



**ELABORACIÓN Y EVALUACIÓN DE TINTA CERÁMICA EMPLEANDO
RESIDUOS DE LADRILLOS REFRACTARIOS PROVENIENTES DEL SECTOR
SIDERÚRGICO Y ARCILLA DE CAOLÍN PARA IMPRESIÓN DIRECT INK
WRITING (DIW)**

Juan Camilo Coronado Gil

Trabajo de grado presentado para optar el título de Ingeniero de Materiales

Asesora

María Esperanza López Gómez, Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

Docente Ad Honórem Universidad de Antioquia

Coasesor

Juan Fernando Hernández Ruiz, Magíster en Ingeniería de Materiales

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

Cita	J.C. Coronado Gil [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] J.C. Coronado Gil “Elaboración y evaluación de tinta cerámica empleando residuos de ladrillos refractarios provenientes del sector siderúrgico y arcilla de caolín para impresión Direct Ink Writing (DIW)”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.



Grupo de investigación Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR).



Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Julio César Saldarriaga.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

A Orlando Coronado y Soraya Gil, mis padres, a mis hermanos Julián y Andrés, por su esfuerzo y apoyo incondicional durante cada etapa de mi vida, por estar siempre presentes en todo momento.

Agradecimientos

A la Universidad de Antioquia, por ser mi segundo hogar, por transmitirme a través de sus docentes todos los conocimientos necesarios para lograr ser un excelente profesional.

Al grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR), por todo el apoyo, disposición y los conocimientos brindados durante mi formación profesional.

A la empresa GAMMA S.A.S- ERECOs, al Ingeniero Fabio Vargas y al Técnico Dairon Fabian, por la disposición y asesoría brindada en la realización del ensayo PCE.

Al PhD. John Jairo Rojas Camargo, por su colaboración y asesoría en la realización de los ensayos reológicos.

A la profesora Gloria Restrepo Vásquez y al equipo de trabajo en el laboratorio de Procesos Fisicoquímicos Aplicados (PFA), por la realización del ensayo de Análisis de distribución de tamaño de partícula por difracción laser.

A los profesores María Esperanza López Gómez y Juan Fernando Hernández Ruiz, mis asesores, por brindarme su apoyo y conocimientos durante el desarrollo de este trabajo, gracias por su constante acompañamiento.

A mis compañeros y amigos, por sus consejos y apoyo incondicional.

TABLA DE CONTENIDO

I. RESUMEN	11
II. ABSTRACT.....	12
III. INTRODUCCIÓN	13
IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
V. OBJETIVOS	16
A. Objetivo general	16
B. Objetivos específicos	16
VI. MARCO TEÓRICO.....	17
A. Materiales Refractarios	17
B. Arcilla Caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$)	19
C. Método de manufactura aditiva Direct Ink Writing (DIW)	20
D. Propiedades reológicas de la tinta DIW	21
VII. METODOLOGÍA	23
A. Revisión bibliográfica	24
B. Preparación de materia prima	24
1. Reducción de tamaño de los ladrillos refractarios y la arcilla caolín.	24
C. Diseño de tinta cerámica para impresión 3D.	26
D. Análisis de propiedades reológicas.	27
E. Parámetros de impresión e impresión de probetas.	27
1. Parámetros de impresión.	27
2. Piezas impresas.	28
F. Método de prueba estándar para equivalente de cono pirométrico (ECP).	29
1. Temperatura de sinterización.	30

G.	Ensayo de contracción y ensayo de porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente, densidad aparente.	30
1.	Ensayo de contracción.	30
2.	Ensayo de absorción de agua, porosidad aparente, la densidad relativa aparente y la densidad aparente.	31
H.	Caracterización de las muestras impresas	33
1.	Difracción de rayos X (DRX).	33
2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).	33
VIII.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	34
A.	Caracterización de la materia prima.	34
1.	Distribución de tamaño de partícula.	34
2.	Composición de materias primas a través de Fluorescencia de rayos X (FRX).	35
3.	Fases presentes en materias primas a través de Difracción de Rayos X (DRX).	36
B.	Tinta diseñada para impresión.	38
C.	Evaluación de propiedades reológicas.	39
D.	Método de prueba estándar para equivalente de cono pirométrico (ECP).	41
E.	Ensayo de contracción y ensayo de porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente, densidad aparente.	42
1.	Ensayo de contracción a piezas con geometría cilíndrica (C).	42
2.	Ensayo de porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente y densidad aparente.	44
F.	Caracterización de las muestras impresas sinterizadas	45
1.	Difracción de rayos X (DRX) de las piezas fabricadas.	45
2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).	47
IX.	CONCLUSIONES	49
X.	RECOMENDACIONES	51

XI. REFERENCIAS.....52

XII. ANEXOS57

LISTA DE TABLAS

TABLA I: FORMULACIONES DE TINTA PARA (DIW)	26
TABLA II: PRINCIPALES COMPONENTES PRESENTES EN CADA MATERIAL	36
TABLA III: RESULTADOS DEL AJUSTE REOLÓGICO PARA LOS ENSAYOS 1 Y 2.	40
TABLA IV: RESULTADOS DE CONTRACCIÓN DEL DIAMETRO (D) PARA LAS MUESTRAS C.	43
TABLA V: RESULTADOS DE CONTRACCIÓN DE LA ALTURA (H) PARA LAS MUESTRAS C.	43
TABLA VI: RESULTADOS DEL ENSAYO DE POROSIDAD APARENTE, ABSORCIÓN DE AGUA, ESPECÍFICA APARENTE GRAVEDAD Y DENSIDAD APARENTE, A PIEZAS DE MORFOLOGIA CILÍNDRICA (C).	45
TABLA VII: RESULTADOS DEL ENSAYO DE POROSIDAD APARENTE, ABSORCIÓN DE AGUA, ESPECÍFICA APARENTE GRAVEDAD Y DENSIDAD APARENTE, A PIEZAS DE MORFOLOGIA LADRILLO (L).	45

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Impresora 3D Tinklas V5, perteneciente al Grupo de Investigación en Materiales y recubrimientos Cerámicos GIMACYR de la Universidad de Antioquia.	21
Fig. 2. Esquema de la metodología experimental usada para el desarrollo de este trabajo.	23
Fig. 3. Proceso de reducción de tamaño para los ladrillos refractarios.	25
Fig. 4. Materia prima arcilla caolín.	25
Fig. 5. Materias primas.	25
Fig. 6. Boquilla utilizada para el proceso de impresión 3D y Software UltiMaker Cura.	27
Fig. 7. Piezas diseñadas a imprimir.	28
Fig. 8. Piezas impresas tipo C y L.	28
Fig. 9. Molde utilizado para la fabricación de los conos y dimensiones que estos deben tener para realizar el ensayo de acuerdo con la norma ASTM C24-09(2022).	29
Fig. 10. Conos fabricados para el ensayo equivalente de cono pirométrico (ECP).	29
Fig. 11. Ensayo de determinación de la absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente y densidad aparente.	31
Fig. 12. Distribución de tamaño de partícula para el caolín.	34
Fig. 13. Distribución de tamaño de partícula para el residuo refractario.	35
Fig. 14. Espectro de difracción de rayos X para el residuo de ladrillo refractario.	37
Fig. 15. Espectro de difracción de rayos X para el caolín.	38
Fig. 16. Impresiones de las 4 formulaciones fabricadas durante el desarrollo experimental.	39
Fig. 17. Graficas de Viscosidad vs Tasa de corte, B) Esfuerzo cortante vs Tasa de corte, para la tinta fabricada con la formulación 2, tinta evaluada mediante dos ensayos.	40
Fig. 18. A) cono fabricado con polvo pasante malla tamiz N° 70, B) cono fabricado con polvo pasante malla tamiz N° 270.	42
Fig. 19. Piezas sinterizadas a 1350 °C.	42
Fig. 20. Espectro de difracción de rayos X para las piezas fabricadas a partir de la formulación 2 posterior a la sinterización.	46
Fig. 21. Micrografías MEB. A. Micrografía de la superficie impresa a 40x, B. Micrografía de la zona fracturada a 40x, C y D.	48

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

MA	Manufactura Aditiva
DIW	Direct Ink Writing
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
FRX	Fluorescencia de Rayos X
DRX	Difracción de Rayos X
PFA	Procesos Físicoquímicos Aplicados
GIPIIME	Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales
GIMACYR	Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos
A/C	Relación Agua/ Material Cementante
m/m	Relación masa/ masa
CMC	Carboximetilcelulosa
ECP	Equivalente a Cono Pirométrico
C	Pieza con Morfología Cilíndrica
L	Pieza impresa con Morfología de Ladrillo
mm	Milímetros
µm.	Micrómetros
°C	Grados centígrados
D	Diámetro
C	Contracción
H	Altura
Pa	Pascales

I. RESUMEN

Este trabajo evaluó el uso de residuos refractarios y arcilla caolín como materia prima en el diseño de una suspensión cerámica para la fabricación de piezas a través del proceso de manufactura aditiva (MA) utilizando el método de impresión 3D, el conocido en inglés como *Direct Ink Writing* (DIW), brindando de manera novedosa un aprovechamiento y una funcionalidad a este residuo refractario; se estudiaron diferentes formulaciones variando el contenido de residuo refractario, arcilla caolín, plastificante y agua. Se evaluaron las propiedades reológicas de la pasta con el fin de medir la capacidad de impresión de dicha tinta, encontrando un comportamiento reológico de un fluido pseudoplástico, es decir, presentó una disminución en la viscosidad a medida que aumenta la tasa de cizalla, permitiéndole a la tinta ser impresa a través del método (DIW).

Posteriormente se realizaron impresiones con diferentes geometrías para verificar la calidad de impresión y si mantenían su estructura dimensional en verde. Se realizó un tratamiento térmico de sinterización a las piezas fabricadas, con el objetivo de densificar y promover las transformaciones de fases en el material, mostrando un incremento de la fase mullita con respecto al material de partida; finalmente se realizaron diferentes ensayos como: FRX, MEB, DRX, contracción, absorción de agua, porosidad aparente, densidad relativa aparente, densidad aparente y prueba estándar para equivalente de cono pirométrico (ECP); permitiendo caracterizar e identificar las fases y propiedades del material, encontrando de esta manera una posible aplicabilidad en base a los diferentes resultados obtenidos.

***Palabras clave* — Manufactura Aditiva (MA), *Direct Ink Writing* (DIW), residuos refractarios, arcilla caolín, propiedades reológicas, tinta DIW.**

II. ABSTRACT

This study aimed to assess the utilization of refractory waste and kaolin clay as raw materials in the development of a ceramic slurry for additive manufacturing (AM) through the Direct Ink Writing (DIW) 3D printing method. The objective was to explore a novel application for this waste material. Different formulations were examined, varying the proportions of refractory waste, kaolin clay, plasticizer and water. The rheological properties of the paste were evaluated to determine the printability of the ink. The ink exhibited a pseudoplastic fluid behavior, with fluidity indexes (n) below 1, enabling successful printing using the DIW method.

Subsequently, prints with different geometries were produced to verify the printing quality and if these maintained their dimensional structure of dry ceramic bodies. A sintering heat treatment was performed on the manufactured parts, with the aim of densifying and promoting phase transformations in the material, showing an increase in the mullite phase with respect to the starting material. Finally, various tests were carried out on the prints, such as: XRF, SEM, XRD, Shrinkage, Water absorption, apparent porosity, apparent relative density, apparent density and standard test for pyrometric cone equivalent (PCE). These tests facilitated the characterization and identification of the phases and properties of the material, thus finding potential applications for the new material based on the obtained results.

Keywords — Additive Manufacturing (AM), Direct Ink Writing (DIW), refractory waste, kaolin clay, rheological properties, DIW ink.

III. INTRODUCCIÓN

Los materiales refractarios son ampliamente utilizados en el sector siderúrgico, que es el principal consumidor de refractarios a nivel global, representando cerca del 73 % del consumo total de estos insumos. Se estima que alrededor del 49 % de los refractarios son consumidos o se disueltos en escoria después de su uso, mientras que el 36 % se desecha directamente en vertederos y solo el 15 % restante es reciclado [1]- [3], [5],[6].

Los materiales refractarios poseen propiedades físicas y químicas interesantes, como sus bajos coeficientes de expansión térmica lineal, resistencia al choque térmico, resistencia a la abrasión, permeabilidad a los gases y resistencia a altas temperaturas. Es por esto que es necesario su reintegración en la cadena de suministro local [1],[4].

Por lo tanto, el poco aprovechamiento de estos residuos y el incremento en las emisiones de CO₂, ha generado un fuerte incentivo para el reciclaje de refractarios, con el objetivo de disminuir no solo el impacto ambiental sino también el consumo de recursos naturales y el costo en los vertederos para este residuo [3],[5],[6],[10].

En las últimas dos décadas se han realizado diferentes investigaciones con el objetivo de lograr nuevas aplicaciones implementando el residuo de ladrillos refractarios, entre ellas están: la producción de nuevos refractarios básicos, como agregados áridos finos o gruesos en la fabricación de morteros, la elaboración de cementos activados a través de Manufactura aditiva (impresión 3D), como aditivos en la fabricación del cemento, entre otros [7]-[10]; por tal razón es necesario continuar con la búsqueda de diferentes aplicaciones que permitan la reutilización de este residuo, disminuyendo de esta manera el impacto tanto ambiental como económico que este genera.

El método de manufactura aditiva (MA), expresado en la norma ISO/ASTM 52900:2022 [16], también conocida como impresión 3D, es una técnica de fabricación en donde se elaboran piezas de forma aditiva capa por capa a partir de un modelo generado por computadora [11]. El uso de la Impresión 3D en materiales cerámicos ha presentado un incremento durante los últimos años, ya que esta tecnología permite la conformación de piezas de forma compleja con un control

preciso en sus dimensiones, forma y cantidad de poros [11],[12], logrando en este método de manufactura un nicho de creación para nuevas aplicaciones.

Direct Ink Writing (DIW) es una técnica de fabricación aditiva basado en la extrusión de materiales a través de una boquilla fina, utilizando una suspensión viscosa con fases líquidas y sólidas como material de impresión a temperatura ambiente, donde las formulaciones de tinta cerámica contienen aglutinantes y/o plastificantes, los cuales podrían ser arcillas o un polímero [13]. La tinta para DIW idealmente debe presentar un comportamiento reológico igual a la de un fluido pseudoplástico de Bingham, de tal manera que la suspensión cerámica pueda conservar su estructura una vez extruida [14],[15].

Este trabajo tiene como objetivo principal, diseñar y evaluar una suspensión cerámica a base de ladrillos refractarios reciclados empleando arcilla caolín como aglutinante para manufactura aditiva, utilizando el método de impresión *Direct Ink Writing* (DIW), con el fin de encontrar una nueva aplicabilidad de este residuo.

IV. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales refractarios poseen interesantes propiedades físicas y químicas, entre las que destacan: bajos coeficientes de expansión térmica lineal, resistencia al choque térmico, resistencia a la abrasión, permeabilidad a gases y resistencia a altas temperaturas por lo que su re inserción en la cadena de suministros local es necesario [1]-[4].

Por lo tanto, el poco aprovechamiento de estos residuos y el incremento en las emisiones de CO₂, ha generado un fuerte incentivo para el reciclaje de refractarios, con el objetivo de disminuir no solo el impacto ambiental sino también el consumo de recursos naturales y el costo en los vertederos para este residuo; como alternativa se han propuesto en las últimas dos décadas diferentes investigaciones con el objetivo de lograr nuevas aplicaciones reutilizando residuos de ladrillos refractarios, entre ellas están: la producción de nuevos refractarios básicos, como agregados áridos finos o gruesos en la fabricación de morteros, la elaboración de cementos activados a través de Manufactura aditiva (impresión 3D), como aditivos en la fabricación del cemento, entre otros [3],[5]-[10].

Con el proceso de manufactura aditiva (MA), específicamente el conocido como *Direct Ink Writing*, se pretende aprovechar este residuo a través de la fabricación de una tinta imprimible, generando una aplicabilidad y aprovechamiento a este residuo. Este método de impresión que se usará es un proceso que permite la fabricación de piezas con geometrías complejas con un control preciso en sus dimensiones. El método de manufactura aditiva es un proceso relativamente más económico que los métodos tradicionales debido a que no está limitada por moldes o preformas, además, permite el control de porosidad tanto en la morfología como en la cantidad de poros a nivel macro en las piezas impresas [11]-[14].

V. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Elaborar una tinta cerámica para impresión 3D a partir del reciclaje de ladrillos refractarios provenientes del sector siderúrgico y arcilla de caolín, utilizando el método de impresión *Direct Ink Writing* (DIW).

B. Objetivos específicos

Caracterizar tanto la materia prima como las piezas finales, con el propósito de conocer los elementos presentes, la proporción de estos y las diferentes fases en las que las que se encuentran presentes.

Diseñar una suspensión cerámica con base en residuos de ladrillo refractario como principal componente de la tinta para impresión 3D y evaluar su comportamiento reológico.

Realizar impresiones de piezas a través del método de manufactura aditiva *Direct-Ink-Writing* (DIW), con el fin de estudiar sus diferentes propiedades fisicoquímicas para su buen desempeño a alta temperatura.

VI. MARCO TEÓRICO

A. Materiales Refractarios

Los materiales refractarios se pueden dividir en tres amplias clases de acuerdo a su composición química (ácidos, básicos y neutros), método de fabricación ya sea fundido o sinterizado y a su contenido de porosidad (poroso o denso) [21], estos materiales cerámicos son diseñados específicamente para aplicaciones de alta temperatura [17]. Por definición, estos cerámicos son resistentes al calor y se encuentran expuestos a diferentes grados de tensión/deformación mecánica, tensión/deformación térmica, corrosión/erosión de sólidos, líquidos y gases a diferentes rangos de temperatura [1]; por tal razón los refractarios son ampliamente utilizados en el sector siderúrgico, siendo este el principal consumidor de refractarios a nivel global. La gran demanda de estos materiales a nivel industrial demuestra una alta producción mundial de refractarios, anualmente se producen aproximadamente de 35-40 millones de toneladas, dando lugar, en consecuencia, a una alta producción de residuos, estimando para el 2018 alrededor de 28 millones de toneladas al año [3].

De acuerdo con la segunda clasificación mencionada anteriormente con respecto al método de fabricación, estos pueden ser conformados, no conformados o monolíticos y productos funcionales. Los refractarios conformados poseen una geometría definida, están tratados térmicamente y están listos para su uso; los monolíticos son aquellos a los que se les da forma durante la obra, ya sea por vertido, vibración o apisonamiento y mediante proyección de hormigones refractarios; los productos funcionales son piezas fabricadas e intercambiables de una instalación [37].

A la hora de estudiar los refractarios porosos o densos, existen normas de clasificación para los grupos de materiales dependiendo su densidad de acuerdo con la norma ISO 10081-1:2005, la cual menciona que los productos refractarios densos (ladrillos, piezas, etc.) tienen una porosidad menor o igual a 45 % en volumen [38], mientras que los refractarios conformados como aislantes, tienen una porosidad mayor al 45 % en volumen [39].

Los refractarios de sílice-alúmina, son materiales cuya demanda se ha incrementado fuertemente, debido a su bajo costo y amplia versatilidad en diferentes campos de la industria en comparación con otros ladrillos refractarios; sus principales fases mineralógicas son la mullita ($3(\text{Al}_2\text{O}_3)2(\text{SiO}_2)$) y el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$); las propiedades de resistencia a la temperatura de estos aluminosilicatos dependen de la cantidad de alúmina presente en el material, a mayor contenido de alúmina mayor temperatura soportará el material [22].

Los refractarios compuestos de mullita y corindón son considerados como uno de los materiales con mayor potencial para intercambiadores de calor y boquillas de quemadores debido a su alta refractariedad, el corindón y la mullita se consideran fases estables posterior a la sinterización [35]; cuando la materia prima contiene pequeñas impurezas como Na_2O , K_2O y CaO , los cuales funcionan como fundentes, la temperatura de sinterización disminuye reduciendo de esta manera las propiedades de refractariedad en el material. Juan Morales Güeto reporta el cálculo en el descenso del punto de fusión de materiales arcillosos que tienen un equivalente a cono pirométrico entre 36-37, compuestos de mullita y que contienen impurezas en forma de óxidos extraños, obteniendo los siguientes datos [40]:

- 1% de MgO desciende el punto de fusión en 0,67 conos Seger.
- 1% de FeO desciende el punto de fusión en 0,69 conos Seger.
- 1% de TiO_2 desciende el punto de fusión en 0,50 conos Seger.
- 1% de CaO desciende el punto de fusión en 0,83 conos Seger.
- 1% de MnO desciende el punto de fusión en 0,68 conos Seger.
- 1% de K_2O desciende el punto de fusión en 0,59 conos Seger.

La presencia de cristobalita también tiene un efecto significativo en las propiedades del refractario, a medida que avanza el calentamiento cuando la cocción supera los $1500\text{ }^\circ\text{C}$, la cristobalita se transforma en una fase amorfa generando inestabilidad térmica en el material durante el calentamiento o el enfriamiento, por lo tanto, la presencia de cristobalita en grandes cantidades es perjudicial tanto para las propiedades mecánicas como térmicas [35].

B. Arcilla Caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$)

Es una arcilla constituida fundamentalmente por silicatos hidratados de aluminio de composición aproximada $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$; esta arcilla presenta bajo contenido en hierro y generalmente es de color blanco o casi blanco, además presentan un índice de plasticidad bajo de aproximadamente del 17 %. Estas arcillas pueden llegar a convertirse en arcillas refractarias cuando se chamotan industrialmente, esto se debe a que este tipo de arcilla contiene un alto porcentaje de alúmina en su composición química [23]-[25].

La caolinita, no experimenta ningún cambio hasta alcanzar los 500 °C aproximadamente, justo en esta temperatura los iones OH^- comienzan a eliminarse en forma de vapor de agua, dicha eliminación genera la destrucción de la red cristalina convirtiéndose en un cuerpo amorfo conocido como metacaolín. Aproximadamente entre los 500 °C - 900 °C el caolín se transforma en metacaolín, entre los 970 °C – 1100 °C se transforma en espinela y entre los 1100 °C -1250 °C la espinela se transforma en mullita por reacción polimórfica, a temperaturas superiores a los 1250 °C dicho aluminosilicato amorfo empieza a formar núcleos de mullita incrementando su tamaño en forma de agujas, brindándole de esta manera mayor propiedades refractarias al material [29],[30].

La mullita es la única fase de aluminosilicato cristalino estable en el sistema binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]; esta se forma posterior a la cocción de la caolinita a temperaturas elevadas, la morfología que se produce es una mullita en forma de aguja. Durante la cocción del caolín a 1300 °C aproximadamente se forman cristales primarios de mullita de un solo tamaño, cuando la temperatura supera los 1400 °C se observan cristales bimodales de mullita lo cual indican una nucleación de mullita secundaria y crecimiento de mullita primaria [34].

C. Método de manufactura aditiva *Direct Ink Writing* (DIW)

El *Direct Ink Writing* (DIW) o también conocido como *Robocasting* es una técnica de fabricación aditiva basado en la extrusión de materiales. Este método fue establecido por Cesarani et al. en 1997 para el laboratorio Sandia National; esta técnica se desarrolló con el objetivo de procesar materiales concentrados como suspensiones cerámicas con poco contenido orgánico [11]. El método DIW se centra en la extrusión de materiales través de una boquilla fina, utilizando una suspensión viscosa con fases líquidas y sólidas como material de impresión a temperatura ambiente, donde las formulaciones de tinta cerámica contienen aglutinantes y plastificantes, los cuales podrían ser arcillas o un polímero [13]; la boquilla debe tener una abertura un poco mayor de lo normal debido a la viscosidad de los materiales usados [14],[15].

Al diseñar la pasta con aglutinante, aditivos y polvo cerámico, se debe tener en cuenta que la fracción de volumen del contenido cerámico debe ser superior al 50 %, para lograr la máxima densificación y reducir imperfecciones en la morfología de la pieza final [13]. Es de suma importancia saber escoger el plastificante, ya que, posterior a la impresión las piezas son sometidas a tratamientos térmicos a alta temperatura lo cual hace que el aglutinante se descompone generando vacancias en las piezas incrementando de esta manera el porcentaje de porosidad en las piezas [36], se debe tener en cuenta que inicialmente durante la impresión se puede controlar la porosidad de la pieza a nivel macro más no a nivel micro por lo que las piezas fabricadas a través de este método inicialmente presentan un alto porcentaje de porosidad.

Finalmente, las piezas son fabricadas capa por capa hasta alcanzar su morfología final, este proceso de manufactura es más económico y rápido en comparación con otras técnicas de manufactura aditiva como la impresión 3D de fotocurado [11]. En la (**Fig. 1**) se puede observar la impresora 3D a utilizar para este proyecto, es una impresora 3D modelo Tinklas V5 perteneciente al Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos GIMACYR de la Universidad de Antioquia, esta impresora emplea la técnica (DIW) para la fabricación de piezas cerámicas.

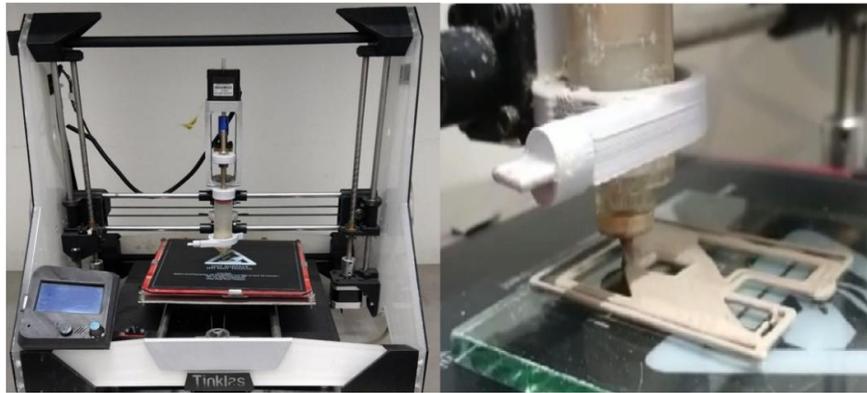


Fig. 1. Impresora 3D Tinklas V5, perteneciente al Grupo de Investigación en Materiales y recubrimientos Cerámicos GIMACYR de la Universidad de Antioquia.

D. Propiedades reológicas de la tinta DIW

Las tecnologías de impresión 3D de materiales cerámicos a base de suspensiones, generalmente implican sistemas líquidos o semilíquidos con partículas finas dispersas como materia prima, ya sea en forma de tintas o pastas cerámicas, esto depende de la carga de sólidos y la viscosidad del sistema [11].

La tinta DIW debe presentar un comportamiento reológico igual a la de un fluido pseudoplástico, es decir un fluido que muestra un límite elástico inicial y cuya viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de corte [14],[15], evitando de esta manera un cambio dimensional del hilo extruido y posibles obstrucciones de la boquilla. El uso de aglutinantes y plastificantes en las suspensiones cerámicas, mejora la capacidad de impresión de la tinta manteniendo la estructura de la pieza una vez extruida, por lo cual las propiedades reológicas necesarias para una tinta cerámica se pueden obtener mediante la elección adecuada de la relación ligante-cerámica [13],[26],[27].

El tamaño de partícula tiene un impacto importante en la calidad y precisión morfológica de las piezas de impresión, por lo que las tintas cerámicas típicas deben poseer un tamaño de partícula promedio de 1 a 100 μm y la distribución suele ser homogénea [13],[26],[27]. De acuerdo con la literatura, el flujo de estas suspensiones cerámicas se puede estimar mediante el modelo de

Herschel Bulkley, este modelo permite mejores resultados reológicos que el modelo de *Bingham* y el de *Ostwald* ya que estos dos se pueden considerar como casos especiales del modelo de *Herschel* [15],[28]. El modelo de *Herschel Bulkley* ilustra fluidos no newtonianos, cuando la velocidad de cizalla aumenta, el fluido presenta signos de adelgazamiento por cizallamiento, de tal manera que su viscosidad se reduce significativamente a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento [13],[15],[28]. El modelo de *Herschel Bulkley* está dado por la ecuación (1) [15]:

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

τ : Esfuerzo cortante.

K : Factor de consistencia o parámetro de viscosidad.

$\dot{\gamma}$: Velocidad de corte.

n : Índice de Fluidez.

τ_0 : Límite elástico o punto de flujo.

Para las tintas DIW entre más pequeño sea el valor del índice de fluidez, la presión necesaria para realizar la extrusión será menor y favorecerá la mezcla. Es necesario que el valor del factor de consistencia (K) sea pequeño para propósitos similares, mientras que el valor del punto de flujo debe ser mayor para que la pieza final no falle una vez sea impresa.

VII. METODOLOGÍA

La metodología experimental global utilizada para el desarrollo de este trabajo se presenta a continuación en el flujograma esquematizado (Fig. 2).

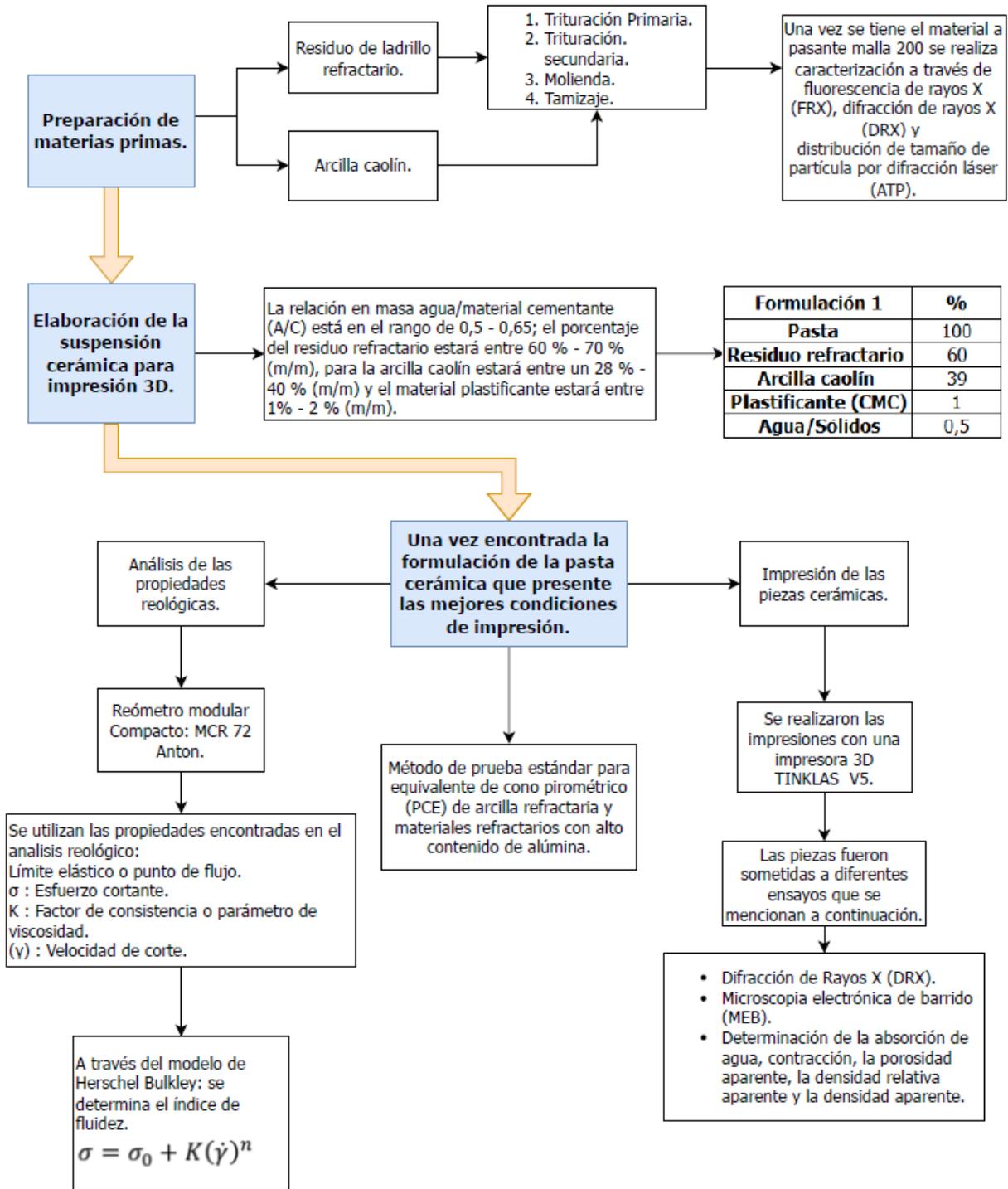


Fig. 2. Esquema de la metodología experimental usada para el desarrollo de este trabajo.

A. Revisión bibliográfica

Durante la elaboración de este proyecto se realizó una búsqueda bibliográfica constante sobre los materiales, procesos, especificaciones y los desarrollos recientes en el tema de estudio; utilizando diferentes bases de datos tanto de la Universidad de Antioquia, bibliografía especializada y normas técnicas nacionales e internacionales, en conjunto con vigilancia tecnológica para la captación y análisis de información científico-tecnológica encontrada como apoyo en la toma de decisiones del proceso.

B. Preparación de materia prima

En este proyecto se utilizaron residuos de ladrillos refractarios macizos de referencia BAUXAL 80 de la empresa ERECO (ver **ficha técnica en Anexo 1**), estos ladrillos están compuestos principalmente de alúmina y sílice, proporcionados por el grupo de investigación GIPIMME (Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales) de la Universidad de Antioquia. La arcilla caolín fue suministrada por la empresa Sumicol S.A.S, el plastificante orgánico utilizado en el proyecto fue carboximetilcelulosa (CMC) suministrado por el grupo GIMACYR (Grupo de Investigación en Materiales y Recubrimientos Cerámicos). Tanto los ladrillos como la arcilla se sometieron a un proceso de conminución y tamizaje hasta lograr un tamaño de partícula por debajo de las 54 μm [17].

1. Reducción de tamaño de los ladrillos refractarios y la arcilla caolín.

Previo a la trituración primaria, se realizó una disminución de tamaño a los ladrillos, a través de un proceso manual, el cual consistió en realizar impactos al ladrillo con una almádana hasta fraccionarlo, todo el proceso de reducción de tamaño se describe en la **Fig. 3**. Para la arcilla caolín, en la **Fig. 4** se evidencia el proceso de desintegración realizado al material; en la **Fig. 5** se observa los polvos que se obtuvieron una vez realizado todo el proceso de reducción de tamaño a las materias primas.

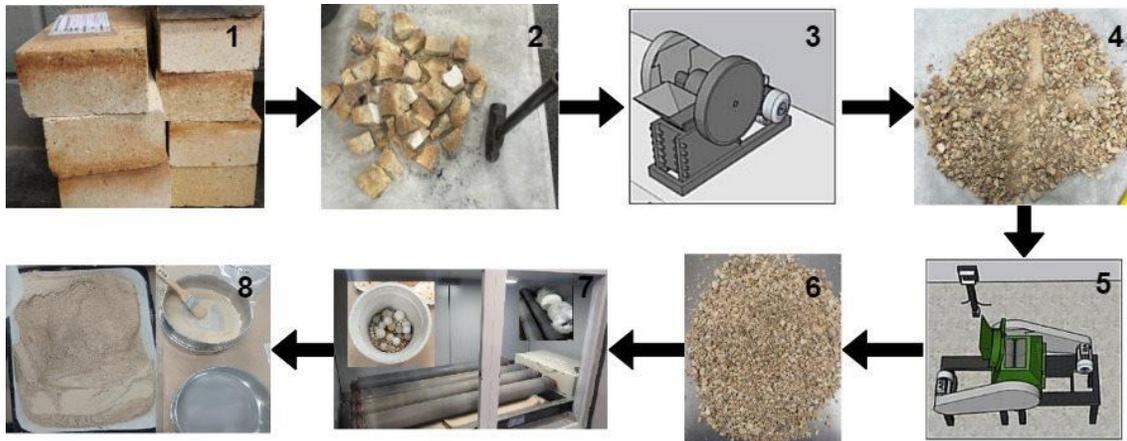


Fig. 3. Proceso de reducción de tamaño para los ladrillos refractarios, **1.** Ladrillos refractarios a utilizar, **2.** Fraccionamiento a través de impacto con la almádana, **3.** Trituradora primaria o de quijadas, **4.** Cuarteo del material de la trituración primaria, **5.** Trituradora de rodillos con separación entre rodillos 0,48 cm, **6.** Material posterior a la trituración secundaria, **7.** Molino de bolas de porcelana utilizado para reducir el tamaño de partícula, **8.** Material posterior a la molienda y tamizaje del material con tamiz N° 270 de la serie Tyler (53 µm).



Fig. 4. Materia prima arcilla caolín, **1.** Tamaño de partida de la arcilla caolín, **2.** Apisonamiento con la ayuda de un rodillo.



Fig. 5. Materias primas. **1.** Arcilla caolín pasante malla 270 (53 µm), **2.** Residuo de ladrillo refractario caolín pasante tamiz N° 270 de la serie Tyler (53 µm).

Una vez se obtuvieron los polvos se realizó la caracterización del material, con el propósito de conocer la composición química del material, las impurezas presentes y las diferentes fases de los componentes [7], esta caracterización fue realizada a través de Fluorescencia de Rayos X (FRX) mediante el equipo *ARL OPTIM'X de thermophiFisher Scientific*; Difracción de Rayos X (DRX), mediante un difractómetro marca *Pananalytical*® con referencia *X'Pert PRO MPD*, utilizando un ánodo de cobre, los difractogramas se adquirieron en el intervalo 2θ (10-90 °), con un tamaño de paso 0,05 °/s; estos difractogramas se analizaron a través de los software *HighScore Plus* y *Maud*. Se realizó el análisis de tamaño de partícula a través de difracción laser en el equipo *Master Sizer 2000E* ubicado en el laboratorio de Procesos Físicoquímicos Aplicados (PFA), se realizaron 5 mediciones utilizando agua como dispersante.

C. Diseño de tinta cerámica para impresión 3D.

Se elaboraron diferentes formulaciones de pastas, realizando mezclas de polvos de residuo refractario con arcilla caolín como aglutinante, se utilizó CMC como plastificante orgánico en pocas cantidades y agua; la adición del plastificante orgánico a la mezcla se debe a que de acuerdo con la literatura la adición de estos materiales en pocas cantidades mejora las propiedades reológicas de las suspensiones cerámicas que contienen arcilla caolín [18]-[20]. Las formulaciones se realizaron para un volumen de 20 ml equivalente en gramos 20 g, ya que este volumen es la capacidad de contenido del extrusor, de acuerdo con la literatura la relación en masa agua/material cementante (A/C) más propicia para la obtención de una pasta con propiedades reológicas adecuadas está en el rango de 0,5 - 0,65; el porcentaje del residuo refractario estuvo entre 60 % - 70 % (m/m), para la arcilla caolín entre un 28 % - 40 % (m/m) y el plastificante orgánico CMC entre 1% - 2 % (m/m); en la *Tabla 1* se presentan los porcentajes en peso de las formulaciones evaluadas.

TABLA I
FORMULACIONES DE TINTA PARA DIW

Número de Formulación	% en masa de Residuo Refractario	% en masa de Arcilla Caolín	% en masa CMC	Relación en masa A/C
1	64,25	32,93	2,82	0,40
2	69,54	29,15	1,31	0,33
3	64,02	34,67	1,31	0,31
4	72,5	26,18	1,32	0,34

D. Análisis de propiedades reológicas.

Una vez se encontró la formulación de la pasta cerámica que presentó las mejores condiciones de impresión como fluidez, consistencia, y resistencia dimensional en verde, se procedió a realizar el estudio de las propiedades reológicas de la pasta con el reómetro modular Compacto: MCR 72 Anton Parr. Utilizando una taza de cizalla $2,54 \text{ s}^{-1}$, se realizó un descenso entre $100-1 \text{ s}^{-1}$; para la realización del ensayo se empleó el montaje de placas paralelas, en donde las dimensiones de la placa superior rotatoria fueron de 25 mm y el gap entre placas de 1 mm. Las tintas fueron fabricadas previamente en el laboratorio selladas herméticamente para su respectivo ensayo, el ensayo se realizó por triplicado. La tinta que presentó las mejores condiciones de impresión fue graficada y analizadas por medio del software OriginPro 2023, versión educativa.

E. Parámetros de impresión e impresión de probetas.

1. Parámetros de impresión.

Las piezas cerámicas fueron fabricadas con una impresora 3D TINKLAS V5, la cual utiliza el método DIW de impresión (**Fig. 1**); se utilizó el software de impresión 3D UltiMaker Cura para el ajuste de los parámetros (**Fig.6**).

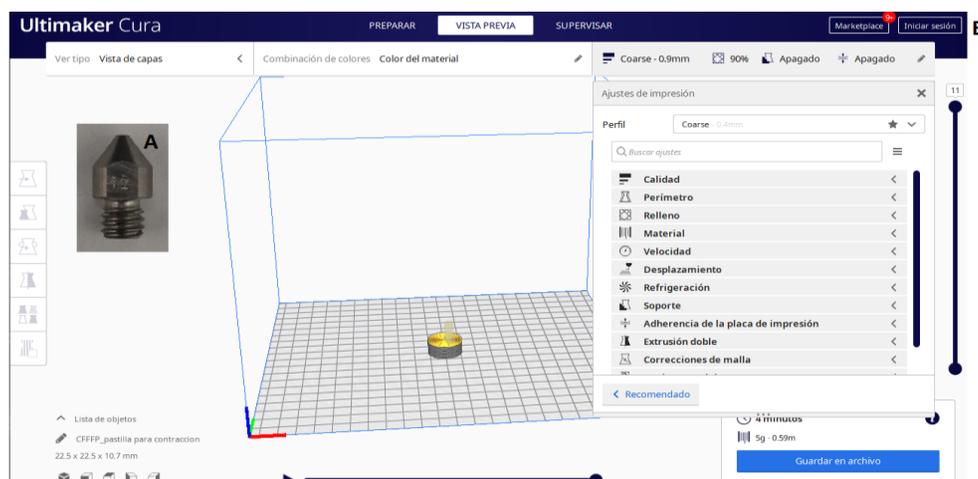


Fig. 6. A. Boquilla utilizada para el proceso de impresión 3D con una abertura de 1,2 mm, B. Software *UltiMaker Cura*.

Se utilizó una boquilla de titanio con apertura de extrusión 1,2 mm, una altura entre capas de 0,9 mm, ancho de línea de relleno 1,1 mm, se empleó una densidad de relleno del 90 % para capas intermedias y 100 % para las capas superiores e inferiores. Se utilizó un patrón de llenado concéntrico, para las capas superiores e inferiores y un patrón de líneas para las capas intermedias; la velocidad de impresión empleada para las capas intermedias fue de 20 mm/s y 10 mm/s para las capas tanto superiores como inferiores; el número de capas iniciales fue de 2, mientras que para la capa final fue de solamente 1. La impresión se realizó con retracción entre capas con distancia de 3 mm y sin utilizar soporte en el proceso de impresión.

2. Piezas impresas.

Se realizaron impresiones de dos tipos de piezas como se observa en las **Fig. 7 y 8**, las piezas con morfología cilíndrica (**C**) de dimensiones 22,5 mm de diámetro y 10,65 mm de altura; las piezas con morfología de ladrillo (**L**) de dimensiones 40 mm de largo, 24 mm de ancho y 8 mm de altura. Las piezas **C** se utilizaron tanto para ensayos de contracción y absorción, mientras que las piezas **L** solamente se utilizaron para ensayos de absorción de acuerdo con la norma ISO 10545-3:2018.

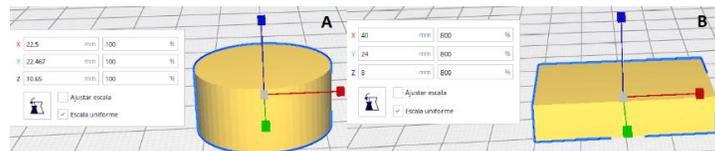


Fig. 7. Piezas diseñadas a imprimir. **A.** Piezas impresas con geometría cilíndrica (**C**) de acuerdo con la norma ISO 10545-3:2018 para ensayos de absorción, **B.** piezas impresas con geometría de ladrillo (**L**) para ensayo de absorción.



Fig. 8. Piezas impresas tipo **C** y **L**.

F. Método de prueba estándar para equivalente de cono pirométrico (ECP).

Para la realización de este ensayo se contó con la colaboración de la empresa ERECOS quienes facilitaron el molde para la fabricación de los conos (**Fig. 9**); se realizó la mezcla de polvos de acuerdo a la formulación determinada anteriormente, se adicionó carboximetilcelulosa (CMC) como plastificante y también agua con el fin de conformar una pasta cerámica, los polvos utilizados se tamizaron previamente de acuerdo con la norma ASTM C24-09(2022) [32], en donde menciona que los polvos a utilizar para la fabricación de los conos deben ser pasante tamiz N° 70 de la serie Tyler (abertura 270 μm).

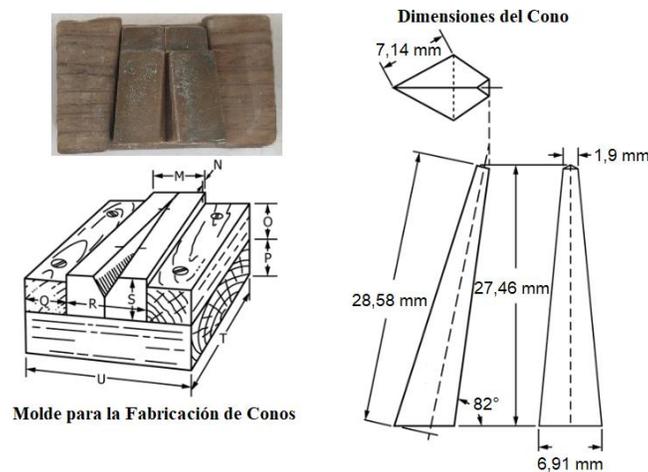


Fig. 9. Molde utilizado para la fabricación de los conos y dimensiones que deben tener para realizar el ensayo de acuerdo con la norma ASTM C24-09(2022) [32].



Fig. 10. Conos fabricados para el ensayo equivalente de cono pirométrico (ECP).

Antes de la realización del ensayo, se tomó como referencia el número de cono equivalente del residuo refractario, los ladrillos utilizados para la elaboración de este proyecto fueron suministrados por la empresa ERECOS al grupo de investigación GIPIMME (Grupo de

Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales) de la Universidad de Antioquia; la referencia de este ladrillo es BAUXAL 80, con un equivalente a cono pirométrico 37, lo que indica que la temperatura a la cual defleca el material es 1820 °C de acuerdo a la norma ASTM C24-09(2022).

Los conos elaborados (**Fig. 10**) se fijaron a un soporte refractario con alúmina en forma de pasta para ser introducidos un horno a 1500 °C; la temperatura inicial fue de 25 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a 1250 °C, se realizó un sostenimiento de 1 hora a esta temperatura. Por último, se disminuye la velocidad de calentamiento a 3 °C/min hasta llegar hasta llegar a los 1500°C donde se sostiene durante 1 hora, el enfriamiento se realizó de manera controlada a una velocidad de 5 °C/min hasta llegar de nuevo a 25 °C.

1. Temperatura de sinterización.

La temperatura de sinterización fue seleccionada a partir de la temperatura de fusión del material, que es de aproximadamente 1730 °C, en donde se restó cerca del 22 % de la temperatura de fusión. Por lo tanto, la temperatura de sinterización fue 1350 °C, el tiempo de sostenimiento fue de 2 horas, la temperatura inicial fue de 25 °C y la velocidad de calentamiento fue 5 °C/min, el enfriamiento se realizó a 10 °C/min hasta llegar a los 25 °C [30],[34],[40].

G. Ensayo de contracción y ensayo de porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente, densidad aparente.

1. Ensayo de contracción.

Las piezas de morfología **C** fueron medidas una vez fabricadas, secadas a 130 °C y también luego de la cocción. Con el fin de analizar los porcentajes de contracción en seco (C_{seco}), contracción en quema (C_{quema}) y contracción total (C_{total}); las medidas se realizaron por triplicado obteniendo de esta manera un promedio tanto para el diámetro (D) y la altura (H).

Las ecuaciones utilizadas para la determinación de la contracción de la pieza fueron [40]:

Contracción por secado (C_{seco}).

$$C_{seco} = (D_{humedo} - D_{seco}) * 100/D_{humedo} \quad (2)$$

Contracción por quema (C_{quema}).

$$C_{seco} = (D_{seco} - D_{quema}) * 100/D_{seco} \quad (3)$$

Contracción por quema (C_{total}).

$$C_{total} = C_{seco} + C_{quema} \quad (4)$$

Las expresiones matemáticas utilizadas anteriormente se modifican de tal forma que en lugar de utilizar los diámetros se emplean las alturas.

2. Ensayo de absorción de agua, porosidad aparente, la densidad relativa aparente y la densidad aparente.

Este ensayo se realizó bajo norma (ISO 10545-3:2018 [31]), las piezas utilizadas para este ensayo se pueden observar en la **Fig. 8**, las piezas analizadas fueron previamente sinterizadas (posterior a la densificación de la pieza), las muestras fueron pesadas luego de la sinterización. Esta masa es equivalente al peso en seco (D), una vez encontrado el peso en seco, se sumergen las muestras en agua sin que estas toquen el fondo y se dejan hervir durante dos horas; mientras ebulle deben estar completamente sumergidas (**Fig. 11**). Por último, se dejan enfriar mínimo durante 12 horas, en este caso se dejó enfriar durante 14 horas.



Fig. 11. Ensayo de determinación de la absorción de agua, la porosidad aparente, la densidad relativa aparente y la densidad aparente.

Una vez frías, las piezas se pesaron sumergidas en agua con el fin de determinar el peso suspendido (S), por último, con la ayuda de un paño se secó el exceso de agua presente en la superficie de las piezas y se pesan en aire, determinando de esta manera el peso saturado (W).

La determinación de la absorción de agua, la porosidad aparente, la densidad relativa aparente y la densidad aparente, se realizó a través de las ecuaciones presentadas en la norma, estas ecuaciones utilizadas se pueden evidenciar a continuación:

Volumen de la pieza (V).

$$V, \text{cm}^3 = W - S \quad (5)$$

Volumen de poros abiertos (V_{poros}).

$$V_{\text{poros}}, \text{cm}^3 = W - D \quad (6)$$

Volumen de la porción impermeable ($V_{\text{impermeable}}$).

$$V_{\text{impermeable}}, \text{cm}^3 = D - S \quad (7)$$

Porosidad aparente (P).

$$P, \% = [(W - D)/V] * 100 \quad (8)$$

Absorción de agua (A).

$$A, \% = [(W - D)/D] * 100 \quad (9)$$

Gravedad específica Aparente (T).

$$T = D/(D - S) \quad (10)$$

Densidad aparente (B).

$$B, \text{g/cm}^3 = D/V \quad (11)$$

H. Caracterización de las muestras impresas

1. Difracción de rayos X (DRX).

Las piezas fueron analizadas a través de Difracción de Rayos X (DRX), mediante un difractómetro marca *Pananalytical* ® con referencia *X'Pert PRO MPD*, se utilizó un ánodo de cobre, los patrones de difracción de rayos X se adquirieron en el intervalo 2θ (10-90 °), con un tamaño de paso 0,05 °/s; los difractogramas fueron analizados de manera similar a los arrojados por las materias primas se empleó los mismos softwares de análisis.

2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopia electrónica de barrido (MEB), se realizó utilizando un equipo *JEOL JSM-6490LV*, se emplearon aumentos de 30x, 1000x y 5000x. Se hizo MEB por electrones secundarios, para analizar la morfología y verificar si las muestras presentaban porosidad o no e identificar si se encontraba interconectada; también fueron utilizados electrones retro dispersos para determinar la disposición y morfología de los componentes en el material posterior a la sinterización [41,42].

VIII. ANÁLISIS Y RESULTADOS

A. Caracterización de la materia prima.

1. Distribución de tamaño de partícula.

Una vez se finalizó la obtención de los polvos como se menciona en la metodología, se realizó el análisis de distribución de tamaño de partícula a través de difracción laser en el equipo *Master Sizer 2000E*. Para el caolín se obtuvo una distribución de tamaño de partícula de acuerdo con la **Fig. 12** entre un $d_{10} = 4,01 \mu\text{m}$, d_{50} de $16,82 \mu\text{m}$ y d_{90} de $45,28 \mu\text{m}$. Para el residuo refractario se obtuvo un d_{10} de $4,60 \mu\text{m}$, d_{50} de $20,77 \mu\text{m}$ y d_{90} de $51,46 \mu\text{m}$; de acuerdo con la **Fig. 13** indica que aproximadamente el mayor porcentaje de partículas tienen un tamaño de $30 \mu\text{m}$ y que el 90 % de las partículas tienen un tamaño inferior a $51,46 \mu\text{m}$. Esto indica que el proceso de tamizaje fue realizado de una manera apropiada ya que se esperaba un tamaño de partícula inferior a tamiz N° 270 de la serie *Tyler* ($53 \mu\text{m}$).

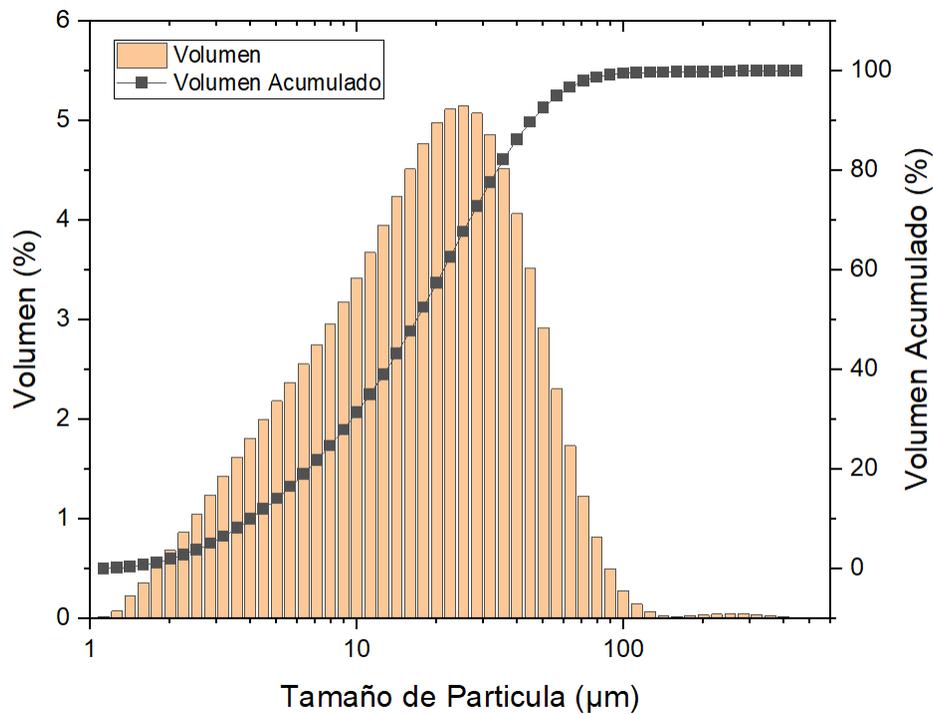


Fig. 12. Distribución de tamaño de partícula para el caolín.

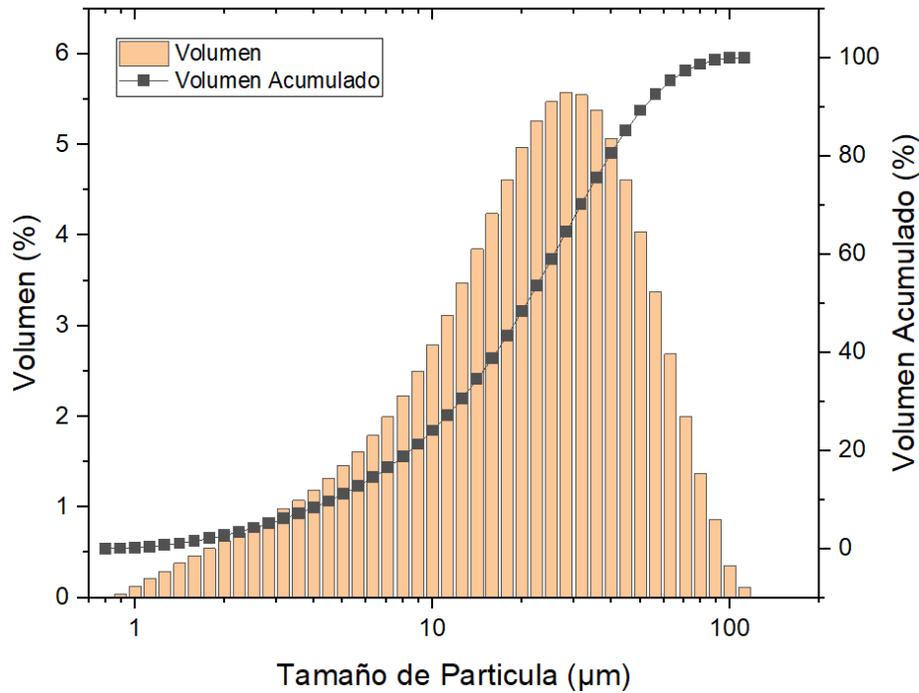


Fig. 13. Distribución de tamaño de partícula para el residuo refractario.

2. Composición de materias primas a través de Fluorescencia de rayos X (FRX).

Con el propósito de conocer la composición química de las materias primas, las impurezas presentes en porcentaje en peso; se presentan los resultados de la fluorescencia de rayos X (FRX) que se lograron con el equipo *ARL OPTIM'X de thermophiFisher Scientific*. En cuanto al residuo refractario (**para observar la composición completa ver en Anexo 2**) se encontró que está compuesto principalmente de Al_2O_3 (75,13 %) y SiO_2 (13,68 %), el alto porcentaje de alúmina indica las buenas propiedades refractarias del material; dentro del análisis químico también se encontraron óxidos alcalinos en pequeños porcentajes, como se puede ver en la *Tabla II*; donde la presencia de estos óxidos en el material, son considerados como contaminantes, comportándose como fundentes en el residuo refractario disminuyendo de esta manera el punto de fusión del material.

La arcilla caolín mostró una composición química (**ver Anexo 3**) en donde sus principales componentes son Al_2O_3 (47,26 %) y SiO_2 (49,26 %); en la *Tabla II*, se reporta la presencia de

algunos óxidos alcalinos, al igual que en el residuo refractario estos óxidos también juegan el mismo papel como fundentes, aunque no se presentan en porcentajes tan elevados como en el residuo estos afectan la temperatura de fusión de la arcilla.

TABLA II
PRINCIPALES COMPONENTES PRESENTES EN CADA MATERIAL

Material	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)
Residuo Refractario	75,13	13,68	6,25	2,36	1,63	0,28	0,27
Arcilla Caolín	47,26	49,26	-	0,66	1,88	-	0,66

3. Fases presentes en materias primas a través de Difracción de Rayos X (DRX).

Los datos obtenidos por medio de Difracción de Rayos X fueron analizados a través de los softwares *Maud* y *HighScore Plus*, además se realizó un ajuste de gráfica por medio del software *OriginPro 64*. En la **Fig. 14**, se muestra el difractograma (DRX) para el residuo refractario encontrándose 4 picos altamente significativos, los cuales presentan mayor intensidad y están ubicados en 25,55°; 35,15°; 43,31° y 57,46°, estos indican de manera semicuantitativa la presencia de corindón (α -Al₂O₃) en un alto porcentaje aproximadamente 64,31 %. Además, como se logra evidenciar en la **Fig. 14** el corindón (α -Al₂O₃) se encuentra también en múltiples picos con menor intensidad lo que confirma el alto porcentaje determinado en la cuantificación de fases.

El pico ubicado en 26,19° es un pico característico de la mullita (3(Al₂O₃)2(SiO₂)). Esta fase se encuentra en menor proporción con respecto al corindón (α -Al₂O₃), aproximadamente en un 30,883 %, aunque no se encuentra en un porcentaje tan alto como el corindón, la presencia de mullita (3(Al₂O₃)2(SiO₂)) de manera repetitiva en picos de menor intensidad confirma el porcentaje arrojado en la cuantificación de fases. Por último, el pico ubicado en 21,47° reporta la presencia de cristobalita (SiO₂) en el material, al ser este el único pico arrojado por esta fase, pero con una intensidad relativamente significativa, la cuantificación de esta fase arrojó un 4,07 % de las fases representativas presentes en el material, cabe resaltar, que la presencia de cristobalita en grandes cantidades es perjudicial tanto para las propiedades mecánicas como térmicas [35].

En la **Fig. 15**, se muestra el difractograma para el caolín en donde se logran evidenciar dos picos altamente significativos ubicados en $12,36^\circ$ y $24,92^\circ$, estos picos son representativos del caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$). En la posición $17,76^\circ$ se observa un pico con una intensidad baja, este pico representa a la montmorillonita que en este caso puede presentarse como una arcilla en menor proporción; de igual forma al realizar la cuantificación de fases, hay un 99,31 % de caolinita mientras que la montmorillonita está presente en un 0,69 %, por lo que lo más probable es que las propiedades del caolín no se ven afectadas por el contaminante.

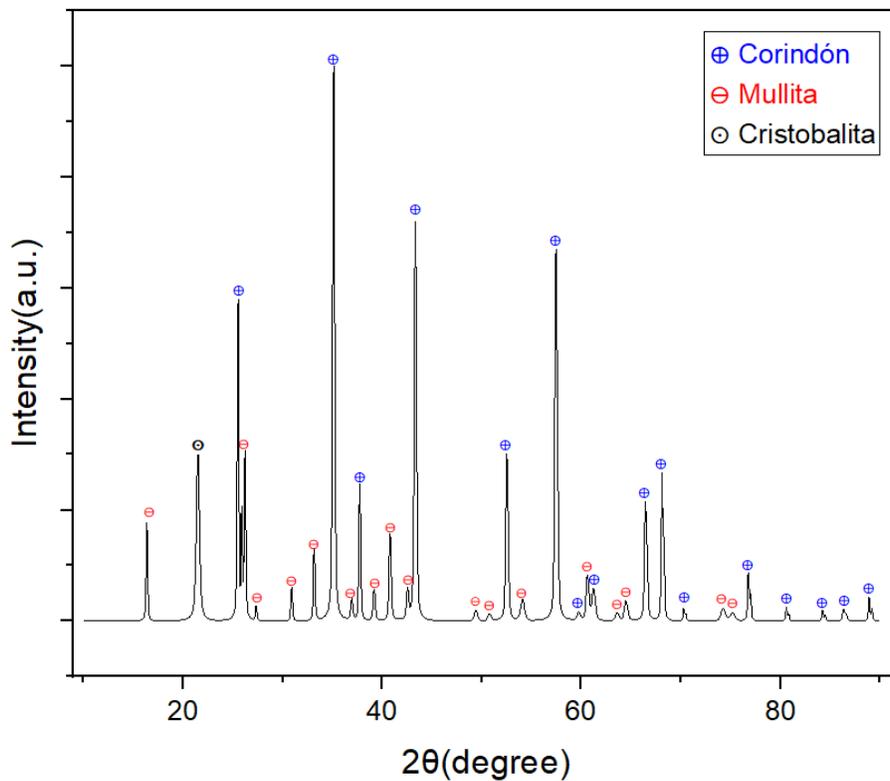


Fig. 14. Espectro de difracción de rayos X para el residuo de ladrillo refractario.

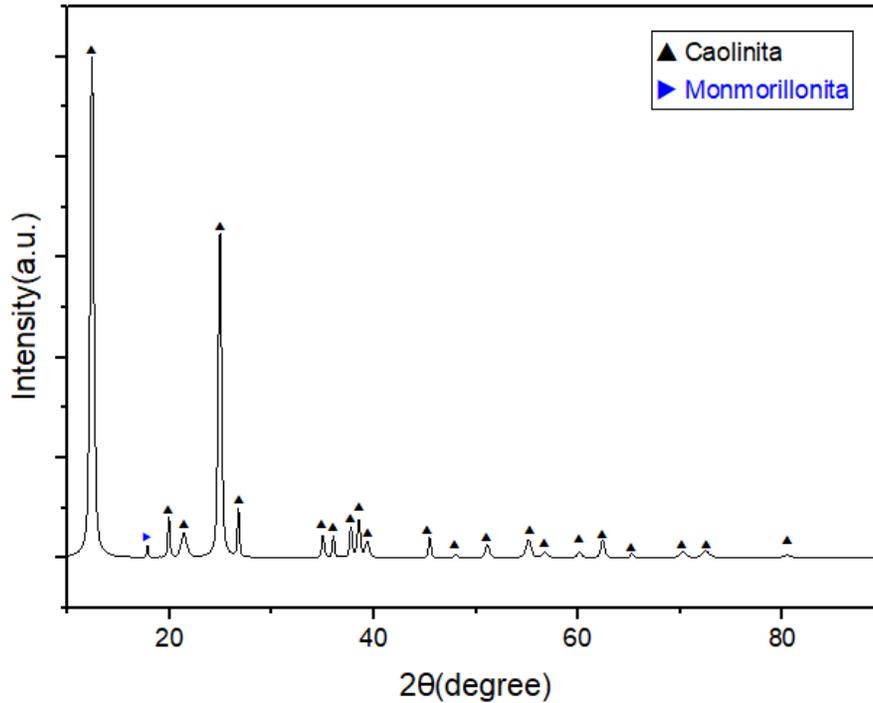


Fig. 15. Espectro de difracción de rayos X para el caolín.

B. Tinta diseñada para impresión.

Se fabricaron las 4 tintas reportadas en la *Tabla I*, también se realizaron impresiones de cada tinta utilizando los mismos parámetros en cada impresión; las piezas fabricadas a partir de cada formulación se muestran en la **Fig. 16**, como se observa en la imagen la formulación 2 a diferencia de las otras piezas fabricadas con las demás composiciones, presentó un mejor llenado, acabado y además mantiene su estructura dimensional posterior a la impresión lo más cercano al diseño fabricado por computadora. Por lo anterior se seleccionó la composición 2 para la fabricación de las muestras y someterlas posteriormente a los diferentes ensayos planteados en la metodología, es importante mencionar que la composición seleccionada tiene un alto porcentaje en contenido de residuo refractario (69,54% en peso), lo cual indica un alto aprovechamiento de este residuo.



Fig. 16. Impresiones de las 4 formulaciones fabricadas.

C. Evaluación de propiedades reológicas.

De acuerdo con los resultados reportados en la *Tabla III* y a las gráficas mostradas en la **Fig. 17, A y B** para la tinta fabricada con la formulación 2; en la (**Fig. 17, A**), se evidencia que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la tasa corte en los dos ensayos, este es un comportamiento típico de un fluido pseudoplástico, lo cual es deseable para el método de impresión 3D (DIW) [15],[28]. La **Fig. 17, B**, muestra en línea continua de color negro, el ajuste al modelo reológico de *Herschel-Bulkley* realizado a las curvas Esfuerzo cortante vs Tasa de corte para los dos ensayos a través del software *OriginPro 64*, los resultados del ajuste se reportaron en la *Tabla III*. El punto de flujo (τ_0) para el ensayo 1 y 2 son $36,516 \pm 0,908$ Pa y $30,284 \pm 1,201$ Pa respectivamente, estos valores son relativamente bajos lo cual indica que la presión de extrusión a la hora de imprimir debe ser baja para que la tinta fluya fácilmente. A pesar de que los ensayos fueron realizados con la misma formulación, los puntos de flujo (τ_0) son algo diferentes, esto pudo haberse presentado debido a que las pastas fueron transportadas en bolsas selladas, lo cual hizo que estas se deformaran imprimiendo esfuerzos antes de realizar el ensayo. A partir del comportamiento pseudoplástico de la pasta [13],[15], es también posible evidenciar en la *Tabla III* que los valores del ensayo 2 son menores con respecto al ensayo 1, confirmando que, a mayor tiempo de cizalla, la pasta tendrá menor punto de flujo e índice de fluidez.

Los factores de consistencia (**K**), para el ensayo 1 es de 4,743 y para el ensayo 2 es 6,523; estos valores deben ser bajos para causar la misma función que el punto de flujo. El índice de fluidez (**n**) de acuerdo con la literatura, para materiales fluidificantes debe ser menor de 1 y para

materiales con comportamiento espesante debe ser mayor a 1 [15], en este caso los índices de fluidez (n) para el ensayo 1 y 2 son de $0,859 \pm 0,012$ y $0,841 \pm 0,012$ respectivamente, lo cual indica que la tinta fabricada es un material fluidificante y también se puede decir de esta prueba que los resultados mostrados de la regresión (R^2), indican que el comportamiento reológico se ajusta muy bien al modelo de *Herschel-Bulkley*, lo que permite unos resultados más precisos.

Todos estos resultados confirman el comportamiento pseudoplástico de la tinta cerámica mostrado en la **Fig. 17, A** e indican que la tinta fabricada a partir de la formulación 2 es apta para realizar impresiones 3D a través del método DIW.

TABLA III
RESULTADOS DEL AJUSTE REOLÓGICO PARA LOS ENSAYOS 1 Y 2.

Modelo	Herschel-Bulkley		
Ecuación	$y = y_0 + K \cdot x^n$		
Grafico	Esfuerzo Cortante vs Tasa de cizalla		
	Ensayo 1	Ensayo 2	Desviación estándar
τ_0 (Pa)	36,516	30,284	4,406
K	4,743	6,523	1,258
n	0,859	0,841	0,012
R²	0,999	0,999	-

Nota: Los valores de K y n para este modelo reológico se comportan de manera constante.

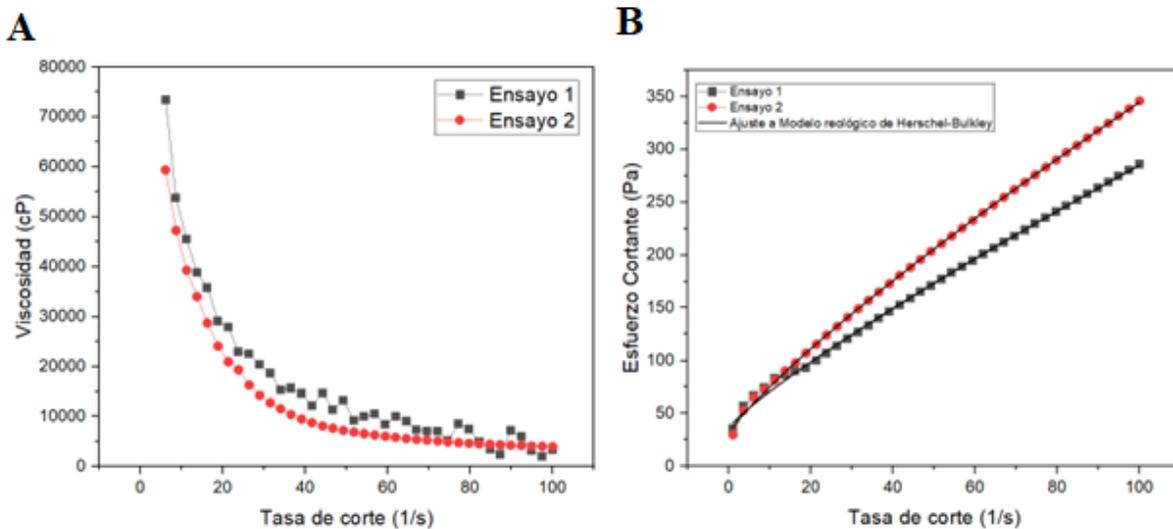


Fig. 17. **A)** Gráficas de Viscosidad vs Tasa de corte, **B)** Esfuerzo cortante vs Tasa de corte, para la tinta fabricada con la formulación 2.

D. Método de prueba estándar para equivalente de cono pirométrico (ECP).

Se evaluaron dos conos de los 6 observados en la **Fig. 10**, estos conos se sometieron a una temperatura de 1500 °C, esta temperatura es la máxima disponible en el horno del Laboratorio de cerámicos en la Universidad de Antioquia. Previamente como se confirma en el **Anexo 1**, la materia prima es decir el ladrillo refractario del cual se obtiene el residuo tiene equivalente a cono pirométrico # 37, esto indica que la temperatura a la cual defleca el cono es de 1820 °C. Los residuos del material refractario al contener óxidos como TiO₂ (2,36 %), Fe₂O₃ (1,63 %), CaO (0,28 %), K₂O (0,27 %), MnO (0,01 %) (**Ver en Anexo 2**); de igual manera el caolín también presenta este tipo de óxidos TiO₂ (0,66 %), Fe₂O₃ (1,88 %), CaO (0,06 %), K₂O (0,66 %), MnO (0,005 %) (**Ver en Anexo 3**), donde su temperatura fusión se ve afectada ya que estos óxidos funcionan como fundentes, pero al estar presentes en pequeños porcentajes este efecto no es tan significativo [40].

En la **Fig. 18** se pueden observar los conos luego del proceso de quema, estos conos no mostraron ningún rastro de deterioro ni de fusión a los 1500 °C. Debido a las limitaciones para poder alcanzar temperaturas más elevadas, se realizó un análisis con base en la composición de los dos materiales y a los cálculos en el descenso del punto de fusión de materiales arcillosos realizados por *Nivemburg* [40], con el propósito de determinar de manera aproximada la temperatura de fusión del material. Se determinó entonces que la temperatura de fusión se encuentra aproximadamente entre los conos # 32½ (1724 °C) y # 33 (1743 °C); como se mencionó en el párrafo anterior la temperatura del material evaluado es menor con respecto al ladrillo refractario del cual se obtiene el residuo; esto, debido a los porcentajes de óxidos presentes en el material.

Con base en lo mencionado anteriormente, para el proceso de sinterización de las piezas, se toma como base la temperatura de fusión aproximada de 1730 °C; para la selección de la temperatura de sinterización se resta el 22 % de la temperatura de fusión seleccionada, dando como resultado 1350 °C, temperatura seleccionada y usada en el tratamiento térmico de las piezas (**Fig. 19**) [30], [34], [40].

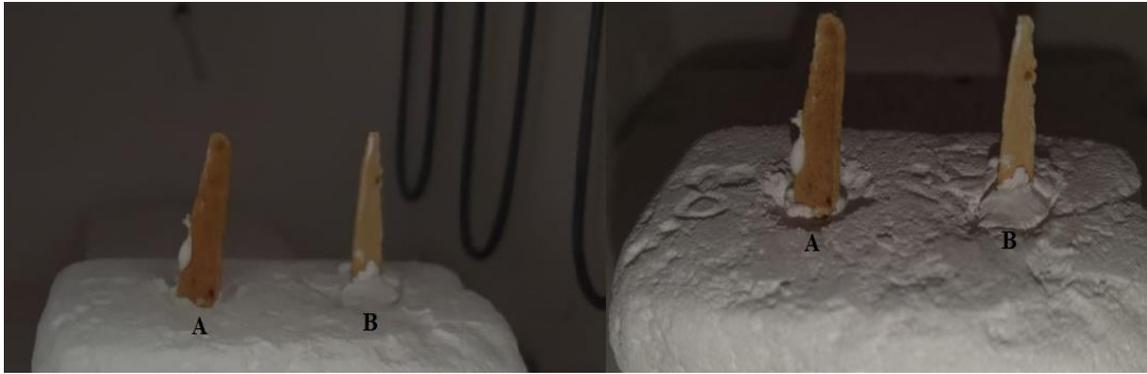


Fig. 18. A) Cono fabricado con polvo pasante malla tamiz N° 70 de la serie Tyler (abertura 270 μm), B) Cono fabricado con polvo pasante malla tamiz N° 270 de la serie Tyler (abertura 53 μm).



Fig. 19. Piezas sinterizadas a 1350 $^{\circ}\text{C}$.

E. Ensayo de contracción y ensayo de porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente, densidad aparente.

1. Ensayo de contracción a piezas con geometría cilíndrica (C).

Los resultados obtenidos en el ensayo de contracción se observan en las *Tablas IV y V*; se observa que el porcentaje de contracción es relativamente bajo, el porcentaje máximo de contracción total que se reportó es de 2,5 % para el diámetro y 1,99 % para la altura. Se sabe que como producto de reacciones a alta temperatura (formaciones de fases vítreas y/o recristalizaciones) [43], [44], el $\%C_{\text{Quema}}$ es mayor que el $\%C_{\text{Seco}}$; para un material refractario es importante que este valor sea bajo, para que sea poco el cambio dimensional que sufre durante cocción [29],[30]. En comparación con las propiedades iniciales del ladrillo refractario de la empresa ERECOS (**Ver Anexo 1**) que tiene un porcentaje de contracción de 1,5 %, las piezas

fabricadas con la formulación 2 muestran un incremento en 1 % con respecto a la del ladrillo refractario original, pero que según la literatura especializada se puede considerar que la pieza presenta un porcentaje de contracción bajo [37].

El método de conformado pudo haber afectado también esta propiedad, ya que como se describe en la metodología, el porcentaje de llenado en la fabricación de las piezas es de 90 % para las capas intermedias, lo que quiere decir que esos espacios que quedan en la pieza permiten una mayor contracción posterior al tratamiento térmico.

TABLA IV
RESULTADOS DE CONTRACCIÓN DEL DIÁMETRO (D) PARA LAS MUESTRAS C

Muestras Tipo C, Cilíndricas						
Muestra	D _{Humedo} (mm)	D _{Seco} (mm)	D _{Quema} (mm)	%C _{Seco}	%C _{Quema}	%C _{Total}
1	22,73	22,60	22,17	0,59	1,92	2,50
2	22,75	22,60	22,20	0,66	1,77	2,43
3	22,72	22,65	22,21	0,29	1,94	2,24

Nota: D indica los diámetros y %C porcentajes de contracción.

TABLA V
RESULTADOS DE CONTRACCIÓN DE LA ALTURA (H) PARA LAS MUESTRAS C

Muestras Tipo (C), Cilíndricas						
	H _{Humedo} (mm)	H _{Seco} (mm)	H _{Quema} (mm)	%C _{Seco}	%C _{Quema}	%C _{Total}
1	10,10	10,00	9,90	0,99	1,00	1,99
2	10,20	10,10	10,00	0,98	0,99	1,97
3	10,10	10,00	9,90	0,99	1,00	1,99

2. Ensayo de porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente y densidad aparente.

Los materiales refractarios se consideran como densos cuando la porosidad aparente (**P**) es menor o igual a 45 % en volumen, mientras que los catalogados como aislantes poseen una porosidad mayor a 45 % en volumen [37]. En las *Tablas VI y VII* se presentan los resultados del ensayo realizado, calculados con las fórmulas (5)-(11) mencionadas en el apartado **G** de la metodología, tanto para los cilindros (**C**) como a los ladrillos (**L**); el porcentaje promedio en volumen de porosidad (**P**) para (**L**) es 40,88 % y para (**C**) 38,10 %; lo cual indica que las piezas impresas pueden ser consideradas como refractarios densos a pesar de que son porcentajes relativamente altos; estos porcentajes pueden ser mejorados aumentando el porcentaje de llenado y mejorando la distancia entre capas durante la impresión. También se puede mejorar el proceso probando con otros materiales orgánicos que sirvan como plastificantes, aunque como se observa en la *Tabla I* solamente se utilizó 1,31 % en peso del plastificante en la mezcla, el que al superarse los 1000 °C se evapora dejando cavidades en el interior de las piezas. A pesar de que son dos morfologías totalmente distintas se logra observar que todos los valores tanto de densidad aparente (**B**) como de absorción (**A**) y porosidad aparente (**P**) son muy similares.

Los resultados registrados en las *Tablas VI y VII*, muestran que las piezas con geometría tipo **C** presentan: $B = 1,82 \text{ g/cm}^3$ y $P = 38,10 \%$; las piezas con geometría tipo **L** presentan: $B = 1,83 \text{ g/cm}^3$ y $P = 40,88 \%$. Realizando una comparación con los ladrillos BAUXAL 80 fabricados por prensado los cuales son catalogados como ladrillos de alta densidad con $B = 2,78 \text{ g/cm}^3$ y $P = 21 \%$; se puede decir que, aunque las piezas tipo **C** y **L** hayan sido fabricadas por el método DIW, presentan buena porosidad tanto así que pueden ser catalogadas como refractarios densos, e inclusive estas propiedades pueden ser mejoradas como se menciona en el párrafo anterior.

TABLA VI

RESULTADOS DEL ENSAYO DE POROSIDAD APARENTE, ABSORCIÓN DE AGUA, GRAVEDAD ESPECÍFICA APARENTE Y DENSIDAD APARENTE, A PIEZAS DE MORFOLOGIA CILINDRICA (C).

Muestra	V _{Pieza} (cm ³)	V _{Poros} (cm ³)	V _{Impermeable} (cm ³)	P (%)	A (%)	T	B (g/cm ³)
1	3,5	1,4	2,1	40,00	21,88	3,05	1,83
2	3,5	1,3	2,2	37,14	20,63	2,86	1,80
3	3,5	1,3	2,2	37,14	20,31	2,91	1,83
Promedio				38,10	20,94	2,94	1,82
Desv. Estándar				1,35	0,67	0,08	0,01

TABLA VII

RESULTADOS DEL ENSAYO DE POROSIDAD APARENTE, ABSORCIÓN DE AGUA, ESPECÍFICA APARENTE GRAVEDAD Y DENSIDAD APARENTE, A PIEZAS DE MORFOLOGIA LADRILLO (L).

Muestra	V _{Pieza} (cm ³)	V _{Poros} (cm ³)	V _{Impermeable} (cm ³)	P (%)	A (%)	T	B (g/cm ³)
1	6,2	2,4	3,8	38,71	20,87	3,03	1,85
2	6,3	2,6	3,7	41,27	22,61	3,11	1,83
3	7,5	3,2	4,3	42,67	23,70	3,14	1,80
Promedio				40,88	22,39	3,09	1,83
Desv. Estándar				1,64	1,17	0,05	0,02

F. Caracterización de las muestras impresas sinterizadas

1. Difracción de rayos X (DRX) de las piezas fabricadas.

Los resultados del espectro de difracción de rayos X (DRX) realizado a las piezas fabricadas a partir de la formulación 2 y sinterizadas, se puede observar en la **Fig. 20**. Al igual que con las materias primas, el análisis de datos se realizó a través de los softwares *Maud* y *HighScore Plus*, además se realizó un ajuste de la gráfica por medio del software *OriginPro 64*.

En la **Fig. 20** se logra observar semicuantitativamente que la fase mullita ($3(\text{Al}_2\text{O}_3) 2(\text{SiO}_2)$) se encuentra en un gran porcentaje de acuerdo con la cuantificación de fases, la mullita se encuentra aproximadamente en un 71,966 %, el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en un 25,164 % y la cristobalita (SiO_2) en 2,87 %. La presencia de mullita en un porcentaje un poco más alto en comparación del polvo de

residuo refractario, una de las materias primas; se debe a la incorporación del caolín durante la fabricación de la tinta cerámica. De acuerdo con la literatura el caolín a 1250 °C se transforma en mullita por reacción polimórfica, a temperaturas superiores a los 1250 °C dicho aluminosilicato amorfo empieza a formar núcleos de mullita, incrementando su tamaño en forma de agujas, esta transformación por lo general se da sosteniendo esa temperatura durante 3 horas [29],[30]. Debido a que la temperatura de sinterización utilizada fue de 1350 °C durante 2 horas, se garantizó que la transformación del caolín se dé en un porcentaje casi completo, se espera que la cristobalita se presente como sílice amorfa segregada en la descomposición térmica de la caolinita [34], [35].

El corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) presente en un alto porcentaje, aproximadamente 64,31% (**Fig. 14**), en el residuo refractario, pudo haber reaccionado con el SiO_2 aportado por el caolín y el del mismo residuo, esta reacción se pudo haber presentado en poca cantidad debido a la temperatura de sinterización que es baja con respecto a la que normalmente ocurre esta reacción, pero que con la presencia de los óxidos alcalinos se ha llegado a evidenciar que esta temperatura de reacción puede llegar a disminuir [43],[44]. La presencia de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) en un 71,96 % y corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) en un 25,16 %, es importante para las propiedades refractarias del material ya que presenta mejor estabilidad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y buena estabilidad tanto química como térmica.

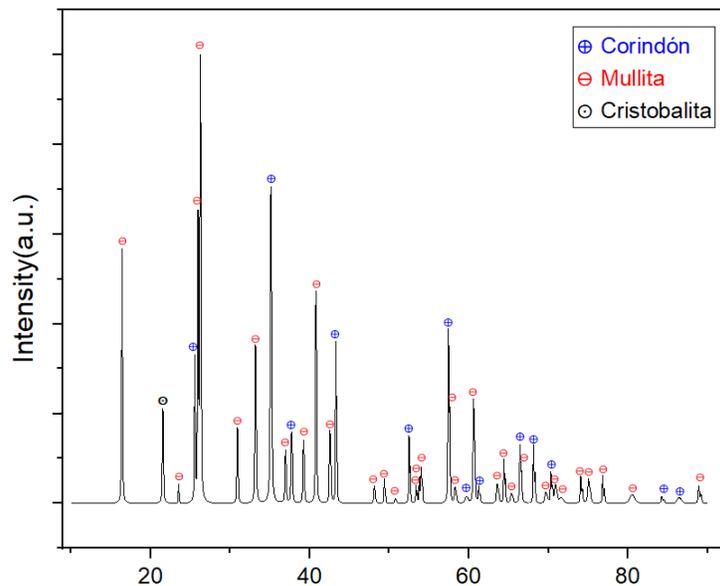


Fig. 20. Espectro de difracción de rayos X para las piezas fabricadas a partir de la formulación 2 posterior a la sinterización.

2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las micrografías MEB de una de las piezas con morfología tipo **L** sinterizada y fabricada a partir de la formulación de 2, se reporta en la **Fig. 21**. En las **Fig. 21, A y B**, se observa la porosidad presente tanto en la superficie de la pieza como en la zona de fractura. A través del software *ImageJ* se realizó un análisis de imagen en donde se determinó el rango de tamaño aproximado de los macros poros; en la zona superficial se encuentra entre 21,5-26,7 μm y en la zona transversal 40,7-55,7 μm . Como era de esperarse los poros en la zona transversal son más grandes que en la superficie, esto se debe a que en las capas tanto superior como inferior se realizó un llenado al 100 % durante la impresión, mientras que en las capas intermedias el llenado fue de 90 %; el tamaño de los poros es relativamente pequeño [37],[43], aunque como se menciona en los anteriores apartados variando los parámetros de impresión es muy posible generar una reducción en la porosidad del material, la temperatura y el tiempo de sinterización también juega un papel importante en esta propiedad. En la sinterización, tal vez, si se prolonga aún más el tiempo de sinterización, se generaría una mayor densificación en el material cerrando en cierta medida los poros presentes en este. Se observó que la cantidad de macro poros es muy pequeña y no se encuentran interconectados, esto ocurre tanto en la superficie como en el interior de la pieza, es muy probable que los micro y nano poros se encuentren interconectados, lo que tendría que confirmarse con otras técnicas de caracterización avanzada; pero aun así la densificación que se observa en la superficie es bastante alta lo cual puede llegar a brindarle propiedades como resistencia a la corrosión y a la penetración de escorias al material [35],[38],[39].

En las **Fig. 21, C y D**, se logra evidenciar la mullita en forma de agujas aciculares (mullita secundaria), también se observa densas aglomeraciones con los cristales entrelazados entre si (posiblemente fase vítrea) y mullita en forma de escamas (mullita primaria); la teoría dice que la morfología de agujas aciculares se forma a partir de una fase vítrea durante la sinterización incrementando la cantidad de poros en el material [44]. La presencia de mullita en forma de escamas indica que probablemente se necesitó mayor tiempo de sinterización para generar una transformación completa de mullita primaria a secundaria, de igual forma de acuerdo con la literatura, la mullita primaria reduce un poco la porosidad en el material [42]-[44].

Las micrografías observadas en la (**Fig. 21, A, B, C y D**) ratifican de cierto modo los resultados obtenidos en los ensayos realizados previamente, en cuanto a absorción, porosidad, composición, cuantificación de fases, sinterización y contracción.

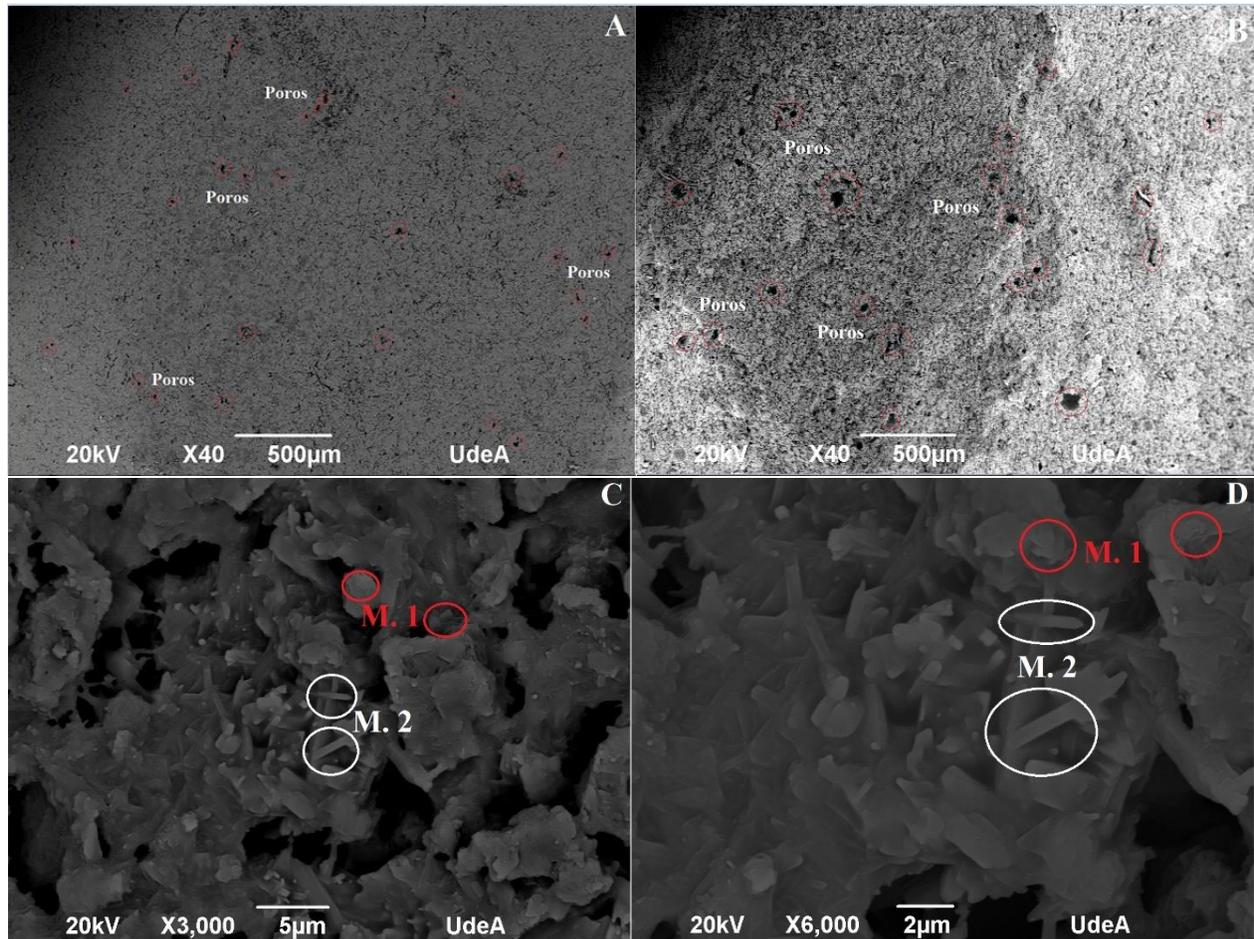


Fig. 21. Micrografías MEB. **A.** Micrografía de la superficie impresa a 40x, **B.** Micrografía de la zona fracturada a 40x, **C y D.** Microestructura de las fases presentes en el material a dos aumentos 3000x y 6000x, respectivamente. Convenciones: M.1 (Mullita secundaria), M.2 (Mullita primaria).

IX. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos durante este trabajo, se llega a la conclusión de que el material diseñado a partir de la formulación 2, puede ser utilizado como material refractario, dándole a este residuo de ladrillos refractarios nuevamente una funcionalidad en este campo. También es importante mencionar que, con los resultados obtenidos a través de los ensayos de porosidad aparente, absorción de agua, gravedad específica aparente y densidad aparente, es posible la fabricación de piezas refractarias densas utilizando el método de manufactura aditiva (DIW), permitiéndole a este método de procesamiento de los materiales cerámicos, funcionar como alternativa para conformar de manera novedosa piezas refractarias de composición similar a la empleada en este trabajo.

A través de la caracterización de las materias primas, la combinación entre este residuo y el caolín presentó fases importantes para las propiedades refractarias en el material fabricado, como la presencia de mullita en un alto porcentaje aproximadamente 71,97%. También se logró observar que los residuos de ladrillos refractarios presentan diferentes componentes que actúan como fundentes en el material, generando en este, una poca reducción en sus propiedades refractarias; a pesar de esto, como se observa en la **Fig. 20**. Por otra parte, aunque no se logró obtener la temperatura de fusión exacta a través del ensayo de equivalente a cono pirométrico, la formación de mullita en un alto porcentaje indica que la temperatura de sinterización seleccionada de 1350 °C fue la apropiada para que ocurrieran las diferentes transformaciones durante el tratamiento térmico.

Con base en la literatura [14][15], la tinta diseñada a partir del residuo refractario y caolín, presentó buenas propiedades reológicas como se puede observar en la **Fig. 17**; el comportamiento pseudoplástico que presentó esta tinta, es apropiada para realizar impresiones con diferentes geometrías y con buena estabilidad dimensional en verde. El resultado del índice de fluidez (n) siendo este menor a 1, facilitó el proceso de impresión ya que reduce presión necesaria para lograr extruir el filamento permitiendo una mejor fluidez de la pasta durante este proceso.

El tamaño de partícula utilizado en el proceso de manufactura aditiva DIW debe ser menor a $100\ \mu\text{m}$ [13], en la realización de este trabajo se utilizó un $d_{90} = 45,282\ \mu\text{m}$ para el caolín y un $d_{90} = 51,466\ \mu\text{m}$ para el residuo refractario; este parámetro jugó un papel importante en la fabricación de la tinta, debido a que, al utilizar un menor tamaño de partícula se logró una mejor homogenización de la pasta, adquiriendo una mejor consistencia y fluidez durante el proceso de impresión, permitiendo obtener un mejor acabado y resistencia en verde de las muestras impresas.

X. RECOMENDACIONES

Realizar nuevos diseños de tintas (DIW), con otros residuos refractarios sometidos a condiciones de trabajo y composiciones diferentes, al utilizado en esta tesis.

Fabricar piezas con nuevas formulaciones y parámetros de impresión, de tal manera que se logró la disminución en la porosidad aparente en las piezas.

Evaluar los conos pirométricos fabricados en este trabajo, con el fin de saber con exactitud la temperatura de fusión del material. Realizar ensayos como: Método de ensayo para determinar el módulo de rotura de materiales refractarios a temperaturas elevadas, ensayo de deterioro de los refractarios causada por líquidos y método de ensayo para determinar el cambio por recalentamiento de ladrillos refractarios (ASTM C113-14(2019)); esto con el propósito de conocer específicamente la aplicación del material.

Realizar un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis térmico diferencial (TGA), con el fin de analizar las transformaciones y los cambios de masa que se generan durante el proceso de sinterización, de esta manera se puede conocer cuánto de los materiales de partida reaccionan, además hacer pruebas de dilatometría para conocer si la temperatura y el tiempo seleccionado son los pertinentes.

Se recomienda realizar una buena homogenización de la pasta, evitando en lo posible la formación de aglomerados no controlados, ya que estos pueden generar obstrucciones durante el proceso de impresión e impedir un correcto análisis en los ensayos reológicos.

XI. REFERENCIAS

- [1] C. A. Schacht and J. C. Hays, “Silica Brick Material Properties,” *Refractories Handbook*, pp. 151–182, Mar. 2019, doi: 10.1201/9780203026328-6/ALUMINA-SILICA-BRICK-CHARLES-SCHACHT.
- [2] I. Muñoz, A. Soto, D. Maza, and F. Bayón, “Life cycle assessment of refractory waste management in a Spanish steel works,” *Waste Management*, vol. 111, pp. 1–9, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.WASMAN.2020.05.023.
- [3] L. Horckmans, P. Nielsen, P. Dierckx, and A. Ducastel, “Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 140, pp. 297–304, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2018.09.025.
- [4] H. Fang, J. D. Smith, and K. D. Peaslee, “Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 25, no. 2, pp. 111–124, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0921-3449(98)00059-7.
- [5] J. Moros, L. M. Cabalín, and J. J. Laserna, “Refractory residues classification strategy using emission spectroscopy of laser-induced plasmas in tandem with a decision tree-based algorithm,” *Anal Chim Acta*, vol. 1191, p. 339294, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.ACA.2021.339294.
- [6] A. Seco, J. M. del Castillo, C. Perlot, S. Marcelino, and S. Espuelas, “Recycled granulates manufacturing from spent refractory wastes and magnesium based binder,” *Constr Build Mater*, vol. 365, p. 130087, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.130087.
- [7] B. Coppola, C. Tardivat, S. Richaud, J. M. Tulliani, L. Montanaro, and P. Palmero, “3D printing of dense and porous alkali-activated refractory wastes via Direct Ink Writing (DIW),” *J Eur Ceram Soc*, vol. 41, no. 6, pp. 3798–3808, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.01.019.
- [8] M. Khattab, S. Hachemi, and M. F. Al Ajlouni, “Evaluating the physical and mechanical properties of concrete prepared with recycled refractory brick aggregates after elevated temperatures’ exposure,” *Constr Build Mater*, vol. 311, p. 125351, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125351.
- [9] M. Saidi, B. Safi, K. Bouali, A. Benmounah, and M. Samar, “Improved behaviour of mortars at a high temperature by using refractory brick wastes,” *International Journal of*

- Microstructure and Materials Properties*, vol. 10, no. 5–6, pp. 366–380, 2015, doi: 10.1504/IJMMP.2015.074992.
- [10] “Recycled Refractory Materials: Ambitions with a Future?,” *InterCeram: International Ceramic Review*, vol. 69, no. 4–5, pp. 20–21, Sep. 2020, doi: 10.1007/S42411-020-0121-9/METRICS.
- [11] Z. Chen *et al.*, “3D printing of ceramics: A review,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 4, pp. 661–687, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2018.11.013.
- [12] A. Zocca, P. Colombo, C. M. Gomes, and J. Günster, “Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 7, pp. 1983–2001, Jul. 2015, doi: 10.1111/JACE.13700.
- [13] A. Shahzad and I. Lazoglu, “Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: Recent achievements and future challenges,” *Compos B Eng*, vol. 225, p. 109249, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109249.
- [14] G. Franchin *et al.*, “Direct ink writing of geopolymeric inks,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 37, no. 6, pp. 2481–2489, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.01.030.
- [15] Moreno, R. (2005). Reología de suspensiones cerámicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.
- [16] “UNE-EN ISO/ASTM 52900:2022 Fabricación aditiva. Principios gen...” <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=norma-une-en-iso-astm-52900-2022-n0069563> (accessed Jan. 28, 2023).
- [17] B. Coppola, C. Tardivat, S. Richaud, J. M. Tulliani, L. Montanaro, and P. Palmero, “Alkali-activated refractory wastes exposed to high temperatures: development and characterization,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 8, pp. 3314–3326, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2020.02.052.
- [18] A. Shakeel, W. Ali, C. Chassagne, and A. Kirichek, “Tuning the rheological properties of kaolin suspensions using biopolymers,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 654, p. 130120, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2022.130120.
- [19] S. I. Conceição, J. L. Velho, and J. M. F. Ferreira, “Influence of deagglomeration and carboxymethyl cellulose binders on rheological behaviour of kaolin suspensions,” *Appl Clay Sci*, vol. 23, no. 5–6, pp. 257–264, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0169-1317(03)00125-X.

- [20] V. N. Kislenko and R. M. Verlinskaya, “Rheological Behavior of Kaolin and Montmorillonite Suspensions at Low Concentrations,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 244, no. 2, pp. 405–409, Dec. 2001, doi: 10.1006/JCIS.2001.7926.
- [21] C. Sadik, I. E. El Amrani, and A. Albizane, “Recent advances in silica-alumina refractory: A review,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 2, no. 2, pp. 83–96, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.JASCER.2014.03.001.
- [22] K. Dana, S. Sinhamahapatra, H. S. Tripathi, and A. Ghosh, “Refractories of Alumina-Silica System,” <http://dx.doi.org/10.1080/0371750X.2014.905265>, vol. 73, no. 1, pp. 1–13, 2014, doi: 10.1080/0371750X.2014.905265.
- [23] “Knovel - Geotechnical Frontiers 2017 - Seismic Performance and Liquefaction - Selected Papers from Sessions of Geotechnical Frontiers 2017, March 12-15, 2017, Orlando, Florida - Table 1. Properties of Granular Kaolin Clay.” https://app-knovel-com.udea.lookproxy.com/kn/resources/kt00XRF9P5/kpGFSPLSPC/itable/itable?b-q=kaolin+clay+properties&columns=1%2C2%2C3%2C4%2C5%2C6%2C7%2C8%2C9%2C10%2C11&include_synonyms=no&q=kaolin+clay+properties&sort_on=default (accessed Jan. 29, 2023).
- [24] “Knovel - Visor de kHTML.” https://app-knovel-com.udea.lookproxy.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpIMVXOJH1/cid:kt011PMLC2/viewerType:khtml//root_slug:biermanns-handbook-pulp/url_slug:kaolin-clay?b-q=kaolin%20clay&include_synonyms=no&sort_on=default&page=3&view=collapsed&zoom=1&q=kaolin%20clay (accessed Jan. 29, 2023).
- [25] L. A. D. Rodríguez and R. Torrecillas, “Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones”, Accessed: Jan. 29, 2023. [Online]. Available: <https://digital.csic.es/handle/10261/4676>
- [26] J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, and J. Cesarano, “Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 12, pp. 3599–3609, Dec. 2006, doi: 10.1111/J.1551-2916.2006.01382.X.
- [27] N. Özkan, C. Oysu, B. J. Briscoe, and I. Aydin, “Rheological analysis of ceramic pastes,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 19, no. 16, pp. 2883–2891, Dec. 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00054-0.

- [28] E. Moreno and M. Cervera, “Elementos finitos mixtos estabilizados para flujos confinados de Bingham y de Herschel-Bulkley Parte II: soluciones numéricas,” *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*, vol. 32, no. 3, pp. 131–138, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.RIMNI.2015.02.002.
- [29] H. P. A. Alves, J. B. Silva, L. F. A. Campos, S. M. Torres, R. P. S. Dutra, and D. A. Macedo, “Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 16, pp. 19086–19090, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.09.068.
- [30] Y. Andrea and B. Upegui, “Activación térmica de arcillas caoliniticas para el desarrollo y aplicación de nuevos productos” thermal activation of kaolinitic clays for development and application of new products”. Universidad Nacional de Colombia facultad de minas Med. 2013.
- [31] “ISO 10545-3:2018(en), Ceramic tiles — Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density.” <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10545:-3:ed-2:v1:en> (accessed Mar. 03, 2023).
- [32] “compass.” <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CC0024-09R22%7Cen-US> (accessed Mar. 18, 2023).
- [33] T. Sahraoui, H. Belhouchet, M. Heraiz, N. Brihi, and A. Guermat, “The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 10, pp. 12185–12193, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.04.157.
- [34] G. Liu, H. Li, H. Zheng, F. Qian, W. Ma, and W. Yang, “Mechanism of in-situ formation of spinel and its effect on the mechanical properties of Al₂O₃–C refractories,” *Ceram Int*, vol. 49, no. 6, pp. 9231–9238, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.11.087.
- [35] X. Xu, X. Lao, J. Wu, Y. Zhang, X. Xu, and K. Li, “Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing,” *Appl Clay Sci*, vol. 115, pp. 76–86, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.CLAY.2015.07.031.
- [36] S. S. Hossain, H. J. Son, S. Park, and C. J. Bae, “Extrusion-based 3D printing alumina-silica inks: Adjusting rheology and sinterability incorporating waste derived nanoparticles,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 43, no. 11, pp. 4865–4876, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2023.03.068.

- [37] Sociedad alemana de refractarios y construcción de chimeneas e. V, Asociación Nacional de Fabricantes de Refractarios y Afines, *Ingeniería de Refractarios*. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, marzo de 2010.
- [38] I.-O. I. P. la Estandarización., “Clasificación de productos refractarios conformados densos”, ISO 10081-1:2005, 2005.
- [39] I.-O. I. P. la Estandarización., “Productos refractarios aislantes conformados. Clasificación”, ISO 2245:2006, 2006.
- [40] J. M. Güeto, *Tecnología de los Materiales Cerámicos*. Diaz de Santos, 2013
- [41] E. Rosado and R. Moreno, “Mullite-silica scaffolds obtained by stereolithography and reaction sintering,” *Open Ceramics*, vol. 14, p. 100361, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.OCERAM.2023.100361.
- [42] P. V. López, M. F. Hernández, D. Richard, M. S. Conconi, and N. M. Rendtorff, “Porous acicular mullite ceramics produced from well and poorly crystallized kaolinite,” *Appl Clay Sci*, vol. 238, p. 106937, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CLAY.2023.106937.
- [43] Z. Chen, W. Yan, S. Schafföner, J. Zhi, and N. Li, “High-strength microporous corundum-mullite refractory aggregates with sub-micron pores using vacuum impregnation treatment,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 19, pp. 3433–3442, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.JMRT.2022.06.091.
- [44] P. J. Sánchez-Soto, D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, E. Garzón-Garzón, L. Pérez-Villarejo, and J. M. Rincón, “The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite,” *Mater Lett*, vol. 223, pp. 154–158, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.MATLET.2018.04.037.

XII. ANEXOS

Anexo 1: Propiedades y composición química de ladrillos refractarios fabricados por la empresa ERECOS de CORONA.

Versión: 01
Aprobó: Fabio Vargas - Ing I+D
Fecha de vigencia: 24/08/2021

GAMMA**ERECOS®**

CORONA
Negocio de Energía
Carrera 49 No. 67 Sur 680
Sabaneta, Colombia - 055450
Teléfono: [574] 305 8000
ventas@erecos.com
Nit: 890.900.121-4

BAUXAL 80**Ladrillos refractarios**

Los ladrillos refractarios de alta alúmina tienen contenidos de alúmina entre el 50 y el 85%. Son altamente resistentes a la deformación bajo carga en caliente, a la abrasión, al choque térmico, de excelente resistencia a la acción de escorias y gases corrosivos a altas temperaturas y poseen además propiedades mecánicas muy altas.

Propiedades

Clasificación NTC - 733, ASTM C - 27 (BA y AA)	80% Alúmina	
Composición química (%)	Al ₂ O ₃	80.0
	SiO ₂	14.5
	TiO ₂	2.7
	Fe ₂ O ₃	1.7
	CaO	0.4
	MgO	0.4
	Álcalis	0.4
Cono pirométrico equivalente	>37	
Temperatura equivalente (°C) NTC - 706, ASTM C - 24	>1820	
Máxima temperatura de servicio (°C)	1600	
Porosidad aparente (%) NTC - 674, ASTM C - 20	18.0-21.0	
Densidad aparente (g/cm ³) NTC - 674, ASTM C - 20	2.68-2.78	
Resistencia a la compresión en frío (MPa) NTC - 682, ASTM C-133	50.0-70.0	
Módulo de ruptura en frío (MPa) NTC - 682, ASTM C-133	10.0-15.0	
Cambio lineal permanente (%) NTC - 688, ASTM C - 113 1600 °C	0.5E-1.5E	
Deformación en caliente (%) NTC-1107, ASTM C16 1450 °C	2.0-4.0	

Anexo 2: Composición química del Residuo Refractario, obtenido a través del FRX.

Calculated by UniQuant
Thermo Fisher Scientific

Juan Camilo Coronado - Pasante 200

ARL OPT-2241 Rh 50kV LiF200 InSb AX06
 Method : X_UQ_Helium
 Kappa List : AnySample
 Shapes & ImpFc : Teflon
 Calculated as : Oxides
 Case Number : 0 = All known

Measured on : 5/23/2023 8:22:48AM
 X-ray Path: : Helium
 Film Type : PP 6mu
 Collimator Mask : 29 mm
 Viewed Diameter = 29.00 mm
 Viewed Area = 660.52 mm²
 Viewed Mass = 18000.00 mg
 Sample Height = 0.00 mm

Reporting Level > 10 ppm and wt% > 1 Est.Err.

Compound	Wt%	Est.Error	Element	Wt%	Est.Error
Al ₂ O ₃	75.13	0.22	Al	39.76	0.11
SiO ₂	13.69	0.17	Si	6.40	0.08
P ₂ O ₅	6.25	0.12	Px	2.73	0.05
TiO ₂	2.36	0.08	Ti	1.41	0.05
Fe ₂ O ₃	1.63	0.06	Fe	1.14	0.04
CaO	0.282	0.014	Ca	0.202	0.010
K ₂ O	0.276	0.014	K	0.229	0.011
ZrO ₂	0.120	0.0060	Zr	0.0886	0.0044
SrO	0.0637	0.0032	Sr	0.0539	0.0027
Cr ₂ O ₃	0.0500	0.0025	Cr	0.0342	0.0017
V ₂ O ₅	0.0414	0.0037	V	0.0232	0.0021
CeO ₂	0.0242	0.0052	Ce	0.0197	0.0042
La ₂ O ₃	0.0205	0.0029	La	0.0175	0.0025
MnO	0.0116	0.0009	Mn	0.0089	0.0007
Nb ₂ O ₅	0.0106	0.0011	Nb	0.0074	0.0007
NiO	0.0092	0.0007	Ni	0.0073	0.0005
CuO	0.0083	0.0030	Cu	0.0066	0.0024
PbO	0.0049	0.0018	Pb	0.0046	0.0017
Nd ₂ O ₃	0.0047	0.0026	Nd	0.0040	0.0023
Sc ₂ O ₃	0.0041	0.0012	Sc	0.0027	0.0008
WO ₃	0.0034	0.0024	W	0.0027	0.0019
ZnO	0.0025	0.0006	Zn	0.0020	0.0005

Sum Weight% before normalization to 100% = 84.1 %

Total Weight% Oxygen = 47.84

Anexo 3: Composición química de la Arcilla Caolín, obtenido a través del FRX.

Calculated by UniQuant
Thermo Fisher Scientific

Juan Camilo Coronado - Caolin - Academico

ARL OPT-2241 Rh 50kV LiF200 InSb AX06			Measured on	: 5/17/2023 11:54:40AM	
Method	: X_UQ_Helium		X-ray Path:	: Helium	
Kappa List	: AnySample		Film Type	: PP 6mu	
Shapes & ImpFc	: Teflon		Collimator Mask	: 29 mm	
Calculated as	: Oxides		Viewed Diameter	=	29.00 mm
Case Number	: 0 = All known		Viewed Area	=	660.52 mm ²
Reporting Level	>	10 ppm and wt% > 1 Est.Err.	Viewed Mass	=	18000.00 mg
			Sample Height	=	0.00 mm
Compound	Wt%	Est.Error	Element	Wt%	Est.Error
SiO ₂	49.26	0.25	Si	23.03	0.12
Al ₂ O ₃	47.26	0.25	Al	25.01	0.13
Fe ₂ O ₃	1.88	0.07	Fe	1.31	0.05
K ₂ O	0.661	0.033	K	0.549	0.027
TiO ₂	0.660	0.033	Ti	0.396	0.020
P ₂ O ₅	0.0997	0.0072	Px	0.0435	0.0032
CaO	0.0644	0.0032	Ca	0.0461	0.0023
SO ₃	0.0456	0.0057	Sx	0.0182	0.0023
ZrO ₂	0.0265	0.0013	Zr	0.0196	0.0010
V ₂ O ₅	0.0167	0.0018	V	0.0094	0.0010
ZnO	0.0060	0.0007	Zn	0.0048	0.0006
MnO	0.0057	0.0009	Mn	0.0045	0.0007
NiO	0.0057	0.0007	Ni	0.0045	0.0006
La ₂ O ₃	0.0049	0.0028	La	0.0042	0.0024
Cr ₂ O ₃	0.0038	0.0012	Cr	0.0026	0.0008
MoO ₃	0.0025	0.0012	Mo	0.0016	0.0008
SrO	0.0018	0.0008	Sr	0.0015	0.0007

Sum Weight% before normalization to 100% = 74.5 %

Total Weight% Oxygen = 49.54