

POTENCIAL DA IMPRESSÃO 3D NA PRÉ-FABRICAÇÃO: CASO PRÁTICO DE APLICAÇÃO PARA COMPÓSITOS CIMENTICIOS ARQUITETÓNICOS



Ana M. Matos
Invest. Pós-doc
Construct-Labest, FEUP
Porto
anamatos@fe.up.pt



Mehmet Emiroğlu
Prof. Associado
Sakarya
University, Turkey
Mehmetemiroglu
@sakarya.edu.tr



Serkan Subasi
Prof. Associado
Duzce University Turkey
Serkansubas
i@duzce.edu.tr



Muhammed Marasli
Vice Presidente da
Fibrobeton
Duzce, Turkey
Muhammed
@fibrobeton.com.tr

SUMÁRIO

O presente estudo, uma colaboração estreita entre a ciência e a indústria, teve como objetivo a conceção, caracterização e produção por impressão 3D de compósitos cimentícios arquitetónicos para impressão 3D com vista à futura aplicação em fachadas. Assim, foi realizado um estudo de composições, utilizando materiais disponíveis na Turquia e selecionados pelos autores. Nesse estudo foi estabelecida uma escolha sistemática de parâmetros no estado fresco e a identificação dos seus valores limiares para alcançar misturas onde co-existiam as propriedades de extrusão e construtibilidade, através de ensaios simples, tais como, espalhamento e Casagrande, e testes manuais de impressão. Posteriormente, foi selecionada a composição ótima e realizadas várias impressões 3D. Embora tenham surgido desafios no processo de scale-up, foi possível imprimir os objetos propostos com excelente acabamento e cor para as aplicações arquitetónicas em vista. Além disso, o desempenho mecânico obedeceu a valores típicos dos elementos de fachadas tipicamente fabricados na Indústria. Este trabalho demonstrou que o desenvolvimento tecnológico da impressão em 3D como método de construção inovador envolve a cooperação a nível nacional e internacional, não só entre disciplinas, mas também com outras instituições de investigação, ensino e a indústria.

Palavras-chave: Pré-fabricação, Impressão 3D, materiais cimentícios, cimento branco, scale-up

1. INTRODUÇÃO

A fabricação aditiva (AM) é uma tecnologia central na mudança de paradigma da Construção e já teve impacto nas áreas da saúde, aeroespacial, automóvel, militar, moda. O método AM mais difundido na indústria da construção é a impressão tridimensional (3DP) de materiais cimentícios. A liberdade arquitetónica e a colocação de material com precisão tornam a impressão em 3D particularmente interessante quando existem geometrias complexas ou altamente variáveis, que requerem um esforço pesado no projeto e produção de moldes. Além disso, esses moldes por vezes não têm mais aplicação, dando origem a perdas económicas e criando preocupações ambientais. A 3DP também pode ser competitiva relativamente à produção subtrativa, devido ao menor desperdício de material. Outras vantagens importantes expectáveis são uma produção mais rápida, maior eficiência na utilização de recursos e adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos, melhorando a competitividade ao longo da cadeia de valor. Espera-se também uma melhoria da segurança no local de trabalho e a criação de empregos mais tecnológicos e com menor exposição a riscos [1]–[3].

Devido à limitação dimensional atual das próprias impressoras 3D, esta técnica de construção tem sido adotada numa abordagem modular, na qual componentes mais pequenos são produzidos em ambiente controlado e depois ensamblados no local. A nível mundial tem-se assistido a várias provas de conceito e demonstrações de 3DP, tais como, habitações, edifícios e pontes, bem como em aplicações arquitetónicas e artísticas. Embora tais demonstrações mostrem vislumbres do que é possível, a escalabilidade, comercialização, e sustentabilidade da tecnologia de 3DP de materiais à base de cimento continuam a ser desafios críticos.

Além disso, as impressoras 3D de extrusão desenvolvidas até à data têm baixa resolução (ou seja, espessura de camada) que é, na melhor das hipóteses, da ordem dos centímetros. Assim, é necessário progresso para as tecnologias que permitam imprimir elementos e estruturas de grandes dimensões de forma contínua, e simultaneamente proporcionar uma resolução de impressão à escala de micrómetros sem comprometer a forma, a resistência ou a produtividade. Este processo inclui a produção do material, nomeadamente a tecnologia para misturar, bem como o desenvolvimento de sistemas de entrega, bocal e cabeças de impressão, em conjunto com uma compreensão fundamental da taxa de deposição, escala de elementos impressos, construção estrutural do processo de camadas, e aderência entre camadas [4]. Um desafio significativo é o próprio material de impressão [5].

Os cimentos hidráulicos, constituídos principalmente por silicatos de cálcio e aluminatos, são os ligantes mais utilizados na construção e engenharia civil. O cimento Portland (PC) é o cimento mais amplamente utilizado a nível mundial, por exemplo, apenas esse tipo de cimento se produz em Portugal. A produção de PC é uma indústria bem estabelecida com processos otimizados, e existe confiança na utilização deste tipo de ligante devido à sua utilização ampla e prolongada [6]. Como tal, o desenvolvimento de compósitos à base de cimento para impressão 3D (3DPCC) é um pilar para o sucesso desta tecnologia avançada de construção. Comparado com outros materiais cimentícios avançados do século XXI, tais como betões de elevado ou ultraelevado desempenho (HPC/UHPC) [7]–[9], o 3DPCC requer um maior

controlo da cinética de hidratação e reologia para assegurar a construtibilidade e estabilidade da forma das camadas impressas, como resultado da eliminação de cofragem. A conceção e formulação de composições robustas requer i) uma seleção e caracterização adequadas das matérias-primas constituintes, nomeadamente, cimento, adições e adjuvantes; ii) compreensão do efeito individual e de interação entre os materiais constituintes e as propriedades do produto final; iii) compreender a reologia da pasta cimentícia ao longo do tempo; iv) correlacionar as propriedades reológicas e cinéticas de hidratação com a evolução da viscosidade plástica da pasta sob a influência do processo de impressão; v) compreender a relação entre as propriedades estado no fresco e endurecido, incluindo a adesão entre camadas.

Assim, o desenvolvimento tecnológico da impressão 3D como um método de construção inovador envolve cada vez mais a cooperação tanto a nível nacional como internacional, não só entre disciplinas, mas também com outros centros de investigação, instituições de ensino, e indústria. A Fibrobeton é uma indústria pré-fabricadora na Turquia cuja missão é elevar o nível de vida das populações, acrescentando força, estética e espírito às construções e acrescentando valor ao património cultural comum de que as gerações futuras irão usufruir [11]. O presente estudo visou a conceção de 3DPCC para aplicações arquitetónicas. Os materiais constituintes foram selecionados em conjunto e optou-se por uma mistura binária de cimento Portland tipo II branco e metacaulino (MTK). O cimento Portland branco tipo II foi preferido devido aos requisitos de cor e a sua ampla disponibilidade na Turquia e na maioria dos países europeus. Foi incluído um MTK comercial para melhorar o comportamento de impressão e durabilidade e pela sua cor (branco). Com estudo de composições em pequena escala alcançou-se a melhor combinação de materiais granulares, relação água/ligante e dosagem de superplastificante para posterior impressão 3D a maior escala.

2. ESTUDO DE COMPOSIÇÕES

2.1 Materiais constituintes

O ligante dos 3DPCC foi uma mistura de cimento (CEM II/A-L 42,5 R (br)), de acordo com a EN 197-1) e metacaulino, com massas volúmicas 3000 kg/m^3 e 2600 kg/m^3 , respetivamente. O agregado foi uma areia siliciosa natural com um diâmetro máximo $0,3 \text{ mm}$ e massa volúmica 2650 kg/m^3 . Como adjuvantes foram utilizados um superplastificante à base de policarboxilato (SP) sob a forma líquida com massa volúmica 1130 kg/m^3 e teor em sólidos 52.5%, e hidroxietilmetilcelulose (HPMC) sob a forma de pó e massa volúmica 650 kg/m^3 . O registo fotográfico das matérias primas apresenta-se na Figura 1. Como se pode verificar, o cimento apresenta uma cor branca mas o MTK tem um sub tom de cor laranja.



a) Cimento

b) MTK

c) Areia 0-0.3mm

d) HEMC

Figura 1 – Matérias-primas utilizadas para a produção de 3DPCC.

2.2 Estudo de composições

O primeiro desafio dos autores foi conceber uma composição imprimível com matérias-primas locais selecionadas. Assim, com base na bibliográfica [12]–[15] e no know-how no desenvolvimento de materiais cimentícios avançados [8], [7], [9], [16], foi realizado um estudo iterativo a fim de obter uma composição onde se verificasse simultaneamente no estado fresco: extrudabilidade e construtibilidade. As composições desenvolvidas (em volume) apresentam-se na Figura 2. O MTK foi utilizado sempre na mesma proporção relativamente à massa de cimento, 15%.

Em resumo, cada composição foi caracterizada no estado fresco, nomeadamente, através do ensaio de espalhamento (secção 2.3.1), Casagrande (secção 2.3.2) e um teste de impressão manual (secção 2.3.3). Posteriormente, foram moldados de forma convencional três provetes prismáticos 40x40x160mm³ para aferir a resistência mecânica (secção 2.3.4). Após a seleção da composição ótima, com base nos resultados dos testes experimentais acima referidos, foi realizada a impressão 3D através de uma máquina CNC (Secção 3).

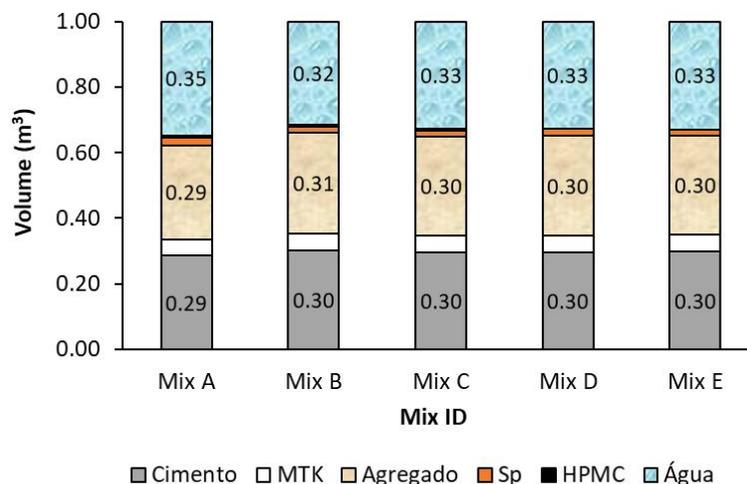


Figura 2 – Composições desenvolvidas.

2.3 Ensaios de caracterização

2.3.1 Ensaio de espalhamento e perda de espalhamento

Foi utilizada uma mesa de espalhamento automatizada para medir o diâmetro de espalhamento dos compósitos do estado fresco e imediatamente após a produção, seguindo a norma EN 12350-5. O compósito fresco foi depositado no molde tronco-cônico em duas camadas, e cada camada foi compactada manualmente 10 vezes. O cone foi removido e o braço mecânico induziu 15 quedas. Foram registados os valores de dois diâmetros perpendiculares, e o valor médio foi considerado o espalhamento.

Para a composição ótima, foi realizado um procedimento adicional para avaliar a perda de trabalhabilidade ao longo do tempo, seguindo o mesmo procedimento. Em resumo, após a avaliação do primeiro espalhamento, imediatamente após a produção, a amostra foi novamente colocada dentro da cuba, e coberta com um pano húmido. O espalhamento foi medido após 5 min, 15 min e 30 min, em que 0' foi considerado o instante de adição da água. Antes de cada medição, o compósito fresco foi misturado durante 1 minuto.

2.3.2 Casagrande

Para caracterizar a consistência das misturas cimentícias, recorreu-se também ao ensaio de Casagrande, que é utilizado na classificação dos solos, e seguindo a norma EN ISO 17892-12. Cerca de 30 gramas de amostra no estado fresco foi colocada no dispositivo Casagrande. Posteriormente, a superfície foi rasada e dividida em duas partes através de um separador de metálico, e o braço manual foi rodado. O número de quedas correspondente à união das duas partes da amostra foi o resultado do ensaio.

2.3.3 Impressão Manual

Foi realizado um procedimento de impressão manual desenvolvido pelos autores para verificar de forma qualitativa, fácil e económica, a capacidade de extrusão e de construtibilidade das misturas frescas. Este procedimento consistiu em encher um saco de plástico, no qual foi cortado previamente um rebordo (20 mm), e imprimir através de pressão manual, tal como ilustrado na Figura 3.



Figura 3 – Teste de impressão manual.

2.3.4 Resistências mecânicas

Foram moldados provetes prismáticos ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$) de forma convencional e ensaiados de acordo com NP EN 196-1 aos 2 e 7 dias de idade. Os provetes foram curados em ambiente controlado (temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e $\text{HR} > 95\%$) até à data de ensaio.

3. SCALE-UP

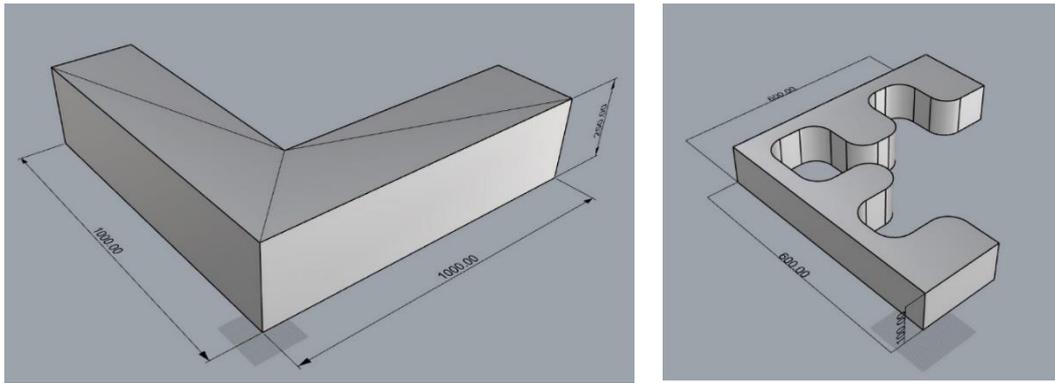
Depois de estabelecer a composição ótima considerando os resultados obtidos nos testes descritos (secção 2.3), seguiu-se o scale-up com impressão 3D de dois objetos. Uma misturadora com uma capacidade de 56 l, uma velocidade de funcionamento de 70 rpm, foi utilizada para produzir 30 l da mistura ótima. Antes da impressão 3D foi aferido o espalhamento de acordo com o procedimento mencionado na secção 2.3.1. Além disso, moldarem-se vários provetes prismáticos para determinar a resistência mecânica (como descrito na secção 2.3.4). Por fim, o compósito fresco foi transferido para um recipiente de plástico e transportado para a zona de impressão apresentada na Figura 4.

Uma bomba de 110 litros de capacidade, potencia 1,5 kW e capacidade de bombagem de 35 litros/minuto foi preferida para fornecer o compósito fresco ao router CNC. O set-up de impressão era constituído por uma unidade de controlo industrial servo motorizada com um torque de 12 Nm e uma maquina CNC de 3 eixos tipo ponte (Figura 4).

Os modelos 3D dos objetos a imprimir foram concebidos com o software Rinoceronte e as impressões foram organizadas utilizando o programa de corte de impressão 3D prussaSlic3r, tal como se pode ver na Figura 5. Os objetos foram impressos a partir de um noozle de aço de 20 mm de diâmetro. Após o processo de impressão, foi medido novamente o espalhamento conforme descrito na secção 2.3.1.



Figura 4 - Set-up para impressão 3D.



a)

b)

Figura 5 - Desenho dos objetos para impressão 3D: a) Objeto em forma de "L" e b) objeto em forma de "L" com reentrâncias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo de composições e composição ótima

Os espalhamentos das composições A, B, C e E são apresentados nas Figura 6 e Figura 7. Como previsto, ocorreu uma redução de espalhamento com a diminuição de SP e água nas composições B e C relativamente à composição A. Nas composições D e E, retirou-se o HPMC, com o objetivo de reduzir o custo e a pegada ecológica, e observou-se um aumento dramático no diâmetro de espalhamento na composição D, não sendo adequada para impressão 3D. Na composição E, a dosagem de SP foi reduzida, e o diâmetro espalhamento foi 147 mm.

Os resultados dos testes Casagrande são apresentados na Figura 7 em conjunto com os resultados de espalhamento. O número de pancadas foi sensível às alterações nas proporções das composições. Além disso, quando o números de pancadas e os valores do diâmetro de espalhamento são avaliados de forma integrada, o teste de Casagrande não é aplicável em consistências fluidas, ou seja, impróprias para impressão. Aparentemente mais de 5 pancadas correspondem a consistências mais adequadas para impressão. Pensa-se que números de pancadas muito elevados podem causar problemas na bombagem. Nas composições B e C, como a relação água/ligante é baixa e se recorreu a HPMC, os números de pancadas foram elevados, 23 e 36, respetivamente.



Mix A

Mix B

Mix C

Mix E

Figura 6 – Espalhamento das composições A, B, C e E.

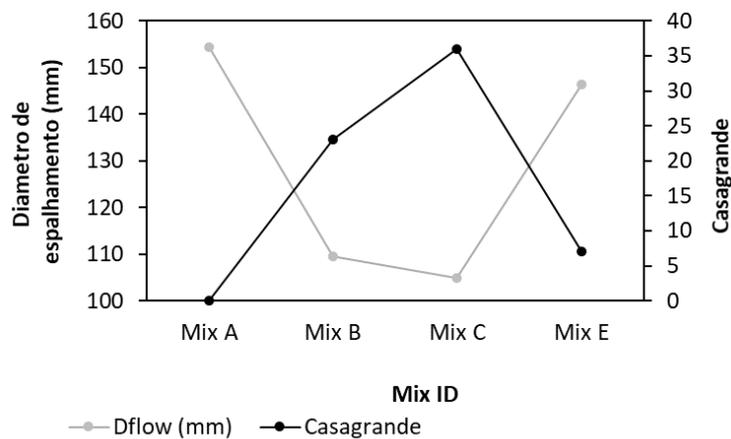


Figura 7 – Diâmetro de espalhamento (Dflow) e Casagrande das composições A, B, C e E.

Relativamente à capacidade de impressão, a Composição A não apresentou construtibilidade, embora fosse facilmente extrudível e sem retração plástica, o que corrobora os resultados de espalhamento e Casagrande. As composições B e C foram muito difíceis de extrudir. A mistura D era demasiado fluída; assim, os testes de impressão manual, eram impossíveis de realizar. A composição E apresentou fácil extrusão e construtibilidade.

A Figura 5 apresenta os resultados da resistência à flexão e à compressão, onde se inclui também a “Mix E Print”, que corresponde à composição escalada para impressão 3D (produção de 30 l). As composições estudadas atingiram valores elevados de resistência à compressão, entre 27-60 MPa aos 2 dias e 55-87 MPa aos 7 dias. Entre 2 e 7 dias, observou-se uma evolução significativa da resistência à compressão para todas as composições estudadas, o que é comum quando são utilizadas adições pozolânicas, tais como MTK [17]–[19]. Como esperado, a composição A apresentou a menor resistência devido ao maior teor de água. Embora a composição B apresentasse o menor teor de água, a moldagem foi difícil, o que pode ter impactado o comportamento mecânico. A composição E atingiu 60 MPa aos 2

dias e 73 MPa aos 7 dias. A “Mix E Print” resultou numa resistência à compressão ligeiramente menor relativamente à Mix E, o que é comum em processos de scale-up.

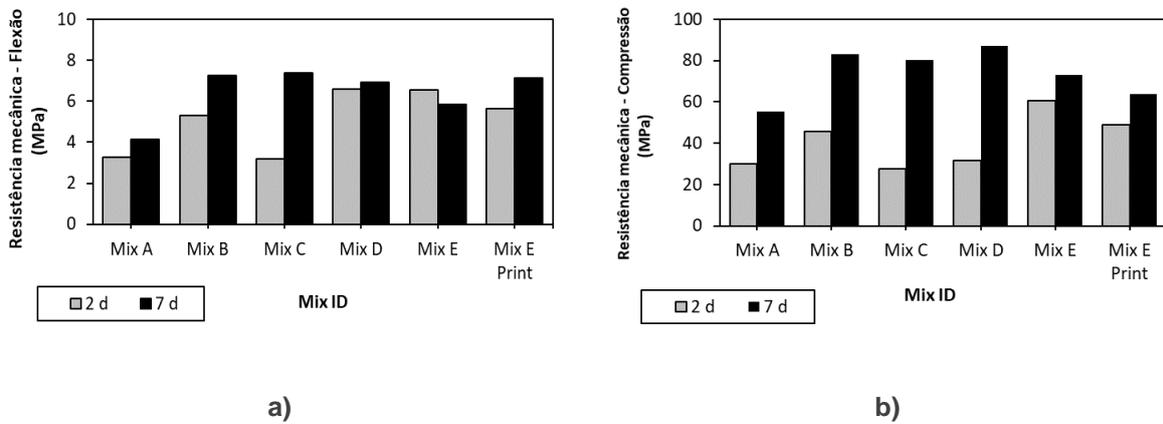


Figura 8 – Resistências mecânicas aos 2 e 7 dias de idade: a) flexão; b) compressão.

Com base nos resultados expostos, a composição E foi seleccionada para impressão 3D. Antes do scale-up, foi realizado um teste de perda de espalhamento (descrito na secção 2.3.1) para assegurar, tanto quanto possível, a capacidade de bombagem e extrusão durante o processo de impressão. A Figura 9 apresenta os espalhamentos da composição E após a produção, 5 min, 15 min, e 30 min, e os valores medidos são apresentados na Figura 10 (0' considerou-se o instante de adição da água). Como esperado nos primeiros minutos, a mistura manteve o comportamento tixotrópico. Aos 15min, ocorreu uma perda significativa de espalhamento (10%, de 135mm a 121 mm), e após 30min o espalhamento foi de 114 mm (perda de 16%).

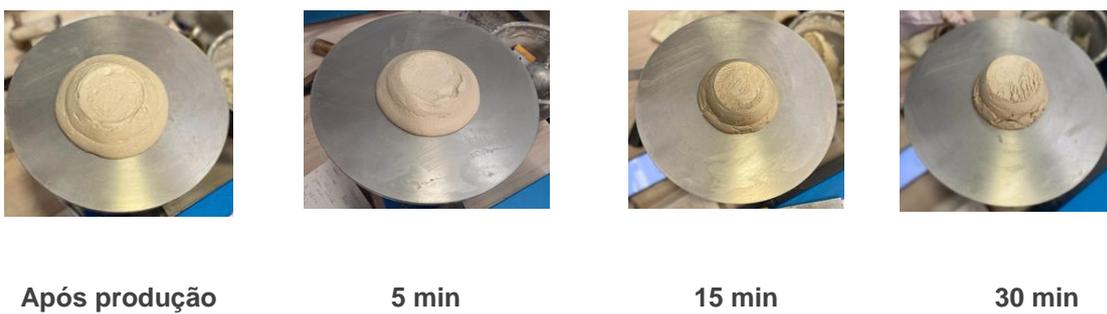


Figura 9 – Espalhamento da composição ótima ao longo de 30 minutos

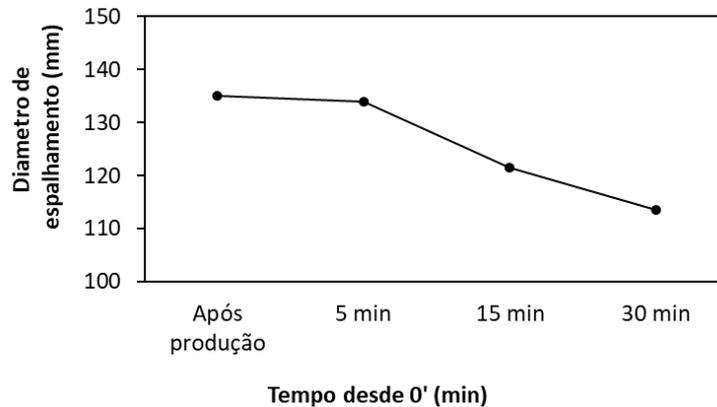


Figura 10 – Diâmetro de espalhamento da composição ótima ao longo de 30 minutos.

4.2 Scale-up

O processo de impressão foi um trabalho multidisciplinar entre engenharia de materiais, engenharia mecânica e produção. Uma vez que se trata de um assunto novo, foram enfrentados alguns desafios, tais como i) o tempo de atraso entre a produção e o início efetivo da impressão, uma vez que eram necessários vários ajustes nas máquinas alocadas aos processo de impressão, ii) como consequência, perdeu-se alguma trabalhabilidade; iii) antes de imprimir efetivamente os objetos planejados (apresentados na Figura 5) foi necessário uma pré-impressão experimental para verificar a pressão, bombagem e tubos; iv) por vezes a velocidade do noozle não era apropriada, uma vez que esta era controlada pela máquina com base na consistência do compósito.

A Figura 11 mostra o processo de impressão dos objetos em estudo e na Figura 12 os objetos finais. O primeiro objeto, em forma em "L" e constituído por 5 camadas, apresentou um acabamento muito bom e uma cor branca perfeita. O segundo objeto, uma forma hexagonal com curvas no interior, apresentava também um acabamento e cor bastante satisfatórios. Tanto a extrudabilidade como a construtibilidade foram observadas para os objetos impressos. Essas propriedades e bom acabamento foram alcançados graças ao esqueleto granular otimizado, em que o ligante (cimento e MTK) envolveu o agregado, e a quantidade adequada de superplastificante.

Após a produção, o espalhamento foi de 142 mm, e após a impressão correspondeu a 116 mm, representando uma perda de queda de 21% num período de 1h. Isto corrobora o teste de perda de espalhamento realizado anteriormente em pequena escala (1,2L), descrito na secção 2.3.1 e discutido na secção 4.1, no qual a perda de espalhamento foi 16% após 30 minutos.

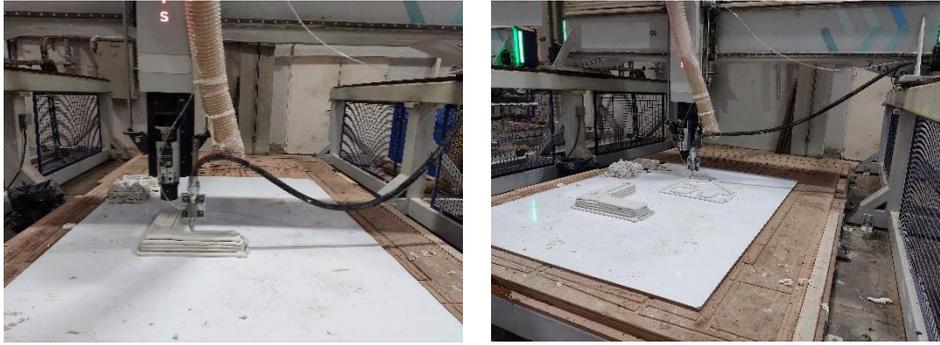


Figura 11 – Processo de impressão 3D.



Figura 12 – Objetos produzidos por impressão 3D.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Indústria 4.0 caracteriza-se pelo surgimento de novas técnicas e metodologias digitais para projetar, planejar e construir no século XXI. A impressão 3D pode beneficiar particularmente o sector da construção no sentido de uma produção mais rápida, melhoria da competitividade, redução do impacto ambiental e do aumento da segurança no local de trabalho, e criação de empregos mais baseados na tecnologia e menos arriscados.

O estudo apresentado demonstrou que a impressão 3D é um trabalho transversal que envolve várias áreas, tais como a ciência dos materiais, a engenharia mecânica e produção. Embora tenham sido encontradas algumas dificuldades no processo de scale-up, foi possível imprimir os objetos propostos com bons requisitos de acabamento e cor para aplicações arquitetônicas. Além disso, o desempenho mecânico obedece a valores típicos para elementos de fachadas produzidos habitualmente pelo parceiro Industrial. Em particular, o trabalho atual apresenta o potencial do conceito de impressão 3D para as indústrias pré-fabricadoras. Resumem-se as principais conclusões deste trabalho:

- 3DPCC pode ser produzido utilizando matérias-primas disponíveis localmente com propriedades adequadas, nomeadamente em estado fresco.
- O ensaio de espalhamento, que é um método de teste simples e comum para avaliar a consistência de argamassas, bem como o ensaio de Casagrande, podem fornecer informações práticas sobre a capacidade de impressão de uma determinada composição.
- Os testes de impressão manual desenvolvidos são uma forma qualitativa empírica, fácil e económica para verificar a capacidade de impressão, extrudabilidade e capacidade de construção antes do processo de scale-up.
- Embora este estudo não se tenha focado na resistência mecânica, a resistência à compressão de todas as composições desenvolvidas foi satisfatória com base nos resultados aos 2 e 7 dias.
- A perda de espalhamento da mistura ótima, de 16% após 30 minutos, corroborou com a perda dessa propriedade no scale-up. Deve salientar-se que pode ser necessário um retardador em produções de maior volume, para evitar a perda de consistência e manter a capacidade de bombagem.
- Os objetos impressos apresentavam um bom acabamento e uma cor branca perfeita que se adaptava às exigências arquitetônicas.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi realizado no âmbito do projeto ARGE2018-01 do Centro de I&D Fibrobeton; e apoiado financeiramente por: Financiamento de Base - UIDB/04708/2020 e Financiamento Programático - UIDP/04708/2020 do CONSTRUCT - Instituto de I&D em Estruturas e Construções - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); e pela FCT-Fundação para a Ciência e a Tecnologia através do Estímulo ao Emprego Científico 2021.01765.CEECIND (chamada individual). Os autores gostariam de agradecer o apoio técnico prestado pelos colaboradores da Fibrobeton.

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Hossain, A. Zhumabekova, S. C. Paul, and J. R. Kim, "A review of 3D printing in construction and its impact on the labor market," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 20, pp. 1–21, 2020, doi: 10.3390/su12208492.

- [2] S. C. Paul, G. P. A. G. van Zijl, and I. Gibson, "A review of 3D concrete printing systems and materials properties: current status and future research prospects," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 24, no. 4, pp. 784–798, 2018, doi: 10.1108/RPJ-09-2016-0154.
- [3] W. S. Alaloul, M. S. Liew, N. A. W. A. Zawawi, and B. S. Mohammed, "Industry Revolution IR 4.0: Future Opportunities and Challenges in Construction Industry," *MATEC Web of Conferences*, vol. 203, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1051/mateconf/201820302010.
- [4] J. J. Biernacki *et al.*, "Cements in the 21st century: Challenges, perspectives, and opportunities," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 7, pp. 2746–2773, Jul. 2017, doi: 10.1111/jace.14948.
- [5] A. Perrot, D. Rangeard, and A. Pierre, "Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 49, no. 4, pp. 1213–1220, Apr. 2016, doi: 10.1617/S11527-015-0571-0/FIGURES/5.
- [6] A. Mafalda Matos and J. Sousa-Coutinho, "Municipal solid waste incineration bottom ash recycling in concrete: Preliminary approach with Oporto wastes," *Construction and Building Materials*, vol. 323, p. 126548, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.126548.
- [7] A. M. Matos, "Design of eco-efficient ultra-high performance fibre reinforced cement-based composite for rehabilitation/strengthening applications," Univeristy of Porto, Porto, 2020. Accessed: Dec. 26, 2021. [Online]. Available: https://sigarra.up.pt/reitoria/en/pub_geral.pub_view?pi_pub_base_id=381627
- [8] A. M. Matos, "Design of new generations of 'concrete,'" *Keynote in International Pumice and Perlite Symposium*, 2021, pp. 134–139.
- [9] A. M. Matos, L. Maia, S. Nunes, and P. Milheiro-Oliveira, "Design of self-compacting high-performance concrete: Study of mortar phase," *Construction and Building Materials*, vol. 167, pp. 617–630, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.02.053.
- [10] M. S. Khan, F. Sanchez, and H. Zhou, "3-D printing of concrete: Beyond horizons," *Cement and Concrete Research*, vol. 133, p. 106070, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2020.106070.
- [11] "Fibrobeton." <https://fibrobeton.com/home-page> (accessed Jan. 26, 2022).
- [12] T. T. Le, S. A. Austin, S. Lim, R. A. Buswell, A. G. F. Gibb, and T. Thorpe, "Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete," *Materials and Structures 2012 45:8*, vol. 45, no. 8, pp. 1221–1232, Jan. 2012, doi: 10.1617/S11527-012-9828-Z.
- [13] Y. Chen, Z. Li, S. C. Figueiredo, O. Çopuroğlu, F. Veer, and E. Schlangen, "Limestone and Calcined Clay-Based Sustainable Cementitious Materials for 3D Concrete Printing: A Fundamental Study of Extrudability and Early-Age Strength Development," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, no. 9, May 2019, doi: 10.3390/app9091809.

- [14] A. Kazemian, X. Yuan, E. Cochran, and B. Khoshnevis, "Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture," *Construction and Building Materials*, vol. 145, pp. 639–647, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.04.015.
- [15] M. A. Khan, "Mix suitable for concrete 3D printing: A review," in *Materials Today: Proceedings*, Jan. 2020, vol. 32, pp. 831–837. doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.825.
- [16] A. M. Matos, P. Pêgo, B. Rangel, and J. L. Alves, "Waste Marble Powder Valorisation in 3D-Printable Cement-Based Composites," *Materials Proceedings 2022, Vol. 8, Page 62*, vol. 8, no. 1, p. 62, Apr. 2022, doi: 10.3390/MATERPROC2022008062.
- [17] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, and S. Maity, "Calcined clay limestone cements (LC3)," *Cement and Concrete Research*, vol. 114, pp. 49–56, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2017.08.017.
- [18] P. S. de Silva and F. P. Glasser, "Hydration of cements based on metakaolin: thermochemistry," <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.1990.3.12.167>, vol. 3, no. 12, pp. 167–177, May 2015, doi: 10.1680/ADCR.1990.3.12.167.
- [19] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, and K. Scrivener, "Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 12, pp. 1579–1589, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2012.09.006.