



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA
Y MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO**

**TEMA: CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UN
MATERIAL COMPUESTO BASADO EN CEMENTO PARA
MANUFACTURA ADITIVA**

**AUTORES: GUALAVISÍ LIMAICO, MARIO STEVEN
CANACUÁN RAMOS, CARLOS ANDRÉS**

DIRECTOR: MSc. NARVÁEZ MUÑOZ, CHRISTIAN PATRICIO

**SANGOLQUÍ
2016**



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UN MATERIAL COMPUESTO BASADO EN CEMENTO PARA MANUFACTURA ADITIVA” realizado por los señores MARIO GUALAVISÍ y CARLOS CANACUÁN, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlos y autorizar a los señores MARIO GUALAVISÍ y CARLOS CANACUÁN para que lo sustenten públicamente.

Sangolquí, 15 de Septiembre de 2016

CHRISTIAN PATRICIO NARVÁEZ MUÑOZ

DIRECTOR



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Nosotros, MARIO GUALAVISÍ, con cédula de identidad N° 1721617536 y CARLOS CANACUÁN, con cédula de identidad N° 1003493226, declaramos que este trabajo de titulación “CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UN MATERIAL COMPUESTO BASADO EN CEMENTO PARA MANUFACTURA ADITIVA” ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas. Consecuentemente declaramos que este trabajo es de nuestra autoría, en virtud de ello nos declaramos responsables del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 15 de Septiembre de 2016

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Mario Steven Gualavisí'.

MARIO STEVEN
GUALAVISÍ LIMAICO
C.I.: 1721617536

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir 'Carlos Andrés Canacuán'.

CARLOS ANDRÉS
CANACUÁN RAMOS
C.I.: 1003493226



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

AUTORIZACIÓN

Nosotros, MARIO GUALAVISÍ LIMAICO y CARLOS CANACUÁN RAMOS, autorizamos a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación “CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UN MATERIAL COMPUESTO BASADO EN CEMENTO PARA MANUFACTURA ADITIVA” cuyo contenido, ideas y criterios son de nuestra autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 15 de Septiembre de 2016

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "Mario Steven Gualavisí Limaico".

MARIO STEVEN
GUALAVISÍ LIMAICO
C.I.: 1721617536

Una firma manuscrita en tinta azul que parece decir "Carlos Andrés Canacúan Ramos".

CARLOS ANDRÉS
CANACUÁN RAMOS
C.I.: 1003493226

Dedico este trabajo a mi madre y mis hermanos que han estado conmigo siempre en los momentos decisivos de mi vida. A mi abuela Laura por haber cuidado de nosotros, por todo su esfuerzo y haberme enseñado que el éxito natural de una persona radica en la pasión del trabajo diario. A mi verdadera familia que ha ayudado a infundir en mí el principal objetivo de una vida exitosa y feliz en el futuro.

Mario Steven Gualavisí Limaico

Dedico este trabajo a mi madre, Norma, el único apoyo que ha estado en cada momento de mi vida. A Misael, que más que un hermano es un motivo para ser un ejemplo intachable. A mis abuelitos, Mesías y Josefina, por haberme aconsejado y cuidado hasta el último de sus días.

Carlos Andrés Canacuán Ramos

Agradecimientos

Existen muchas personas e instituciones quienes merecen reconocimiento por el trabajo realizado. Primero, agradecer a nuestras familias quienes han sabido ser soporte y guía en este arduo camino. A nuestras familias por ser refugio, amigo y un pilar fundamental de lo que somos hoy día.

También, queremos agradecer a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE por permitirnos continuar con nuestra formación académica. Al grupo de docentes que ejercen en el laboratorio de Reología y Procesos de manufactura por apoyarnos en las diferentes etapas del presente trabajo.

Deseamos agradecer a nuestro director de tesis de grado MSc. Christian Narváez por permitirnos ser parte del proyecto, su constante seguimiento y ayuda.

Gracias a todos los compañeros que aportaron con conocimiento a la concepción de este trabajo. A nuestros amigos con los cuales compartimos buenas experiencias en la etapa universitaria.

Estamos seguros que sin el aporte de todos y cada uno de ustedes, este proyecto no hubiese sido posible.

Muchas gracias a todos.

Mario y Carlos

Resumen

En el presente trabajo se busca determinar los compuestos adecuados para la formulación de un material compuesto basado en cemento, con el fin de caracterizar su comportamiento reológico y evaluar su desempeño en el proceso de manufactura aditiva (MA). La parte inicial del trabajo se desarrolla en los capítulos 1 y 2, los cuales mencionan conceptos básicos de reología, reometría y materiales cementosos, enfocándose en su aplicación en procesos de manufactura. En la segunda parte, desarrollada en el capítulo 3, se detallan los procedimientos de experimentación para un material cementoso reforzado con fibras cortas discontinuas. Además se detalla el sistema de extrusión experimental en el cual se verificará la validez del material de acuerdo a su comportamiento durante el proceso de impresión 3D. En el capítulo 4, se exponen los resultados producto de la caracterización reológica, determinando el comportamiento y propiedades del material. Así como también una serie de parámetros óptimos para un proceso de extrusión exitoso. En la parte final del trabajo se presentan conclusiones, además de recomendaciones, útiles para el desarrollo de futuros campos de investigación que utilicen como base la manufactura aditiva de materiales cementosos reforzados con fibras cortas discontinuas.

PALABRAS CLAVES:

- **REOLOGÍA**
- **IMPRESIÓN 3D**
- **MATERIAL SRFCC**
- **MORTERO**
- **CARACTERIZACIÓN**

Abstract

This paper seeks to determine the ideal compounds for the formulation of a cement composite material in order to characterize the rheological behavior and evaluate its performance in additive manufacturing process. The initial part is developed in Chapters 1 and 2, which mentions basics of rheology, rheometry and cementitious materials, focusing on their application in manufacturing processes. The second part, chapter 3, details the experimentation procedures of Short-Reinforced Fiber Cement Composites (SRFCC). Additionally, the experimental extrusion system used for 3d printing tests, is shown. Chapter 4, reports the results of the rheological characterization, determining the behavior and properties of the material. Furthermore, a list of optimal parameters for successful 3D printing process is presented. Finally, conclusions and recommendations, useful for the development of future research fields based on 3D printing of SRFCC, are shown.

KEYWORDS:

- **RHEOLOGY**
- **3D PRINTING**
- **SRFCC MATERIAL**
- **MORTAR**
- **CHARACTERIZATION**

Índice general

Certificación	ii
Autoría de responsabilidad	iii
Autorización	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Resumen	vii
Abstract	viii
Índice de figuras	xii
Índice de tablas	xiv
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación e importancia	3
1.3. Objetivos	4
1.4. Alcance	4
1.5. Estructura del documento	5
2. Estado del arte	6
2.1. Introducción	6
2.1.1. Materiales SRFCC	6
2.1.2. Composición de materiales SRFCC para extrusión	8
2.2. Generalidades	10
2.2.1. Fundamentos de la materia	10
2.2.2. Definición de Fluido	10

2.2.3.	Reología	11
2.3.	Comportamiento Newtoniano	12
2.4.	Fluidos No-Newtonianos	13
2.4.1.	Fluidos Independientes del tiempo	14
2.4.1.1.	Fluidos Viscoplasticos	14
2.4.1.2.	Fluidos puramente viscosos	15
2.4.2.	Fluidos Dependientes del tiempo	17
2.4.2.1.	Fluidos Tixotrópicos	17
2.4.2.2.	Fluidos Reopéticos	19
2.4.3.	Fluidos Viscoelásticos	21
2.5.	Reometría	23
2.5.1.	Cono y plato	24
2.5.2.	Platos Paralelos	27
2.5.3.	Geometría de Couette	29
2.5.4.	Geometría de paletas	32
2.6.	Compuestos de materiales SRFCC	32
2.6.1.	Cemento Portland	33
2.6.2.	Humo de Sílice	34
2.6.3.	Hidroxietilcelulosa (HEC)	36
2.6.4.	Fibras de Polipropileno	39
2.6.5.	Superplastificante	40
2.6.6.	Retardante	40
2.7.	Resumen	41
3.	Métodos y Caracterización Reológica	42
3.1.	Protocolo de experimentación	42
3.1.1.	Análisis de Reversibilidad	43
3.1.2.	Curva de flujo estacionario	44
3.1.3.	Lazo de Histéresis	45
3.1.4.	Pruebas de Creep	46
3.1.5.	Evolución del módulo elástico	46
3.1.6.	Evolución del esfuerzo de fluencia	48
3.2.	Preparación y proceso de extrusión	49
3.2.1.	Mezclado en seco y mezclado en húmedo	50
3.2.2.	Mezclado a alta velocidad y desgasificación	51
3.2.3.	Extrusión/Impresión	51
3.2.4.	Curado	52
3.3.	Máquina para impresión	52

3.3.1. Impresora Delta	53
3.3.2. Cabezal de Impresión	53
3.3.3. Pistón conductor de material	54
3.4. Resumen	55
4. Resultados e impresión	56
4.1. Diseño de la mezcla.	56
4.2. Estudio Reológico	58
4.3. Parámetros del proceso de Impresión 3D	64
4.4. Resumen	67
5. Conclusiones y trabajos futuros	69
5.1. Conclusiones	69
5.2. Recomendaciones y trabajos futuros	70
Bibliografía	72

Índice de figuras

1.	Ejemplos de formas construidas a escala completa para cada proceso, a) D-Shape, b) Contour Crafting y c) Concrete printing	2
2.	Estado de esfuerzo Isotrópico y anisotrópico	11
3.	Principio de cortante simple: Movimiento relativo en planos de material	12
4.	Materiales Viscoplasticos	15
5.	a) Prueba de tasa de cizalla constante b) Fluidos puramente viscosos .	17
6.	Curva de flujo aparente para una rampa de esfuerzo o tasa de cizalla a diferentes tiempos de reposo	19
7.	Historiales de tasa de cizalla	20
8.	Geometrías estándar: Platos paralelos, cono y plato, Couette	24
9.	Esquema del reómetro con geometría cono-plato	25
10.	Esquema de reómetro con plato paralelos	27
11.	Esquema de un reómetro con geometría de Couette	30
12.	Proceso de fabricación del cemento	34
13.	Producción del humo de sílice como subproducto del ferrosilicio	36
14.	Microfotografía (240 x) de partículas de HEC hidratadas mediante una gota de agua a T=1h	37
15.	Estructura molecular de los éteres de celulosa	38
16.	Dibujo esquemático de un polímero tipo peine.	40
17.	Reómetro TA Instruments HR-2	43
18.	Geometría de 4 paletas	44
19.	Análisis de reversibilidad al corte	44
20.	Protocolo de curva de flujo estacionario	45
21.	Protocolo de lazo de histéresis	45
22.	a) Ejemplo de medición de G' y G'' vs. deformación durante un experimento oscilatorio de barrido de deformación b) Ejemplo de medición de G' y G'' , en el régimen lineal, durante un experimento oscilatorio de barrido de amplitud.	47

23.	Protocolo reológico para cuantificar evolución del módulo elástico . .	48
24.	Protocolo para cuantificar la evolución del esfuerzo de fluencia	49
25.	Proceso de preparación e impresión de material SFRCC	50
26.	Impresora delta utilizada para impresión de material SRFCC	53
27.	Cabezal de impresión	54
28.	Conjunto pistón conductor de material	54
29.	Análisis de reversibilidad material SRFCC	59
30.	Curva de flujo estacionario	60
31.	Lazo de histéresis del material SRFCC	61
32.	Barrido de amplitud	62
33.	Evolución del módulo de almacenamiento G'	63
34.	Evolución del esfuerzo de fluencia	64
35.	A: Modelo impreso con altura de capa de 1,5 mm. B: Modelo impreso con altura de capa de 2,3 mm.	65
36.	Valores establecidos en la configuración de los parámetros de las capas	66
37.	A: Modelos impresos. B: Predicciones digitales.	67

Índice de tablas

1.	Composición mineralógica del cemento Portland	35
2.	Composición química de cementos Portland	35
3.	Protocolo de mezcla del material SRFCC	51
4.	Formulaciones propuestas por varios autores de materiales SRFCC .	57
5.	Formulación y criterio de eliminación de las muestras ensayadas . .	58

Capítulo 1

Introducción

El primer capítulo nos presenta la necesidad de estudiar la Reología de un compuesto fibro-reforzado basado en cemento. Se hace una breve revisión del estado del arte de compuestos cementosos aplicados en procesos de manufactura. Se justifica el desarrollo del presente trabajo y se resalta la importancia del mismo. Además, se definen los objetivos general y secundarios del trabajo. Varios de los temas tratados aquí serán desarrollados en los próximos capítulos. Finalmente, se describe la estructura de la presente memoria.

1.1. Antecedentes

Los procesos Additive Manufacturing **AM** (Manufactura Aditiva) se definen por la American Society for Testing and Materials como "el proceso de unión de materiales para fabricar objetos a partir de datos en modelo 3D, por lo general una capa sobre otra" [Standard et al., 2012]. MA se ha convertido en una parte integral del desarrollo moderno de productos, aplicaciones industriales son evidentes en el sector aeroespacial y de fabricación de automóviles, una amplia gama de aplicaciones médicas [Evans & Ian Campbell, 2003], para la producción de prototipos para pruebas funcionales y de estética [Sambu et al., 2002] y para procesos de construcción/arquitectura a gran escala [Khoshnevis et al., 2006, Lim et al., 2009].

Actualmente existen tres procesos de **AM** a gran escala destinados a la construcción y la arquitectura conocidos: Contour Crafting [Khoshnevis et al., 2006], D-Shape (Monolite) [Cesaretti et al., 2014] y Printing concrete (**PC**) [Le et al., 2012a]. Los tres han demostrado la fabricación exitosa de componentes de tamaño significativo, basados en compuestos cementosos y son adecuados para la construcción o aplicaciones arquitectónicas. Los 3 procesos se construyen de forma aditiva, sin embargo los procesos han sido desarrollados para diferentes aplicaciones y materiales, lo que resulta en

que cada uno posea distintas ventajas.

El proceso de D-Shape utiliza un proceso de deposición de polvo, que se endurece selectivamente usando un aglutinante. Cada capa de material de construcción se coloca al espesor deseado, compactada y posteriormente boquillas montadas en un bastidor de pórtico depositan el aglomerante donde la parte se solidifica. Una vez que una parte es completada se continúa sobre la cama de polvo restante. El proceso se ha utilizado para crear piezas arquitectónicas de hasta 1,6 m de altura llamadas "Radiolaria" [Cesaretti et al., 2014].

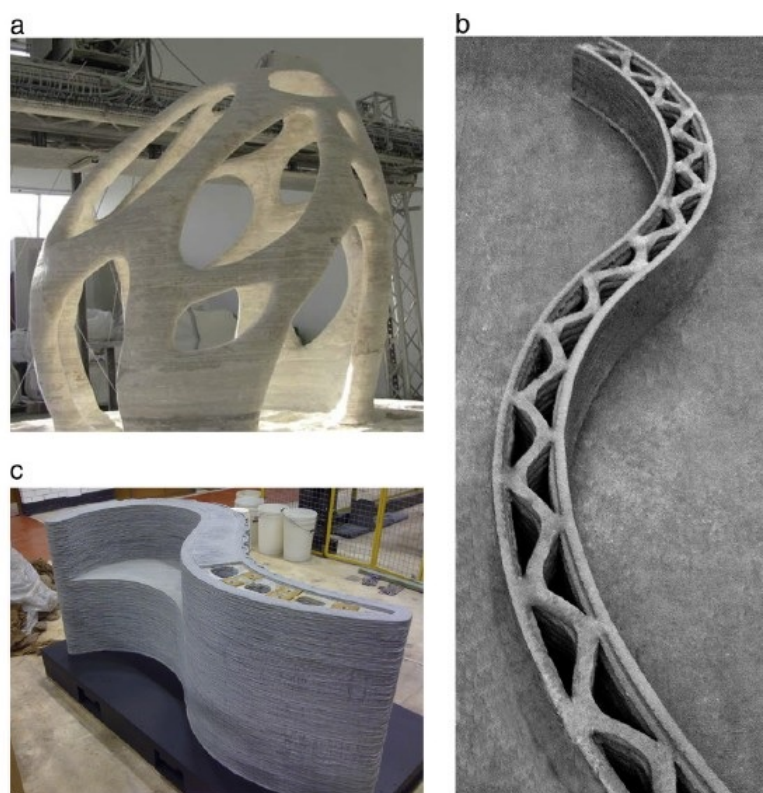


Figura 1: Ejemplos de formas construidas a escala completa para cada proceso, a) D-Shape, b) Contour Crafting y c) Concrete printing

Fuente: [Lim et al., 2009]

Contour Crafting es un proceso de fabricación patentado bajo el desarrollo de la Universidad del Sur de California por el Doctor Behrokh Khoshnevis y ha estado en desarrollo durante los últimos años [Khoshnevis et al., 2006, Yeh & Khoshnevis, 2009, Kwon et al., 2002]. Está basado en la extrusión de una pasta a base de cemento contra una paleta que permite un acabado de superficie lisa, creada a través de la acumulación de capas posteriores. Ha sido desarrollado para tratar el tema de la construcción automatizada de alta velocidad. El cabezal de impresión actualmente es capaz de fijar material para crear una pared estructural de ancho completo con el mínimo uso de material.

Printing Concrete también se basa en la extrusión de mortero de cemento, sin embargo el desarrollo del proceso se ha enfocado en conservar la libertad 3-dimensional y tiene una resolución menor de deposición, lo que permite un mayor control de las geometrías internas y externas [Le et al., 2012a]. Es un método que permite mayor potencial de aplicación arquitectónica. Además ha sido objeto de mejoramiento en últimas investigaciones en lo referente a métodos eficientes de deposición del material para evitar el uso de soportes temporales durante el proceso de extrusión [Gosselin et al., 2016]. En la Figura 1 se muestran ejemplos de elementos construidos con cada uno de los procesos mencionados.

Actualmente el nivel de investigación acerca del comportamiento reológico de este tipo de materiales denominados Short-Reinforced Fiber Cement Composites (**SRFCC**) es escaso y a su vez completamente necesario para implementar la extrusión en técnicas de **AM** de manera exitosa [Zhou et al., 2013, Alfani & Guerrini, 2005].

1.2. Justificación e importancia

Los procesos **AM** que utilizan materiales **SRFCC** se fundamentan inicialmente en la óptima formulación y estudio de éste. El cumplimiento de requerimientos de resistencia, constructibilidad y extrusionabilidad del material es fundamental para el posterior diseño de los elementos y máquinas adjuntas al proceso. El estado del arte referente a este tipo de composiciones es limitado debido a la gran oportunidad de negocio que ha representado en el ámbito constructivo para los desarrolladores en los países donde estas tecnologías fueron pioneras. Dicho impedimento dificulta la oportunidad de implementar y fortalecer nuevas tecnologías en el campo de la construcción en países en vías de desarrollo como el Ecuador. El desarrollo tecnológico, en las instituciones de educación superior implica que estas deban constantemente replantearse nuevas líneas de investigación adaptadas a las nuevas tendencias y tecnologías globales. El objetivo de emprender el estudio reológico del material es proponer alternativas de mejoramiento en pro del proceso y finalmente en beneficio de la sociedad ecuatoriana de llegarse a aplicar en sectores estratégicos como la construcción.

Los procesos de Manufactura Aditiva son de gran preponderancia en nuestros tiempos debido a su naturaleza y apego a Lean Manufacturing (**LM**). Tales procesos se vuelven importantes focos de atención debido a la urgente llamada del mundo por tecnologías más eficientes y menos contaminantes.

La formulación y caracterización reológica del fluido expuesto en el presente trabajo sentará una base sólida sobre la cual académicos pueden continuar desarrollando dispositivos, algoritmos y métodos de fabricación con el fin de potenciar el uso de im-

presión 3D en materiales cementosos. Los parámetros intrínsecos que se involucran en la Reología del material de interés, permiten desarrollar mejores procesos y máquinas ya que se puede prever de mejor manera el comportamiento de dicha sustancia bajo diferentes condiciones y estados de esfuerzos, así como la influencia de los distintos constituyentes de la formulación en el comportamiento en estado fresco del material final. Esto permite también optimizar la composición para una aplicación concreta.

1.3. Objetivos

El objetivo principal es **formular y caracterizar reológicamente un material compuesto basado en cemento aplicado a manufactura aditiva**. El objetivo principal programado es extenso por lo que se ha subdividido en varios objetivos secundarios:

- Determinar los compuestos adecuados para una formulación adecuada al proceso.
- Caracterizar el comportamiento reológico del material utilizando el reómetro TA HR-2
- Adecuar una impresora delta para fabricar modelos capa por capa con el material desarrollado.
- Evaluar los parámetros del proceso de impresión garantizando una operación óptima.

1.4. Alcance

En la actualidad existe un limitado estudio acerca de las propiedades reológicas de materiales compuestos basados en cemento con aplicaciones en Manufactura Aditiva. La formulación y caracterización reológica de materiales tradicionales de cemento es abundante y capaz de describir adecuadamente el comportamiento de estos bajo condiciones específicas mas para materiales **SRFCC** el estudio es realmente escaso. El proyecto a desarrollarse se adaptará a procedimientos y protocolos usuales en el estudio de materiales tixotrópicos para describir las propiedades del compuesto planteado. Con esto se pretende alcanzar dos tareas específicas:

- Formulación de un material **SRFCC** capaz de ser extruido durante un proceso de impresión 3D.

- Caracterización reológica del material **SRFCC** especialmente en su comportamiento tixotrópico.
- Configuración adecuada de parámetros de una impresora delta 3D para manejar material **SRFCC**

1.5. Estructura del documento

El documento se estructura en cuatro capítulos. El primer capítulo desarrolla las generalidades y marco legal del proyecto, define los objetivos y el alcance planteados para el mismo.

El segundo capítulo nos da una visión general y definiciones relacionadas con los fluidos así como conceptos básicos de Reología. También, se realiza la descripción de la Reometría, sus medios y métodos para llevar a cabo el estudio reológico de algunos tipos de fluidos. Finalmente, se exponen los constituyentes básicos de los materiales **SRFCC** y su efecto particular sobre un compuesto de cemento.

En el tercer capítulo se aborda los métodos y experimentos que se utilizarán para estudiar el material reológicamente. Se detalla el proceso de preparación del material y el flujograma completo del proceso. Finalmente se describen la máquina y mecanismo utilizados para llevar a cabo la impresión 3D.

En el capítulo cuatro se detalla la composición del material **SRFCC** formulado, los resultados de las pruebas reológicas sobre este y su interpretación. Adicionalmente se detallan los parámetros operacionales de la impresora delta con los cuales fue posible llevar a cabo el proceso.

Finalmente, en el capítulo cinco, se presentan las conclusiones y recomendaciones durante el desarrollo del trabajo. Además, se indican las futuras líneas de investigación y desarrollo.

Capítulo 2

Estado del arte

El capítulo presenta conceptos generales sobre Reología, Reometría y materiales compuestos cementosos, así como una clasificación general de los tipos de fluidos. Describe los materiales básicos constituyentes del material propuesto para este proyecto. También, se brinda detalle de los métodos aplicables según el tipo de material en estudio desde el punto de vista reológico junto con la información esperada. Finalmente, se presenta los medios que utiliza la Reometría en el estudio de los fluidos y algunas de las ecuaciones que se emplean para la obtención de datos.

2.1. Introducción

2.1.1. Materiales SRFCC

Materiales Fiber Reinforced Cement Composites (**FRCC**) muestran mejoras significativas respecto a resistencia, durabilidad, ductilidad, origen y propagación de fisuras [Brandt, 2009]. Debido a sus prestaciones, estos materiales se vuelven cada vez más atractivos para la academia y la industria de la construcción como materiales de construcción de nueva generación [Balaguru & Shah, 1992]. El desempeño de compuestos cementosos reforzados con fibras cortas discontinuas (**SRFCC**) es comparable al obtenido con fibras continuas alineadas [Aldea et al., 1998]. En general, el uso de fibras continuas largas puede traer consigo complicaciones en la manufactura, además las fibras incorporadas en estos compuestos representan usualmente una baja fracción volumétrica.

Por otro lado, el uso de fibras discontinuas, en compuestos basados en cemento, se vuelve cada vez más popular debido a la simplicidad del proceso y a la economía en la fabricación [Shao & Shah, 1997, Li & Mu, 1998]. En varios laboratorios alrededor del mundo varios productos para la construcción de materiales fibro-cementosos han

sido exitosamente producidos, como por ejemplo: tuberías [Stang & Pedersen, 1996, Aldea et al., 1998], paneles planos [Li et al., 2001, Li et al., 2004], paneles ligeros clavables, etc. [Kuder & Shah, 2007b].

Distinto a los métodos tradicionales de curado para materiales cementosos, varias técnicas han sido desarrolladas para fabricar compuestos **FRCC** como por ejemplo: Slurry Infiltration Technique, Spray Suction Technique, Hatschek processing technique, Técnicas de manufactura Aditiva y Extrusión [Zhou, 2004, Lim et al., 2012]. Algunos de estos procesos siguen siendo tradicionales para la industria de productos de construcción **FRCC** y han sido utilizados por más de 100 años [Zhou & Li, 2015].

Un proceso de extrusión exitoso en la fabricación de productos o formas geométricas en materiales **SRFCC** depende de las propiedades reológicas del material en estado fresco durante la extrusión, el hardware del sistema de extrusión y la interfaz entre el material y el extrusor (incluyendo el tornillo de extrusión, el cuerpo y la salida del dado). La extrusión durante estos procesos con materiales **SRFCC** es de tipo “Fría”, entendido de esta forma debido a las condiciones ambientales con cambios de temperatura poco significativos. El proceso consiste básicamente en forzar pasta fresca altamente viscosa de compuesto **SRFCC**, preparada bajo condiciones normales, a través de un dado de extrusión con una forma definida [Zhou & Li, 2015, Zhou et al., 2013]. Los beneficios que otorgan las tecnologías de construcción MA incluyen: eficiencia en uso de materiales, reducción de tiempo de producción, el desuso de encofrado y libertad de diseño arquitectónico [Lim et al., 2012]. Investigaciones en años anteriores han demostrado que el desempeño de compuestos **FRCC** es altamente influenciado por la composición y por la síntesis y procesamiento del material [Le et al., 2012b, Igarashi et al., 1996].

Por otro lado, desde un punto de vista reológico, debido a la composición física del material y la evolución química justo después del contacto entre el cemento y el agua; se vuelve necesario establecer adecuados protocolos experimentales para obtener resultados precisos y reproducibles [Rubio-Hernández et al., 2013, Banfill, 2006]. La tixotropía es un fenómeno en el cual las propiedades del fluido son dependientes del tiempo y del historial de deformación que este ha sufrido. Los materiales compuestos de cemento se consideran materiales tixotrópicos y los efectos de este fenómeno son altamente deseables para el proceso de extrusión de este tipo de materiales. El fenómeno suele asociar una facilidad para que el material sea cizallado y fluya a través del dado a altas tasas de cizalla, seguido de una recuperación gradual de la viscosidad a la salida del mismo a bajos niveles de cizalla, con el fin de que el producto mantenga su forma una vez que ha terminado el proceso. La existencia de investigaciones acerca de tixotropía en materiales **SRFCC** aplicados a técnicas de extrusión es escasa e inves-

tigadores han recomendado su estudio para trabajos futuros [Kuder & Shah, 2007a].

2.1.2. Composición de materiales SRFCC para extrusión

Los materiales **SRFCC** adecuados para extrusión son, en gran proporción, diferentes a las tradicionales pastas, morteros, suspensiones o concretos tanto en composición y formulación [Zhou, 2004]. Los materiales **SRFCC** orientados a procesos de extrusión presentan propiedades reológicas semi-sólidas tipo pastosas a diferencia de los materiales cementosos tradicionales; los cuales poseen mayor relación agua/material-cementante, menor viscosidad y presentan mayor grado de fluidez. Este tipo de materiales orientados a extrusión escasamente presentan fluidez pero si alta cohesión bajo condiciones normales [Zhou & Li, 2015, Zhou et al., 2013]. Los componentes constitutivos principales de materiales **SRFCC** para extrusión se presentan a continuación:

Materiales Cementantes: Cemento Portland Ordinario (CPO), Fly Ash, Blast Furnace Slag, Humo de Sílice, Metakaolin, etc. En general parte del CPO es reemplazado por otros tipos de materiales cementosos suplementarios. Se lo hace con el fin de obtener compuestos de alto desempeño en estado rígido, mitigar el impacto ambiental y consumir residuos industriales [Brandt, 2009].

Agua: Usualmente muy poca agua es incorporada al momento de preparar materiales **SRFCC** con fines de extrusión. Las relaciones de agua-materiales cementantes oscila entre 0.16 a 0.35 [Zhou, 2004]. La reducida cantidad de agua adicionada al compuesto es necesaria para garantizar alta resistencia, baja permeabilidad y extendida durabilidad, en el material extruido [Zhou & Li, 2015]. El material **SRFCC** extruido satisfactoriamente con tal baja cantidad de agua es posible debido a la presencia de un agente superplastificante el cual provee de fluidez y mayor trabajabilidad; evitando que el material se vuelva rígido y no pueda ser forzado a través del dado o boquilla [Le et al., 2012a].

Agregado: Actualmente las investigaciones únicamente registran agregado fino en formulaciones para materiales **SRFCC** tales como arena de sílice o arena natural de río [Le et al., 2012a, Zhou et al., 2013, Mu, 1999]. Sin embargo no se descarta la incorporación de agregado grueso en aplicaciones industriales en dependencia del tamaño del extrusor. La adición de agregado tiende a incrementar la viscosidad de los materiales **SRFCC** en estado fresco y por lo tanto reduce su capacidad de extrusión [Zhou, 2004,

Le et al., 2012a]. Sin embargo se sabe que los granos de agregado participan en la transmisión de fuerzas junto a la matriz de cemento [Brandt, 2009] por lo que algunas veces se adiciona y otras no, en función del producto extruido [Gosselin et al., 2016, Perrot et al., 2015, Roussel, 2011].

Fibras: Principalmente fibras minerales, tales como fibras de Polipropileno, fibras de Polivinil Alcohol (PVA) y fibra de vidrio han sido utilizadas en materiales **SRFCC** para extrusión [Le et al., 2012a, Zhou et al., 2013, Mu, 1999, Takashima et al., 2001]. Generalmente se han utilizado fibras de 6 mm o de 12 mm de longitud. Los materiales **SRFCC** utilizados para procesos de extrusión pueden fácilmente incorporar un gran volumen de fibras, por ejemplo más de 2 %, y alinearlas en direcciones preestablecidas con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del producto [Zhou, 2004]. Sin embargo la adición volumétrica excesiva de fibras discontinuas tiende a incrementar la viscosidad y su tendencia a fisurar de manera múltiple y súbita el material al alcanzar el fallo [Mu, 1999, Takashima et al., 2001]. En formulaciones que han sido extruidas exitosamente se ha utilizado un valor de 2 % o menor por volumen total de mezcla como valor típico [Le et al., 2012a, Zhou et al., 2013, Mu, 1999].

Aditivos: Los aditivos comúnmente utilizados para materiales **SRFCC** son de tipo reológico-modificantes, tales como Methocel® (o agentes derivados de la celulosa), PAM, entre otros [Zhou, 2004]. Los aditivos generalmente modifican la viscosidad o capacidad de cohesión del material **SRFCC** para extrusión y se emplean con el fin de controlar las propiedades de estado fresco del material [Kuder & Shah, 2007a]. El material **SRFCC** en estado fresco debe presentar características lo suficientemente fluidas para fines de extrusión y a su vez poseer suficiente firmeza para garantizar estabilidad mecánica [Perrot et al., 2015]. Estos aditivos, llamados también agentes tixotrópicos, permiten disminuir la viscosidad del material debido a la cizalla inducida durante el proceso de extrusión. Mientras que una vez que este abandona el extrusor, en ausencia de esfuerzos inducidos, regresa a un estado altamente viscoso que le permite mantener la forma del dado utilizado [Zhou, 2004]. Los aditivos reológico-modificantes han permitido reducir tanto la fractura superficial y los defectos del producto [Kuder & Shah, 2007a].

2.2. Generalidades

2.2.1. Fundamentos de la materia

La materia en general puede encontrarse en tres fases: líquido, sólido y gaseoso. Un cuerpo de materia líquida posee un volumen definido, pero no una forma definida. Un líquido contenido en un recipiente adopta la forma de éste pero no necesariamente lo copia. Un cuerpo de materia sólida posee un volumen y forma definidos, los cuales dependen de las fuerzas y la temperatura a las cuales está sometido dicho cuerpo. Un cuerpo de materia gaseosa, llamado gas, llena cualquier contenedor en el cual se lo ha vertido [Irgens, 2008].

En la fase líquida las fuerzas moleculares son demasiado débiles para mantener unidas las moléculas en posiciones de equilibrio definitivas en el espacio, sin embargo son lo suficientemente fuertes para evitar que las moléculas se alejen demasiado unas de otras. En la fase gaseosa las distancias entre moléculas se vuelven tan grandes que las fuerzas intermoleculares cobran menor importancia. Las moléculas se mueven alrededor de las otras a altas velocidades e interactúan a través de impactos elásticos. Las moléculas por lo tanto se dispersan a través del contenedor que contiene dicho gas [Irgens, 2014].

En la fase sólida no existe una clara distinción entre moléculas y átomos. En el estado de equilibrio los átomos vibran alrededor de posiciones fijas en el espacio. La fase sólida puede presentarse de 2 formas: amorfa y cristalina. En el estado amorfo las moléculas no están ordenadas en algún patrón definitivo; mientras que en el estado cristalino las moléculas están ordenadas en filas y planos dentro de ciertos sub-espacios llamados cristales [Irgens, 2008].

Una característica particular de los líquidos y gases es que bajo un estado de reposo únicamente pueden transmitir presiones normales a las superficies sólidas o líquidas fronterizas a dicho líquido o gas. Fuerzas tangenciales ocurren únicamente cuando existe movimiento relativo entre el líquido o gas y la superficie sólida o líquida [Irgens, 2014].

2.2.2. Definición de Fluido

El volumen de un elemento de líquido que fluye es casi invariable lo que significa que su masa por unidad de volumen, la densidad, en un líquido es casi constante. Por lo tanto los líquidos son comúnmente considerados incompresibles a no ser que se involucren fenómenos acústicos o de convección. Los gases por otro lado son fácilmente compresibles, sin embargo en varias aplicaciones prácticas la compresibilidad del gas

se puede despreciar y se lo puede manejar como un medio incomprensible.

Usualmente estas consideraciones se aplican cuando la velocidad característica del flujo es menor que $1/3$ de la velocidad del sonido en el aire. Debido al hecho que tanto líquidos y gases se comportan macroscópicamente de manera similar, las ecuaciones de movimiento y energía para estos materiales poseen la misma forma. Los modelos constitutivos más simples se aplican en principio tanto a líquidos y gases, estos modelos se denominan fluidos.

La mecánica de fluidos es la teoría comprendida dentro de la mecánica de medios continuos que estudian la dinámica de líquidos y gases (fluidos). Los materiales sólidos también suelen presentar comportamiento tipo fluido, especialmente los polímeros, metales y rocas bajo condiciones específicas, situaciones en las cuales se modelan como fluidos. Por lo tanto se establece que un fluido es: “Materia que se deforma de manera continua cuando está sujeto a estados de esfuerzo anisotrópicos” [Irgens, 2008]. Los tipos de estados de esfuerzo se ilustran en la Figura 2.

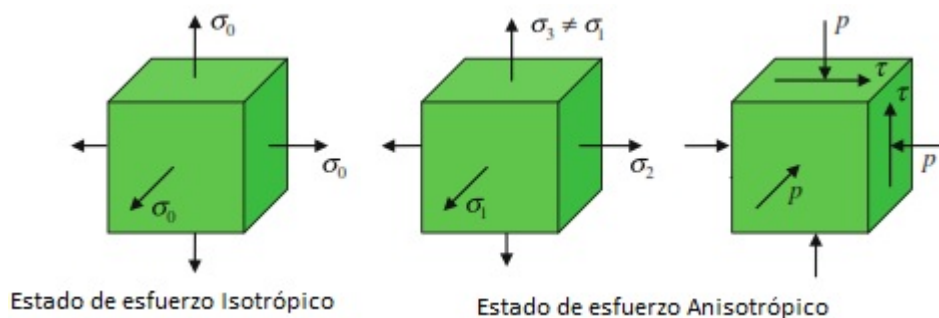


Figura 2: Estado de esfuerzo Isotrópico y anisotrópico
Fuente: [Irgens, 2014]

2.2.3. Reología

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. El término fue acuñado por el Profesor Eugene Bingham de la Universidad de Lafayette en Indiana, Estados Unidos. La definición fue aceptada por la Sociedad Americana de Reología fundada en 1929. Los primeros congresos reunieron investigaciones acerca de las propiedades y comportamiento de una gran variedad de materiales como pinturas, asfaltos, lubricantes, etc. En nuestros tiempos el alcance se ha hecho mucho mayor mostrando avances en bio-reología, reología de polímeros y suspensiones [Barnes et al., 1989].

Se ha dado gran aprecio a los aportes que puede brindar la Reología en industrias relacionados con la biotecnología y la química. Los miembros integrantes las Socie-

dades de Reología alrededor de mundo poseen antecedentes desde varios campos de estudio, incluyendo matemática, física, ingeniería y física-química.

2.3. Comportamiento Newtoniano

En un experimento de esfuerzo cortante simple se considera la tasa de cizalla i.e. la relación de la velocidad relativa (V) de los planos sólidos al espesor de la muestra (H).

$$\dot{\gamma} = V/H = x/(Ht) \quad (2.1)$$

Para un sistema líquido, la ecuación constitutiva es buscada en forma de una curva de flujo, es decir, la relación entre el esfuerzo cortante (τ) y la tasa de cizalla ($\dot{\gamma}$) en cortante simple.

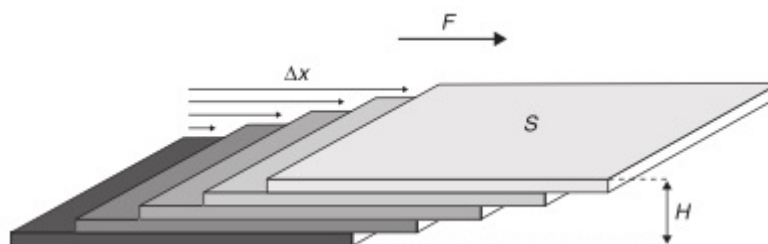


Figura 3: Principio de cortante simple: Movimiento relativo en planos de material
Fuente: [Irgens, 2014]

Los líquidos comunes constituidos de moléculas pequeñas como agua, aceite, jarcas, etc. son materiales newtonianos en los cuales el esfuerzo cortante es simplemente proporcional a la tasa de cizalla o gradiente de velocidad.

$$\tau = \mu_o \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

Donde el coeficiente de proporcionalidad, μ_o , es la viscosidad del material. El historial de flujo no tiene afectación sobre estos materiales. De manera particular estos fluyen inmediatamente a una tasa proporcional al actual esfuerzo aplicado, y no almacenan energía como resultado de la deformación sino que la disipan en forma de un incremento de temperatura [Roussel, 2011].

El comportamiento Newtoniano en experimentos llevados a cabo a temperatura y presión constante posee las siguientes características:

1. El único esfuerzo generado en un flujo de cortante simple es el esfuerzo cortante τ , ambas diferencias de esfuerzos normales son cero.

2. La viscosidad de corte no varía con la tasa de cizallamiento
3. La viscosidad es constante con respecto al tiempo de cizallamiento y el esfuerzo en el fluido se vuelve cero inmediatamente después que la cizalla se detiene. En cualquier cizalla subsecuente, sin importar cuan largo sea el tiempo de reposo, la viscosidad es la misma que se ha medido previamente.
4. Las viscosidades medidas bajo diferentes tipos de deformación están siempre en simple proporción a la otra, por ejemplo, la viscosidad medida en flujo extensional uniaxial es siempre tres veces el valor medido en flujo cortante simple.

Un fluido que presenta cualquier desviación del comportamiento expuesto previamente es No-Newtoniano [Barnes et al., 1989].

2.4. Fluidos No-Newtonianos

Para los fluidos Newtonianos la relación del esfuerzo cortante a la tasa de cizalla es constante. Para los demás tipos de fluidos su viscosidad aparente ahora varía con la tasa de cizalla y/o con el historial de flujo [Roussel, 2011]. Para fluidos No-Newtonianos en flujo cortante simple una función viscosidad $\eta(\dot{\gamma})$ se introduce:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau/\dot{\gamma} \quad (2.3)$$

Esta función de viscosidad también suele llamarse la viscosidad aparente. Tal comportamiento resulta del hecho, en contraste a los fluidos Newtonianos, el origen de la disipación viscosa es ahora modificado por el flujo [Barnes et al., 1989]. El modelo más común usado para modelar la función de viscosidad está dado por la Ley de Potencia [Irgens, 2014] aunque existen varios modelos alternativos como se presenta a continuación:

Ley de Potencia	$\eta(\dot{\gamma}) = K(\dot{\gamma})^{n-1}$	Para $\eta \ll \eta_o$ y $\eta \gg \eta_\infty$
Modelo de Cross	$\frac{\eta_o - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m$	
Modelo de Carreau	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_o - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K_1\dot{\gamma})^2)^{m_1/2}}$	
Modelo de Sisko	$\eta = \eta_\infty + K_2(\dot{\gamma})^{n-1}$	Para $\eta \ll \eta_o$
Modelo de Williamson	$\eta = \frac{\eta_o}{1 + (K\dot{\gamma})^{m_2}}$	Para $\eta \gg \eta_\infty$

Dónde:

η_0 : Viscosidad a tasa de cizalla cero (Valor finito > 0) (1era región Newtoniana)

η_∞ : Viscosidad a tasa de cizalla infinita (Valor finito > 0) (2da región Newtoniana)

K, K_1, K_2, n, m, m_1 y m_2 son constantes de cada modelo [Barnes et al., 1989] y suelen ser funciones de la temperatura [Irgens, 2014].

Los modelos de fluidos se pueden clasificar en tres grupos principales [Irgens, 2014]:

1. Fluidos independientes del tiempo
2. Fluidos dependientes del tiempo
3. Fluidos Viscoelásticos

2.4.1. Fluidos Independientes del tiempo

Este grupo puede además dividirse en 2 subgrupos:

2.4.1.1. Fluidos Viscoplasticos

Los modelos del material son sólidos cuando el esfuerzo de corte es menor que el esfuerzo de fluencia del material τ_y , y el comportamiento es elástico. Cuando $\tau > \tau_y$ el modelo del material es fluido. Cuando el material se trata como fluido se asume que es incompresible y cuando se lo trata como sólido se asume un material rígido y sin deformaciones cuando $\tau < \tau_y$ [Barnes et al., 1989]. A medida que el líquido deja de fluir la viscosidad aparente del fluido tiende al infinito exhibiendo continuidad con el régimen sólido. Este comportamiento teórico se observa también experimentalmente en una curva de flujo esfuerzo de corte vs tasa de cizallamiento donde se observa un comportamiento de pendiente cero a bajas tasas de cizalla. Aunque la estructura de los fluidos viscoplasticos se basa en el arreglo de los objetos mesoscópicos más que en las moléculas, es posible usar aproximaciones micro-mecánicas desarrolladas para sólidos cristalinos para obtener fundamentos para el origen físico de los parámetros reológicos de dichos materiales en el régimen sólido [Roussel, 2011]. La Figura 4 muestra algunas gráficas características de la función $\tau(\dot{\gamma})$ para materiales viscoplasticos.

Analizando los fluidos viscoplasticos de manera más general se observa que estos están constituidos usualmente de un gran número de elementos suspendidos en un líquido los cuales desarrollan interacciones mutuas. Por ejemplo tenemos las emulsiones concentradas, espumas o suspensiones coloidales. Cuando un esfuerzo pequeño es aplicado las partículas suspendidas se exprimen entre sí, deformándose ligeramente, y cuando el esfuerzo se retira estas vuelven a su estado inicial. Por otro lado, cuando se aplica un esfuerzo considerable los elementos son los suficientemente deformados

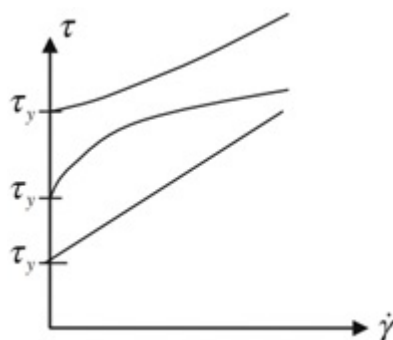


Figura 4: Materiales Viscoplasticos
Fuente: [Irgens, 2014]

para romper su estructura al menos por un corto lapso de tiempo. Luego una estructura similar (en promedio) se reconstituye con los elementos distribuidos de manera distinta. Si el esfuerzo se mantiene el proceso se repite indefinidamente y el material se deforma indefinidamente fluyendo como un líquido [Roussel, 2011].

Este tipo de fluidos también suelen considerarse como fluidos de esfuerzo de fluencia simple (Simple Yield Stress Fluids) básicamente por su comportamiento independiente del historial de flujo. Esta denominación surge cuando se los clasifica desde un punto de vista diferente al considerado.

2.4.1.2. Fluidos puramente viscosos

Un fluido se dice ser puramente viscoso si el esfuerzo cortante τ es una función solo de la tasa de cizalla y posee una ecuación constitutiva en flujo de cortante simple de las formas:

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \quad (2.4)$$

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (2.5)$$

Se dice que un fluido puramente viscoso es **Shear-thinning** o pseudoplástico si la viscosidad, expresada por la función de viscosidad aparente, disminuye con el incremento de la tasa de cizalla.

El fenómeno shear-thinning se observa particularmente para el caso de suspensiones de elementos asimétricos capaces de cambiar su orientación o su forma durante el flujo. La viscosidad aparente del sistema es en general menor cuando los elementos asimétricos se han alineado a lo largo de dirección de flujo, debido a que la perturbación del flujo debido a la presencia de los elementos es menor [Roussel, 2011]. Si la alineación se desarrolla más o menos de forma instantánea para una tasa de cizalla es-

pecífica y depende significativamente de ésta, se trata de un fluido shear-thinning que cumple:

$$\frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} < 0$$

El efecto mecánico fundamental en este tipo de fluidos shear-thinning es la variación de la viscosidad con la tasa de flujo [Roussel, 2011].

Es importante recalcar que algunos fluidos aparentemente muestran un comportamiento de “esfuerzo de fluencia” a menos que el grado de sofisticación de los viscosímetros o reómetros haga posible estudiar la región de bajas tasas de cizalla de la curva de viscosidad, con cierto grado de precisión, donde se evidencia aun la continuidad de dicha curva. Aunque el concepto de esfuerzo de fluencia es importante en algunas situaciones la cuestión de si existe o no realmente o si todos los fluidos no-Newtonianos presentan una viscosidad a tasa de cizalla cero se vuelve un tema controversial. Existen sin duda sistemas que fluyen al mínimo esfuerzo mientras que otros aparentemente no fluirán bajo su propio peso, la respuesta parece estar en la escala de tiempo en la cual se evidenciará un mínimo flujo visualmente. Existe evidencia experimental que sugiere que incluso sistemas concentrados fluyen en el límite de esfuerzos muy pequeños en un gran lapso de tiempo [Barnes et al., 1989].

Por otra parte, existe un reducido grupo de fluidos para los cuales la viscosidad aparente se incrementa con el aumento de la tasa de cizalla [Irgens, 2014]. Se evidencia que es posible que el acto de deformar un fluido puede causar un reordenamiento de su microestructura tal que la resistencia al flujo se incrementa con la tasa de cizalla [Barnes et al., 1989]. Este tipo de fluidos se denominan **Shear-thickening** o dilatantes. Esta última denominación refleja el hecho de que estos fluidos suelen incrementar su volumen cuando están sujetos a esfuerzos cortantes. A pesar de que el comportamiento shear-thinning y shear-thickening son básicamente distintos, un fluido que posee uno de estos efectos suele usualmente poseer el otro también [Irgens, 2008].

El fenómeno **Shear-thickening** suele ocurrir en suspensiones de partículas pequeñas de tamaño relativamente uniformes. Se han sugerido varias explicaciones para el origen de este fenómeno como una transición orden-desorden o la formación de racimos transientes formados por interacciones hidrodinámicas. Independientemente de la explicación todas coinciden en la idea general de interferencia de la estructura más allá de una tasa de cizalla crítica. Parece ser que más allá de esta tasa de cizalla crítica la estructura formada por partículas no tiene el suficiente tiempo para relajarse durante la deformación macroscópica y esta tiende a presionar las partículas unas muy cerca de otras, derivando en una gran disipación de energía asociada con la divergencia de la viscosidad aparente [Roussel, 2011].

El fenómeno de shear-thickening se puede describir como:

$$\frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} > 0$$

Experimentalmente se ha observado además que la región de comportamiento shear-thickening inicia con un valor constante de la viscosidad aparente [Roussel, 2011] o comportamiento shear-thinning hasta un punto crítico después del cual esta se incrementa dramáticamente y se extiende únicamente sobre varias decenas de valores de tasa de cizalla [Barnes et al., 1989].

La Figura 5 presenta algunas funciones ilustrativas características de este tipo de fluidos.

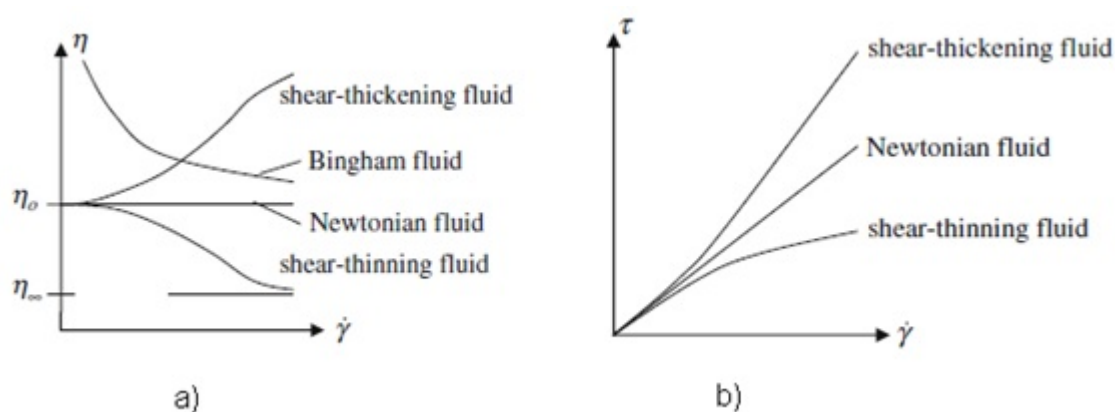


Figura 5: a) Prueba de tasa de cizalla constante b) Fluidos puramente viscosos
Fuente: [Irgens, 2014]

2.4.2. Fluidos Dependientes del tiempo

La dificultad para modelar este tipo de fluidos es alta. Su comportamiento es tal que a una constante tasa de cizalla y temperatura, el esfuerzo cortante puede incrementar o disminuir respecto al tiempo hacia un valor asintótico $\tau(\dot{\gamma})$ [Irgens, 2014]. Estos cambios pueden ser reversibles o irreversibles [Barnes et al., 1989]. De acuerdo a las definiciones aceptadas se pueden identificar dos tipos de fluidos en esta clasificación:

2.4.2.1. Fluidos Tixotrópicos

Son fluidos que evidencian una disminución gradual de la viscosidad bajo un esfuerzo cortante seguido de una recuperación de la estructura cuando el esfuerzo es removido [Barnes et al., 1989]. Una definición alternativa es la disminución monótonicamente de esfuerzo cortante a una tasa de cizalla constante o también el incremento de la tasa de cizalla a un esfuerzo cortante constante [Banfill, 2006]. Suele asociarse este comportamiento en sistemas que contienen partículas que se atraen y desarrollan interacciones mutuas en forma de red de partículas articuladas, cuyos enlaces se rompen

si un esfuerzo lo suficientemente grande se aplica. Resulta así un material desestructurado compuesto de elementos considerados individuales durante algún tiempo hasta el punto en que empiezan a restaurar algún tipo de enlace; por lo tanto la estructura del material varía con el historial de flujo. El efecto mecánico fundamental en este tipo de fluidos tixotrópicos es la variación de la viscosidad con el tiempo [Roussel, 2011].

$$\frac{d\eta(\dot{\gamma})}{dt} \neq 0$$

Para fluidos tixotrópicos el aparente esfuerzo de fluencia en reposo varía con el historial de flujo también, consecuentemente un valor único de fluencia no se puede obtener para representar al fluido en régimen líquido. Ya que en fluidos con esfuerzo de fluencia es donde más usualmente se evidencia el comportamiento tixotrópico es importante examinar este comportamiento en ambos regímenes tanto sólido como líquido [Barnes et al., 1989].

RÉGIMEN SÓLIDO

En este régimen sólido los efectos tixotrópicos se pueden caracterizar mediante el incremento del módulo elástico y del aparente esfuerzo de fluencia, ambos valores evolucionan más o menos como una función logarítmica del tiempo la cual indica a su vez que la tasa de incremento de las variables disminuye con el tiempo de reposo. Es claro que el incremento en la resistencia resulta del hecho que las interacciones se fortalecen o que las interferencias se incrementan. Para sistemas coloidales que se atraen el incremento del esfuerzo se asocia con el incremento de enlaces en el tiempo [Roussel, 2011].

RÉGIMEN LÍQUIDO

Como se ha mencionado en este régimen la tixotropía se evidencia por el hecho de la disminución de la viscosidad aparente bajo condiciones fijas: iniciando desde el reposo el esfuerzo cortante disminuye cuando una tasa de cizalla constante se aplica o la tasa de cizalla disminuye cuando un esfuerzo cortante constante se aplica.

El grado de disminución se hace más notable después de un largo tiempo de reposo. Una disminución de la viscosidad aparente en el tiempo se observa cuando se varía la magnitud de la tasa de cizalla impuesta. Este comportamiento se asocia al hecho que un específico estado estable de la estructura corresponde a cada nivel de tasa de cizalla y este toma cierto tiempo en alcanzarse. En una curva de flujo, el valor del aparente esfuerzo de fluencia se incrementa con el previo tiempo de reposo, entonces el fluido es licuado y finalmente alcanza la curva de flujo asociada a un menor tiempo de reposo [Roussel, 2011].

Este efecto se visualiza en la Figura 6:

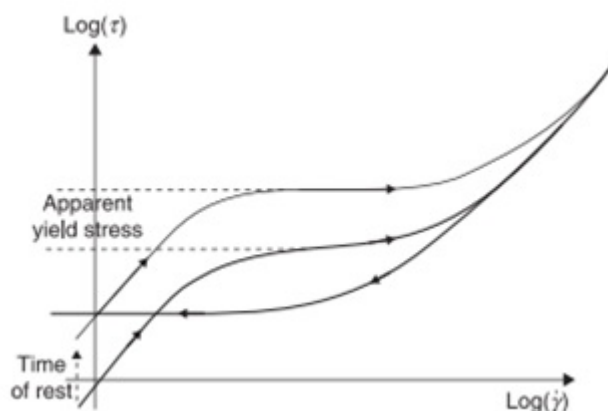


Figura 6: Curva de flujo aparente para una rampa de esfuerzo o tasa de cizalla a diferentes tiempos de reposo

Fuente: [Roussel, 2011]

En los denominados modelos cinéticos estructurales usados para describir el comportamiento tixotrópico, la viscosidad surge de una microestructura variable definida por un parámetro estructural λ , cuya cinética gobierna el comportamiento tiempo-dependiente. $\lambda = 1$ define un estructura totalmente construida y $\lambda = 0$ define un estructura completamente destruida [Banfill, 2006]. Usualmente la evolución del estado de la estructura λ se describe usando una ecuación cinética en la cual la tasa de variación de λ se expresa como la diferencia de una tasa natural de reestructuración f y una tasa de desestructuración g [Roussel, 2011].

$$\frac{d\lambda}{dt} = f(\lambda, \dot{\gamma}) - g(\lambda, \dot{\gamma}) \quad (2.6)$$

Generalmente la dependencia de función de reestructuración de la tasa de cizalla suele ser ignorada [Rubio-Hernández et al.,]. La dificultad que se enfrenta al tratar de determinar el esfuerzo de fluencia o la viscosidad plástica es que λ cambia durante el curso de la medida. λ puede ser aproximadamente 1 (en dependencia del precizallamiento antes del experimento) y disminuir hacia, pero no necesariamente, cero al final del experimento. Esto significa que los parámetros del modelo que se haya elegido disminuirán y las curvas obtenidas describirán un lazo [Banfill, 2006].

2.4.2.2. Fluidos Reopéticos

También llamados fluidos anti-tixotrópicos o de tixotropía negativa. Son fluidos que involucran un incremento gradual de la viscosidad, bajo esfuerzo, seguido de una recuperación. Tanto fluidos tixotrópicos como reopéticos presentan lazos de histéresis cuando se exponen a historiales de tasa de cizalla como se muestra en la Figura 7. En

la realidad muy pocos fluidos son reopécticos. La pasta de gypsum y algunas tintas de impresora son ejemplos de esta clase de fluidos [Irgens, 2014, Barnes et al., 1989].

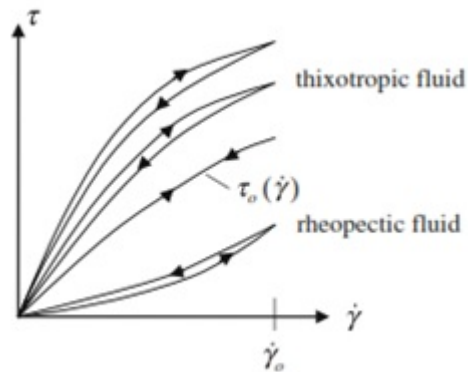


Figura 7: Historiales de tasa de cizalla
Fuente: [Irgens, 2014]

Existen varios modelos generales que pueden ajustarse a fluidos viscoplásticos, tixotrópicos, etc. que se han desarrollado para ajustar de mejor manera los datos experimentales. Entre algunos de ellos podemos citar los siguientes:

Bingham	$\tau = \tau_o + \eta \dot{\gamma}$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_o + A \dot{\gamma}^B$
Robertson-Stiff	$\tau = A(\dot{\gamma} + B)^C$
Bingham Modificado	$\tau = \tau_o + \eta \dot{\gamma} + B \dot{\gamma}^2$
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_o} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}}$
De Kee	$\tau = \tau_o + \eta \dot{\gamma} e^{-A \dot{\gamma}}$
Yahia y Khayat	$\tau = \tau_o + 2\sqrt{\tau_o \eta \dot{\gamma} e^{-A \dot{\gamma}}}$
Von Berg	$\tau = \tau_o + A \sinh^{-1}(B \dot{\gamma})$

Dónde A, B y C son constantes, las cuales en algunos casos incluyen parámetros del material [Banfill, 2006, Mezger, 2006].

2.4.3. Fluidos Viscoelásticos

La palabra viscoelástico significa la existencia simultánea de propiedades viscosas y elásticas en un material. La respuesta particular de una muestra, en un experimento determinado, depende de la escala de tiempo del experimento en relación al tiempo natural del material. De la velocidad con la cual se lleve a cabo al experimento dependerá si se observan más propiedades viscosas que elásticas o viceversa. A escalas de tiempo intermedias una respuesta viscoelástica se observa. La experimentación ha mostrado que es mejor asumir que todos los materiales reales son Viscoelásticos más que asumir que algunos no lo son. Resulta más correcto decir que el comportamiento Newtoniano o Hookeano se observa bajo situaciones específicas [Barnes et al., 1989]. En la realidad existen necesariamente efectos de tiempo asociados con la disipación viscosa en el régimen sólido y almacenamiento de energía elástica en el régimen líquido los cuales deben ser considerados [Roussel, 2011].

Cuando un material se deforma de repente sometido y conservado en un estado de esfuerzo constante, éste continuará deformándose asintóticamente hacia una configuración finita si es un sólido o indefinidamente si es un líquido. Éste fenómeno se denomina Creep. Por otro lado, cuando un material es sometido a un estado fijo de deformación, el esfuerzo se mantendrá constante si éste se comporta elásticamente, pero si se evidencia una disminución del esfuerzo con respecto al tiempo hacia un estado isotrópico si es un líquido o hacia un estado de esfuerzo límite asintótico anisotrópico si se trata de un sólido, se observa la ocurrencia de un fenómeno denominado Relajación de Esfuerzo. La Relajación de esfuerzo y el Creep se deben a una combinación de una respuesta viscosa y elástica denominado fenómeno viscoelástico [Irgens, 2014]. El fundamento de la teoría viscoelástica puede clasificarse principalmente en modelos lineales y no lineales.

El fundamento en la teoría de viscoelasticidad lineal es útil antes de proceder a un tema más complicado como es la no linealidad del fenómeno [Barnes et al., 1989]. La teoría viscoelástica lineal se basa en el principio de superposición, el cual implica la proporcionalidad entre la respuesta y el estímulo de estrada en cualquier instante.

La teoría se fundamenta en ecuaciones diferenciales lineales. De forma general la ecuación diferencial se puede expresar como:

$$(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n})\sigma = (\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_m \frac{\partial^m}{\partial t^m})\gamma \quad (2.7)$$

Dónde $n = m$ o $n = m - 1$. Es importante resaltar que otros tipos de deformaciones se puede incluir en el modelo general, ya sean sus valores escalares o generalizacio-

nes tensoriales [Barnes et al., 1989]. De esta generalización se pueden derivar varios modelos conocidos asumiendo únicamente algunas constantes diferentes de cero, por ejemplo:

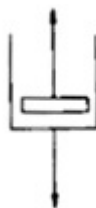
Cuando $\beta_0 (= E)$ es el único parámetro que no es cero:

Modelo de elasticidad de Hooke $\sigma = \beta_0 \gamma$



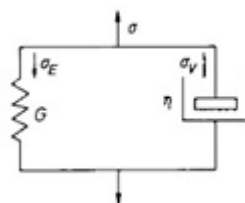
Cuando $\beta_1 (\beta_1 = \eta)$ es el único parámetro que no es cero:

Modelo de fluido Newtoniano $\sigma = \beta_1 \partial \gamma / \partial t = \beta_1 \dot{\gamma}$



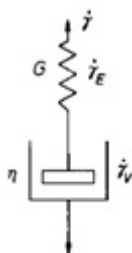
Cuando $\beta_0 (= G)$ y $\beta_1 (= \eta)$ son los únicos parámetros que no son cero:

Modelo de Kelvin-Voigt $\sigma = G\gamma + \eta \dot{\gamma}$



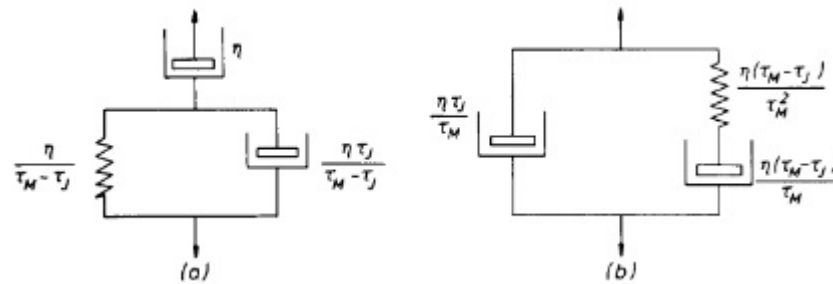
Cuando $\alpha_1 (= \tau_M)$ y $\beta_1 (= \eta)$ son los únicos parámetros que no son cero:

Modelo de Maxwell $\sigma + \tau_M \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma}$



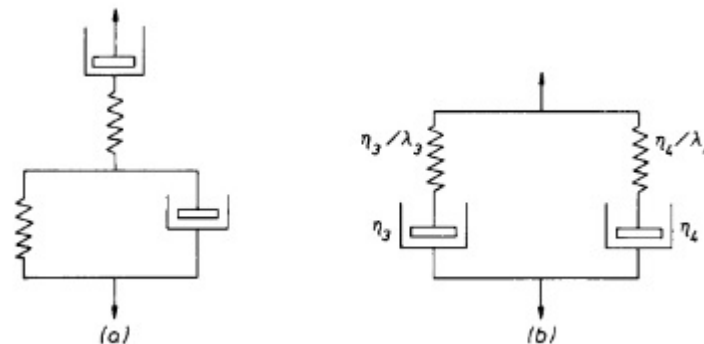
Cuando $\alpha_1 (= \tau_M)$, $\beta_1 (= \eta)$ y $\beta_2 (= \tau_J)$ son los únicos parámetros que no son cero:

$$\text{Modelo de Jeffreys} \quad \sigma + \tau_M \dot{\sigma} = \eta(\dot{\gamma} + \tau_J \ddot{\gamma})$$



Cuando las constantes λ_s son constantes del tiempo

$$\text{Modelo de Burgers} \quad \sigma + (\lambda_3 + \lambda_4)\dot{\sigma} + \lambda_3\lambda_4\ddot{\sigma} = (\eta_3 + \eta_4)\dot{\gamma} + (\eta_3\lambda_4 + \eta_4\lambda_3)\ddot{\gamma}$$



Los modelos Viscoelásticos permiten aproximarse de manera más real al comportamiento de los materiales, ya sean sólidos o líquidos. Los modelos evidencian un tiempo de retardación hasta alcanzar el valor final de la deformación a diferencia de los modelos idealizados como el de Hooke [Barnes et al., 1989].

2.5. Reometría

Con el fin de predecir el comportamiento de materiales bajo flujos complejos, el cual involucra deformaciones en todas las direcciones, es necesario conocer la relación entre el tensor de esfuerzo y el tensor tasa de deformación. Dicha relación tensorial es muy complicado de lograr experimentalmente. La Reometría busca medir las propiedades de flujo de materiales en el caso que existe una única componente diferente de cero en el tensor de tasa de deformación, llamado cortante simple ilustrado en la Figura 3. En este tipo de flujo las componentes en el tensor de esfuerzo pueden ser diferentes de cero: el esfuerzo de corte y ambas diferencias de esfuerzos normales. Debido a la simplicidad del flujo en corte simple es posible caracterizar y entender el comportamiento del flujo de fluidos complejos. Sin embargo en casos más complicados, esta caracterización todavía debe generalizarse en forma tensorial.

El objetivo de la Reometría es caracterizar la dependencia del esfuerzo de corte τ de la deformación al corte y/o la tasa de cizalla en flujo cortante simple. Teóricamente este tipo de flujo es alcanzado cuando se confina una muestra de material entre dos placas de longitud infinita separadas una longitud H (Gap) y se impone una velocidad relativa entre ambas superficies. Las cantidades macroscópicas como fuerza y velocidad permiten obtener directamente la ley constitutiva. Sin embargo para algunos materiales es necesario aplicar una fuerza normal para mantener un Gap constante. Como consecuencia de esto las diferencias de los esfuerzos normales no serán cero y se concluye que no siempre en un experimento en cortante simple se permite medir ambas cantidades. Para superar estos inconvenientes se ha hecho uso de otros tipos de geometrías que si permiten medir ambas cantidades bajo flujos rotacionales. Cabe recalcar que en varios casos únicamente existen ecuaciones aproximadas y es importante conocer el dominio de validez de estas para determinados fluidos y condiciones [Roussel, 2011].

Las tres geometrías principales que alcanzan flujo de cortante simple se presentan en la Figura 8

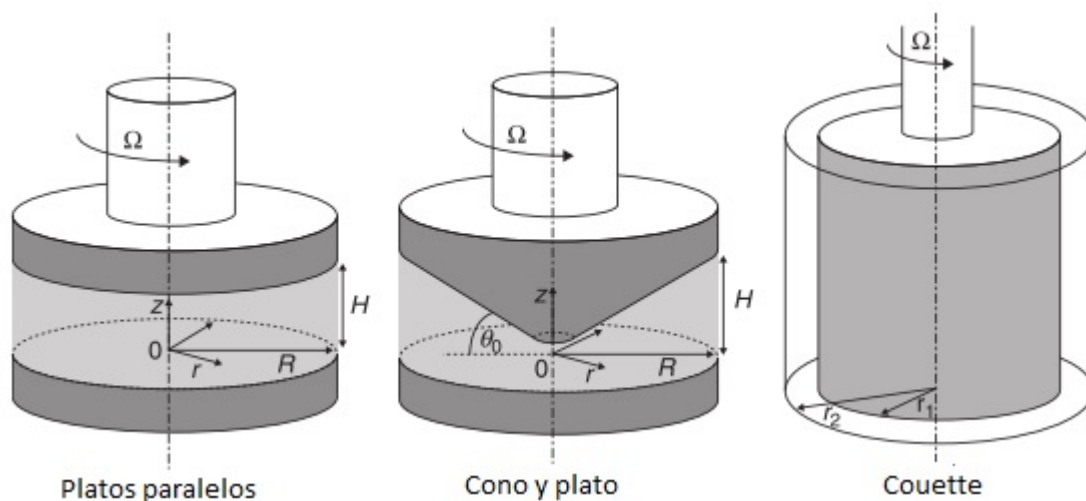


Figura 8: Geometrías estándar: Platos paralelos, cono y plato, Couette
Fuente: [Roussel, 2011]

2.5.1. Cono y plato

En la geometría cono y plato, el material se coloca entre un cono y un disco del mismo eje de simetría y del mismo radio R . La punta del cono suele ser truncada para evitar fricción entre el cono y el plato base lo que a su vez permite realizar experimentación únicamente con ciertas suspensiones cuyos tamaños de elementos sean del orden de algunos micrones [Roussel, 2011]. La punta del cono virtual se supone de-

be tocar el plato base con la finalidad de evitar el incremento de error en la fórmulas de cálculo. Por ejemplo para un cono de inclinación 1° y radio 50 mm cada 10um de error en la separación axial produce un 1 % adicional de error en la medida de la tasa de cizalla [Barnes et al., 1989]. Lo atractivo del cono y plato yace en el hecho que la tasa de cizalla y el esfuerzo de corte son independientes de la posición y pueden ser fácilmente calculados.

El plato base es fijo y una cizalla se impone al rotar el cono alrededor del eje de simetría a una velocidad Ω , resultando en un torque T. Considerando coordenadas esféricas el único componente del tensor tasa de deformación diferente de cero es $d_{\theta\phi}$ el cual depende a priori únicamente del ángulo θ .

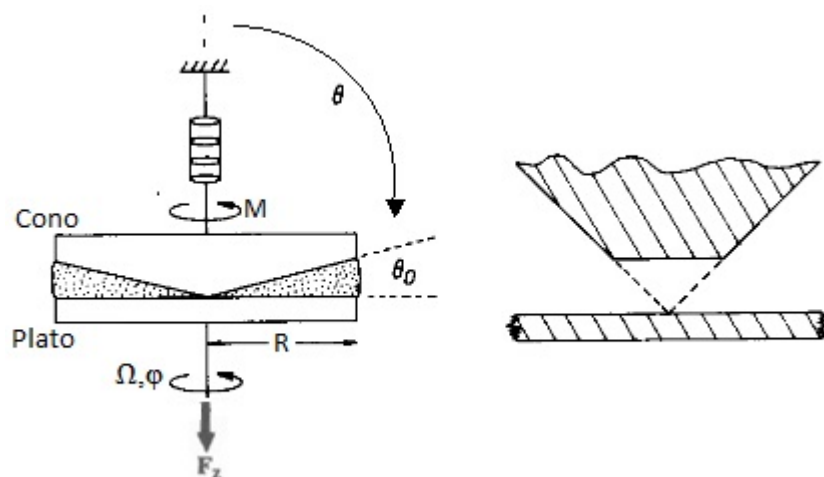


Figura 9: Esquema del reómetro con geometría cono-plato

Fuente: [Macosko, 1994]

De la ecuación de equilibrio de esfuerzo se puede demostrar que el esfuerzo de corte $\tau = \tau_{\theta\phi}$ es altamente homogéneo para ángulos de cono de hasta $\theta_0 = 4^\circ$ con una variación entre el plato y el cono en el orden de 0,5 %. Ya que el esfuerzo de corte τ es homogéneo y uniforme en todo el gap, la tasa de cizalla $\dot{\gamma}$ también lo es; a excepción de materiales que presentan el fenómeno denominado Shear Banding. Este fenómeno se da cuando en el material se identifican 2 regiones en el gap, una que fluye a una tasa $\dot{\gamma}_c$ y una zona que no fluye.

Valiéndose de la condición de contorno de no-deslizamiento tanto en las superficies del plato y del cono, la tasa de cizalla se puede determinar fácilmente, resultando:

$$\dot{\gamma} \approx \frac{\Omega r}{r \tan \theta_0} \approx \frac{\Omega}{\theta_0} \quad (2.8)$$

Se puede notar que la tasa de cizalla no depende de las propiedades del líquido. El momento resultante al aplicar un esfuerzo de corte constante τ sobre la superficie del

cono es:

$$M = \int_0^R 2\pi r^2 (\cos\theta)^2 \tau dr \approx \frac{2}{3} \pi R^3 \tau \quad (2.9)$$

La viscosidad está dada por:

$$\eta = \frac{3M\theta_o}{2\pi R^3 \Omega} \quad (2.10)$$

Entonces, de la relación torque/velocidad angular $M(\Omega)$ se puede extraer fácilmente el comportamiento constitutivo $\tau(\dot{\gamma})$ gracias a ecuaciones confiables que son verdaderas cualquiera que sea la ecuación constitutiva del material, obteniéndose:

$$\tau = \frac{3}{2} \frac{M}{\pi R^3} \quad (2.11)$$

Es importante mencionar que la medición de la fuerza normal F_z ejercida sobre el cono provee una medida directa de una de las diferencias de esfuerzos normales N_1 , pudiéndose demostrar que:

$$N_1 = \tau_{\varphi\varphi} - \tau_{\theta\theta} = \frac{2F_z}{\pi R^2} \quad (2.12)$$

Debido a idealizaciones en la derivación de las fórmulas previamente presentadas existen varios errores que se han introducido y que se corrigen mediante ecuaciones adicionales. Entre estos fenómenos se encuentran: Efectos inerciales, flujo secundario, corrección de torque, apertura del gap y calentamiento debido a la cizalla. El lector puede referenciarse a Macosko si desea conocer más a detalle las ecuaciones de corrección para esta geometría.

Hoy en día el plato y cono probablemente es la geometría rotacional más popular en el estudio de los efectos No-Newtonianos [Macosko, 1994]. Entre las utilidades para esta geometría se tiene:

- Es la geometría más común para mediciones de esfuerzos normales
- Ecuaciones de operación sencillas: Deformación uniforme
- Estudio de viscoelasticidad No-Lineal $G(t, \Omega)$
- Útil para materiales de alta y baja viscosidad. Estos últimos limitados por las correcciones de inercia, flujo secundario y pérdida de muestra por los bordes [Macosko, 1994].

Especial cuidado debe tenerse con materiales que presentan Shear Banding para los cuales coexisten 2 estados en el material para un esfuerzo de corte determinado. En

este caso la homogeneidad aproximada del esfuerzo a pequeños ángulos aún es válida sin embargo la tasa de cizallamiento ya no lo es.

Otro tipo de problemas surgen en el estudio de materiales tixotrópicos: En la fluencia el material experimenta estimulación cerca del cono y se mantiene sólido en las cercanías del plato. Análisis subsecuentes bajo esas condiciones son probablemente incorrectos[Roussel, 2011].

2.5.2. Platos Paralelos

En la geometría de platos paralelos, la muestra de material se coloca entre dos discos que poseen el mismo eje de simetría y del mismo radio R , separados una distancia H (Gap). El plato inferior es fijo y una tasa de cizalla se impone al rotar el plato superior alrededor del eje de simetría con una velocidad rotacional Ω , resultando en un torque T . En varios aspectos el flujo es similar al de cono-plato, sin embargo a diferencia de este el flujo no es homogéneo [Roussel, 2011, Macosko, 1994].

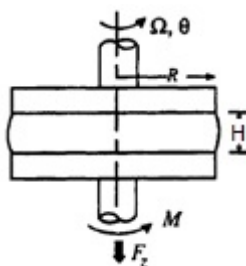


Figura 10: Esquema de reómetro con plato paralelos
Fuente: [Macosko, 1994]

Considerando coordenadas cilíndricas, el único componentes del tensor tasa de deformación diferente de cero es $d_{z\theta}$ el cual a priori depende tanto de r y z . A partir de la ecuación de equilibrio de esfuerzo se puede demostrar que el esfuerzo cortante $\tau(r) = \tau_{z\theta}(r)$ no depende de z . A diferencia de la geometría plato-cono el esfuerzo de corte no se puede determinar directamente del torque únicamente. También implica que la tasa de cizalla depende únicamente del radio r .

Asumiendo condiciones de contorno de no-deslizamiento en ambas superficies, la velocidad a un radio r es Ωr en el plato superior y cero en el inferior, resultando:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{H} \quad (2.13)$$

Esto implica que en cada valor de r un cortante simple se alcanza pero este es heterogéneo a lo largo de la dirección radial. De esta manera, a partir una la velocidad

rotacional Ω conocida se puede saber la tasa de cizalla local en el gap cualquiera que sea la ecuación constitutiva del material.

Para calcular el esfuerzo de corte a partir de las mediciones de torque, existen dos alternativas. En primer lugar se puede demostrar que el esfuerzo de corte para $r = R$ está dado por:

$$\tau(R) = \frac{M}{2\pi R^2} \left(3 + \frac{\Omega}{T} \frac{\partial M}{\partial \Omega} \right) \quad (2.14)$$

Con una tasa de cizalla asociada de:

$$\dot{\gamma}(R) = \frac{\Omega R}{H} \quad (2.15)$$

La ecuación anterior provee datos de $\tau(\dot{\gamma})$ a partir de $M(\Omega)$. Sin embargo ya que la expresión involucra una derivada, es necesario obtener varios datos precisos $M(\Omega)$ para la obtención de información $\tau(\dot{\gamma})$. Por este hecho no es método conveniente para usar.

Otra posibilidad consiste en usar expresiones que son estrictamente válidas solo para un material dado y usarlas para cualquier material. Por ejemplo para un fluido viscoso: $\tau(r) = \eta \dot{\gamma}(r)$, se tiene $\tau(r) = 2 \frac{M}{\pi R^3} \frac{r}{R}$. Combinando esta ecuación con la ecuación 2.13 es posible obtener datos de $\tau(\dot{\gamma})$ a partir de una medición individual de $M(\Omega)$. Esta información acoplada se puede calcular para cualquier valor de r . Por lo tanto la posición ha de ser elegida de modo que se minimice el error en el estudio de fluidos No-Newtonianos y se ha demostrado que esto sucede a $r \approx \frac{3R}{4}$ para materiales de ecuación constitutiva $\tau \propto \dot{\gamma}^n$ con $n < 1,4$.

Combinando las expresiones $\tau(3R/4)$ y $\dot{\gamma}(3R/4)$ se obtiene una evaluación correcta del comportamiento dentro de un 2% de error. Resultando las ecuaciones estándar:

$$\dot{\gamma} = \frac{3}{4} \frac{\Omega R}{H} \quad (2.16)$$

$$\tau = \frac{3}{2} \frac{M}{\pi R^3} \quad (2.17)$$

Las cuales proveen en el primer caso la medición exacta de la tasa de cizalla mientras que el esfuerzo de corte es exacto únicamente para fluidos Newtonianos.

Para la viscosidad se tiene (Para modelos power law):

$$\eta = \frac{3MH}{2\pi R^4 \Omega \left(1 + \frac{n}{3} \right)} \quad (2.18)$$

Es importante notar además que la medición de la fuerza normal ejercida sobre el plato superior provee:

$$\tau_{\theta\theta} + \tau_{rr} - 2\tau_{zz} = N_1 - N_2 = \frac{F_z}{\pi R^2} \left(2 + \frac{d \ln F_z}{d \ln \gamma_R} \right) \quad (2.19)$$

Al igual que para la geometría de cono-plato, existen errores que se introducen debido a idealizaciones en la derivación de la ecuaciones, algunas de estas se pueden corregir y se detallan con mayor detalle en Macosko. Las principales ventajas de esta geometría son:

- La preparación y carga de la muestra son procedimientos simples para varios materiales viscosos y sólidos suaves.
- Permite determinar el deslizamiento en las superficies al tomar medidas a 2 gaps diferentes.
- Retarda la falla del material en el borde al reducir el gap durante el experimento, situación que requiere el cambio del ángulo del cono en la geometría cono-plato.
- Permite la medición de N_2 cuando se utilizan los datos de empuje de la geometría cono-plato.

Es importante notar que a diferencia del cono-plato, el gap no es constante y la selección de este valor dependerá del límite en el cual los efectos gravitatorios no interfieran con la derivación de las ecuaciones anteriores. La geometría de platos paralelos puede usarse para suspensiones cuyas partículas sean de un tamaño máximo de $200 \mu m$. Finalmente se debe tener especial cuidado con fluidos con esfuerzo de fluencia a bajas tasas de cizalla ya que puede suceder la localización del cortante debido a su distribución heterogénea, siendo este un problema difícil de abordar en este tipo de geometría [Macosko, 1994, Roussel, 2011].

2.5.3. Geometría de Couette

En la geometría de Couette, el material se coloca entre 2 cilindros coaxiales. En la mayoría de los casos, el cilindro exterior se mantiene fijo mientras que el cilindro interior, de altura H , impone una tasa de cizalla al rotar alrededor del eje de simetría a una velocidad Ω , resultando en un torque T . La distancia entre el fondo del recipiente y el cilindro interno suele ser mucho más grande que tamaño del gap para garantizar que la contribución al torque de la cizalla en el fondo sea lo más despreciable posible. Sin embargo estos efectos pueden ser corregidos con procedimientos apropiados si es necesario [Roussel, 2011].

Considerando coordenadas cilíndricas, la única componente del tensor de tasa de deformación diferente de cero es $d_{r\theta}$ el cual a priori depende únicamente de r . A partir

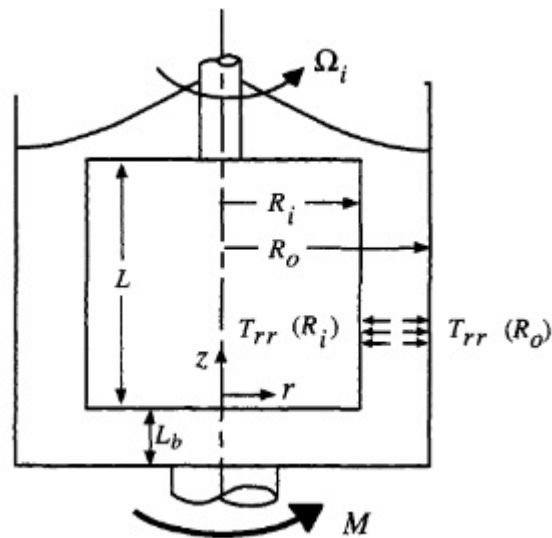


Figura 11: Esquema de un reómetro con geometría de Couette

Fuente: [Macosko, 1994]

de la ecuación de equilibrio de esfuerzo, se puede demostrar que el esfuerzo de corte $\tau(r) = \tau_{r\theta}(r)$ es conocido en cualquier punto del gap, dado por:

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi H r^2} \quad (2.20)$$

Esto equivale a decir que el esfuerzo de corte es heterogéneo y controlado. Por otro lado la tasa de cizalla en principio es desconocida, una situación completamente opuesta a lo que sucede en la geometría de platos paralelos.

A esta instancia 2 casos se identifican: la geometría Couette de gap delgado y ancho. Una geometría Couette se dice ser de gap delgado cuando el esfuerzo cortante se puede considerar lo más homogéneo dentro de un 1%. De la ecuación 2.20, esto significa que $\frac{R_o^2 - R_i^2}{R_i^2} < 1\%$ o dicho de otra forma $\frac{R_o - R_i}{R_i} < 0,5\%$. Esto implica que la tasa de cizalla es casi constante en todo el gap. Considerando condiciones de contorno de no-deslizamiento en ambos cilindros, la tasa de cizalla se puede determinar como:

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{R_i}{R_o - R_i} \quad (2.21)$$

Y el esfuerzo de corte:

$$\tau = \frac{M}{2\pi H R_i^2} \quad (2.22)$$

Una geometría de Couette se dice ser de gap ancho cuando la relación de los radios interno y externo de los cilindros es inferior a los valores previamente expuestos. En este caso al igual que en la geometría de platos paralelos, una ecuación exacta existe:

$$2M \frac{\partial \Omega}{\partial T} = (\dot{\gamma}(\tau(R_i)) - \dot{\gamma}(\tau(R_o))) \quad (2.23)$$

Sin embargo la ecuación 2.23 no es muy conveniente de usar ya que no provee directamente el valor de la tasa de cizalla a una posición dada, sino la diferencia de las tasas de cizalla en los cilindros internos y externos. Es más usual utilizar ecuaciones aproximadas. Al igual que para la geometría de platos paralelos, se calcula la distribución de tasas de cizalla para fluidos Newtonianos y utiliza la ecuación $\dot{\gamma}(r)$ de esta forma para cualquier material. Para extraer información $\tau(\dot{\gamma})$ de una medición de $T(\Omega)$, una elección convencional es calcular el esfuerzo de corte $\tau(r)$ y tasa de cizalla $\dot{\gamma}(r)$ en el medio del gap. Las ecuaciones estándar usadas para relacionar datos torque/velocidad rotacional $T(\Omega)$ a un comportamiento constitutivo $\tau(\dot{\gamma})$ resultan, considerando que se evalúan al radio medio:

$$\dot{\gamma} = \Omega \frac{R_i^2 R_o^2}{\bar{R}^3 (R_o - R_i)} \quad (2.24)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi H \bar{R}^2} \quad (2.25)$$

Otras ecuaciones aproximadas pueden ser utilizadas dependiendo en el radio en el cual el esfuerzo de corte y la tasa de cizalla sean calculados [Barnes et al., 1989, Macosko, 1994, Roussel, 2011].

Al igual que en otras geometrías existen problemas ligados a las idealizaciones en la derivación de las ecuaciones resultando en errores inducidos al realizar las mediciones con esta geometría. Existen ecuaciones que se han desarrollado y se muestran con mayor detalle en [Macosko, 1994].

Entre las principales ventajas que presenta esta geometría están:

- La geometría más adecuada para sistemas con viscosidades $\eta_o < 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- Adecuados para altas tasas de cizalla
- Sedimentación por gravedad en suspensiones posee un efecto menor que en la geometría cono-plato.
- El gap puede ser considerablemente grande por lo que se presta para estudios de fluidos complejos con partículas grandes como concreto fresco.

Sin embargo cuando se tienen gaps demasiados grandes en este tipo de geometría suele aparecer fenómenos de localización de cortante y de migración inducida por el cortante por lo que hay que tener especial cuidado identificando estas condiciones que

proveen resultados erróneos debido a heterogeneidades en el flujo [Macosko, 1994, Roussel, 2011].

2.5.4. Geometría de paletas

Las suspensiones concentradas son usualmente estudiadas con una geometría de paletas en recipiente. En este tipo de geometría el cilindro interno de la geometría de Couette se reemplaza por un instrumento con paletas, el cual consiste en N (usualmente 4 o 6) paletas u hojas centradas en un eje delgado. En comparación a la geometría de Couette se evidencian 2 ventajas principalmente:

- Permite el estudio de las propiedades de materiales estructurados con mínima perturbación en el material durante la inserción del instrumento.
- Se supone evita el deslizamiento en las paredes ya que el material es cizallado por el mismo material confinado entre las paletas.

Un método conocido como la analogía de Couette se utiliza para corregir el valor de torque ejercido por la paleta el cual suele ser inferior al ejercido por el cilindro de un mismo radio. El método consiste en obtener un radio interno equivalente de la geometría de paletas definido como el radio $R_{i,eq}$ de la geometría Couette que otorgará las mismas relaciones torque/esfuerzo de corte y velocidad/tasa de cizalla cuando es calibrado con materiales lineales. Entonces, con cualquiera que sea el material, toda la información macroscópica se analiza como si el material fuera cizallado por una geometría Couette convencional de radio $R_{i,eq}$. La no-linealidad suele también ser tomada en cuenta como se lo hace para geometrías Couette comunes. Esta aproximación finalmente otorgará mediciones de la ley constitutiva de una forma muy aproximada.

2.6. Compuestos de materiales SRFCC

Los compuestos basados en cemento son nuevos tipos de material disponibles y que satisfacen nuevos requerimientos y exigencias de desempeño. La durabilidad se considera la principal propiedad y expectativa de este tipo de materiales frente a condiciones corrosivas, cargas variables de servicio y degradación por mencionar algunos ejemplos.

Por el hecho de ser materiales usados en gran cantidad y bajo varias condiciones en el campo, estos no pueden ser de elevado costo y sus tecnologías no pueden ser muy sofisticadas. Es siempre deseable componentes del mercado local y métodos de manufactura relativamente simples. Uno de las características más importantes de estos

compuestos es la estructura interna. Es conocido que para las mismas fracciones volumétricas de los principales componentes distribuidos de manera diferente, se obtienen materiales completamente diferentes. Esto implica que la formulación del material deberá ir acompañado de un protocolo de preparación sistemático que permita diseñar y optimizar el material **SRFCC**. [Brandt, 2009]

2.6.1. Cemento Portland

La palabra “cemento” en el amplio sentido de la palabra se puede expresar como un material con propiedades cohesivas y adhesivas las cuales hacen posible unir fragmentos minerales en un todo compacto [Neville, 1995]. El Cemento Portland es un tipo de cemento hidráulico que es resistente al agua una vez que se ha endurecido, a diferencia de los no hidráulicos. Los cementos Portland son por mucho los aglutinantes más importantes para los compuestos similares al concreto [Barnes et al., 1989]. El proceso de fabricación del cemento consiste básicamente en moler material bruto, mezclarlos íntimamente en proporciones determinadas y quemarlos en un gran horno giratorio a una temperatura de hasta alrededor 1450 °C hasta obtener Clinker [Neville, 1995]. El Clinker es posteriormente sometido a molienda hasta obtener un polvo de partículas debajo de 100 µm. El producto resultante se complementa mediante varias adiciones hasta obtener la composición definitiva, el cual por lo tanto puede ser adaptado a las propiedades diseñadas: resistencia al endurecerse, tasa de hidratación y tiempo de fraguado, color, resistencia a agentes químicos, etc [Barnes et al., 1989].

En algunos países, varios tipos de cementos Portland son producidos como consecuencia de distintas composiciones de los materiales en bruto básicos, distinta finura y diferentes aditivos. Los principales tipos de cemento Portland son:

1. Estándar para estructuras de concreto ordinario sin características especiales
2. De fraguado rápido y alta resistencia en corto lapso de tiempo para estructuración en invierno y trabajos de reparación.
3. De bajo calor de hidratación para estructuras masivas como presas, etc.
4. Resistente a los sulfatos para elementos expuestos a aguas residuales orgánicas
5. Varios tipos de cementos híbridos con propiedades adaptadas a fines particulares (Cemento ultra fino, Cemento con alto contenido de Alúmina, cemento super-sulfatado, etc.) [Barnes et al., 1989].

En las Tablas 1 y 2 las composiciones mineralógicas y químicas del cemento Portland se presentan:

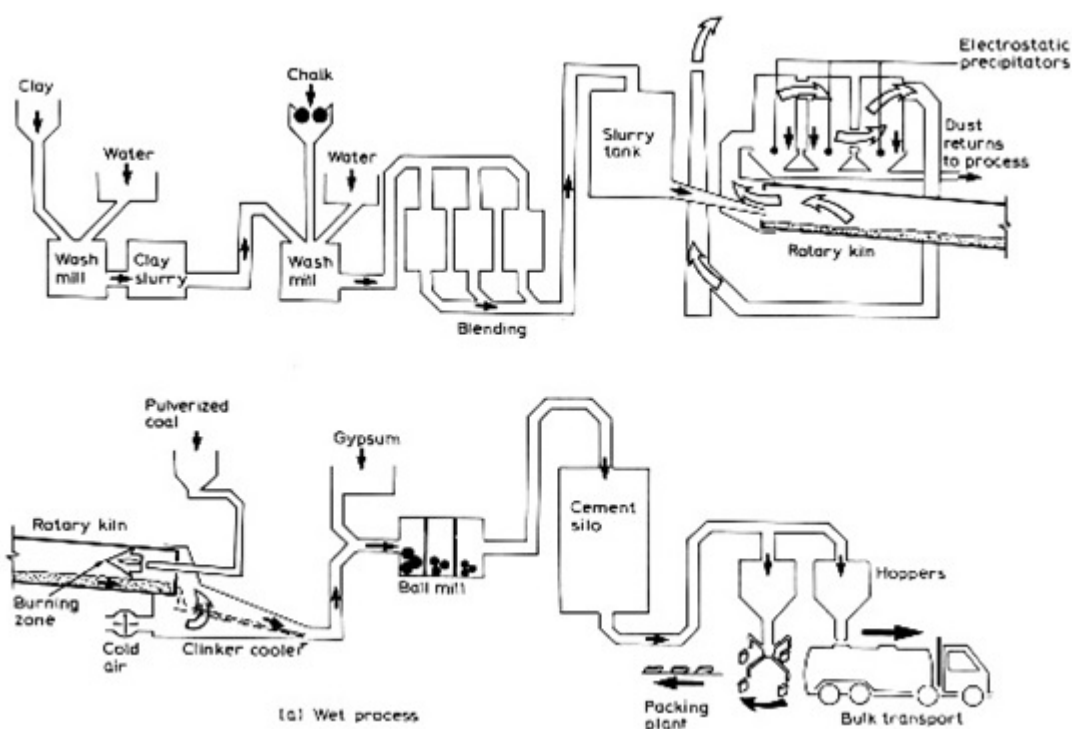


Figura 12: Proceso de fabricación del cemento
Fuente: [Neville, 1995]

2.6.2. Humo de Sílice

También conocido como microsílíce, es un material puzolánico altamente reactivo, subproducto de la fabricación de aleaciones de silicio y ferrosilicio, a partir de la reducción de cuarzo de alta pureza con carbón en hornos de arco sumergido [Neville, 1995]. Debido a su forma de diminutas partículas esféricas de entre 0.01 y 0.2 μm , este compuesto permite una mayor oclusión de los poros en la mezcla, incrementando de esta manera la densidad e impermeabilidad del concreto. Además debido a su alto contenido de sílice (SiO_2) amorfo, su reacción con la cal producto de la hidratación del cemento desarrolla efectos puzolánicos considerables e incrementa la resistencia del concreto [Brandt, 2009].

El humo de sílice es uno de los materiales puzolánicos que han sido usados en la formuación de concreto de manera más reciente. Fue usado por primera vez en el año de 1969 en Noruega pero se implementó de manera sistemática en América del Norte y Europa en los primeros años de 1980. Desde entonces su utilización se ha incrementado rápidamente, usándose ya sea como un reemplazo parcial del cemento o como aditivo cuando propiedades especiales son requeridas. El alto incremento en la utilización del Humo de Sílice se debe a las afectaciones positivas sobre las propiedades mecánicas de los compuestos cementosos. Resistencia adicional y baja permeabilidad son las 2 principales razones por las que este compuesto se adiciona al concreto. Sin

Tabla 1.
Composición mineralógica del cemento Portland

Nombre Químico	Nombre Abreviado	Notación Química	Notación Abreviada	Contenido en Masa (%)
Silicato Tricálcico	Alita	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	38-60
Silicato Dicálcico	Belita	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	15-38
Aluminato Tricálcico		$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	7-15
Aluminato ferrito Tetracálcico	Celita	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	10-18
Trialuminato Pentacálcico		$5CaO \cdot 3Al_2O_3$	C_5A_3	1-2
Sulfato de Calcio Dihidrato	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CSH_2	2-5

Fuente: [Brandt, 2009]

Tabla 2.
Composición química de cementos Portland

Nombre Químico	Nombre Abreviado	Notación Química	Notación Abreviada	Contenido de Masa (%)
Óxido de Calcio	Cal	CaO	C	58-66
Dióxido de Silicio	Silica	SiO_2	S	18-26
Óxido de Aluminio	Alúmina	Al_2O_3	A	4-12
Óxidos Férricos	Hierro	$Fe_2O_3 + FeO$	F	1-6
Óxido de Magnesio	Magnesia	MgO	M	1-3
Trióxido de Azufre	Anhidrita Sulfúrico	SO_3	S	0.5-5
Óxidos Alcalinos	Alkalis	K_2OyNa_2O	K+N	1.0

Fuente: [Brandt, 2009]

embargo existen otras propiedades que se ven favorablemente afectadas por la adición del Humo de Sílice como: el módulo elástico, contracción al secado, adhesión y resistencia a la corrosión del acero de refuerzo y al ataque de sulfatos de Sodio debido a la baja permeabilidad al agua y iones de cloruro. La reducción de agua del concreto fresco y la formación de una matriz densamente compactada y menos porosa en la zona interfacial, se cree son las principales causas para su mejorada durabilidad y resistencia [Toutanji & El-Korchi, 1995].

Se ha demostrado que la resistencia del concreto con humo de sílice es mayor que el de la pasta con el mismo aditivo, diferencia que se atribuye principalmente al rol que desempeña el agregado en el concreto. Además se ha encontrado que el mortero sin humo de sílice posee una menor resistencia que la pasta de cemento con la misma relación agua/cemento, mientras que el mortero con 30% de cemento reemplazado por humo de sílice posee mayor resistencia que la pasta de cemento con el mismo compuesto para la misma relación agua/cementante. Se concluyó que la adición de humo de sílice al mortero resulta en una unión mejorada entre la matriz de cemento y la arena en la mezcla.

En el caso de pastas de cemento con superplastificante y morteros en general con reemplazo parcial de humo de sílice, el mayor incremento en la resistencia a

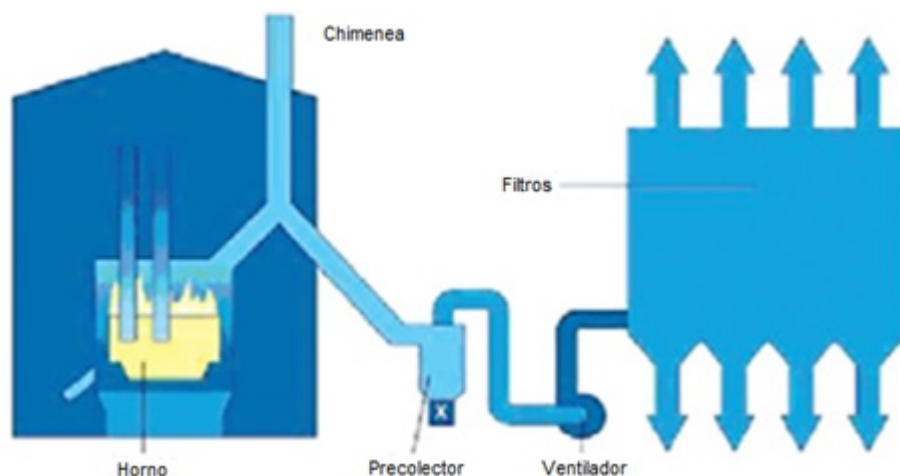


Figura 13: Producción del humo de sílice como subproducto del ferrosilicio
 Fuente: Adaptado de A. Dunster, "Silica fume in concrete", en Information Paper, IP 5/09.

compresión y tensión de los materiales resulta cuando se reemplaza hasta un 18 % [Toutanji & El-Korchi, 1995] y entre 15 % y 22 % [Rao, 2003] respectivamente en peso de cemento. Sin embargo la relación de resistencia del mortero a la resistencia de la pasta de cemento es menor para materiales que contienen humo de sílice lo cual indica que el compuesto mejora la resistencia del mortero en mayor proporción que la pasta. Los estudios indican incluso que el humo de sílice no tiene un efecto de fortalecimiento relevante en pastas de cemento cuando no se emplean superplastificantes debido a la falta de agua en la mezcla [Toutanji & El-Korchi, 1995].

Por otra parte cuando se busca alcanzar alta resistencia al congelamiento/deshielo, al ataque de sulfatos o a la reacción álcali-sílice el valor adecuado de reemplazo de humo de sílice parece ser de 10 % en masa de cemento en pastas, morteros y concretos; además compuestos de esta naturaleza no presentan gran incremento en la contracción al secado [Hooton, 1993].

La gravedad específica del humo de sílice es 2.2, un valor comparable con el del cemento que es de 3.15. La superficie específica de este material determinado por el método de adsorción de Nitrógeno es de $20000 \text{ m}^2/\text{kg}$, valor que puede llegar a ser de 13 a 20 veces mayor que otros materiales puzolánicos [Neville, 1995].

2.6.3. Hidroxietilcelulosa (HEC)

Es un polímero derivado de la celulosa, el polímero más abundante en la naturaleza, y en general se lo utiliza como: espesante, aglutinante, gelificante y retenedor de agua. También funciona como coloides protectores y emulsionantes. Se caracteriza por ser un polvo blanco formado por pequeñas masas filamentosas, insípido, inodoro,

hidrofílico e higroscópico. Este tipo de materiales en la literatura de materiales cementosos se denominan Aditivos Mejoradores de Viscosidad (**AMV**). Los múltiples grupos Hidroxilo permiten alojar Hidrógeno entre las moléculas de AMV, el mecanismo responsable de brindar viscosidad en la solución [Roussel, 2011]. Forma geles acuosos mediante imbibición en agua y etanol.

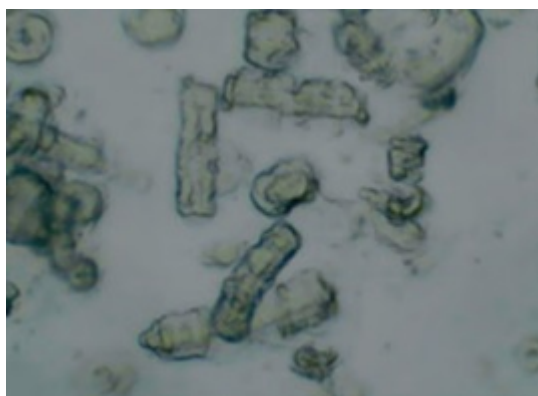


Figura 14: Microfotografía (240 x) de partículas de HEC hidratadas mediante una gota de agua a T=1h

Fuente: [Fernández-Montes, 2007]

Los compuestos de éteres de celulosa se producen reemplazando los átomos de Hidrógeno en las unidades de glucosa por celulosa con alquil o grupos alquil. Las propiedades importantes de los éteres de celulosa se definen por el peso molecular de la celulosa usada, la estructura química del grupo sustituyente y el grado de sustitución. Las propiedades que brinda generalmente incluyen solubilidad, viscosidad en la solución, actividad superficial y estabilidad contra la biodegradación, calor, hidrólisis y oxidación. La viscosidad en la solución varía directamente con el peso molecular, los cuales varían entre 10^5 y 10^6 g/mol para AMV basados en celulosa [Roussel, 2011].

Dentro de la formulación de compuestos cementosos reforzados con fibras sintéticas, las funciones de **HEC** como aditivo reológico-mejorante serán: permitir un flujo suave a través de los dados de extrusión, incrementar la viscosidad para mantener la forma una vez terminado el proceso de extrusión, impedir la migración de las fases, minimización de defectos de productos y cohesión del material [Kuder & Shah, 2007a] sin embargo habrá que garantizar un equilibrio a su vez como propiedades de resistencia y durabilidad en general.

En general los polímeros orgánicos actúan como retardantes, y poseen un comportamiento distinto hacia el fraguado del cemento. El fraguado puede variar en función de las propiedades químicas y físicas del polímero orgánico como la solubilidad, viscosidad, longitud de cadena, polaridad y grupos funcionales. **HEC** se reporta ser un retardante orgánico que contiene el grupo H-C-OH en sus moléculas, las cuales re-

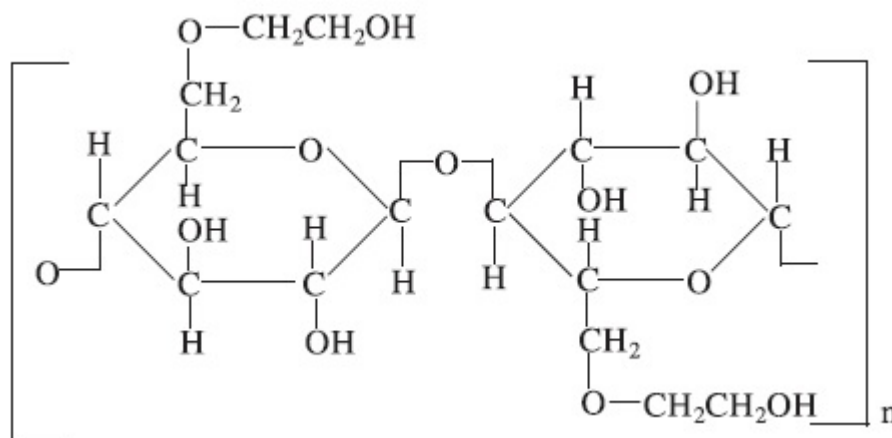


Figura 15: Estructura molecular de los éteres de celulosa

Fuente:[Roussel, 2011]

tardan la tasa de adsorción de los iones de H_3O^+ sobre la superficie universal del cemento y ralentiza las reacciones de fraguado. Parece ser que el proceso de retardo en presencia de **HEC** se debe a la interacción química entre C_3A , C_2S , C_3S y los grupos funcionales polares del polímero orgánico que producen materiales amorfos los cuales están dispersos entre masas cristalinas de pasta de cemento [Singh et al., 2003].

Cuando se considera optimizar la funcionalidad del material frente a propiedades como resistencia a la compresión, dureza de indentación, tenacidad a la fractura y resistencia a la corrosión se han identificado adiciones entre 0.5% y 2% por peso de cemento en morteros, con variaciones menores sobre el calor de hidratación y la absorción de agua. Considerando estos porcentajes de adición de **HEC**, el inicio del tiempo de fraguado puede ampliarse de 130 min hasta 325-475 minutos [Singh et al., 2003]. Es importante recalcar que las formulaciones de referencia previamente citadas son relativamente sencillas y su comportamiento no se puede asociar directamente con el de materiales más complejos como los **SRFCC** por lo que un estudio más profundo es aun necesario.

Por otro lado cuando se ha considerado únicamente variables propias del proceso de extrusión se ha encontrado que porcentajes de hasta 0.25% y 0.5% por peso de cemento son necesarias para éteres de celulosa más complejos como Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) y Methylhydroxyethyl cellulose (MHEC) en pastas con máxima calidad de producto [Kuder & Shah, 2007a]. Ya que HEC posee una estructura química más sencilla es de gran interés en formulaciones similares con el fin de determinar un límite similar, adaptado al proceso de extrusión y que otorgue máxima calidad de producto.

2.6.4. Fibras de Polipropileno

Son un tipo de fibras poliméricas incoloras en forma de monofilamentos de polipropileno virgen, se las utiliza como disipador de esfuerzos dentro de los materiales cementosos, de modo que reducen las grietas por contracción plástica del material en estado fresco y disminuyen el agrietamiento por efectos de temperatura en estado endurecido, además reduce la filtración de agua y segregación de los materiales [Neville, 1995]. En el contexto de fibras para refuerzo de materiales compuestos, se consideran fibras de bajo módulo de elasticidad. Se fabrican en una gran variedad de formas, tamaños y diferentes tipos de propiedades. Las principales ventajas de este tipo de fibras son:

- Alta resistencia a las reacciones álcali-sílice
- Relativamente alto punto de fusión (165 °C)
- Bajo costo.

Las principales desventajas son:

- Pobre resistencia al fuego
- Alta sensibilidad a la luz del sol y al oxígeno
- Bajo módulo de elasticidad (3-5 GPa)
- Generalmente presenta una unión débil asociado a la matriz

Las fibras de polipropileno pueden fabricarse de 3 formas: cinta, película y monofilamentos. Los 3 tipos de productos antes mencionados son utilizados como material de refuerzo en compuestos cementosos.[Bentur & Mindess, 2006]. Las fibras afectan las características de los materiales basados en cemento en estado fresco. Son partículas tipo agujas que incrementan la resistencia al flujo y promueven la formación de una estructura interna entre los granos de agregado y las fibras [Roussel, 2011].

Se ha demostrado en muchas aplicaciones que incluso el más mínimo porcentaje de adición de entre 0.6 a 0.9 kg/m^3 de fibras de polipropileno distribuidas de forma uniforme en la mayor parte de la mezcla fresca, tiene un efecto significativo en el agrietamiento del material, importante para materiales sujetos a cargas de impacto [Brandt, 2009]. Con el fin de optimizar el desempeño de las fibras individuales, las fibras necesitan ser distribuidas de manera homogénea en la matriz y contrarrestar el agrupamiento de las mismas. El tamaño de las fibras relativo a los agregados, determina su distribución. Para ser efectivo el material es estado endurecido es recomendable elegir fibras no más cortas que el máximo tamaño del agregado. Generalmente las fibras son de 2 a 4 veces el tamaño de agregado más grande [Roussel, 2011].

2.6.5. Superplastificante

Los superplastificantes son dispersantes poliméricos utilizados en materiales cementosos para reducir el límite elástico a un contenido constante de sólidos o para incrementar el contenido de sólidos (agregados) manteniendo constante el límite elástico. Estos aditivos mejoran el comportamiento del material en estado fresco en cuanto a trabajabilidad, además de mejorar significativamente la resistencia y durabilidad del material endurecido. Son elementos esenciales en la formulación de materiales cementosos con un bajo impacto ambiental. En general el uso de superplastificante permite la producción de materiales cementosos más durables, debido a que al permitirse una reducción en el contenido de agua, se reduce la porosidad, es decir menos permeabilidad [Roussel, 2011].

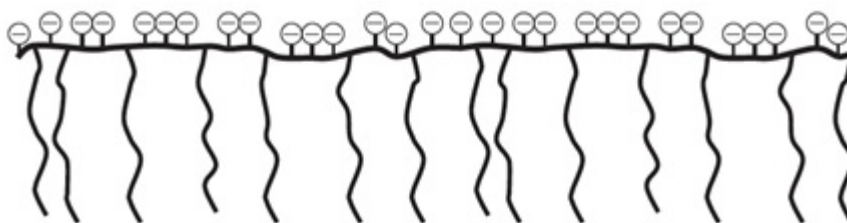


Figura 16: Dibujo esquemático de un polímero tipo peine.
Fuente: [Roussel, 2011]

Existen diversos tipos de superplastificantes, siendo los polycarboxilatos los de última generación y que han reemplazado a las anteriores en la mayoría de aplicaciones. Solo los polycarboxilatos permiten reducir la relación agua – cemento (W/C) hasta valores tan bajos como 0.20 manteniendo una buena trabajabilidad. Los polycarboxilatos consisten en una cadena polimérica en la cual, cadenas laterales están conectadas de forma casi regular a una cadena principal, formando una especie de peine. Es por esto que este tipo de polímeros se los conoce como polímeros tipo peine [Roussel, 2011].

2.6.6. Retardante

Los retardantes de uso general son ácidos hidroxicarboxílicos como gluconatos de sodio o hidratos de carbono, tales como almidón de maíz hidrolizado o melazas, que a su vez muestran una ligera mejora de la reología [Roussel, 2011]. Estos aditivos son utilizados con el fin de retardar el endurecimiento de los materiales cementosos. En general, prolongan el tiempo en el que los materiales cementosos pueden ser transportados y compactados.

Los retardantes tienden a aumentar la contracción plástica debido a que la duración de la fase plástica se extiende, pero la contracción por secado no se ve afectada. Estos

no alteran la composición o identidad de los productos de la hidratación. Se debe tener mucho cuidado en el uso de retardantes, ya que dosificado en cantidades incorrectas, pueden inhibir totalmente el fraguado y endurecimiento de los materiales cementosos [Neville, 1995].

2.7. Resumen

- La historia de materiales **SRFCC** con aplicaciones de extrusión inicia con el cumplimiento de requerimientos de resistencia mecánica y prestaciones del producto final. Posteriormente se consideraron aspectos importantes como la fluidez, resistencia a fisuras, estabilidad mecánica y durabilidad. Todo junto ha conllevado a obtener materiales de altas prestaciones en aspectos mecánicos, ecológicos y durables.
- Los fluidos, vistos desde el punto de vista de su comportamiento, se clasifican en: Newtonianos y No-Newtonianos.
- Los fluidos No-Newtonianos se pueden clasificar de manera general en: dependientes del tiempo, independientes del tiempo y viscoelásticos.
- El estudio de fluidos independientes del tiempo es en la práctica sencilla mientras que en el caso de fluidos dependientes del tiempo y viscoelásticos la metodología se vuelve relativamente complicada.
- Existe una gran cantidad de modelos reológicos aplicables según el tipo de fluido y el mejor ajuste de datos experimentales.
- Los principales componentes constitutivos de materiales **SRFCC** son: cemento, humo de sílice, éteres de celulosa, fibras de refuerzo, agregado fino, agua, superplastificante y retardante o acelerante según la necesidad del proceso.

Capítulo 3

Métodos y Caracterización Reológica

El capítulo se centra en los procedimientos de experimentación del material **SRFCC**. Se detalla el protocolo de experimentación reológica diseñado con el fin de obtener la mayor cantidad de información útil acerca del tipo de material y su comportamiento durante las primeras horas después de la mezcla y antes del fraguado. Se definen las especificaciones del material acorde a las necesidades implícitas en el proceso de impresión y después de este. Finalmente se detalla la máquina experimental donde se validará la utilidad del material para el proceso de impresión 3D.

3.1. Protocolo de experimentación

Debido a la composición física del material y a la evolución química una vez que han entrado en contacto el cemento y el agua, es necesario definir un protocolo que minimice el impacto de la hidratación sobre el comportamiento reológico de los materiales cementantes ya que se puede dar origen a irreversibilidades. La meta es la obtención de resultados precisos y reproducibles [Rubio-Hernández et al., 2013].

Un reómetro TA HR-2 con control de deformación, tasa de cizalla y de esfuerzo se utilizó para obtener los datos reológicos correspondiente al material **SRFCC**. Este dispositivo está equipado con sistema Peltier con control de temperatura. Cada experimento fue conducido sobre una muestra fresca a una temperatura de 25 ± 0.01 °C.

Una geometría de cuatro paletas fue utilizada similar a la esquematizada en la Figura 18. El diámetro del rotor fue de 28 mm y altura 42 mm, la cual se introdujo en un cilindro (estator) con un diámetro interno de 30 mm. Este tipo de geometría es utilizada para materiales tipo pasta con grandes partículas y que no fluyen de manera homogénea [Mezger, 2006]. Para materiales complejos los cuales no pueden ser estudiados en viscosímetros convencionales, datos aproximados de tasa de cizalla-esfuerzo cortante



Figura 17: Reómetro TA Instruments HR-2

se pueden obtener por una técnica usando una geometría de paletas rotatorias.

Debido a la naturaleza tixotrópica del material, es necesario llevar a cabo todas las mediciones bajo las mismas condiciones, esto es empezar siempre a partir del mismo estado de estructuración del material. Una vez finalizada la etapa de mezcla del material, una muestra de 70g fue empleada para copar el cilindro de prueba. La mezcla fue sujeta a una rampa de subida y bajada cada una de 20 s desde 0 a 180 s^{-1} con el fin de asegurar homogeneidad del material **SRFCC** en el gap de la geometría [Helnan-Moussa et al., 2013]. Una vez terminada la etapa anterior, un escalón de cizalla constante de 180 s^{-1} se mantuvo por 120 segundos con el fin de romper la estructura del material e iniciar el experimento finalmente. Estos 3 pasos descritos se consideran en conjunto la pre-cizalla y fue utilizada en todos los protocolos experimentales que se detallan en la siguiente sección.

3.1.1. Análisis de Reversibilidad

Como un estudio preliminar, ensayos de escalón a partir de una tasa de cizalla referencial de $15(\text{s}^{-1})$ fueron realizadas para determinar el límite de reversibilidad cuando una creciente tasa de cizalla se aplica a las muestras de material **SRFCC**. Una vez que el esfuerzo de corte ha alcanzado un valor estacionario τ_e cada vez que la muestra regresa a la tasa de cizalla de referencia, el material es forzado a un escalón mayor de cortante y, después de esto, es nuevamente retornado a la tasa de cizalla de referencia.

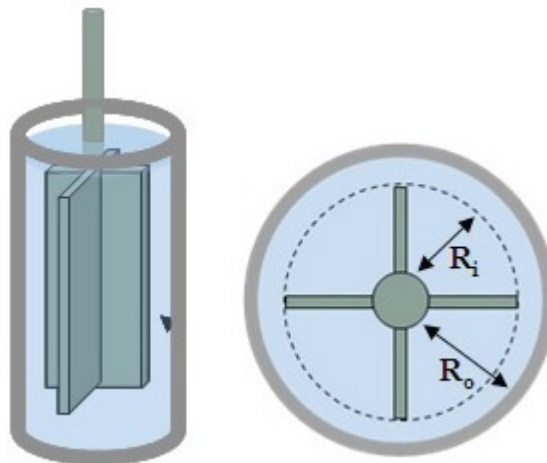


Figura 18: Geometría de 4 paletas

Si el valor de equilibrio subsecuente de esfuerzo difiere menos que el valor prefijado (20%) respecto al primer valor de equilibrio de esfuerzo, un comportamiento reversible se acepta. De otra manera se acepta que la microestructura del material se destruye de manera irreversible la correspondiente tasa de cizalla [Rubio-Hernández et al., 2013].

El protocolo se muestra en la Figura 19:

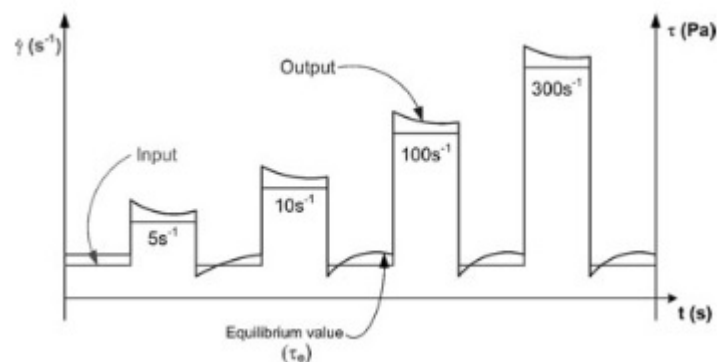


Figura 19: Análisis de reversibilidad al corte

Fuente: [Rubio-Hernández et al., 2013]

3.1.2. Curva de flujo estacionario

La curva de flujo estacionario se diseña de modo que inicie desde la mayor tasa de cizalla. Este esquema permite minimizar los efectos de la hidratación y aún permite obtener valiosa información ahorrando tiempo y evitando la parte de la curva perteneciente al régimen sólido [Rubio-Hernández et al., 2013, Roussel, 2011]. El protocolo se muestra en la Figura 20.

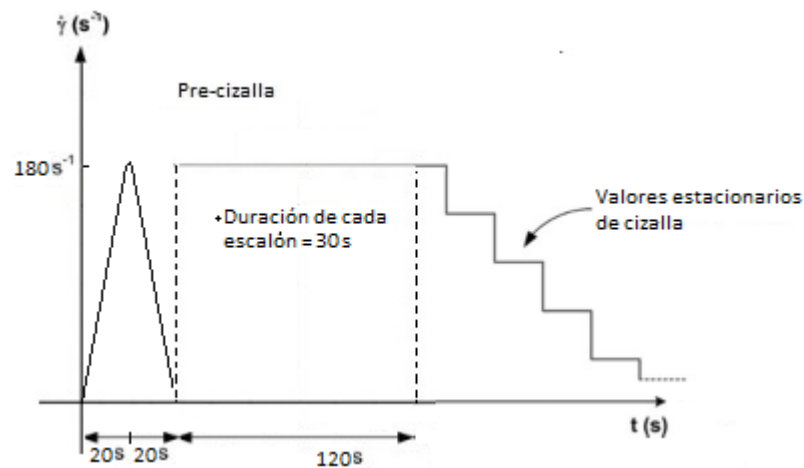


Figura 20: Protocolo de curva de flujo estacionario

3.1.3. Lazo de Histéresis

Este procedimiento también se conoce como lazo tixotrópico. Consiste en la respuesta de histéresis obtenida en un gráfico de esfuerzo de corte vs. tasa de cizalla. La curva se obtiene cuando se somete a la muestra a un historial cíclico de cizalla, de forma típica rampas de subida y bajada de tasa de corte. Cuando las curvas no se superlapan, se puede inferir una dependencia del tiempo del material i.e. el comportamiento del material depende del historial de cizalla. Para un procedimiento dado la amplitud del lazo otorga un indicador de la importancia de la dependencia del material ante el historial de cizalla. Sin embargo es difícil extraer información cuantitativa de este ensayo. Además es importante notar que la respuesta a una serie de rampas de subida y bajada evoluciona en el tiempo y se estabiliza después de varios lazos [Roussel, 2011].

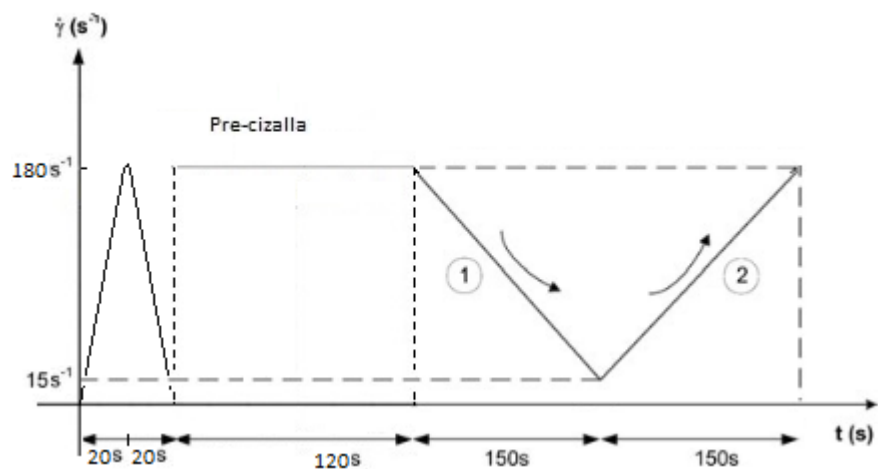


Figura 21: Protocolo de lazo de histéresis

3.1.4. Pruebas de Creep

Los ensayos de creep se consideran el primer procedimiento fundamental que permite la determinación del esfuerzo de fluencia dinámico y provee evidencia del fenómeno de bifurcación de la viscosidad específico de materiales tixotrópicos. Antes de aplicar cualquier valor de esfuerzo de corte τ_i es importante pre-cizallar el material a una alta tasa de cizalla por un tiempo lo suficientemente prolongado para asegurar que el estado estacionario se ha alcanzado. Una vez más se garantiza el inicio de la prueba desde un mismo estado desestructurado del material. Las especificidades de la respuesta de materiales tixotrópicos cuando se los compara con materiales de esfuerzo de fluencia simple son:

- El tiempo para el cual el material alcanza el estado estacionario es mayor.
- La tasa de cizalla estacionaria alcanzada para un esfuerzo de τ_i cercano a $\tau_{Y,d}$ es usualmente mayor que un valor crítico $\dot{\gamma}_c$. Es decir $\dot{\gamma}_i(\tau_i) \rightarrow \dot{\gamma}_c$ (Cuando $\tau_i \rightarrow \tau_{Y,d}$)

La viscosidad estacionaria tiende a un valor finito cuando un esfuerzo aplicado se aproxima a $\tau_{Y,d}$; lo cual conlleva a un fenómeno denominado bifurcación de la viscosidad. Se evidencia claramente en este tipo de materiales que el flujo estable únicamente inicia sobre una tasa de cizalla crítica $\dot{\gamma}_c$, la cual es una característica del material. Es importante determinar en primera instancia el valor de la tasa de cizalla crítica en experimentos en modo controlado de esfuerzo ya que únicamente así se permite la validez del dominio para experimentos en modo de controlado de tasas de cizalla. El hecho de que sea imposible establecer un flujo estable bajo el valor de $\dot{\gamma}_c$ puede derivar en errores experimentales y flujos heterogéneos que otorgan mediciones sin sentido o no válidas [Roussel, 2011].

3.1.5. Evolución del módulo elástico

En el régimen sólido, los fluidos tixotrópicos con esfuerzo de fluencia se comportan como materiales viscoelásticos. A deformaciones lo suficientemente bajas, su comportamiento es lineal. Sin embargo, estos material también exhiben un comportamiento viscoso y su respuesta elástica no es instantánea. Con el fin determinar el límite de viscoelasticidad lineal o de evaluar los efectos viscosos y elásticos de manera separada, se procede con un típico experimento de aplicar deformaciones o esfuerzos oscilatorios sobre el material. En materiales tixotrópicos es posible estudiar la estructuración del mismo mediante experimentos oscilatorios en la región lineal de viscoelasticidad [Roussel, 2011].

La identificación del dominio viscoelástico lineal y de la deformación crítica se la realiza usando típicos experimentos de barridos de amplitud. En este tipo de experimentos oscilaciones crecientes de γ_0 se aplican con el fin de observar una deformación crítica bajo la cual G' es constante.

En este régimen, barridos de frecuencia se utilizan complementariamente de manera que un ω creciente se aplica. Esto se realizan con el fin de entender mejor las propiedades de disipación del material. A altas frecuencias, el material es oscilado más rápido que su tiempo de relajación y la muestra no se puede relajar entre oscilaciones. Por lo tanto el material almacena alguna energía residual, independientemente de la naturaleza viscosa del material [Banfill, 2006].

En los experimentos oscilatorios los efectos elásticos se encuentran en fase con la deformación mientras que los efectos viscosos están en fase con la tasa de cizalla, esto define el módulo elástico o de almacenamiento G' y el módulo viscosos o de pérdida G'' . Para un entrada de

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

La respuesta esperada será:

$$\tau(t) = G'(\gamma_0 \sin \omega t) + G''(\gamma_0 \cos \omega t) \quad (3.2)$$

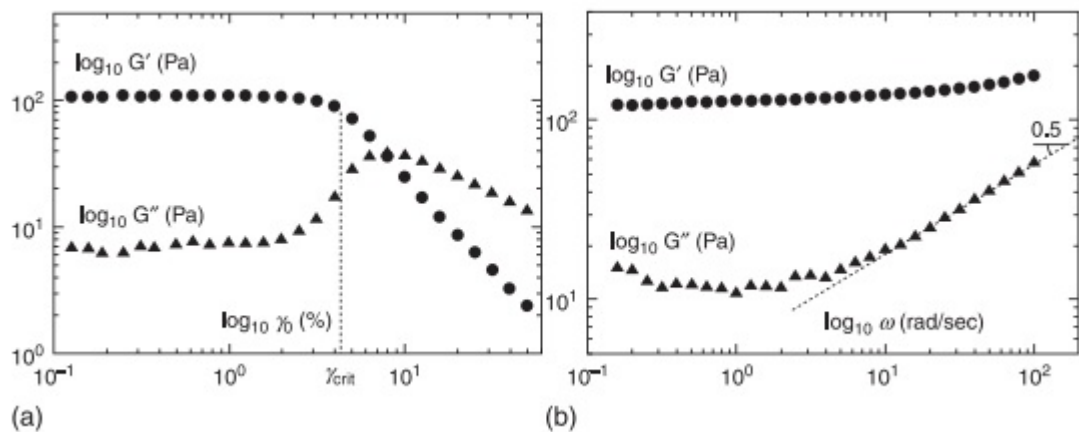


Figura 22: a) Ejemplo de medición de G' y G'' vs. deformación durante un experimento oscilatorio de barrido de deformación b) Ejemplo de medición de G' y G'' , en el régimen lineal, durante un experimento oscilatorio de barrido de amplitud.

Fuente: [Roussel, 2011]

En reposo, los materiales tixotrópicos se estructuran en el tiempo o también se suele decir que envejecen. A un nivel macroscópico, esto implica que su módulo elástico y su esfuerzo de fluencia aumentan con el tiempo de reposo. Antes de caracterizar

la estructuración en reposo de materiales tixotrópicos, es crítico alcanzar un estado inicial bien definido. Con el fin de estudiar la estructuración del material en el reposo, independientemente de las afectación sobre los estados sólidos y líquidos debido a historiales de esfuerzos y cizalla respectivamente, un procedimiento adecuado se ha propuesto en [Ovarlez & Chateau, 2008].

- Pre-cizallar considerablemente el material con el fin de siempre iniciar los experimentos desde un estado desestructurado reproducible del material.
- Aplicar un esfuerzo cero al material (Esto establece un periodo en el cual el material cambia el régimen de fluido a sólido y subsecuentemente envejece). Esta etapa se define como reposo.

Una vez completado un tiempo adecuado de reposo se procede a la medición de la evolución del módulo elástico. Es importante mencionar que dicho tiempo de reposo ha ser mayor que el tiempo de transición $t_{transición}$ el cual se define como el tiempo en cambiar del régimen líquido a sólido, con el fin de simplificar el procedimiento como se ha demostrado [Ovarlez & Chateau, 2008]. Al aplicar oscilaciones de esfuerzo se obtiene un esfuerzo promedio de cero sobre la muestra y además no cambia la definición de G' y G'' establecidas previamente. Esta metodología ha demostrado ser un experimento no perturbativo que cuantifica de manera muy acertada la evolución del módulo elástico del material [Ovarlez & Chateau, 2008].

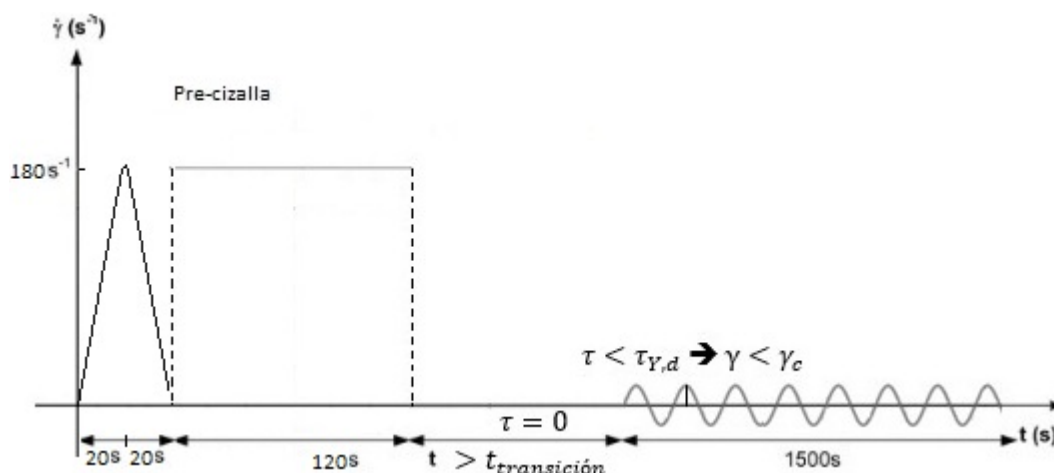


Figura 23: Protocolo reológico para cuantificar evolución del módulo elástico

3.1.6. Evolución del esfuerzo de fluencia

Otra consecuencia de la estructuración en reposo del material es el aumento del esfuerzo de fluencia en el tiempo. A diferencia del módulo elástico, la medición del

esfuerzo de fluencia del material es un experimento de tipo perturbativo. Pudiéndose únicamente obtener un dato por cada muestra para un tiempo de reposo determinado (cero esfuerzo aplicado)[Roussel, 2011]. La evolución del esfuerzo de fluencia se puede lograr mediante un adecuado protocolo cuando previamente se ha impuesto una pre-cizalla.

Cuando únicamente se tiene interés acerca del esfuerzo de fluencia estático, este se puede medir directamente al aplicar una baja tasa de cizalla constante $\dot{\gamma}_0$ al material, iniciando desde el reposo. A cierta deformación de fluencia, un pico se observa seguido de una lenta disminución del esfuerzo de cizalla. Este pico define el esfuerzo de fluencia estático y la subsecuente disminución es señal de desestructuración del material bajo una cizalla lenta en el régimen líquido. Para mediciones realizadas a la misma baja tasa de cizalla, el esfuerzo de corte siempre tenderá a un mismo valor cualquiera que haya sido el tiempo de reposo antes de la medición. Comprobar que este último valor se alcanza después de varias mediciones del esfuerzo de fluencia estático es una buena señal de reproducibilidad en el procedimiento.

Con el fin de estudiar la dependencia del tiempo del esfuerzo de fluencia estático, este procedimiento (Pre-cizalla, reposo, medición) tiene que repetirse tantas veces para varios tiempos de reposo, con cada experimento proveyendo un solo punto de dicha evolución en el tiempo [Rubio-Hernández et al., 2013].

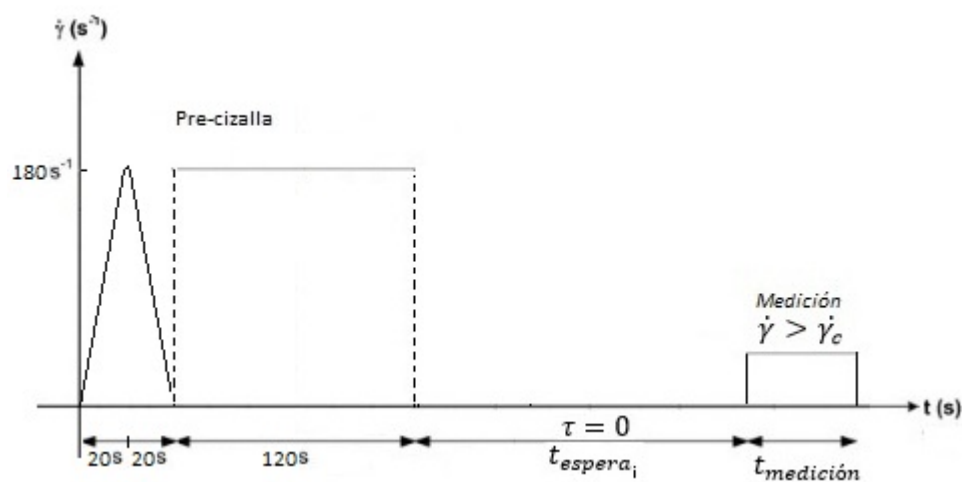


Figura 24: Protocolo para cuantificar la evolución del esfuerzo de fluencia

3.2. Preparación y proceso de extrusión

El proceso de preparación de compuestos SF RCC con fines de extrusión es diferente a otros compuestos basados en cemento utilizados en otras técnicas de ma-

nufactura. El protocolo de preparación propuesto se ha adaptado para MA basándose en procedimiento propuesto por [Zhou, 2004], se ha considerado que se trata de un procedimiento útil ya que se ha utilizado de forma similar por otros autores [Takashima et al., 2001, Perrot et al., 2015]. Detalles del proceso se describen en la Tabla 3 y la Figura 25:

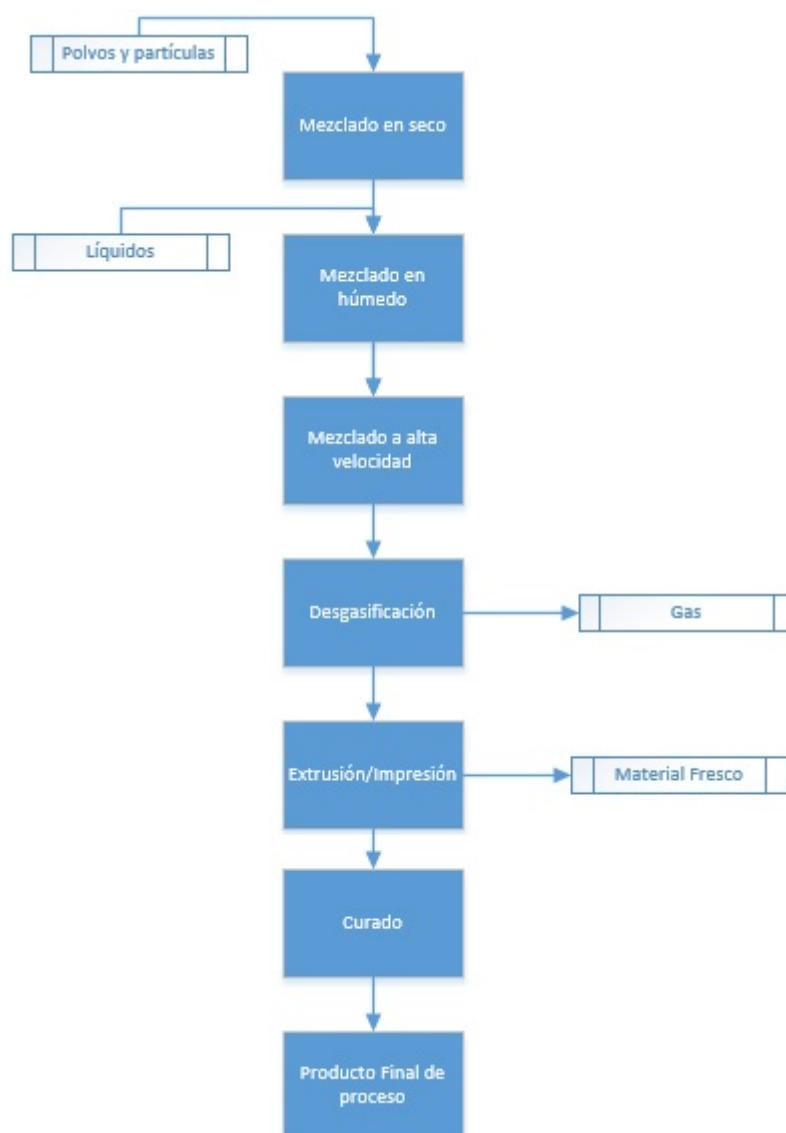


Figura 25: Proceso de preparación e impresión de material SFRCC
Fuente: Adaptado de [Zhou, 2004]

3.2.1. Mezclado en seco y mezclado en húmedo

Con el fin de preparar un material **SFRCC** adecuado para extrusión, en primer lugar, los componentes sólidos incohesivos como los aglutinantes cementosos, los agregados finos y las fibras son mezclados en estado seco en plena ausencia de agua u otros

Tabla 3.
Protocolo de mezcla del material SRFCC

Actividad	Tiempo
Cemento, Silica Fume, fibras de polipropileno y HEC se mezclan	180 [s] Velocidad baja
Se añade el agua y el superplastificador a la mezcla seca	180 [s] Velocidad baja
Mezclado de alta velocidad para eliminar aglomerados	120 [s] Velocidad máxima
Mezclado final hasta alcanzar material pastoso listo para impresión	120 [s] Velocidad baja
Se deja reposar antes de iniciar con las pruebas reológicas	300 [s]

líquidos. Con el fin de alcanzar una mezcla uniforme de los aglutinantes, se mezclarán en una primera etapa el cemento y el humo de sílice. A continuación se añadirán la arena y las fibras de polipropileno a la etapa de mezclado en seco. Una vez terminado el mezclado en seco se obtiene una mezcla que es aun no cohesiva de partículas y no útil para utilizarse para impresión 3D todavía. El agua es entonces requerida para activar los polvos cementosos, es decir la hidratación, y generar fuerzas de unión coloidales inter-partículas [Zhou, 2004]. El proceso de mezcla en seco y frío se llevó a cabo en una mezcladora planetaria Hobart.

3.2.2. Mezclado a alta velocidad y desgasificación

El mezclado en húmedo siempre crea grandes y débiles aglomerados. El uso de mezclado a alta velocidad para romper estos aglomerados es una práctica reconocida con el fin de promover uniformidad. Este subproceso se logra mediante el uso del mezclador a la máxima velocidad de rotación. Adicionalmente suele requerirse la remoción del gas atrapado en el material, añadido en los subprocesos previos, antes de proceder a etapas futuras del proceso.

El objetivo de la desgasificación del material es disminuir los defectos del material extruido, ya sea la fractura del mismo o daño superficial, por consecuencia de la rotura de burbujas cuando el material fluye en ausencia de compresión y corte. Los métodos usuales de desgasificación consisten en un sobre mezclado a alta tasa de cizalla y complementado por los tornillos rotatorios en los extrusores de este tipo [Zhou, 2004].

3.2.3. Extrusión/Impresión

Finalmente el material SRFCC está listo para alimentar al extrusor de la máquina y conformar capa por capa la forma previamente modelada en un software adecuado. El extrusor básicamente consiste en un tornillo rotando dentro de una recámara. Dentro de este sistema el material es sometido a esfuerzos, compactado y desplazado hacia una boquilla, brindando un mezclado adicional que mejora la calidad del producto final.

3.2.4. Curado

Una vez que el material **SRFCC** ha sido depositado de forma correcta, el material continúa deformándose debido a la recuperación elástica [Zhou, 2004]. Sobre este periodo de tiempo la deformación deberá mantenerse dentro de límites tolerables. La capacidad de mantener la forma y evitar posibles segregaciones o efectos indeseables en el producto final dependerá de una adecuada composición basada en estudios reológicos sobre el material [Zhou & Li, 2015, Zhou et al., 2013]. El proceso de curado debe suceder de modo que no se promuevan los defectos superficiales y garantice un producto útil.

3.3. Máquina para impresión

Las propiedades reológicas de materiales **SRFCC** son importantes para alcanzar un proceso suave de extrusión. A través de los años varios intentos de extrusión con fines de impresión 3D han sido llevados a cabo [Le et al., 2012a, Perrot et al., 2015, Gosselin et al., 2016], prácticamente ningún investigador ha puesto énfasis en el comportamiento reológico del material en estado fresco. Los materiales **SRFCC** en estado fresco son pastas o morteros con alto contenido de aditivos y en gran proporción diferentes a sus semejantes tradicionales. Estos materiales muestran escasa fluidez pero alta cohesión y viscosidad bajo condiciones normales.

La máquina que se utilizó para la creación de modelos consiste en una impresora delta adaptada para la impresión de material **SRFCC**. Las partes principales son la impresora delta, un cabezal de impresión, un pistón conductor de material y un conjunto de controladores y componentes electrónicos que sincronizan las acciones de todas las partes antes mencionadas.

El material **SRFCC** fresco se extruyó/imprimió a través de una boquilla de 2.3 mm. Las diferentes velocidades de operación del aparato experimental se fueron ajustando de acuerdo al material y su capacidad de fluir a través de los diferentes mecanismos.

Un típico experimento procede como se detalla. El contenedor de material se copa con cierta cantidad de material **SRFCC** fresco hasta el borde del mismo y luego el pistón es posicionado, de tal forma que este entre en contacto directo con el material en su superficie interior. Se inicia un desplazamiento inicial del pistón hasta cuando se logre copar la manguera de suministro y el cabezal de impresión antes de iniciar el prototipado de algún modelo previamente diseñado. Una vez que la prueba ha terminado se desmonta el pistón y se limpia la manguera, el contenedor y el cabezal para repetir el proceso. La aprobación o no de una formulación dependerá de su capacidad

para ser extruido, el tiempo disponible en el cual el material es trabajable y la calidad superficial del modelo impreso.

3.3.1. Impresora Delta

La impresora delta se ha modificado de una originalmente destinada a impresión de plástico pero sin los componentes de control de temperatura y alimentación de filamento. La región de impresión es de 190 mm diámetro por 320 mm de altura. Los parámetros de operación y los valores de las diferentes variables en el programa que controla la impresora fueron configurados en un código OpenSource para impresoras 3D para plásticos en lenguaje de Arduino. La interfaz utilizada para generar el código G y el mando de la impresora fue el software MatterControl. La impresora utilizada se muestra en la Figura 26

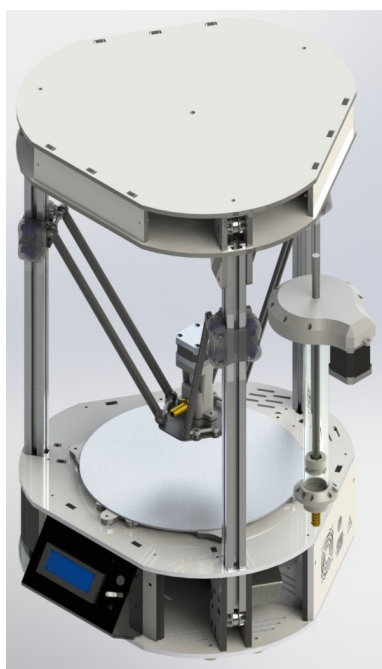


Figura 26: Impresora delta utilizada para impresión de material SR FCC

3.3.2. Cabezal de Impresión

El cabezal de impresión está conformado por un bastidor, un motor NEMA 17, una fuente de 12 voltios, un acople, una boquilla, un racor de 3/8" y una broca de 1/4" que funciona como rotor y elemento que desplaza el material similar a un tornillo de extrusión. Un esquema del conjunto se presenta en la Figura 27.

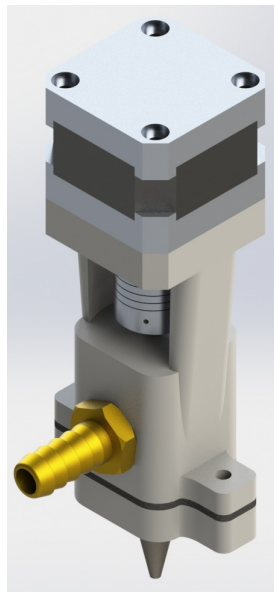


Figura 27: Cabezal de impresión

3.3.3. Pistón conductor de material

Este mecanismo opera con un motor NEMA 23, una fuente de 24 voltios y un reductor de engranes con relación 4:1. El conjunto que desplaza el material es similar a un tornillo de potencia con una varilla roscada conductora de 16 hilos/pulgada la cual impulsa la cabeza del pistón. El material se traslada de este mecanismo a través de una manguera de 1/2" al cabezal de impresión donde empata en un racor de la misma medida. Su esquema se muestra en la Figura 28.

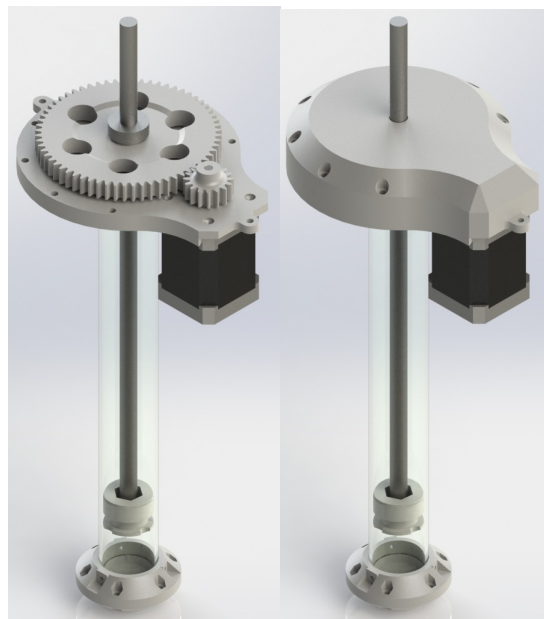


Figura 28: Conjunto pistón conductor de material

3.4. Resumen

- Debido a la tixotropía del material **SRFCC** se diseñó un procedimiento de precizalla adecuado con el fin de garantizar un similar estado de estructuración inicial en todas las pruebas. El protocolo consiste en 2 rampas ascendente y descendente respectivamente y un escalón de cizalla constante. Estudios anteriores demuestran que el procedimiento detallado garantiza homogeneidad en el gap y un estado reproducible de estructuración inicial.
- En el estudio de materiales tixotrópicos se diferencian claramente 2 tipos de ensayos: perturbativos y no perturbativos. En el caso de los ensayos perturbativos como la curva de flujo estacionario o la medición del esfuerzo de fluencia estático es necesario cambiar de muestra una vez finalizado el experimento. La susceptibilidad del material al historial de flujo no permite reutilizar la muestra en una próxima medición. En el caso de ensayos no perturbativos se ha comprobado que la estructura del material no se ve afectada y la muestra puede reutilizarse como en el caso del monitoreo del módulo de almacenamiento.
- Con el fin de alcanzar resultados reproducibles se estructuró un protocolo de mezcla teniendo especial cuidado con los tiempos de duración de cada etapa. La dependencia al historial de cizalla del material impide que se obtengan mediciones similares cuando se irrespeta dicho protocolo. Los pasos detallados permitieron estandarizar el proceso de mezcla de material y obtener repetitividad en los ensayos reológicos.
- El hardware que permitió la impresión del material consiste básicamente de 3 subconjuntos: la impresora delta, el pistón conductor y el cabezal de impresión. Por otro lado el software utilizado para dirigir dicho hardware fue MatterControl y un firmware OpenSource para impresoras delta.

Capítulo 4

Resultados e impresión

El capítulo detalla el proceso de formulación del compuesto, así como los resultados de las pruebas reológicas y su interpretación. Se cuantifica la tixotropía del material de dos maneras: a partir del esfuerzo de fluencia y a partir del módulo elástico.

4.1. Diseño de la mezcla.

Varias mezclas preliminares con diferentes contenidos de cementante, arena y contenido de agua fueron ensayadas. Las variables de control para la aceptación o no de la muestra fueron similares a las utilizadas por [Le et al., 2012a] como por ejemplo: extrusionabilidad, trabajabilidad y constructibilidad. Ninguna de las mezclas preliminares fue analizada reológicamente salvo la que se comprobó que de manera práctica es útil para el proceso de impresión. La formulación de dichas mezclas se estructuró de acuerdo al criterio de los autores basados en la Tabla 4.

En total se prepararon 10 muestras con el fin de evaluar la capacidad de dichos materiales para ser extruidos a través de los distintos componentes de la impresora. La relación en peso de cemento y humo de sílice se mantuvo constante en relación 17:3, al igual que la relación en peso de los dos tipos de arena en 25:13. El resto de los materiales se variaron con el fin de obtener un material adecuado para la extrusión. La composición y criterio de eliminación de las muestras ensayadas se muestra en la Tabla 5.

Tabla 4.
Formulaciones propuestas por varios autores de materiales SRFCC

Component	Sample 100 [g] of Binder	% (Overall) by weight	Component	Sample 100 [g] of Binder	% (Overall) by weight	Component	Sample 100 [g] of Binder	% (Overall) by weight	Component	Sample 100 [g] of Binder	% (Overall) by weight
F1: Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. T. T. Le Austin, S. Lim, R. A. Buswell, A. G. F. Gibbs, T. Thorpe 2012											
F2: Rheology of semi-solid fresh cement pastes and mortars in office extrusion. X. Zhou 2013											
F3: Structural built-up of cement-based materials used for 3D printing extrusion techniques. Perron 2015											
F4: Design for the mechanical properties of polypropylene Discontinuous Fiber-Reinforced Cementitious Composites Manufactured by Extrusion Molding. Takashima 2001											
Sand (< 2 [mm])	150,00	53,67	Sand (S1 + S2 = 20+12.5) (300-900 [um]) [90-150 [um]]	32,25	20,47	Ordinary Portland Cement	50	41,44	Ordinary Portland Cement	60,97	38,92
Ordinary Portland Cement	70,00	25,04	Ordinary Portland Cement	50	31,50	Ordinary Portland Cement	25	20,72	Pulp	3,04	1,94
Fly Ash	20,00	7,16	Slag	50	31,50	Limestone	25	20,72	Silica Powder	39,02	24,91
Silica fume	10,00	3,58	-	-	-	Kaolin	25	20,72	Water	46,95	29,97
Water	28,00	10,02	Water	25	15,75	Water	20,5	16,99	Polypropylene Fiber (6 [mm] Ø 0,018 [mm])	3	1,92
M. F. Polypropileno (12 [mm] Ø 0,18 [mm])	1,2 kg/m3 by total volume	-	PVA Fiber (6 [mm] Ø 14 [um])	2% of volume of total weight	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Superplastizer	1,00	0,36	Superplastizer (2013)	0,25	0,16	Superplastizer	0,15	0,12	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Retarder	0,50	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	Methylcellulosa	3,66	2,34
-	-	-	Methocel	1	0,63	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
water/binder	0,28	-	-	0,23	-	-	0,205	-	-	0,43	-

Tabla 5.
Formulación y criterio de eliminación de las muestras ensayadas

	C/HS	A1/CM	A2/CM	H2O/CM %	SP/CM %	HEC/CM %	FPP kg/m ³	Resultado
M1	17:3	0,625	0,375	45	0.8	1	0,9	Segrega
M2	17:3	0,625	0,375	45	0.8	2	0,6	No fluye
M3	17:3	0,625	0,375	45	1,2	1	0,9	Bloqueo
M4	17:3	0,625	0,375	45	1,2	2	0,6	Bloqueo
M5	17:3	0,625	0,375	45	1,4	1	0,9	Bloqueo
M6	17:3	0,625	0,375	45	1,4	2	0,6	No fluye
M7	17:3	0,625	0,375	45	1,4	2	0,9	No fluye
M8	17:3	0,625	0,375	47	1,4	2	0,9	Muy fluida
M9	17:3	0,625	0,375	45	1,4	1	0,8	Aceptable
M10	17:3	0,625	0,375	43	1,4	1	0,8	Bloqueo

Nota: i) C, HS - Cemento y humo de sílice, respectivamente;

ii) A1, A2 - Arena de río 1 (300-425 μm) y arena de río 2 (150-300 μm)

iii) CM - cementante (materiales cementantes y puzolánicos, cemento y humo de sílice)

iv) SP, HEC, H2O, FPP - Superplastificante, Hidroxietilcelulosa, agua y fibra de polipropileno, respectivamente.

Los materiales básicos constitutivos que componen el mortero de cemento aplicable a impresión son: Cemento Portland Ordinario (**CPO**) y Humo de Sílice (**HS**) con relación de peso de 17:3 como cementante, fibras de polipropileno (**FPP**) FIBER-MESH 150 de longitud entre 6 y 19 mm, dos tipos de arena de río (denotadas como **A1** y **A2** con diámetros nominales de 300-425 μm y 150-300 μm) de la empresa C&B Arena y Grava con una relación de pesos de 25:13 como agregados, hidroxietilcelulosa (**HEC**) en polvo producida por Shangai Honest Chemical Company Ltda. como el aditivo mejorador de viscosidad y la solución SikaPlast 1000-R suplido por Sika Ecuatoriana como el agente superplastificador (**SP**). El humo de sílice fue añadido para reemplazar parte del cemento con el propósito de obtener una estructura menos porosa y más resistente del mortero. Las proporciones de mezcla del material **SRFCC** fue **CPO: HS: A1: A2: SP: HEC: Agua = 1: 0.176: 0.74: 0.44: 0.0165: 0.012**. La cantidad de fibras de polipropileno incorporado fue de 0.8 kg/m³ de mortero.

4.2. Estudio Reológico

Cabe recalcar que casi todas las muestras mostraban un módulo de almacenamiento o elástico de cero al final de cada etapa de pre-cizalla lo que confirma la buena dispersión y bien definido estado inicial desestructurado que se buscaba alcanzar.

En la Figura 29 se muestran los resultados correspondientes al mortero de prueba. Bajo este criterio, se puede aceptar que el material **SRFCC** recupera su estructura interna cuando la tasa de cizalla aplicada es menor que 200 s^{-1} . El valor límite se con-

sidera muy por encima de las tasas de cizalla experimentadas por el material tanto por concreto como en morteros en procesos comunes [Rubio-Hernández et al., 2013]. Con esta consideración se asume que la microestructura se rompe reversiblemente cuando una tasa de cizalla bajo este límite se aplica.

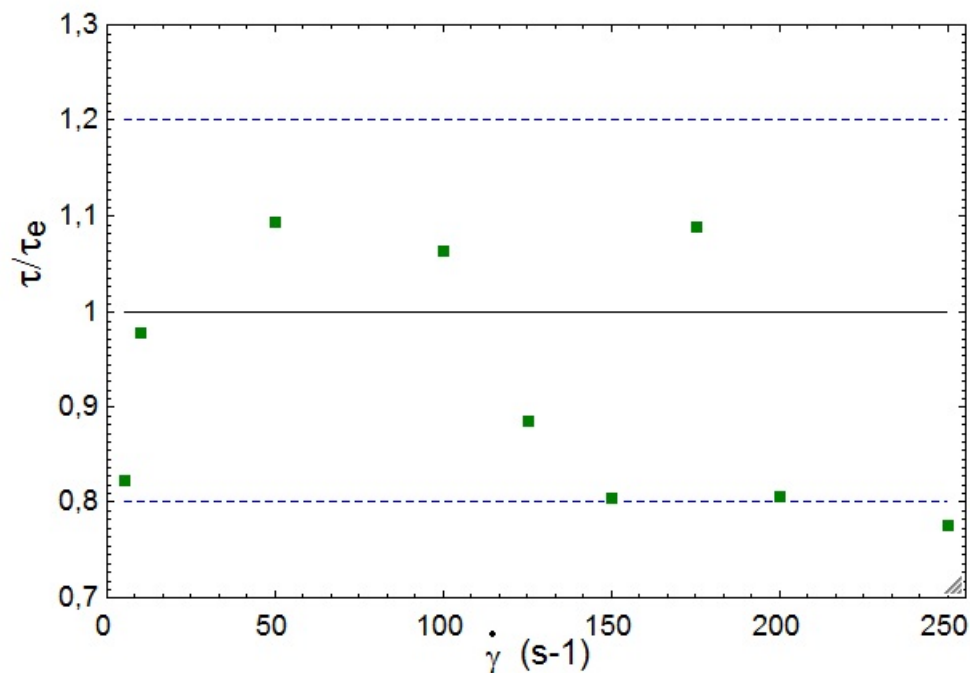


Figura 29: Análisis de reversibilidad material SR FCC

En la Figura 30 la curva de flujo estacionario en el intervalo de 1 a $175 s^{-1}$ se muestra. Como se puede ver un comportamiento no lineal es registrado. Un considerable alto valor de esfuerzo de fluencia se evidencia en la curva lo que indica que el material difícilmente fluirá en condiciones normales. Es importante mencionar con certeza que el valor de la viscosidad plástica es lo suficientemente alta para que este no segregue. Las pruebas de Creep permitieron determinar un valor aproximado de la tasa de cizalla crítica del material **SR FCC**. Debido a la alta cohesividad y consistencia pastosa del material éste no fluye de manera estable para valores muy bajos de tasas de cizalla pudiendo suceder el fenómeno de Shear Banding a lo largo de gap [Roussel, 2011]. El flujo aparentemente ocurre, para la composición de mortero detallada, a un valor mínimo aproximado de $15 s^{-1}$ valor el cual se considera característico del material y sobre el cual se puede considerar que se ha alcanzado un flujo estable. Claramente en la Figura 30 se observa que a medida que la cizalla alcanza niveles lo suficientemente bajos el esfuerzo decaerá rápidamente mientras que la viscosidad crece igual de rápido otorgando mediciones erráticas en esta región debido a la inestabilidad del flujo. Se considera que el material alcanza la transición de líquido a sólido a niveles

bajos de tasa de cizalla y no se pueden obtener mediciones confiables y útiles a estos niveles de deformación.

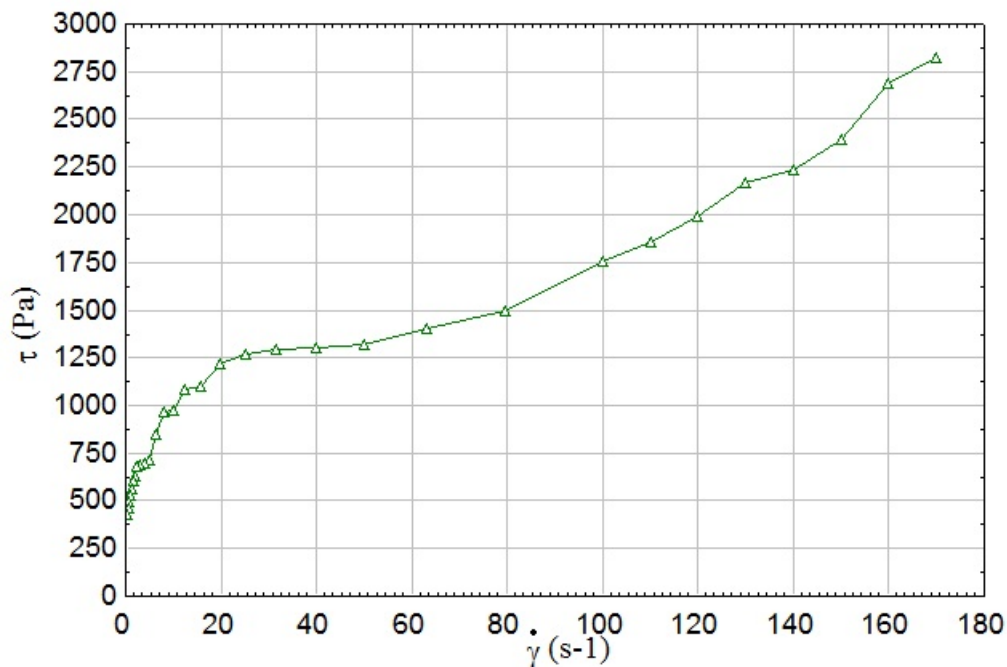


Figura 30: Curva de flujo estacionario

Para estudiar el comportamiento tixotrópico del material **SRFCC** como primer paso se realizó la prueba de lazo de histéresis. A mayor área entre las curvas, mayor es la re-estructuración del material al reposo. A pesar de no poder extraer información muy útil del presente experimento, se puede evidenciar claramente que el material se comporta de manera dependiente del tiempo y justifica los demás experimentos los cuales si permiten monitorear como la estructura del material toma un efecto dominante a medida que aumenta el tiempo de reposo. El resultado de aplicar el protocolo correspondiente se presenta en la Figura 31. Debido al protocolo utilizado, el estado de estructuración inicial de la muestra es relativamente débil debido a la alta tasa de cizalla aplicada (180 s^{-1}) previamente antes de la curva de decreciente. Cuando la tasa de cizalla decrece, el fenómeno de re-estructuración domina a bajos niveles de deformación y supera al de desestructuración. De manera opuesta durante la rampa de ascenso la ruptura de la estructura domina, sin embargo el estado inicial es mucho más fuerte. Esto explicaría por que la segunda rampa está sobre la primera.

Una vez que el material ha sido cizallado, la estructuración del material se determinó durante 25 minutos utilizando 2 diferentes aproximaciones, incluyendo barrido de tiempo y mediciones del esfuerzo de fluencia estático. Para el barrido de tiempo, una cizalla oscilatoria de baja amplitud fue aplicada a una frecuencia angular constante de 1 Hz y una deformación de cizalla dentro del límite de viscoelasticidad lineal

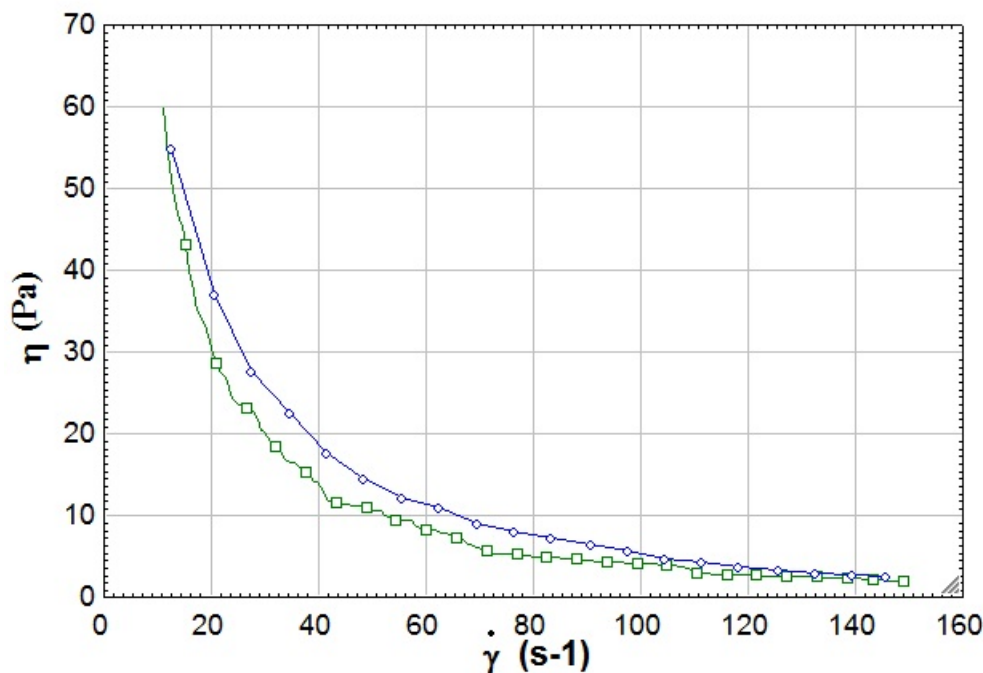


Figura 31: Lazo de histéresis del material SRFCC

(LVL). Esto permite monitorear la evolución tanto del módulo de almacenamiento G' y de pérdida G'' con el tiempo de reposo. La identificación del límite de viscoelasticidad lineal y de la cizalla al corte crítica γ_c se realizó mediante un barrido de amplitud. En esta prueba, el material estuvo sujeto a una creciente deformación desde 0.01 % a 100 % a una frecuencia constante de 1 Hz. En la segunda aproximación, la evolución del esfuerzo de fluencia estático con el tiempo de reposo se determinó a diferentes tiempos de reposo de 5, 10, 15, 20 y 25 minutos después de la pre-cizalla. Para cada tiempo de reposo, el esfuerzo de fluencia estático se determinó al medir la respuesta del esfuerzo a una tasa de cizalla constante de $15 s^{-1}$. La tasa de cizalla constante cumple el requisito propuesto por [Roussel, 2011] al ser mayor que la tasa de cizalla crítica determinada en los ensayos de Creep. El valor del esfuerzo de fluencia estático corresponde al valor pico de la curva creciente de esfuerzo.

Los módulos G' y G'' determinados a partir del barrido de amplitud correspondiente al material se presenta en la Figura 32. Como se observa, la mezcla exhibe un comportamiento viscoelástico lineal hasta un cierto valor de deformación. El valor crítico de deformación es aproximadamente 0.09 % en promedio. Dentro del dominio viscoelástico lineal, los módulos G' y G'' son independientes de la deformación al corte. Sin embargo, al incrementar la deformación a un valor más allá de este límite resulta una disminución del módulo de almacenamiento, reflejando una destrucción de la red debido a la ruptura de los puentes de CSH entre las partículas de cemento. Basado en

estos resultados, una deformación al corte de 0,075 % se seleccionó para llevar a cabo el barrido de tiempo de manera no perturbativa [Mostafa & Yahia, 2016].

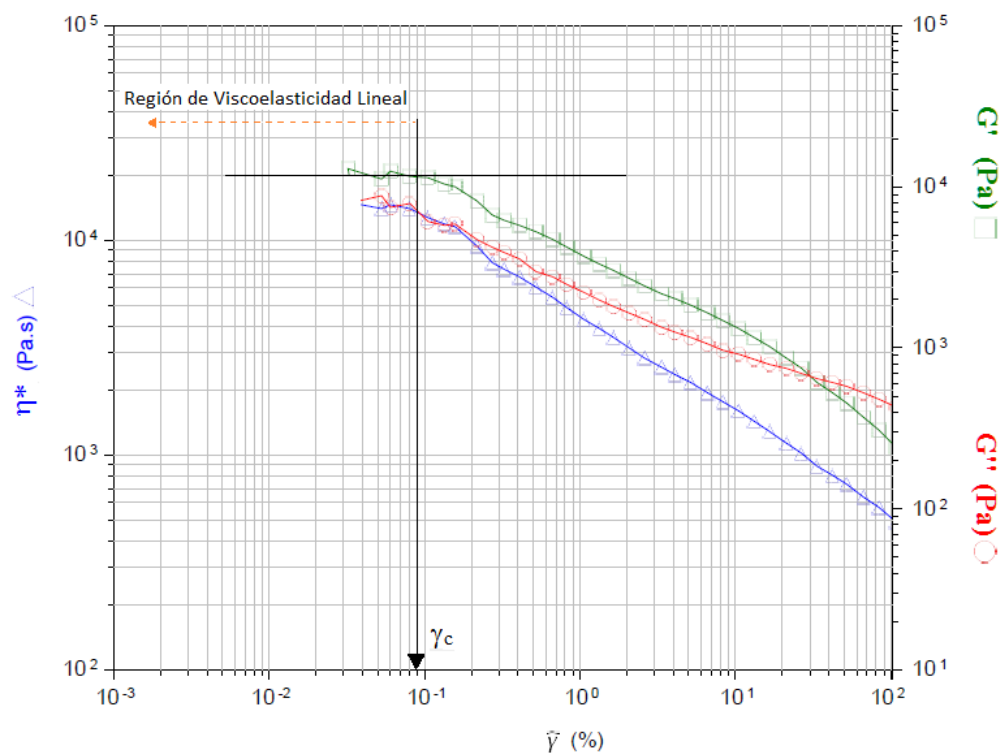


Figura 32: Barrido de amplitud

La evolución del módulo de almacenamiento vs. el tiempo en reposo se presenta en la Figura 33. Como se puede observar la estructuración del material **SRFCC** se caracteriza por un incremento de G' a medida que transcurre el tiempo. Inmediatamente después de la pre-cizalla y del tiempo de transición (t_{trans}) escogido de 45s el sistema parece ser netamente viscoso similar a un comportamiento ideal reflejado en un valor cercano a cero del valor de G' . Al reposo, las partículas empiezan a flocular debido a las fuerzas de atracción de Van der Waals, obteniéndose una red de partículas y flóculos que interactúan. Esto se refleja por un incremento de G' correspondiendo a la transición del estado líquido a uno menos líquido. En esta etapa se incrementan las denominadas rutas de percolación entre flóculos que permiten transmitir esfuerzos con menor retardo y resultando en una red con rigidez cada vez mayor [Mostafa & Yahia, 2016]. Como consecuencia el sistema presenta mayor módulo de almacenamiento y luego de un tiempo evoluciona hasta una estructura con una configuración final en la cual las partículas coloidales han alcanzado sus posiciones favorables de equilibrio.

La evolución del esfuerzo de fluencia estático después de 5, 10, 15, 20 y 25 minutos de reposo después de la pre-cizalla inicial fue evaluada. El índice A_{thix} ha sido ampliamente utilizado para cuantificar la estructuración de materiales basados en cemento.

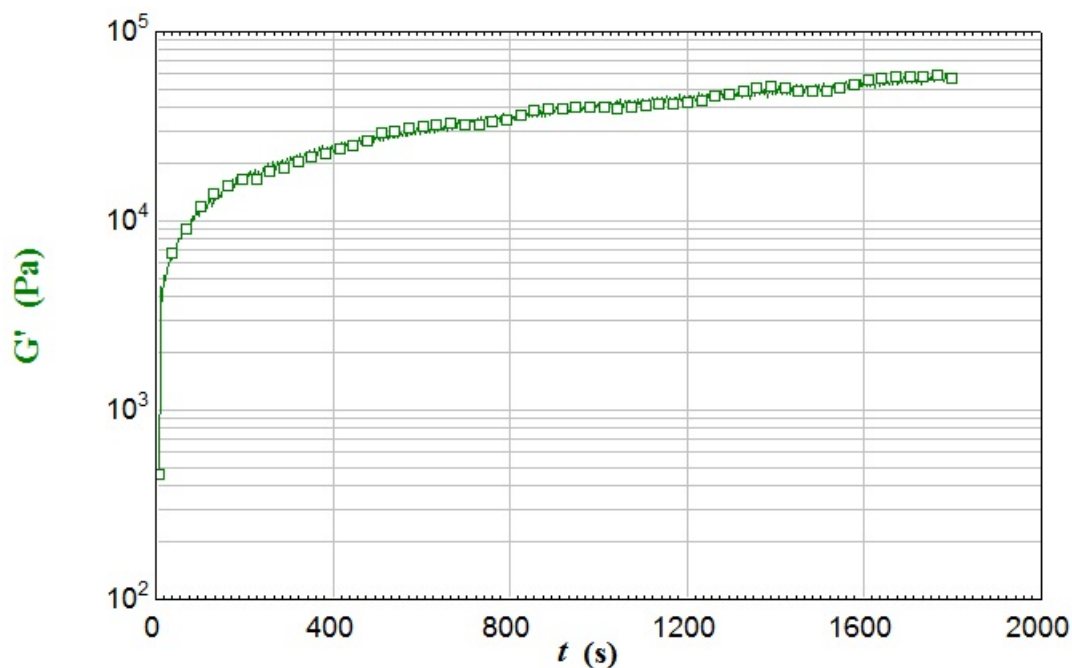


Figura 33: Evolución del módulo de almacenamiento G'

Si se toma en cuenta el modelo propuesto por [Roussel, 2011] $\tau_o(t) = \tau_{o,0} + A_{thix}t$ los parámetros que ajustan mejor los datos experimentales son: $A_{thix} = 49,75 [Pa/min]$ y $\tau_{o,0} = 3580,9 [Pa]$. Con esto se constata que se trata de un material tixotrópico y que éste se re-estructura rápidamente. Los valores del esfuerzo de fluencia tienen concordancia con valores medidos previamente con un material similar orientado a impresión 3D [Perrot et al., 2015].

De acuerdo a Rubio Hernandez et al. , mientras más lenta sea la re-estructuración del material más tixotrópico es este. A mayor pendiente de la curva de evolución del esfuerzo de fluencia menos tixotrópico se considera el material. A menor grado de tixotropía del material, la probabilidad de formarse juntas frías entre las capas depositadas aumenta. Durante el proceso de impresión se observó que la adherencia entre capas del material es lo suficientemente buena para mantener la estructura junta. Finalmente es importante mencionar que el material se mantuvo trabajable hasta una hora y media una vez finalizada la etapa de mezcla. Seguramente el prolongado tiempo hasta el inicio del fraguado del cemento se debe al contenido de **HEC**, ya que las interacciones químicas entre los grupos silicato y los grupos funcionales de polímeros orgánicos generan un efecto retardante sobre el material [Singh et al., 2003]. La influencia de retardantes sobre el material **SRFCC** pudiese incluso alargar más dicho tiempo de trabajabilidad, sin embargo no se analizó en el presente trabajo.

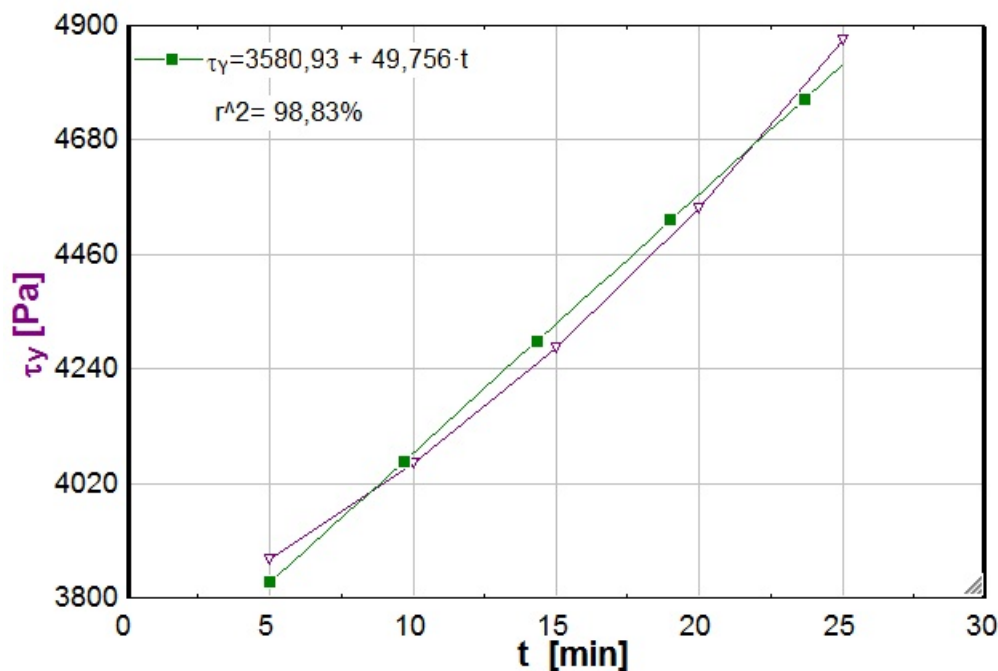


Figura 34: Evolución del esfuerzo de fluencia

4.3. Parámetros del proceso de Impresión 3D

Para la realización de la impresión 3D, fue necesario acceder a una herramienta que permita convertir un modelo digital tridimensional en un código de lectura para impresoras 3D, denominado Código G. Esta herramienta (Slic3er) se incluye en los programas de control de impresoras 3D más importantes. Dentro del proceso de impresión 3D es importante primero, encontrar los parámetros de impresión adecuados, debido a que éstos inciden en la calidad final de los modelos impresos. En este punto es necesario configurar todo lo que respecta a las capas y perímetros. A continuación se muestran los parámetros trascendentes adecuados para el presente trabajo, ya que estos dependen de algunas variables del sistema de extrusión y comportamiento del material durante la impresión.

Altura de capa

Este parámetro define la altura de cada una de las capas necesarias para realizar el modelo, este parámetro se relaciona con el diámetro de la boquilla del sistema de extrusión. Además hay que tener en cuenta que entre mayor es la altura de capa menor será la calidad de impresión, pero más rápido se creará el modelo; al contrario de un valor menor de altura de capa que presentará un mejor acabado, pero tomará más tiempo en ser realizado, tal como se presenta en la Figura 35. En este caso el valor es

de 2,3 milímetros que corresponde al diámetro de la boquilla utilizada.

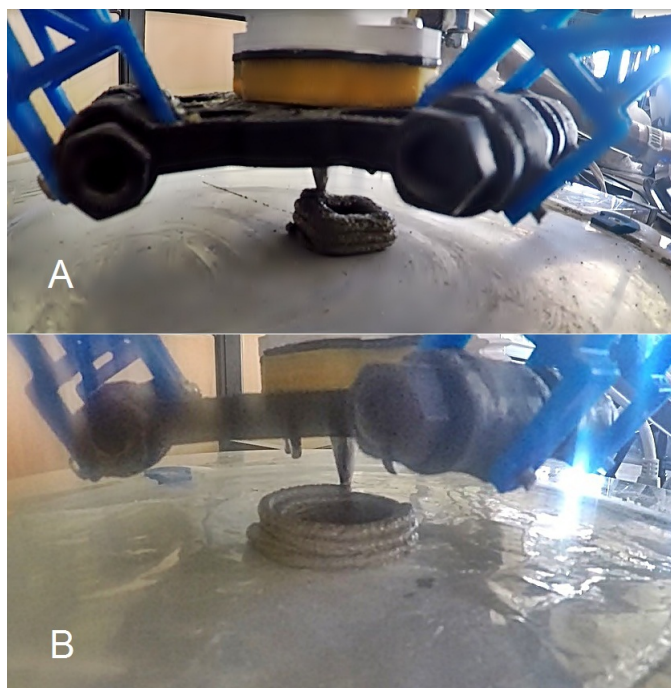


Figura 35: A: Modelo impreso con altura de capa de 1,5 mm. B: Modelo impreso con altura de capa de 2,3 mm.

Altura de la primera capa

Este parámetro controla únicamente la altura de la primera capa del modelo. Este valor es comúnmente menor al de las demás capas, cuando se imprime modelos con bases de poca superficie su utilidad radica en mejorar la adherencia de la pieza. Para la validación del material **SRFCC** se ha elegido una altura de la primera capa de 2 milímetros.

Perímetros

Esta variable define la cantidad de perímetros, es decir los contornos que realiza la impresora al momento de construir un modelo. Con el fin de optimizar la cantidad de material utilizada en el proceso de extrusión se eligió 1 perímetro para las pruebas.

La pestaña en la cual se configuran los parámetros anteriores en el software MatterControl se presenta en la Figura 36.

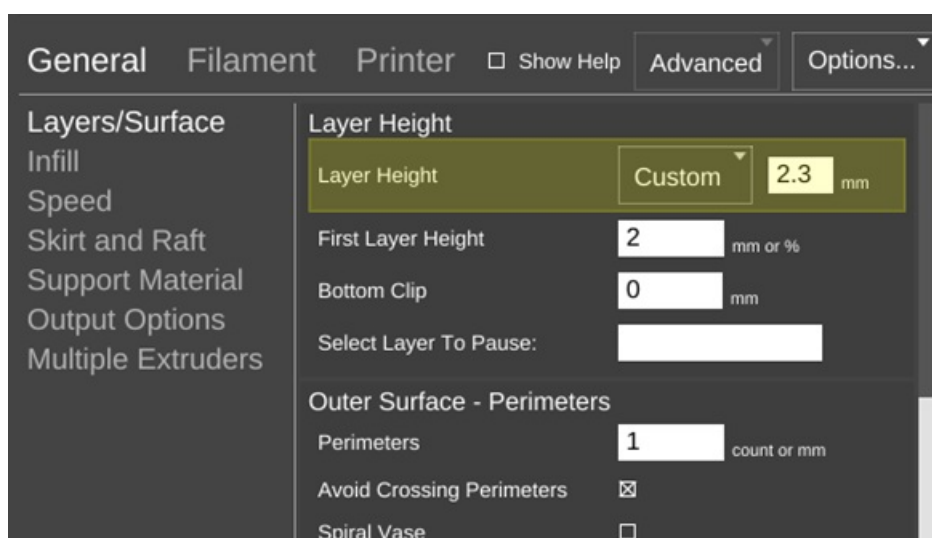


Figura 36: Valores establecidos en la configuración de los parámetros de las capas

Densidad de relleno

En este punto se controla el porcentaje de relleno con el que el modelo será impreso. Es posible configurar nuestro modelo con un relleno al 0%, para obtener una pieza hueca y por ende es factible también configurarlo al 100% para imprimir modelos macizos. A medida que el valor de relleno aumenta se consume más material para construir la pieza, y por ende, el tiempo de impresión será mayor. En este caso la configuración se la hizo al 100%, es decir totalmente sólidos.

Velocidad

Dentro de este punto se configuran las velocidades con las que la impresora se traslada durante los movimientos de impresión. La velocidad adecuada para el material SRFCC se determinó en 10 mm/s en todos los movimientos durante el proceso.

Diámetro de la boquilla

En este parámetro se coloca el valor del diámetro interno que tiene la boquilla del sistema de extrusión. En este caso el valor es de 2,3 milímetros.

Con las configuraciones presentadas previamente y la formulación detalla al inicio del capítulo, se imprimieron 2 modelos de geometría sencilla los cuales se muestran en la Figura 37.

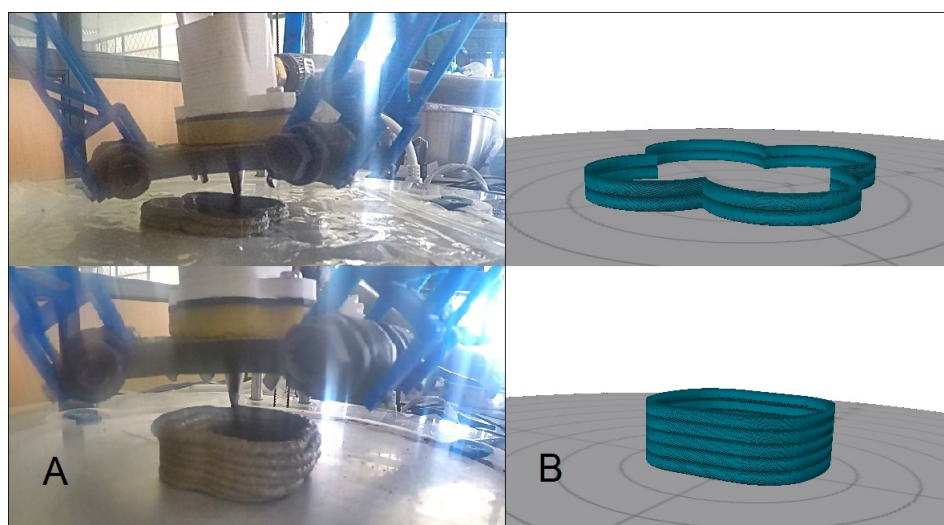


Figura 37: A: Modelos impresos. B: Predicciones digitales.

4.4. Resumen

- Las proporciones de mezcla del material **SRFCC** fue CPO: HS: A1: A2: SP: HEC: Agua = 1: 0.176: 0.74: 0.44: 0.0165: 0.012. La preparación del material es en inicio mezcla en seco de los polvos, fibras y agregados y finalmente los líquidos.
- Se corroboró la naturaleza tixotrópica del material mediante los ensayos de histéreses, evolución del módulo de almacenamiento y evolución del esfuerzo estático en el tiempo. Todos los experimentos a excepción del monitoreo del módulo de almacenamiento son perturbativos y necesitan ser realizados cada vez con una muestra nueva.
- El límite de reversibilidad del material **SRFCC** se determinó en 200 s^{-1} . Valor límite que se consideró para todos los ensayos con el fin de no afectar de manera irreversible al material durante las mediciones en el reómetro.
- El valor de deformación crítica se estimó en 0.09%. Este valor marca el límite de viscoelasticidad lineal bajo el cual los valores de G' y G'' son independientes de la deformación aplicada. El dominio que determina este valor sugiere un conjunto de valores sobre los cuales se puede llevar a cabo pruebas oscilatorias sobre el material con el fin de estudiar sus propiedades elásticas.
- La tasa de cizalla crítica sobre la cual se establece un flujo estable es aproximadamente de 15 s^{-1} . Bajo este nivel, las mediciones realizadas son erráticas y poco útiles.

- El estudio de la tixotropía del material se estudió mediante dos aproximaciones: evolución del módulo elástico y del esfuerzo de fluencia estático durante un periodo de 25 minutos. El material parece evolucionar de forma lineal a edades tempranas corroborando lo demostrado en estudios anteriores.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajos futuros

En este capítulo se exponen las conclusiones y recomendaciones que se han obtenido a partir del trabajo realizado. También, se abordan las futuras líneas de investigación que se plantean a partir de las incógnitas generadas en la elaboración del proyecto.

5.1. Conclusiones

Con la realización del presente trabajo se han extraído las siguientes conclusiones:

- Se formuló un material SRFCC utilizable en procesos de impresión 3D, cuyos componentes constitutivos son: Cemento Portland Ordinario (**CPO**) y Humo de Sílice (**HS**) con relación de peso de 17:3 como cementante, fibras de polipropileno (**FPP**) FIBERMESH 150 de longitud entre 6 y 19 mm, dos tipos de arena de río (denotadas como A1 y A2 con diámetros nominales de 300-425 mm y 150-300 mm respectivamente) con una relación de pesos de 25:13 como agregados, hidroxietilcelulosa (**HEC**) en polvo producida por Shangai Honest Chemical Company Ltda. como el aditivo mejorador de viscosidad y la solución SikaPlast 1000-R suplido por Sika Ecuatoriana como el agente superplastificador (**SP**). Las proporciones de mezcla del material **SRFCC** fue **CPO: HS: A1: A2: SP: HEC: Agua = 1: 0.176: 0.74: 0.44: 0.0165: 0.012**. La cantidad de fibras de polipropileno incorporado fue de 0.8 kg/m³ de mortero. El material **SRFCC** formulado es capaz de adherirse una vez que se han depositado las capas adyacentes además de soportar su propio peso y el de capas posteriores siendo potencialmente útil desde un punto de vista constructivo a mediana y gran escala.
- El análisis de reversibilidad proporcionó un límite de tasa de cizalla bajo el cual el material se recupera de manera reversible a la deformación aplicada y fue de

200 s⁻¹. La curva de flujo estacionario y los ensayos de Creep revelaron que el material presenta un comportamiento no lineal de la respuesta del esfuerzo ante un determinado valor de tasa de cizalla y que a niveles menores de 15 s⁻¹ el material fluye de manera inestable produciéndose posiblemente el fenómeno de shear banding caracterizado por zonas de flujo dinámicas y zonas estáticas a lo largo del gap.

- El ensayo de barrido de amplitud otorgó información acerca de la deformación crítica que define el límite de viscoelasticidad lineal del material. Dicho límite, a una frecuencia de 1 (Hz), se determinó en 0.09 % de deformación de la muestra y se considera un valor característico del material.
- La caracterización reológica del material **SRFCC** ha permitido cuantificar los valores de esfuerzo de fluencia que presenta el material a edades tempranas menores a 25 minutos. Los esfuerzos de fluencia correspondientes a 5, 10, 15, 20 y 25 minutos fueron 3874, 4059, 3800, 4550 y 4872 (Pa) respectivamente, valores suficientes para garantizar estabilidad mecánica de la estructura y similares a los resultados obtenidos por Perrot et al. en estudios anteriores. Los resultados obtenidos concuerdan con los modelos lineales propuestos para ajustar la tasa de crecimiento de dicho esfuerzo estático de fluencia a edades tempranas previas al fraguado del material.
- La evolución del módulo de almacenamiento a edades tempranas menores a 25 minutos presenta también un crecimiento cuasi-constante a medida que aumenta el tiempo en reposo. La tasa de aumento de dicho módulo o tasa de estructuración del material es de aproximadamente 1584 (Pa/min) y tiende a crecimiento proporcional hasta el final del tiempo de análisis.
- Las pruebas de desempeño del material determinaron un proceso de manufactura aditiva exitoso configurado a una altura de capa inicial de 2 (mm), alturas de capa adyacentes de 2,3 (mm), velocidad de traslación de 10 (mm/s), 2 perímetros por capa con una densidad de relleno del 100 %; para un proceso mediante un cabezal de impresión con una boquilla de 2.3 (mm) de diámetro.

5.2. Recomendaciones y trabajos futuros

- La gran cantidad de materiales complementarios a compuestos de cemento es muy amplia y otorga cambios en las propiedades del material en función de la necesidad. La incorporación de nuevos materiales de reemplazo parcial del

cemento o agregados de distinto origen permitirían al material ser más ecológico, resistente o duradero. Así, en futuros trabajos la formulación de un material con este tipo de componentes permitiría aprovechar de mejor manera residuos o materiales de desecho de otras industrias y hacerlos útiles en este campo de aplicación como por ejemplo: ceniza de cuesco, ceniza de la cascarilla de arroz, kaolin, ceniza volante, etc.

- Los parámetros de impresión ideales para un proceso de impresión óptimo, están directamente relacionados con el extrusor y el comportamiento del material durante el proceso, por lo que es necesario realizar una calibración de estos parámetros mediante un proceso iterativo experimental de evaluación del desempeño del material con los parámetros de impresión, siendo el más incidente el valor de la altura de capa, ya que de este depende en mayor parte la calidad superficial de la pieza impresa y el tiempo que tarda la construcción de la misma.
- Un papel decisivo en el proceso de extrusión son los componentes que permiten conducir el material hasta la boquilla de impresión. El diseño de estos componentes a mayor detalle con el fin de manejar el material de manera adecuada y energéticamente eficiente no se ha considerado aún en la literatura vigente. El diseño de un sistema de extrusión que permita la alimentación continua del material permitiría adaptar al proceso a aplicaciones más ambiciosas como la tecnología Contour Crafting orientada actualmente a la industria de la construcción.
- El desarrollo de un sistema de control completamente autónomo permitiría a esta tecnología potenciarse en el campo constructivo dado los bajos costos que implicaría referente a mano de obra. El proceso de alimentación de materiales para la mezcla ha representado la intervención de personas en el presente trabajo, sin embargo no es imposible de automatizar.
- El estudio acerca de las propiedades mecánicas del material impreso permite comparar este modo de curado frente a métodos tradicionales con encoframiento de materiales compuestos de cemento. Únicamente de esta manera se puede valorar el desempeño del material en lo referente a resistencia y durabilidad. Hace falta además desarrollar métodos adecuados de comparación dadas las grandes diferencias de los procesos tradicionales con el de impresión 3D.

Bibliografía

- [Aldea et al., 1998] Aldea, C., Marikunte, S., & Shah, S. P. (1998). Extruded fiber reinforced cement pressure pipe. *Advanced Cement Based Materials*, 8(2), 47–55.
- [Alfani & Guerrini, 2005] Alfani, R. & Guerrini, G. (2005). Rheological test methods for the characterization of extrudable cement based materials: a review. *Materials and Structures*, 38(2), 239–247.
- [Balaguru & Shah, 1992] Balaguru, P. N. & Shah, S. P. (1992). *Fiber-reinforced cement composites*.
- [Banfill, 2006] Banfill, P. (2006). Rheology of fresh cement and concrete. *Rheology reviews*, 2006, 61.
- [Barnes et al., 1989] Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology*, volume 3. Elsevier.
- [Bentur & Mindess, 2006] Bentur, A. & Mindess, S. (2006). *Fibre reinforced cementitious composites*. CRC Press.
- [Brandt, 2009] Brandt, A. M. (2009). *Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance*. CRC Press.
- [Cesaretti et al., 2014] Cesaretti, G., Dini, E., De Kestelier, X., Colla, V., & Pambaguian, L. (2014). Building components for an outpost on the lunar soil by means of a novel 3d printing technology. *Acta Astronautica*, 93, 430–450.
- [Evans & Ian Campbell, 2003] Evans, M. A. & Ian Campbell, R. (2003). A comparative evaluation of industrial design models produced using rapid prototyping and workshop-based fabrication techniques. *Rapid Prototyping Journal*, 9(5), 344–351.
- [Fernández-Montes, 2007] Fernández-Montes, E. A. (2007). Hidroxietilcelulosa: alternativa para lograr hidrogeles estables frente a principios activos ácidos. *Farmacia profesional*, 21(11), 56–58.

- [Gosselin et al., 2016] Gosselin, C., Duballet, R., Roux, P., Gaudillière, N., Dirrenberger, J., & Morel, P. (2016). Large-scale 3d printing of ultra-high performance concrete—a new processing route for architects and builders. *Materials & Design*, 100, 102–109.
- [Helnan-Moussa et al., 2013] Helnan-Moussa, B., Vanhove, Y., & Wirquin, E. (2013). Thixotropic behaviour and structural breakdown of fresh cement paste: comparison between two types of vma. *Advances in Cement Research*, 25(4), 235–244.
- [Hooton, 1993] Hooton, R. (1993). Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity. *ACI Materials Journal*, 90(2), 143–151.
- [Igarashi et al., 1996] Igarashi, S., Bentur, A., & Mindess, S. (1996). The effect of processing on the bond and interfaces in steel fiber reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 18(5), 313–322.
- [Irgens, 2008] Irgens, F. (2008). *Continuum mechanics*. Springer Science & Business Media.
- [Irgens, 2014] Irgens, F. (2014). *Rheology and Non-Newtonian Fluids*. Springer.
- [Khoshnevis et al., 2006] Khoshnevis, B., Hwang, D., Yao, K.-T., & Yeh, Z. (2006). Mega-scale fabrication by contour crafting. *International Journal of Industrial and Systems Engineering*, 1(3), 301–320.
- [Kuder & Shah, 2007a] Kuder, K. G. & Shah, S. P. (2007a). Rheology of extruded cement-based materials. *ACI materials journal*, 104(3), 283–290.
- [Kuder & Shah, 2007b] Kuder, K. G. & Shah, S. P. (2007b). Tailoring extruded hpfrec to be nailable. *ACI materials journal*, 104(5), 526–534.
- [Kwon et al., 2002] Kwon, H., Bukkapatnam, S., Khoshnevis, B., & Saito, J. (2002). Effects of orifice shape in contour crafting of ceramic materials. *Rapid Prototyping Journal*, 8(3), 147–160.
- [Le et al., 2012a] Le, T. T., Austin, S. A., Lim, S., Buswell, R. A., Gibb, A. G., & Thorpe, T. (2012a). Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Materials and structures*, 45(8), 1221–1232.
- [Le et al., 2012b] Le, T. T., Austin, S. A., Lim, S., Buswell, R. A., Law, R., Gibb, A. G., & Thorpe, T. (2012b). Hardened properties of high-performance printing concrete. *Cement and Concrete Research*, 42(3), 558–566.

- [Li & Mu, 1998] Li, Z. & Mu, B. (1998). Innovations forum: Application of extrusion for manufacture of short fiber reinforced cementitious composite. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 10(1), 2–4.
- [Li et al., 2001] Li, Z., Mu, B., & Chui, S. N. (2001). Static and dynamic behavior of extruded sheets with short fibers. *Journal of materials in civil engineering*, 13(4), 248–254.
- [Li et al., 2004] Li, Z., Zhou, X., & Shen, B. (2004). Fiber-cement extrudates with perlite subjected to high temperatures. *Journal of materials in civil engineering*, 16(3), 221–229.
- [Lim et al., 2012] Lim, S., Buswell, R. A., Le, T. T., Austin, S. A., Gibb, A. G., & Thorpe, T. (2012). Developments in construction-scale additive manufacturing processes. *Automation in construction*, 21, 262–268.
- [Lim et al., 2009] Lim, S., Le, T., Webster, J., Buswell, R., Austin, A., Gibb, A., & Thorpe, T. (2009). Fabricating construction components using layered manufacturing technology. In *Proc. Global Innovation in Construction Conference, Loughborough University, Leicestershire, UK* (pp. 13–16).
- [Macosko, 1994] Macosko, C. (1994). *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. Wiley-VCH.
- [Mezger, 2006] Mezger, T. G. (2006). *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. Vincentz Network GmbH & Co KG.
- [Mostafa & Yahia, 2016] Mostafa, A. M. & Yahia, A. (2016). New approach to assess build-up of cement-based suspensions. *Cement and Concrete Research*, 85, 174–182.
- [Mu, 1999] Mu, B. (1999). *Short fiber-reinforced cementitious composites manufactured by extrusion technology*. PhD thesis, PhD thesis, Dept. of Civil Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong.
- [Neville, 1995] Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete*.
- [Ovarlez & Chateau, 2008] Ovarlez, G. & Chateau, X. (2008). Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. *Physical Review E*, 77(6), 061403.

- [Perrot et al., 2015] Perrot, A., Rangeard, D., & Pierre, A. (2015). Structural built-up of cement-based materials used for 3d-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*, (pp. 1–8).
- [Rao, 2003] Rao, G. A. (2003). Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 33(11), 1765–1770.
- [Roussel, 2011] Roussel, N. (2011). *Understanding the rheology of concrete*. Elsevier.
- [Rubio-Hernández et al., 2013] Rubio-Hernández, F., Velázquez-Navarro, J., & Ordóñez-Belloc, L. (2013). Rheology of concrete: a study case based upon the use of the concrete equivalent mortar. *Materials and structures*, 46(4), 587–605.
- [Rubio-Hernández et al.,] Rubio-Hernández, F. J., Velázquez-Navarro, J. F., & Galindo-Rosales, F. J. Thixotropic characterization of fresh cement pastes.
- [Sambu et al., 2002] Sambu, S., Chen, Y., & Rosen, D. W. (2002). Geometric tailoring: a design for manufacturing method for rapid prototyping and rapid tooling. In *ASME 2002 International Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference* (pp. 149–161).: American Society of Mechanical Engineers.
- [Shao & Shah, 1997] Shao, Y. & Shah, S. P. (1997). Mechanical properties of pva fiber reinforced cement composites fabricated by extrusion processing. *ACI materials Journal*, 94(6), 555–564.
- [Singh et al., 2003] Singh, N., Mishra, P., Singh, V., & Narang, K. (2003). Effects of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement. *Cement and Concrete Research*, 33(9), 1319–1329.
- [Standard et al., 2012] Standard, A. et al. (2012). Standard terminology for additive manufacturing technologies. *West Conshohocken, PA: ASTM International F*, 2792.
- [Stang & Pedersen, 1996] Stang, H. & Pedersen, C. (1996). Hpfrc-extruded pipes. *Materials for the new millennium*.
- [Takashima et al., 2001] Takashima, H., Miyagai, K., Hashida, T., & Li, V. (2001). Design for the mechanical properties of polypropylene discontinuous fiber-reinforced cementitious composites manufactured by extrusion molding. In *Fourth International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures* (pp. 115–122).

- [Toutanji & El-Korchi, 1995] Toutanji, H. A. & El-Korchi, T. (1995). The influence of silica fume on the compressive strength of cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, 25(7), 1591–1602.
- [Yeh & Khoshnevis, 2009] Yeh, Z. & Khoshnevis, B. (2009). Geometric conformity analysis for automated fabrication processes generating ruled surfaces: demonstration for contour crafting. *Rapid Prototyping Journal*, 15(5), 361–369.
- [Zhou, 2004] Zhou, X. (2004). *Rheological Behaviors of Fresh SRFCC Extrudate: Experimental, Theoretical and Numerical Investigations*. PhD thesis, PhD thesis, Dept. of Civil Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong.
- [Zhou & Li, 2015] Zhou, X. & Li, Z. (2015). Manufacturing cement-based materials and building products via extrusion: from laboratory to factory. In *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Civil Engineering*, volume 168 (pp. 11–16).: Thomas Telford Ltd.
- [Zhou et al., 2013] Zhou, X., Li, Z., Fan, M., & Chen, H. (2013). Rheology of semi-solid fresh cement pastes and mortars in orifice extrusion. *Cement and Concrete Composites*, 37, 304–311.