizó únicamente en las mezclas que presentaron mejor desempeño en la prueba de extrusión, con la excepción de la formulación O95S5 que se tuvo en cuenta para estudiar la influencia individual del MS y de O100 que corresponde a la mezcla de referencia (100% OPC). En la figura 7 se presentan los tiempos de fraguado inicial para las formulaciones



O90K10, O95S5, O95C5, O90S5C5, O90S5K5 y O100. Como se aprecia en la figura 7, la incorporación de MK disminuye los tiempos de fraguado inicial de las mezclas, tanto en el sistema binario (figura 7a) como en el ternario (figura 7e), con porcentajes de MK del 10% y 5%, respectivamente. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Chen et al. (22). La mezcla binaria que incorpora 5% de MS (figura 7b) también muestra un comportamiento similar. Este efecto, en general, puede ser debido a la elevada reactividad de estas adiciones, al efecto de nucleación que producen a nivel microestructural, al incremento de la formación de etringita primaria y a una mayor activación (disolución) de los silicatos cálcicos presentes en el OPC (29) (30). En el caso particular del MK, al poseer una finura mayor comparado con el OPC, presenta mayor reactividad (31). Por otro lado, la mezcla que incorpora 5% de CaCO_3 (figura 7c) mostró un tiempo de fraguado inicial más prolongado, lo cual puede estar asociado al carácter inerte de la adición al no reaccionar químicamente con los productos de hidratación del OPC (32). En la mezcla ternaria O90S5C5 (figura 7d) se evidencia un comportamiento similar al de la mezcla referencia. Al incorporar simultáneamente las dos adiciones, con características puzolánicas (O90S5K5) (figura 7e), se obtiene una disminución significativa del tiempo de fraguado inicial, siendo esto concordante con el comportamiento mostrado en las mezclas binarias que contienen las adiciones de forma individual.

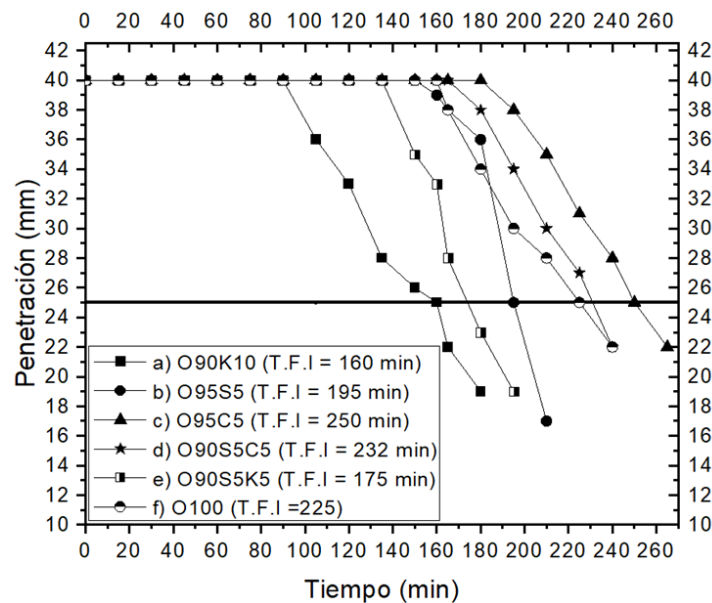


Figura 7. Tiempos de fraguado inicial (T.F.I) de las mezclas: a) O90K10; b) O95S5; c) O95C5; d) O90S5C5; e) O90S5K5; f) O100.

El tiempo de fraguado inicial no puede ser tenido en cuenta como el open time, sin embargo, si existe una relación entre estas propiedades, pues ambas dependen de la cinética de las reacciones de hidratación del material cementante. En este sentido, el open time de las mezclas será estudiado en la sesión 3.2.3.

Trabajabilidad y fluidez

En la tabla 7 se presentan los resultados de trabajabilidad (minislump) e índice de fluidez que se evaluaron para las formulaciones seleccionadas en la prueba de extrusión y la mezcla de referencia O100. Se observa que la mezcla O100 presenta el mayor asentamiento y con la inclusión de las adiciones la trabajabilidad disminuye, especialmente con la incorporación

de MK y MS, tal como se evidencio en la dosificación O90K5S5. Cabe mencionar que la incorporación de 10% de MK provoca que la mezcla se adhiera a la superficie del cono, y al realizar el levantamiento de este una fracción de la mezcla queda en la base y la otra en el cono, imposibilitando la medición del asentamiento. Por su parte, la incorporación de CaCO₃ no alcanza a afectar significativamente la trabajabilidad de la mezcla.

Tal como se mencionó previamente, el asentamiento se relaciona directamente con la trabajabilidad de las formulaciones, es decir, a mayor asentamiento la mezcla exhibirá una mayor trabajabilidad, lo cual es positivo desde el punto de vista de la capacidad de extrusión. Sin embargo, el asentamiento también se puede correlacionar con la estabilidad de forma (deformación bajo la acción de su propio peso).

Tabla 7. Resultados de asentamiento (minislump) e índice de fluidez de las mezclas.

ID DE MEZCLA	ASENTAMIENTO (mm)	ÍNDICE DE FLUIDEZ
OPC	28	128
O90K10	---	100
O95S5	23	119
O95C5	27	124
O90S5C5	25	121
O90K5S5	19	108

En cuanto al ensayo de índice de fluidez, los resultados concuerdan con los obtenidos en el ensayo de asentamiento. En efecto, la mezcla O100 posee el mayor índice de fluidez, y la adición de MK mostro un mayor efecto en esta propiedad, seguida por el MS y por último el CaCO₃. La fluidez se relaciona directamente con la capacidad de extrusión, ya que a mayor fluidez se requiere una menor presión de extrusión, lo cual facilita el proceso. No obstante, si se excede la fluidez optima, la mezcla va a poseer una edificabilidad muy limitada. Así mismo, si el índice de fluidez es muy bajo se corre el riesgo de que la mezcla no se pueda imprimir.

Validación de la capacidad de impresión de las mezclas cementicias

Prueba de extrusión

Las cinco (5) mezclas caracterizadas anteriormente (O90K10; O95S5; O95C5; O90S5C5; O90S5K5) fueron sometidas a un ensayo de extrusión utilizando el sistema de embolo-pistón adaptado a la impresora 3D y adicionalmente se verifico la continuidad y apariencia superficial de las mezclas mediante una inspección visual. Los resultados de estas pruebas se presentan en la figura 8. Cabe aclarar que, para esta prueba la altura de capa fue el mismo ancho, por lo cual la edificabilidad no era un factor a evaluar, pues para ello es necesario una relación altura/ancho de capa menor ($\approx 0.5-0.75$).



Figura 8. Inspección visual de las mezclas realizada durante la prueba de extrusión preliminar.



Como se puede observar en la figura 8, se encontró que las formulaciones binarias O90K10 y O95C5 carecen de capacidad de extrusión y presentan múltiples bloqueos en el sistema de alimentación (manguera) o interrupciones en la salida de la boquilla de la impresora, lo que impide su adecuada impresión 3D. Adicionalmente, la mezcla binaria O95S5, aunque con menos bloqueos que las mezclas anteriores, tampoco presentó un comportamiento óptimo durante la prueba de extrusión. Por el contrario, las formulaciones ternarias O90S5C5 (mezcla 1) y O90K5S5 (mezcla 2) exhibieron un comportamiento relativamente aceptable, dado que se lograron imprimir cordones continuos con una adecuada calidad de impresión.

A partir de estos resultados, se ajustaron las variables de impresión: velocidad de impresión y altura de la boquilla. La velocidad de impresión se redujo de 10 mm/s a 7 mm/s, controlando algunos cortes que se estaban generando en la boquilla durante la salida de la tinta. En cuanto a la altura de la boquilla, esta se fijó en 6 mm (75% del diámetro), en concordancia con lo reportado por Souza et al. (2), quienes concluyen que una altura de boquilla menor al diámetro otorga cordones redondeados en los lados y planos en la parte superior, aumentando así el área de contacto (apoyo) entre capas y por ende una mejor calidad de impresión.

Con las variables de impresión ajustadas, se realizó nuevamente el ensayo de impresión de las mezclas O90S5C5 (mezcla 1) y O90K5S5 (mezcla 2), esta vez para vigas sin relleno de 140x40x40 mm, obteniendo los resultados que se observan en la figura 9. En ambos casos se observó una notable mejora en la calidad de impresión, puesto que se observaron cordones (capas) uniformes y superficies libres de discontinuidades. En el caso de la mezcla 1, la inclusión de un 5% de CaCO_3 aumenta la fluidez (18). Sumado a esto, la adición de un 5% de MS, mejora las propiedades reológicas y aumenta la viscosidad de la mezcla (23). En el caso de la mezcla 2, se evidenció un mejor acabado superficial en comparación con la mezcla 1, posiblemente relacionado con la adición de MK en bajas proporciones (5%) (6) (33).

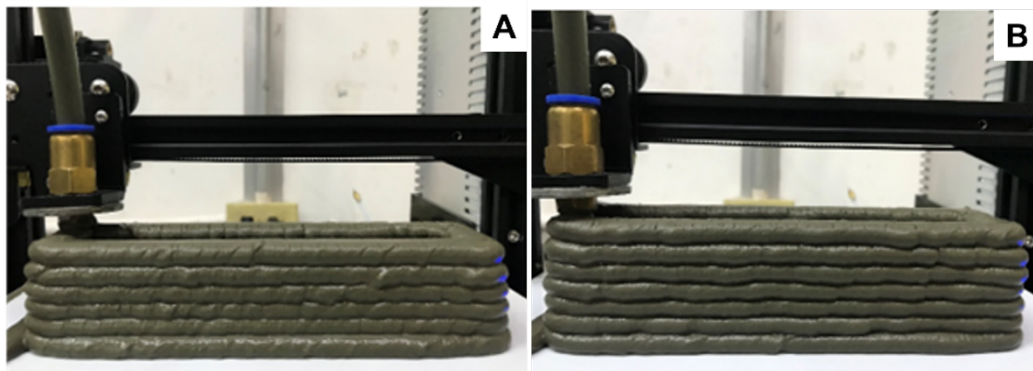


Figura 9. Prueba de impresión 3D de la Mezcla 1 (A) y Mezcla 2 (B). Impresión de una viga sin relleno de 140x40x40 mm.

Prueba de edificabilidad

El ensayo de edificabilidad se realizó para las formulaciones O90S5C5 (mezcla 1) y O90K5S5 (mezcla 2) (figura 10). En ambos casos, se puede observar que las mezclas cementicias presentaron una adecuada edificabilidad, dado que, una vez se imprimieron las 17 capas, la altura final del cilindro impreso fue aproximadamente igual a la altura de diseño (101.6 mm). Esto es concordante con la investigación realizada por Long et al. (34), quienes reportan que la

incorporación de hasta el 15% MS contribuye con la obtención de una adecuada edificabilidad, debido a un aumento de la densidad de empaquetamiento (interacción entre partículas) y la modificación las propiedades reológicas de la mezcla (23).

De la misma manera, la adición de MK ha demostrado mejorar la resistencia en estado fresco de las mezclas, debido a que aumenta la cohesión y el esfuerzo de fluencia estático mediante un efecto de relleno y la interacción física entre las partículas (6), lo que en ambos casos se ve reflejado en el aumento de la viscosidad, estabilidad y edificabilidad en estado fresco.

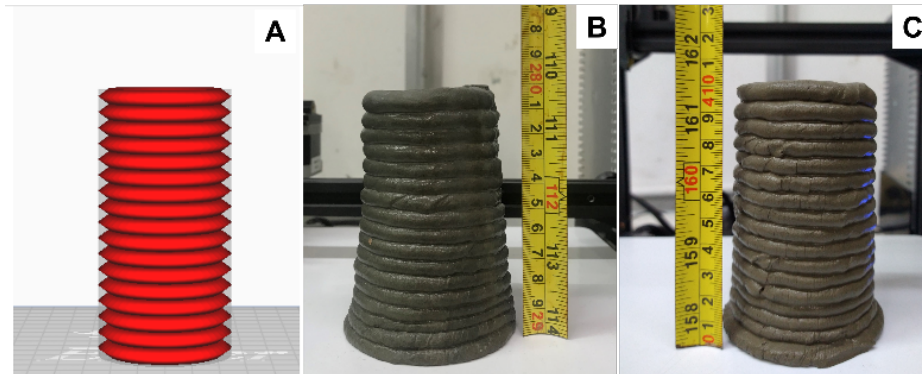


Figura 10. Ensayo edificabilidad: A) cilindro diseñado (CAD); B) Mezcla 1; C) Mezcla 2.

Tiempo abierto (open time)

En las figuras 11 y 12 se presentan los resultados obtenidos luego de evaluar el efecto del tiempo sobre el asentamiento e índice de fluidez de la mezcla 1 y 2, respectivamente. En general, se observa que el transcurso del tiempo afecta ambas propiedades, siendo leve durante los primeros minutos hasta un punto crítico en el cual la trabajabilidad y la fluidez de las mezclas disminuyen notablemente. En el caso de la mezcla 1 este fenómeno tiene lugar a los 60 min, mientras que para la mezcla 2 el punto crítico se presenta a los 40 min.

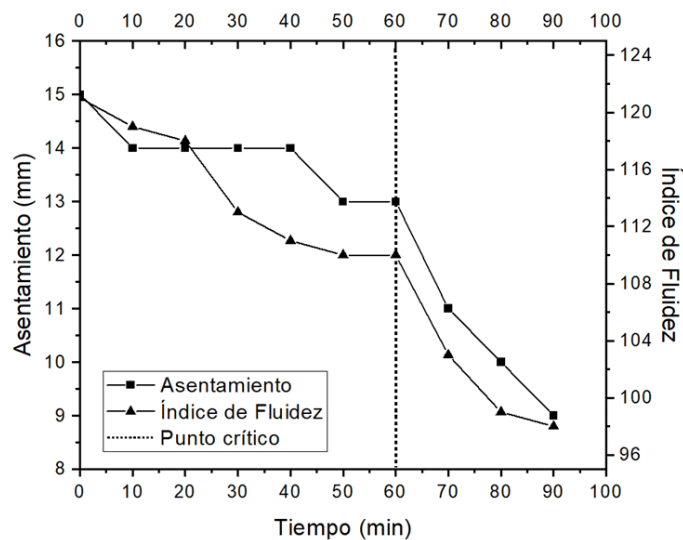


Figura 11. Efecto del tiempo sobre el asentamiento e índice de fluidez de la Mezcla 1.

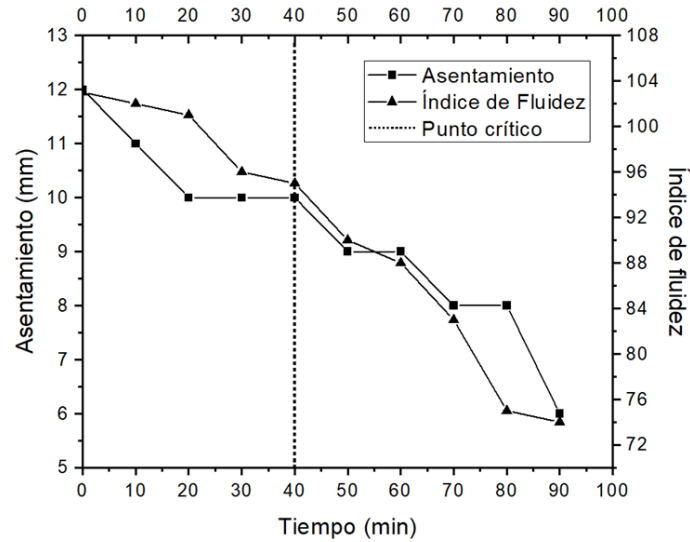


Figura 12. Efecto del tiempo sobre el asentamiento e índice de fluidez de la Mezcla 2.

De la misma manera, en la figura 13 y 14 se evidencia el cambio que sufre el esfuerzo de fluencia estático (calculado mediante la ecuación 1) con el avance del tiempo para las mezclas 1 y 2, respectivamente. Se encontró que, al cabo de 60 minutos la mezcla 1 alcanzaba un esfuerzo de fluencia estático de 2387 Pa, tiempo a partir del cual esta propiedad aumento drásticamente. Por su parte, la mezcla 2 reporto este mismo comportamiento a partir de los 40 minutos. Se debe resaltar que estos valores de esfuerzo de fluencia estático coinciden con los reportados por otros investigadores utilizando métodos indirectos tales como el utilizado en esta investigación (27) (35).

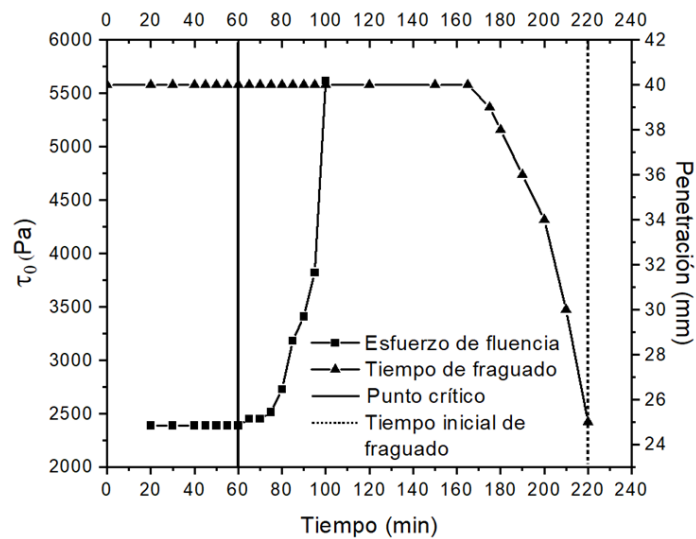


Figura 13. Curvas de esfuerzo de fluencia (τ_0) vs. tiempo de fraguado inicial para la Mezcla 1.

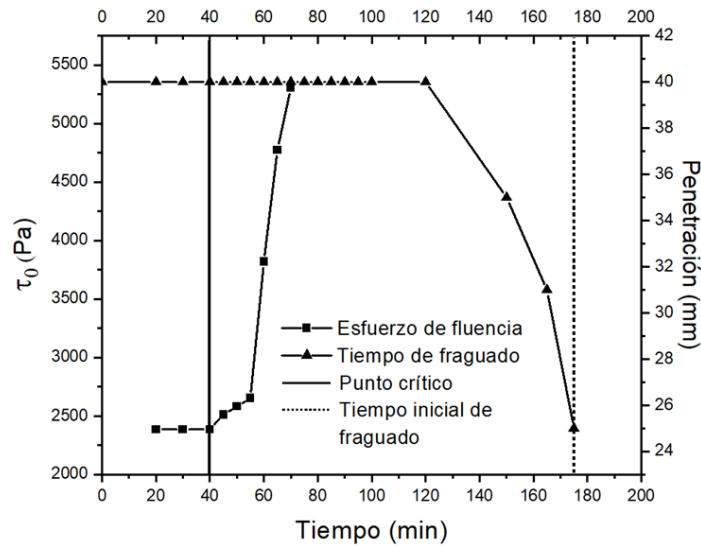


Figura 14. Curvas de esfuerzo de fluencia (τ_0) vs. tiempo de fraguado inicial para la Mezcla 2.

Los resultados del esfuerzo de fluencia estático en función del tiempo son concordantes con el comportamiento mostrado por estas mismas mezclas en el ensayo de asentamiento e índice de fluidez, lo cual permite concluir que el open time de la mezcla 1 y 2 corresponde a 60 y 40 min, respectivamente. Cabe aclarar que, estos resultados se limitan a una condición en la cual la mezcla se mantenga en constante agitación (o mezclado) durante este intervalo de tiempo. En condiciones estáticas, los valores de open time pueden verse drásticamente afectados.

Cabe mencionar que, el open time de las mezclas 1 y 2 corresponde aproximadamente a una tercera parte del tiempo de fraguado inicial, lo cual, teniendo en cuenta la temperatura ambiente promedio del lugar en el que se realizó el ensayo (25°C), es concordante con lo reportado en las fichas técnicas de mezclas cementicias aptas para impresión 3D, tales como: Sikacrete®-751 3D (Microhormigón monocomponente de fraguado rápido para la impresión 3D) (36).

Así mismo, la diferencia en el open time entre la mezcla 1 y 2 radica en que, como se ha mencionado anteriormente, la mezcla 2 posee dos adiciones de naturaleza puzolánica, promoviendo una cinética de hidratación mucho más acelerada en comparación a la mezcla 1, generando mayor cantidad de productos de hidratación y enlaces entre las partículas durante los primeros minutos, lo cual se refleja en la disminución de las propiedades en estado fresco (37). No obstante, a pesar de la diferencia, ambas mezclas presentan un tiempo abierto adecuado, esto teniendo en cuenta que el open time (en condiciones estáticas) de mezclas para impresión 3D comerciales como la Sikacrete®-751 3D se encuentra en el intervalo de 10 a 15 minutos (a una temperatura ambiente de entre 20 °C y 30 °C), mientras que, tanto para la mezcla 1 y 2, el open time (en constante agitación) corresponde a 60 y 40 min, respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización en estado fresco de las mezclas, se concluye que aquellas que reunieron las propiedades óptimas de tiempo de fraguado, asentamiento, índice de fluidez, capacidad de impresión, edificabilidad y tiempo abierto, y que en consecuencia pueden considerarse como aptas para ser impresas en 3D, fueron las formulaciones O90S5C5 (mezcla 1) y O90K5S5 (mezcla 2), por lo cual se procedió con la impresión y caracterización de las propiedades mecánicas de estas mezclas en estado endurecido y su respectiva comparación con probetas producidas bajo el método convencional de vaciado y vibrado (vs. impresión 3D).



Caracterización en estado endurecido de las mezclas cementicias

Densidad, absorción y porosidad

Los resultados de densidad, absorción y porosidad para especímenes obtenidos mediante el método de impresión 3D y el convencional (vaciado y vibrado) se pueden observar en la Tabla 8. Se observa que la densidad seca y aparente de ambas formulaciones O90S5C5 (mezcla 1) y O90K5S5 (mezcla 2) es levemente mayor para el caso de las probetas impresas vs. las probetas convencionales. En cuanto a la absorción y porosidad, se evidencia que la manufactura aditiva tiene un impacto positivo sobre estas propiedades, puesto que, las probetas impresas poseen menor absorción y porosidad. En efecto, la reducción de la absorción y porosidad para la mezcla 1 fue del 5.60% y 3.58%, respectivamente, y para el caso de la mezcla 2 del 2.77% y 2.37%, respectivamente.

Tabla 8. Resultados de densidad, absorción y porosidad de las mezclas 1 y 2. Comparación entre probetas impresas vs. convencionales.

ID Mezcla	Densidad seca (bulk) (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Absorción (%)	Volumen de poros (%)
Mezcla 1- 3D	1.64	2.64	22.76	37.72
Mezcla 1 – Conv.	1.60	2.62	24.11	39.12
Mezcla 2 – 3D	1.55	2.57	25.57	39.79
Mezcla 2 – Conv.	1.50	2.54	26.30	40.75

3D= probetas impresas; Conv. = Probetas convencionales

Este comportamiento puede ser debido a que la tecnología implementada en el sistema de impresión 3D permite que, en primer lugar, la mezcla sea compactada por la presión ejercida por el sistema embolo-pistón durante su extrusión, contribuyendo con la eliminación del aire naturalmente atrapado durante el proceso de mezclado y llenado del cilindro de la extrusora. Al mismo tiempo, el método de deposición capa por capa evita la inclusión de poros adicionales que se pueden generar durante la impresión 3D. Adicionalmente, teniendo en cuenta que la altura de la boquilla es menor que el diámetro de la capa, se promueve la densificación durante la impresión 3D de las mezclas cementicias (2). En contraste, el método convencional de vaciado y vibrado no garantiza la liberación de todo el aire naturalmente atrapado por la mezcla, siendo normal la obtención de un mayor nivel de porosidad.

Por otro lado, al comparar ambas mezclas cementicias (mezcla 1 vs. mezcla 2) se observa que la formulación O90K5S5 posee una mayor absorción y porosidad, esto puede ser debido a la presencia de MK en la dosificación. Por su parte, en el caso particular de la formulación O90S5C5, se observa una menor absorción y porosidad, siendo coherente con la inclusión de CaCO₃, el cual es una adición inerte que actúa como filler (relleno), generando una mayor densidad y empaquetamiento de las partículas (18).

Resistencia a la flexión y compresión

En la figura 15 se presenta el ensayo de resistencia a la flexión realizado para las formulaciones O90S5C5 (mezcla 1) y O90K5S5 (mezcla 2) a los 28 días de curado bajo el agua, siendo la dirección de aplicación de la carga perpendicular a la dirección de impresión. Los resultados

obtenidos se presentan en la figura 16. En esta se puede observar que el método de manufactura aditiva no afecta el desempeño mecánico de las mezclas, siendo las probetas impresas las de mayor resistencia. En efecto, la resistencia a la flexión de las probetas impresas fue de 3.4 MPa y 4.0 MPa para las mezclas 1 y 2, respectivamente, en comparación, las probetas convencionales alcanzaron una resistencia a la flexión de 3.2 MPa para ambas mezclas (1 y 2). En general, independientemente del tipo de probeta utilizada (impresas o convencionales), la mezcla 2 reporto una resistencia a la flexión mayor o igual a la mezcla 1.



Figura 15. Montaje del ensayo de resistencia a la flexión realizado a las mezclas cementicias. Ensayo a tres puntos de una viga de 140 x 40 40 mm.

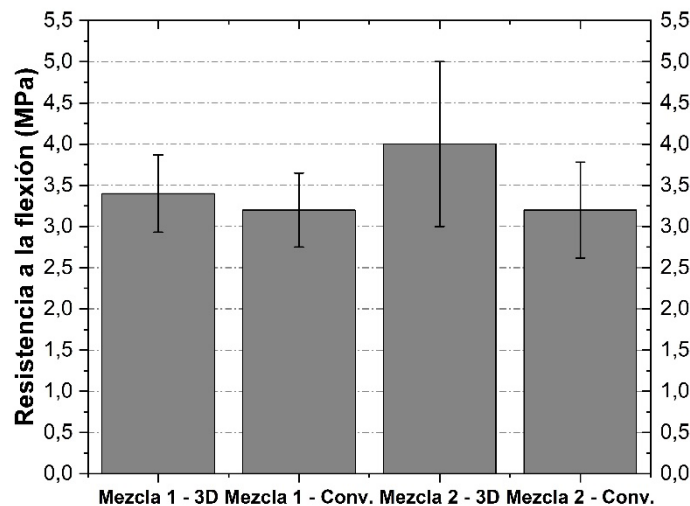


Figura 16. Resistencia a la flexión (28 días) reportada por las mezclas 1 y 2. 3D= probetas impresas; Conv. = Probetas convencionales.

De la misma manera, los resultados del ensayo de resistencia a la compresión (figura 17) a los 7 y 28 días de curado se pueden observar en la figura 18. Al igual que en el ensayo de resistencia a la flexión, se observa que las probetas obtenidas mediante el método de impresión 3D exhiben un leve incremento en esta propiedad respecto a las probetas convencionales. En efecto, para el caso de las probetas impresas, la resistencia a la compresión reportada a los 28 días de curado fueron 43.6 MPa (Mezcla 1) y 50.4 MPa (Mezcla 2), respectivamente. Por su parte, las probetas



convencionales reportaron resistencias a los 28 días de curado de 42.0 MPa (Mezcla 1) y 45.6 MPa (Mezcla 2), respectivamente. Como se evidenció en el ensayo de densidad, absorción y porosidad, la manufactura aditiva promovió una menor porosidad en los especímenes fabricados, y en consecuencia el desempeño mecánico de las probetas impresas puede ser favorecido (38).

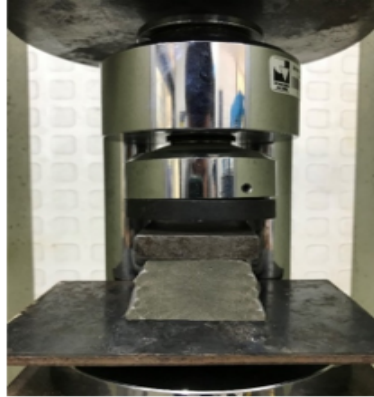


Figura 17. Montaje del ensayo de resistencia a la compresión realizado a las mezclas cementicias.

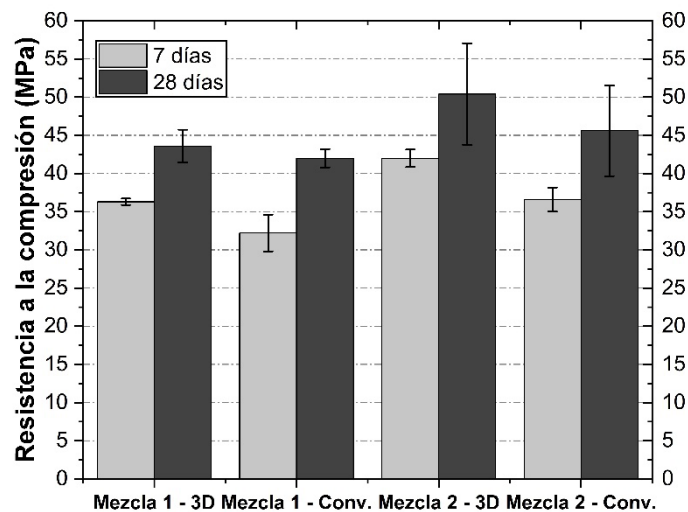


Figura 18. Resistencia a la compresión a los 7 y 28 días reportada por la Mezcla 1 y Mezcla 2. 3D= probetas impresas; Conv. = Probetas convencionales

En el mismo orden de ideas, se evidencio que la mezcla 2 (formulación O90K5S5) posee una mayor resistencia a la compresión en comparación a la mezcla 1 (formulación O90S5C5). Esta diferencia, tanto en compresión como en flexión, si bien no es sumamente significativa, se debe a que la mezcla 2 incorpora en su dosificación dos adiciones de carácter puzolánico (MS y MK), las cuales promueven la formación de una mayor cantidad de gel C-S-H (tobermorita) a partir de la reacción puzolánica con el hidróxido de calcio formado en las reacciones de hidratación del OPC (24) (33). Por su parte, la mezcla 1 incorpora una puzolana (MS) y un filler (CaCO_3); si bien el CaCO_3 contribuye con la densificación de la microestructura al actuar como filler, no presenta reacción puzolánica al ser inerte (18), por lo cual es coherente que esta mezcla alcance una menor resistencia con relación a la mezcla 1 (12).

Es importante resaltar que, pese a la diferencia en la resistencia mecánica entre la mezcla 1 y 2, ambas presentan excelentes propiedades mecánicas, dado que a los 28 días reportaron

resistencias a la compresión superiores a los 42 MPa. Estos resultados concuerdan con los reportados por otros investigadores, quienes relacionan resistencias del orden de 40 MPa para mezclas impresas basadas en OPC (39) (40) (22). Cabe destacar que ambas mezclas reportan valores de resistencia mecánica típicos para concretos de alta resistencia (entre 42-100 MPa a los 28 días) (41).

Caracterización microestructural

En la figura 19 se presenta un esquema de la caracterización microestructural realizada a la mezcla 1, la cual inicia con una inspección visual de un corte transversal de la probeta impresa (figura 19a), que posteriormente es observada a través de microscopía óptica (figura 19b) y finalmente a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) (figura 19c). Inicialmente, a través del corte transversal de la probeta impresa se observa un material completamente compacto (sólido), es decir, no se evidencia una división entre las distintas capas. Así mismo, se aprecia una microestructura de baja porosidad. A través de la microscopía óptica, a simple vista no se observan fisuras y/o grietas, sin embargo, mediante la MEB es posible apreciar con más nivel de detalle la zona entre capas, siendo evidente la interfaz entre los cordones impresos. Así mismo, se logra corroborar el bajo nivel de porosidad de la mezcla impresa.

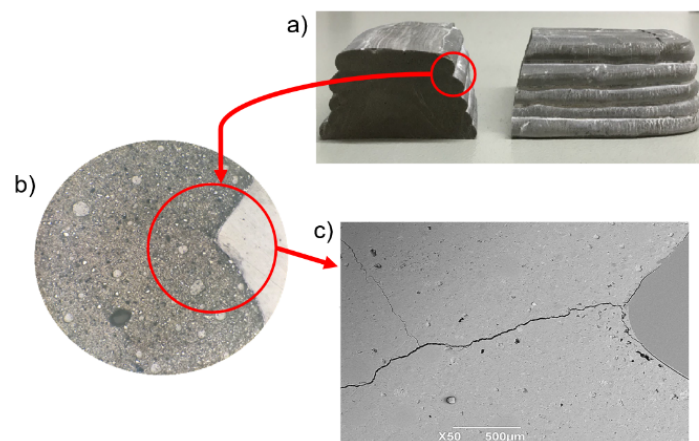


Figura 19. Caracterización microestructural de la probeta impresa correspondiente a la Mezcla 1: a) zona de inspección entre capas; b) inspección visual (estereomicroscopio óptico 5x) de la zona entre capas; c) inspección mediante microscopía electrónica de barrido (MEB 50x) de la zona entre capas.

La inspección de la interfaz entre capas se expone en la figura 20, en esta se encuentra que la división de las capas corresponde a una abertura con un promedio de $8.97 \mu\text{m}$. No obstante, existen zonas como las resaltadas en la microscopía en las cuales esta abertura tiende a reducirse significativamente. La existencia de esta interfaz se fundamenta en las características del sistema constructivo de impresión 3D utilizado en este trabajo, dado que se superponen cordones de un mismo material, pero con diferente tiempo de colocación, por lo cual existe una diferencia en las propiedades en estado fresco entre una capa y otra, dando lugar a una zona de interfaz (15).

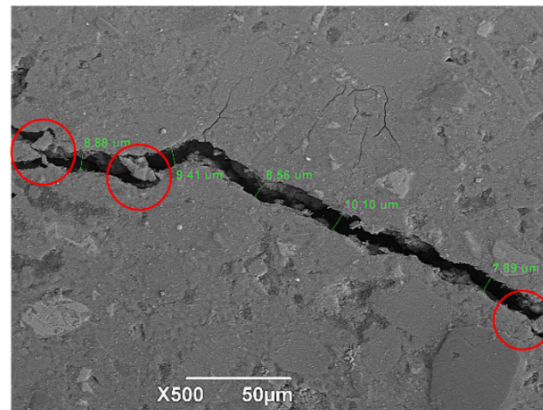


Figura 20. Observación microscópica de la zona entre capas de la Mezcla 1

De igual forma, en los cordones se pueden observar microfisuras circundantes a la interfaz y hacia el interior de estos, lo cual se debe principalmente a la retracción autógena o química, la cual es provocada por la naturaleza del proceso de hidratación de la mezcla cementicia (42). No obstante, tanto la interfaz como las microfisuras no tienen una incidencia significativa en la resistencia mecánica, lo cual se pudo comprobar a partir de los ensayos de resistencia a la flexión y compresión discutidos anteriormente.

Por otra parte, en la figura 21 y tabla 9 se presentan los resultados de caracterización elemental (EDS) correspondientes a la mezcla 1. El análisis elemental permitió identificar aglomerados de MS (puntos ricos en sílice), que teniendo en cuenta la escala de la microscopia, llegan a ser superiores a las 50 μm . Este resultado permite concluir que el MS no se logró dispersar efectivamente dentro de la matriz, lo que sugiere el uso de aditivos dispersante en próximas investigaciones.

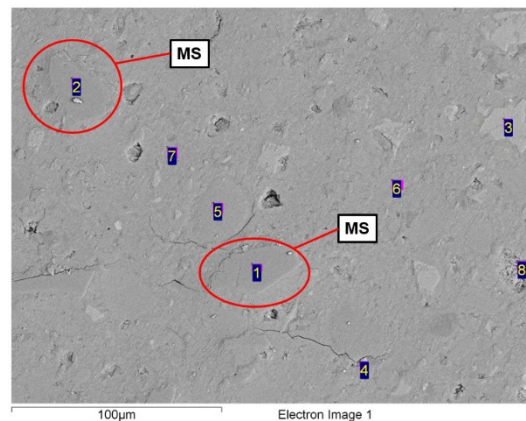


Figura 21. Caracterización elemental (EDS) de la Mezcla 1.

Tabla 9. Resultados de la caracterización elemental (EDS) de la Mezcla 1.

Zona	O %	Al %	Si %	Ca %	Fe %	Total
1	28.60		71.40			100.00
2	22.21		77.79			100.00
3	18.75	12.90		40.72	27.63	100.00
5	28.21		45.67	26.12		100.00
6	43.18	3.44	12.99	40.39		100.00
7	42.24		11.86	45.90		100.00
8	43.34	2.33	13.20	41.13		100.00

En la figura 22 se aprecia una matriz homogénea que corresponde al gel compuesto por los productos de hidratación del OPC y de reacción puzolánica del MS. Igualmente, se observan partículas de CaCO_3 distribuidas de manera homogénea a lo largo de la matriz. La finura de estas partículas y su distribución hacen que este filler promueva una mayor densidad de empaquetamiento y a su vez contribuya con el aumento de la resistencia mecánica (18).

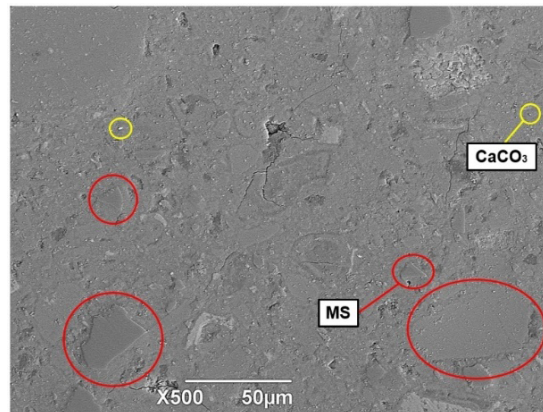


Figura 22. Microscopía electrónica de barrido (MEB 500x) de la Mezcla 1.

De la misma manera, en la Figura 23 se presenta un esquema de la caracterización microestructural realizada a la mezcla 2. En las figuras 23a y 23b se logra observar una estructura homogénea y sólida, concordante con los resultados mecánicos que reportó esta tinta cementicia. Por su parte, en la microscopía electrónica de barrido (MEB) (figura 23c) se logró evidenciar la interfaz entre las capas, que se extiende a lo largo del material. Así mismo, se observa un leve incremento de la porosidad microestructural respecto a la presentada por la mezcla 1.

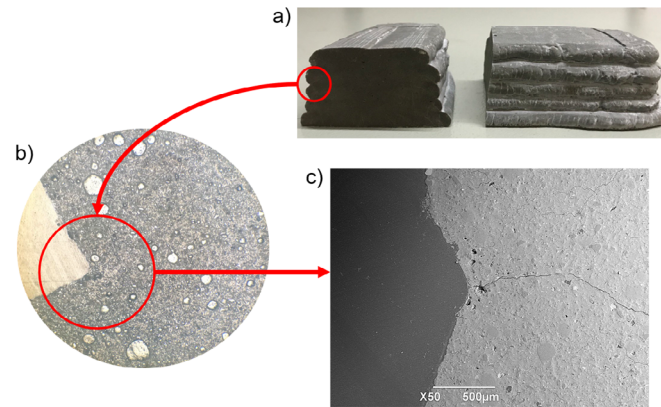


Figura 23. Caracterización microestructural de la probeta impresa correspondiente a la Mezcla 2: a) zona de inspección entre capas; b) inspección visual (estereomicroscopio óptico 5x) de la zona entre capas; c) inspección mediante microscopía electrónica de barrido (MEB 50x) de la zona entre capas.

La figura 24 muestra con más detalle la zona entre capas, en la cual se evidencia una interfaz con una división promedio de $3.03 \mu\text{m}$. Sin embargo, esta interfaz se reduce significativamente en algunas zonas, las cuales se resaltan dentro de la imagen. Esta interfaz, así como las microfisuras que se observan, son producto del mismo fenómeno que se explicó anteriormente (retracción autógena o química). Así mismo, la mayor porosidad mostrada por la Mezcla 2 concuerda con los resultados reportados en el ensayo de densidad, absorción y porosidad, en el cual se encontró que la mezcla 2 es un 5.20 % más porosa que la mezcla 1.

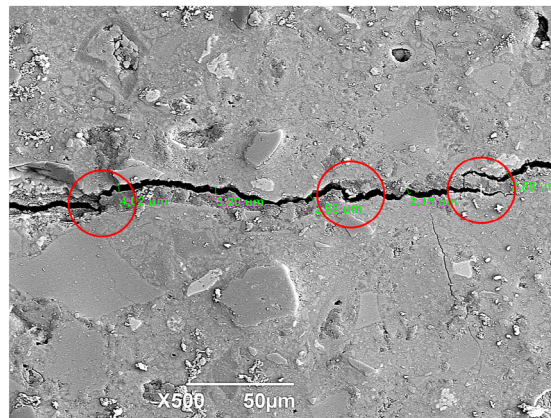


Figura 24. Observación microscópica de la zona entre capas de la Mezcla 2.

En la figura 25 y tabla 10 se presentan los resultados de caracterización elemental (EDS) realizado a la mezcla 2. De manera similar al caso anterior (Mezcla 1), se identificaron partículas de MS aglomeradas, las cuales también pueden evidenciarse en la figura 26. Por el contrario, no se observan partículas de MK, lo que sugiere un alto grado de reacción puzolánica de esta adicción, concordando con los resultados mecánicos reportados por esta mezcla.

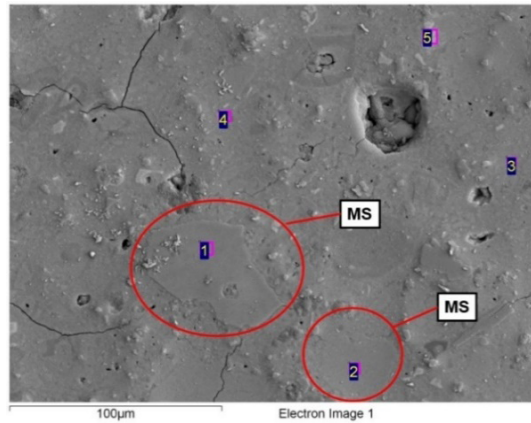


Figura 25. Caracterización elemental (EDS) de la Mezcla 2.

Tabla 10. Resultados de la caracterización elemental (EDS) de la Mezcla 2.

Zona	C %	O %	Mg %	Al %	Si %	K %	Ca %	Ti %	Fe%	Total
1		36.61		13.14	36.58	1.61	1.89	0.99	9.18	
2	8.92	44.50			46.57					
3	7.52	44.99	1.14	3.21	7.09		32.19		3.84	
4	7.08	42.99		3.38	9.34		35.62		1.59	
5	5.39	32.71	2.77	5.01	6.80		47.32			

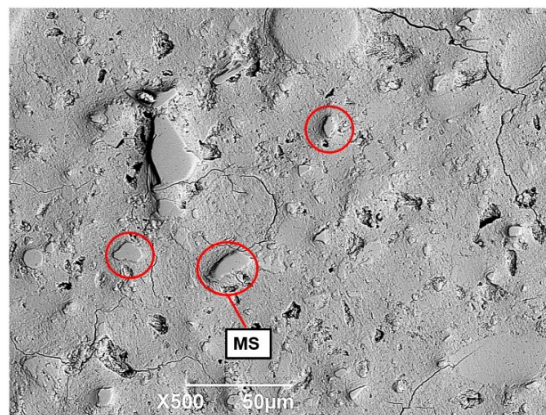


Figura 26. Microscopía electrónica de barrido (MEB 500x) de la Mezcla 2.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las formulaciones O90S5C5 (mezcla 1) y O90K5S5 (mezcla 2), además de poseer las propiedades en estado fresco necesarias para considerarse como mezclas cementicias aptas para impresión 3D, presentan una microestructura homogénea y sólida que concuerda con las propiedades mecánicas reportadas por estas mismas mezclas.



Conclusiones

Se lograron obtener dos mezclas cementicias, basadas en cemento Portland (OPC) y adiciones de microsílíce (MS), metacaolín (MK) y carbonato de calcio (CaCO_3), que cumplen con las propiedades necesarias, tanto en estado fresco como en estado endurecido, para ser utilizadas en impresión 3D. Estas formulaciones corresponden a: Mezcla 1 (90%OPC + 5%MS + 5% CaCO_3) y Mezcla 2 (90%OPC + 5%MS + 5%MK).

Las formulaciones O90S5C5 (Mezcla 1) y O90K5S5 (Mezcla 2), definidas como óptimas para impresión 3D, presentaron un open time (tiempo abierto) de 60 y 40 minutos, respectivamente.

La adición de MS, MK y CaCO_3 en las mezclas cementicias basadas en OPC permitió la optimización de las propiedades en estado fresco, necesarias para alcanzar una adecuada capacidad de impresión. En efecto, las formulaciones O90S5C5 (Mezcla 1) y O90K5S5 (Mezcla 2) presentaron un adecuado nivel de trabajabilidad (minislump), fluidez y edificabilidad.

Las mezclas cementicias seleccionadas para impresión 3D demostraron alcanzar un adecuado desempeño mecánico a los 28 días de curado. En efecto, los valores de resistencia mecánica de los elementos impresos oscilaron entre 44-50 MPa y 3-4 MPa para la resistencia a la compresión y resistencia a la flexión, respectivamente. Al respecto, la adición de MK promovió los mayores desempeños mecánicos, por encima del CaCO_3 (adición inerte), lo cual estaría relacionado con su mayor grado de reactividad puzolánica.

Los resultados obtenidos en esta investigación sugieren la posibilidad de evaluar el uso de estas mezclas en la impresión 3D de elementos estructurales, pudiendo ser este el objeto de futuras investigaciones.

Agradecimientos

Los autores, miembros del Grupo Materiales Compuestos (CENM), agradecen al proyecto "Desarrollo de un sistema de impresión 3D de materiales no convencionales sostenibles para el avance de la infraestructura rural del departamento del Cauca" de la Universidad del Valle, financiado a través de la convocatoria 6 del bienio 2021-2022 del Sistema General de Regalías (SGR) (BPIN 2020000100625).

Referencias

1. Hager I, Golonka A, Putanowicz R. 3D Printing of Buildings and Building Components as the Future of Sustainable Construction? In: Procedia Engineering. Elsevier Ltd; 2016. p. 292–9.
2. Souza MT, Ferreira IM, Guzi de Moraes E, Senff L, Novaes de Oliveira AP. 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects. Journal of Building Engineering. 2020;32(September).
3. Baduge SK, Navaratnam S, Abu-Zidan Y, McCormack T, Nguyen K, Mendis P, et al. Improving performance of additive manufactured (3D printed) concrete: A review on material mix design, processing, interlayer bonding, and reinforcing methods. In: Structures. Elsevier; 2021. p. 1597–609.
4. Khan MS, Sanchez F, Zhou H. 3-D printing of concrete: Beyond horizons. Cem Concr Res. 2020;133(March).

5. Skibicki S. Optimization of cost of building with concrete slabs based on the maturity method. In: IOP conference series: materials science and engineering. IOP Publishing; 2017. p. 22061.
6. Lloret E, Shahab AR, Linus M, Flatt RJ, Gramazio F, Kohler M, et al. Complex concrete structures: Merging existing casting techniques with digital fabrication. *CAD Computer Aided Design*. 2015 Mar 1;60:40–9.
7. Zambrano. Salud y accidentalidad en el sector de la construcción de Colombia [Internet]. 2019. Available from: <https://intergremialconstruye.org/salud-y-accidentalidad-en-el-sector-de-la-construccion-de-colombia/>
8. Bandyopadhyay A, Heer B. Additive manufacturing of multi-material structures. Vol. 129, *Materials Science and Engineering R: Reports*. Elsevier Ltd; 2018. p. 1–16.
9. Ranjha S, Kulkarni A, Sanjayan J. 3D Construction Printing–A Review with Contemporary Method of Decarbonisation and Cost Benefit Analysis. In: *First International Conference on 3D Construction Printing (3DcP), and the 6th International Conference on Innovative Production and Construction (IPC 2018)*. 2018.
10. Weller C, Kleer R, Piller FT. Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *Int J Prod Econ*. 2015 Jun 1;164:43–56.
11. Pawel Sikora, Mehdi Chougan, Karla Cuevas, Marco Liebscher, Viktor Mechtcherine, Seyed Hamidreza Ghaffar, Maxime Liard, Didier Lootens, Pavel Krivenko MS and DS. The effects of nano- and micro-sized additives on 3D printable cementitious and alkali-activated composites: a review. 2021.
12. Vergara LA, Colorado HA. Additive manufacturing of Portland cement pastes with additions of kaolin, superplastificant and calcium carbonate. *Constr Build Mater* [Internet]. 2020;248:118669. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118669>
13. Asprone D, Menna C, Bos FP, Salet TAM, Mata-Falcón J, Kaufmann W. Rethinking reinforcement for digital fabrication with concrete. *Cem Concr Res*. 2018;112:111–21.
14. Hambach M, Rutzen M, Volkmer D. Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste. In: *3D concrete printing technology*. Elsevier; 2019. p. 73–113.
15. Zhang Y, Zhang Y, Liu G, Yang Y, Wu M, Pang B. Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink. *Constr Build Mater* [Internet]. 2018;174:263–71. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115>
16. Perrot A, Rangeard D, Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Mater Struct*. 2016;49(4):1213–20.
17. Carneau P, Mesnil R, Roussel N, Baverel O. An exploration of 3d printing design space inspired by masonry. In: *Proceedings of IASS Annual Symposia. International Association for Shell and Spatial Structures (IASS)*; 2019. p. 1–9.
18. Lothenbach B, Le Saout G, Gallucci E, Scrivener K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cem Concr Res*. 2008;38(6):848–60.
19. IMPADOC S.A. Impacar-24 [Internet]. 2015 Aug [cited 2022 Nov 21]. Available from: <https://impadoc.com/wp-content/uploads/2021/02/EMV-023-Impacar-24.pdf>





20. TOXEMENT. MICROSÍLICE [Internet]. 2016 [cited 2022 Dec 6]. p. 1–7. Available from: https://www.toxement.com.co/media/3379/microsi-lice_p.pdf
21. MAPEI. Microsilica Aditivo de humo de sílice densificado [Internet]. 2020 [cited 2022 Dec 6]. p. 1–2. Available from: https://cdnmedia.mapei.com/docs/librariesprovider10/products-documents/1_3000327-microsilica-sp_1bc1304e68eb40bb88957bbb62ce14da.pdf?sfvrsn=27aec7cd_0
22. Chen Y, Li Z, Chaves Figueiredo S, Çopuroğlu O, Veer F, Schlangen E. Limestone and calcined clay-based sustainable cementitious materials for 3D concrete printing: a fundamental study of extrudability and early-age strength development. *Applied Sciences*. 2019;9(9):1809.
23. Manikandan K, Wi K, Zhang X, Wang K, Qin H. Characterizing cement mixtures for concrete 3D printing. *Manuf Lett* [Internet]. 2020;24:33–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2020.03.002>
24. Kazemian A, Yuan X, Meier R, Khoshnevis B. Performance-Based Testing of Portland Cement Concrete for Construction-Scale 3D Printing [Internet]. *3D Concrete Printing Technology*. Elsevier Inc.; 2019. 13–35 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-815481-6.00002-6>
25. ENDER 3 MAX | Exclusivo en Inovamarket | ENVÍO GRATIS EN MÉXICO [Internet]. [cited 2021 Sep 30]. Available from: <https://www.inovamarket.com/p/ender-3-max/>
26. Ceramic 3D Printer Kit | Eazao Kit - Eazao [Internet]. [cited 2021 Sep 30]. Available from: <https://www.eazao.com/product/ceramic-3d-printer-kit-eazao-kit/>
27. Che Y, Yang H. Hydration products, pore structure, and compressive strength of extrusion-based 3D printed cement pastes containing nano calcium carbonate. *Case Studies in Construction Materials*. 2022;17:e01590.
28. Lootens D, Jousset P, Martinie L, Roussel N, Flatt RJ. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. *Cem Concr Res*. 2009;39(5):401–8.
29. Li W, Hua L, Shi Y, Wang P, Liu Z, Cui D, et al. Influence of metakaolin on the hydration and microstructure evolution of cement paste during the early stage. *Appl Clay Sci*. 2022;229:106674.
30. Fragoso Doria JA, Visbal Jacome JE. El uso de la puzolana de origen natural en concreto hidráulico. 2021;
31. Kocak Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. *Journal of Building Engineering*. 2020;31:101419.
32. Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cem Concr Res*. 2007;37(4):551–8.
33. Mendoza Reales OA, Duda P, Silva ECCM, Paiva MDM, Filho RDT. Nanosilica particles as structural buildup agents for 3D printing with Portland cement pastes. *Constr Build Mater* [Internet]. 2019;219:91–100. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.174>
34. Long WJ, Lin C, Tao JL, Ye TH, Fang Y. Printability and particle packing of 3D-printable limestone calcined clay cement composites. *Constr Build Mater*. 2021;282:122647.

35. Mazhoud B, Perrot A, Picandet V, Rangeard D, Courteille E. Underwater 3D printing of cement-based mortar. *Constr Build Mater.* 2019;214:458–67.
36. Ali B, Qureshi LA, Shah SHA, Rehman SU, Hussain I, Iqbal M. A step towards durable, ductile and sustainable concrete: Simultaneous incorporation of recycled aggregates, glass fiber and fly ash. *Constr Build Mater.* 2020;251:118980.
37. Avet F, Snellings R, Diaz AA, Haha M Ben, Scrivener K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cem Concr Res.* 2016;85:1–11.
38. Quintero Ortíz LA, Herrera J, Corzo L, García J. Relación entre la resistencia a la compresión y la porosidad del concreto evaluada a partir de parámetros ultrasónicos. *Revista ION.* 2011;24(1):69–76.
39. Ma G, Li Z, Wang L. Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing. *Constr Build Mater.* 2018;162:613–27.
40. Antoni M, Rossen J, Martirena F, Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cem Concr Res.* 2012;42(12):1579–89.
41. Niño Jairo. *Tecnología Del Concreto Tomo 1* [Internet]. 2010 [cited 2022 Nov 20]. p. 119–20. Available from: <https://doku.pub/documents/tecnologia-del-concreto-tomo-1-9qgo5vjv3kln>
42. Cedeño Cuellar JE, Cuellar Lozano PA, Izurieta Carvajal O. Fisuras por retracción en el hormigon. 2009.

