



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Estudo e modificación de porcelanas para impresión 3D

Estudio y modificación de porcelanas para impresión 3D

Study and modification of porcelains for 3D printing



Noelia Loureiro Gammariello

Curso: 2019 - 2020. Convocatoria: febreiro

*Director 1: Socorro Castro García
Director 2: Manuel Sánchez Andújar*

Agradecementos

Ao CICA, en especial a QUIMOLMAT 1, onde se realizou a maior parte deste traballo, e á ENSAD París por facer posible a colaboración que deu lugar ao mesmo.

A Cati e Ada por ensinarme sobre microscopía e por deixarme utilizar os microscopios baixo a súa dirección e supervisión.

Ós meus titores, Suqi e Manolo por permitirme realizar este traballo e axudarme en canto precisei durante estes anos e a Jorge pola súa imprescindible colaboración neste proxecto.

Á miña familia, que me atura tódolos días e me ensinou a non renderme xamais ante as adversidades. A Lolo, aínda que discutamos día si e día tamén (para iso serven os irmáns, non si?). A Casti por encherme o tupper tódolos días ata arriba para que non pase fame no traballo nin na facultade. A papá, que aínda que nos levemos a contraria continuamente, sempre estarei orgullosa e agradecida do exemplo de superación que é para o meu irmán e para min.

A Palo, alguén que atopei debuxando no chan deste edificio e pasou a ser parte da miña familia. E por suposto a tódalas pizzas sen lactosa que nos fixo a súa nai para que collésemos forzas nas longas noites de estudo e procrastinación (grazas, Esther).

A tódolxs amigxs, compañeirxs de alegrías e de desgracias, de traballo, de ximnasio, de festas, de intervencións, de sesións de beleza... Compañeirxs de vida.

Ó S7 por ser o mellor lugar para as nosas reunións (e a Maci e Iago por non mandarnos á rúa máis dunha vez).

Ó café Macondo, onde o seu dono, Ángel, fai o mellor café de toda Coruña, que foi moi necesario para redactar este traballo.

E por suposto a Brandán que está en UK á unha e media da noite revisando o meu abstract porque sabe que son nula co inglés...

Índice

Resumo/Resumen/Abstract	1
1. Introducción teórica.....	5
1.1 Estado do arte: Impresión 3D	5
2.2 Introducción aos materiais cerámicos.....	9
2.3 Impresión 3D de porcelanas por extrusión	14
2.4 Reoloxía.....	16
3 Obxectivos.....	19
4 Parte experimental	21
4.2 Pasos seguidos para o estudo dos materiais.....	21
4.3 Materias primas e reactivos	22
5 Instrumental e métodos.....	24
5.1 Difracción de Raios X en po (DRX)	24
5.2 Análise termogravimétrico (ATG).....	26
5.3 Espectroscopía infravermella (IR)	27
5.4 Microscopía Electrónica	28
5.5 Reoloxía.....	31
5.6 Impresión 3D	32
6 Resultados e discusión.....	33
6.1 Difracción de Raios X en pó (DRX)	33
6.2 Análise Termogravimétrico (ATG)	36
6.3 Espectroscopía IR	37
6.4 Microscopía Electrónica	38
6.5 Reoloxía e impresión 3D	41
7 Conclusións/Conclusiones/Conclusions.....	50
9. Bibliografía.....	53

ANEXO I: Abreviaturas e símbolos.....	57
ANEXO II: Índice de figuras	59
ANEXO II: Índice de táboas	61
ANEXO III: Cronograma	63

Resumo/Resumen/Abstract

Resumo

A impresión en tres dimensións ou impresión 3D é un grupo tecnoloxías de fabricación moi importante na actualidade, que se emprega nunha gran variedade de campos, por exemplo, medicina, deseño industrial, arquitectura e arte. Isto ocorre grazas os avances realizados no coñecemento da relación estrutura-propiedades dos materiais. A día de hoxe existen multitude de técnicas de Impresión 3D adaptadas a case todo tipo de materiais (polímeros, cerámicas, metais e materiais compostos).

Neste Traballo de Fin de Grao realizouse unha caracterización estrutural e estudo de propiedades reolóxicas de pastas de porcelanas co obxectivo de atopar unha composición axeitada para lograr unha óptima impresión 3D. Para elo, realizouse unha caracterización estrutural e morfolóxica das porcelanas obxecto de estudo mediante diferentes técnicas: Difracción de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrico (ATG), Espectroscopía Infravermella (IR) e Microscopía Electrónica de Varrido (MEV) e de Transmisión (MET).

Tamén se realizou estudo reolóxico das pastas de porcelana (mesturas de po de porcelana e auga) para coñecer a variación da súa viscosidade respecto á velocidade de cizalla en función de distintos parámetros como: a cantidade de auga engadida á mostra e o tempo transcorrido entre a súa preparación e o ensaio reolóxico.

Unha vez determinadas as mellores condicións para unha mestura porcelana-auga, estudouse o efecto da adición de dous modificadores (en concreto, silicato sódico e etanol) sobre as propiedades reolóxicas coa finalidade de mellorar a impresión 3D das porcelanas.

Coas diferentes pastas de porcelana realizáronse unha serie de ensaios de impresión 3D mediante unha impresora con sistema de extrusión. Isto realizouse para comprobar a viabilidade da impresión das mesturas estudadas reolóxicamente. Estes ensaios indicaron que unha mestura de porcelana-auga-etanol resultou ser a máis axeitada para a impresión 3D das pastas cerámicas estudadas.

Palabras chave: Impresión 3D, Cerámica, Arxila, Caolín, Porcelana, Hidroplasticidade, Reoloxía.

Resumen

La impresión en tres dimensiones o impresión 3D es un grupo de tecnologías de fabricación muy importante en la actualidad que se emplea en una gran variedad de campos, por ejemplo, medicina, diseño industrial, arquitectura y arte. Esto ocurre gracias a los avances realizados en el conocimiento de la relación estructura-propiedades de los materiales. A día de hoy existen multitud de técnicas de Impresión 3D adaptadas a casi todo tipo de materiales (polímeros, cerámicas, metales y materiales compuestos).

En este Trabajo de Fin de Grado se realizó una caracterización estructural y estudio de propiedades reológicas de pastas de porcelanas con el objetivo de encontrar una composición adecuada para lograr una óptima Impresión 3D. Para ello, se realizó una caracterización estructural y morfológica de las porcelanas objeto de estudio mediante diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (ATG), Espectroscopía Infraroja (IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET).

También se realizó un estudio reológico de las pastas de porcelana (mezclas de porcelana y agua) para conocer la variación de su viscosidad respecto a la velocidad de cizalla en función de distintos parámetros como: la cantidad de agua añadida a la muestra, el tiempo transcurrido entre su preparación y el ensayo reológico.

Una vez determinadas las mejores condiciones para una mezcla porcelana-agua, se estudió el efecto de la adición de dos modificadores (en concreto silicato sódico y etanol) con la finalidad de mejorar la impresión 3D de las porcelanas.

Con las diferentes pastas de porcelana se realizaron una serie de ensayos de impresión 3D mediante una impresora con sistema de extrusión. Esto se realizó para comprobar la viabilidad de la impresión de las mezclas estudiadas reológicamente. Estos ensayos pusieron de manifiesto que una mezcla de porcelana agua-etanol resultó ser la más adecuada para la impresión 3D de las pastas cerámicas estudiadas.

Palabras clave: Impresión 3D, Cerámica, Arcilla, Caolín, Porcelana, Hidroplasticidad, Reología.

Abstract

Three-dimensional printing or 3D printing is a very important set of techniques which is used nowadays in a wide variety of fields, for example, medicine, industrial design, architecture and art. This occurs thanks to the advances made in the knowledge of the structure-porcelain relationship. There are many 3D Printing techniques adapted to almost all types of materials (polymers, ceramics, metals and composite materials).

In this Degree's Final Project, a structural characterization and study of the rheological properties of several porcelain pastes was carried out in order to find a suitable composition to achieve optimal 3D printing. For this, the structural and morphological characterization was carried out using different techniques: X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Infrared Spectroscopy (IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

A rheological study of the porcelain pastes (mixtures of porcelain and water) was also carried out to determine the variation of its viscosity with respect to the shear rate based on different parameters such as: the amount of water added to the sample, the time elapsed between its preparation and the test rheological

Once the best conditions for a porcelain-water mixture were determined, the effect of the addition of two modifying agents (sodium silicate and ethanol) was studied in order to improve the 3D printing of the porcelains.

A series of 3D printing tests were carried out with different porcelain pastes, using a printer with an extrusion system. This was done to check the feasibility of printing the mixtures studied rheologically. These tests indicated that a mixture of porcelain-water-ethanol was the most suitable for 3D printing of our ceramic pastes.

Key words: 3D printing, Ceramic, Clay, Kaolin, Porcelain, Hydroplasticity, Rheology

1. Introducción teórica

1.1 Estado do arte: Impresión 3D^{1, 2, 3, 4}

A impresión 3D é unha tecnoloxía innovadora de fabricación que ó mesmo tempo ten a súa orixe moito antes do que a maioría das persoas poidan pensar. Aló por 1859, François Willème, un “fotógrafo escultor” francés, creou a primeira tecnoloxía de escaneamento en 3D mediante o uso de 24 cámaras para fotografar de modo simultáneo a un mesmo suxeito dende diferentes ángulos.¹ Poucos anos mais tarde, en 1892, o inventor Joseph E. Blather obtivo unha patente para un método de creación de mapas topográficos en 3D mediante estratificación, moi similar ás impresións 3D actuais.² Dende eses básicos inicios, aínda que moi avanzados para a súa época, a impresión 3D sufriu unha longa serie de evolucións ata o día de hoxe (Diagrama 1).

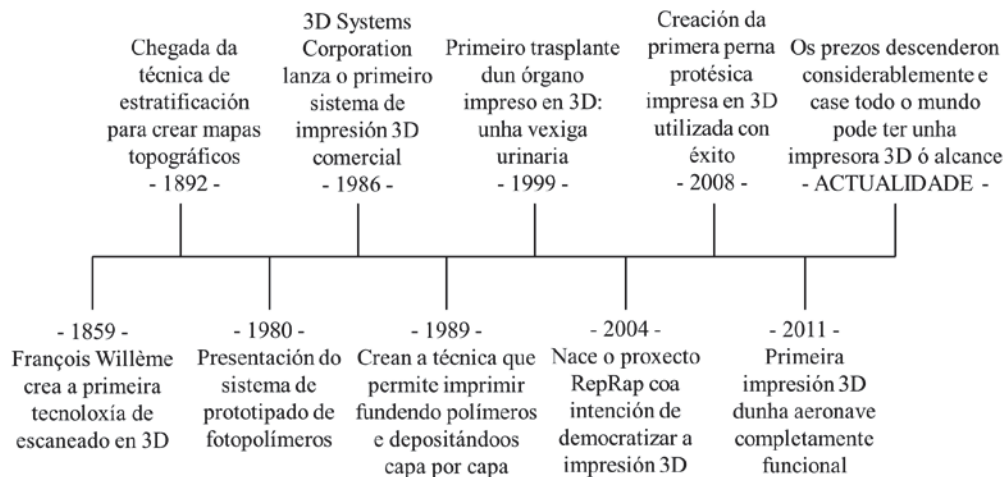


Diagrama 1- Algúns sucesos de importancia no avance tecnolóxico da impresión 3D^{3, 5}

Actualmente trátase dunha tecnoloxía moi avanzada, capaz de abranguer multitude de campos de estudo. Algúns deles son a arquitectura, o deseño e enxeñaría, o campo sanitario...⁴

- Arquitectura: pódense imprimir dende pezas pequenas para facer maquetas, ata pezas suficientemente grandes para construír casas.
- Deseño e enxeñaría: algunhas das pezas que se imprimen en 3D sería imposible fabricalas sen esta tecnoloxía, e outras, de selo, sería moi laborioso e incluso poderían non chegar un resultado igual de satisfactorio.

- Campo sanitario: a impresión de próteses a medida de cada paciente (Figura 1) ou incluso de órganos funcionais pode supor un dos avances máis importantes da época actual.



Figura 1- Perna protésica modelo Exo-Prosthetic leg impresa en 3D e deseñada polo laboratorio de Biomecánica do Instituto Tecnolóxico de Massachusetts(MIT) ⁶

Ademais das vantaxes tecnolóxicas, a impresión 3D supón un gran aforro económico, posto que permite fabricar cun mesmo equipo multitude de obxectos sen depender dun instrumento diferente para cada peza, ademais de reducir os custes de man de obra e especialización de cada operario na utilización de distinta maquinaria.

Aínda que hai moitos máis campos nos que a tecnoloxía 3D creou gran repercusión e avances, o que foi sen dúbida a clave para levar a cabo este traballo foi o artístico. Co desenvolvemento da impresión 3D no ámbito artístico producíronse grandes progresos que foron aplicables ó resto de campos.

Na segunda década do 2000 realizáronse as primeiras exposicións artísticas nas que se amosaban pezas impresas en 3D para facer ver ós visitantes as posibilidades de innovación desta tecnoloxía.

Un artista moi destacado dende os inicios da década foi Gilles Azzaro, un francés especializado na impresión 3D de sons, frases ou discursos. No ano 2013 déuselle o alcume de “Escultor de Voz” tras imprimir unha escultura do espectro son en 3D dun discurso do ex-presidente dos Estados Unidos de América, Barack Obama, no que falaba sobre esta técnica. Esta obra, amosada na Figura 2, requiriu máis de 350 horas de traballo e mide 1.52 m de longo.

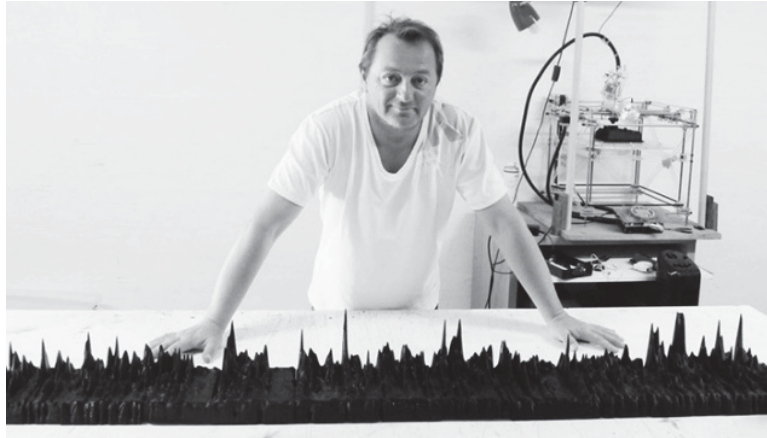


Figura 2- Gilles Azaro, o "Escultor de Voz"³

No mesmo período histórico a investigadora, arquitecta e artista do MIT Media Lab, Neri Oxman (Figura 3), comezou a estudar a combinación das propiedades de diferentes materiais coa axuda da fabricación aditiva, para xerar novas formas e obras inspiradas na natureza. No 2016 foi considerada Líder Cultural no World Economic Forum.



Figura 3- Neri Oxman e a súa obra Monocoque³

A partir do crecemento das técnicas de impresión 3D grazas ós artistas mencionados xunto con moitísimos outros, o ser humano xoga coas vantaxes que ofrece esta xa non tan nova tecnoloxía aplicándoa a moitos ámbitos diferentes.

A día de hoxe existen diversos tipos de impresión 3D que nos permiten traballar cos distintos materiais que coñecemos: cerámicos, metais e polímeros (se os clasificamos pola súa natureza). Estes materiais son moi diferentes entre si, e é por iso que se desenvolveron distintas técnicas de impresión que se adaptan a cada un deles. Na Táboa 1 faise un resumo das principais técnicas desenvolvidas de impresión 3D.

Técnica	Variante	Material	Principio
Solidificación do material e compactación	Po	Metais, polímeros, cerámicas	Fixación ou compactación dun material por estratos alternando a adición de pequenas capas de material que forma a peza cunha pasada posterior do cabezal fixando ou solidificando o material.
	Líquido	Polímeros, cerámicas	
Deposición por inxectores	Po	Metais	Distribución dunha capa de material e agregación dun axente líquido que une as partículas entre si.
	Líquido	Polímeros	No caso da impresión líquida quéntase un filamento de material á súa temperatura de fusión e deposítase capa a capa sobre unha plataforma a temperatura ambiente.
Extrusión	En quente	Polímeros, metais, cerámicas	Presión exercida sobre un material fluído para facelo pasar a través dun cabezal mediante un parafuso. O material deposítase capa a capa sobre unha plataforma.
	En frío	Polímeros, cerámicas	

Táboa 1- Resumo das principais técnicas de impresión 3D⁷

Este traballo centrase no estudo e a optimización de materiais cerámicos tipo porcelana para o seu uso en impresión 3D por extrusión levada a cabo en frío (a temperatura ambiente). É por isto que facemos a continuación unha breve introdución sobre os materiais cerámicos e sobre unha das técnicas de caracterización máis útiles para o seu estudo, e non demasiado común en laboratorios químicos, como é a reoloxía.

2.2 *Introdución aos materiais cerámicos*

Aspectos xerais⁸

A palabra cerámica provén do grego antigo κεραμική (keramiké), feminino de κεραμικός (keramikós), que significa “feito de arxila” e ademais era como se designaba ao antigo barrio de oleiros de Atenas. A raíz indoeuropea destes termos (ker-) interprétase como “lume” ou “calor”. Este nome provén das primeiras e rudimentarias formas que tiñan na antigüidade para elaborar obxectos con dito material: moldear unha masa fresca de cerámica e secala ó sol. Os historiadores creen que o mais probable é que esta técnica xurdira na era do neolítico, a partir da necesidade de crear recipientes nos que gardar os excedentes de produción das colleitas, e cos que recoller auga.⁹

Na actualidade, no ámbito da química e da ciencia dos materiais, defínese unha cerámica atendendo á súa natureza e estrutura, como un material inorgánico constituído por ións metálicos (cacións) e non metálicos (anións), unidos mediante enlaces cunha compoñente predominantemente iónica. As cerámicas a miúdo están compostas por mais de dous ións de distintos elementos químicos, é dicir, teñen unha composición química moi variada, polo que as súas estruturas cristalinas son xeralmente mais complexas que as dos metais, e isto pode conferirlles propiedades moi interesantes.⁸

Maila que as cerámicas teñen propiedades moi variadas, poden poñerse varios puntos en común entre elas:

- Teñen temperaturas de fusión altas (son refractarias).
- A súa estabilidade química é elevada.
- Son duras.
- Son fráxiles (polo tanto non son dúctiles).
- Polo xeral, presentan baixa condutividade eléctrica e térmica (mantendo ao marxe as cerámicas avanzadas).
- Presentan unha baixa resistencia ao choque térmico, é dicir, non resisten cambios bruscos de temperatura, teñen que ser graduais.

Dada a ampla variedade destes materiais, é complicado facer unha clasificación das cerámicas que sirva para poder explicalas con claridade, e por isto recórrese a facelo segundo a súa natureza química, estrutura e as posibles aplicacións que se lles pode dar:

- Produtos de arxila
- Refractarias
- Abrasivas
- Cementos
- Vidros
- Cerámicas avanzadas

Grazas ao amplo estudo sobre as cerámicas e as súas propiedades, hoxe en día ademais de conservar as técnicas mais antigas para o seu conformado, tamén se lles poden aplicar outras mais modernas, como a impresión 3D.

As arxilas son cerámicas de orixe natural e moi abundantes na codia terrestre (polo tanto de baixo custo), dous factores que, xunto coa facilidade coa que se poden conformar, fan que estean entre as cerámicas mais utilizadas.

Para conformar as arxilas, basta con mesturar o po con auga (coidando as proporcións), de modo que se forma unha masa plástica sinxela de manexar incluso coas mans. A esta propiedade dásele o nome de hidroplasticidade, unha propiedade que será explicada máis adiante. Esta pasta sométese a un proceso de secado e, unha vez seca, sóese cocer, de modo que o material adquire unha elevada consistencia mecánica. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Os produtos de arxila clasifícanse en dous subgrupos: os **produtos estruturais** (ladrillo e azulexo) e as **porcelanas**, sendo estas últimas as protagonistas deste TFG.

Composición, estrutura e propiedades das porcelanas⁸

Os produtos de arxila son materiais cerámicos compostos por unha compoñente **plástica**, tamén chamada arxilosa (caolín) e unha non plástica que consta de **material de recheo** (cuarzo) e **fundentes** (feldespatos). Dende un punto de vista químico podemos definilas como aluminosilicatos formados por alúmina (Al_2O_3) e sílice (SiO_2) que conteñen auga de hidratación unida quimicamente e impurezas, como son os óxidos de calcio, potasio e sodio. As tres partes que compoñen estes materiais son silicatos de distintas subclases.

O **caolín** conforma a parte plástica da arxila. A súa fórmula é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. É un mineral de tipo filosilicato estratificado formado por láminas (t-o) de tetraedros de silicato [SiO_4] (t) unidas mediante átomos de osíxeno a octaedros de alúmina [Al_2O_6] (o). Nos octaedros hai anións hidroxilo (OH^-) que se unen mediante enlaces de hidróxeno cos átomos de osíxeno dos tetraedros da seguinte capa t-o. Entre as capas (t-o) que forman o caolín, é habitual a presenza de catións intersticiais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) e moléculas de auga. Na Figura 4 amósase un detalle da estrutura cristalina do caolín.^{10,11}

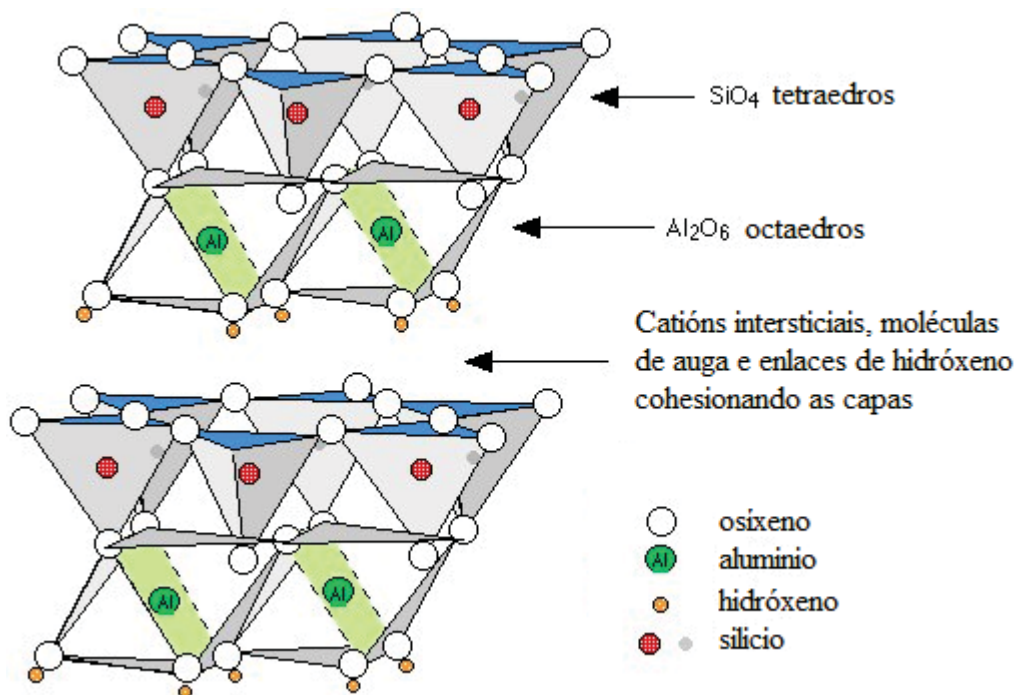


Figura 4- Detalle da estrutura cristalina (t-o) do caolín¹¹

A estrutura cristalina do caolín é o que lle confire a propiedade de **hidroplasticidade**. Na Figura 5 ilústrase a explicación desta propiedade. Se temos unha masa de caolín en po (esquerda) e lle engadimos auga, esta recubrirá as partículas do material e introducirase entre as láminas t-o de caolín rompendo os enlaces de hidróxeno entre elas facendo que se deslicen unhas sobre outras (dereita). Esta propiedade permite provocarlle unha deformación plástica elevada ao material, o que facilita o seu conformado e confírelle ás arxilas a súa suavidade característica.^{8, 12}

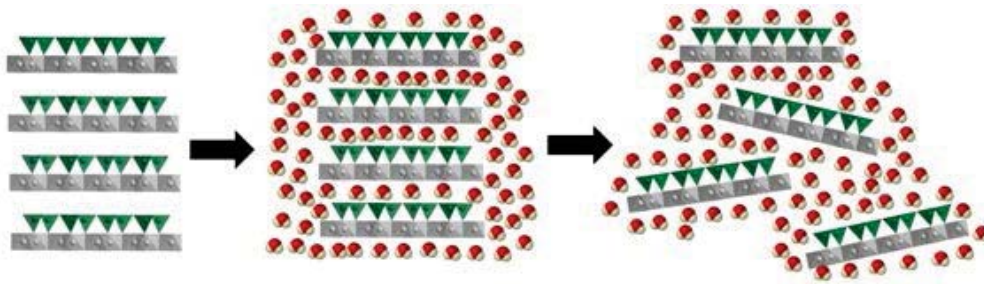


Figura 5- Esquema do efecto da auga no caolín, rodeando as partículas en forma de plaqueta (centro) e introducéndose entre as láminas (t-o) de silicato que constitúen cada partícula (dereita).

Si se quenta a cerámica por riba dos 450 °C, os cations de Al perden os hidroxilos intrínsecos á súa estrutura dando lugar así á formación do metacaolín: $2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Este é un aluminosilicato de carácter amorfo moi resistente a esforzos de compresión. Ademais ten unha cor branca que o fai interesante para aplicacións artísticas. Por este motivo é polo que as cerámicas se cocen tras ser conformadas.^{13, 14}

O material de recheo, está composto fundamentalmente por **cuarzo** (SiO_2). Trátase dun tectosilicato formado pola unión de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ unidos mediante todos os seus vértices, dando lugar a unha rede tridimensional como se observa na Figura 6. É duro, non reactivo e confírelle resistencia ó material a ser agretado durante o secado.⁸

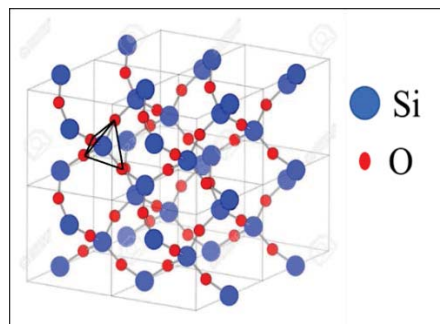


Figura 6- Estrutura cristalina do cuarzo¹⁵

Os **feldespatos** son tectoaluminosilicatos que segundo a súa composición química se clasifican en ortoclasa (KAlSi_3O_8) ou feldespatos de potasio, albitas ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ou feldespatos de sodio e anoritas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ou feldespatos de calcio. Ademais, haberá disolucións sólidas con outros catións monovalentes e divalentes que ocupan o lugar dos catións de K, Na, Al e Ca, facendo que a variedade composicional e estrutural sexa moi ampla e que a estrutura non sexa ordenada no espazo.

Son sustancias minerais que funden arredor dos 1300 °C, por iso son moi utilizadas como fundentes en materiais porcelánicos, xa que diminúen a temperatura de cocción, e isto axuda á redución de custes na elaboración de obxectos cerámicos. Ademais a parte feldespática abranda progresivamente ao quentar o material, de xeito que forma unha masa fundida que cementa o resto de compoñentes durante a cocción.⁸

A composición complexa e variada destes produtos de arxila fai que a súa granulometría sexa tamén moi variada, estando formados por partículas de diversas morfoloxías e de tamaños que van da escala dos micrómetros á dos nanómetros.

A diferenza entre as arxilas estruturais e as porcelanas é a proporción das tres fases que as compoñen (caolín, cuarzo e feldespatos), sendo a composición típica nunha porcelana do orden de 50%caolin-25%cuarzo-25%feldespato. A diferente proporción de parte plástica, recheo e fundentes determina o seu aspecto, propiedades e, polo tanto, o seu procesado.

Unha característica interesante das porcelanas é a súa versatilidade á hora de ser conformadas, xa que resultan fáciles de conformar coas mans, por colada sobre molde de escaiola, extrusión ou incluso mediante a impresión 3D si se atopan as condicións máis axeitadas.

2.3 Impresión 3D de porcelanas por extrusión¹⁶

Os equipos de impresión 3D de cerámicas por extrusión consisten na conexión dun sistema de extrusión a un cabezal (Figura 7). O sistema de extrusión alberga no seu interior a pasta porcelánica e diríxese ó cabezal de extrusión mediante a presión exercida por un parafuso. O cabezal é mecánico e está conectado a un sistema que permite desprazarse nas tres direccións do espazo e darlle a forma deseñada ás figuras. 17, 18

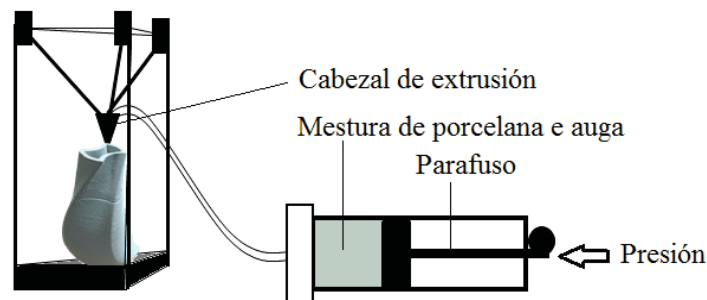


Figura 7 Esquema de funcionamento dunha impresora 3D de cerámicas

Habitualmente, cando se prepara unha cerámica para extruíla, a mostra consta dunha pasta cerámica na que están suspensas as partículas sólidas con certa cohesión entre elas e co fluído que oe ser auga. Durante a súa extrusión, a pasta cerámica debe atravesar un cabezal de saída de tamaño pequeno (do orde de micras, no noso caso). Neste proceso prodúcese unha fluidificación ou adelgazamento do material, que rompe agregados de partículas sólidas e provoca a aliñación das mesmas no fluído, tal e como se exemplifica na Figura 8, e que fai que o material se comporte coma un fluído non newtoniano, como se explicará no apartado 2.4.



Figura 8- Esquema do aliñamento das partículas antes e despois de ser extruídas

Para que a pasta impresa manteña a forma, sen deformarse polo seu propio peso, as partículas que a constitúen deben volver a formar agregados de maneira rápida, inmediatamente despois de ser extruídas, ao cesar a presión á que as somete a extrusión, facendo que a pasta recupere viscosidade.

Para comprender este comportamento das pastas cerámicas e lograr optimizar os parámetros que permitan a impresión máis axeitada das cerámicas, fixemos uso da reoloxía, técnica que introducimos a continuación.

2.4 Reoloxía^{19, 20}

A reoloxía, segundo a definición da IUPAC, é “o estudo do fluxo e a deformación da materia baixo a influencia dunha forza mecánica.”²¹ Neste traballo a reoloxía xoga un papel moi importante, posto que nos permite determinar a variación da viscosidade (o parámetro de interese neste caso) fronte a un esforzo de cizalla (forza mecánica exercida nos nosos ensaios)

Para medir as propiedades reolóxicas, en concreto viscosidade e elasticidade, de mostras de pasta de porcelana, utilízase un reómetro. O funcionamento deste equipo baséase en facer medidas do grao de resistencia do material fronte a aplicación dun esforzo coñecido e controlado. Para ditas medidas, a mostra colócase nunha base e aplícaselle un esforzo mediante un cabezal (tal e como se esquematiza na Figura 9).

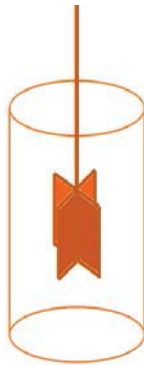


Figura 9 Esquema de xeometría cilíndrica e cabezal de espas empregados nas medidas reolóxicas neste traballo

A combinación da base e cabezal denomínase normalmente "xeometría do reómetro". A xeometría utilizada vai depender das características da mostra e das propiedades que se queiran medir.

O material sométese a distintos tipos de deformacións (*strain*) controladas ou velocidade de fluxo (*shear rate*) e mídese o esforzo (*shear stress*), ou viceversa. Cando o cabezal se fai xirar en sentido horario e antihorario provoca sobre o material un esforzo de cizalla. Ese esforzo dependerá da velocidade de xiro do cabezal ou **velocidade de cizalla**, a cal se expresa en s^{-1} (é a frecuencia coa que xira o cabezal). Mentres o esforzo é aplicado, o reómetro rexistra datos sobre as propiedades físicas do material que permiten calcular a súa viscosidade ou a súa elasticidade entre outras magnitudes mecánicas características.²²

No caso dos **sólidos**, estes sofren deformacións cando se lles aplica un esforzo. Esta deformación pode ser en ocasións reversible, é dicir, que cando se retira o esforzo aplicado o material recupera a súa forma. As deformacións reversibles chámanse elásticas, definindo a **elasticidade** como unha medida do grao de deformación que pode soportar un material sen que sexa permanente.^{8, 19}

Por outra parte, a **viscosidade** é unha propiedade inherente ós **fluídos** cuxo valor se pode obter medindo a resistencia que opón un material fronte a un esforzo de cizalla, e que se expresa en Pa·s. En función da variación da viscosidade ao aplicar sobre un material un esforzo de cizalla, clasificamos os fluídos en **Newtonianos** e **non-Newtonianos**.

Os fluídos denominados **Newtonianos** presentan unha viscosidade constante, que non varía en función do esforzo de cizalla. Isto quere dicir que a velocidade de deformación do material é directamente proporcional á velocidade de cizalla.

Por contra, nos fluídos denominados **non-Newtonianos**, a relación entre o esforzo e a velocidade de deformación non é lineal. Estes fluídos, á súa vez, divídense nos que teñen un comportamento dependente do tempo e os independentes do tempo. Dentro dos dependentes do tempo, temos os fluídos tixotrópicos, nos que a viscosidade diminúe co tempo de aplicación do esforzo, recuperando o estado inicial despois dun repouso. Isto débese a que co esforzo se rompen largas cadeas que forman as súas moléculas ou se rompen aglomerados de partículas (como é o caso das pastas de porcelana).

Os **fluídos viscoelásticos**, que exhiben tanto propiedades elásticas como viscosas, que poden ser debidas á presenza no líquido de moléculas moi largas e flexibles (macromoléculas), ou de partículas sólidas dispersas.

Son fluídos non newtonianos tras aplicárselles un esforzo de cizalla ou ó seren extruídos, recuperan parcialmente a súa distribución de partículas inicial.

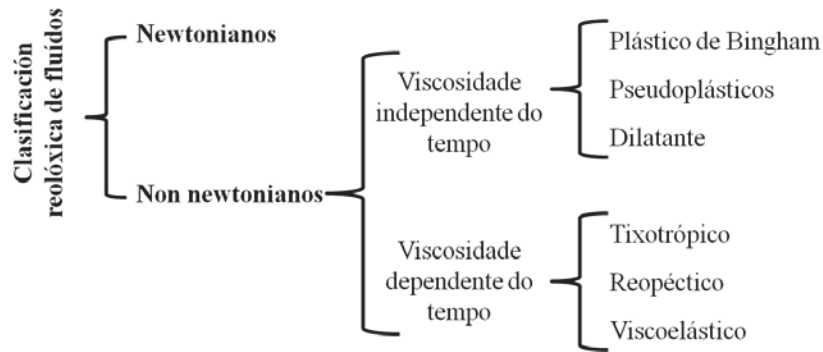


Diagrama 2- Clasificación reolóxica de fluídos^{19, 23, 24}.

Neste traballo estudamos mostras porcelánicas que se mesturan con auga para formar unha pasta que non ten un comportamento definido dun sólido nin dun fluído newtoniano, senón un comportamento viscoelástico, resultado da dispersión das partículas sólidas da porcelana nun fluído newtoniano como é a auga.

Para optimizar o comportamento das pastas porcelánicas para impresión 3D, foron utilizados dous modificadores diferentes das súas propiedades reolóxicas. O primeiro deles foi o silicato sódico, un axente tixotrópico empregado coa finalidade de diminuír a viscosidade das mostras, é dicir, de facelas máis fluídas ao aplicárselles presión (ao seren extruídas). A tixotropía é unha propiedade que teñen algúns materiais que consiste na diminución da súa viscosidade fronte ó tempo sendo sometidos a un esforzo constante (Figura 10). Estes axentes tixotrópicos son utilizados como modificadores das mostras de porcelana coa expectativa de que diminúan a viscosidade das mesturas no momento da extrusión, e a recuperen inmediatamente despois de seren extruídas, co fin de que as pezas impresas non "colapsen" nin se deformen por efecto do seu propio peso entre unha pasada da extrusora e a seguinte volta.^{19, 23, 12, 25}

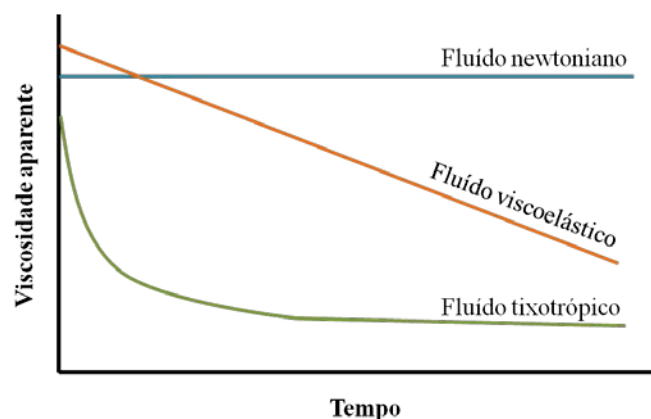


Figura 10- Diferencias no comportamento de distintos tipos de fluídos^{19, 24}

O segundo modificador empregado, foi o etanol, que se mesturou en pequenas proporcións coa auga. Ao ser este alcohol considerablemente máis volátil que a auga, esperábase que se evaporase parcialmente durante a impresión, permitindo que a pasta porcelánica recuperase consistencia entre unha pasada e a seguinte da extrusora.

3 Obxectivos

Neste traballo de Fin de Grao o obxectivo principal foi a caracterización de varias mesturas porcelánicas coa finalidade de adecuar as súas propiedades a un óptimo uso en impresión 3D por extrusión.

Para conseguir estes obxectivos, realizáronse as seguintes tarefas:

- Caracterización composicional, estrutural e microestrutural de tres porcelanas de diferente orixe (Porcelana-1, Porcelana-2 e Porcelana-3), mediante as técnicas de Difracción de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrico (ATG), Espectroscopía Infravermella (IR) e Microscopía Electrónica de Varrido (MEV) e de Transmisión (MET).
- Estudo reolóxico da Porcelana-1 analizando a influencia de diferentes factores no seu comportamento reolóxico: proporción entre o po de porcelana e o fluído en que e suspende (auga), o tempo de repouso da pasta cerámica dende a súa preparación (dende que se prepara a mestura entre o po de porcelana e o fluído de suspensión), a influencia da adición de silicato sódico como axente tixotrópico e a influencia do etanol como axente volátil.
- Probas de impresión nunha impresora 3D de pastas cerámicas preparadas en condicións optimizadas.

4 Parte experimental

4.2 *Pasos seguidos para o estudo dos materiais*

Este estudo comezou en colaboración coa *École Nationale Supérieure des Arts Décoratifs* de París (ENSAD París). Nela estíbese a usar a técnica de impresión 3D de cerámicas. As condicións estándar de utilización da porcelana que lles proporcionaba a casa comercial, non eran óptimas para a impresión de dita cerámica cos requirimentos que tiñan no seu traballo. A misión inicial deste traballo foi optimizar as condicións para a impresión mediante extrusión desta mostra (Porcelana-1, subministrada en po), e comparar esta porcelana con outras dúas: Porcelana-2, que se trata dunha porcelana similar á Porcelana-1, pero subministrada xa mesturada con auga (en forma de pasta), e a Porcelana-3, que se trata dunha porcelana de composición non coñecida, subministrada por unha empresa de cerámica local (Sargadelos).

4.3 Materias primas e reactivos

Materias primas

- **Porcelana-1:**

Nome comercial: PC189B, Ceradel

Composición (%)	Fe ₂ O ₃ : 0,28 TiO ₂ : 0,04 CaO: 0,21 MgO: 0,19 SiO ₂ : 70,8 Al ₂ O ₃ : 24,7 Na ₂ O: 0,67 K ₂ O: 3,22
Humidade	5 ± 1 %
Temperatura de cocción	1280 °C
Cor	extra branca
Presentación	po

Táboa 2- Información técnica da Porcelana-1 proporcionada polo comerciante²⁶

- **Porcelana-1I:**

Nome comercial: PT300B, Ceradel

Composición (%)	Fe ₂ O ₃ : 0,29 TiO ₂ : 0,04 CaO: 0,21 MgO: 0,42 SiO ₂ : 68,3 Al ₂ O ₃ : 26,3 Na ₂ O: 0,73 K ₂ O: 3,58
Humidade	23 ± 1 %
Temperatura de cocción	1280 °C
Cor	extra branca
Presentación	masa plástica

Táboa 3- Información técnica da Porcelana-2 proporcionada polo comerciante²⁷

○ **Porcelana-3:**

Esta cerámica foi cedida pola empresa Sargadelos e a súa composición non foi proporcionada pola casa comercial.

Temperatura de cocción	1280 °C
Cor	branca
Presentación	figuras sen cocer e po

Táboa 4- Información técnica da Porcelana-3 proporcionada pola empresa Sargadelos²⁷

Reactivos

○ **Etanol:**

Casa comercial	Panreac
Fórmula	CH ₃ CH ₂ OH
Estado a T _{amb}	Líquido transparente
T _{ebulición}	78 °C
Densidade	0.789 g/ml
Solubilidade	soluble en auga

Táboa 5- Información química do etanol²⁸

○ **Silicato sódico:**

Casa comercial	Panreac
Fórmula	Na ₂ SiO ₃
Estado a T _{amb}	Líquido transparente
Densidade	1.35 g/cm ³
Solubilidade	Soluble en auga

Táboa 6- Información química do silicato sódico²⁸

5 Instrumental e métodos

Neste traballo utilizáronse as técnicas de Difracción de Raios X (DRX), Espectroscopía Infravermella (IR), Análise Termogravimétrico (ATG), Microscopía electrónica (ME), medidas reolóxicas e realizouse a impresión 3D das mostras.

5.1 Difracción de Raios X en po (DRX) ^{29, 30, 31}

Esta é unha técnica de caracterización non destrutiva de uso moi habitual en laboratorios de investigación e tamén en industria e control de calidade. Con ela pódense identificar as diferentes fases cristalinas que presenta un material, e ademais, pódese facer determinación estrutural de cada unha delas.

A mostra debe ser un po formado por grans finos de material policristalino, aínda que tamén é aplicable a partículas en suspensión, finas películas de sólido, materiais compactos coma aliaxes.

Os raios X que se fan incidir sobre a mostra, teñen unha lonxitude de onda da orde das distancias interatómica. Cando os raios X chegan ó material, os planos atómicos dos cristais difractan os raios X e xéranse interferencias. O ángulo de incidencia da radiación pode relacionarse coas distancias interatómicas, o cal serve para: identificación da estrutura cristalina, cuantificación de mesturas de fases cristalinas, determinación do tamaño de cristalina, cálculos de simetría do cristal e cálculo dos parámetros de rede das celas que compoñen o cristal.

Os difractogramas de raios X son considerados “pegadas dactilares” de cada composto, posto que non existen dous compostos que presenten o mesmo. Este feito fai mais sinxela a labor de identificación das diferentes fases dunha mostra, posto que se pode facer mediante a comparación do seu difractograma experimental con outros dunha base de datos.



Figura 11- Difractómetro de raios X de po Siemens D5000²⁹

Neste traballo utilizouse a técnica de DRX en po para facer a determinación das fases cristalinas das porcelanas. O equipo empregado foi un difractómetro de RX SIEMENS D5000 (Figura 11) situado no edificio de Servicios de Apoio á Investigación (SAI) da Universidade de A Coruña.²⁹

A identificación das diferentes fases realizouse comparando os difractogramas das mostras cos que recolle a base de datos The International Centre for Diffraction Data (ICCD-2004), empregando o programa Match! 2.4.7.³²

5.2 **Análise termogravimétrico (ATG)** ^{29, 30, 31}

Consiste en someter unha mostra a proceso de quentamento, baixo unha atmosfera controlada e rexistrar as variacións de masa que teñen lugar durante o mesmo.

Os termogramas consisten na representación da masa de mostra fronte á temperatura. As variacións de masa a determinadas temperaturas representan distintos procesos físicos e químicos que sofre a mostra durante esta análise.

A Porcelana-1 e a Porcelana-3 analizáronse en forma de po fino, seco e moídas. A Porcelana-2 analizouse tal e como chegou ó laboratorio: en forma de masa plástica. Neste caso a finalidade da técnica é determinar as perdas de masa debidas á perda de auga de hidratación e o paso de caolín a metacaolín.

Para a realización deste traballo utilizouse un equipo STA/TG-DSC (Simultaneous Termogravimetry – Diferencial Scanning Calorimetry) Netzsch STA 449 Jupiter (Figura 12) situado no edificio do SAI da UDC.^{29, 33}



Figura 12- Equipo STA/TG-DSC Netzsch STA 449 Jupiter³³

5.3 Espectroscopía infravermella (IR)^{29, 30, 31}

A espectrometría de raios infravermellos baséase no feito de que as substancias absorben as frecuencias que son características da súa estrutura. Estas absorcións ocorren en frecuencias de resonancia, es dicir, a frecuencia da radiación absorbida coincide coas nas frecuencias de vibración específicas dos enlaces químicos das substancias, que se corresponden cós niveis enerxéticos das mesmas.

Utilizouse esta técnica para analizar as tres mostras en forma de po, fundamentalmente para identificar a presenza de enlaces Si-O e O-H.

Foi utilizado (en autoservizo) un equipo de espectroscopía IR con transformada de Fourier (FTIR) de reflectancia total atenuada (ATR). Faise incidir o IR a radiación sobre un medio denso en contacto coa mostra (Figura 13). Esta radiación traspasa o medio denso e chega á mostra (medio menos denso). Cando a radiación chega á mostra penetra nela (fenómeno de absorción) e despois prodúcese a reflexión, chegando a radiación reflexada a un detector.

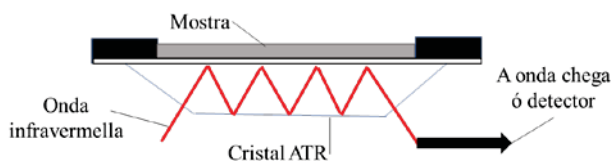


Figura 13- Esquema ATR

O equipo utilizado foi un ThermoScientific Nicolet iS10³⁴ (Figura 14), situado no CICA³⁵ da UDC. Analizáronse os espectros obtidos mediante o programa OMNIC (versión 9.3.2) facendo unha comparación coas fontes bibliográficas.



Figura 14- Equipo de infravermello ThermoScientific Nicolet iS10³⁴

5.4 Microscopía Electrónica^{29, 36}

As técnicas de microscopía electrónica están baseadas na interacción dos electróns coa materia. Para xerar o fluxo de electróns que se vai facer incidir sobre as mostras, lévase a cabo a ionización dos átomos que compoñen un filamento (cátodo) que xeralmente é de tungsteno. Estes electróns aceléranse mediante unha diferenza de potencial dentro dun sistema de baleiro, e concéntrase mediante lentes condensadoras (Figura 15)

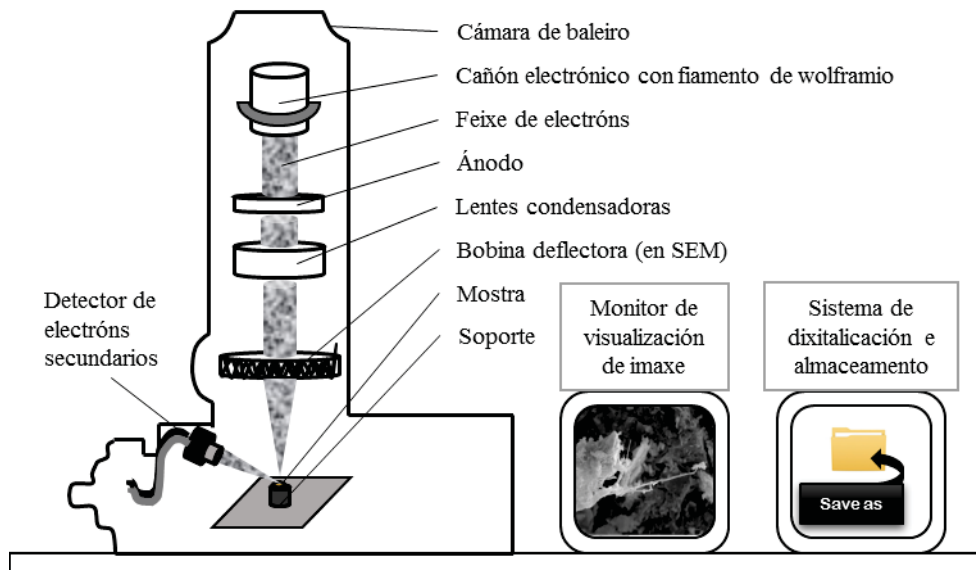


Figura 15- Esquema dun microscopio electrónico³⁶

Cando sucede o impacto electrónico na superficie da mostra algúns electróns atrávesana e outros son disipados, o cal da lugar a distintos tipos de sinais. Un detector capta e amplifica o sinal e envíao ao monitor de visualización da imaxe, e ao sistema de dixitalización e almacenamento de imaxes.

A continuación explícanse as características propias de cada técnica de microscopía utilizada neste traballo.

Microscopía Electrónica de Varrido (MEV)³⁶

Xeralmente o fundamento dos microscopios electrónicos de varrido consiste en medir a cantidade de electróns secundarios que emite a superficie da mostra ó seren bombardeada facendo o que chamamos un varrido ou escaneado da superficie.

Unha variante da microscopía MEV é a Microscopía Electrónica de Varrido de Emisión de Campo (MEV-EC). A diferenza principal entre MEV e MEV-EC é o sistema xerador de electróns. En MEV-EC proporciona feixes de electróns de alta e baixa enerxía moi focalizados, o cal supón unha mellora notable da resolución.

Os equipos utilizados en autoservizo e con axuda dun técnico, ambos situados no SAI, foron para MEV un JEOL JSM-6400 (Figura 16) e para FE-SEM un JEOL JSM-7200F (Figura 17).



Figura 16- Microscopio de varrido modelo JEOL JSM 6400



Figura 17- Microscopio de varrido de emisión de campo JEOL JSM-7200F

Para aplicar esta técnica de microscopía é preciso que a superficie das mostras sexa condutora, polo que neste traballo se tivo que facer un recubrimento nanométrico de ouro ou iridio sobre a superficie das mostras mediante “sputtering”.

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)³⁶

Con esta técnica poden observarse os detalles máis internos das mostras como a súa estrutura cristalina grazas a que os electróns son acelerados mediante altas voltaxes para poder atravesar completamente o material. O detector captura os electróns que son capaces de atravesar a mostra. Para realizar este tipo de estudos é necesario que as mostras sexan pouco grosas, xeralmente de espesor nanométrico.

O equipo utilizado foi un microscopio JEOL JEM 1010 de 100 kV (Figura 18) situado no SAI.



Figura 18- Microscopio JEOL JEM 1010 de 100 kV

5.5 Reoloxía^{22, 21,}

Para estudar o comportamento das mostras durante a extrusión fíxose unha simulación das condicións ás que se someten as mostras durante a súa impresión 3D. Para iso realizáronse ensaios reolóxicos chamados “rampla de fluxo”.

No ensaio de rampla de fluxo fíxose unha simulación dos esforzos ós que está sometida a mostra durante a extrusión (alto esforzo) e tras ser extruída (baixo esforzo). No reómetro aplícanse diferentes velocidades de cizalla e rexístranse os valores de viscosidade aparente (en Pa·s) fronte ós mesmos. Para calcular a velocidade de cizalla do reómetro que se correspondería co esforzo de extrusión da impresora tívose en conta a relación entre a velocidade de impresión e o diámetro do orificio de saída da extrusora segundo a expresión:

$$\gamma = \frac{v \text{ (m/s)}}{d \text{ (m)}}$$

Para facer os ensaios reolóxicos empregouse (en autoservizo) un Reómetro DHR2, TA Instruments (Figura 19)²² que se atopa no CICA, e a programación dos ensaios realizouse co programa Trios³⁷.

As cerámicas para impresión 3D que utilizamos neste traballo son mostras de elevada viscosidade, polo tanto, foi necesario a utilización dunha xeometría cilíndrica e un cabezal de aspas coma as que se amosaron na Figura 9 no apartado 2.4.



Figura 19- Reómetro TA Instruments DHR2²²

5.6 Impresión 3D

Como foi mencionado anteriormente, unha impresora 3D de cerámica por extrusión consta dunha bomba de aire que fai presión sobre un pistón que á súa vez empurra o material ata a extrusora. A extrusora está conectada a tres brazos mecánicos que son os que realizan o movemento para que a figura que se imprime teña a forma desexada. A impresión de cerámica lévase a cabo á temperatura ambiente.

Para este traballo utilizáronse dúas impresoras Delta WASP 2040 co sistema de extrusión de arxila Clay Kit 2.0 with LDM Wasp Extruder³⁸ (Figura 20) . Unha delas está situada na École Nationale Supérieure des Arts Décoratifs (ENSAD)³⁹ de París, Francia, e a outra está no Centro de Investigacións Científicas Avanzadas (CICA)³⁵ da Universidade da Coruña (UDC).



Figura 20- Impresora cerámica Delta WASP 2040

O deseño das figuras impresas foi realizado por membros colaboradores na ENSAD, buscando unha forma axeitada para poñer a proba a consistencia da pasta no instante no que acaba de ser impresa, fronte á súa tendencia a deformarse polo peso da cerámica. Para elo utilizouse o programa Rhinoceros 5⁴⁰. Para a lectura das imaxes a impresora utiliza o programa Cura na súa versión 3.3⁴¹.

6 Resultados e discusión

6.1 Difracción de Raios X en pó (DRX)^{13, 14}

Obtivéronse dous difractogramas para a Porcelana-1 e a Porcelana-1 quentada a 1300°C, os cales poden visualizarse na Figura 21.

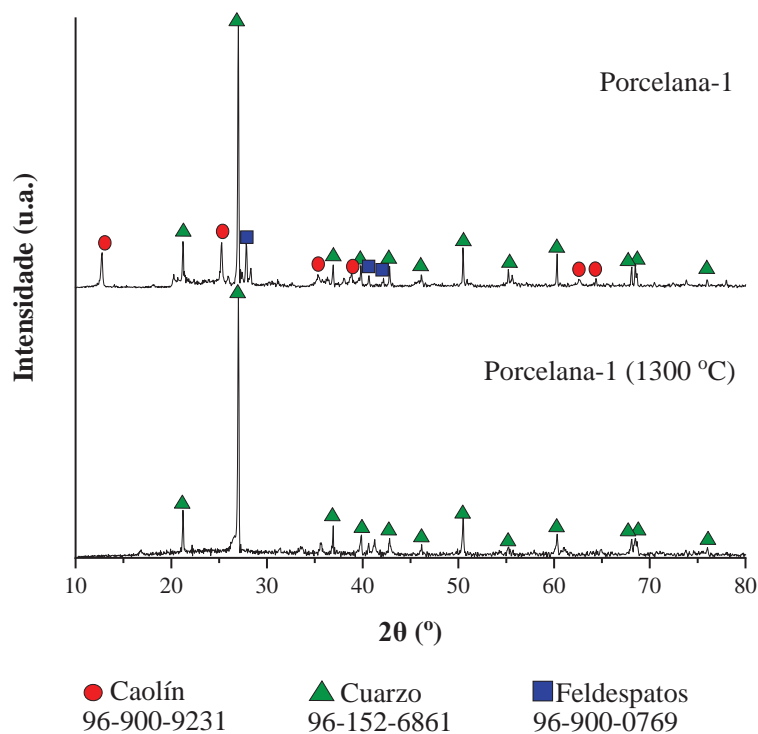


Figura 21- Difractogramas da Porcelana-1 e da Porcelana-1 tratada a 1300 °C

Como se pode observar, a Porcelana-1 presenta máximos de difracción correspondentes caolín (● – 96-900-9231 – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), cuarzo (▲ – 96-152-6861 – SiO_2) e feldespatos (■ – 96-900-0769 – $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$). Os máximos de difracción observados presentan, en xeral unha boa definición (son estreitos) o cal quere dicir que as partículas son de gran tamaño.

No difractograma da Porcelana-1 pódense observar as tres fases características dunha porcelana, sen embargo, se se fai un análise da Porcelana-1 quentada ata os 1300 °C compróbase que os máximos correspondentes ó caolín e ós feldespatos que aparecían na primeira, non aparecen nesta.

Isto débese a que durante o tratamento térmico teñen lugar diferentes transformacións que no caolín e feldespato.

Entre os 450 e os 600 °C, os catións de aluminio perden os grupos hidroxilo do seu entorno de coordinación. Polo tanto, o caolín sofre o fenómeno de compactación dando lugar ó metacaolín, que se trata dunha fase amorfa.¹⁴

Arredor dos 1280 °C fúndense os feldespatos e fórmanse novos óxidos amorfos que dan lugar a unha banda moi ancha (*background*) que se observa no fondo do difractograma da Figura 22.

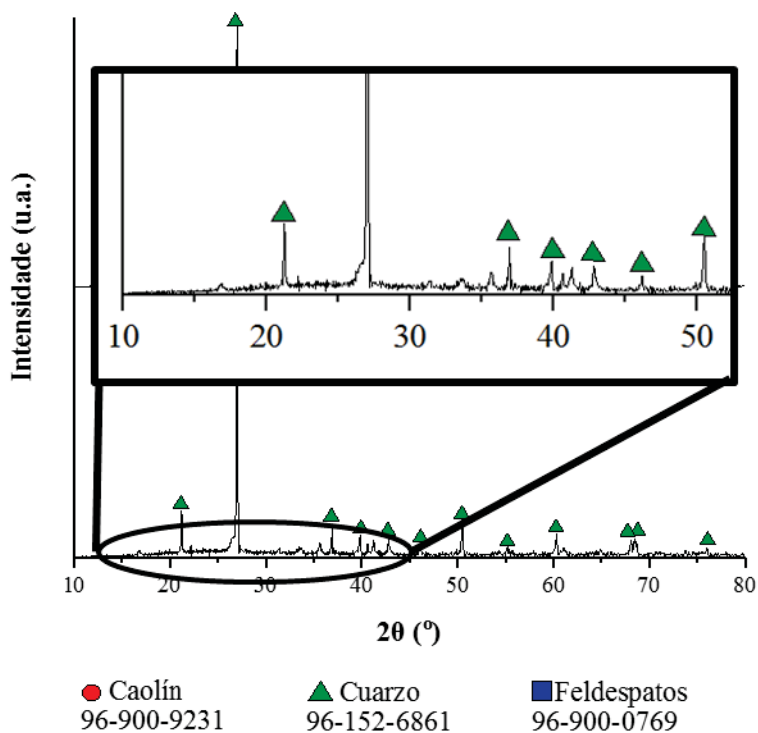


Figura 22 Ampliación do difractograma de Raios X da Porcelana-1 queada a 1300 °C

Na Figura 23 atópanse representados os difractogramas das porcelanas 2 e 3 comparadas coa Porcelana-1 nas que de novo se se atopan marcados os máximos de difracción de caolín (● – 96-900-9231 – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), cuarzo (▲ – 96-152-6861 – SiO_2) e feldespatos (■ – 96-900-0769 – $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$). Desta comparación dedúcese que as tres porcelanas estudadas presentan unha composición semellante.

Ademais, os difractogramas presentan en xeral máximos de difracción estreitos e ben definidos, polo que se pode dicir que as cerámicas están formadas por partículas de gran tamaño e cunha boa cristalinidade.

O difractograma da Porcelana-2 é lixeiramente diferente o observado para as porcelanas 1 e 3. En concreto na Porcelana-2, os máximos de difracción do caolín son máis anchos e incluso a na rexión de baixos ángulos aparecen novos máximos de difracción que non se observan nas porcelanas 1 e 3. Isto pode deberse a unha peor cristalinidade desta fase na Porcelana 2. Compre indicar que esta porcelana foi recibida como unha pasta cerámica, e foi preciso o seu secado previo á realización dos estudos de difracción. A presenza de auga provocou o deterioro da estrutura cristalina do caolín, debido as súas características estruturais comentadas no apartado 2.2 da introdución.

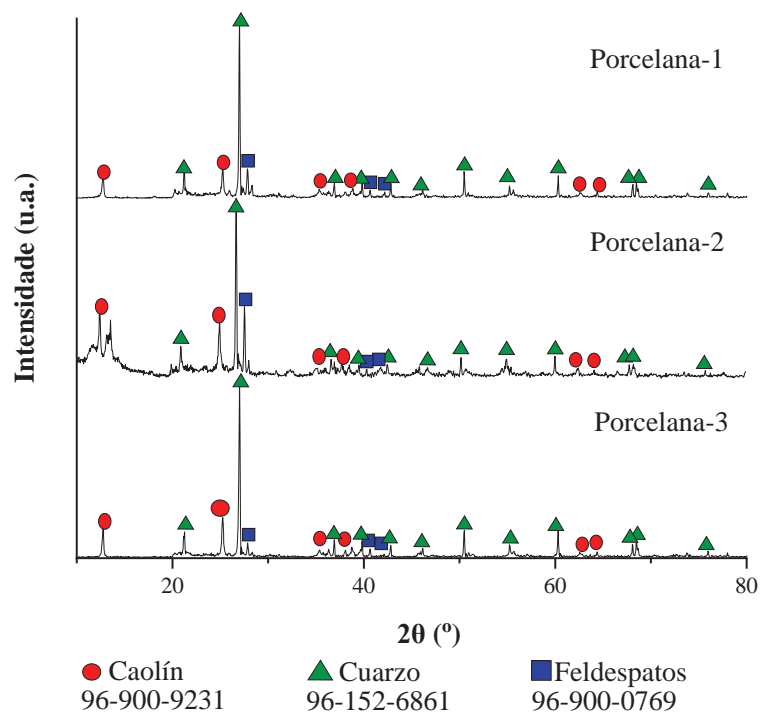


Figura 23- Difractogramas das porcelanas 1, 2 e 3

6.2 Análise Termogravimétrico (ATG)

Na Figura 24 obsérvanse os termogramas das tres porcelanas estudadas ó longo deste traballo de fin de grao. Como se poden observar, as tres mostras presentan perdas de masa a 100 e 500 °C.

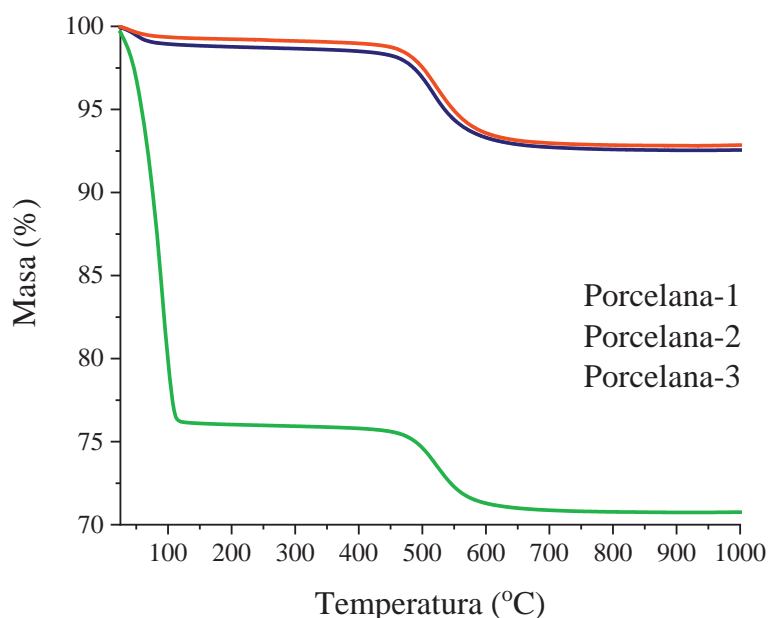


Figura 24- Termograma das porcelanas 1, 2 e 3

Á temperatura de 100 °C pérdese a auga de adsorción, a Porcelana-1 ten unha perda de masa dun 1 %, a Porcelana-2 ten unha perda de masa dun 23.75 % e a Porcelana-3 ten unha perda de masa dun 0.6 %. A Porcelana-1 e a Porcelana-3 chegaron ó laboratorio en forma de po seco, polo tanto, as perdas de auga de adsorción que presentan nos seus termogramas estas dúas porcelanas son moi pequenas.

A Porcelana-2, chegou ó laboratorio en forma de pasta cerámica e cunha proporción de auga dun 23 % segundo o proveedor, dato que é da orde do obtido mediante ATG (23.75 %).

Entre 450 e 550 °C obsérvase para a Porcelana-1 unha perda dun 6 % de masa, para a Porcelana-2 unha perda dun 5 % de masa e para a Porcelana-3 unha perda dun 6.4% de masa. Estas porcentaxes correspóndense coa perda de grupos hidroxilo presentes na estrutura do caolín e a consecuentemente formación de metacaolín. A perda de masa é do mesmo orde para as tres porcelanas, polo tanto pode concluírse que a proporción de caolín nas tres mostras é tamén dunha magnitude similar.

6.3 Espectroscopía IR¹⁴

Recolléronse os espectros de IR para as tres porcelanas. As tres porcelanas presentan un espectro idéntico. Na Figura 25 atópase representado o espectro IR da Porcelana-1. Nel poden observarse bandas típicas de vibracións Si-O, por debaixo de 1154 cm^{-1} , confirmando a presenza de silicatos cuarzo na Porcelana-1. Entre 3695 e 3621 cm^{-1} aparecen as bandas características da caolinita, que se deben ás vibracións dos grupos hidroxilo presentes nesa fase de porcelana. A 1665 cm^{-1} aparece unha banda de baixa transmitancia correspondente con vibracións O-H.

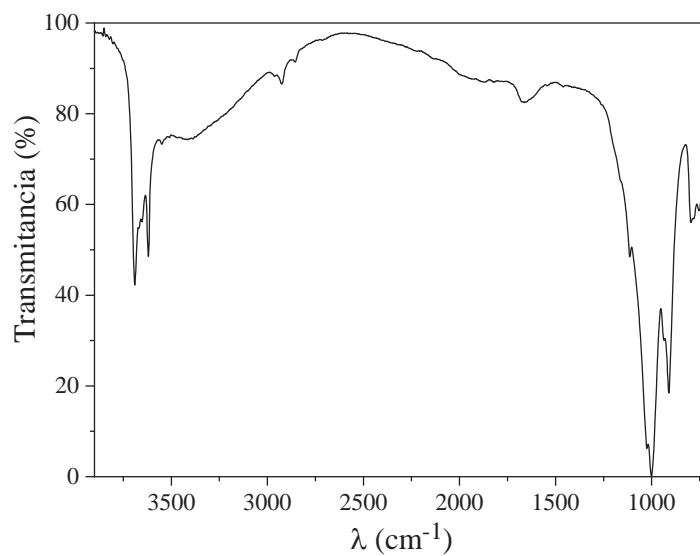


Figura 25- Espectro IR da Porcelana-1

6.4 Microscopía Electrónica

Microscopía MEV-EC

Obtivéronse imaxes MEV-EC das tres porcelanas obxecto de estudo a diferentes aumentos. Nun primeiro lugar fixéronse a baixos aumentos para contemplar unha visual xeral dos distintos tamaños, morfoloxía e distribución das partículas nas mostras (Figura 26-Figura 27-Figura 28).

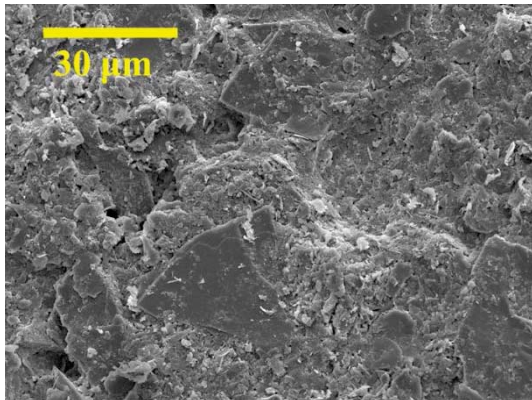


Figura 26- Imaxe MEV-EC da Porcelana-1 a 1000 aumentos

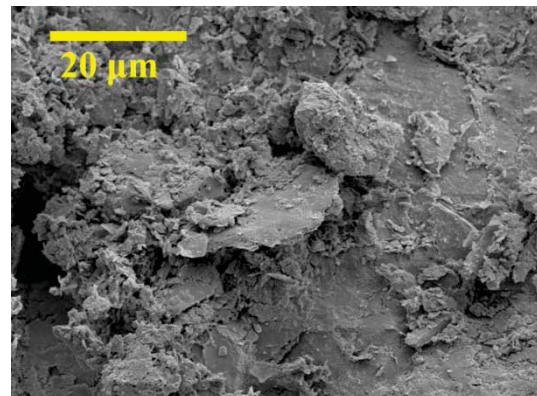


Figura 27- Imaxe MEV-EC da Porcelana-2 a 1500 aumentos

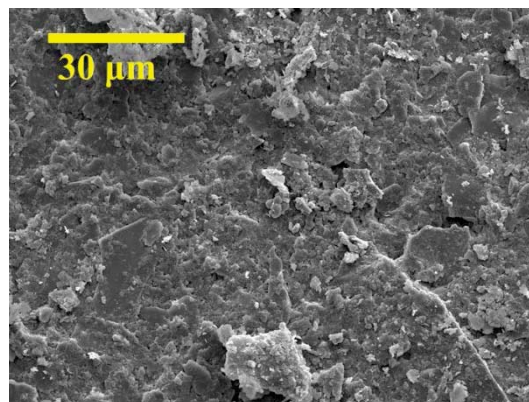


Figura 28- Imaxe MEV-EC da Porcelana-3 a 1000 aumentos

Como se pode comprobar, as tres mostras posúen partículas de forma e tamaño variados, é dicir, teñen natureza heteroxénea. A morfoloxía predominante das partículas é a laminar.

Fixéronse fotografías a maiores aumentos (Figura 29-Figura 34) para poder apreciar mellor a morfoloxía e tamaño de partícula de cada mostra. Como se pode observar, nas tres mostras hai partículas con morfoloxía laminar que é característica das arxilas debido á súa estrutura cristalina en capas.

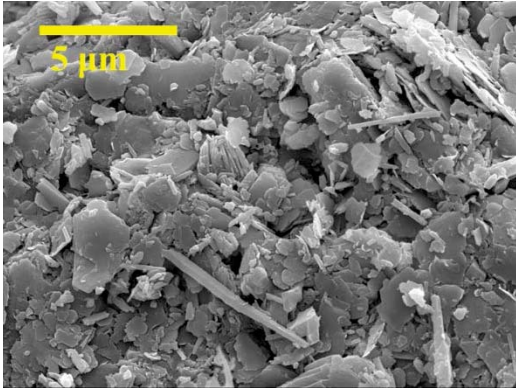


Figura 29- Imaxe MEV-EC da Porcelana-1 a 7000 aumentos

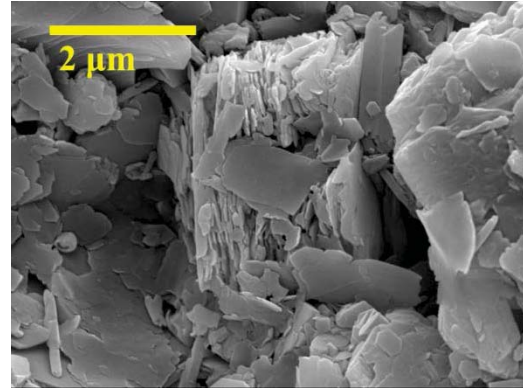


Figura 30- Imaxe MEV-EC da Porcelana-1 a 17000 aumentos

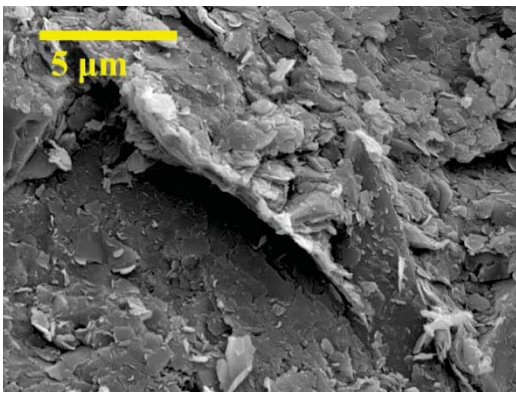


Figura 31- Imaxe MEV-EC da Porcelana-2 a 7000 aumentos

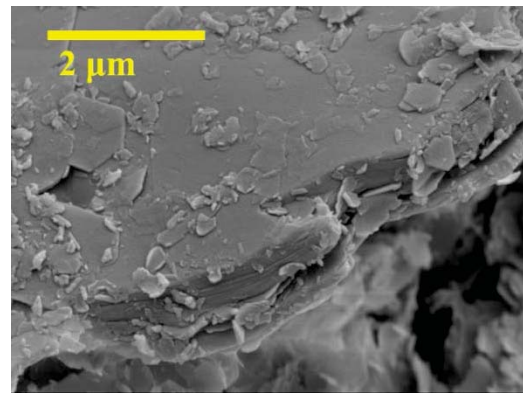


Figura 32- Imaxe MEV-EC da Porcelana-2 a 18000 aumentos

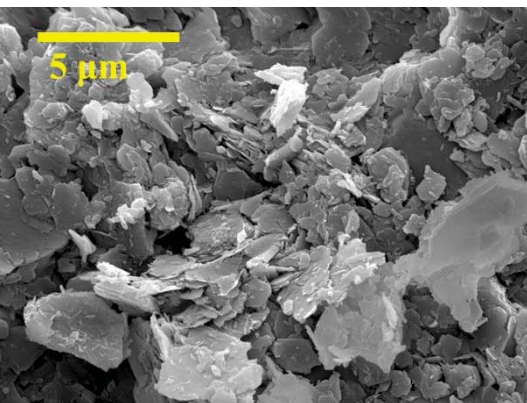


Figura 33- Imaxe MEV-EC da Porcelana-3 a 7000 aumentos

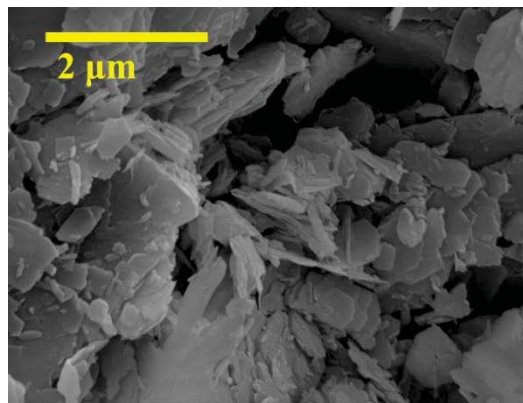


Figura 34- Imaxe MEV-EC da Porcelana-3 a 18000 aumentos

Microscopía MET

Completouse a caracterización da morfoloxía da partículas mediante microscopia MET. Nas imaxes MET obtidas para a Porcelana-1 (Figura 35) obsérvanse diferentes tamaños de partícula e espesor. Novamente obsérvanse partículas con morfoloxía laminar, que serían partículas de arxila. Con esta técnica pódese determinar o grosor das láminas de arxila, que aínda que teñen un grosor variable, é da orde duns 10 nm.

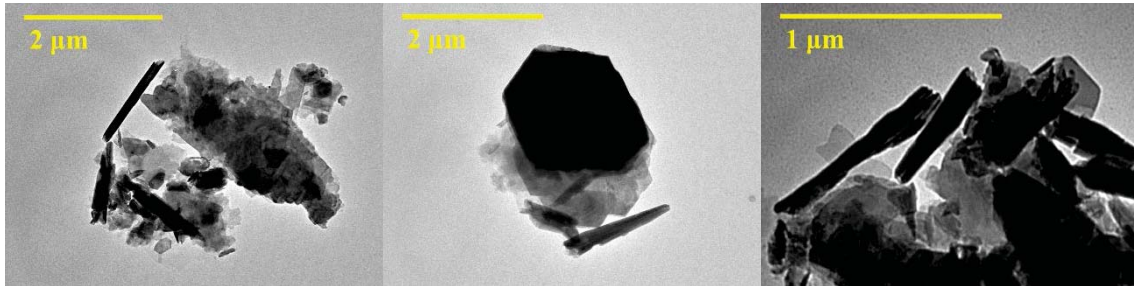


Figura 35- Imaxes MET da Porcelana 1 a diferentes aumentos

6.5 Reoloxía e impresión 3D

Os ensaios reolóxicos foron realizados sobre a Porcelana-1. Estes ensaios fixéronse para analizar a influencia dos seguintes factores no seu comportamento reolóxico:

- Proporción entre o po de porcelana e o fluído en que e suspende (auga)
- O tempo de repouso da pasta cerámica dende a súa preparación (dende que se prepara a mestura entre o po de porcelana e o fluído de suspensión)
- A influencia da adición de silicato sódico como axente tixotrópico.
- A influencia da adición de etanol á pasta de porcelana como axente volátil.

Todos os ensaios reolóxicos realizados foron "ramplas de fluxo", para rexistrar os valores de viscosidade aparente da mostra a diferentes velocidades de cizalla.

Por outra parte fixéronse ensaios de impresión 3D na ENSAD París e no CICA utilizando sempre o mesmo deseño para que as valoracións sobre a impresión fosen comparables.



Figura 36- Figuras de Porcelana-Impresas

Imprimíronse mostras da Porcelana-1 coa mesma composición de mestura empregada para facer os ensaios reolóxicos, deste xeito púidose comprobar o verdadeiro comportamento da mostra ó ser impresa e comparar ese comportamento co esperado tralos ensaios reolóxicos.

Ademais diso, fixéronse impresións da Porcelana-2 para comprobar se os ensaios poderían extrapolarse a outras cerámicas de composición similar.

Variación do tempo de preparación

Como primeiro ensaio fíxose un estudo sobre mostras de 100 g de porcelana en po mesturadas con 30 mL de auga destilada e preparadas 0, 24 e 150 horas antes de facerlles o ensaio reolóxico. As gráficas obtidas para estas tres mostras amósanse na Figura 37.

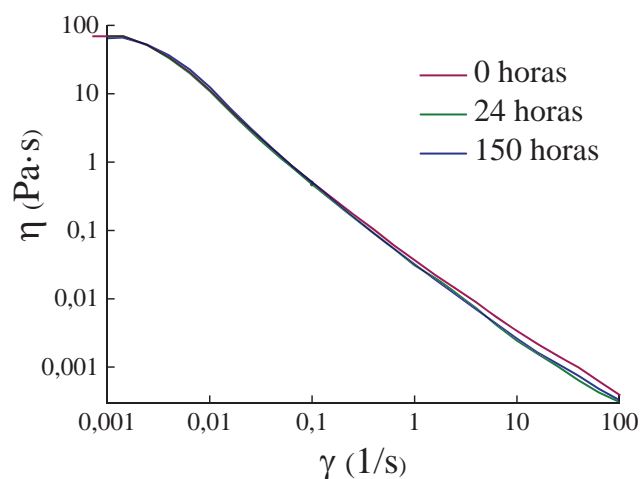


Figura 37- Variación da viscosidade aparente fronte á velocidade de cizalla, para a masa preparada mesturando o po de Porcelana-I con auga e deixándoa en repouso diferentes tempos antes de ser medida.

O comportamento observado é moi similar para as tres mostras, non se aprecian diferencias significativas en todo o rango de velocidades entre as tres mostras. A pesar diso, decídense facer todos os ensaios reolóxicos deixando o mesmo tempo de repouso tras ser preparadas as mostras: 24 horas. Deste xeito garántese que tódolos ensaios sexan realmente comparativos.

Este comportamento correspóndese có comportamento típico dun fluído viscoelástico: un material con dificultade para fluír a velocidades baixas sofre un adelgazamento cando se somete a un esforzo de cizalla de maior magnitude. É por isto que a baixas velocidades de cizalla, as mostras teñen un comportamento semellante ó dun sólido, tal e coma sería nun estado de repouso tras seren impresas. As velocidades de cizalla máis altas simulan a extrusión durante a impresión 3D, e como xa foi explicado anteriormente, a extrusión implica o aliñamento das partículas e unha maior fluidez que se ocasiona como consecuencia un descenso da viscosidade.

Variación da porcentaxe de auga

Tras escoller o tempo de preparación das mostras, decidiuse comprobar a proporción porcelana-auga máis axeitada. Para isto, preparáronse cinco mostras diferentes engadindo dende 25 ata 35 mL de auga a 100 g de po de porcelana (Táboa 7)

Porcelana-1 (g)	Auga (mL)
100	35.0
100	32.5
100	30.0
100	27.5
100	25.0

Táboa 7- Cantidad das mesturas Porcelana-1-auga

As mostras que contiñan 25 e 27.5 mL de auga por cada 100 g de porcelana non foi posible medilas pola súa elevada viscosidade. Estas mostras son demasiado sólidas e o reómetro non está equipado para medir mostras de consistencia tan elevada.

Co ensaio reolóxico das mostras de 30, 32.5 e 35 mL de auga, determinouse que canto maior é a porcentaxe de auga, menor é a viscosidade na maior parte do rango de velocidades de cizalla, tal e como era de esperar, variando no rango que se observa na Figura 38.

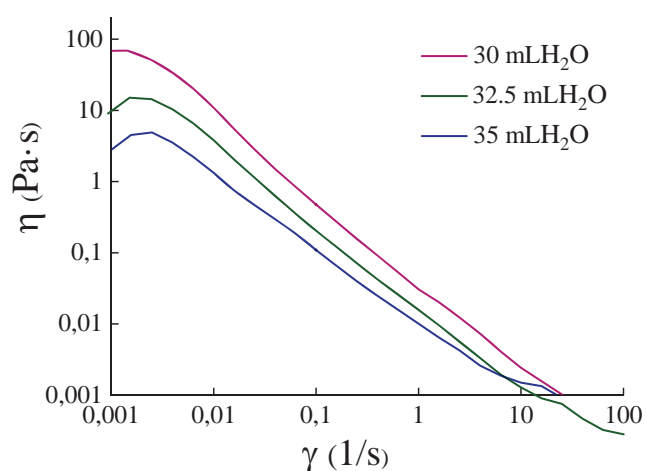


Figura 38- Variación da porcentaxe de auga sobre a Porcelana-1

Unha maior porcentaxe de auga provocará que as capas de caolín estean máis separadas e haxa un maior recubrimento de auga sobre as partículas, o cal favorece o movemento dunhas obre outras (hidroplasticidade) aumentando a fluidez do material, e diminuindo a súa viscosidade.

Na ENSAD imprimíronse figuras a partir de mesturas porcelana-auga das proporcións estudadas. As mesturas de 32.5 e 35 mL de auga por cada 100 g de cerámica teñen unha compoñente líquida demasiado elevada, polo tanto, aínda que a súa fluidez axeitada para ser extruídas, non o é a súa consistencia trala extrusión. A mellor figura impresa foi a correspondente coa mestura de 30 mL de auga por cada 100 g de cerámica (Figura 39).



Figura 39- Figuras de Porcelana-1 (30 mL H₂O / 100 g cerámica)

Neste caso a partir do 91 % da impresión, comezan a aparecer defectos na figura, ós que denominamos “defectos de zig zag” polo que a fluidez da mestura aínda é demasiado elevada.

Efecto do silicato sódico

Tras os estudos realizados para obter a cantidade óptima de auga, decídese optar pola adición de modificadores sobre as mostras. O primeiro deles é un axente tixotrópico: o silicato sódico. A continuación móstrase a táboa que recolle as mostras de cerámica preparadas e as súas proporcións porcelana-auga-silicato sódico (Táboa 8).

Porcelana-1 (g)	Líquido (mL)	Silicato sódico (mL)
100	35.0	0.099
100	32.5	0.097
100	30.0	0.095
100	27.5	0.094
100	25.0	0.092

Táboa 8- Mesturas de porcelana-auga-silicato sódico

Na Figura 40 amósase a curva de viscosidade aparente fronte á velocidade de cizalla da mostra con 30 mL de auga sobre 100 g de porcelana e 0.0955 mL de silicato sódico.

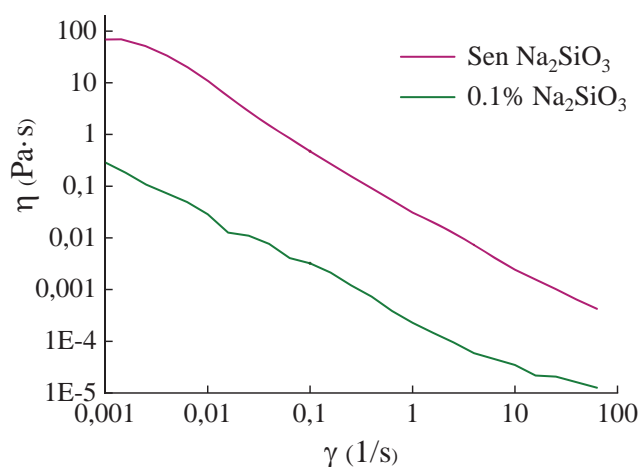


Figura 40- Efecto da adición de silicato sódico sobre a Porcelana-1 mesturada con auga

Con este ensaio verifícase o efecto fluidificante do silicato sódico, dado que a viscosidade da mostra con silicato é dunha orde de 100 unidades de viscosidade (Pa·s) inferior á mostra sen silicato para todo o rango de velocidades de cizalla estudado.

O comportamento a baixas velocidades de cizalla para a mostra que contén silicato é típico ó dun fluído viscoelástico ó igual que a velocidades de cizalla maiores, feito que tamén confirma o efecto fluidificante deste axente tixotrópico.

Sen embargo, durante a impresión (Figura 41) a peza colapsa, derrúbase có seu propio peso e non é posible imprimila.



Figura 41- Figura impresa a partir de porcelana-auga-silicato sódico

O que ocorre é que ó engadir silicato sódico a mostra gaña fluidez, pero tarda demasiado en recuperar a súa elasticidade a baixas velocidades de cizalla durante as medidas reolóxicas, o cal implica que tamén se xere unha maior porcentaxe de defectos durante a impresión.

Dado o comportamento tan pouco apropiado destas mesturas para a impresión, decídese utilizar outro axente modificador.

Efecto do etanol

Trala experiencia do silicato sódico, decídese empregar outro fluidificante, pero que sexa máis volátil, cá auga, o etanol. Como xa se comentou, a idea é que o etanol favoreza o seu secado da pasta cerámica, facendo que aumente a viscosidade máis rápido trala extrusión que ao usar únicamente auga. As mesturas preparadas amósanse na Táboa 9.

Porcelana-1 (g)	Líquido (mL)	EtOH (mL)
100	32.5	8.397
100	30.0	8.238
100	27.5	8.080

Táboa 9- Mesturas porcelana-auga-etanol

Ás mostras que contiñan 27.5 e 30 mL de líquido total non foi posible medirilles as súas propiedades reolóxicas. Ao favorecer o etanol o secado da mostra, esta gaña demasiada rixidez e o equipo non pode aplicar o esforzo suficiente. Foi posible medir a mostra con 32.5 mL de fase líquida por cada 100 g de cerámica (Figura 42).

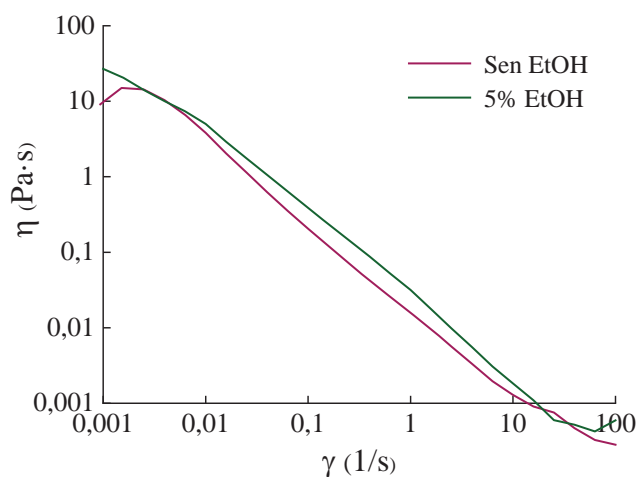


Figura 42- Ensaio porcelana-auga-etanol

Tal e como se esperaba, o etanol aumenta moderadamente a viscosidade das mostras ó aplicarles esforzos de cizalla na maior parte do rango de velocidades estudado (Figura 42). A baixas velocidades, a súa viscosidade é similar á da mostra sen etanol. Se a viscosidade é elevada a baixas velocidades, significa que nun estado de repouso adquirirá maior consistencia, a cal será favorecida tamén pola evaporación do etanol. O

esperado era que a impresión 3D da figura con etanol fose moito mellor que co resto de mostras estudadas.

Ó realizar a impresión 3D comprobouse que ningunha das proporcións que se intentaron medir, nin tampouco a de 32.5 mL de fase líquida, puideron ser impresas. En presenza de etanol a mostra é moi consistente e non pode ser empurrada polo parafuso.

Próbase a imprimir unha mostra con 35 mL de fase líquida por cada 100 g de porcelana e 8.555 mL de etanol (Figura 43) e compróbase que a impresión resulta efectiva case ó 100 % sen apenas defectos.



Figura 43- Impresión de Porcelana-1-auga-etanol

Conclúese que a adición controlada de etanol resultou ser unha boa para lograr a impresión 3D da Porcelana-1 nas condicións de impresión utilizadas.

Acadado este resultado decídese comprobar se se pode aplicar isto á Porcelana-2. Para isto, engadíronselle 8.555 mL de etanol á Porcelana-2. Dada a composición inicial que posúe esta porcelana (un 23 +/- 1 % de auga segundo o fabricante e verificado polo ensaio ATG), a cantidade de fase líquida final é de 35.5 +/- 1 mL de líquido por cada 100 g de porcelana, porcentaxe semellante á realizada coa Porcelana-1.

Imprímese a mestura citada (Figura 44) e compróbase que a impresión é comparable á da Porcelana-1. A impresión foi realizada con éxito, sen defectos de *zigzag*.



Figura 44- Impresión de Porcelana-2-auga-etanol

7 Conclusións/Conclusiones/Conclusions

Conclusións

- Foi posible predicir o comportamento dunha porcelana ó ser extruída atendendo ás súas propiedades reolóxicas, estruturais e á súa composición.
- Confírmouse o efecto fluidificante do silicato sódico e determinouse que non resultou ser un axente tixotrópico ideal para a modificación da porcelana ensaiada para a impresión 3D.
- Confírmouse que o etanol mellora considerablemente a viabilidade de impresión 3D de porcelanas, debido á súa rápida evaporación despois da impresión, o que fai que sexa un compoñente fundamental para preparar unha pasa cerámica en impresión 3D.
- Polo tanto, a conclusión máis importante sacada deste proxecto é que foi posible atopar unhas condicións de preparación dunha pasta cerámica ata conferirlle as propiedades axeitadas para a súa impresión 3D.

Conclusiones

- Fue posible predecir el comportamiento de una porcelana al ser extruida atendiendo a sus propiedades reológicas, estructurales y a su composición.
- Se confirmó el efecto fluidificante del silicato sódico y se determinó que no resultó ser un agente tixotrópico ideal para la modificación de las porcelanas ensayadas para la impresión 3D.
- Se confirmó que el etanol mejora considerablemente la viabilidad de impresión 3D de porcelanas, debido a su rápida evaporación después de la impresión, lo que hace que sea un componente fundamental para preparar una pasta cerámica en impresión 3D.
- Por lo tanto la conclusión más importante sacada de este proyecto es que fue posible encontrar unas condiciones de preparación de una pasta cerámica hasta conferirle las propiedades adecuadas para su impresión 3D.

Conclusions

- - It was possible to predict the behavior of a porcelain when it was extruded according to its rheological, structural and compositional properties.
- - The fluidizing effect of sodium silicate was confirmed and it was determined that it isn't an ideal thixotropic agent for the modification of the porcelains tested for 3D printing.
- - It was confirmed that ethanol considerably improves the viability of 3D porcelain printing, due to its rapid evaporation after printing, which makes it a fundamental component for preparing a ceramic paste in 3D printing.
- - - Therefore, the most important conclusion extracted from this project is that it was possible to find conditions to prepare a ceramic paste until it conferred it the appropriate properties for 3D printing.

9. Bibliografía

- (1) Willeme, F. Photography Sculpture. 43822, 1864.
- (2) Blather, J. E. Manufacture of Contour Relief-Maps. US473901A, 1892.
- (3) Contreras Howard, L. La impresión 3D en el arte, la evolución de la creación <https://www.3dnatives.com/es/impresion-3d-en-el-arte-evolucion-260920182/> (accessed Feb 9, 2020).
- (4) Fontrodona Francolí, J.; Blanco Díaz, R. *Estado actual y perspectivas de la impresión en 3D*; Generalitat de Catalunya: Barcelona, 2014.
- (5) Matus, D. Historia de la impresión en 3D contada en unos pocos hitos <https://es.digitaltrends.com/fotografia/historia-de-la-impresion-en-3d/> (accessed Feb 9, 2020).
- (6) Campos, T. Esta prótesis de pierna impresa en 3D, tiene las 3B <https://www.xataka.com.mx/investigacion/esta-protesis-de-pierna-impresa-en-3d-tiene-las-3b> (accessed Feb 9, 2020).
- (7) Viabilidad de la Impresión 3D de nuevos materiales inorgánicos, cerámicos y composites - Impresoras 3D <http://imprimalia3d.com/recursosimpresion3d/viabilidad-impresion-3d-nuevos-materiales-inorg-nicos-cer-micos-composites> (accessed Feb 9, 2020).
- (8) Callister, W. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 2ª.; Reverté, S. A.: México, 2015.
- (9) El Castellano - Etimología de la lengua española <http://www.elcastellano.org/palabra/cer%C3%A1mica> (accessed Feb 9, 2020).
- (10) Bartolomé, J. F. El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **1997**, 36 (1), 7–20.
- (11) Aboudi Mana, S. C.; Mohd Hanafiah, M.; Khan Chowdhury, A. J. Environmental Characteristics of Clay and Claybased Minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes* **2017**, 155–161.
- (12) Michael Bernardin, A.; Cesino Casagrande, M.; Gracher Riella, H. Comportamiento reológico de la suspensión de gres porcelánico. *Quálicar* **2006**, 117–182.
- (13) Torres Agredo, J.; Mejía de Gutiérrez, R. Influencia en la composición mineralógica de los caolines sobre el desempeño de morteros adicionados con MK. *Dyna* **2007**, 61–67.
- (14) Torres, J.; Mejía, R.; Castelló, R.; Vizcayno, C. Análisis Comparativo de Caolines de Diferentes Fuentes Para La Producción de Metacaolín. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* **2011**, 31, 35–43.

- (15) Estructura cristalina del cuarzo https://es.123rf.com/photo_40234243_cuarzo-cristal-de-roca-mineral-estructura-cristalina-onyx-amatista-y-ágata-de-piedras-preciosas-son-to.html (accessed Feb 10, 2020).
- (16) Impresión 3D de cerámica <https://www.3dwasp.com/en/ceramic-3d-printing-wasp-clay/> (accessed Feb 9, 2020).
- (17) Owen, D.; Hickey, J.; Cusson, A.; Ayeni, O. I.; Rhoades, J.; Deng, Y.; Zhang, Y.; Wu, L.; Park, H.-Y.; Hawaldar, N.; et al. 3D Printing of Ceramic Components Using a Customized 3D Ceramic Printer. *Prog Addit Manuf* **2018**, 3 (1), 3–9. <https://doi.org/10.1007/s40964-018-0037-3>.
- (18) Vaezi, M.; Zhong, G.; Kalami, H.; Yang, S. Extrusion-Based 3D Printing Technologies for 3D Scaffold Engineering. In *Functional 3D Tissue Engineering Scaffolds*; 2018; pp 235–254. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100979-6.00010-0>.
- (19) Moreno Botella, R. *Reología de Suspensiones Cerámicas*; Biblioteca de Ciencias: Madrid, 2005.
- (20) Pérez Martínez, M. R. *Organización y gestión de la fabricación de pastas cerámicas*; Editorial Elearning, S.L., 2015.
- (21) Definición de Reología <https://goldbook.iupac.org/terms/view/R05381> (accessed Feb 9, 2020). <https://doi.org/10.1351/goldbook.R05381>.
- (22) Reómetro Híbrido Discovery DHR2 <https://www.tainstruments.com/dhr-2-2/?lang=es> (accessed Feb 10, 2020).
- (23) Cárdenas, J. C.; López, Ó. J.; Pinto, K. T. Estudio reológico de los fluidos viscoelásticos surfactantes utilizados en operaciones de fracturamiento hidráulico. *Revista Fuentes* **2011**, 9, 5–12.
- (24) Trasvase de fluidos no newtonianos <http://www.adareng.com/es/articulo/trasvase-de-fluidos-no-newtonianos/n-4> (accessed Feb 9, 2020).
- (25) Tuesta, E. G.; Vivas, M.; Sun, R.; Abel. Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. **2005**, 26–36.
- (26) Ceradel <https://www.ceradel.fr/fr/> (accessed Feb 10, 2020).
- (27) Sargadelos <https://www.sargadelos.com/es/content/4-sargadelos-empresa/> (accessed Feb 10, 2020).
- (28) Sigma Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/spain.html> (accessed Feb 10, 2020).
- (29) SAI - Servizos de Apoio á Investigación da Universidade da Coruña <https://www.sai.udc.es/?locale=es> (accessed Feb 9, 2020).
- (30) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª.

- (31) Gavira Vallejo, J. M. *Técnicas Fisicoquímicas En Medio Ambiente*; UNED, 2011.
- (32) Match! <http://www.crystalimpact.com/> (accessed Feb 9, 2020).
- (33) STA 449 F1 Jupiter® <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/productos-soluciones/termogravimetria-simultanea-calorimetria-de-barrido-diferencial/sta-449-f1-jupiter/> (accessed Feb 10, 2020).
- (34) Espectrómetro FT-IR Nicolet™ iS™ 10 <http://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAPC> (accessed Feb 10, 2020).
- (35) Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas - CICA <https://cica.udc.es/> (accessed Feb 10, 2020).
- (36) El microscopio electrónico <https://www.mundomicroscopio.com/microscopio-electronico/> (accessed Feb 10, 2020).
- (37) Trios <https://www.tainstruments.com/discovery-dsc-trios-data-analysis/> (accessed Feb 10, 2020).
- (38) Impresora Delta WASP 2040 PRO <https://www.3dwasp.shop/en/product/delta-3d-printer-delta-wasp-2040-pro/> (accessed Feb 10, 2020).
- (39) ENSAD - École nationale supérieure des Arts Décoratifs, París <https://www.ensad.fr/es> (accessed Feb 10, 2020).
- (40) Rhinoceros <https://www.rhino3d.com/es/> (accessed Feb 10, 2020).
- (41) Cura <https://ultimaker.com/es/software/ultimaker-cura> (accessed Feb 10, 2020).

ANEXO I: Abreviaturas e símbolos

	Galego	Español	English
3D	3 dimensións	3 dimensiones	3 dimensions
DRX	Difracción de Raios X	Difracción de Rayos X	X-Ray Diffraction
ATG	Análise Termogravimétrico	Análisis Termogravimétrico	Thermogravimetric Analysis
IR	Infravermello	Infrarrojo	Infrared
ME	Microscopía electrónica	Microscopía electrónica	Electron microscopy
MEV	ME de varrido	ME de barrido	Sweep ME
MET	ME de transmisión	ME de transmisión	Transmission ME
θ	Ángulo de fase	Ángulo de fase	Phase angle
u.a.	Unidades Arbitrarias	Unidades Arbitrarias	Arbitrary Units
λ	Lonxitude de onda	Longitud de onda	Wavelength
η	Viscosidade	Viscosidad	Viscosity
γ	Velocidade de cizalla	Velocidad de cizalla	Shear rate

ANEXO II: Índice de figuras

Figura 1- Perna protésica modelo Exo-Prosthetic leg impresa en 3D e deseñada polo laboratorio de Biomecánica do Instituto Tecnolóxico de Massachusetts(MIT)	6
Figura 2- Gilles Azaro, o "Escultor de Voz.....	7
Figura 3- Neri Oxman e a súa obra Monocoque	7
Figura 4- Detalle da estrutura cristalina (t-o) do caolín ¹	11
Figura 5- Esquema do efecto da auga no caolín, rodeando as partículas en forma de plaqueta (centro) e introducíndose entre as láminas (t-o) de silicato que constitúen cada partícula (dereita).....	12
Figura 6- Estrutura cristalina do cuarzo ¹	12
Figura 7 Esquema de funcionamento dunha impresora 3D de cerámicas.....	14
Figura 8- Esquema do aliñamento das partículas antes e despois de ser extruídas.....	14
Figura 9 Esquema de xeometría cilíndrica e cabezal de aspas empregados nas medidas reolóxicas neste traballo	16
Figura 10- Diferencias no comportamento de distintos tipos de fluídos.....	18
Figura 11- Difractómetro de raios X de po Siemens D5000.....	24
Figura 12- Equipo STA/TG-DSC Netzsch STA 449 Jupiter	26
Figura 13- Esquema ATR.....	27
Figura 14- Equipo de infravermello ThermoScientific Nicolet iS10	27
Figura 15- Esquema dun microscopio electrónico	28
Figura 16- Microscopio de varrido modelo JEOL JSM 6400	29
Figura 17- Microscopio de varrido de emisión de campo JEOL JSM-7200F.....	29
Figura 18- Microscopio JEOL JEM 1010 de 100 kV.....	30
Figura 19- Reómetro TA Instruments DHR2.....	31
Figura 20- Impresora cerámica Delta WASP 2040	32
Figura 21- Difractogramas da Porcelana-1 e da Porcelana-1 tratada a 1300 °C	33
Figura 22 Ampliación do difractograma de Raios X da Porcelana-1 quenteada a 1300 °C	34
Figura 23- Difractogramas das porcelanas 1, 2 e 3	35

Figura 24- Termograma das porcelanas 1, 2 e 3.....	36
Figura 25- Espectro IR da Porcelana-1.....	37
Figura 26- Imaxe MEV-EC da Porcelana-1 a 1000 aumentos	38
Figura 27- Imaxe MEV-EC da Porcelana-2 a 1500 aumentos	38
Figura 28- Imaxe MEV-EC da Porcelana-3 a 1000 aumentos	38
Figura 29- Imaxe MEV-EC da Porcelana-1 a 7000 aumentos	39
Figura 30- Imaxe MEV-EC da Porcelana 1 a 17000 aumentos	39
Figura 31- Imaxe MEV-EC da Porcelana-2 a 7000 aumentos	39
Figura 32- Imaxe MEV-EC da Porcelana-2 a 18000 aumentos	39
Figura 33- Imaxe MEV-EC da Porcelana-3 a 7000 aumentos	39
Figura 34- Imaxe MEV-EC da Porcelana-3 a 18000 aumentos	39
Figura 35- Imaxes MET da Porcelana 1 a diferentes aumentos	40
Figura 36- Figuras de Porcelana-1impresas	41
Figura 37- Variación da viscosidade aparente fronte á velocidade de cizalla, para a masa preparada mesturando o po de Porcelana-1 con auga e deixándoa en repouso diferentes tempos antes de ser medida.	42
Figura 38- Variación da porcentaxe de auga sobre a Porcelana-1	43
Figura 39- Figuras de Porcelana-1 (30 mL H ₂ O / 100 g cerámica).....	44
Figura 40- Efecto da adición de silicato sódico sobre a Porcelana-1 mesturada con auga	45
Figura 41- Figura impresa a partir de porcelana-auga-silicato sódico	46
Figura 42- Ensaio porcelana-auga-etanol.....	47
Figura 43- Impresión de Porcelana-1-auga-etanol	48
Figura 44- Impresión de Porcelana-2-auga-etanol	49

ANEXO II: Índice de táboas

Táboa 1- Resumo das principais técnicas de impresión 3D	8
Táboa 2- Información técnica da Porcelana-1 proporcionada polo comerciante	22
Táboa 3- Información técnica da Porcelana-2 proporcionada polo comerciante	22
Táboa 4- Información técnica da Porcelana-3 proporcionada pola empresa Sargadelos	23
Táboa 5- Información química do etanol	23
Táboa 6- Información química do silicato sódico	23
Táboa 7- Cantidade das mesturas Porcelana-1-auga	43
Táboa 8- Mesturas de porcelana-auga-silicato sódico.....	45
Táboa 9- Mesturas porcelana-auga-etanol.....	47

ANEXO III: Cronograma

Neste anexo amósase un cronograma orientativo da realización do traballo. Os cadrados de cor malva (□) representan o tempo durante o que se realizou o traballo. Os números que se atopan no interior de cada cadro malva son o nº de horas adicadas ás actividades referentes ó TFG ou a actividades divulgativas (Participación en EXPOCIENCIA UDC).

Actividades	Semanas																										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Tutorías	2						3						2	2									5	2			
Revisión bibliográfica	12	12	12	12					12	12			8	6						12	10			4	3	2	
Redacción			15	6																		16	12	5	10		
¹ *Formación para o uso do reómetro				4				4																			
² *Ensaio reolóxico				8	8				10	10	10		8		8		8	8									
Interpretación de datos				2	2						6	12	5				6	10	2	9							
³ *Participación en EXPOCIENCIA UDC							8								10												
Preparación de porcelanas para caracterización								2									2				1						
⁴ *Formación en microscopía									4	3									3								
Preparación da exposición																										12	
Exposición																											1

A continuación fanse unhas aclaracións sobre este cronograma:

- ¹*Formación para o uso do reómetro: asistín a dúas charlas impartidas no CICA por Carlos Gracia, traballador da empresa TA Instruments que realizou a instalación do equipo.
- ²*Ensaio reolóxico: inclúen a preparación das pastas e realización do ensaio.
- ³*Participación en EXPOCIENCIA UDC: Participei en dúas edicións do concurso EXPOCIENCIA, organizado pola Unidade de Divulgación Científica da UDC. En ambos participei na categoría “*póster*” elaborando dous carteis de carácter divulgativo. O primeiro deles foi realizado en colaboración cun compañeiro de QUIMOLMAT 1, Jorge Salgado, resultando gañadores do terceiro premio. O segundo deles realiceino de maneira individual e o tema foi o motivo da coloración dos lagos rosas, gañando o primeiro premio.
- ⁴*Formación en microscopía: puiden asistir cos alumnos do Máster de Investigación Química e Química Industrial ó SAI, onde se nos impartiron varias charlas sobre microscopía electrónica e permitíronnos manexar os equipos baixo supervisión.

Fe de erratas

Traballo de fin de grao en química: Estudo e modificación de porcelanas para impresión 3D.

Alumna: Noelia Loureiro Gammariello

Páxina	Erro	Corrección
Índice	Obxectivos na páxina <u>19</u>	Páxina <u>20</u>
1	“grazas <u>os</u> avances”	“grazas <u>ós</u> avances”
10	Error de referencia	Referencia nº 2
22	“Porcelana-1I”	“Porcelana-2”
27	“coas <u>nas</u> frecuencias”	“coas frecuencias”
33	“diferentes transformacións <u>que</u> no caolín e feldespató”	“diferentes transformacións no caolín e feldespató”
35	“diferente <u>o</u> observado”	“diferente <u>ó</u> observado”
36	Faltan as cores na lenda da Figura 24	● Porcelana-1, ● Porcelana-2, ● Porcelana-3
48	“resultou ser unha boa para”	“resultou ser unha boa <u>modificación</u> para”
50	“preparar unha <u>pasa</u> ”	“preparar unha <u>pasta</u> ”