



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**MÁSTER EN INVESTIGACIÓN  
QUÍMICA E QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Jorge Salgado Beceiro**

**Deseño e estudo reolóxico de materiais  
cerámicos para impresión 3D**

**Diseño y estudio reológico de materiales  
cerámicos para impresión 3D**

**Design and rheological study of ceramic  
materials for 3D printing**

**Directores:**

Socorro Castro García e Manuel Sánchez Andújar

**Lugar de realización:**

1. Centro de Investigacións Científicas Avanzadas (CICA)  
da Universidade da Coruña
2. École Nationale Supérieure des Arts Décoratifs  
(ENSAD) de París.

Curso 2017/2018 – Convocatoria: Xullo 2018



# Agradecementos:

Ao grupo de QUIMOLMAT1 do CICA, e, en especial, a Suqui e Manolo, quenes me axudaron en todo o posible e me ensinaron tanto na rama da investigación química.

Ao grupo de ENSADLab da École Nationale Supérieure des Arts Décoratifs, especialmente a Samuel Bianchini e Antoine Desjardins, dándome a oportunidade de colaborar co seu grupo de investigación tanto a distancia como na súa escola.

A Carlos Gracia, de TA Instruments, por axudarme sempre en calquera consulta sobre reoloxía.



# ÍNDICE

1.	Resumo/Resumen/Abstract .....	1
1.1.	Resumo .....	1
1.2.	Resumen.....	2
1.3.	Summary .....	3
2.	Abreviaturas.....	4
3.	Introdución.....	5
3.1.	Impresión 3D .....	5
3.1.1.	Características xerais .....	5
3.1.2.	Impresión 3D de cerámica .....	7
3.2.	Materiais cerámicos .....	9
3.2.1.	Porcelanas: composición, estrutura e propiedades .....	10
3.3.	Caracterización básica de porcelanas.....	14
3.4.	Reoloxía aplicada ao estudo de porcelanas.....	15
4.	Obxectivos .....	19
5.	Parte experimental .....	20
5.1.	Reactivos.....	20
5.2.	Preparación das mesturas .....	21
5.2.1.	Porcelana-Auga .....	21
5.2.2.	Porcelana-Auga- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .....	22
5.2.3.	Porcelana-Auga-CNTs.....	22
5.2.4.	Porcelana-Auga-EtOH.....	23
5.3.	Pasos seguidos para o estudo dos materiais .....	24
6.	Instrumental e métodos.....	25
6.1.	Difracción de Raios X de po .....	25
6.2.	Microscopía electrónica .....	25
6.2.1.	Microscopía electrónica de transmisión .....	25
6.2.2.	Microscopía electrónica de varrido .....	26
6.3.	Análise Termogravimétrica .....	26
6.4.	Espectroscopía Infravermella.....	26
6.5.	Reoloxía .....	27
6.6.	Impresión 3D .....	27
7.	Resultados e discusión.....	29

7.1.	Difracción de Raios X de po.....	29
7.2.	Análise Termogravimétrica .....	29
7.3.	Espectroscopía Infravermella.....	30
7.4.	Microscopía Electrónica .....	31
7.5.	Estudo Reolóxico .....	32
7.5.1.	Efecto da auga e tempo de preparación .....	33
7.5.2.	Efecto de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .....	34
7.5.3.	Efecto de CNTs .....	35
7.5.4.	Efecto de EtOH.....	36
7.6.	Impresión 3D .....	37
7.6.1.	Porcelana1 – $\text{H}_2\text{O}$ .....	38
7.6.2.	Porcelana1 – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .....	39
7.6.3.	Porcelana1 – $\text{H}_2\text{O}$ – CNTs.....	40
7.6.4.	Porcelana1 – $\text{H}_2\text{O}$ – EtOH .....	40
7.6.5.	Porcelana2 – $\text{H}_2\text{O}$ – EtOH .....	41
8.	Conclusións/Conclusiones/ Conclusions .....	42
8.5.	Conclusións.....	42
8.6.	Conclusiones .....	43
8.7.	Conclusions.....	44
9.	Bibliografía.....	45

# 1. RESUMO/RESUMEN/ABSTRACT

## 1.1. Resumo

Actualmente, a impresión en 3 dimensións (3D) é unha tecnoloxía moi útil para producir novas formas e estruturas, cun amplo rango de aplicacións, tales como produción industrial, biomedicina, enxeñaría e incluso arte. A importancia de poder imprimir diferentes materiais está motivando a investigación e desenvolvemento de diferentes métodos e tipos de tintas de impresión.

No presente Traballo de Fin de Máster descríbese o estudo realizado para o deseño de materiais cerámicos e o seu estudo reolóxico de cara a analizar a súa viabilidade en impresión 3D.

O obxecto de estudo deste TFM foron un par de arxilas porcelánicas comerciais, que foron caracterizadas mediante Difracción de Raios X (XRD) de po, Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopía Infravermella (IR) e Microscopía Electrónica de Varrido (SEM) e de Transmisión (TEM).

Deseñouse un estudo reolóxico das suspensións de porcelana en auga que permitise coñecer as propiedades físicas máis implicadas no proceso de impresión 3D (viscosidade aparente, módulo elástico, módulo viscoso e a súa variación coa velocidade de cizalla e co tempo) e levouse a cabo dito estudo reolóxico en diferentes mesturas porcelánicas, variando factores como a proporción de auga e o tempo de repouso.

De cara a mellorar a viabilidade das porcelanas para a impresión 3D, modificáronse as propiedades do fluído soporte, mesturando a auga con diferentes compostos: silicato sódico, un coñecido axente tixotrópico (fluidificante), nanotubos de carbono e etanol.

Os resultados do estudo realizado sobre a porcelana e os axentes que se lle introduciron foron testados nunha impresora 3D con sistema de extrusión, corroborando o efecto positivo do silicato sódico na mestura e o efecto óptimo do etanol, que resultou ser o previsiblemente máis axeitado.

## 1.2. Resumen

Actualmente, la impresión en 3 dimensiones (3D) es una tecnología muy útil para producir nuevas formas y estructuras, con un amplio rango de aplicaciones, tales como producción industrial, biomedicina, ingeniería e incluso arte. La importancia de poder imprimir diferentes materiales está motivando la investigación y desarrollo de diferentes métodos y tipos de tintas de impresión.

En el presente Trabajo de Fin de Máster se describe el estudio realizado para el diseño de materiales cerámicos y su estudio reológico de cara a analizar su viabilidad en impresión 3D.

El objeto de estudio de este TFM fueron un par de arcillas porcelánicas comerciales, que fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (XRD) de polvo, Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopía Infrarroja (IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM).

Se diseñó un estudio reológico de las suspensiones de porcelana en agua que permitiese conocer las propiedades físicas más implicadas en el proceso de impresión 3D (viscosidad aparente, módulo elástico, módulo viscoso y su variación con la velocidad de cizalla y con el tiempo) y se llevó a cabo dicho estudio reológico en diferentes mezclas porcelánicas, variando factores como la proporción de agua y el tiempo de reposo.

De cara a mejorar la viabilidad de las porcelanas para la impresión 3D, se modificaron las propiedades del fluido soporte, mezclando el agua con diferentes compuestos: silicato sódico, un conocido agente tixotrópico (fluidificante), nanotubos de carbono y etanol.

Los resultados del estudio realizado sobre la porcelana y los agentes que le introdujeron fueron testados en una impresora 3D con sistema de extrusión, corroborando el efecto positivo del silicato sódico en la mezcla y el efecto óptimo del etanol, que resultó ser el previsiblemente más adecuado.



### 1.3. Summary

Nowadays, 3D printing is a very useful system to produce new forms and structures, which is used with broad applications, such as industrial manufacture, biomedicine, engineering and even art. The importance of being able to print different materials is motivating the investigation and development of diverse composites and multicomponent inks.

In this Master's Final Project we describe the study realized to design ceramic materials and its rheological study to analyze its viability in 3D printing.

The subject of study of this MFP were two commercial porcelanic clays, which were characterized by powder X Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

We designed a rheological study of porcelain suspensions in water which let us know the physical properties more implicated in the 3D printing process (apparent viscosity, elastic modulus, viscous modulus and its variation with the shear rate and the time) and we applied this rheological study in different porcelanic mixtures, varying factors like the water proportion and the ageing time of the mixtures.

The properties of the porcelain suspensions were modified in order to improve its performance at 3D printing by mixing the water with different additives: sodium silicate, a known thixotropic (fluidizing) agent, carbon nanotubes and ethanol.

The results of the study we applied to the porcelain and the introduced additives were tested in a 3D printer with extrusion system, corroborating the positive effect of the sodium silicate in the mixture and the optimal effect of the ethanol, which was the predictably more suitable.

## 2. ABREVIATURAS

3D – 3 Dimensiones

CNTs – Nanotubos de Carbono (*Carbon Nanotubes*)

EtOH – Etanol

XRD – Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*)

TGA – Análisis Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

IR – Infravermello (*Infrared*)

SEM – Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

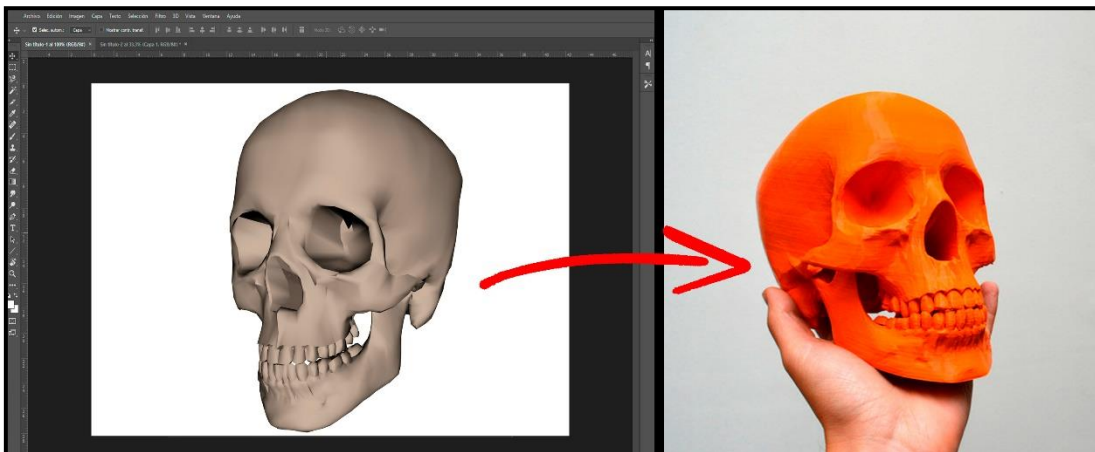
TEM – Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)

## 3. INTRODUCCIÓN

### 3.1. Impresión 3D <sup>1-12</sup>

#### 3.1.1. Características xerais

A impresión 3D é unha innovadora técnica que nos permite crear obxectos tridimensionais partindo dun modelo dixital. Nos últimos anos, producíronse importantes avances nesta tecnoloxía, o cal ven da man cunha redución de custos nos equipos e materiais a imprimir.



**Figura 1** Caveira deseñada en software (esquerda) e impresa en 3D (dereita)

O abanico de ámbitos nos que a tecnoloxía de impresión 3D é utilizada e aplicable é moi amplo e diverso:

- **Deseño e enxeñaría:** a posibilidade de obter pezas físicas dende un modelo dixital (véxase Fig.1) fai deste sistema unha opción moi atractiva, xa que permite imprimir pezas cuxa adquisición por outro medio pode ser moi custosa (no caso de ter que compralas) ou imposibles de facer a man.
- **Arquitectura:** a impresión 3D permite obter dente pezas utilizadas en construción ata maquetas de calquera tipo. Hai tamén un alto rango na escala das impresoras, permitindo obter estruturas de gran tamaño, coma por exemplo unha casa.
- **Doméstico:** o feito de poder imprimir pequenos obxectos usados na vida cotiá é moi útil, existen impresoras de baixo custo que están a bo alcance.

- Arte: no ámbito artístico a impresión 3D supuxo unha auténtica revolución, pois mediante esta tecnoloxía pódense crear obras e formas imposibles de facer mediante outras técnicas.
- Sanitario: a posibilidade de poder imprimir próteses á medida de cada paciente é un dos grandes avances que supuxo esta tecnoloxía. Un dos desafíos actuais é poder imprimir variedade de órganos funcionais que se poidan implantar (véxase Fig.2).<sup>1,2</sup>
- Alimentación: unha curiosa aplicación da impresión 3D é a utilización de chocolate coma tinta, chegándose a obter pezas comestibles antes inimaxinables.



**Figura 2 Ril funcional impreso en 3D**

En vista da vasta aplicabilidade, xorde a necesidade de poder imprimir diferentes materiais.

Dado que as propiedades dun polímero termoplástico (os máis usados en impresión 3D) son moi diferentes das dunha cerámica ou as dun metal, as técnicas de impresión de cada un deles, ou combinación de varios, son tamén moi distintas. Actualmente a tecnoloxía máis empregada é o modelado por deposición fundida (FDM), seguido do sinterizado por láser selectivo (SLM) e a estereolitografía (SLA).

O modelado por deposición fundida consiste no quentamento dun filamento de material sólido á súa temperatura de fusión para logo ser depositado capa a capa solidificando a temperatura ambiente (usado habitualmente con materiais de baixos puntos de fusión, como os polímeros termoplásticos). O sinterizado por láser consiste na deposición por capas do material en po, que logo é solidificado por láser (útil para a impresión de materiais con puntos de fusión moi elevados, como son os metais). A estereolitografía baséase na solidificación capa a capa mediante láser dunha resina, previamente mesturada con po do material de base (de utilidade para a impresión de po cerámico,

con puntos de fusión aínda máis elevados, que de feito non se chega a abrandar, porque o que se fluidifica é a resina, polímero termoestable).

Na Táboa 1 recóllese unha clasificación dunha ampla variedade de técnicas de impresión 3D segundo o tipo de material que pode ser impreso con cada unha delas.

Técnica	Variante	Metais	Polímeros	Cerámica/vidro
Solidificación de material	Po	SLM (Selective Laser Melting) DMLS (Direct Metal Laser Sintering) DM (Digital Metal) EBM (Electro Beam Melting)	SLS (Selective Laser Sintering) 3DP (3D Printing) D-Shape (Big 3D Printing)	Cerajet (3D System)
	Líquido		SLA (Stereolithograohy) SOLIFORM SGC (Sold Ground Curing) DLP (Digital Light Projection)	LCM (Litography Ceramic Manufacturing)
Deposición por inyectores	Po	EBF3 (Electron Beam Free Form Fabrication)		
	Líquido		Polyjet Printing	
Extrusión	En quente	FDM (Fused Deposition Modeling) DMD (Direct Metal Deposition)	FFF (Fused Filament Fabrication)	Printing transparent glass in 3D
	En frío		CC (Contour Crafting) Delta e Big Delta	<u>LDM (Liquid Deposition Modeling)</u>
Laminado			LOM (Laminated Object Manufacturing) PLT (Paper Lamination Technology)	

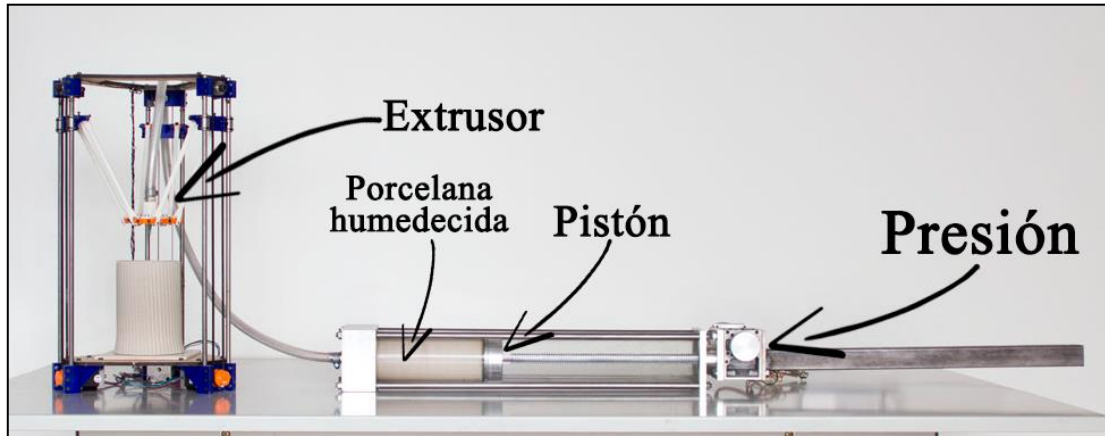
Táboa 1 Clasificación de técnicas de impresión 3D <sup>3</sup>

Posto que para imprimir en 3D un determinado material, débense poder variar as súas propiedades físicas, de cara a conformalo tal e como se deseñe no software da impresora e este factor vai ser o que máis determine a sofisticación, e polo tanto, o prezo dos equipos, xa que non é o mesmo fundir un metal que un polímero termoplástico ou humedecer unha arxila para fluidificala.

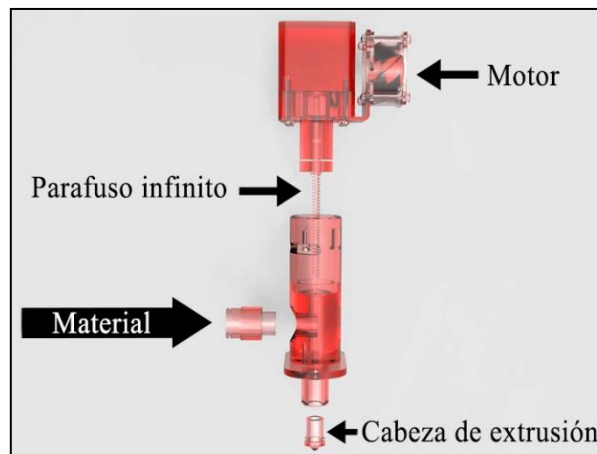
### 3.1.2. Impresión 3D de cerámica

Existen diferentes sistemas de impresión de cerámica. Un dos máis empregados é a FDM, que aplicada a materiais cerámicos traballa con composites polímero-cerámica en forma de filamento. O problema da FDM é que os composites polímero-cerámica son moi caros, polo que unha alternativa moito máis económica é a LDM, que consiste na extrusión dun fluído con alta viscosidade que é empurrado por presión a un parafuso sen fin que fai chegar o material a unha cabeza cun determinado diámetro pola que sae ao

exterior. Na Fig.3 pódese ver un exemplo de impresora, a Delta Wasp® co complemento de impresión de material cerámico; e na Fig.4 están detalladas as partes da cabeza extrusora. <sup>4,5</sup>



**Figura 3 Impresora 3D de cerámica con sistema de extrusión**

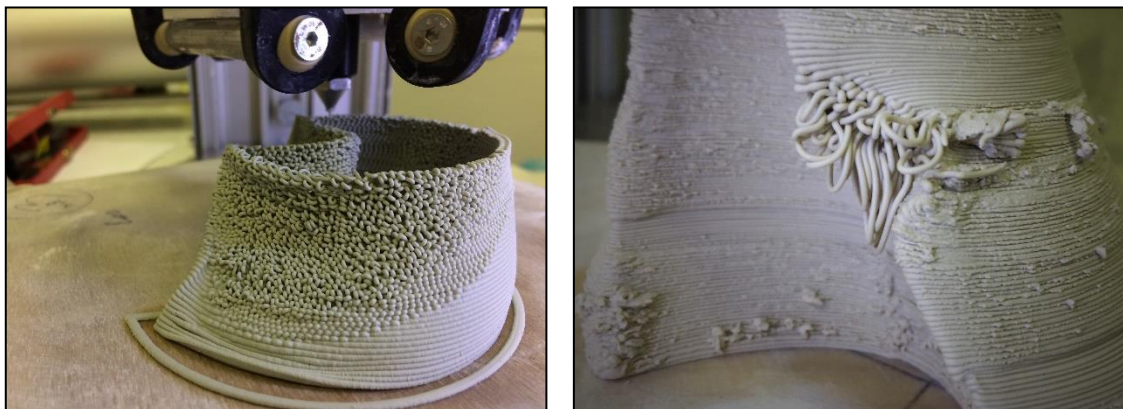


**Figura 4 Detalle da cabeza extrusora dunha impresora 3D**

Este sistema de impresión 3D de cerámica está deseñado para traballar con materiais arxilosos que, mediante a súa mestura con auga, acaden un estado plástico e poidan ser extruídos na impresora. O proceso lévase a cabo a temperatura ambiente, aínda que hai impresoras que incorporan un sistema de calefacción na base onde se imprime para favorecer a evaporación da auga, aumentando a velocidade de secado e, polo tanto, endurecemento da peza impresa. <sup>6</sup>

O principal problema ligado a este tipo de impresión 3D é o control do material antes, durante e despois do proceso de extrusión. O material debe ter unha fluencia mínima para poder ser extruído e, ao mesmo tempo, debe ser o suficientemente consistente trala impresión como para soportar o peso da peza impresa. Se non se controlan estas

propiedades do material a utilizar, poden aparecer defectos non desexados nas pazas impresas, coma os amosados na Fig.5.



**Figura 5 Peza impresa en 3D con defectos (esquerda) e defecto en detalle (dereita)**

Para ter un control da fluencia durante a extrusión (relacionada coa viscosidade) do fluído a imprimir e da súa consistencia tras ser extruído (relacionada coa elasticidade) e saber como variar estas propiedades, débese ter coñecemento do comportamento do material cerámico o cal vai directamente relacionado coa súa estrutura interna. No seguinte apartado comentaranse as propiedades das cerámicas e, en especial, das porcelanas, que son o tipo de arxila obxecto deste estudo.

## 3.2. Materiais cerámicos

A orixe da palabra cerámica deriva etimoloxicamente do grego *keramos*, que significa *arxila*, e foi introducida nas linguas modernas polo arqueólogo Passeri. Unha definición clásica próxima á teoría aristotélica dos catro elementos entendería coma produto cerámico ao feito cunha terra plástica, amasada coa auga, secada ao aire e endurecida polo lume.

Actualmente, aínda que non hai un único criterio, poderíase tomar a definición de Korach de que un material cerámico é «*toda aquela materia sólida, inorgánica, non metálica, conformada en frío e consolidada pola calor*». <sup>13</sup>

Pero unha definición máis axeitada ao ámbito da *Ciencia dos Materiais* é a dada por W.D. Callister <sup>14</sup>, que define a un material cerámico como aquel que está composto por unha parte metálica (que actúa coma catión) e unha non metálica (anión), unidas por enlaces que teñen, xeralmente, unha alta compoñente iónica (aínda que tamén pode ser

altamente covalente nalgúns compostos, dependendo da electronegatividade dos átomos).

Atendendo á súa aplicación, as cerámicas poden clasificarse en:

- Produtos de arxila
- Refractarios
- Abrasivos
- Cementos
- Vidros
- Cerámicas avanzadas

As arxilas están entre os materiais cerámicos máis utilizados, debido á súa orixe natural, baixo prezo e á facilidade para ser conformadas, debido a que ao mesturarse o material en polvo con auga nas proporcións axeitadas forma unha masa plástica que é fácil de conformar (propiedade denominada *hidroplasticidade*). Cando esta pasta se seca pode ser cocida, sen chegar a fundir, nun amplo rango de temperatura, permitíndolle adquirir unha gran consistencia mecánica. Dentro do subgrupo de *produtos arxilosos* están os *materiais estruturais* (ladrillo, azulexo) e as *porcelanas* que consisten en mesturas en diferentes proporcións de materia arxilosa ou plástica (xeralmente caolín) e materia non plástica, que sería o recheo (cuarzo) e os fundentes (feldespatos). A diferente composición determina as características do seu procesado, como son as temperaturas de cocción, maiores para as porcelanas, e o seu aspecto e propiedades mecánicas.

Dado que este traballo vai centrado na preparación dun material cerámico de tipo porcelánico, pasarase a falar deste tipo de compostos.<sup>14, 15</sup>

---

### **3.2.1. Porcelanas: composición, estrutura e propiedades**

A denominación de porcelana comprende unha serie de composicións diferentes entre elas que, ás veces, non teñen máis en común que a súa constitución vítrea, case exenta de porosidade e o seu aspecto branco máis ou menos translúcido. Denomínanse porcelanas duras as que cocen entre 1280 e 1400 °C e caracterízanse polo seu aspecto branco, a súa baixa porosidade (< 0.3%) e a elevada dureza.



A comprensión do seu comportamento pasa pola interrelación composición-estrutura e propiedades que están expostas a continuación.

Dende un punto de vista químico, as arxilas son aluminosilicatos, formados por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílice ( $\text{SiO}_2$ ), e que conteñen auga de hidratación (unida quimicamente), ademais dunha gran variedade de impurezas (comunmente óxidos de bario, calcio, sodio...). A estrutura destes aluminosilicatos é relativamente complicada, pero sempre é laminar, o que vai determinar a hidroplasticidade das arxilas (como se explica máis adiante).

Os produtos de arxila tamén conteñen cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) como axente de recheo, moi estable incluso a altas temperaturas, e que aporta dureza e resistencia, e fundentes (sustancias que forman vidros a temperaturas relativamente baixas e lle dan cohesión ao material) constituídos por rochas feldespáticas, que son silicatos principalmente potásicos e sódicos (podendo estar acompañadas de calcio ou magnesio). Cuarzo e feldespatos están constituídos por tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  enlazados entre si compartindo osíxenos pero, a diferenza da arxila, formando estruturas cristalinas tridimensionais moi compactas (véxase Fig.6). Nos feldespatos, como xa se comentou, hai máis elementos que o silicio integrando a mesma estrutura, o que da lugar a gran variedade estrutural. No cuarzo unicamente se combinan silicio e osíxeno, pero formando varios alótropos, entre os que destacamos unha forma alfa, con estrutura trigonal por debaixo de  $573^\circ\text{C}$  e unha forma beta, con estrutura hexagonal por riba desa temperatura. Unha porcelana típica contén aproximadamente 50% de caolín, 25% de cuarzo e 25% de feldespatos.<sup>14</sup>

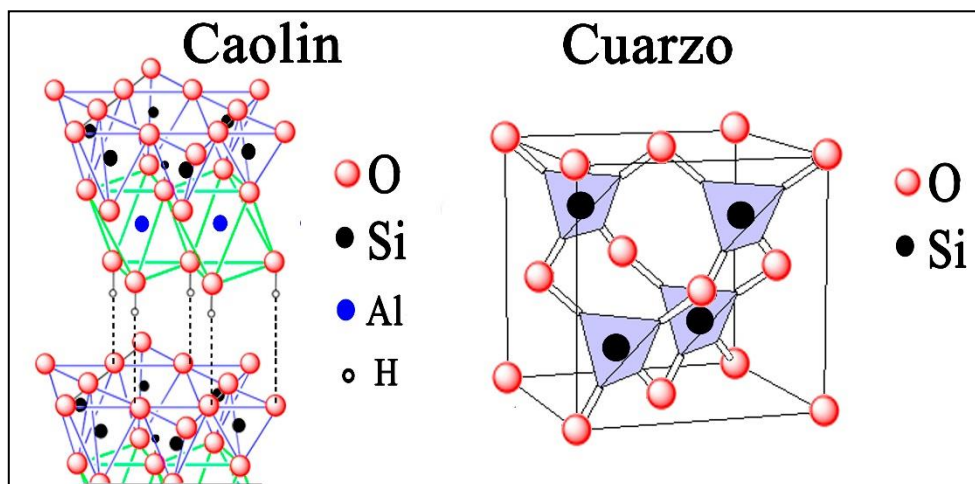


Figura 6 Estruturas do caolín e do cuarzo

Nas porcelanas, a porción arxilosa (plástica) está constituída polo aluminosilicato *caolín*  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , que é tamén o responsable da cor branca. O caolín presenta unha estrutura laminar formada por unha distribución 1:1 de capas de tetraedros  $[SiO_4]$  e outra de octaedros  $[AlO_6]$ , unidas entre elas a través dunha capa común de osíxenos compartidos. Os anións situados nos extremos da capa octaédrica son hidroxilos (OH). A anchura da lámina de dobre capa octaédrica-tetraédrica é de  $7\text{\AA}$ . A unión entre láminas vén dada pola formación de enlaces de hidróxeno entre os grupos hidroxilo da capa octaédrica e os átomos de osíxeno da capa tetraédrica da lámina seguinte. Entre estas capas pode haber máis ou menos grupos hidroxilo dependendo da auga que conteña o material. Por riba de  $550^\circ\text{C}$  baixa o índice de coordinación do aluminio e pérdense os grupos hidroxilo, formándose o metacaolín.<sup>16,17</sup>

Cando se engade auga a unha masa de caolín en polvo, mediante fenómenos de disociación e absorción fórmase na superficie das partículas unha película de moléculas de auga que lle permite as partículas deslizarse unhas con respecto ás outras, mantendoa cohesión entre elas. Pero ademais da auga que recobre as partículas, esta pode meterse entre as capas do caolín formando enlaces de hidróxeno cos hidroxilos alí presentes. Estas interaccións da cerámica coa auga son as responsables da hidroplasticidade e están esquematizadas na Fig.7. Esta propiedade permite que os materiais arxilosos sexan utilizados para o conformado de pezas de diversa utilidade.<sup>18,19</sup>

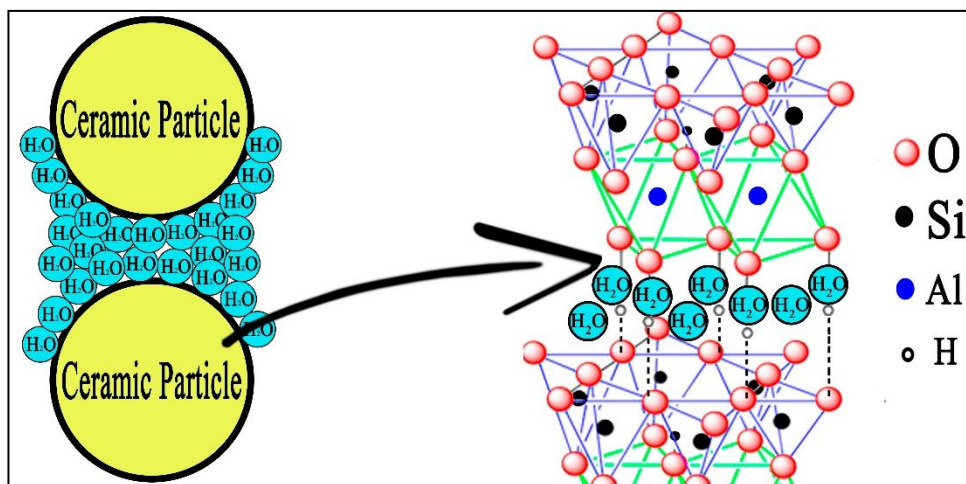


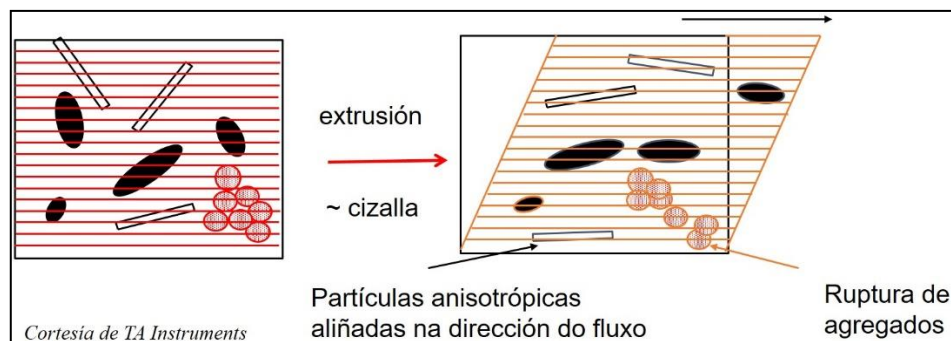
Figura 7 Interacción da auga coa cerámica, adsorción (esquerda) e estrutural (dereita)

### Condições para a impresión 3D de porcelanas por extrusión

O conformado das porcelanas realízase principalmente por colada sobre molde de escaiola, pero tamén se pode conformar por extrusión e, usando as condicións axeitadas,

a súa aplicabilidade pode estenderse ao deseño en impresión 3D. Este traballo céntrase en optimizar as condicións para empregar con mesturas porcelánicas en impresión 3D por extrusión. Como se adiantaba no 3.1.2, para facilitar o conformado con este tipo de sistemas interesa variar a plasticidade do material para acadar a fluidez necesaria para que a mestura poida pasar polo extrusor da impresora (variando a súa viscosidade). Ademais o material debe ser consistente tralo proceso de impresión, que non se veña abaixo co peso da propia estrutura, para o cal hai que variar a súa elasticidade trala extrusión.

Dado que a pasta de porcelana para imprimir se pode considerar unha suspensión de partículas sólidas, máis ou menos cohesionadas, nun fluído (neste caso un fluído newtoniano, como é a auga), a extrusión producirá un adelgazamento equivalente ao dun esforzo de cizalla, por aliñamento de partículas anisotrópicas e ruptura de agregados de partículas (véxase a Fig.8) e comportarase como un fluído non newtoniano.



**Figura 8 Causas da fluidificación ou adelgazamento producido por cizalla nun fluído estruturado**

Isto permítenos entender que algúns dos parámetros intrínsecos ao material que van ter maior influencia no comportamento durante a impresión será composición e granulometría do polvo de porcelana e a proporción e características do fluído.

Así, o estado viscoelástico da mestura pode variarse coa cantidade de auga, ou engadindo outros fluídos de menor viscosidade, como por exemplo o etanol (que ademais se evapora máis facilmente, favorecendo o secado). Outro procedemento interesante para variar a viscosidade e elasticidade do material de impresión é a adición de compostos denominados tixotrópicos (ou fluidificantes). O seu efecto é a diminución da viscosidade aparente ao aplicar o esforzo de cizalla, por rotura temporal dos agregados, e a recuperación da mesma tras un tempo de reposo (comportamento non

newtoniano dependente do tempo). Algúns dos axentes tixotrópicos atopados na bibliografía con efectos en suspensión cerámicas son o carbonato ou silicato sódico, hidróxidos de litio e sodio, compostos orgánicos (monoetilamina, dietilamina, piridina), etc., nunha proporción que debe ensaiarse para obter o mellor resultado (soe oscilar entre o 0.1 e o 0.2%), pero por riba do 0.4% o efecto é o contrario.<sup>14, 19</sup>

Para ter un coñecemento da composición e estrutura interna da porcelana a tratar, así como das súas propiedades, son de utilidade algunhas técnicas que serán comentadas nos seguintes apartados.

### 3.3. Caracterización básica de porcelanas

Para coñecer a composición e estrutura interna dun material porcelánico unha técnica que aporta moita información é a difracción de raios X de po (XRD), mediante a cal é posible identificar facilmente as fases cristalinas que forman o material a estudar, como caolín e cuarzo, mediante a comparación con patróns de referencia.

Ademais de DRX, outra técnica moi útil para saber máis acerca da composición do material é a análise termogravimétrica (TGA). Mediante esta técnica pódese calcular a perda de peso dunha mostra ao ir aumentando a temperatura, polo que é posible coñecer os dous tipos diferentes de auga que poden estar presentes no material, a de adsorción (recubre as partículas), que se perde en torno aos 100°C, e a presente dentro da estrutura interna (estrutural), que se perde en torno 500°C coa formación do metacaolín (perda dos hidroxilos).

Para obter máis información sobre a auga presente dentro da mostra e os enlaces de hidróxeno que forman os grupos hidroxilo, pódese ver a sinal que dan en espectroscopía infravermella (IR). As bandas correspondentes á auga atópanse en torno a 3400cm<sup>-1</sup> e 1600cm<sup>-1</sup>, as bandas correspondentes á vibración da auga pódense ver sobre 3600 cm<sup>-1</sup>, e pódense observar tamén as bandas asociadas á vibración entre o silicio e o osíxeno sobre 1000 cm<sup>-1</sup>.

Outra das técnicas que aporta información sobre a estrutura da cerámica e a microscopía electrónica de barrido (SEM) e de transmisión (TEM). Mediante a observación da cerámica a escala de poucos micrómetros pódese ver a súa estrutura en escamas debida

á súa distribución interna en láminas. Pódese tamén obter unha idea do tamaño de partícula do po cerámico e do grosor das partículas.<sup>16, 17</sup>

### 3.4. Reoloxía aplicada ao estudo de porcelanas

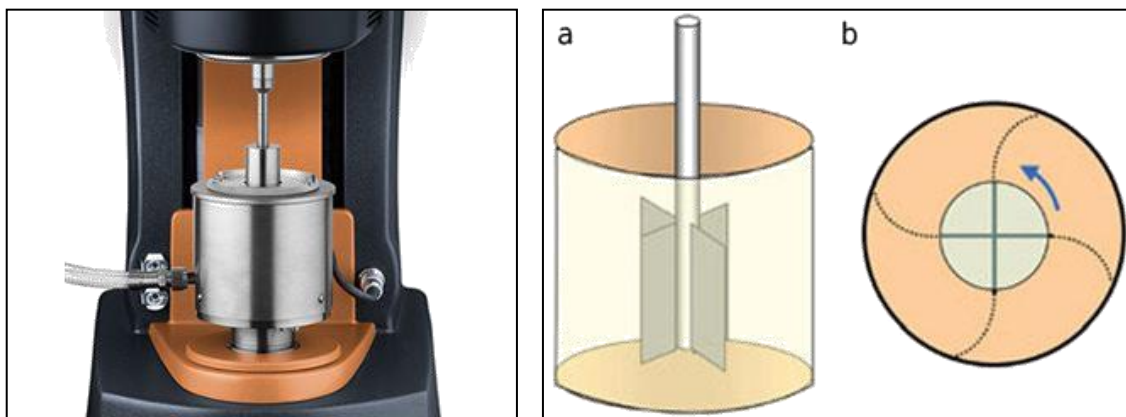
A **reoloxía** é unha técnica moi completa para obter información acerca das propiedades físicas da porcelana que máis relevancia teñen na técnica de impresión 3D de extrusión. A IUPAC acepta coma definición de reoloxía o «estudo do fluxo e deformación da materia baixo a influencia dunha forza mecánica. Refírese, especialmente, ao comportamento do material que non pode describirse polos modelos lineais simples da hidrodinámica e elasticidade. Algunhas destas desviacións son debidas á presenza de partículas coloidais ou á influencia de superficies».<sup>20</sup>



Figura 9 Reómetro DHR2, TA Instruments

Para medir as propiedades reolóxicas dun fluído o instrumento utilizado é o reómetro, como o amosado na Fig.9. O seu funcionamento baséase na aplicación dun esforzo controlado sobre a mostra e rexistrar a resistencia que exerce a mostra contra o esforzo aplicado. Para aplicar o esforzo sobre a mostra, o reómetro dispón dun cabezal, que pode ser de diferentes xeometrías, dependendo das características do fluído ou material e as propiedades físicas que se queiran estudar. Por exemplo, para traballar con mostras de elevada viscosidade (como son as cerámicas para impresión 3D) o máis apropiado é traballar nun cilindro e cunha xeometría de aspas, como a mostrada na Fig.10. Os esforzos aplicados polo cabezal sobre o fluído ou mostra poden ser de diferentes tipos, sendo o máis habitual a aplicación dunha forza de cizalla. A velocidade de xiro do cabezal en reoloxía coñécese como velocidade de cizalla (Shear Rate), e exprésase en

unidades de  $s^{-1}$  (frecuencia coa que xira o cabezal). Segundo a resistencia que exerza a mostra á velocidade de cizalla aplicada, pódense obter datos sobre as súas propiedades físicas, como a viscosidade, elasticidade, relaxación ou memoria.



**Figura 10 Xeometría de aspas (esquerda) e esquema do seu funcionamento (dereita)**

Nos reómetros pódense estudar diferentes tipos de substancias, dende fluídos ata sólidos, pasando por fluídos viscoelásticos que teñen características de fluído e de sólido nun mesmo material.

Por outra parte, nos reómetros pódense determinar diferentes propiedades físicas características dos fluídos, fluídos viscoelásticos e sólidos. No caso dos fluídos, unha das propiedades físicas máis importantes é a viscosidade, que se trata dunha medida da resistencia que opón o fluído a un esforzo de cizalla. A viscosidade exprésase, xeralmente, en unidades de Pa·s. En función do comportamento da viscosidade, distínguense dous tipos de fluídos: fluídos newtonianos e non newtonianos. Os fluídos newtonianos, como por exemplo a auga, teñen unha viscosidade constante, é dicir, o esforzo de cizalla fronte á súa velocidade de deformación é lineal. Pola súa parte, o fluído non newtoniano, como por exemplo un fluído viscoelástico, ten unha viscosidade variable, que depende, por exemplo, do esforzo de cizalla aplicado, polo que neste caso denomínase viscosidade aparente do fluído.

No caso dos sólidos, ó aplicarlles un esforzo, estes van sufrir deformacións. Se a deformación é reversible, é dicir, recupera a forma orixinal cando se retira o esforzo, a deformación é elástica, e o diagrama esforzo/deformación ten un comportamento lineal, de acordo coa teoría da elasticidade de Hooke. No caso dos fluídos viscoelásticos pode describirse o *módulo elástico* (ou de *conservación*,  $G'$ ) e tamén un *módulo viscoso* (ou de *perda*,  $G''$ ). Cando o módulo elástico é maior que o módulo viscoso, o material ten

unha compoñente sólida maior, comportándose máis coma un sólido que coma un líquido. Se o módulo viscoso é maior que o elástico, a compoñente líquida é maior, presentando o material un comportamento máis similar a un líquido.

Como se explicou, a mestura de porcelana con auga, nun certo rango de auga adicionada, ten un comportamento viscoelástico, debido a que é un fluído non Newtoniano. Un fluído non Newtoniano compórtase de maneira moi distinta en función de se está en repouso ou se é sometido a un esforzo (no caso da extrusión, o esforzo será a presión que o empurra para ser impreso). Cando a mestura porcelana-auga é sometida a presión, compórtase coma un fluído, presentando unha determinada viscosidade. Sen embargo, cando o material está en repouso, compórtase coma un sólido cunha determinada elasticidade. Cómpre sinalar que este comportamento viscoelástico prodúcese unicamente nun rango de proporción porcelana:auga, se a cantidade de auga é pouca, o material terá o comportamento dun sólido, mentres que se é demasiada, o comportamento será o dun líquido.<sup>20, 21</sup>

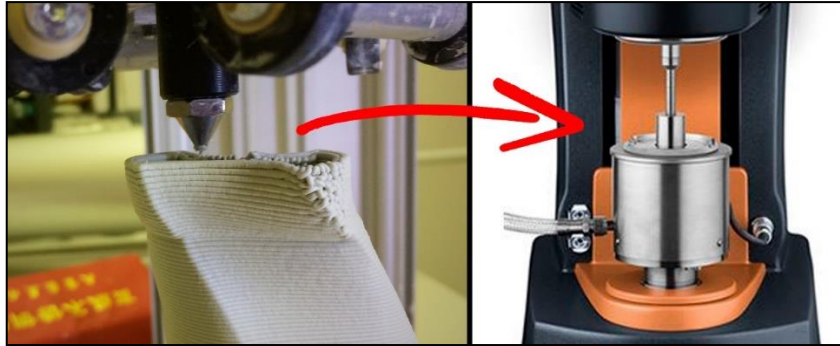
Cómpre destacar tamén que, para cada mestura cunha determinada cantidade de auga, o comportamento viscoelástico prodúcese unicamente nun rango de esforzo aplicado. Isto quere dicir que se o esforzo aplicado sobre o material é moi grande, o módulo viscoso será moito maior que o elástico, polo que o material comportarase coma un fluído. Este rango no que o material ten un comportamento viscoelástico denomínase réxime lineal.

Para coñecer o réxime lineal dunha mestura de porcelana-auga débese realizar un ensaio oscilatorio de amplitude, obtendo os valores do módulo elástico e do módulo viscoso fronte ao esforzo de oscilación. Para mesturas viscoelásticas, o límite do réxime lineal será o punto a partir do cal o módulo elástico deixa de ser maior que o módulo viscoso.

Neste estudo, a pesar de ter realizado varios ensaios diferentes para coñecer o comportamento das mesturas hidropásticas da porcelana (como é o oscilatorio de amplitude anteriormente mencionado), farase fincapé en dous deles, dado que do que se trata é de reproducir as condicións do proceso da extrusión na impresión 3D (véxase a Fig.11):

- **Rampla de fluxo:** neste ensaio obtense o valor da viscosidade aparente da mostra aplicando diferentes velocidades de cizalla das aspas sobre a mostra. Desta maneira medimos como varía a viscosidade da mestura a imprimir a baixos esforzos

(reproducíndose o estado de repouso trala impresión) e a altos esforzos, incluíndo o exercido pola impresora 3D ao extruílo. A velocidade de cizalla no proceso de impresión calcúlase sabendo a velocidade de extrusión e dividíndoa polo diámetro do orificio de saída da extrusora. A viscosidade aparente exprésase, xeralmente, en unidades de Pa·s.



**Figura 11** Esforzo aplicado á porcelana en impresión (esquerda) e esforzo aplicado en reoloxía (dereita)

- **Ensaio oscilatorio:** este ensaio consiste no xiro oscilatorio nun e noutro sentido das aspas do reómetro, aumentando cada vez máis o desprazamento que realiza. Pódense obter os módulos elástico (almacenamento) e viscoso (perda) do material, ademais do seu ángulo de fase. Neste ensaio pódese saber se o material co que se traballa ten unha compoñente máis sólida ou líquida. <sup>19</sup>



## 4. OBXECTIVOS

Este Traballo de Fin de Máster presenta como obxectivos:

- O deseño e caracterización dun material cerámico porcelánico axeitado para a impresión 3D por extrusión
- A elaboración dun estudo reolóxico de materiais cerámicos para a análise da súa viabilidade en impresión 3D con sistema de extrusión.

Para levar a cabo ditos obxectivos, realizáronse as seguintes tarefas:

- Caracterización composicional, estrutural e microestrutural de dúas porcelanas comerciais: Porcelana1 (polvo) e Porcelana2 (pasta xa formada por suspensión en auga).
- Preparación e caracterización de mesturas das porcelanas comerciais con auga e outros tres compoñentes (por separado): silicato sódico, nanotubos de carbono e etanol, para modificar o comportamento das suspensións.
- Deseño e aplicación dun estudo reolóxico para analizar as propiedades viscoelásticas importantes para a impresión 3D das porcelanas.
- Realización de diferentes tests de impresión 3D mediante extrusión das mostras seleccionadas a partir do estudo reolóxico.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

Neste apartado explicarase primeiramente a preparación das diferentes mesturas porcelana-auga e as mesturas porcelana-auga- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , porcelana-auga-CNTs e porcelana-auga-EtOH. Explicaranse tamén os pasos seguidos para o estudo dos materiais.

### 5.1. Reactivos

#### Porcelana1:

Nome comercial: PC189, Ceradel.

Composición	Caolín 50% Cuarzo 25% Feldespatos 25%
Humidade	$5 \pm 1$
Temperatura de cocción	1280°C (oxidante)
Cor	Extra branca
Presentación da porcelana	Po

Táboa 2 Información de Porcelana1

#### Porcelana2:

Nome comercial: PT300B, Ceradel.

Composición	Caolín 50% Cuarzo 25% Feldespatos 25%
Humidade	$23 \pm 1$
Temperatura de cocción	1280°C (oxidante)
Cor	Extra branca
Presentación da porcelana	Masa plástica

Táboa 3 Información de Porcelana2

#### Silicato Sódico:

Casa comercial	Panreac
Fórmula	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$
Estado a $T_{\text{amb}}$	Líquido transparente
Densidade	$1.35 \text{ g/cm}^3$
Solubilidade	Soluble en auga

Táboa 4 Información Silicato Sódico

## Nanotubos de carbono:

Casa comercial	Sigma Aldrich
Tipo	Paredes múltiples
Estado a T <sub>amb</sub>	Po
Lonxitude media	1 μm
Densidade bulk	0.1 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade	Pouco soluble en auga

Táboa 5 Información CNTs

## Etanol:

Casa comercial	Panreac
Fórmula	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
Estado a T <sub>amb</sub>	Líquido transparente
Temperatura Evaporación	78°C
Densidade	0.789 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade	Soluble en auga

Táboa 6 Información Etanol

## 5.2. Preparación das mesturas

### 5.2.1. Porcelana-Auga

Para a realización das mesturas de Porcelana1 e auga partiuse dunha cantidade fixa de po cerámico e engadíronse diferentes cantidades de auga destilada de cara a ter un rango de concentracións no que a mestura tivese unha textura plástica.

As mesturas realizáronse primeiro medindo a cantidade de auga necesaria. O po cerámico engadiuse pouco a pouco e axitando sobre a auga, e finalmente amasando a man ata obter unha mestura o máis homoxénea posible.



Figura 12 Porcelana1 e auga (esquerda) e a súa mestura (dereita)

Para preparar a mostra para medir no reómetro partiuse de 100g de po cerámico, e para preparar a mostra para imprimir en 3D partiuse de 1kg de mostra. Na seguinte táboa amósanse tódalas mesturas que se fixeron para o estudo reolóxico. As porcentaxes indicadas son en peso/peso.

Porcelana1 (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	%H <sub>2</sub> O
100	35.0	25.9
100	32.5	24.5
100	30.0	23.0
100	27.5	21.5
100	25.0	20.0

Táboa 7 Mesturas de Porcelana1 con auga

### 5.2.2. Porcelana-Auga-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

De cara a observar o efecto tixotrópico do silicato sódico preparáronse as mesmas mostras que con auga, engadindo un 0.1% de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> para cada unha. O Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, líquido, engadiuse utilizando micropipeta ao volume de auga utilizado, homoxeneizouse mediante axitación e a adición do po cerámico realizouse seguindo o procedemento descrito no apartado anterior.

Realizáronse as seguintes mesturas:

Porcelana1 (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	%H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (mL)	%Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
100	35.0	25.9	0.0989	0.1
100	32.5	24.5	0.0971	0.1
100	30.0	23.0	0.0953	0.1
100	27.5	21.5	0.0936	0.1
100	25.0	20.0	0.0916	0.1

Táboa 8 Mesturas de Porcelana1, auga e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

### 5.2.3. Porcelana-Auga-CNTs

Os CNTs engadíronse esperando que actúen como axente tixotrópico recubriendo as partículas de cerámica (véxase Fig.14). Utilizáronse CNTs comerciais de parede simple, que veñen en forma de pequenos aglomerados. Dada dificultade da súa dispersión en auga, para engadilos á mestura unicamente botáronse sobre a auga necesaria e axitáronse con espátula, distribuíndoos da forma máis homoxénea posible. Sobre esa mestura engadiuse a cerámica segundo o mecanismo explicado no primeiro apartado.

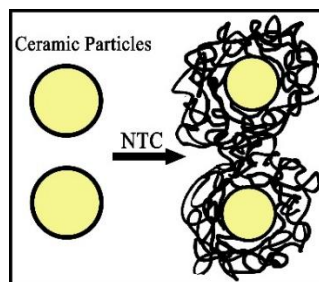
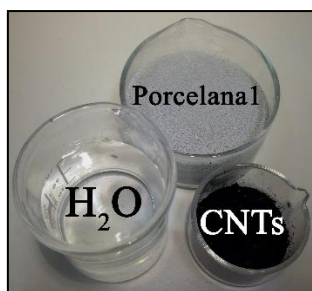


Figura 13 Porcelana1, auga e CNTs      Figura 14 Esquema do comportamento esperado dos CNT

As mesturas realizadas con CNTs son menos que con só auga e con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , dado que cando se procedeu a estudar o efecto dos CNTs xa se realizara o estudo das anteriores mesturas, seleccionando unicamente as que mellores resultados deron. As mesturas realizadas foron as seguintes:

Porcelana1 (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	%H <sub>2</sub> O	CNTs (g)	%CNTs
100	32.5	24.5	0.1350	0.1
100	30.0	23.0	0.1300	0.1
100	27.5	21.5	0.1275	0.1

Táboa 9 Mesturas de Porcelana1, auga e CNTs

#### 5.2.4. Porcelana-Auga-EtOH

O EtOH engadiuse a dúas porcelanas diferentes:

- **Porcelana1:**

Para o po cerámico a forma de engadir EtOH foi a mesma que no procedemento explicado para  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . A cantidade de EtOH foi restada á de auga para conservar a mesma cantidade de disolvente utilizada que nas anteriores mesturas, neste caso comparáronse coas de 32.5, 30 e 27.5 g de fluído por 100g de cerámica.

Porcelana1 (g)	H <sub>2</sub> O (mL)	%H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+EtOH (g)	EtOH (mL)	%EtOH
100	25.9	19.9	32.5	8.397	5
100	23.5	18.1	30.0	8.238	5
100	21.1	16.6	27.5	8.080	5

Táboa 10 Mesturas de Porcelana1, auga e EtOH

- **Porcelana2:**

A Porcelana2 está xa mesturada con auga (posúe un 15% nominal de H<sub>2</sub>O, segundo o fabricante) e os ensaios con esta cerámica realizáronse despois de rematar o estudo coa Porcelana1, polo que só se fixo unha mestura á que se lle engadiron 5mL de EtOH para 100g de mestura. A cantidade de EtOH foi engadida pouco a pouco

sobre a cantidade de Porcelana2 mentres se amasaba a man ata conseguir unha mestura o máis homoxénea posible.

### 5.3. Pasos seguidos para o estudo dos materiais

Para o deseño do estudo, comezouse traballando sobre a Porcelana1, que se atopaba en forma de po cerámico. Primeiramente caracterizouse mediante DRX, TGA e IR.

Continuouse co estudo reolóxico analizando os seguintes factores:

- Efecto da cantidade de auga engadida a unha mesma cantidade de porcelana. Selección dun rango de proporcións auga:porcelana
- Efecto do tempo que permanece preparada a mestura con auga. Selección dun tempo de preparación.
- Efecto do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , CNTs e EtOH sobre a mestura da porcelana con auga.

Despois de ter realizado o estudo reolóxico, realizáronse tests de impresión na impresora 3D coas mesturas seleccionadas.

Propúxose unha nova porcelana, Porcelana2, para aplicarlle o mesmo estudo. Esta porcelana en lugar de atoparse en forma de po, viña xa previamente mesturada cunha certa cantidade de auga.

## 6. INSTRUMENTAL E MÉTODOS

### 6.1. Difracción de Raios X de po

A difracción de raios X de po cristalino é unha técnica de caracterización non destrutiva usada de forma común na identificación de fases cristalinas presentes nun material e tamén na determinación estrutural de cada fase. Os RX, cunha lonxitude de onda concreta e do orde das distancias interatómicas dos sólidos cristalinos, fanse incidir sobre unha mostra de po cristalino. Os planos atómicos actúan coma redes de difracción, e os RX saen difractados, dando lugar a interferencias construtivas ou destrutivas, dependendo das distancias interatómicas. Relacionando os ángulos de incidencia da radiación que da lugar ás interferencias construtivas coas distancias interatómicas, pódese identificar a estrutura cristalina dos materiais. É útil tamén para a cuantificación de compostos en mesturas de fases cristalinas, determinación de tamaño de cristais, cálculos sobre a simetría dun cristal e obtención de parámetros de rede.<sup>22</sup>

O equipo utilizado para a caracterización por RX dos compostos sintetizados é un difractómetro de RX SIEMENS D5000, situado no edificio de Servizo de Apoio á Investigación (SAI) da Universidade de A Coruña.<sup>23</sup>

A identificación das fases cristalinas realizouse mediante a análise dos difractogramas e a súa comparación cos da base de datos de The International Centre for Diffraction Data (ICCD-2004), empregando o programa Match! (versión 2.4.7).<sup>24, 27</sup>

### 6.2. Microscopía Electrónica

#### 6.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión

A microscopía electrónica de transmisión (TEM) proporciona unha imaxe directa dun sólido a gran aumento a partir da transmisión de electróns a través dunha mostra.

No microscopio TEM irradíase unha mostra delgada con electróns de densidade de corrente uniforme, xerado cun filamento de tungsteno ou de hexaboruro de lantano. Aceléranse os electróns cunha diferenza de potencial e diríxense á mostra. Ao

interactuar coa mostra, parte dos electróns son transmitidos, outra parte é dispersada e outra da lugar a outro tipo de interaccións.

A caracterización das mostras realizouse co microscopio JEOL JEM 1010 de 100 kV que se atopa nos Servicio de Apoio á Investigación (SAI) da UDC.<sup>23</sup>

---

### 6.2.2. Microscopía Electrónica de Varrido

A microscopía electrónica de varrido (SEM) emprégase comunmente para xerar unha imaxe da topografía da superficie dun material. Un filamento de tungsteno quéntase para xerar electróns, que se aceleran cunha diferenza de potencial. Os electróns enfócanse cara a superficie da mostra cun condensador e diferentes lentes. Finalmente os electróns fanse pasar pola mostra usando bobinas de escaneado. A colisión dos electróns coa mostra xera dispersión elástica e inelástica.<sup>22</sup>

As fotografías SEM obtidas fixéronse co Microscopio JEOL JSM-7200F multi-purpose FE-SEM, pertencente ao SAI da Universidade da Coruña.<sup>23, 26</sup>

### 6.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) baséase na medida da variación da masa dunha mostra cando dita mostra sométese a un programa de temperaturas nunha atmosfera controlada. A perda de auga pola cristalización ou perda de elementos volátiles vense reflexados como unha perda de masa.<sup>22</sup>

A TGA foi realizada empregando un analizador STA/TG-DSC (Simultaneous Termogravimetry – Diferencial Scanning Calorimetry) Netzsch STA 449 Jupiter, situado no SAI da UDC.<sup>23, 24</sup>

### 6.4. Espectroscopía Infravermella

A espectroscopía IR permite a identificación de bandas de absorción producidas pola diferente vibración dos enlaces dun composto, dando información sobre as características dos ditos enlaces e as súas modificacións. Para a caracterización dos compostos empregados utilizouse a técnica de espectroscopía IR con transformada de Fourier (FTIR) de reflectancia total atenuada (ATR).<sup>22</sup>



Para a caracterización por espectroscopía utilizouse o equipo ThermoScientific Nicolet iS10 situado no Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) da Universidade de A Coruña. <sup>28</sup>

A análise dos espectros obtidos realizouse mediante o programa OMNIC (versión 9.3.32) e comparáronse coas bases de datos recollidas no programa. <sup>29</sup>

## 6.5. Reoloxía

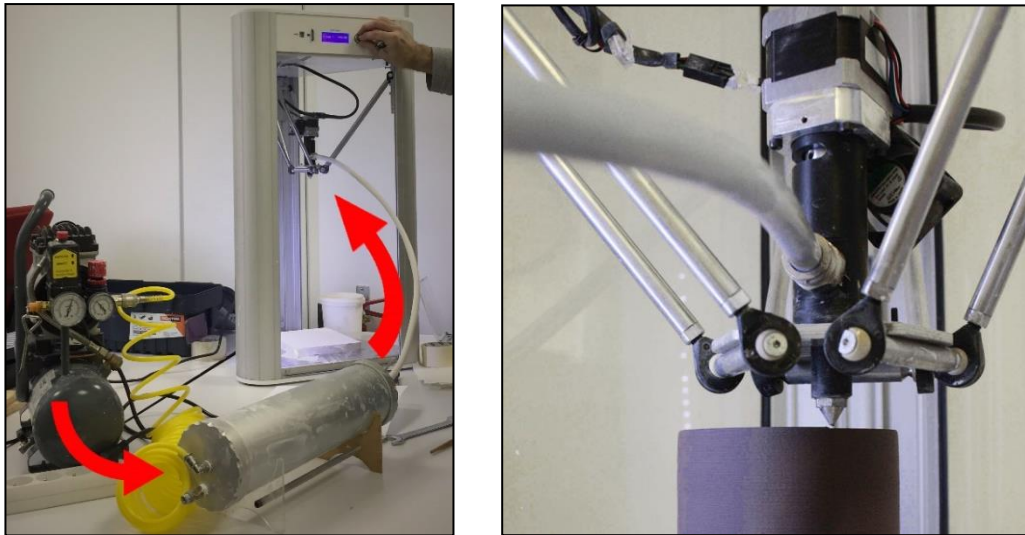
Dado que esta é a técnica principal deste estudo, o seu fundamento e aplicabilidade xa foron explicados no apartado 3.3.2 da introdución do presente traballo, onde tamén van explicados dous dos ensaios máis representativos de todo o traballo realizado.

As medidas realizáronse co equipo Discovery Hybrid Rheometer, DHR2, TA Instruments, e utilizando como depósito da mostra un cilindro e como xeometría un cabezal con aspas (smart vane). O equipo está situado no CICA da Universidade da Coruña. <sup>28, 30</sup>

O software utilizado para tratar os datos recollidos polo reómetro foi TA Instruments TRIOS, versión 4.3. <sup>31</sup>

## 6.6. Impresión 3D

O equipo de impresión 3D utilizado foi a impresora Delta WASP 2040 co sistema de extrusión de arxila Clay Kit 2.0 with LDM Wasp Extruder. Este equipo conta cun depósito de varios quilos de material que, mediante un pistón empurrado pola presión dunha bomba de aire, é movido por un tubo ata á extrusora, que está conectada 3 brazos mecánicos que se moven segundo a figura ordenada a imprimir. <sup>32</sup>



**Figura 15 Impresora 3D Delta WASP 2040 con Clay Kit e LDM extruder**

A impresora utilizada está situada na École Nationale Supérieure des Arts Décoratifs (ENSAD) de París, Francia <sup>33</sup>, onde realicei dúas estadias ao longo deste traballo: unha primeira de 2 días para a observación do funcionamento do equipo e as variables que afectan ao procedemento, e unha segunda de 5 días para realizar os tests de impresión sobre os materiais en estudo.

Para o deseño das figuras a imprimir utilizouse o programa Rhinoceros 5 e para a súa lectura na impresora 3D utilizouse o programa Cura, versión 3.3. <sup>34, 35</sup>

## 7. RESULTADOS E DISCUSIÓN

### 7.1. Difracción de Raios X de po

Obtivéronse os difractogramas para as dúas porcelanas estudadas. A Porcelana2 tivo que ser secada previamente e pulverizada antes de facer o estudo de XRD.

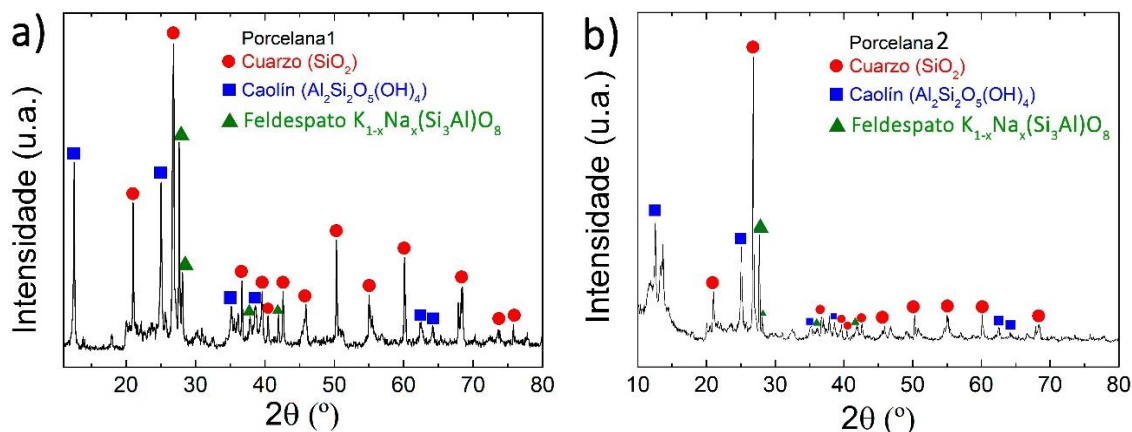


Figura 16 Difractogramas das porcelanas (negro) sinalados os máximos de difracción correspondes de cuarzo (vermello), caolín (azul) e feldespato (verde): a) Porcelana1 e b) Porcelana 2.

Na Fig.16 pódense ver os difractogramas obtidos para as porcelanas (negro) onde aparecen sinalados os máximos de difracción correspondentes: o do cuarzo (vermello), o do caolín (azul) e o dun feldespato (verde). Á vista da comparativa pódese confirmar que as fases de caolín e cuarzo, principais compoñentes dunha arxila porcelánica, están presentes en ambas porcelanas. Confírmase tamén a presenza de feldespato de fórmula xeral  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ .

### 7.2. Análise Termogravimétrica

Na Fig.17 (vermello) pódese observar o termograma da Porcelana1. Á primeira vista obsérvase unha perda dun 1% de masa a  $100^\circ\text{C}$ , un porcentaxe moi pequeno (e fóra do rango dado polo fabricante), polo que se pode afirmar que practicamente non hai auga de adsorción. A  $500^\circ\text{C}$  obsérvase un descenso dun 6% de masa asociado á formación do metacaolín, por perda de grupos OH.

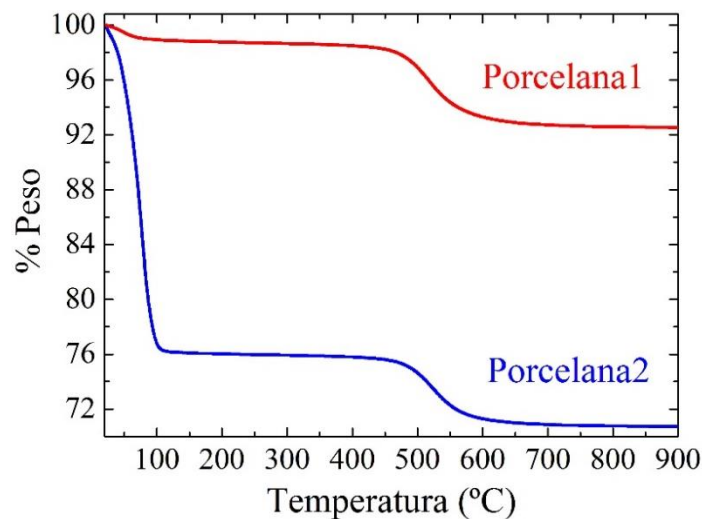


Figura 17 Termograma de Porcelana1 (vermello) e Porcelana2 (azul)

Na Fig17 (azul) obsérvase o termograma da Porcelana2. Na gráfica obsérvase a cantidade de auga que contén a pasta porcelánica, exactamente un 23.75% (entra dentro do rango ofrecido polo fabricante). Pódese observar tamén a perda dun 5% de masa asociada á formación do metacaolín.

### 7.3. Espectroscopía Infravermella

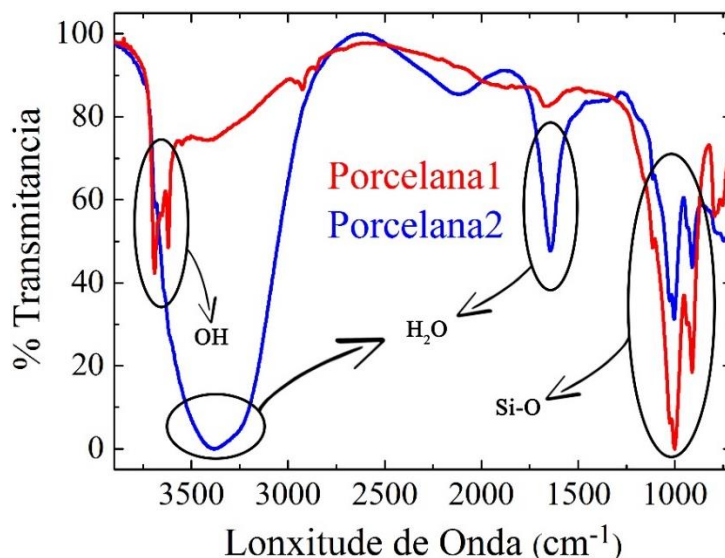


Figura 18 Espectros IR de Porcelana1 (vermello) e Porcelana2 (azul) coas bandas características sinaladas (negro)

Na Fig.18 pódense observar os espectros IR correspondentes á Porcelana1 (vermello) e á Porcelana2 (azul). No espectro da Porcelana1 (vermello) aparecen varias bandas a  $\sim 3600\text{cm}^{-1}$ , correspondentes á vibración dos grupos hidroxilo presentes entre as capas de caolín; unha banda ancha a  $3400\text{cm}^{-1}$ ; unha pequena banda a  $1640\text{cm}^{-1}$

correspondente á auga presente; e a  $1000\text{cm}^{-1}$  obsérvanse as bandas asociadas á vibración Si-O do cuarzo.

No espectro da Porcelana2 (azul), é semellante o da Porcelana1, agás que non se observan as bandas de  $\sim 3600\text{cm}^{-1}$ , estas bandas están solapadas coa banda ancha a  $3400\text{cm}^{-1}$  correspondente á auga na Porcelana2 (non se secou a mostra previamente a este ensaio).

## 7.4. Microscopía Electrónica

### Microscopía Electrónica de Varrido

Na imaxe obtida mediante SEM da Porcelana1 (Fig.19 esquerda) pódese ver que está formada por partículas de diferentes tamaños, con morfoloxía claramente laminar a maioría delas. As máis pequenas teñen tamaños no rango de 0.1 e  $1\ \mu\text{m}$ . Tamén se ven láminas de tamaños claramente maiores que  $5\ \mu\text{m}$ . Confírmase por tanto a natureza multiparticulada da porcelana.

Na Fig.19, dereita, pódese ver unha imaxe de SEM onde é posible observar os CNTs confirmando a súa distribución rodeando ás partículas da Porcelana1.

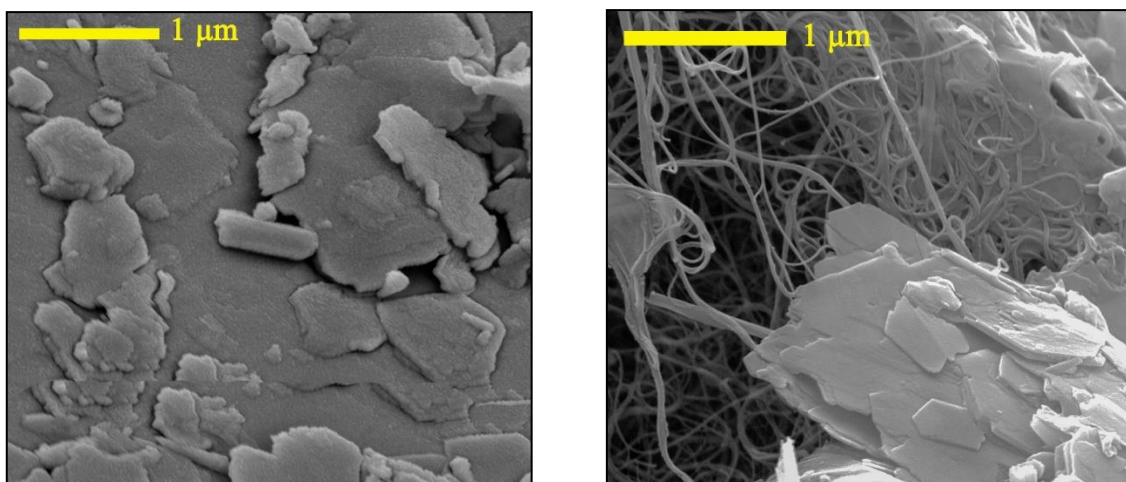


Figura 19 Imaxe de SEM da Porcelana1 (esquerda) e da Porcelana1 con CNTs (dereita)

## Microscopía Electrónica de Transmisión

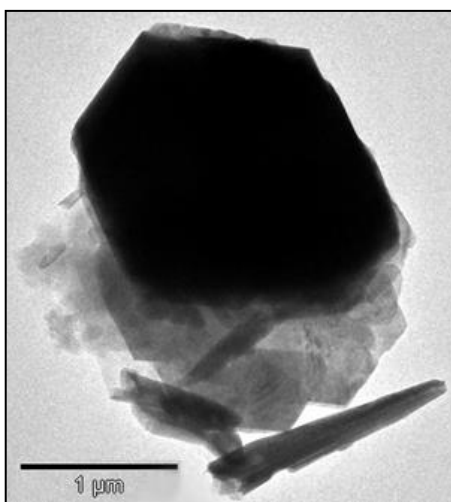


Figura 20 Imaxe de TEM da Porcelana1

Na imaxe de TEM obtida para a Porcelana1 (véxase Fig.20) pódense observar partículas cun tamaño de partícula arredor de  $2\mu\text{m}$  e cun espesor de  $100\text{nm}$ , morfoloxía característica do caolín.

### 7.5. Estudo Reolóxico

O seguinte paso foi o deseño do estudo reolóxico, para o cal houbo moitas variables a optimizar:

- **Selección da xeometría do cabezal:** primeiro comezouse con pratos paralelos, pero a mostra deslizábase, polo que se probou a colocar lixa nos pratos, pero a mostra desprazábase cara o exterior, sen medirse correctamente. Finalmente probouse o cilindro coa xeometría de aspas e resultou ser a óptima para medir as mesturas de porcelana húmida.
- **Selección dos ensaios:** realizáronse diferentes ensaios sobre o material en estudo, rampla de fluxo (diferentes velocidades de cizalla), fluxo continuo (velocidade de cizalla constante), oscilatorio. De todos eles, comentaranse os resultados dos ensaios de **Rampla de fluxo** e de **Oscilatorio**, por ser os que aportan a información máis significativa para o obxectivo perseguido.

O estudo reolóxico realizouse primeiramente sobre a Porcelana1, de cara a optimizar os ensaios realizados para despois podelos aplicar a outras cerámicas. Comentaranse a

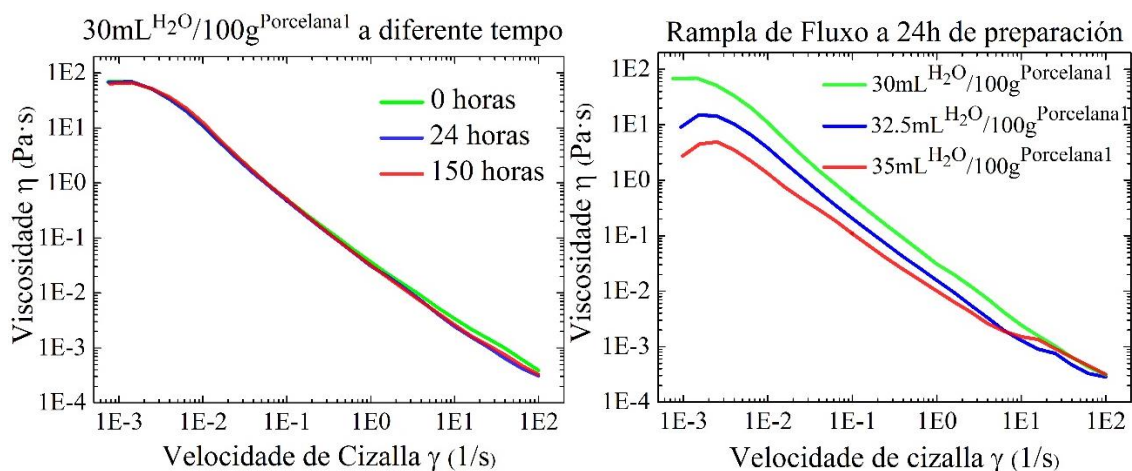
continuación os ensaios realizados sobre a Porcelana1. Fixéronse 2 ensaios, **Rampla de fluxo**, obtendo a viscosidade aparente fronte á velocidade de cizalla aplicada; e **Oscilatorio**, obtendo os módulos elástico e viscoso fronte a tempo de oscilación para todas a mostras.

A velocidade de cizalla correspondente á velocidade de impresión, que resulta de dividir a velocidade de extrusión polo diámetro do cabezal, é de  $20\text{s}^{-1}$ . Este valor debe estar dentro do rango da rampla de fluxo e débese observar a viscosidade neste punto.

O que interesa de cara ao uso da porcelana en impresión 3D é acadar unha viscosidade que permita que o material flúa pola extrusora, pero que ademais a compoñente sólida do material (módulo elástico,  $G'$ ) sexa o suficientemente alta (e superior ao módulo viscoso,  $G''$ ) para que trala impresión a mestura sexa consistente e non se xeren defectos.

### 7.5.1. Efecto da auga e tempo de preparación

Das mostras preparadas dun rango de 25 a 35mL de  $\text{H}_2\text{O}$  por 100g de Porcelana1, só se puideron medir de 30 a 35mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Con menos auga as mostras son demasiado sólidas e o reómetro non é capaz de aplicarlles o esforzo requirido. Neste apartado, dado que só se quere ver como afecta en xeral a cantidade de auga e o tempo que as mesturas permanecen preparadas e seladas para evitar a perda de auga e en repouso, antes de ser medidas, con observar a variación da viscosidade a diferentes velocidades de cizalla é suficiente.



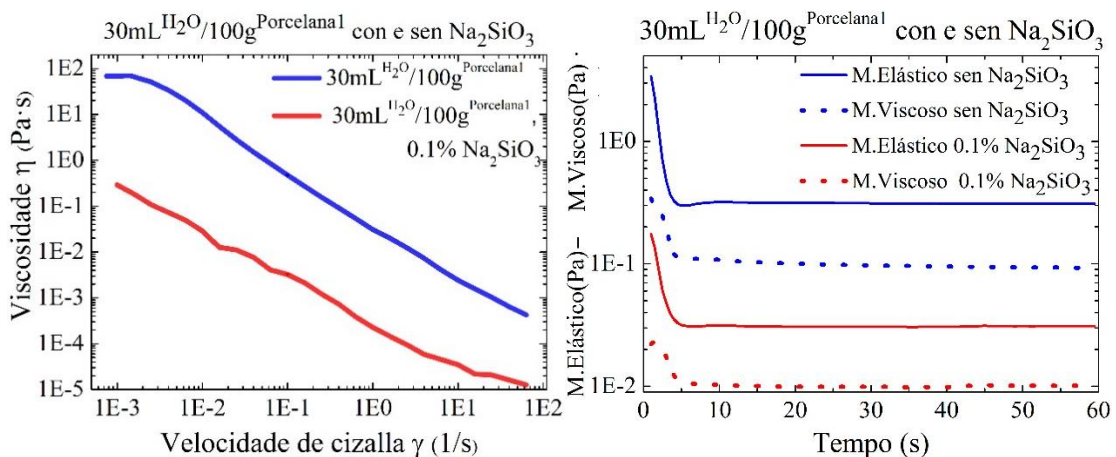
**Figura 21** Ramplas de fluxo de Porcelana1 a diferentes tempos de repouso (esquerda) e a diferentes concentracións (dereita)

Na Fig.21 (esquerda) pódese observar o efecto do tempo que a mostra permanece preparada para unha mesma proporción de auga. A variación da viscosidade na mostra é moi desprezable, polo que se pode prever que non lle afectará á impresión ter preparada a mostra recentemente ou dunha semana, mentres permaneza selada. Este resultado obsérvase para tódalas mesturas porcelana auga medidas con varios tempos de repouso. De tódolos xeitos, para garantir que os resultados fosen comparativos, seleccionouse sempre o tempo de 24h de repouso para medir tódolos parámetros no reómetro.

Na Fig.21 (dereita) pódese ver o efecto da cantidade de auga sobre a mestura. En practicamente todo o rango de velocidade de cizalla aplicada, a viscosidade descende considerablemente (ata unha orde de magnitude nalgúns puntos) ao aumentar a cantidade de auga presente na mostra, o cal era de esperar, xa que canta máis auga, máis interacción cos grupos hidroxilo entre capas de caolín (favorecendo a súa separación) e máis auga recobre as partículas (facendo que deslicen máis entre elas).

### 7.5.2. Efecto de $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

Igual que nas mesturas con unicamente auga, só se puideron medir as que conteñen de 30 a 35mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Amósanse os resultados para a mestura de  $30\text{mL H}_2\text{O}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$ , representativos de ambas composicións



**Figura 22 Rampla de fluxo (esquerda) e ensaio oscilatorio (dereita) de Porcelana1 con e sen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$**

Na Fig.22 (esquerda) pódese observar o efecto do  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  na viscosidade a diferentes velocidades de cizalla. O descenso da viscosidade é considerable, de ata dúas ordes de magnitude nalgún punto, incluíndo en  $20\text{s}^{-1}$ , velocidade de cizalla correspondente á

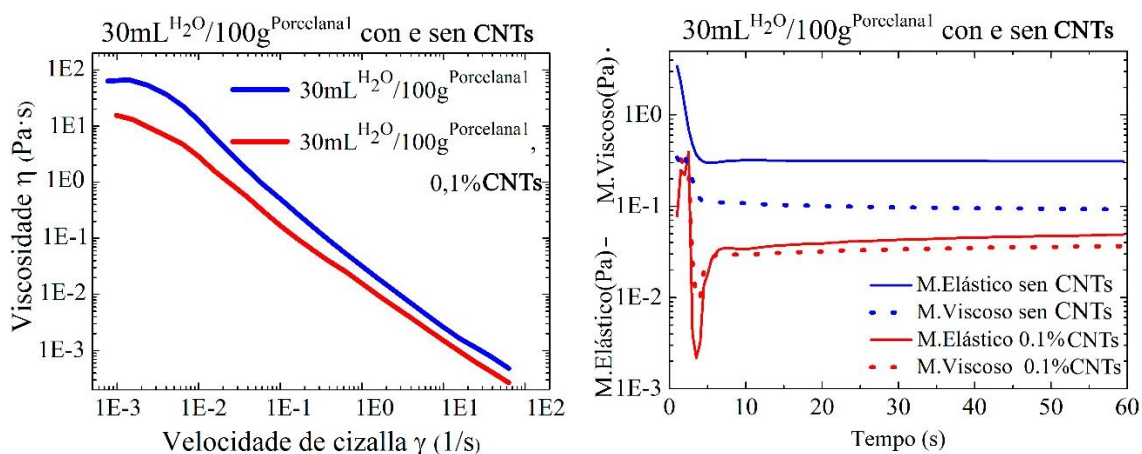


velocidade de extrusión na impresión 3D. Confírmase, polo tanto, o efecto fluidificante do axente tixotrópico  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Na Fig.22 (dereita) amósanse os valores dos módulos elástico e viscoso en función do tempo nun ensaio oscilatorio, para a mestura de  $30\text{mL H}_2\text{O}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  con e sen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  comparados. En ambos casos obsérvase un descenso dos dous módulos para tempos de uns 5 segundos e unha estabilización para tempos maiores, comportamento típico deste tipo de materiais viscoelásticos. Na mostra con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  presente pódese apreciar un descenso tanto do módulo viscoso coma do elástico, manténdose por riba o módulo elástico (indicativo de que a compoñente sólida segue sendo maior que a líquida).

### 7.5.3. Efecto de CNTs

De cara a comparar co efecto de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , amósanse a continuación os resultados para a mestura de  $30\text{mL H}_2\text{O}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  con e sen CNTs.



**Figura 23** Rampla de fluxo (esquerda) e ensaio oscilatorio (dereita) de Porcelana1 con e sen CNTs

Na Fig.23 (esquerda) pódese observar o efecto dos CNTs na viscosidade a diferentes velocidades de cizalla. O descenso da viscosidade é considerable, de ata unha orde de magnitude nalgún punto. A viscosidade tamén descende a  $20\text{s}^{-1}$ , polo que tamén se ve reducida á velocidade de extrusión. Pódese dicir, polo tanto, que os CNTs teñen un efecto fluidificante e pódense considerar axente tixotrópico. Aínda así, o descenso da viscosidade que provocan os CNTs é inferior ao provocado polo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Na Fig.23 (dereita) amósanse os valores dos módulos elástico e viscoso para a mestura de  $30\text{mL H}_2\text{O}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  con e sen CNTs comparados. Cos CNTs presentes pódese

apreciar un descenso tanto do módulo viscoso coma do elástico, descendendo considerablemente máis o elástico. Na mestura con CNTs o módulo elástico segue estando por riba do viscoso (indicando a maior compoñente sólida), pero a distancia entre eles, ao contrario que nas mesturas con só auga e con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , é moi pequena, o cal indica que a compoñente sólida da mestura non é moi superior á líquida, e polo tanto non será moi consistente. Este feito fai que esta mestura sexa aparentemente máis desfavorable que a de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  para o obxectivo proposto.

---

#### 7.5.4. Efecto de EtOH

Finalmente, estudouse o efecto do EtOH, neste caso a diferenza dos compostos anteriormente citados, non se puido estudar mestura de  $30\text{mL}^{\text{Disolvente}}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$ , xa resultou ser demasiado ríxida, posible debido a evaporación de EtOH durante a preparación o cal fai que o contido en disolvente sexa menor de 30mL que era o valor limite para que a mestura tivese a suficiente fluidez para a aplicación que se busca. De feito, o limite inferior de fluidez conseguiuase coa mestura de  $32.5\text{mL}^{\text{Disolvente}}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  no ensaio de rampla de fluxo, o ensaio oscilatorio tampouco foi posible realizalo.

Na Fig.24 pódese observar o efecto do EtOH na viscosidade a diferentes velocidades de cizalla. A baixas velocidades de cizalla (simulando o estado de repouso) é onde hai unha maior variación da viscosidade (maior na mestura con EtOH), o cal indica unha maior consistencia da mestura. Pódese ver tamén a comparativa coa mestura de  $30\text{mL}^{\text{H}_2\text{O}}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$ , cuxa curva resulta é máis similar á da mostra de  $32.5\text{mL}^{\text{EtOH-H}_2\text{O}}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  conforme aumenta a velocidade de cizalla, o cal é indicativo de que o EtOH estase evaporando, reducindo a proporción de disolvente na mestura.

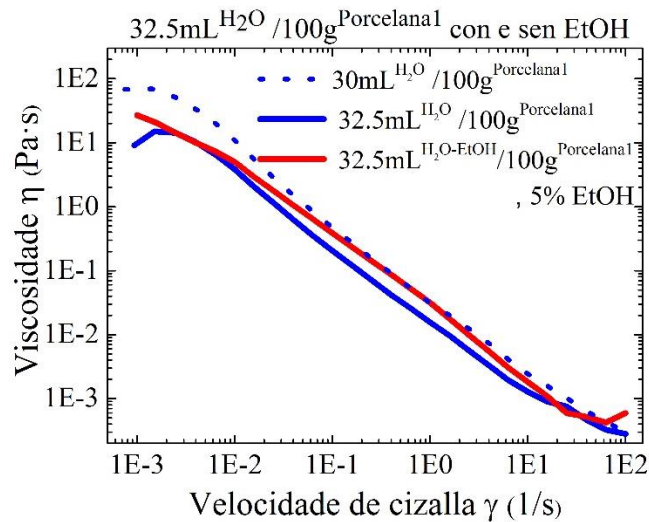


Figura 24 Rampla de fluxo de Porcelana1 con e sen EtOH

Espérase que con estes resultados reolóxicos, e sabendo que o EtOH é moito máis volátil que a auga, os resultados en impresión 3D sexan favorables, xa que cunha rápida evaporación trala impresión levará consigo un aumento da consistencia do material impreso.

## 7.6. Impresión 3D

Despois de ter realizado o estudo reolóxico da Porcelana1, seleccionáronse as mesturas de  $30\text{mL H}_2\text{O}/100\text{g Porcelana1}$  con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , CNTs e EtOH coas concentracións estudadas para facer tests na impresora 3D con sistema de extrusión. Para a realización dos tests, primeiramente deseñouse unha figura de difícil construción (véxase a Fig.25), de forma que tivera zonas onde a forza da gravidade provocase o colapso da peza se a consistencia do material non é suficiente.

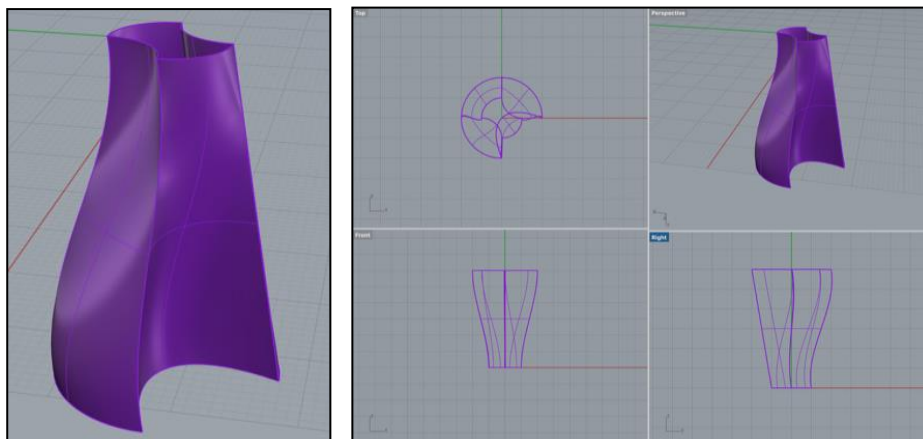


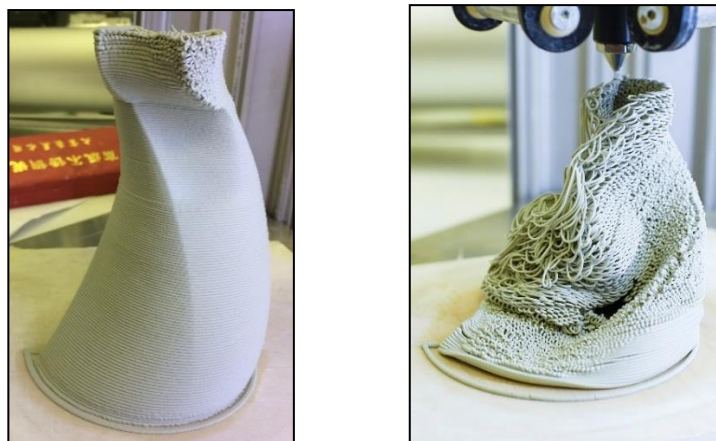
Figura 25 Figura deseñada para realizar os tests de impresión (esquerda) e as súas vistas (dereita)

As probas de impresión realizáronse imprimindo varias copias da peza en idénticas condicións por cada mestura, para ensaiar a reproducibilidade da impresión. Fixéronse impresións cun pase da extrusora por capa e outra con dobre pase, o que da lugar a pezas con paredes de dobre de grosor, e contribúe a mellorar a súa consistencia. Outra variable nas condicións de impresión que tamén se optimizou durante o proceso foi a distancia entre dúas capas consecutivas. Así, fixéronse multitude de probas con diferentes resultados, un resumo dos cales se pode observar na Fig.26.



**Figura 26** Pezas impresas durante os tests de impresión

### 7.6.1. Porcelana1 – H<sub>2</sub>O



**Figura 27** Mestura de Porcelana1 e auga impresa con 2 pases (esquerda) e 1 pase (dereita)

Nas imaxes superiores pódense ver os resultados das impresións da mestura de 30mL H<sub>2</sub>O/100g<sup>Porcelana1</sup>. Na Fig.27 (esquerda) pódese ver que a impresión con dobre pase por capa foi completa. Os defectos en forma de zig zag comezaron a aparecer en torno ao 90% da impresión. Na Fig.27 (dereita) obsérvase como os defectos apareceron a

partir do 5% (zona crítica nesta peza, na que a gravidade afecta bastante) e a figura finalmente colapsou. Como resultado pódese dicir que esta mestura ten unha boa viscosidade que lle permite fluír, pero non ten suficiente consistencia despois da impresión.

Probouse a baixar a porcentaxe de auga, pero a mestura foi demasiado viscosa e non foi posible imprimila.

### 7.6.2. Porcelana1 – H<sub>2</sub>O – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>



**Figura 28** Mestura de Porcelana1, auga e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> impresa con 2 pases (esquerda) e 1 pase (dereita)

Nas imaxes superiores pódense ver os resultados das impresións da mestura de 30mL H<sub>2</sub>O/100g<sup>Porcelana1</sup> cun 0.1% de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Na Fig.28 (esquerda) pódese ver que a impresión con dobre pase por capa foi completa, pero non o suficientemente consistente, polo cal vaise abaixo lixeiramente. Apareceron tamén defectos de zigzag sobre o 90% da impresión. Na Fig.28 (dereita) obsérvase como os defectos en forma de zig zag comezaron a aparecer antes do 50% da impresión, pero aínda así a peza conservou a forma. Como resultado pódese dicir que esta mestura ten unha boa viscosidade que lle permite fluír, que cando a peza comeza a pesar, non é capaz de soportar o peso, pero soporta mellor os defectos de zig zag. A explicación de que non soporte tanto o peso ven dada polo descenso da viscosidade ao introducir Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; e o aguante dos efectos de zigzag ven dado polo leve descenso do módulo elástico ao cando o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> está presente.

### 7.6.3. Porcelana1 – H<sub>2</sub>O – CNTs

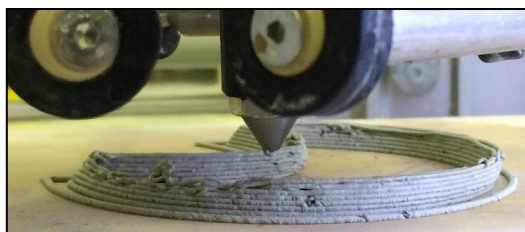


Figura 29 Mestura de Porcelana1, auga e CNTs impresa con 2 pases

Os resultados con CNTs non foron como o esperado. Na Fig.29 pódese observar un exemplo das impresións da mestura de  $30\text{mL H}_2\text{O}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  cun 0.1% de CNTs. Estas mesturas resultaron ser pouco homoxéneas, resultando ter partes máis viscosas ca outras. Isto non permitiu que as mostras fosen extruídas correctamente, chegando a pararse a impresión por obstrución da cabeza de impresión, que xa ía con bastantes defectos nas pezas.

Mediante reoloxía isto explícase observando o leve descenso da viscosidade ao introducir os CNTs, que apenas mellorou a fluencia, e a considerable baixada do módulo elástico, que supón un aumento da consistencia e, polo tanto, máis dificultade á hora de imprimir se non descende a viscosidade.

### 7.6.4. Porcelana1 – H<sub>2</sub>O – EtOH

Tal como se veu no estudo reolóxico, a mestura de  $30\text{mL H}_2\text{O}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$ , estudada para as outras composicións, en presenza de EtOH é moi densa e non foi posible medila. O mesmo sucedeu na impresora 3D, non foi posible de imprimir. Probouse a imprimir a de  $32.5\text{mL H}_2\text{O-EtOH}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  e tampouco foi posible, demasiado densa.

Polo tanto, a mestura a probar foi a de  $35\text{mL H}_2\text{O-EtOH}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  (5% EtOH), cuxos resultados se amosan a continuación.

Como se pode ver na Fig.30, os resultados da mestura de  $35\text{mL H}_2\text{O-EtOH}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  foron os mellores obtidos. Non apareceron defectos de ningún tipo na impresión de 2 pases. Isto pódese explicar pola fluencia similar a unha mestura que só ten auga e pola rápida evaporación do EtOH, moito máis volátil ca auga. Como conclusión pódese afirmar que o etanol é o aditivo que fai máis viable a mestura de porcelana e auga para imprimir en 3D.



Figura 30 Mestura de Porcelana1, auga e EtOH, 2 pases

### 7.6.5. Porcelana2 – H<sub>2</sub>O – EtOH

Dado o bo resultado obtido con EtOH na mestura de  $35\text{mL H}_2\text{O-EtOH}/100\text{g}^{\text{Porcelana1}}$  (5% EtOH), repetiuse o test de impresión para a mesma concentración pero coa Porcelana2, tendo en conta a auga que xa presenta (lémbrese que a Porcelana2 é unha pasta cun 23.75% de auga).



Figura 31 Mestura de Porcelana2, auga e EtOH impresa con 1 pase

O resultado foi igual de bo, ou incluso mellor, porque non apareceron defectos na figura impresa con dous pasos por capa e consegueise imprimir tamén sen defectos a figura cun só paso por capa (véxase a Fig.31). Pódese concluír, polo tanto, que o estudo realizado sobre a Porcelana1 é válido para outras cerámicas de similares características.

## 8. CONCLUSIÓNS/CONCLUSIONES/ CONCLUSIONS

### 8.5. Conclusións

A modo de conclusión xeral, pódese dicir que se logrou modificar unha cerámica e mellorar o seu comportamento en impresión 3D mediante sistema de extrusión.

Esta conclusión xeral engloba varias conclusións sacadas durante o estudo:

- Foi posible deseñar un estudo reolóxico co que se puidesen analizar a viscosidade e elasticidade de materiais arxilosos porcelánicos e a súa variación con diferentes axentes engadidos á porcelana. Os resultados deste estudo permiten predicir a mellora da viabilidade dunha porcelana para ser impresa en 3D.
- Confirmouse o efecto fluidificante do axente tixotrópico  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e determinouse que os nanotubos de carbono teñen tamén efecto fluidificante. Sen embargo os nanotubos de carbono rebaixaron demasiado a consistencia do material impreso, mentres que o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  permitiu acadar unha boa consistencia. Sácase coma conclusión que o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mellora lixeiramente a viabilidade en impresión 3D (aínda que aparecendo defectos nas condicións de ensaio utilizadas neste traballo) e os CNTs empeórana.
- Determinouse que o etanol provoca un aumento da consistencia da mestura coa porcelana húmida de forma que mellora a súa viabilidade en impresión 3D, evitando a formación de defectos non desexados.
- Os bos resultados obtidos na impresión 3D coa mestura de Porcelana1 –  $\text{H}_2\text{O}$  – EtOH foron tamén óptimos para a Porcelana2, polo que se confirmou a reproducibilidade do efecto do alcohol sobre unha segunda porcelana de similar composición.



## 8.6. Conclusiones

A modo de conclusión general, se puede decir que se logró modificar una cerámica y mejorar su comportamiento en impresión 3D mediante sistema de extrusión.

Esta conclusión general engloba varias conclusiones sacadas durante el estudio:

- Fue posible diseñar un estudio reológico con el que se pudieran analizar la viscosidad y elasticidad de materiales arcillosos porcelánicos y su variación con diferentes agentes añadidos a la porcelana. Los resultados de este estudio permiten predecir la mejora de la viabilidad de una porcelana para ser impresa en 3D.
- Se confirmó el efecto fluidificante del agente tixotrópico  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y se determinó que los CNTs tienen también efecto fluidificante. Sin embargo, los CNTs rebajaron demasiado la consistencia del material impreso, mientras que el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  permitió alcanzar una buena consistencia. Se saca como conclusión que el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mejora ligeramente la viabilidad en impresión 3D (aunque apareciendo defectos en las condiciones de ensayo utilizadas en este trabajo) y los CNTs la empeoran.
- Se determinó que el etanol provoca un aumento de la consistencia de la mezcla con la porcelana húmeda de forma que mejora su viabilidad en impresión 3D, evitando la formación de defectos no deseados.
- Los buenos resultados obtenidos en la impresión 3D con la mezcla de Porcelana1 –  $\text{H}_2\text{O}$  – EtOH fueron también óptimos para la Porcelana2, por lo que se confirmó la reproducibilidad del efecto del alcohol sobre una segunda porcelana de similar composición.

## 8.7. Conclusions

As a main conclusion, it was possible to modify a ceramic and to improve its performance in 3D printing with extrusion system.

This general conclusion englobes several conclusions obtained during the study:

- It was possible to design a rheological study, which let us analyze the viscosity and elasticity of porcelanic clay materials and its variation with different additives. The results of this study allow us to predict the improvement of the performance of a porcelain to be printed in 3D.
- It was confirmed the fluidizing effect of the thixotropic agent  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and it was determined that CNTs act as a fluidizing agent too. But CNTs decreased too much the consistency of the printed material, while  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  increased the consistency. As a conclusion,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  improves the performance in 3D printing (though defects still appear in the essay conditions used in this study) and CNTs deteriorate the performance.
- Ethanol improves the consistency of the mixture with porcelain and water, improving its performance in 3D printing and avoiding the appearance of defects.
- The good results obtained in 3D printing with the mixture of Clay1 –  $\text{H}_2\text{O}$  – EtOH were also reproduced for Clay2, so the reproducibility of the effect of the alcohol in other porcelain of similar composition was confirmed.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

1. Bandyopadhyay, A., S. Bose. *Additive Manufacturing*. CRC Press, **2015**.
2. M. L. Quemada, L. A. Alcaraz, R. Rodríguez. *Revisión del estado del arte de la fabricación de multimateriales por medio de impresión 3D*. Pistas Educativas, **2017**, 39, p441.
3. M. P. Gómez Tena. *Viabilidad de la Impresión 3D de nuevos materiales inorgánicos, cerámicos y composites*. Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, Informe 29/01/**2016**.
4. D. Owen, J. Hickey, A. Cusson, O. I. Ayeni, J. Rhoades, Y. Deng, Y. Zhang, L. Wu, H.-Y. Park, N. Hawaldar et al. *3D printing of ceramic components using a customized 3D ceramic printer*. Progress in Additive Manufacturing, **2018**, 3, p3.
5. M. Vaezi1, G. Zhong, H. Kalami, S. Yang. *Extrusion-based 3D printing technologies for 3D scaffold engineering*. Materials, technologies and applications, **2018**, p235.
6. B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen, D. M. Spence. *Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences*. Anal. Chem., **2014**, 86, p3240.
7. J. A. Bencomo, S. T. Iacono, J. McCollum. *3D printing multifunctional fluorinated nanocomposites: tuning electroactivity, rheology and chemical reactivity*. Journal of Materials Chemistry A, **2018**, 6, p12308.
8. B. M. Rauzan, A. Z. Nelson, S. E. Lehman, R. H. Ewoldt, R. G. Nuzzo. *Emulsions: Particle-Free Emulsions for 3D Printing Elastomers*. Advanced Functional Materials, **2018**, 28, p1870141.
9. A. Kotikian, R. L. Truby, J. W. Boley, T. J. White, J. A. Lewis. *3D Printing of Liquid Crystal Elastomeric Actuators with Spatially Programed Nematic Order*. Advanced Materials, **2018**, 30, p1706164.

10. J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, J. Cesarano. *Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures*. J. Am. Ceram. Soc., **2006**, 89, p3599.
11. X. Du, S. Fu, Y. Zhu. *3D printing of ceramic-based scaffolds for bone tissue engineering: an overview*. Journal of Materials Chemistry B, **2018**, Advance Article.
12. *3D Printing Ceramics*. <http://www.wasproject.it/w/en/3d-printers-projects/wasp-clay/> . WASP, 18 de Xuño, **2018**.
13. Mór Korach. *Elementi di tecnologia ceramica I-III*. Faenza, Museo delle ceramiche, **1928**.
14. Callister, W.D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2ª Edición, **2004**.
15. J. Morales Güeto. *Tecnología de los Materiales Cerámicos*, Díaz de Santos, Madrid, **2005**.
16. Velde B. *Introduction to Clay minerals: Chemistry, Origins, Uses and Enviromental Significance*, Chapman&Hall, London, **1992**.
17. Bartolomé JF. *El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, **1997**, 36, p7.
18. Askeland, D.R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Paraninfo: Thomson Learning, 3ª Edición, **1998**.
19. Moreno Botella, R. *Reología de suspensiones cerámicas*. Biblioteca de Ciencias, Madrid, **2005**.
20. Definición de Reoloxía. <https://goldbook.iupac.org/html/R/R05381.html> , IUPAC, 20 de Xuño, 2018.
21. R. P., Chhabra, J. F. Richardson. *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology*. Butterworth-Heinemann, UK, 2ª Edición, **2008**.
22. Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry, an introduction*. CRC Press, 4ª Edición, **2012**.

23. Servizo de Apoio á Investigación (SAI) da Universidade da Coruña, <https://www.sai.udc.es/es> . 20 de Xuño, 2018.
24. International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com> . 20 de Xuño, 2018.
25. Match! <http://www.crystalimpact.com/> . 20 de Xuño, 2018.
26. Microscopio de varrido JEOL JSM-7200F multi-purpose FE-SEM, <https://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Scanning-Electron-Microscopes-SEM/FE-SEM/JSM-7200F> . JEOL USA, 21 de Xuño, 2018.
27. Simultaneous Termogravimetry – Diferencial Scanning Calorimetry. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f1-jupiter/> . Netzsch Thermal Analysis, 21 de Xuño, 2018.
28. <https://cica.udc.es/> Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) da Universidade da Coruña, 21 de Xuño, 2018.
29. OMNIC Spectra, <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D22224~.pdf> , 21 de Xuño, 2018.
30. Discovery Hybrid Rheometer, DHR2, TA Instruments, <http://www.tainstruments.com/dhr-2/> , TA Instruments, 21 de Xuño, 2018.
31. Delta WASP 2040, <https://www.personalfab.it/en/shop/delta-printer-deltawasp-20-40/> , WASP, 21 de Xuño, 2018
32. TA Instruments TRIOS. <http://www.tainstruments.com/trios-software/> . 21 de Xuño, 2018.
33. <https://www.ensad.fr/es> École Nationale Supérieure des Arts Décoratifs (ENSAD), París, 21 de Xuño, 2018.
34. Rhinoceros. <https://www.rhino3d.com/mac> . 22 de Xuño, 2018.
35. Cura. <https://ultimaker.com/en/products/ultimaker-cura-software> . 22 de Xuño, 2018.