



**Trabajo de Investigación:
MANUFACTURA ADITIVA DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS
MODIFICADAS.**

Autor:

Edisson Fernando Ordoñez Ordoñez

Asesor:

Prof. Henry Alonso Colorado Lopera, PhD

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica

Universidad de Antioquia

Septiembre 2018, Medellín

RESUMEN

Resumen

En esta investigación se usa arcilla tipo caolinita y una pasta cerámica (previamente procesada) como materia prima para caracterizar los parámetros óptimos de impresión con el fin de conformar diferentes piezas por medio de la impresión 3D haciendo uso de la técnica de extrusión, siendo esta técnica simple y económica con respecto a otras tecnologías de impresión 3D, la cual a futuro podría reemplazar algunas de las tecnologías de producción en serie. Lo que se busca principalmente es realizar dos modificaciones a las materias primas como son la adición de aditivos defloculantes, esto, con el fin de modificar la viscosidad de la pasta cerámica, la otra modificación que se pretende realizar es la adición de desechos peligrosos con el fin de inmovilizarlos y a su vez buscar un aporte a las propiedades mecánicas de las piezas impresas. Para la pasta se fabricarán diferentes muestras con variaciones de la fracción volumétrica de arcilla respecto al agua; también para dos tipos de aditivo (silicato de sodio y poliacrilato de sodio); para las muestras de arcillas modificadas con desecho de polvo de acería se realizará una variación en la fracción volumétrica de la arcilla respecto al agua para diferentes porcentajes de residuos en peso.

TABLA DE CONTENIDO

Contenido

Resumen	3
Lista de Figuras	8
Lista de Tablas	11
1. Introducción	2
1.1. Planteamiento del problema.....	2
1.2. Hipótesis.....	3
1.3. Objetivos.....	3
Objetivo General.....	3
Objetivos específicos.....	3
2. Marco teórico	5
2.1. Impresión 3D.....	5
2.1.1. Construcción del modelo en CAD.....	5
2.1.2. Comunicación con la impresora.....	5
2.1.3. Construcción del modelo capa por capa.....	5
2.1.4. Limpieza y terminado del modelo.....	5
2.2. Caracterización de materiales.....	6
2.2.1. Análisis SEM.....	6
2.2.2. Análisis DRX.....	6
2.2.3. Reología.....	6
2.3. Defloculantes.....	6
2.4. Método de Arquímedes para determinar densidades.....	7
2.5. Reología.....	8
3. Revisión bibliográfica	11
3.1. Impresión 3D.....	11
3.2. Defloculantes.....	15
3.3. EAFD.....	15
4. Materiales y métodos	18
4.1. Materia prima.....	18
4.2. Secado y sinterización.....	18
4.3. EAFD.....	19
5. Manufactura aditiva de pastas cerámicas con la técnica de impresión 3D DIW	21
5.1. Experimentación.....	21

5.1.1.	Preparación de la pasta.....	21
5.1.2.	Caracterización.....	21
5.2.	Resultados y discusión.....	22
5.2.1.	Resultados del diseño de experimentos.....	22
5.2.2.	Variación de flujo.....	24
5.2.3.	Estabilidad dimensional.....	25
5.2.4.	Pérdidas por ignición.....	26
5.2.5.	Resultados ensayo SEM.....	27
5.2.6.	Resultados ensayo EDS.....	27
5.2.7.	Ensayo de compresión.....	28
5.2.8.	Distribucion Weibull.....	30
5.2.9.	Análisis DRX.....	31
5.2.10.	Análisis CREEP.....	32
5.2.11.	Piezas conformadas.....	35
6.	Fabricación por manufactura aditiva de arcilla con polvo de desecho de acería de horno eléctrico (EAFD).....	37
6.1.	Experimentación.....	37
6.1.1.	Preparación de la arcilla.....	37
6.1.2.	Caracterización.....	38
6.2.	Resultados y discusión.....	39
6.2.1.	Resultados del diseño de experimentos.....	39
6.2.2.	Resultados ensayo SEM.....	40
6.2.3.	Resultados ensayo EDS.....	41
6.2.4.	Ensayo de compresión.....	42
6.2.5.	Análisis de CREEP.....	44
6.2.6.	Resultados Weibull.....	48
6.2.7.	Resultados ensayo DRX.....	49
7.	Conclusiones.....	52
7.1.	Conclusiones pastas cerámicas.....	52
7.2.	Conclusiones Arcillas con EAFD.....	52
	Bibliografía.....	54

LISTA DE FIGURAS

Lista de Figuras

Figura 1. Aspectos generales del proceso de impresión 3D: a) Dibujo técnico de la pieza; b) Archivo STL; c) Trayectoria generada por el software de impresión; d) Pieza impresa.	6
Figura 2. Acción reacción del agua.	7
Figura 3. Proceso de Estereolitografía. [23].....	12
Figura 4. Proceso Sinterizado láser selectivo (SLS). [23].....	12
Figura 5. Comparación de precios vs unidades en métodos tradicionales de producción (MTDP) y manufactura aditiva de sinterizado laser selectivo (SLS). [28].....	13
Figura 6. Clasificación de la manufactura aditiva. [5]	14
Figura 7. Clasificación de los materiales cerámicos basada en aplicaciones. [48]	18
Figura 8. Proceso de generación de EAFD.	19
Figura 9. Resultados de la experimentación.....	24
Figura 10. Detalles de las muestras impresas. 10a Vf. 50-Pol-0.2A; 10b muestra Vf. 53-Pol-0.8A; 10c muestra Vf. 50-Sil-0.2A; 10d muestra Vf. 50-Sil-0.8A.	24
Figura 11. Pruebas utilizando dos tipos de boquillas	25
Figura 12. Cambio dimensional durante el proceso de sinterizado.....	26
Figura 13. Pérdidas por ignición.	26
Figura 14. SEM para: A) 50-Pol-0.2A; B) 53-Pol-0.8A	27
Figura 15. Mapeo EDS para la muestra Vf 50-Pol-0.2	28
Figura 16. Mapeo EDS para la muestra Vf 53-Pol-0.8	28
Figura 17. Curvas Esfuerzo – Deformación para Vf 50-Pol-0.2 y Vf 53-Pol-0.8.....	29
Figura 18. Comparación del esfuerzo máximo a compresión contra densidad	29
Figura 19. Falla por compresión de las piezas.	30
Figura 20. Resultados de la distribución de Weibull: a) probabilidad de falla; b) análisis de Weibull; c) módulo de Weibull.....	31
Figura 21. Análisis DRX para Vf 50-Pol-0.2 y Vf 53-Pol-0.8.....	32
Figura 22. Complianza de Creep y Recuperación. A) Vf 50_Pol_0.2; B) Vf 53 Pol_0.8.....	32
Figura 23. a) Curva experimental con curva ajustada para el comportamiento reológico de la muestra Vf50-Pol-02; b) Deformación estimada vs Deformación Experimental.	34
Figura 24. Muestras impresas con la pasta cerámica	35
Figura 25. Preparación de la arcilla.....	37
Figura 26. Proceso de impresión. A) Plano de la pieza; B) Trayectoria generada por software de impresión; C) Archivo STL; D) Pieza impresa.	38
Figura 27. Resultado de la experimentación.	40
Figura 28. Detalles de las piezas impresas. A) EAF 0; B) EAF 10; C) EAF 20.	40
Figura 29. Comparación de SEM para la arcilla, el desecho EAFD y las muestras EAF 0, EAF 10 y EAF 20	41
Figura 30. EDS para EAF 10	42
Figura 31. EDS para EAF 20.	42
Figura 32. Curvas de Esfuerzo – Deformación para el ensayo de compresión.....	43
Figura 33. Comparación del esfuerzo máximo a compresión contra densidad.....	43
Figura 34. Falla por compresión de las diferentes muestras.	44

Figura 35. a) Curva experimental con curva ajustada para el comportamiento reológico de la muestra EAF 10.....	45
Figura 36. Comportamiento de las constantes elásticas y de amortiguación obtenidos del modelo de Burgers.....	46
Figura 37. Resultados de la distribución de Weibull: a) probabilidad de falla; b) análisis de Weibull; c) módulo de Weibull.....	49
Figura 38. Análisis DRX de EAFD, a) patrón de difracción, b) análisis Rietveld.....	50
Figura 39. Análisis DRX Arcillas modificadas.....	50

LISTA DE TABLAS

Lista de Tablas

Tabla 1. Tecnologías de manufactura aditiva. Periodos de desarrollo [22], [23].....	11
Tabla 2. Composición química EAFD	19
Tabla 3. Experimentación pastas cerámicas.....	21
Tabla 4. Composición de pasta cerámica.	22
Tabla 5. Análisis químico FRX - IOLB10-096.....	22
Tabla 6. Composición de muestras sinterizadas. EDS	27
Tabla 7. Parámetros ajustados.	34
Tabla 8. Parámetros experimentales.....	34
Tabla 9. Comparación de los coeficientes teóricos y experimentales	35
Tabla 10. Experimentación arcilla modificada con EAFD	38
Tabla 11. Análisis EDS de las muestras de arcilla modificada con EAFD.....	41
Tabla 12. Coeficientes de elasticidad y amortiguación del modelo de Burgers.....	45

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. Planteamiento del problema.

La impresión 3D es una de las técnicas de manufactura aditiva [1] más utilizadas actualmente debido a la versatilidad y facilidad de crear piezas con geometrías complejas directamente desde archivos de diseño asistido por computadora (CAD) [2]. Actualmente se aplican diferentes métodos tradicionales de conformado para los cerámicos como el centrifugado, el torneado y el moldeado, que pueden funcionar en conjunto o completamente sustituidos en el futuro por la manufactura aditiva (AM), con el fin de generar geometrías complejas para el prototipado rápido, buscando utilizar nuevos componentes que mejoren ciertas características de estos materiales [3]–[5].

Direct ink writing (DIW) como una técnica basada en extrusión es una de las técnicas de impresión 3D más económicas y versátiles para incorporar nuevos materiales [4], y también es bastante popular por su costo relativamente bajo [6] en comparación con otras técnicas para la cerámica como Estereolitografía (SLA) [5] o sinterización selectiva por láser (SLS) [1]. Las materias primas en DIW se pueden producir en otros lugares y, por lo tanto, se pueden adaptar los desechos y los nuevos materiales según la necesidad o la demanda [7].

Las arcillas son materiales cerámicos que no se pueden procesar tan fácilmente por AM principalmente por la presencia de agua, la cual genera diferentes porosidades que se traduce en una contracción volumétrica y una porosidad que reduce las propiedades mecánicas considerablemente [8], [9]. La defloculación se logra agregando a la suspensión cantidades adecuadas de sustancias alcalinas solubles llamadas defloculantes [10], estos intercambian sus iones con los de las partículas de arcilla para que todas las partículas de arcilla alcancen una carga electrostática equivalente [11]. En tal estado, las partículas de arcilla se repelen entre sí y no se segregan. No importa qué tan cerca estén empaquetados, existe una fuerza de repulsión entre ellos que actúa como un lubricante [11]. La cantidad exacta de defloculante solo puede establecerse mediante pruebas. El defloculante es responsable de dispersar las partículas de arcilla en presencia de agua generando una pasta fluida con contenidos altos de arcilla y bajos de agua [11], lo cual se refleja en una densidad mayor al momento de evaporar el agua. Por otra parte, la importancia de inmovilizar un residuo peligroso haciendo uso de un material cerámico cobra relevancia debido a la alta demanda de producción de acero, lo cual genera una serie de problemáticas ambientales en el mundo. Según la World Steel Association, la producción mundial de acero fue de 1640 millones de toneladas para el año 2014 [12]. Los hornos de arco eléctrico trabajan en condiciones que promueven la volatilización de elementos hierro, zinc, cadmio y plomo los cuales son condensados en el extractor del horno [13], y si no se les da un adecuado tratamiento pueden generar riesgos ambientales.

Los materiales cerámicos reforzados con partículas ya han tenido buenos resultados respecto a propiedades mecánicas y son ampliamente utilizados como materiales compuestos, debido a la naturaleza de los residuos, los cuales contienen elementos que pueden brindar características al material cerámico [14], se busca la relación óptima de desecho que permita extraer la arcilla y evaluar las mejoras respecto a algunas propiedades mecánicas.

En ésta investigación se busca obtener los parámetros adecuados para poder generar piezas imprimibles haciendo uso de una extrusora de arcilla, a dicha arcilla se le pretende agregar principalmente dos aditivos, el primero con el fin de modificar su porosidad, un defloculante y el segundo buscando inmovilizar residuos peligrosos y analizar su aporte a las propiedades mecánicas, el desecho de polvo de acería (electric arc furnace steel dust EAF) que es un residuo peligroso generado por la industria metalúrgica [15].

1.2.Hipótesis

Con el fin de optimizar el conformado de las piezas impresas se adiciona un aditivo defloculante que permite preparar una pasta cerámica con menores contenidos de agua y que sugiere una mayor densidad y una menor contracción volumétrica. Así mismo el uso de un desecho como aditivo en la arcilla permite inmovilizar un material potencialmente peligroso y además aportar propiedades mecánicas a las piezas impresas.

1.3.Objetivos

Objetivo General

- Desarrollar y caracterizar una formulación de arcilla con aditivos cerámicos para la fabricación de piezas de diversas geometrías por medio de manufactura aditiva.

Objetivos específicos

- Determinar los materiales y las proporciones a usar, tales como aditivos y otros materiales que modifiquen las propiedades necesarias para el fin buscado.
- Hacer uso de un material considerado un desecho industrial en la formulación, y determinar la mayor proporción del mismo que se pueda utilizar para conformar piezas imprimibles.
- Determinar parámetros como el flujo y la velocidad del extrusor para la conformación de las piezas fabricadas.
- Caracterizar las piezas resultantes con diversas técnicas fisicoquímicas.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

2. Marco teórico

Existen varias tecnologías que se utilizan para el prototipado rápido, en la construcción de prototipos es fundamental la rapidez, esta rapidez influye en el tiempo total del proceso de diseño. En general la mayoría de estas tecnologías requiere de 3 a 72 horas para construir una pieza. Aunque existen diversas técnicas de prototipado rápido, todas emplean la misma secuencia de impresión [6].

2.1. Impresión 3D

2.1.1. Construcción del modelo en CAD.

El modelo se crea con la ayuda de un software CAD (Figura 1a), o con un scanner 3D y se exporta en formato STL, que es un formato que únicamente conserva información de la forma y dimensiones del modelo generado (Figura 1b). La forma de representar superficies del STL es mediante triángulos planos, cuantos más triángulos se utilicen mayor será la precisión, pero a costa de un archivo más grande y mayor tiempo de procesado [16].

2.1.2. Comunicación con la impresora

El software procesador genera las trayectorias del extrusor a partir del modelo en formato STL las traduce a un lenguaje que pueda leer la impresora, en este caso genera un código G que puede ser interpretado como coordenadas de ubicación del cabezal de impresión. El programa de preprocesamiento corta el modelo STL en un número de capas de pequeño espesor como muestra la Figura 1c y genera una estructura adicional para soportar el modelo durante su fabricación de ser necesario. Cada empresa provee su propio software preprocesador [17].

2.1.3. Construcción del modelo capa por capa

Este paso es la construcción en sí de la pieza. El software comunica el código G con la impresora y configura la trayectoria, el punto de partida del extrusor y el avance de cada uno de los motores que mueven el cabezal de impresión [18]. Obteniendo la pieza impresa en un material predeterminado como presenta la Figura 1d, lista para el uso o el post procesado de ser necesario.

2.1.4. Limpieza y terminado del modelo

El paso final es el post procesado, esto incluye el extraer la pieza de la máquina y quitarle los soportes generados durante el proceso de impresión. Algunas técnicas requieren además un curado final, una limpieza, un tratamiento superficial o sinterizado con el fin de darle el acabado final antes de poner en funcionamiento la pieza fabricada [19].

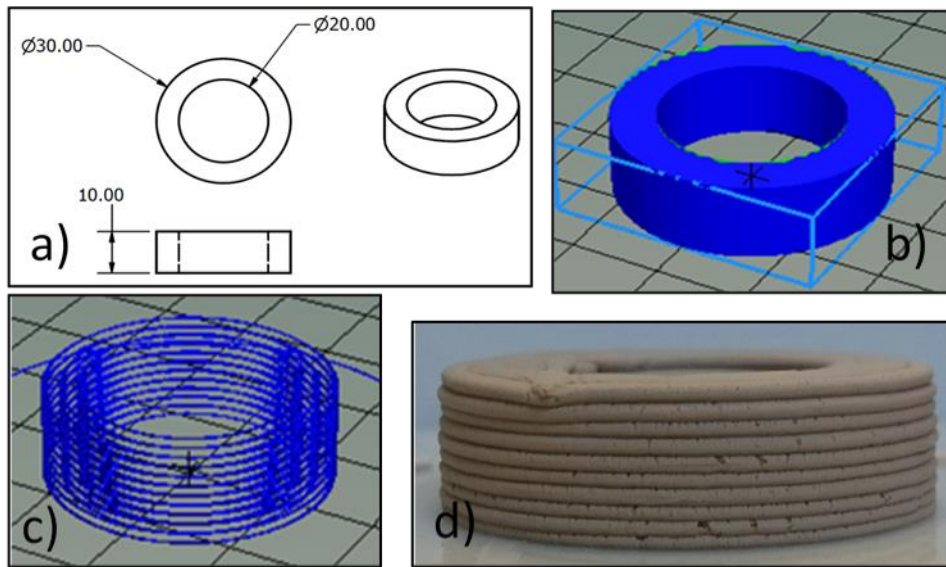


Figura 1. Aspectos generales del proceso de impresión 3D: a) Dibujo técnico de la pieza; b) Archivo STL; c) Trayectoria generada por el software de impresión; d) Pieza impresa.

2.2. Caracterización de materiales

Para poder realizar una definición exacta del material obtenido es necesario medir ciertos parámetros que representan cuantitativamente a un material en específico, por esta razón es necesario realizar una serie de análisis tanto mecánicos como químicos.

2.2.1. Análisis SEM.

La microscopía electrónica ofrece la posibilidad de obtener mayor resolución que la óptica, además de disponer de herramientas complementarias derivadas de aspectos como la posibilidad de obtener información microestructural o de obtener información química mediante el análisis de Rayos X. Además, ayuda a identificar porosidades o impurezas internas del material.

2.2.2. Análisis DRX.

La difracción de rayos X aplicada al análisis de materiales cristalinos, permiten obtener, en forma no destructiva, importante información sobre fases presentes, tensiones residuales, micro-deformaciones y orientaciones cristalográficas.

2.2.3. Reología

La reología se encarga de describir la relación entre fuerzas, deformaciones y tiempo en un material viscoso. Está relacionada con la densidad de cada material y éste estudio ayuda a entender la estabilidad dimensional de la pasta conformada que es objeto de estudio.

2.3. Defloculantes.

El defloculante se encarga de dispersar partículas de arcilla en una muestra de manera que la pasta obtenida se haga más fluida y con una densidad elevada, es decir, una proporción elevada de arcilla, pero manteniendo la fluidez. La defloculación se logra añadiendo al agua

de la suspensión cantidades adecuadas de sustancias alcalinas solubles denominadas defloculantes. Estos intercambian sus iones con los de las partículas de arcilla de modo que todas las partículas de arcilla alcanzan una carga electrostática equivalente. En tal estado, las partículas de arcilla se repelen entre sí y no se segregan. Sin importar lo cercanas que se encuentren empaquetadas, hay una fuerza de repulsión entre ellas que actúa como lubricante [11].

2.4. Método de Arquímedes para determinar densidades

Valiéndose de la tercera ley de Newton es posible usar balanzas para determinar densidades usando el principio de Arquímedes. En un recipiente con agua se introduce un objeto, el agua va a generar un empuje (E) sobre el cuerpo. Según el principio de Arquímedes el empuje será:

$$E = V_{\text{cuerpo}} * \rho_{\text{agua}} * g = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{\rho_{\text{cuerpo}}} * \rho_{\text{agua}} * g$$

Según la tercera ley de Newton (acción y reacción) el cuerpo reaccionará sobre el agua (y el vaso) con una fuerza igual y opuesta. Es decir, al sumergir el cuerpo en agua, como se ilustra en Figura 2, la balanza incrementará su valor en una magnitud igual a m_E :

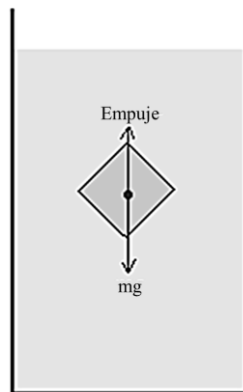


Figura 2. Acción reacción del agua.

$$\frac{E}{g} = m_E = V_{\text{cuerpo}} * \rho_{\text{agua}} = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{\rho_{\text{cuerpo}}} * \rho_{\text{agua}}$$

$$m_E = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{\rho_{\text{cuerpo}}} * \rho_{\text{agua}}$$

$$\rho_{\text{cuerpo}} = \frac{m_{\text{cuerpo}}}{m_E} * \rho_{\text{agua}}$$

2.5. Reología.

El comportamiento reológico de los lodos se estudió con un reómetro Malvern (modelo Gemini HR Nano) con un par que oscila entre 10 nNm y 200 nNm. Los resultados se analizaron con el modelo de Burgers, que combina constantes elásticas y de amortiguación con el comportamiento elástico y viscoso del material bajo estrés. La ecuación 1 resume la ecuación generalizada del modelo de Burgers. σ_0 es el esfuerzo aplicado, ξ_M la constante elástica del modelo de Maxwell, η_M la constante de amortiguación del modelo de Maxwell, ξ_{KV} la constante elástica de Kelvin-Voigt, y η_{KV} como la constante viscosa de Kelvin-Voigt.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\xi_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \cdot t + \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}} \cdot \left[1 - e^{-\frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}} \cdot t} \right] \quad (1)$$

En este método, los parámetros a, b, c y z se obtuvieron en base a la estimación de error (MSE), teniendo en cuenta las siguientes consideraciones: para la deformación instantánea, $a = \frac{\sigma_0}{\xi_M}$; pendiente de la gráfica tiempo – deformación en la zona lineal $b = \frac{\sigma_0}{\eta_M}$; máxima deformación adquirida por el sistema antes de alcanzar la deformación lineal $c = \frac{\sigma_0}{\xi_{KV}}$; deformación relacionada con el crecimiento exponencial $z = \frac{\xi_{KV}}{\eta_{KV}}$.

La ecuación 2 resume todos estos factores.

$$\varepsilon(t) = a + b \cdot t + c \cdot [1 - e^{-z \cdot t}] \quad (2)$$

MSE es un estimador de errores, resumido en la ecuación 3:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_{est} - Y_{exp}| \quad (3)$$

donde Y_{est} : es el valor estimado con el modelo, y Y_{exp} es el valor obtenido experimentalmente.

CAPÍTULO 3.

REVISIÓN

BIBLIOGRÁFICA

3. Revisión bibliográfica

3.1. Impresión 3D

El continuo desarrollo de las tecnologías de manufactura y de los nuevos materiales encamina la investigación a indagar en nuevos procedimientos y métodos que se adapten a las necesidades particulares [20], es así como la impresión 3D une la flexibilidad de las nuevas tecnologías y la utilización de diversos materiales en el desarrollo de geometrías complejas [21]. La manufactura aditiva tiene más de 30 años de historia en los cuales ha existido un desarrollo de las diferentes tecnologías como se presenta en la Tabla 1, en donde éstas ya no se utilizan sólo para la fabricación de prototipos [22].

Tabla 1. Tecnologías de manufactura aditiva. Periodos de desarrollo [22], [23]

Nombre	Sigla	Desarrollo
Estereolitografía	SLA	1986 - 1988
Fabricación de Objetos Laminados	LOM	1985 - 1991
Modelado por deposición fundida	FDM	1988 - 1991
Sinterizado láser selectivo	SLS	1987 - 1992
Impresión 3D	3DP	1985 - 1997

La estereolitografía es uno de los primeros métodos de manufactura aditiva en donde un contenedor de resina fotosensible es curado por medio de un láser que previamente tiene asignada una trayectoria, una vez terminada una capa, la plataforma se desplaza hacia abajo dando lugar a una nueva película de resina para posteriormente generar la siguiente capa del modelo (Figura 3). Es de gran interés éste proceso ya que a partir de aquí se genera el concepto de manufactura aditiva, debido a que el principio de construcción por capas es el que se sigue utilizando hasta la actualidad haciendo uso de nuevos materiales y métodos.

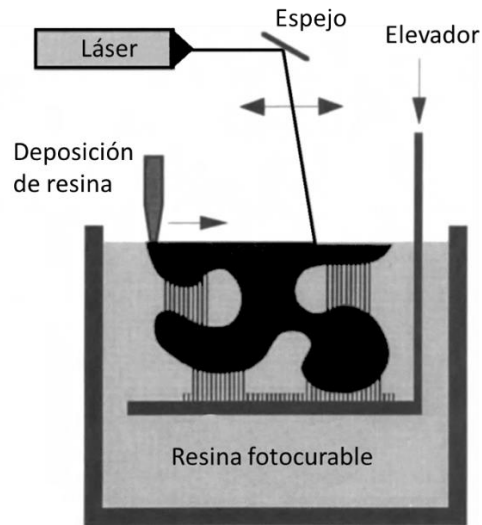


Figura 3. Proceso de Estereolitografía. [23]

Otro método que se puede utilizar como referencia es el sinterizado láser selectivo (SLS) ya que es otro de los primeros métodos desarrollados y actualmente sigue vigente, además es una técnica ampliamente utilizada en la impresión tanto de cerámicos como de metales debido a su gran versatilidad y a la facilidad de poder trabajar con polvos, lo cual brinda a los modelos una resolución en función de la granulometría del material (Figura 4). Además de que las piezas finales generalmente no necesitan postproceso ya que debido a que la sinterización une las partículas del material base, la pieza final tiene buenas características tanto físicas como funcionales.

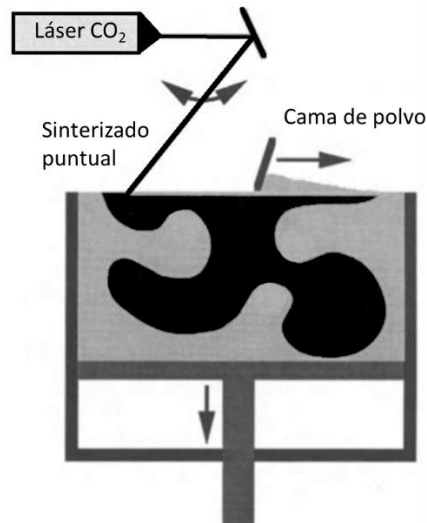


Figura 4. Proceso Sinterizado láser selectivo (SLS). [23]

En la actualidad existen diferentes métodos de manufactura aditiva utilizados en diferentes campos de la ingeniería [1], los cuales buscan acoplar materiales tradicionales y nuevos a las exigencias de la manufactura flexible [24]. Actualmente los consumidores buscan que los productos se adapten a sus necesidades y no ellos adaptarse al producto, es así como la manufactura flexible pretende suplir las necesidades particulares de cada uno de ellos y es

aquí donde la manufactura aditiva sale a relucir [25]. Hablando de costos de producción, la manufactura aditiva beneficia a la baja y media producción, tal como lo describe Mellor et al. en el 2014 [26]. Debido a que en volúmenes altos de producción los costos se reducen considerablemente como se muestra en Figura 5. Sin embargo el desarrollo de prototipos o piezas a medida tiene un beneficio tanto en costo como en velocidad de producción [27].

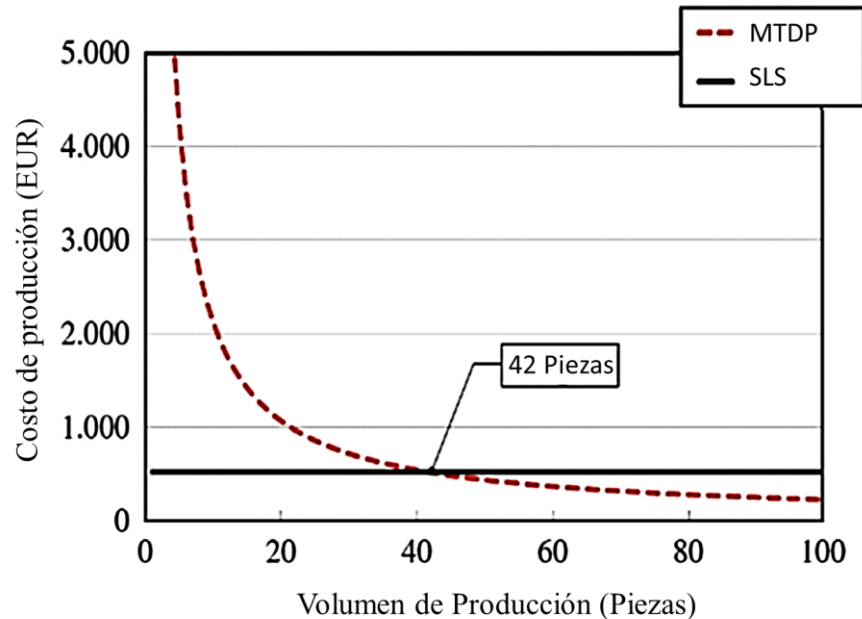


Figura 5. Comparación de precios vs unidades en métodos tradicionales de producción (MTDP) y manufactura aditiva de sinterizado laser selectivo (SLS). [28]

Los diferentes métodos de impresión 3D están resumidos en la Figura 6. Particularmente para los cerámicos también existen métodos ampliamente estudiados como es el sinterizado láser puntual (SLS) [2] o el aglomerado por resina (SLA) [5], pero éstos métodos tienen el inconveniente de que tienen un elevado costo tanto la maquinaria, como los mismos materiales debido a la preparación que tiene la materia prima [7].

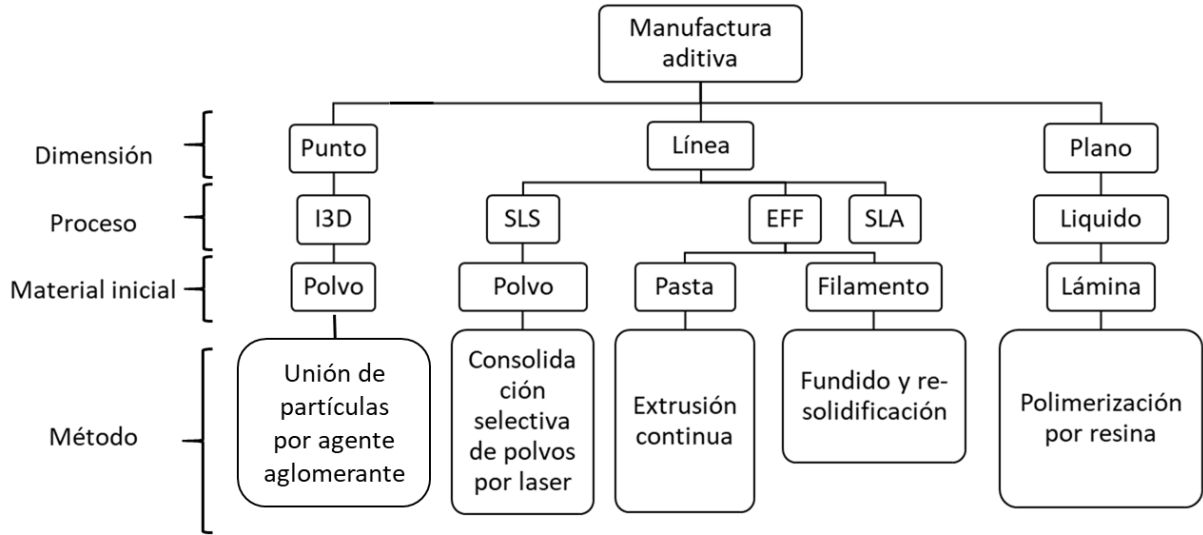


Figura 6. Clasificación de la manufactura aditiva. [5]

Sachs en 1992 [6] utiliza archivos STL exportados desde un software de diseño CAD directamente en la impresión utilizando el método de “ink-jet” que consiste en depositar un aglomerante en una capa de polvo, obteniendo así geometrías complejas a partir de un modelo computacional. También Sach en 1993 [6] utilizó el método “ink-jet” para formar piezas de geometría compleja desde un modelo CAD y habla de los materiales que se pueden utilizar en ésta técnica como polvos cerámicos o metálicos, con el fin de obtener piezas funcionales, habla también de las implicaciones físicas que tiene la contracción de las capas del polvo utilizado y comenta que los métodos de manufactura aditiva pueden llegar a competir con los métodos de manufactura sustractiva. En 1996 Yan [29] describe la manufactura aditiva como un método rápido de generar modelos y prototipos en 3d directamente desde archivos generados por computador y realiza un análisis de las diferentes áreas de aplicación como el diseño en ingeniería, la manufactura, y el modelado para el mercadeo y hace alusión a los costos, tiempo y calidad de los modelos generados, parámetros que se deben tener en cuenta dependiendo del método y materiales a utilizar, ya que pueden incrementar el costo del modelo o no generar la precisión deseada respecto a medidas. En 1998 Pham [30] describe los métodos de prototipado rápido incluyendo diferentes métodos de manufactura aditiva, y explica cómo éstos procesos están encaminados a reducir el tiempo de desarrollo de un producto, los costos de manufactura y tiempos de entrega. Hon 2008 [3] explica el método de “Direct Writing”, que consiste en depositar material en una trayectoria determinada y generar un modelo capa a capa al apilar los filamentos depositados. Habla de la versatilidad de esta técnica y del gran avance que representa poder trabajar diferentes escalas, desde nanómetros a milímetros, al poder manipular el espesor de las capas, lo cual genera unos mejores acabados y más precisión en las piezas impresas. En el 2010 Kumar [31] hace uso del prototipado rápido y de la técnica de sinterizado láser para obtener materiales compuestos con el uso de polvos cerámicos especializados. Es así, como Revelo en el 2016 [4] en búsqueda de obtener un método económico de impresión 3d utiliza la deposición de material por medio de la extrusión para depositar filamentos de arcilla caolinita haciendo una

variación en los porcentajes de agua con el fin de obtener una relación agua/arcilla óptima para poder extraer. Uno de los principales inconvenientes encontrados en este caso es que los bajos contenidos de agua producen una pasta que no se puede extraer y los contenidos elevados de agua producen una alta porosidad en las piezas que generan una reducción de las propiedades mecánicas, debido a la gran cantidad de grietas que la evaporación del agua genera. Con el fin de reducir la porosidad en las piezas cerámicas se busca alternativas que permitan la fluidez de la pasta y a su vez la reducción de la relación de agua. Es así como Garrido en 1988 [10] utiliza una suspensión de agua y silicato de sodio con el fin de minimizar el contenido de agua en mezclas de arcilla.

3.2. Defloculantes

En 1988 Garrido [10] analiza la influencia del silicato de sodio como agente defloculante en soluciones con altos contenidos de arcilla. Manfredini en 1990 [32] analiza el efecto defloculante en suspensiones de arcilla en diferentes proporciones de silicato de sodio. Neto en el 2002 [11] analiza el efecto en arcillas de aditivos defloculantes como el tripolifosfato sódico, fosfonato sódico y el poliacrilato sódico. Aquí, por medio de los mecanismos de defloculación se pretende diluir la suspensión de arcilla debido a la eliminación de la atracción entre las partículas de arcilla [32]. Se observa que para relaciones de 0.3% de aditivo se modifica la viscosidad de forma significativa para arcillas caolinitas. También reduce el potencial zeta en éste mismo tipo de arcillas, lo cual se traduce en menor aglomeración de las partículas al momento de realizar la suspensión [33]. Castellin en el 2008 [34] analiza los efectos en la fluidez de un aditivo defloculante en mezclas con arcilla caolinita. Shankar et al. 2010 [35] hace modificaciones de arcillas al utilizar diferentes concentraciones de aditivos de fosfato en suspensiones de arcillas caolinitas con el fin de modificar el potencial zeta, el pH. Delavi et al. en el 2013 [36] modificaron tres arcillas caolinitas y dos arcillas ilitas con silicatos de litio, sodio y potasio con el fin de obtener suspensiones con altos contenidos de sólidos, altas densidades y baja viscosidad. Encontraron que la cantidad de defloculante adicionado está relacionado con las proporciones líquido/sólido de la mezcla. Para mezclas con mayor contenido de sólidos, se debe adicionar más defloculante. Sin embargo, el comportamiento reológico de las suspensiones de arcilla aún no se comprende completamente. [24], [36]–[40]

3.3. EAFD

El proceso de producción de acero genera una gran cantidad de productos de combustión que deben recolectarse antes de que se expidan al ambiente debido a la contaminación que pueden generar, por tal motivo se instalan chimeneas que concentren las emisiones y al final de dichos ductos, un sistema de recolección de humos para captar todos los elementos que son perjudiciales para la calidad del aire [41].

El desecho de horno eléctrico se considera una gran problemática en las siderúrgicas, debido a que es un residuo peligroso que de ser mal manejado puede terminar en fuentes de agua contaminando gravemente las mismas, por tal motivo se buscan alternativas para poder utilizar este desecho en diferentes procesos como se verá a continuación.

Sarkar et al. 2010 [42] Hacen uso de la escoria de acería de horno eléctrico junto con otras materias primas tradicionales para poder obtener baldosas cerámicas. Utilizan contenidos de desecho entre 30% y 40% en peso. Obteniendo productos con una elevada densidad y unas óptimas propiedades mecánicas. Bantsis 2011 [43] en su artículo utiliza un compuesto de arcilla con escoria de horno eléctrico y escoria de cuchara para producir un material que aísle ondas electromagnéticas. Someten el compuesto a diferentes temperaturas de cocción y caracterizan químicamente cada muestra. Así mismo realizan ensayos mecánicos y de estabilidad de los residuos. Encontraron que una mayor cantidad de residuo genera un mejor aislamiento de las ondas electromagnéticas. De Araujo 2014 [44] describe el desecho del polvo de acería como uno de los mayores problemas en las acerías eléctricas y un residuo peligroso. Sugiere reciclar este residuo para fabricar un compuesto aglomerado. Realizaron diferentes formulaciones de entre 15 y 20% de residuo, con el fin de encontrar las proporciones óptimas de materiales y obtuvieron un compuesto aglomerado en el cual lograron inmovilizar el material y convertirlo en un producto no peligroso. Mendoza-Cuenca et al. 2015 [45] incluyen escoria de horno eléctrico en la fabricación de cerámica, en donde reemplazan completamente el caolín por éste residuo y buscan una formulación óptima con ésta modificación. Realizan una caracterización de las piezas crudas y sinterizadas. Encontraron que la utilización de este residuo genera un mayor requerimiento de agua lo cual genera un incremento de la porosidad en el producto final. Colorado et al. 2016 [46] en su artículo inmoviliza polvo de desechos de horno eléctrico en cemento Portland. Aquí buscan la disminución de la utilización de cemento en las mezclas de concreto en búsqueda de disminuir los costos y la contaminación generada por este proceso. Realizan pruebas de lixiviación y concluyen que el residuo fue inmovilizado en su totalidad y además que muestras con contenidos de hasta el 70% en peso de desecho son factibles de fabricar debido a que son plenamente funcionales. Loaiza et al. 2017 [47] Evalúa mezclas de asfalto con desecho de horno eléctrico en polvo con relaciones de hasta 50% en peso del residuo. Obtiene una mezcla funcional para la utilización en carreteras, en donde el residuo peligroso fue estabilizado con el asfalto.

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

4. Materiales y métodos

4.1. Materia prima

Dentro de los cerámicos (Figura 7), una de las materias primas más utilizadas es la arcilla, debido a que se encuentra naturalmente en grandes cantidades y debido a la facilidad con que se pueden conformar productos, esto debido a que, en proporciones adecuadas, se puede formar una masa plástica fácil de moldear[48]. La materia prima generalmente se somete a un proceso de molienda en la cual se reduce el tamaño de partícula; esto es seguido por un tamizado para producir un producto en polvo que tiene un rango deseado de tamaños de partícula. Para mezclas de arcilla con otros componentes, los polvos se deben mezclar con agua y con los otros ingredientes para proporcionar características de flujo que sean compatibles con la técnica particular de formación. La pieza formada debe tener suficiente resistencia mecánica para permanecer intacta durante las operaciones de transporte, secado y cocción.

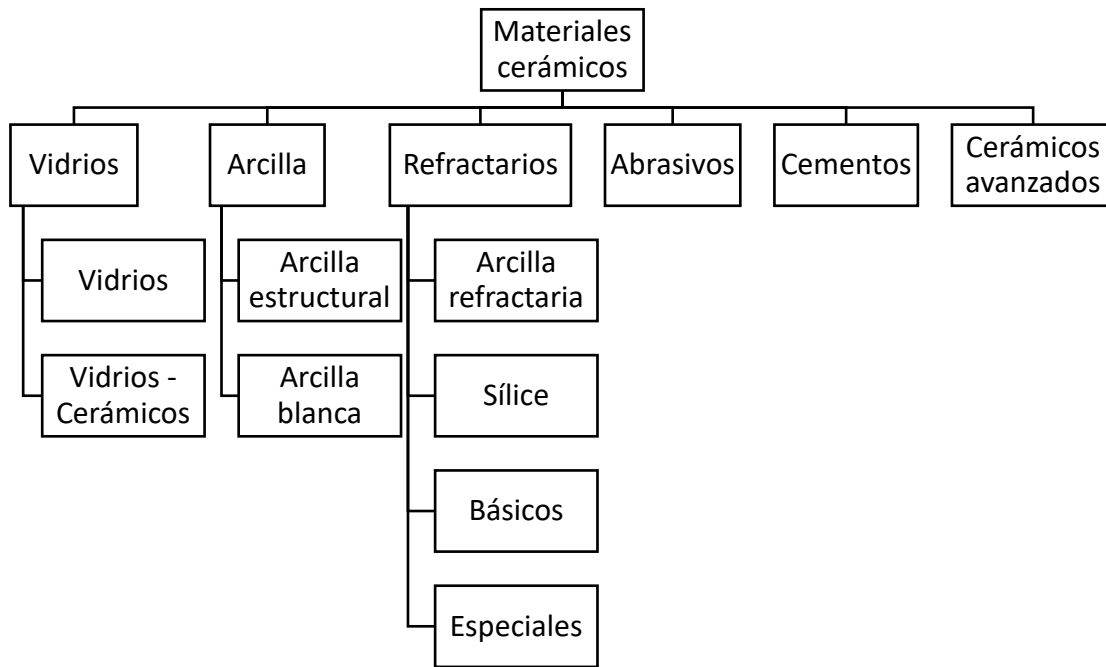


Figura 7. Clasificación de los materiales cerámicos basada en aplicaciones. [48]

4.2. Secado y sinterización.

El proceso de sinterización genera cohesión entre las partículas de arcilla dando como resultado un aumento de las propiedades mecánicas y la densidad de las piezas fabricadas. Un cuerpo que se ha formado y secado, pero no se ha sinterizado se denomina verde. Las técnicas de secado y cocción son críticas debido a que en este proceso se presentan defectos como grietas y deformaciones [8]. Estos defectos normalmente son causados por la contracción no uniforme. Una vez conformada la pieza, se inicia el proceso de secado, en el cual se experimenta cierta contracción. En las primeras etapas de secado, las partículas de arcilla están rodeadas y separadas una de otra por una capa de agua. A medida que el secado progresa y se elimina el agua, la separación entre partículas disminuye, lo que se manifiesta

como contracción. El secado en las regiones interiores de un cuerpo se logra mediante la difusión de las moléculas de agua a la superficie donde se produce la evaporación. Un factor muy importante que influye en la contracción es el contenido de agua de la pieza, cuanto mayor es el contenido de agua, mayor es la contracción. Por tal motivo se realiza la fabricación de las muestras usando un aditivo defloculante, que ayuda a la reducción en la utilización de agua, reduciendo la humedad y por ende las contracciones en las piezas.

4.3.EAFD.

En el proceso de producción de acero en hornos de arco eléctrico se generan una serie de gases producto de la oxidación y reducción de los componentes de la chatarra y de la volatilización de los elementos aleantes, a causa de las altas temperaturas alcanzadas las cuales pueden llegar a ser de 1600 °C. Estos gases son recolectados por los sistemas de captación de aire y llevados a las casas de humo donde son condensados. Por cada tonelada de acero producido se generan de 15 a 20 kg de este residuo EAFD, es decir entre 1.5 y 2.0 % del total de acero producido. Anualmente se producen en el mundo desde 2.9 a 5.7 millones de toneladas de EAFD [49]. En Colombia se producen 1.7 millones de toneladas anuales de acero aproximadamente [50]. La composición química de EAFD varía con el tipo de acero producido y los elementos aleantes utilizados. En la Figura 8 se puede observar el mecanismo de formación de EAFD. En la Tabla 2 se presenta la composición química representativa de EAFD (Electric Arc Furnace Dust) [51]

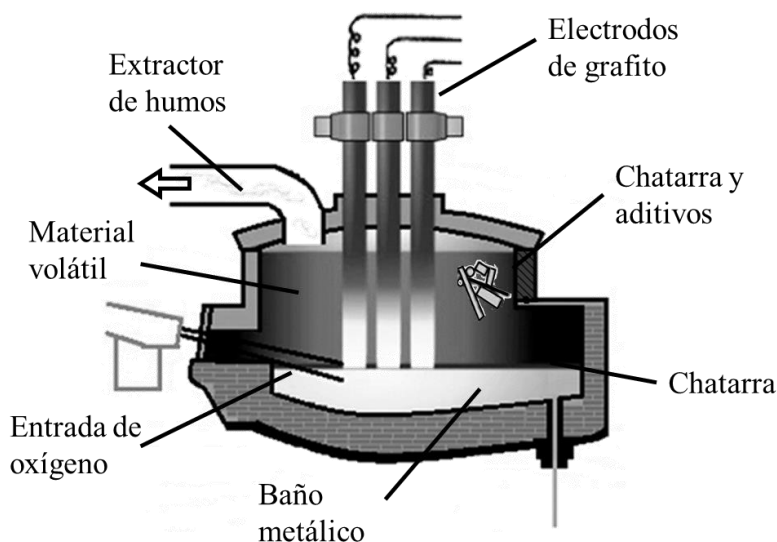


Figura 8. Proceso de generación de EAFD.

Tabla 2. Composición química EAFD

Óxido	ZnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Mn ₃ O ₄	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO
% peso	50.400	21.540	3.380	2.550	2.430	2.120	1.900	1.320	1.200
Óxido	BaO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CuO	HfO ₂	TiO ₂	PbO	NiO	V ₂ O ₅
% peso	0.472	0.260	0.172	0.190	0.115	0.035	0.025	0.020	0.006

CAPÍTULO 5.

Manufactura aditiva de pastas cerámicas con la técnica de impresión 3D DIW

5. Manufactura aditiva de pastas cerámicas con la técnica de impresión 3D DIW

5.1. Experimentación

5.1.1. Preparación de la pasta.

Se obtiene pasta cerámica previamente procesada y seca de la empresa Suministros de Colombia S.A.S., se plantean tres porcentajes de fracción volumétrica (50%, 53% y 56%); dos proporciones de aditivo (0.2% y 0.8%) para dos aditivos diferentes, silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$), y poliacrilato de sodio, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2$ n. Tomando en cuenta que se va a usar 50 g de sólido seco de la pasta cerámica se plantea el diseño de experimentos presentado en la Tabla 3. Inicialmente se pesa la cantidad indicada de pasta y posteriormente se agrega las cantidades de agua y aditivo establecidas para cada muestra y se mezcla manualmente.

Tabla 3. Experimentación pastas cerámicas.

Muestra	Nombre	Fracción Volumétrica	Aditivo	Relación de aditivo respecto al sólido [%]	Relación Líquido/ Sólido	Pasta (sólido) [%W]	Agua [%W]	Aditivo [%W]	Total
1	Vf 50-Pol-0.2	50	Poliacrilato de Sodio	0.2	0.41	75.35	24.51	0.14	100
2	Vf 53-Pol-0.2	53		0.2	0.36	77.90	21.96	0.15	100
3	Vf 56-Pol-0.2	56		0.2	0.32	80.32	19.53	0.15	100
4	Vf 50-Pol-0.8	50		0.8	0.41	75.03	24.40	0.57	100
5	Vf 53-Pol-0.8	53		0.8	0.37	77.56	21.86	0.58	100
6	Vf 56-Pol-0.8	56		0.8	0.33	79.96	19.44	0.60	100
7	Vf 50-Sil-0.2	50	Silicato de Sodio	0.2	0.41	75.35	24.51	0.14	100
8	Vf 53-Sil-0.2	53		0.2	0.36	77.90	21.96	0.15	100
9	Vf 56-Sil-0.2	56		0.2	0.32	80.32	19.53	0.15	100
10	Vf 50-Sil-0.8	50		0.8	0.41	75.03	24.40	0.57	100
11	Vf 53-Sil-0.8	53		0.8	0.37	77.56	21.86	0.58	100
12	Vf 56-Sil-0.8	56		0.8	0.33	79.96	19.44	0.60	100

5.1.2. Caracterización.

La composición de la pasta cerámica se describe en la Tabla 4 y el análisis químico por FRX se presenta en la Tabla 5. Cinco muestras se sinterizaron para 50_Pol_0.2A y 56_Pol_0.8A y se adquirieron datos sobre los cambios dimensionales antes y después del proceso de sinterización. Se realizaron pruebas de densidad y compresión para las muestras sinterizadas. Se realizaron pruebas de densidad para todas las muestras en función del peso, las dimensiones del cilindro y la flotabilidad. Para estas pruebas, se utilizó una balanza de Mettler Toledo de alta precisión que siguió el principio de Arquímedes. Se obtuvieron el peso seco (W_d), el peso sumergido (W_s), la densidad del agua ρ_w y se obtuvo el valor de la

densidad aparente $\rho_c = \frac{W_d}{W_s} * \rho_w$. En estos cálculos, la densidad del agua se tomó como 1.0 g/cm³. Se evaluó un conjunto de 20 muestras para cada composición. Se realizaron pruebas de compresión en las muestras impresas y cocidas siguiendo los procesos de sinterización descritos anteriormente y utilizando una máquina universal de prueba Shimadzu AG250KN a 1 mm/min. Las caras de muestra no se prepararon ya que el objetivo era probar el proceso de fabricación. Para las pruebas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS), se analizaron muestras sinterizadas. Como se requirieron muestras deshidratadas para la preparación, se colocaron en un horno a 30 °C durante 24 horas y luego se rompieron para exponer una cara fracturada y se pulió para dejar las caras planas. Las muestras se montaron en cinta de carbón y se pulverizaron con un aparato Hummer 6.2 a 15 mA AC durante 30 segundos para obtener una película delgada de Au de aproximadamente 1 nm. El SEM utilizado fue un JEOL JSM 6700 R en modo de alto vacío. La caracterización por difracción de rayos X (XRD) se realizó con un difractómetro X'Pert PRO (radiación Cu K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), utilizando un voltaje de 45 kV y escaneando entre 10 ° y 90 °.

Tabla 4. Composición de pasta cerámica.

Componente	%
Materiales Arcillosos	50.3
Aditivos	14.7
Quarzo	35

Tabla 5. Análisis químico FRX - IOLB10-096

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
(wt%)	67.8	20.6	0.43	0.45	1	0.6	0.45
Componente	K ₂ O	BaO	P ₂ O ₅	SO ₃	PPI de 110 °C a 1000°C		
(wt%)	1.16	0.03	0.04	N.D.	7.5		

5.2. Resultados y discusión.

5.2.1. Resultados del diseño de experimentos.

Para el diseño de experimentos se plantearon tres variaciones de fracción volumétrica, 50, 53, 56% y dos porcentajes de aditivo respecto al sólido 0.2% y 0.8% esto para dos tipos de aditivos. Un floculante (Silicato de sodio) y un defloculante (Poliacrilato de sodio). Se realiza inicialmente la mezcla de 0.2% de aditivo para una fracción volumétrica de 50% y se obtiene una pieza imprimible debido a que la extrusión se realiza sin dificultades y además las capas de la pieza impresa se sostienen conservando la forma esperada; posteriormente se observa

que, al incrementar la cantidad de sólido para los dos porcentajes de fracción volumétrica siguientes, el agua mezclada con el polvo no alcanza a disolver en su totalidad la mezcla, quedando ésta muy seca siendo imposible de extruir y por lo tanto de imprimir. A continuación, se realizan las probetas correspondientes a 0.8% de aditivo y en este caso se observa que, para el primer porcentaje de fracción volumétrica, el agua junto con el aditivo conforma una mezcla muy fluida, la cual no permite ser impresa, ya que las muestras colapsan con su propio peso y eso no permite que se formen correctamente. Posteriormente probando el porcentaje de 53% de fracción volumétrica se obtiene una pasta que permite ser extruida correctamente, además de que conserva su forma durante el secado al aire libre, por tal motivo se dice que es una pieza imprimible. Posteriormente se prueba realizando la última relación de fracción volumétrica (56%) en donde se encuentra que la cantidad de sólido es excesiva para la relación de agua utilizada y por tal razón la mezcla se observa seca y no es posible realizar la extrusión; finalmente, para el aditivo floculante silicato de sodio se obtuvo que éste no presenta ninguna modificación en la consistencia y fluidez de la mezcla ya que el resultado al adicionar 0.2% de aditivo fue la misma que al adicionar 0.8% en donde la probeta correspondiente al porcentaje de fracción volumétrica (50%) es posible extruir de igual forma y con algunas dificultades para las dos relaciones de aditivo (0.2% y 0.8%), para mezclas con fracción volumétrica mayor no fue posible disolver completamente el sólido de la mezcla y por tal motivo se obtuvieron pastas muy secas, las cuales son imposibles de extruir y por lo tanto de imprimir. En la Figura 9 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la preparación de las diferentes muestras y los inconvenientes descritos anteriormente y en la Figura 10 se presenta un acercamiento de las piezas en donde se detallan las capas de las piezas que se lograron conformar por medio de la técnica de extrusión 10a hace referencia a la muestra Vf. 50-Pol-0.2A; 10b muestra Vf. 53-Pol-0.8A; 10c muestra Vf. 50-Sil-0.2A; 10d muestra Vf. 50-Sil-0.8A. Todas las muestras se imprimieron a un flujo volumétrico de $10 \text{ mm}^3/\text{s}$.

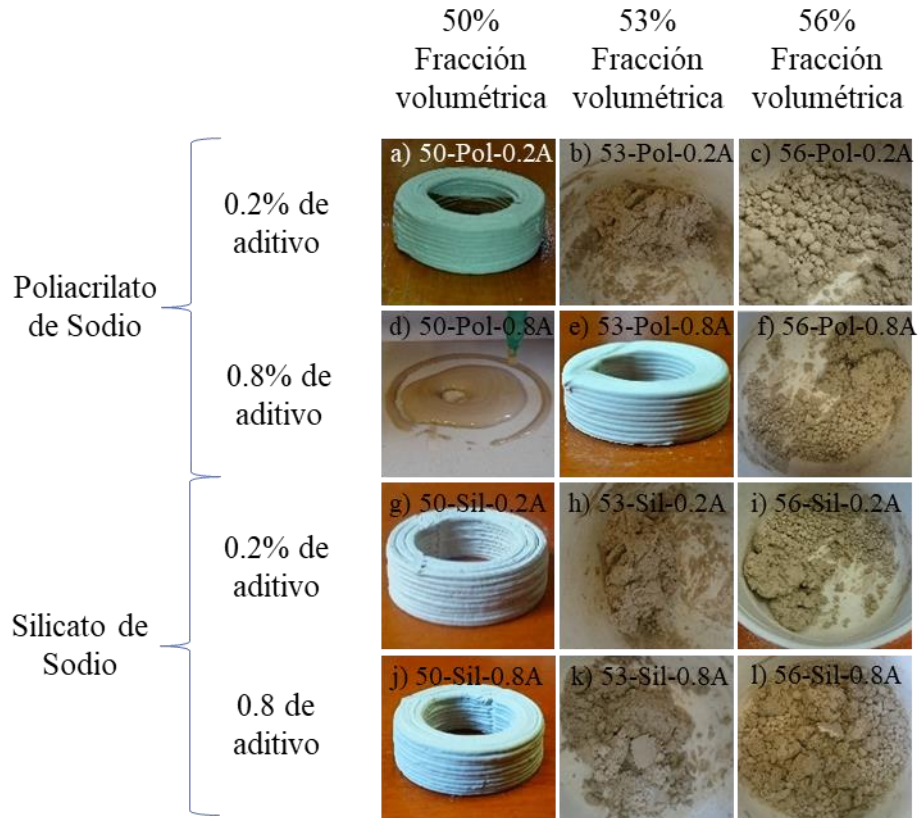


Figura 9. Resultados de la experimentación.



Figura 10. Detalles de las muestras impresas. 10a Vf. 50-Pol-0.2A; 10b muestra Vf. 53-Pol-0.8A; 10c muestra Vf. 50-Sil-0.2A; 10d muestra Vf. 50-Sil-0.8A.

5.2.2. Variación de flujo

Se realizaron pruebas de variación de flujo para las muestras que permitieron ser extruidas ensayando dos diámetros de boquilla como se presenta en la Figura 11, la boquilla de 1.5 mm permite un flujo de $10\text{mm}^3/\text{s}$ y la boquilla de 2.5 mm permite un flujo de $17\text{mm}^3/\text{s}$. Teniendo en cuenta el aspecto de fabricación se tuvieron inconvenientes al momento de conformar las piezas con la boquilla de 2.5 mm debido a que el hecho de extruír una mayor cantidad de material, hacía que las piezas no conserven su forma hasta el final del proceso de fabricación, de igual manera las piezas conformadas con ésta boquilla presentaron un acabado superficial irregular como se puede observar en la Figura 11. Por otra parte, las piezas impresas con la boquilla de 1.5mm conservaron la forma hasta el final del proceso de fabricación, por tal razón se decidió continuar utilizando la boquilla de 1.5 mm la cual tiene un flujo de $10\text{mm}^3/\text{s}$ para este proceso.

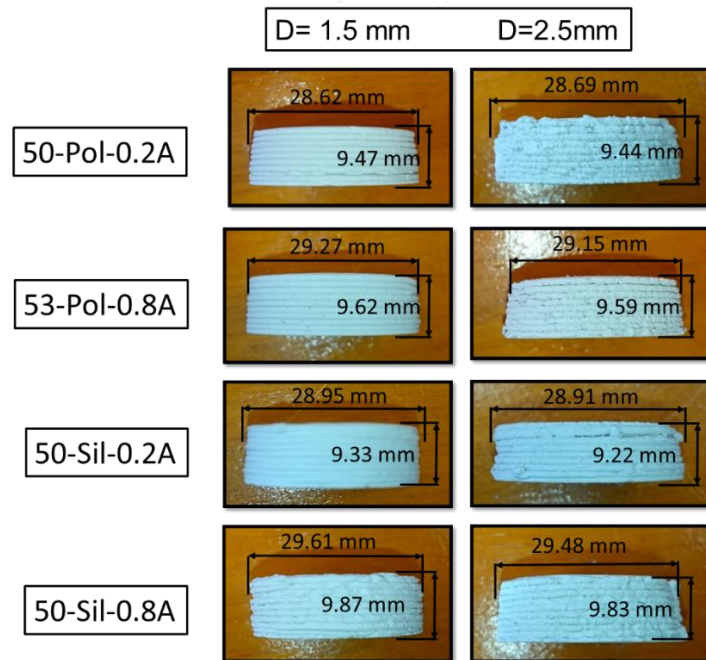


Figura 11. Pruebas utilizando dos tipos de boquillas

5.2.3. Estabilidad dimensional.

Una vez identificadas las relaciones planteadas en la experimentación que permiten ser impresas, se analiza la contracción sufrida por cada una de las piezas después del proceso de sinterización tanto en diámetro como en altura y se presenta en la Figura 12 los valores promedio de diámetro y altura de las muestras Vf-50-Pol-02, Vf-53-Pol-08, Vf-50-Sil-02 y Vf-50-Sil-08 donde para cada muestra se registraron los valores antes y después de la sinterización y se compararon en porcentaje de pérdida. Se observa que las muestras modificadas con Silicato de Sodio tuvieron una menor contracción volumétrica debido a la reducción en la cantidad de agua adicionada al momento de preparar la pasta de medidas debido a que a estas piezas se les redujo la cantidad de agua para ser conformadas.

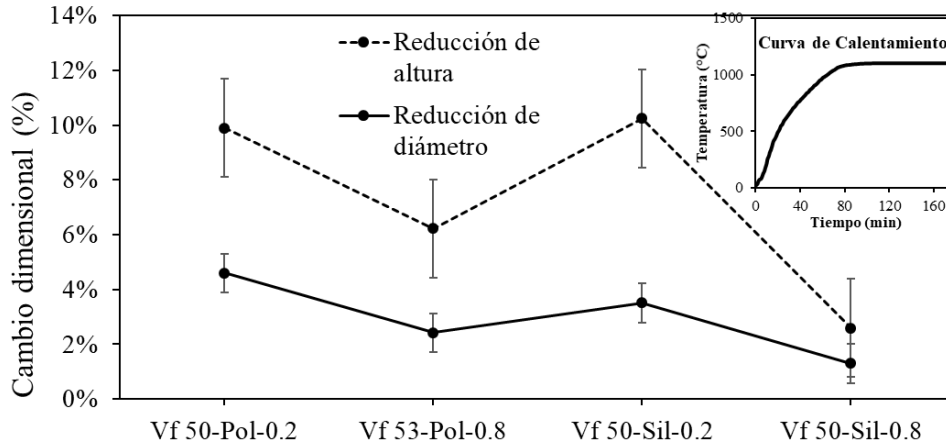


Figura 12. Cambio dimensional durante el proceso de sinterizado.

5.2.4. Pérdidas por ignición.

En el proceso de cocción de las muestras se presenta que, debido a la elevada temperatura, se consume la materia orgánica y el agua presente en la arcilla, por tal motivo se evidencian unas pérdidas de peso las cuales se denominan pérdidas por ignición y están directamente relacionadas a la cantidad de agua que se adiciona en el proceso de conformación de la pasta cerámica. Esto a su vez genera una contracción y pérdida de densidad que es necesario tener en cuenta en la pieza final, y en la búsqueda de evitar éste fenómeno se buscan alternativas para adicionar menor cantidad de agua como en éste caso los aditivos defloculantes, lo que hacen principalmente es permitir que las partículas de agua fluyan más fácilmente entre las partículas de arcilla y la pasta obtenida de ésta mezcla se pueda conformar con una cantidad menor de agua y así evitar en su mayor parte las pérdidas por ignición y la contracción volumétrica. En la Figura 13 se presentan en porcentaje las pérdidas por ignición de las muestras Vf-50-Pol-02 y Vf-53-Pol-08.

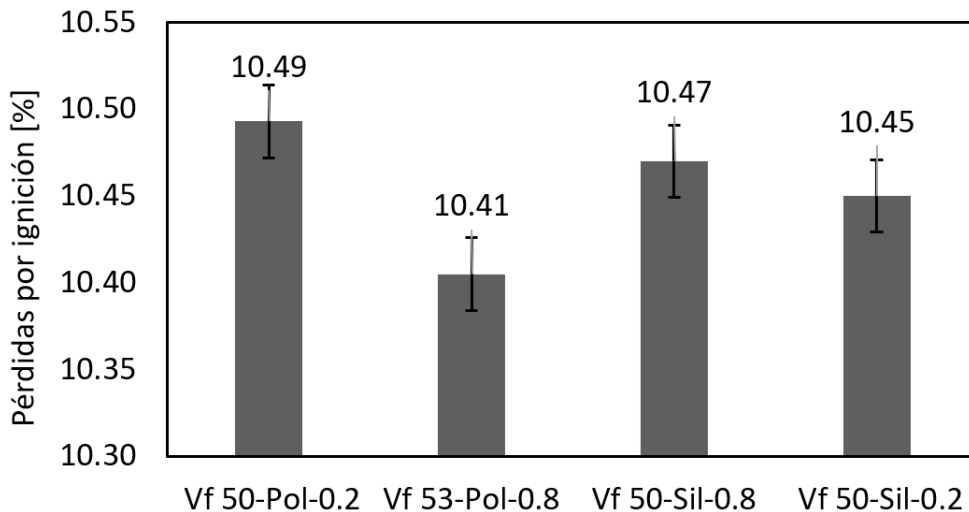


Figura 13. Pérdidas por ignición.

5.2.5. Resultados ensayo SEM.

Los ensayos de SEM realizados para las dos muestras seleccionadas (Vf50-Pol-0.2 y Vf53-Pol-0.8) presentan en la Figura 14 de x1000 el efecto de densificación que genera el aditivo defloculante, ya que este ayuda a reducir los vacíos que se generan en el proceso de sinterizado en la muestra con mayor contenido de aditivo y menor concentración de agua (Vf 53-Pol-0.8). Igualmente se puede evidenciar en los aumentos x5000 y x50000 el proceso de coalescencia por difusión entre las partículas de la arcilla, que, igualmente es más evidente en la muestra con un menor contenido de porosidad, en este caso la muestra 53-Pol-0.8A

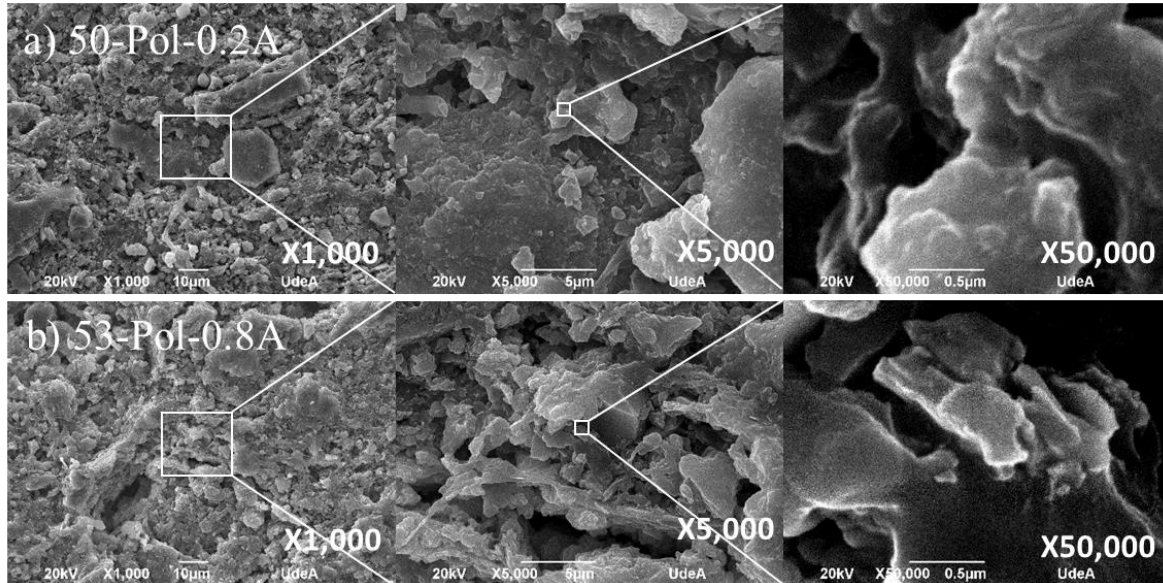


Figura 14. SEM para: A) 50-Pol-0.2A; B) 53-Pol-0.8A

5.2.6. Resultados ensayo EDS.

En el ensayo de EDS de la Figura 15 y Figura 16 se observa la distribución en mayor medida de elementos como aluminio y silicio, los cuales son característicos de una arcilla caolinita con concentraciones de estos elementos en el volumen de la muestra; y en menor medida elementos como Na debido a la presencia del poliacrilato de sodio como aditivo (Tabla 6).

Tabla 6. Composición de muestras sinterizadas. EDS

Elemento	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Total
50-Pol-0.2A (wt %)	8.97	41.54	0.71	0.59	11.76	30.09	0.56	1.41	3.39	0.47	0.5	100
53-Pol-0.8A (wt %)	37.74	32.95	0.58	0.27	7.45	18.43	0.56	0.81	1.2			100

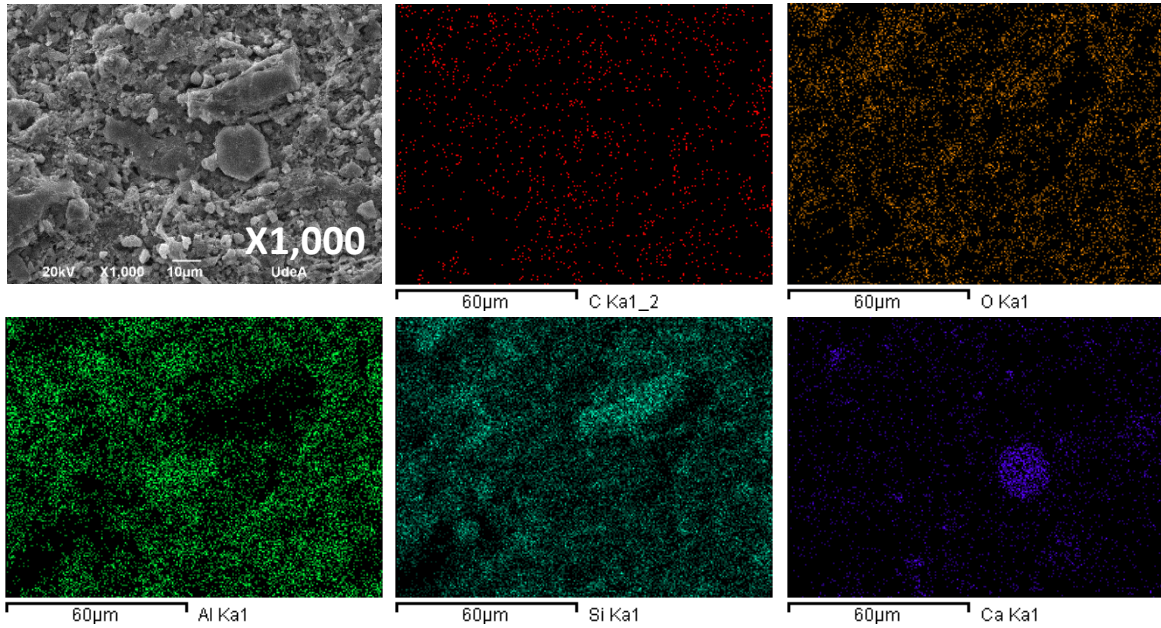


Figura 15. Mapeo EDS para la muestra Vf 50-Pol-0.2

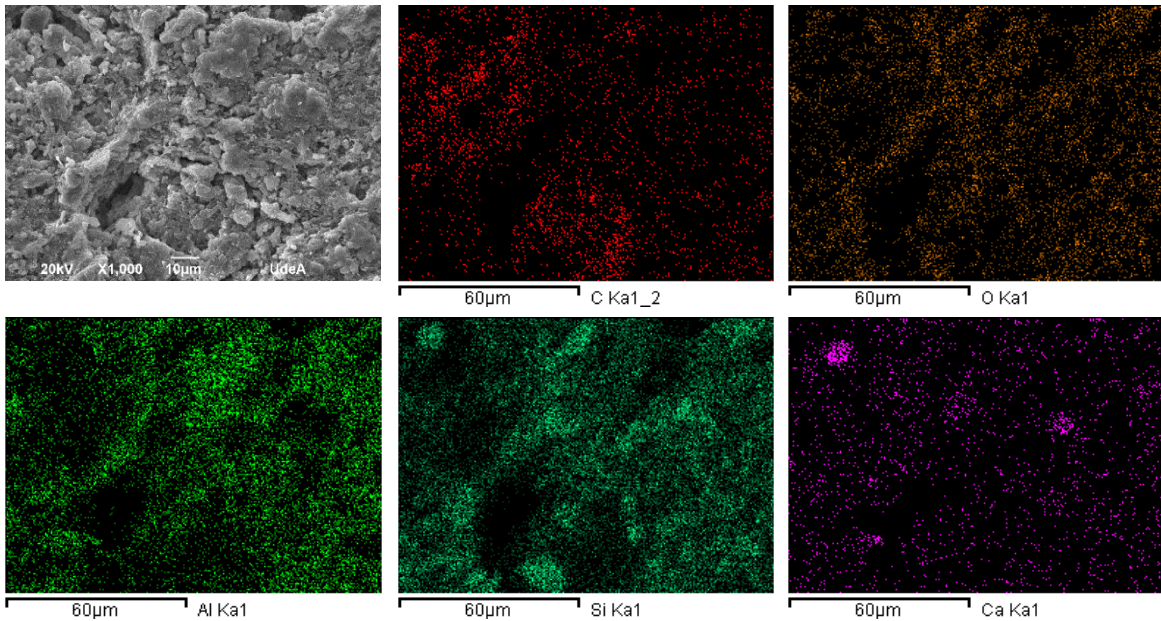


Figura 16. Mapeo EDS para la muestra Vf 53-Pol-0.8

5.2.7. Ensayo de compresión.

En la Figura 17 se presenta la resistencia a la compresión para las dos relaciones seleccionadas que son las correspondientes a Vf-50-Pol-0.2 y Vf-53-Pol-0.8 y se obtiene que la muestra que obtuvo una mayor resistencia a la compresión y una mayor rigidez fue la que presenta un porcentaje de fracción volumétrica de 53% y 0.8 de aditivo, esto se explica debido a que el menor contenido de agua produce una contracción menor y esto se refleja en

una menor porosidad y su vez en una menor deformación antes de su falla, además se observa que con mayor cantidad de agua adicionada (50% de fracción volumétrica) presentó una menor resistencia a la compresión. Todo esto se corrobora en la Figura 18 donde el esfuerzo máximo es comparado con la densidad. Aquí se confirma la premisa de que una menor concentración de agua en la probeta genera piezas con mayor densidad debido a la reducción de la porosidad y esto ayuda a mejorar la resistencia a la compresión de manera visible. Nuevamente las variaciones menores de la densidad se pueden atribuir al hecho de que las muestras son pequeñas. Las medidas de densidad fueron realizadas utilizando el principio de Arquímedes. En la Figura 19 se puede observar que la falla en las piezas sucedió exactamente en la unión de los filamentos de arcilla, esto quiere decir que la cohesión entre los filamentos y las capas de las piezas no es buena ya que se esperaría que las piezas fallen a lo largo de su diámetro y no en la unión de los filamentos.

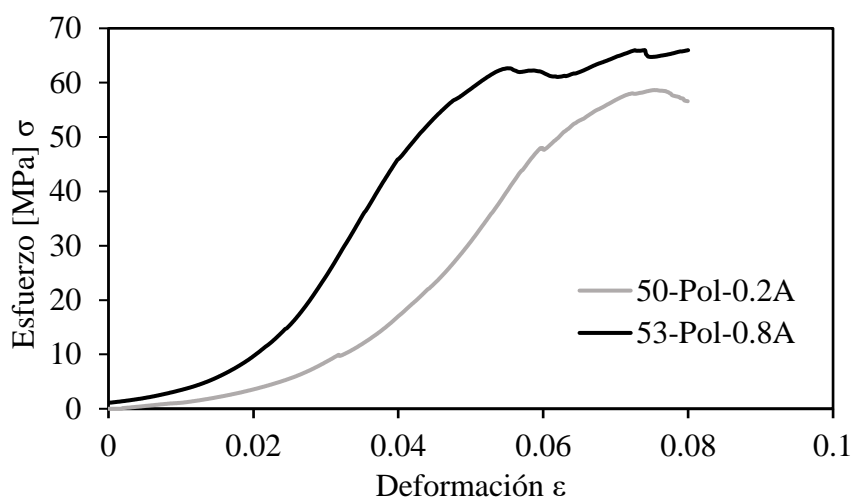


Figura 17. Curvas Esfuerzo – Deformación para Vf 50-Pol-0.2 y Vf 53-Pol-0.8.

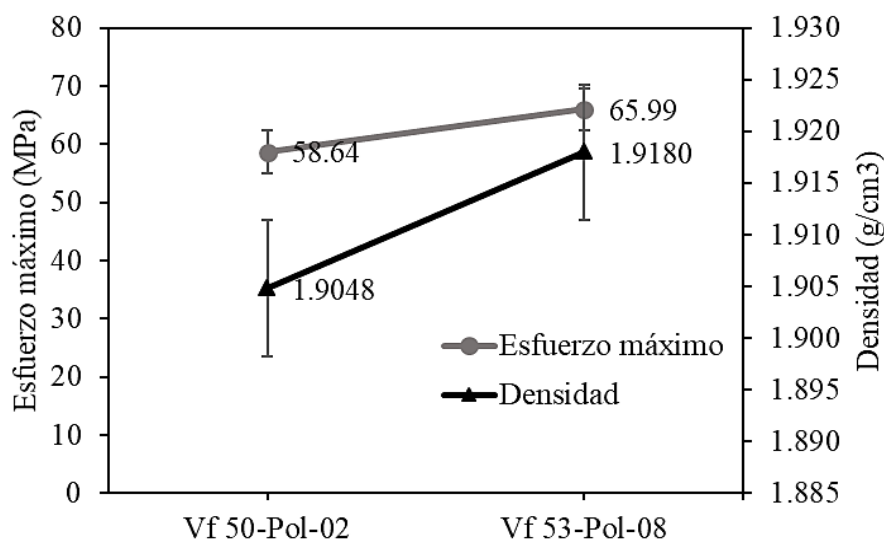


Figura 18. Comparación del esfuerzo máximo a compresión contra densidad

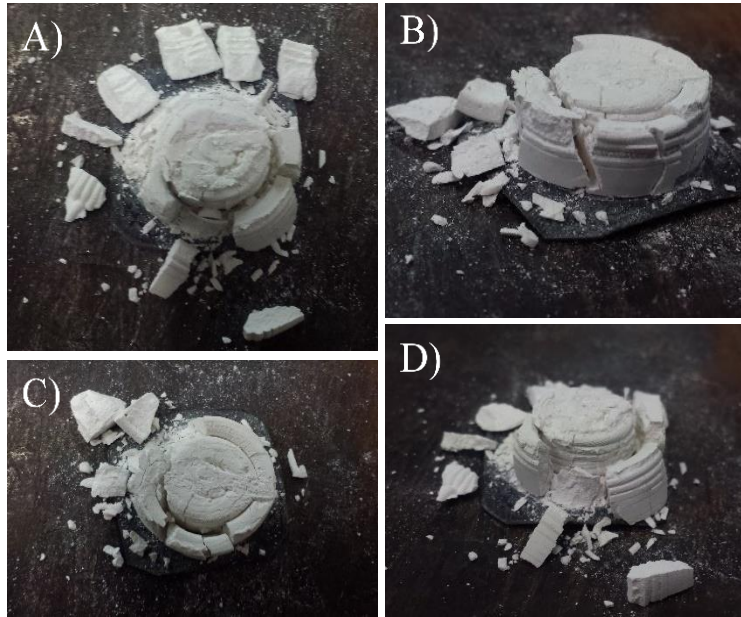


Figura 19. Falla por compresión de las piezas.

5.2.8. Distribucion Weibull.

La distribución de Weibull (Figura 20) revela una variación de la resistencia a la compresión de aproximadamente 175 a 375 MPa para las muestras de pasta con aditivo. Se observa que para la pieza probeta que tiene una mayor concentración de aditivo, la resistencia a la compresión aumenta, esto debido a la reducción interna de la porosidad que promueve la adición de un aditivo de floculante durante su conformación. También se puede observar que para las curvas de Weibull no hay un cambio suave en la pendiente como lo sería para una curva de Weibull ideal. Esto está asociado a los vacíos internos y otros defectos importantes relacionados con la fabricación.

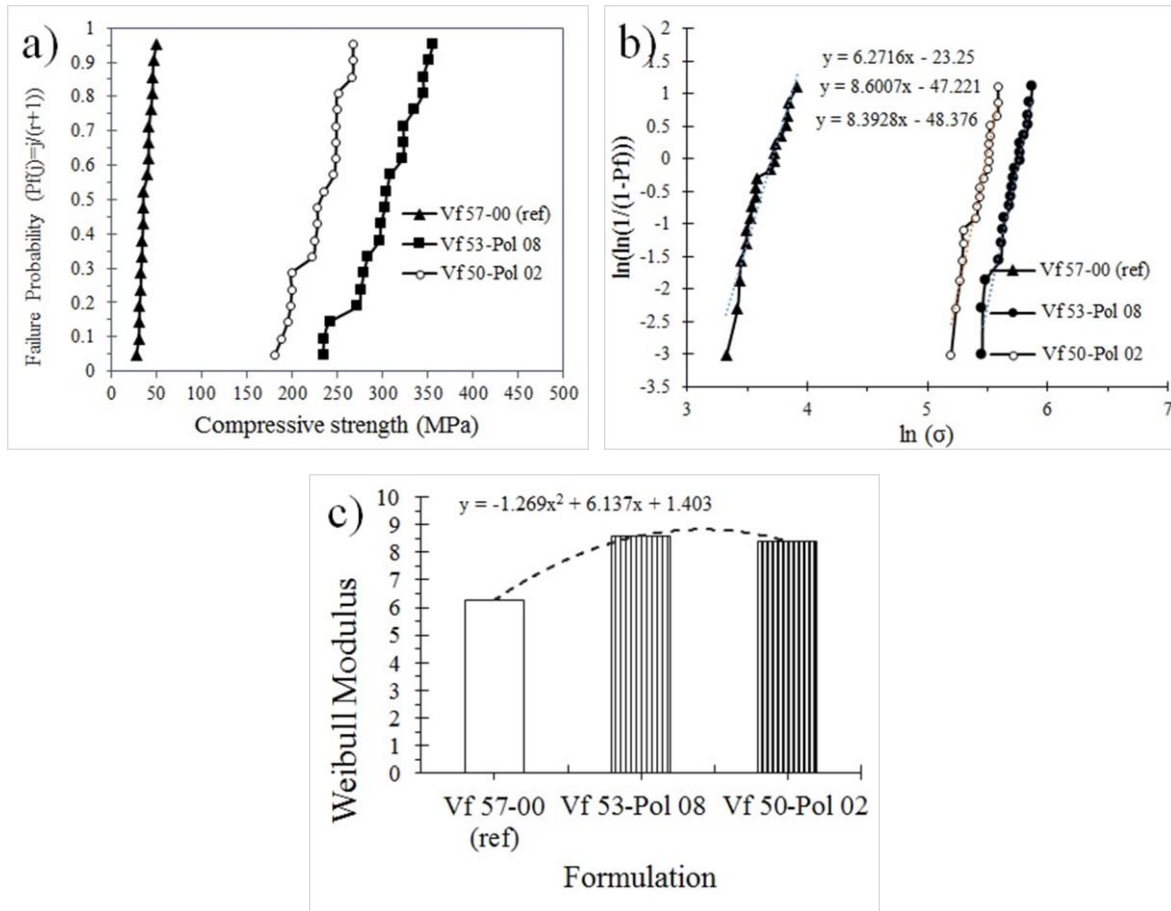


Figura 20. Resultados de la distribución de Weibull: a) probabilidad de falla; b) análisis de Weibull; c) módulo de Weibull.

5.2.9. Análisis DRX.

Los espectros de DRX de la Figura 21 corresponden a las dos muestras que fueron imprimibles. Se evidenciaron porcentajes de óxido de silicio de 82.2% y 73.3% para las muestras con 50% y 53% de fracción volumétrica respectivamente, esto debido a que la materia prima contiene una elevada concentración de esta fase en su composición y la variación puede deberse a que el material utilizado no es del todo homogéneo, también se observó mulita en porcentajes de 14.9 y 21.8 para las dos muestras y cristobalita en 3% y 5%. Si bien se observan variaciones en los porcentajes de cada una de las fases, no tienen diferencias significativas y las pequeñas variaciones se pueden explicar debido a que el material no es del todo homogéneo y además las pequeñas concentraciones de aditivo pueden modificar en menor medida los porcentajes de las fases.

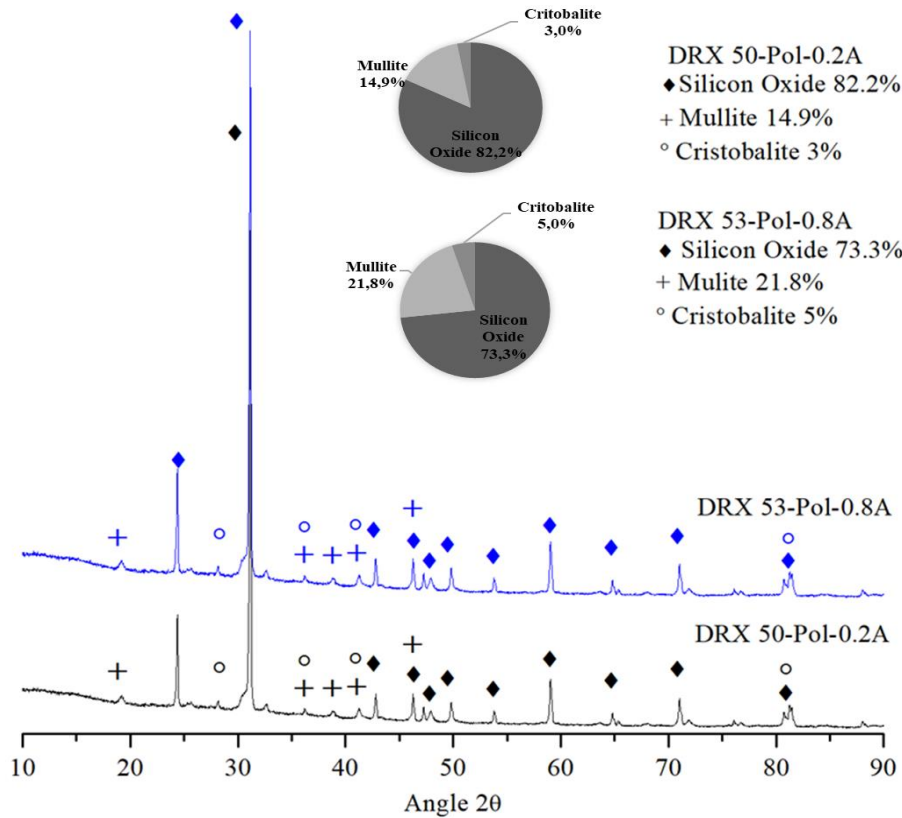


Figura 21. Análisis DRX para Vf 50-Pol-0.2 y Vf 53-Pol-0.8

5.2.10. Análisis CREEP

En el análisis de CREEP para la muestra Vf. 50 Pol. 02 se obtuvo la curva deformación vs tiempo en la Figura 22a, en la cual se puede encontrar un comportamiento típico de los materiales visco elástico el cual está ampliamente estudiado y se describe correctamente con el modelo de Burgers. En la Figura 22b se presenta el comportamiento de la muestra Vf. 53 Pol. 08. $\sigma_0 = 1\text{KPa}$ = Esfuerzo aplicado

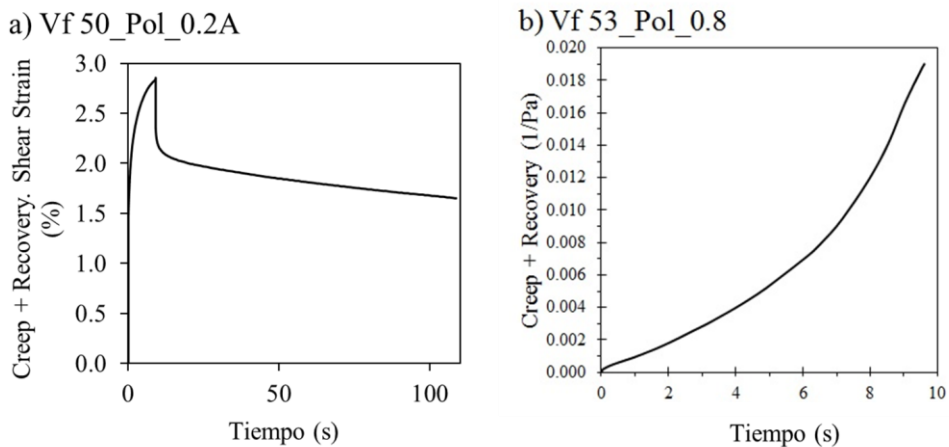
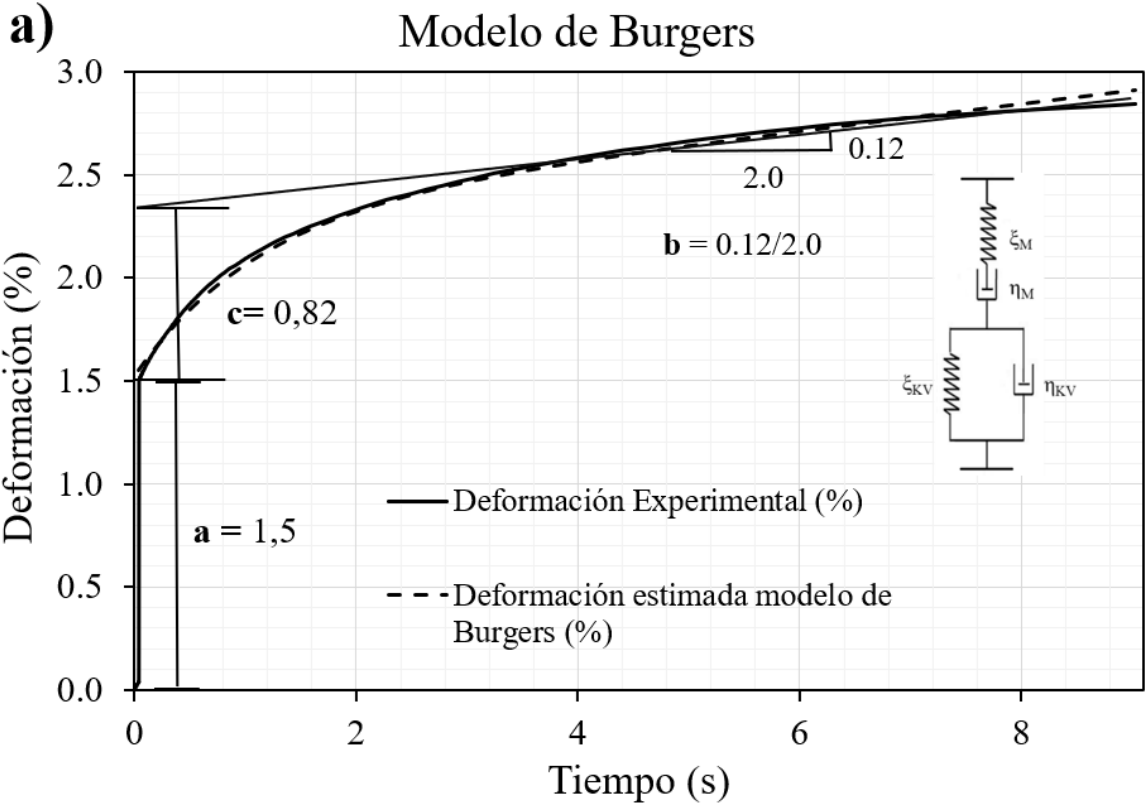


Figura 22. Complianza de Creep y Recuperación. A) Vf 50_Pol_0.2; B) Vf 53 Pol_0.8.

El modelo de Burgers hace una relación entre las constantes elásticas de los resortes y la etapa elástica del material, también relaciona la constante de amortiguación con el comportamiento viscoso de un material sometido a un esfuerzo. Se realiza el ajuste del modelo a la curva obtenida en el análisis de Creep presentado en la Figura 23a y se obtienen a partir de los parámetros a , b , c y z los coeficientes elásticos y de amortiguación teóricos obtenidos a partir del modelo de Burgers (Tabla 7). Con los parámetros obtenidos se comparan los datos experimentales y teóricos en la Figura 23b en donde se observa un buen ajuste entre los parámetros reales y los calculados por medio del modelo.



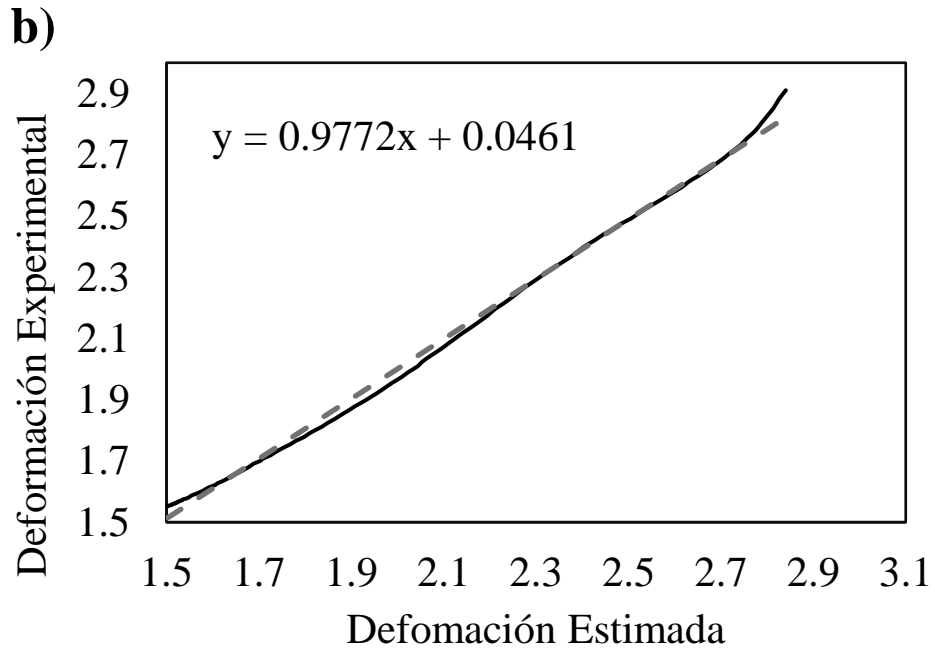


Figura 23. a) Curva experimental con curva ajustada para el comportamiento reológico de la muestra Vf50-Pol-02; b) Deformación estimada vs Deformación Experimental.

Tabla 7. Parámetros ajustados.

Parámetros Ajustados		Coeficientes teóricos	
a	1.521	ξ_M Teórico	657.619
b	0.065	ξ_{KV} Teórico	1246.686
c	0.802	η_M Teórico	15369.184
z	0.901	η_{KV} Teórico	1110.458
MSE	9.97×10^{-08}		

Posteriormente se analiza la gráfica experimental y se extraen los parámetros experimentales presentados a continuación en la Tabla 8 y a partir de éstos se obtienen los coeficientes experimentales y se comparan con los teóricos en la Tabla 9.

Tabla 8. Parámetros experimentales.

Parámetros experimentales	
Deformación instantánea	1.500
Pendiente deformación - tiempo	0.071
Deformación en zona exponencial	0.7

Tabla 9. Comparación de los coeficientes teóricos y experimentales

ξ_M Teórico	657.619	ξ_M Experimental	657.619
ξ_{KV} Teórico	1246.686	ξ_{KV} Experimental	1428.571
η_M Teórico	15369.184	η_M Experimental	14000
η_{KV} Teórico	1110.458	η_{KV} Experimental	1060.002

5.2.11. Piezas conformadas.

Con las relaciones que permitieron ser extruidas e impresas se conformaron las piezas de la Figura 24 para presentar diferentes geometrías con el fin de presentar la versatilidad del método direct in writing.

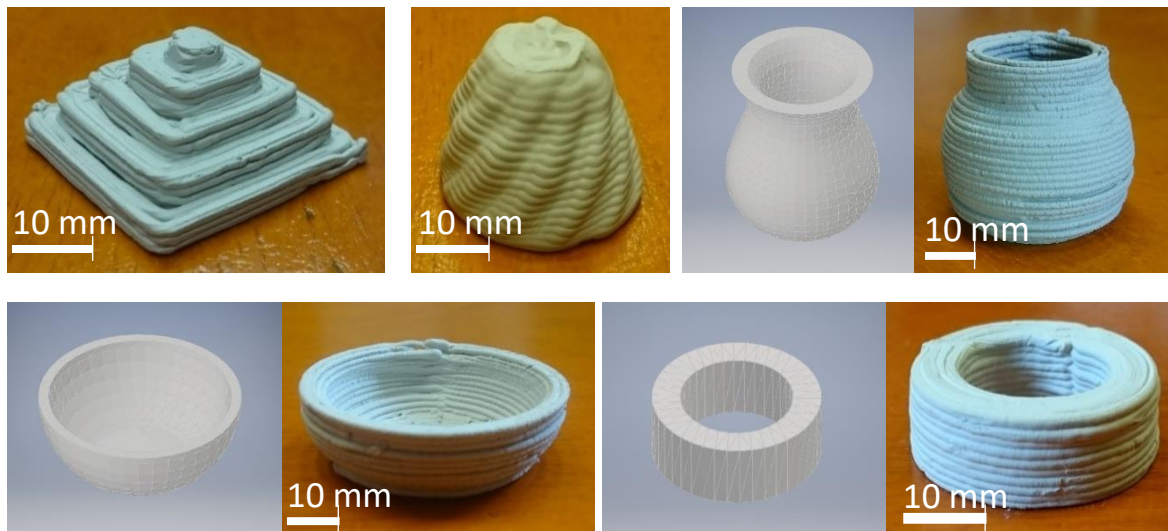


Figura 24. Muestras impresas con la pasta cerámica

CAPÍTULO 6.

Fabricación por manufactura aditiva de arcilla con polvo de desecho de acería de horno eléctrico

6. Fabricación por manufactura aditiva de arcilla con polvo de desecho de acería de horno eléctrico (EAFD)

6.1. Experimentación

6.1.1. Preparación de la arcilla.

La experimentación presentada en la Tabla 10 se desarrolla planteando tres relaciones de agua/ arcilla 0.5; 0.55 y 0.6 para tres porcentajes de desecho respecto al peso de la arcilla 0, 10, 20, 30. Se lleva la arcilla a un proceso de molienda presentado en la Figura 25, a partir de la materia prima (Figura 25a) se realiza una trituración gruesa (Figura 25b) y una trituración fina (Figura 25c), posteriormente se tamiza el polvo en una malla 70 con el fin de obtener homogeneidad en el tamaño de las partículas y finalmente se obtiene el polvo de arcilla con el que se va a trabajar en donde se obtienen partículas de 212 micrómetros (Figura 25d) Una vez triturada y tamizada en malla (Figura 25e) se procede a preparar la composición presentada en la Tabla 10 de experimentación adicionando el agua y posteriormente los componentes sólidos, se mezcla hasta obtener una pasta completamente homogénea y ésta mezcla se introduce en las jeringas y se extruye utilizando una boquilla de 1.5 mm la cual tiene un flujo de $10 \text{ mm}^3/\text{s}$, se utiliza la impresora Prusa Tairona que trabaja con el método de direct ink writing. Las probetas impresas inicialmente son cilindros de 20x20 mm presentados en la Figura 26. Una vez impresas las figuras se procede a realizar un secado con el fin de eliminar el exceso de humedad durante 24 horas a temperatura ambiente (20°C) y luego se llevan a un proceso de cocción en un horno a 1100°C durante una hora.

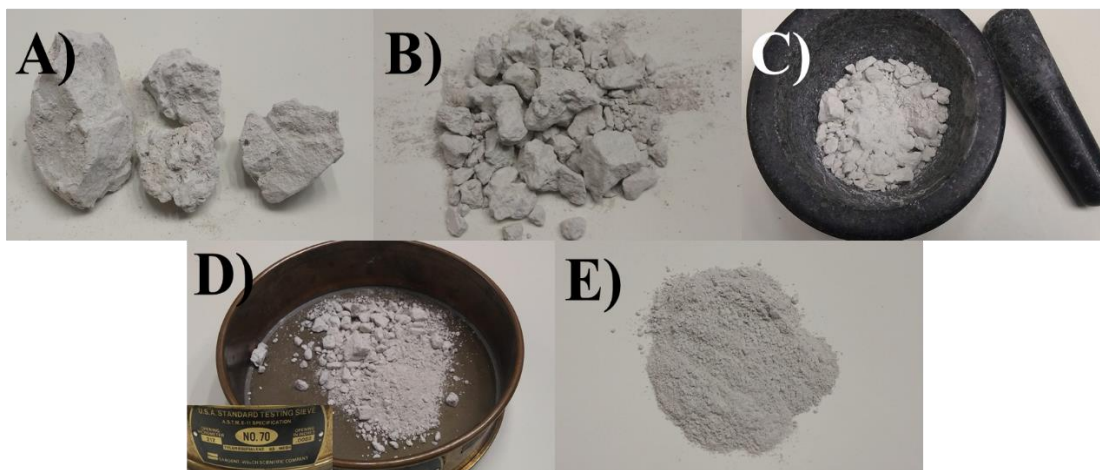


Figura 25. Preparación de la arcilla.

Tabla 10. Experimentación arcilla modificada con EAFD

Muestra	Nombre	Relación EAF / Arcilla (%)	Relación Agua / Arcilla	Arcilla %	EAFD %	Agua %
1	0%-0.50R	0	0.5	66.67%	0.00%	33.33%
2	0%-0.55R	0	0.55	64.52%	0.00%	35.48%
3	0%-0.60R	0	0.6	62.50%	0.00%	37.50%
4	10%-0.50R	10	0.5	62.50%	6.25%	31.25%
5	10%-0.55R	10	0.55	60.61%	6.06%	33.33%
6	10%-0.60R	10	0.6	58.82%	5.88%	35.29%
7	20%-0.50R	20	0.5	58.82%	11.76%	29.41%
8	20%-0.55R	20	0.55	57.14%	11.43%	31.43%
9	20%-0.60R	20	0.6	55.56%	11.11%	33.33%
10	30%-0.50R	30	0.5	55.56%	16.67%	27.78%
11	30%-0.55R	30	0.55	54.05%	16.22%	29.73%
12	30%-0.60R	30	0.6	52.63%	15.79%	31.58%

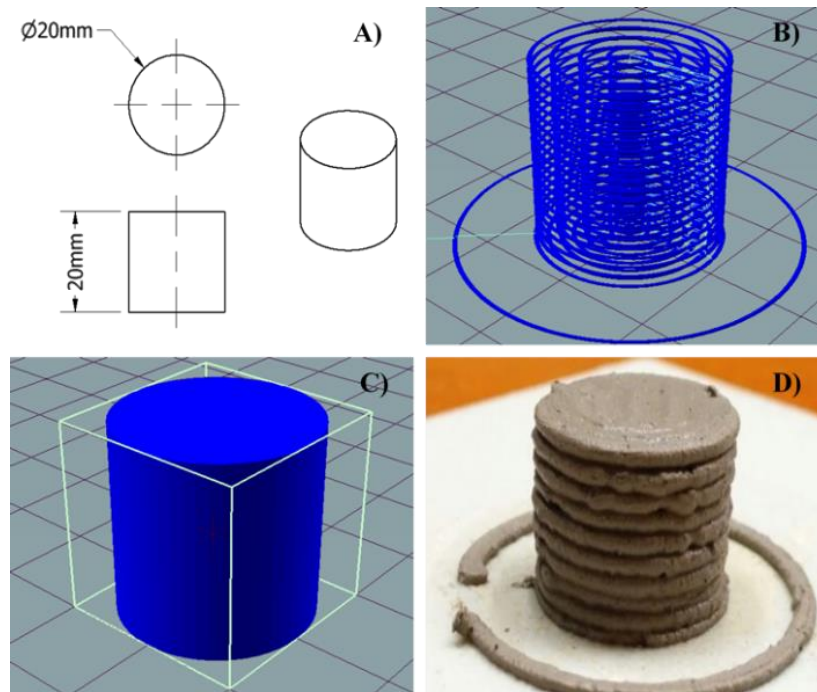


Figura 26. Proceso de impresión. A) Plano de la pieza; B) Trayectoria generada por software de impresión; C) Archivo STL; D) Pieza impresa.

6.1.2. Caracterización.

Se sinterizaron 5 repeticiones para cada muestra (EAF 0, EAF 10, EAF 20). Se realizaron pruebas de densidad y compresión para las muestras sinterizadas. Se realizaron pruebas de densidad para todas las muestras en función del peso, las dimensiones del cilindro y la

flotabilidad. Para estas pruebas, se utilizó una balanza de Mettler Toledo de alta precisión que siguió el principio de Arquímedes. Se obtuvieron datos de peso seco (m_{cuerpo}), peso sumergido (m_E) y con el valor de la densidad del agua se calculó densidad de la pieza sumergida (ρ_{cuerpo}): $\rho_{\text{cuerpo}} = m_{\text{cuerpo}} / m_E * \rho_{\text{agua}}$. En estos cálculos, la densidad del agua se tomó como 1.0 g / cm³. Para el ensayo de compresión se evaluaron 20 muestras para cada composición utilizando una máquina universal Shimadzu AG250KN a 1 mm / min. Las caras de muestra no se prepararon ya que el objetivo era probar el proceso de fabricación. Para las pruebas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS), se analizaron muestras sinterizadas. Como se requirieron muestras deshidratadas para la preparación, se colocaron en un horno a 30 °C durante 24 horas y luego se rompieron para exponer una cara fracturada y se pulió para dejar las caras planas. Las muestras se montaron en cinta de carbón y se pulverizaron con un aparato Hummer 6.2 a 15 mA AC durante 30 s para obtener una película delgada de Au de aproximadamente 1 nm. El SEM utilizado fue un JEOL JSM 6700 R en modo de alto vacío. La caracterización por difracción de rayos X (XRD) se realizó con un difractómetro X'Pert PRO (radiación Cu K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), utilizando un voltaje de 45 kV y escaneando entre 10° y 90°.

6.2.Resultados y discusión.

6.2.1. Resultados del diseño de experimentos.

Se empieza preparando las muestras correspondientes a 0% de residuo EAFD respecto al contenido de arcilla y se prueba a diferentes concentraciones de agua (0.5; 0.55; 0.6) en donde se obtuvo que la muestra que permitió ser conformada por el método de extrusión fue la correspondiente a 0.5 relación agua / arcilla, para las dos muestras siguientes se evidenció que los contenidos de agua fueron excesivos y la pieza colapsó tiempo después de ser impresa para la relación de 0.55 y para 0.6 la deformación fue inmediata. Posteriormente se fabricaron las muestras correspondientes a 10% de desecho EAFD. En este caso ocurrió algo similar a lo observado en las muestras anteriores, en donde la probeta correspondiente a 0.5 de relación agua / arcilla pudo ser conformada por el método de extrusión y las dos muestras siguientes se deformaron debido a la elevada cantidad de humedad en la pieza (ver figura 21). Para el caso de las muestras con contenido de desecho EAFD de 20% se observó que la muestra con relación de agua/arcilla de 0.5 se logró fabricar, pero las dos muestras siguientes tuvieron algunos inconvenientes de extrusión, en donde el exceso de agua se segregaba hasta la parte inferior de la jeringa y no permitía la salida correcta de la mezcla homogénea, además para la relación W/C 0.6 se evidenció también que la muestra colapsa después de un tiempo de secado. Finalmente, para la relación de desecho de 30% no fue posible extruir ninguna de las muestras ya que el elevado contenido de desecho impedía conformar una masa homogénea que fluya correctamente por la boquilla. El agua se segregaba dejando una pasta con bajo contenido de humedad que no permitía la extrusión por la boquilla de la jeringa. Las características anteriormente descritas se presentan en la Figura 27. De este modo se seleccionan las muestras 0%-0.50R (EAF 0), 10%-0.50R (EAF 10) y 20%-0.50R (EAF 20) para continuar con la investigación (Figura 28).

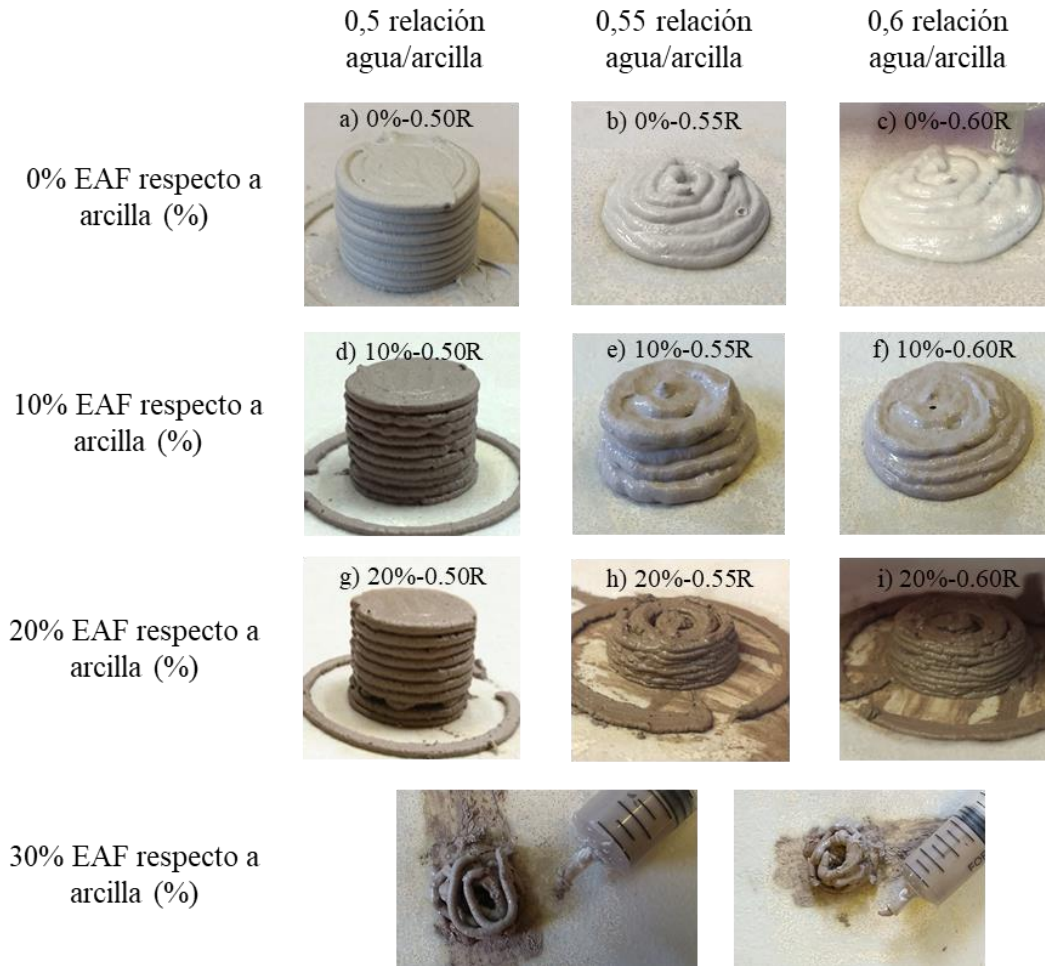


Figura 27. Resultado de la experimentación.



Figura 28. Detalles de las piezas impresas. A) EAF 0; B) EAF 10; C) EAF 20.

6.2.2. Resultados ensayo SEM.

En los ensayos de SEM de la Figura 29 se observa una cohesión entre las partículas de arcilla debido a la difusión durante el proceso de sinterización. También se evidencia la interacción entre las partículas de desecho y arcilla ya que no se observan las estructuras presentes en las materias primas. Además, no se observa que el desecho haya generado cambios significativos en la microestructura de las piezas y tampoco modificaciones en la conformación de estas.

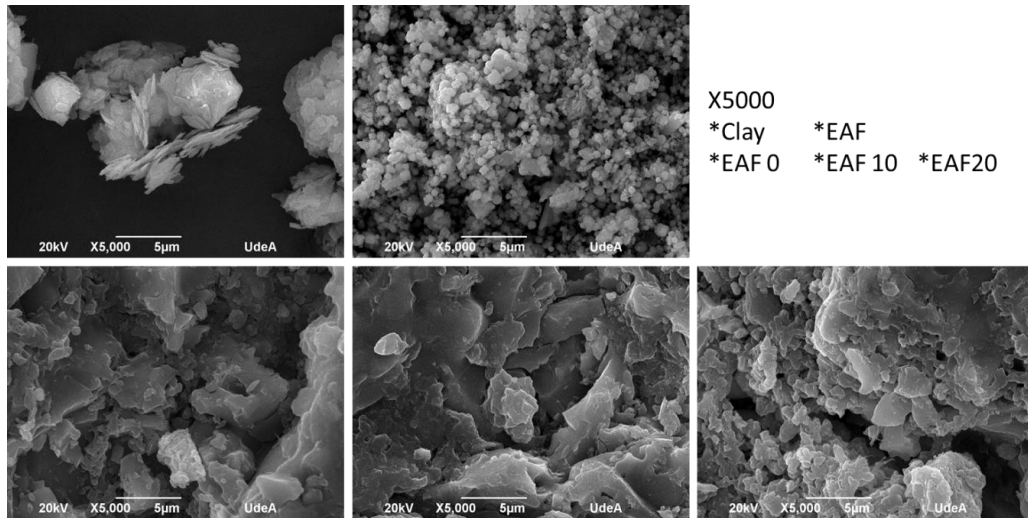


Figura 29. Comparación de SEM para la arcilla, el desecho EAFD y las muestras EAF 0, EAF 10 y EAF 20

6.2.3. Resultados ensayo EDS.

Los resultados de EDS (Figura 30 y Figura 31) presentan variaciones en las cantidades de los elementos como hierro y zinc, que están presentes en el desecho EAFD. En las dos muestras analizadas se observan concentraciones de silicio y aluminio lo cual se asocia a partículas de arcilla y una distribución homogénea de Fe y Zn en la muestra EAF 10 y concentraciones puntuales de Fe y Zn para la muestra EAF 20

Tabla 11. Análisis EDS de las muestras de arcilla modificada con EAFD.

Elemento	C	O	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn
EAF 0	26.36	37.23	-	6.52	26.73	-	2.35	0.37	0.34	-	-
EAF 10	20.46	36.63	-	0.54	7.1	-	29.12	2.92	0	0.62	2
EAF 20	29.93	29.9	0.4	7.27	18.96	0.38	2.58	0.56	0.38	2.91	6.73

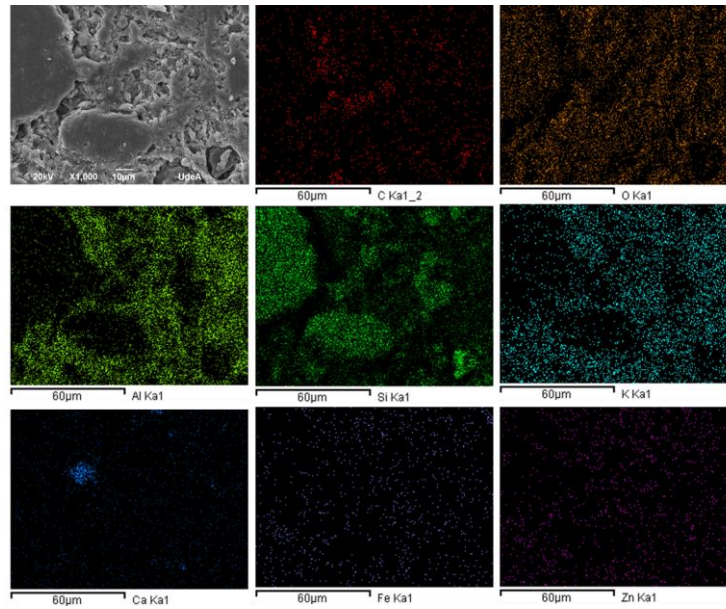


Figura 30. EDS para EAF 10

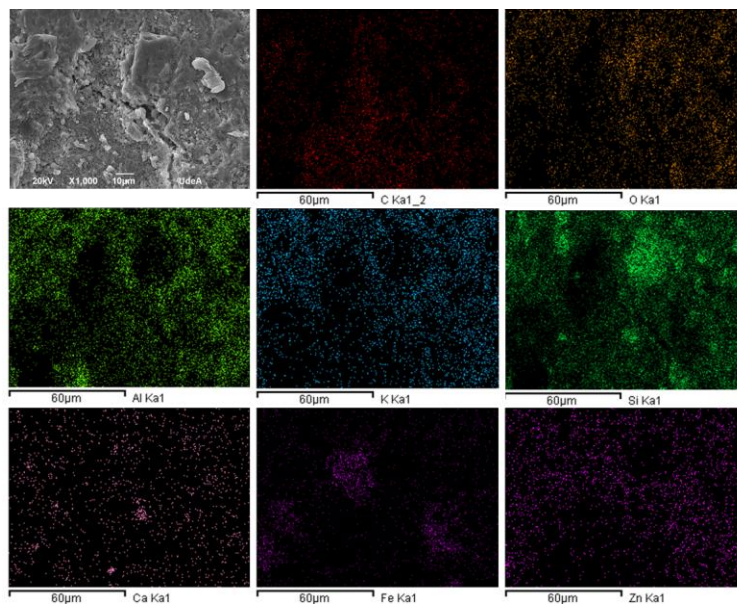


Figura 31. EDS para EAF 20.

6.2.4. Ensayo de compresión.

En el ensayo de compresión de la Figura 33 se puede observar que el desecho genera un aporte significativo a la resistencia a la compresión lo cual se puede relacionar con las propiedades que aportan elementos como el Zn y Fe. y además también modifica el comportamiento elástico (Figura 32) de las muestras generando una mayor rigidez en la muestra con mayor contenido de EAFD (EAF 20). También se evidencia un incremento en la densidad para esta misma muestra.

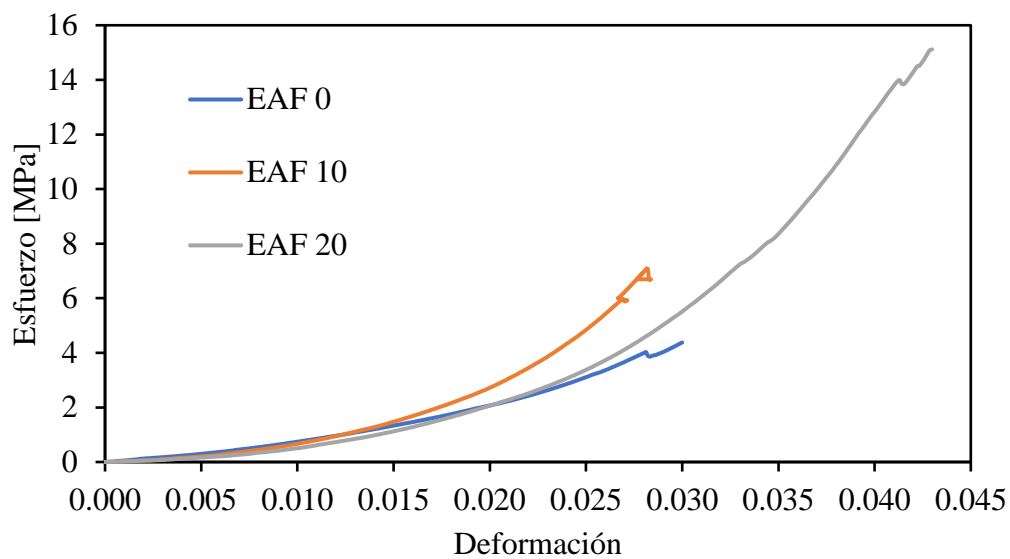


Figura 32. Curvas de Esfuerzo – Deformación para el ensayo de compresión.

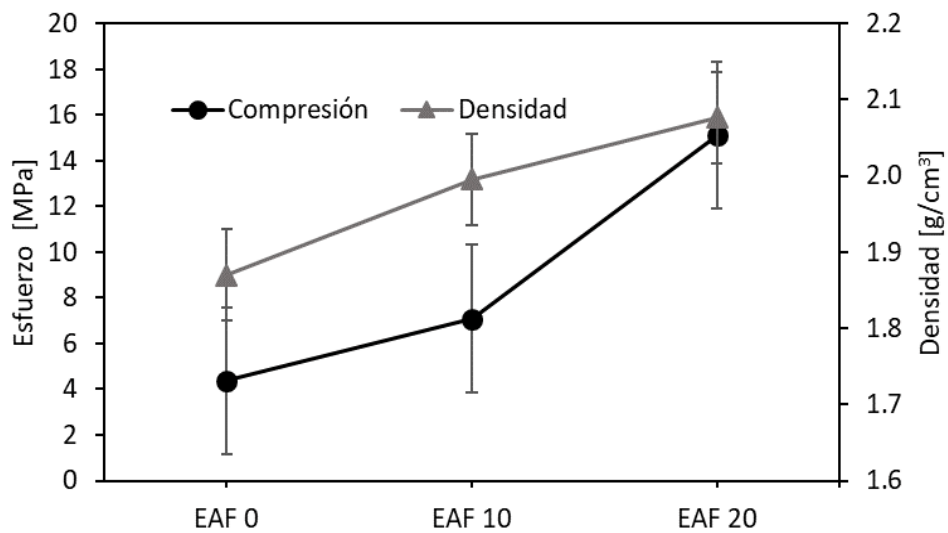


Figura 33. Comparación del esfuerzo máximo a compresión y la densidad para las tres muestras EAF 0; EAF 10 y EAF 20.

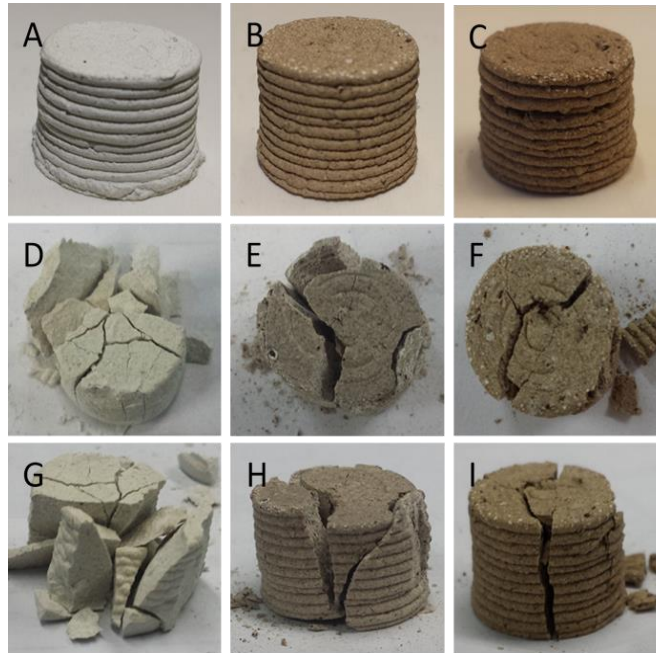


Figura 34. Falla por compresión de las diferentes muestras.

En la Figura 34a, Figura 34b y Figura 34c se presentan las probetas de EAF 0, EAF 10 y EAF 20 respectivamente antes de ser sometidas a la prueba de compresión. En las Figura 34d-f y Figura 34g-i se presentan las muestras vistas desde la parte superior y frontal en donde se observa que, después del ensayo de compresión, la cohesión y adhesión de los filamentos en las probetas fue el correcto ya que la falla se dio a lo largo de la pieza y no por los filamentos. Lo cual es un buen resultado debido a que el proceso de impresión no influye en la falla de la pieza a compresión.

6.2.5. Análisis de CREEP

En el análisis de CREEP para la muestra EAF 10 se obtuvo la curva deformación vs tiempo en la Figura 35a, en la cual se puede encontrar un comportamiento típico de los materiales visco elástico el cual está ampliamente estudiado y se describe correctamente con el modelo de Burgers.

El modelo de burgers hace una relación entre las constantes elásticas de los resortes y la etapa elástica del material, también relaciona la constante de amortiguación con el comportamiento viscoso de un material sometido a un esfuerzo. La ecuación 1 involucra las constantes propias del material analizado, en este caso la pasta cerámica.

$$\sigma_0 = 250 \text{ Pa} = \text{Esfuerzo aplicado}$$

Se utiliza un método de optimización con el fin de obtener las variables a, b, c y z en el cuál un método de iteración arrojará valores que acerquen la gráfica del modelo con los datos experimentales. Los parámetros ajustados se presentan en la Tabla 12. Se tomó como referencia el cálculo del error MSE. Para la optimización se tomó en cuenta las siguientes convenciones:

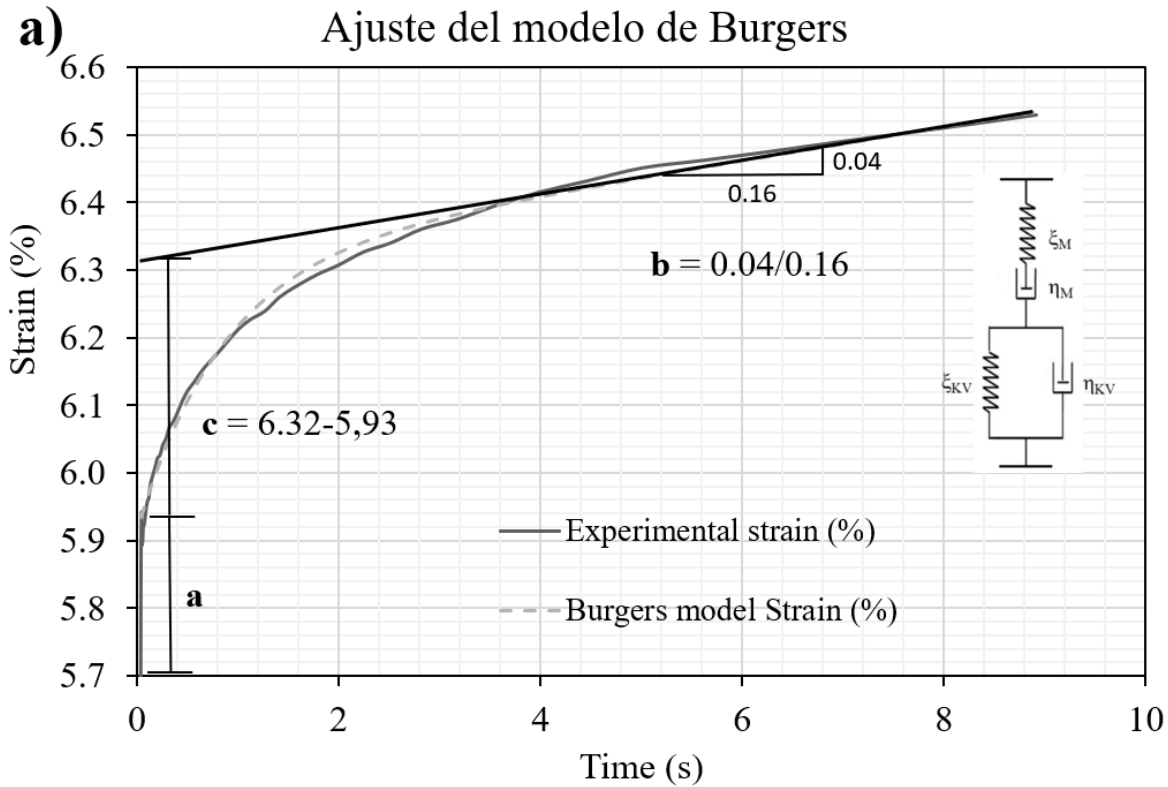


Figura 35. a) Curva experimental con curva ajustada para el comportamiento reológico de la muestra EAF 10

Aplicando el mismo método empleado en la investigación de pastas modificadas, se calculan los coeficientes de amortiguación y de elasticidad presentados en la Tabla 12 y se comparan en la Figura 36 en donde se observa que la constante elástica ξ_M hace referencia a la deformación instantánea y nos muestra que en ésta zona el material que presenta mayor contenido de residuo es más rígido que las otras muestras con 0% y 10% de modificación. Otro comportamiento que es evidente es la constante de amortiguación en la zona exponencial que corresponde a η_{KV} la cual decrece conforme se aumenta la cantidad de residuo en las muestras. Las constantes ξ_{KV} y η_M que corresponden a la constante elástica en la zona lineal y la constante elástica en la zona exponencial tienen un comportamiento similar ya que el menor valor se encuentra para la muestra con 10% de modificación.

Tabla 12. Coeficientes de elasticidad y amortiguación del modelo de Burgers.

	ξ_M Teórico	ξ_{KV} Teórico	η_M Teórico	η_{KV} Teórico
EAF 0	42.012	625.143	12500.449	312.543

EAF 10	44.726	193.802	2878.659	227.940
EAF 20	238.009	924.247	11891.148	166.520

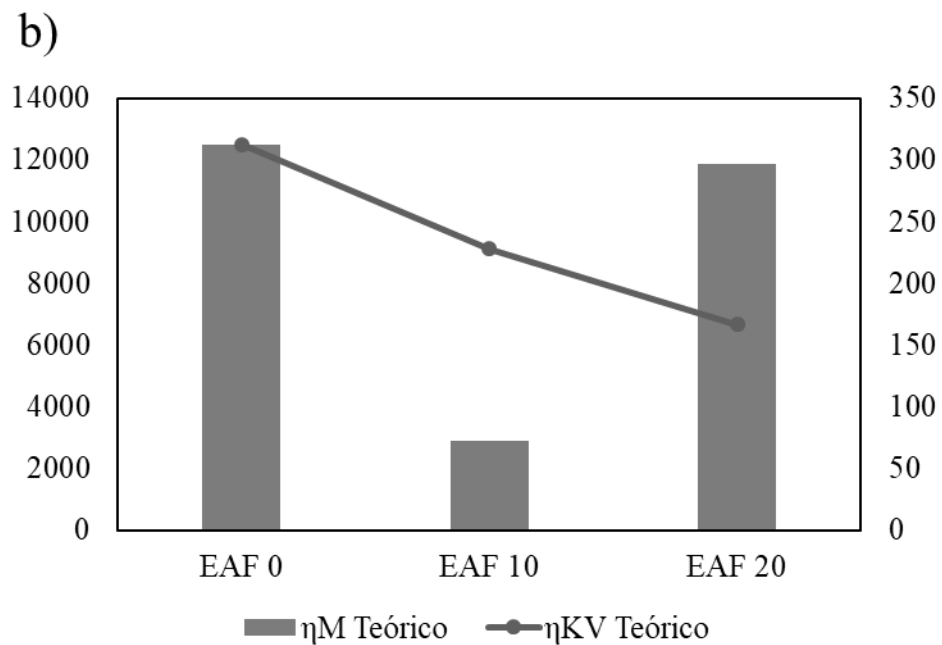
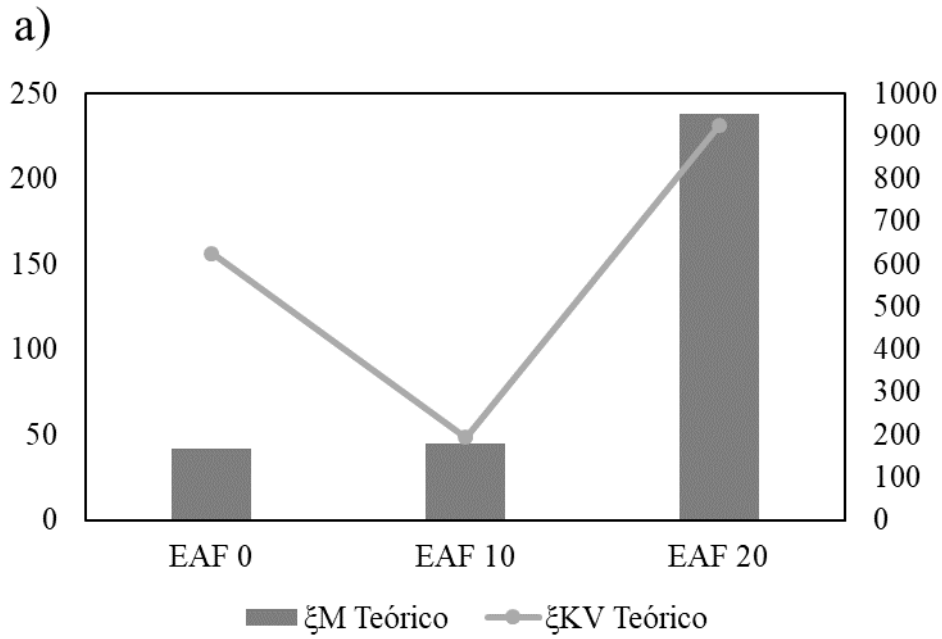
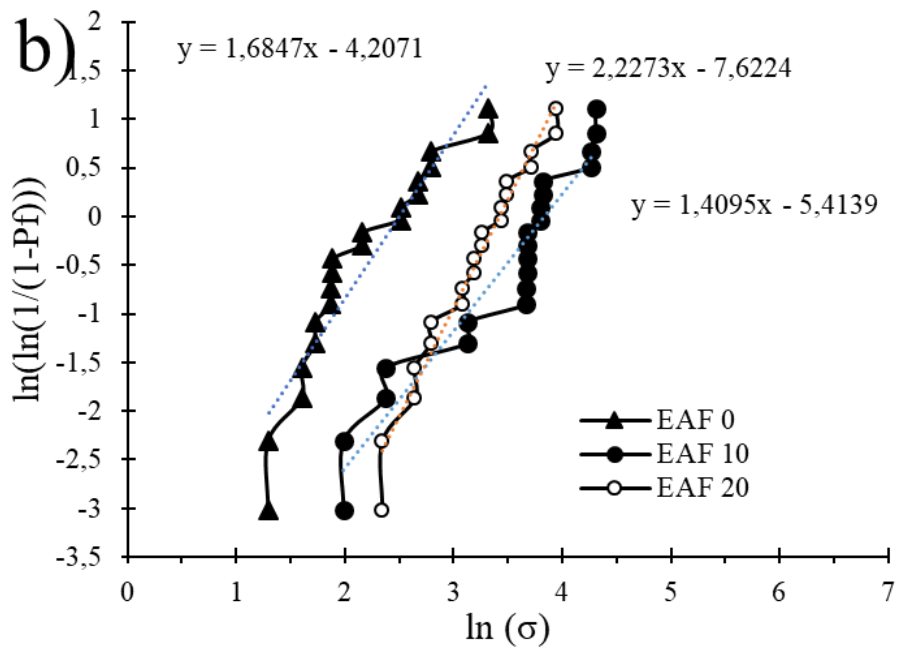
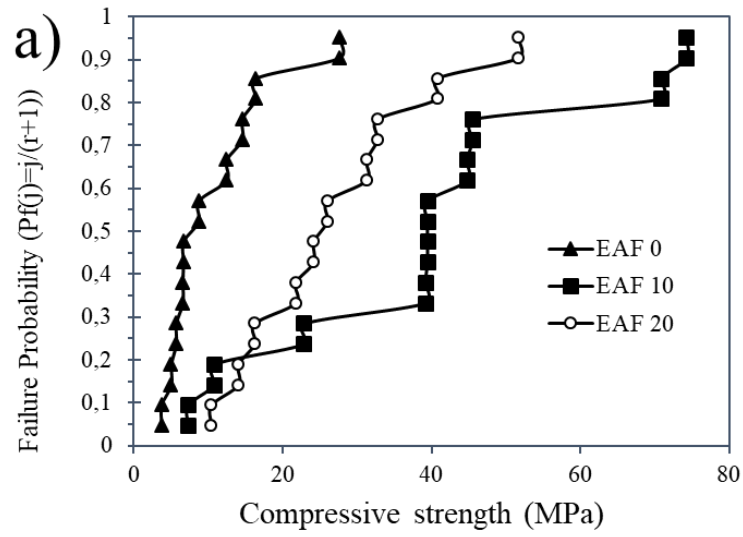


Figura 36. Comportamiento de las constantes elásticas y de amortiguación obtenidos del modelo de Burgers.

6.2.6. Resultados Weibull.



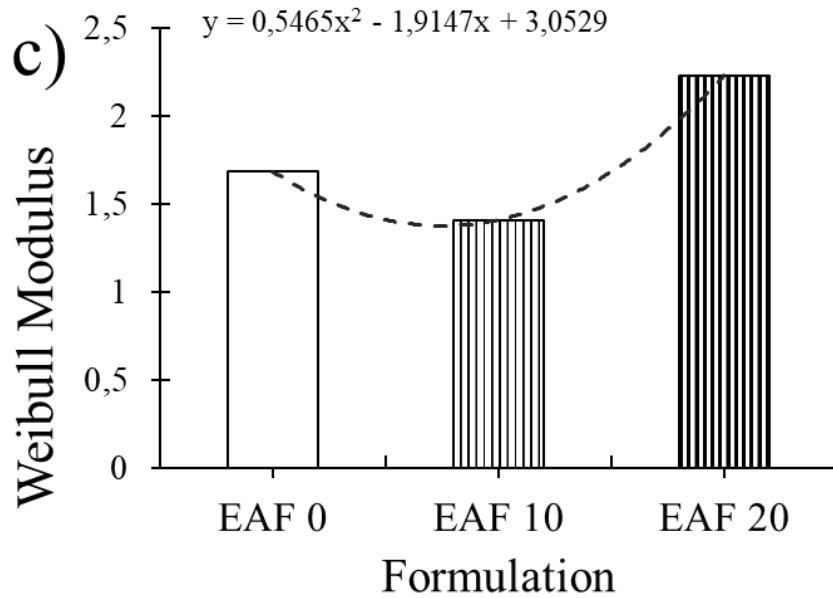


Figura 37. Resultados de la distribución de Weibull: a) probabilidad de falla; b) análisis de Weibull; c) módulo de Weibull.

La distribución de Weibull en la Figura 37 revela una variación de la resistencia a la compresión de aproximadamente 16 a 60 MPa para las muestras de arcilla modificada. Se observa que en general a medida que aumenta la cantidad de residuo, la resistencia a la falla aumenta. También se puede observar que para las curvas de Weibull no hay un cambio suave en la pendiente como lo sería para una curva de Weibull ideal. Esto está asociado a los vacíos internos y otros defectos importantes relacionados con la fabricación.

6.2.7. Resultados ensayo DRX.

Los espectros de DRX de la Figura 39 corresponden a las muestras EAF 0; EAF 10 y EAF 20. Se evidenciaron porcentajes de óxido de silicio de 82.2% y 73.3% para las muestras con 10% y 20% de desechos, esto debido a que la materia prima contiene una elevada concentración de esta fase en su composición y la variación puede deberse a que el material utilizado no es del todo homogéneo, también se observó óxido de aluminio y magnesio en porcentajes de 14.9 y 21.8 para las muestras. En la Figura 38 se presentan los resultados del análisis drx para el polvo de EAF en donde se observan las diferentes fases que se espera encontrar en la mezcla con los polvos de arcilla, lo que explica la presencia de Franklinita en las muestras EAF 10 y EAF 20.

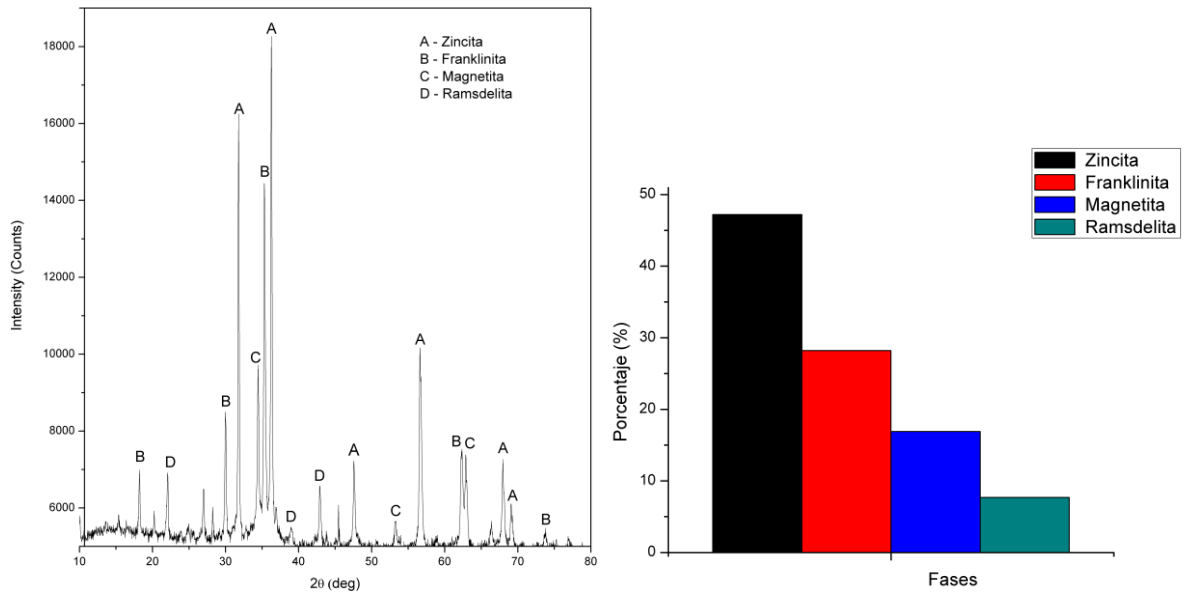


Figura 38. Análisis DRX de EAFD, a) patrón de difracción, b) análisis Rietveld

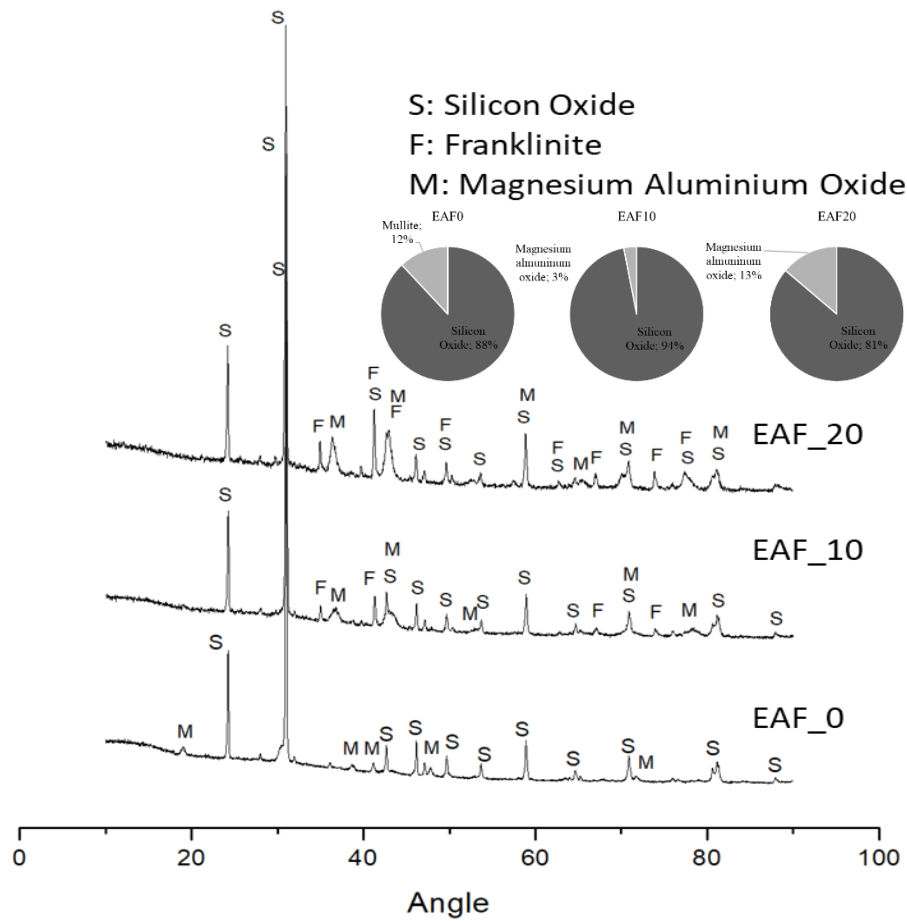


Figura 39. Análisis DRX Arcillas modificadas

CAPÍTULO 7.

CONCLUSIONES

7. Conclusiones

7.1. Conclusiones pastas cerámicas

- Es posible imprimir muestras con pasta cerámica con contenidos de sólido de 53% en fracción volumétrica con contenidos de aditivo defloculante Poliacrilato de Sodio de 0.8%.
- En el uso de aditivos se encontró que el poliacrilato de sodio tiene un mayor efecto como defloculante, ya que permitió trabajar las muestras con un porcentaje de sólido de 77.56% y una relación agua/sólido de 0.37, mientras que con el silicato de sodio el contenido de sólidos fue de 75.35% con una relación Agua/sólido de 0.41.
- Las muestras “Vf.53-Pol-0.8” y “Vf.50-Sil-0.8” presentan una mejor estabilidad dimensional, revelando variaciones de 6.5% en altura y 3.0% en diámetro para la muestra “Vf. 53-Pol-0.8”; para la muestra “Vf. 50-Sil-0.8” se registraron pérdidas de 2.5% en altura y 1.0% en diámetro.
- Se encuentra que la muestra “Vf 53-Pol-0.8” presenta una mayor densidad respecto a la muestra “Vf 50-Pol-0.2” que se atribuye a la utilización del aditivo defloculante poliacrilato de sodio (acumer 9300).
- Contenidos de aditivo defloculante de 0.8% respecto al sólido con valores de fracción volumétrica de 50% o más producen un fluido visco-elástico, lo cual genera que la muestra siga fluyendo aún después de conformada, además, presenta dificultad para ser extruida.

7.2. Conclusiones Arcillas con EAFD

- Es posible imprimir piezas con mezcla de arcilla y polvo de desechos de acería con una relación de 0.5 agua/arcilla para contenidos de desecho de 0%, 10% y 20%.
- El desecho de EAFD aumentó la resistencia a la compresión de las muestras con modificación (EAF 10 y EAF 20) respecto a la muestra de control “EAF 0”.
- El mayor contenido de residuos de EAF en las muestras fue del 20%. Grandes concentraciones de residuos fueron imposibles de extruir.
- Se obtuvieron piezas imprimibles en 3d con arcillas modificadas con desecho por medio de la técnica de extrusión haciendo uso de boquillas de 1.5 mm y con flujo volumétrico de $10\text{mm}^3/\text{s}$ para cantidades de desecho de 0% 10% y 20%.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] I. Gibson, D. W. Rosen, and B. Stucker, “Additive manufacturing technologies. 2010,” *Google Sch.*
- [2] S. M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, and A. Yadollahi, “An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics,” *Addit. Manuf.*, vol. 8, pp. 36–62, 2015.
- [3] K. K. B. Hon, L. Li, and I. M. Hutchings, “Direct writing technology—Advances and developments,” *CIRP Ann.*, vol. 57, no. 2, pp. 601–620, Jan. 2008.
- [4] C. F. Revelo and H. A. Colorado, “3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 5673–5682, Apr. 2018.
- [5] N. Travitzky *et al.*, “Additive Manufacturing of Ceramic-Based Materials,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 6, pp. 729–754, 2014.
- [6] E. Sachs *et al.*, “Three-Dimensional Printing: The Physics and Implications of Additive Manufacturing,” *CIRP Ann.*, vol. 42, no. 1, pp. 257–260, Jan. 1993.
- [7] A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, and J. Günster, “Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 7, pp. 1983–2001, 2015.
- [8] R. Pampuch, *An introduction to ceramics*, vol. 86. Springer, 2014.
- [9] D.-M. Liu, “Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic,” *Ceram. Int.*, vol. 23, no. 2, pp. 135–139, Jan. 1997.
- [10] L. Garrido, J. Gainza, and E. Pereira, “Influence of sodium silicate on the rheological behaviour of clay suspensions—application of the ternary Bingham model,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 323–335, 1988.
- [11] J. B. R. Neto, A. P. N. Oliveira, O. E. Alarcon, P. Pozzi, and F. Andreola, “ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE LOS MECANISMOS DE DEFLOCULACIÓN DE SUSPENSIONES COLOIDALES DE ARCILLAS,” 2002.
- [12] World Steel Association, “World Steel Association Yearbook,” pp. 4–5, 2016.
- [13] J. Madías, “Reciclado de polvos de horno eléctrico,” *Acero Latinoam.*, vol. 23, no. 513, p. 38, 2009.
- [14] J. L. S. Trinidad and J. M. P. Medina, “Aplicación de Compuestos de Matriz Cerámica Reforzados con Residuos,” *LACCEI*, 2014.
- [15] P. Delvasto, B. Ibañez-Aldao, and D. Sandoval-Ravotti, “Caracterización de polvos de acería eléctrica producidos en Venezuela y evaluación preliminar de su lixiviabilidad con ácidos orgánicos diluidos,” *Dyna*, vol. 78, no. 169, pp. 221–229, 2011.

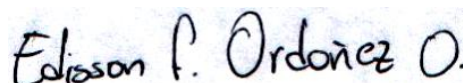
- [16] M. Szilvsi-Nagy and G. Y. Matyasi, "Analysis of STL files," *Math. Comput. Model.*, vol. 38, no. 7–9, pp. 945–960, 2003.
- [17] V. Kumar and D. Dutta, "An assessment of data formats for layered manufacturing," *Adv. Eng. Softw.*, vol. 28, no. 3, pp. 151–164, 1997.
- [18] H. Vargas, "Estudio de la calidad superficial en el prototipado rápido, Proceso FDM," *Univ. Nac. Colomb. Bogotá*, 2004.
- [19] J. Deckers, J. Vleugels, and J. P. Kruth, *Additive Manufacturing of Ceramics: A Review*, vol. 5. 2014.
- [20] J. Browne, D. Dubois, K. Rathmill, S. P. Sethi, and K. E. Stecke, "Classification of flexible manufacturing systems," *FMS Mag.*, vol. 2, no. 2, pp. 114–117, 1984.
- [21] J. A. G. Barbosa, E. C. Nieto, and J. M. A. Osorio, "Modelamiento de manufactura avanzada de formas libres en el maquinado multiejes de control numérico," *Manuf. Flex.*, p. 87.
- [22] G. N. Levy, R. Schindel, and J. P. Kruth, "RAPID MANUFACTURING AND RAPID TOOLING WITH LAYER MANUFACTURING (LM) TECHNOLOGIES, STATE OF THE ART AND FUTURE PERSPECTIVES," *CIRP Ann.*, vol. 52, no. 2, pp. 589–609, Jan. 2003.
- [23] J. J. Beaman, J. W. Barlow, D. L. Bourell, R. H. Crawford, H. L. Marcus, and K. P. McAlea, "Solid freeform fabrication: a new direction in manufacturing," *Kluwer Acad. Publ. Norwell, MA*, vol. 2061, pp. 25–49, 1997.
- [24] E. A. D. Gómez and D. F. H. Pinto, "Apostándole a la manufactura de valor agregado en Colombia," *Rev. Investig. Interdiscip. Grup. Trab. en nuevas Tecnol. diseño y Manuf.*, vol. 5, pp. 122–134, 2015.
- [25] B. Berman, "3-D printing: The new industrial revolution," *Bus. Horiz.*, vol. 55, no. 2, pp. 155–162, Mar. 2012.
- [26] S. Mellor, L. Hao, and D. Zhang, "Additive manufacturing: A framework for implementation," *Int. J. Prod. Econ.*, vol. 149, pp. 194–201, Mar. 2014.
- [27] M. Baumers, P. Dickens, C. Tuck, and R. Hague, "The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push," *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 102, pp. 193–201, Jan. 2016.
- [28] E. Atzeni and A. Salmi, "Economics of additive manufacturing for end-usable metal parts," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 62, no. 9–12, pp. 1147–1155, 2012.
- [29] X. Yan and P. Gu, "A review of rapid prototyping technologies and systems," *Comput. Des.*, vol. 28, no. 4, pp. 307–318, 1996.
- [30] D. T. Pham and R. S. Gault, "A comparison of rapid prototyping technologies," *Int. J. Mach. tools Manuf.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1257–1287, 1998.
- [31] S. Kumar and J.-P. Kruth, "Composites by rapid prototyping technology," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 2, pp. 850–856, 2010.

- [32] T. Manfredini, G. C. Pellacani, P. Pozzi, and A. B. Corradi, “Monomeric and oligomeric phosphates as deflocculants of concentrated aqueous clay suspensions,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 193–201, Oct. 1990.
- [33] L. S. Yoval, L. M. Palacios, M. P. Soberanis, and L. O. S. Guzmán, “Potencial zeta como una herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción del volumen del lodo a disponer,” *Inst. Mex. Tecnol. del Agua*, 2000.
- [34] E. Castellini, R. Andreoli, G. Malavasi, and A. Pedone, “Deflocculant effects on the surface properties of kaolinite investigated through malachite green adsorption,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 329, no. 1–2, pp. 31–37, 2008.
- [35] P. Shankar, J. Teo, Y.-K. Leong, A. Fourie, and M. Fahey, “Adsorbed phosphate additives for interrogating the nature of interparticles forces in kaolin clay slurries via rheological yield stress,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, no. 4, pp. 380–385, 2010.
- [36] D. G. G. Delavi, A. De Noni, and D. Hotza, “Deflocculant consumption of clay suspensions as a function of specific surface area and cation exchange capacity,” *Clay Miner.*, vol. 48, no. 3, pp. 473–480, 2013.
- [37] A. Zupancic, R. Lapasin, and A. Kristoffersson, *Influence of particle concentration on rheological properties of aqueous α -Al₂O₃ suspensions*, vol. 18. 1998.
- [38] I. R. de Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, and V. C. Pandolfelli, “Dispersão e empacotamento de partículas-princípios e aplicações em processamento cerâmico, Fazenda Arte Editorial, S,” *Paulo, SP*, pp. 125–132, 2000.
- [39] M. Pilar, J. Labanda, and J. Llorens, *The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions*, vol. 148. 2004.
- [40] N. Traiphol, R. Suntako, and K. Chanthornthip, *Roles of polymeric dispersant charge density on lead zirconate titanate aqueous processing*, vol. 36. 2010.
- [41] Y. N. Toulouevski and I. Y. Zinurov, “Innovation in electric arc furnaces,” *Nov. Iorque Springer*, pp. 1–23, 2010.
- [42] R. Sarkar, N. Singh, and S. Das Kumar, “Utilization of steel melting electric arc furnace slag for development of vitreous ceramic tiles,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 3, pp. 293–298, 2010.
- [43] G. Bantsis, C. Sikalidis, M. Betsiou, T. Yioultsis, and A. Bourliva, “Ceramic building materials for electromagnetic interference shielding using metallurgical slags,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 110, no. 4, pp. 233–237, 2011.
- [44] J. A. de Araújo and V. Schalch, “Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 274–279, 2014.
- [45] J. L. Mendoza-Cuenca, M. Mayorga, L. Romero-Salazar, H. T. Yee-Madeira, J. Jiménez-Gallegos, and J. C. Arteaga-Arcos, “Advances in the Use of the Steel Industry by-products when Manufacturing Traditional Ceramics for Sustainable Purposes,” *Procedia Eng.*, vol. 118, pp. 1202–1207, 2015.

- [46] H. A. Colorado, E. Garcia, and M. F. Buchely, “White Ordinary Portland Cement blended with superfine steel dust with high zinc oxide contents,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 816–824, 2016.
- [47] A. Loaiza, S. Cifuentes, and H. A. Colorado, “Asphalt modified with superfine electric arc furnace steel dust (EAF dust) with high zinc oxide content,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 145, pp. 538–547, Aug. 2017.
- [48] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, vol. 94. 2007.
- [49] D. M. Lenz and F. B. Martins, “Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions,” *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 12, no. 3, pp. 503–509, 2007.
- [50] Portafolio, “(15) En Colombia, la producción es mucho menor a la demanda | Empresas | Negocios | Portafolio.” [Online]. Available: <http://www.portafolio.co/negocios/empresas/colombia-produccion-menor-demanda-59746>. [Accessed: 11-May-2018].
- [51] D. T. Robau, T. A. Palacios, and T. A. C. Senguden, “Utilización del polvo de acería de horno de arco eléctrico.//Use of powder produced by electric arc furnaces at steel plants.,” *Ing. Mecánica*, vol. 4, no. 1, pp. 11–17, 2001.



Vo. Bo. Asesor Tesis de Maestría
Prof. Henry Alonso Colorado Lopera PhD.



Estudiante
Edisson Fernando Ordoñez Ordoñez