Pastas de arcilla roja para manufactura aditiva por extrusión

Isabel Cristina Agudelo Torres

Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

Resumen

En Colombia las arcillas rojas son un recurso abundante cuya explotación minera está principalmente orientada a abastecer de materia prima a las empresas fabricantes de productos de construcción. Explorar nuevos escenarios de aplicación de estos materiales requiere identificar las tendencias tecnológicas más importantes de fabricación digital como es el caso de la manufactura aditiva (MA) que constituye un conjunto de técnicas alternativas o complementarias a métodos de producción convencionales. Tal es el caso de la manufactura aditiva por extrusión (MAE) donde los objetos se construyen mediante el paso a través de una boquilla de una pasta pseudoplástica y la deposición sucesiva de capas. Gracias a las propiedades de flujo que se pueden desarrollar en las pastas basadas en arcilla, resultan muy apropiadas para la aplicación de esta técnica. Debido a esto es posible identificar numerosos proyectos exploratorios que hacen uso de estos materiales para la construcción de estructuras impresas.

A través de esta investigación se busca identificar las relaciones entre la composición de las arcillas, granulometría, fracción de sólidos de las pastas de arcilla roja y sus propiedades reológicas durante la fabricación aditiva basada en extrusión (EAM).

Palabras clave: impresión 3D; arcilla roja; Colombia

Abstract

In Colombia, red clays are an abundant resource whose mining exploitation is mainly aimed at supplying raw material to manufacturers of construction products. Exploring new application scenarios for these materials requires identifying the most important technological trends in digital

manufacturing, such as additive manufacturing (AM), which constitutes a set of alternative or complementary techniques to conventional production methods. Such is the case of additive manufacturing by extrusion (MAE) where objects are built by passing a pseudoplastic paste through a nozzle and the successive deposition of layers. Thanks to the flow properties that can be developed in clay-based pastes, they are very suitable for the application of this technique. Due to this it is possible to identify numerous exploratory projects that make use of these materials for the construction of printed structures.

Through this research, we seek to identify the relationships between the composition of clays, granulometry, solids fraction of red clay pastes and their rheological properties during extrusion-based additive manufacturing (EAM).

***Keywords**: 3D printing; red clay; Colombia*

1. Introducción

El Parque minero industrial el Mochuelo se encuentra ubicado en la localidad de Ciudad Bolívar al sur oriente de la ciudad de Bogotá, Colombia. Es un importante centro de explotación de materiales arcillosos y de producción ladrillera. A la fecha, la asociación nacional de productores de ladrillos ANAFALCO tiene en ejecución 32 proyectos mineros ubicados en el Parque, dentro de su política de aprovechamiento racional, técnico y económico de los recursos naturales no renovables. Los resultados presentados el estudio de Ingeominas sobre de propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las arcillas para cerámica roja, evidencian un amplio panorama de propiedades y aplicaciones específicas de los materiales arcillosos del Mochuelo en la industria de la cerámica roja. Según el Diagrama de Aptitud Cerámica de materiales arcillosos (triángulo de Winkler), estas arcillas pueden ser utilizadas en la fabricación de tejas, tubos y ladrillos perforados [1] lo cual confirma la vocación productiva de las empresas que actualmente operan en el parque.

Una caracterización físico química detallada de las materias primas disponibles en la zona es indispensable para describir su aplicabilidad en diferentes procesos de fabricación, entre ellos la manufactura aditiva por extrusión [2][3]. Esto cobra aún más relevancia si se quiere enfrentar el reto de la adopción de tecnología digitales o el desarrollo de materiales inteligentes [4]. Independientemente de las proyecciones a futuro, la caracterización de arcillas puede aportar valiosa información en cuanto a la composición química y mineralógica, la identificación del porcentaje de materia orgánica que es de gran utilidad para determinar su influencia en la plasticidad y en las propiedades mecánicas la arcilla en verde [5], para el diseño de las curvas de cocción y para delimitar el tipo de aplicación (ladrillo, gres, cerámica). Igualmente podrían lograrse ahorros energéticos al determinar las cantidades y tipo de feldespatos y demás fundentes presentes en las arcillas [6] e influir favorablemente en el desarrollo de características tecnológicas, tales como resistencia mecánica a la flexión, abrasión profunda y porcentaje de absorción de agua [7].

Por otra parte, la fabricación aditiva tiene un enorme potencial como factor de innovación dentro del sector de la construcción, ya que permite la producción de componentes con geometrías complejas y formas libres generadas mediante software de diseño [8][9]. Es además una tecnología que impulsa la innovación funcional en los productos [10], y representa una valiosa herramienta para prever las limitaciones y atributos de fabricación en etapas tempranas del proceso de diseño [11]. La Manufactura aditiva por extrusión es considerada también como un recurso atractivo para abordar los desafíos de productividad de la construcción [12].

2. Materiales y métodos

2.1. Caracterización de arcillas

La definición exacta de "arcilla" depende de la disciplina que haga uso del término: los geólogos la asocian con granulometría inferior a 2 micras, los ingenieros con plasticidad y los ceramistas con endurecimiento al cocer [13]. Para efectos del presente trabajo se ha realizado una clasificación granulométrica de acuerdo con el tamaño de boquilla a emplear durante la impresión (1600 micras) de modo tal que se recopiló todo el material con tamaño de grano inferior a 150 micras y se utilizaron estos polvos para la preparación de pastas. Cabe aclarar que el en estudio se trabajó también con fracciones dentro del rango de 150 micras hasta polvos inferiores a 20 micras y se prepararon también pastas con estas fracciones.

En cuanto a los métodos empleados para la identificación y cuantificación de minerales arcillosos se recurrió a la difracción de rayos X (XRD), los análisis térmicos (análisis termogravimétrico TGA) y la microscopía electrónica (SEM) para caracterización mineralógica complementaria, siendo estos métodos los más frecuentemente utilizados para el estudio de materiales arcillosos [14].También se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos x (FRX) para realizar análisis elemental. En el análisis XRD, el espaciado entre planos de cristal equivalentes se mide a partir del ángulo específico en el que difractan los rayos X de longitud de onda conocida de acuerdo con la Ley de Bragg [15] de esta forma se puede realizar un estudio de las fases cristalinas presentes. Por su parte, los análisis térmicos permiten predecir fenómenos que suceden a lo largo del proceso de cocción de las arcillas, tales como cristalización de fases, reacciones en estado sólido, deshidratación, fusión, oxidación, entre otras.

2.2. Preparación y evaluación de las pastas cerámicas

Las mezclas fueron preparadas a partir de la premezcla para pastas de extrusión de ladrillo suministradas por la empresa Colcerama S.A.S. Estas premezclas se encontraban en formato cilíndrico y con un porcentaje de humedad del 14% en promedio. Los cilindros fueron fragmentados en secciones pequeñas de alrededor de 30 x 30 mm y fueron llevados a un proceso de secado en horno para eliminar la humedad. Posteriormente se llevó a cabo la molienda en molinos de bolas con esferas de acero y 1" de diámetro. Una vez obtenidos los polvos se llevaron a una torre de clasificación granulométrica usando tamices de 150, 80, 50 y 32 micras. Todas las pastas cerámicas fueron preparadas, conformadas, secadas, sinterizadas y caracterizadas conforme se describe a continuación.

2.2.1. Mezclado

Con los polvos clasificados se prepararon mezclas con agua y porcentajes de sólidos del 70, 75 y 80%. Se realizaron mediciones reológicas y de acuerdo con su comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento de ajustó el rango de porcentaje de sólidos en 73, 75 y 77%. Todas las mezclas fueron procesadas en mezclador planetario hasta conseguir una consistencia uniforme y se reservaron por 24 horas a una temperatura promedio de 22°C antes de su utilización con el fin de dar tiempo de maduración a las mismas para favorecer el desarrollo de su plasticidad.

2.2.2. Impresión

Se imprimieron por extrusión aditiva muestras cilíndricas de 3cm de diámetro x 6cm de altura. Se imprimieron igual número de cilindros huecos y cilindros con estructura interna de forma cúbica. El equipo utilizado fue una impresora 3D cartesiana para arcilla. El diámetro interior de la boquilla era de 1600 micras. La presión neumática fue de 0,6 a 1,80 bar. Las velocidades de impresión utilizadas oscilaron entre 7 y 14 mm/s.

2.2.3. Secado

Se realizó a temperatura ambiente a 22°C en promedio. No se llevó a cabo el proceso en atmósfera controlada dado que se quería observar si surgía agrietamientos durante la evaporación del agua de la pasta.

2.2.4. Sinterizado

Se llevó a cabo en un horno Nabetherm. La temperatura de sinterización fue de 1000°C, de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico y las temperaturas de cocción del ladrillo normalmente empleadas en las plantas de fabricación de ladrillo en el sector del Mochuelo. La velocidad de calentamiento fue de 2°C/min con el fin de evitar cambios bruscos de temperatura durante la cocción. El tiempo de permanencia total en el horno fue de 8 horas.

3. Resultados

3.1. Caracterización de las arcillas

LA detección de la composición mineralógica y química se realizó mediante Difracción de rayos x (DRX) y Fluorescencia de rayos x (FRX). En la figura 1 se presenta el difractograma de la arcilla estudiada: Las principales fases cristalinas detectadas fueron cuarzo tridimita (SiO2), moscovita (KAl_2(FOH)2, hematita (Fe2O3) y caolinita Al2Si2O5(OH)4 siendo esta último mineral arcillosos el que confieren propiedades plásticas a las pastas, mientras que la hematita aporta el característico color rojo antes y después de la cocción y también contribuye a la reducción del punto de fusión de las pastas de arcilla roja.

De acuerdo con estos resultados se puede determinar que la fase cristalina más predominante en la muestra es el cuarzo, para el grupo de los silicatos, también la kaolinita dentro de los minerales arcillosos y la hematita dentro de los óxidos, lo cual es consecuente con el tipo de minerales

presentan con mayor frecuencia en muestras de suelos de la región andina colombiana [1]. Se detectó también una presencia importante de moscovita en el grupo de los filosilicatos.

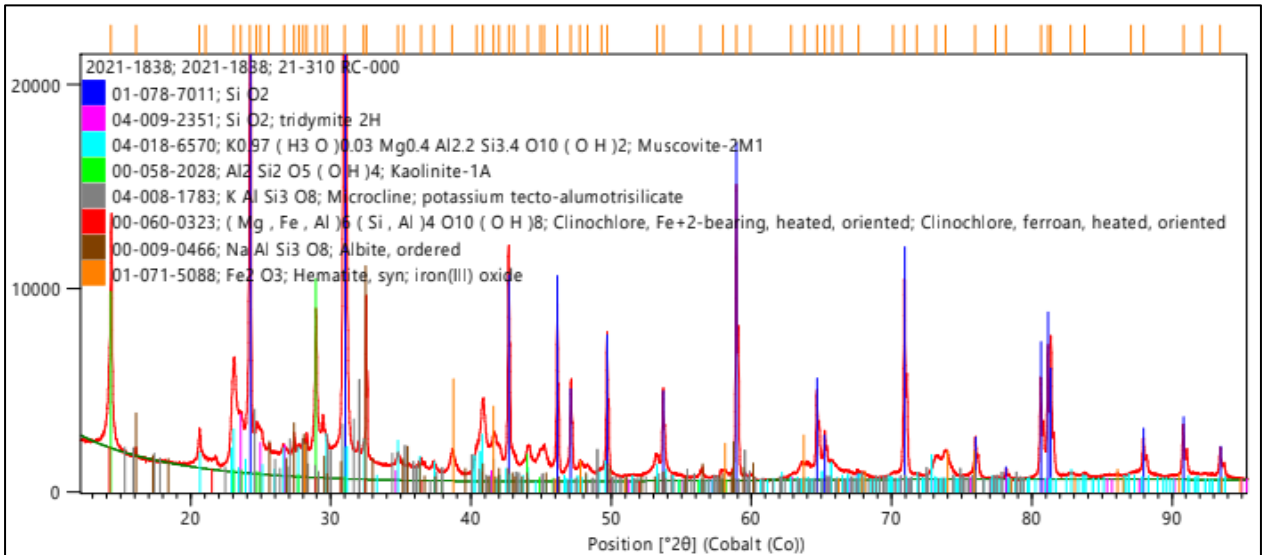

Fig. 1. Difractograma XRD Arcilla roja

Los resultados del análisis químico elemental por fluorescencia de rayos x (FRX) de la arcilla se presentan en la tabla 1. Esta técnica no determina el porcentaje de oxígeno, ni de carbono que posee la muestra. De acuerdo con el análisis mineralógico, algunos de estos elementos están asociados a óxidos. El porcentaje más alto de los elementos encontrados es el F seguido del Si. En porcentajes menores se encuentran el K, Ti, Cl y Al.

Análisis FRX arcilla roja			
Elemento	% promedio	Elemento	% promedio
Fe	23.92	Zr	0.26
Si	20.72	Zn	0.17
K	4.36	Rb	0.13
Ti	3.34	Au	0.11
Cl	2.55	Ag	0.08
Al	2.22	Mn	0.04
Sr	0.48	Ba	0.0

Tabla 1. Resultados análisis químico elemental por FRX

3.2. Análisis Granulométrico

Se hizo un análisis granulométrico de la muestra arcillosa el cual inició con el tamizado de la arcilla en polvo a través de malla de 150 µm. Luego el retenido de esta malla se tamizó con mallas de 80, 50 y 32 µm. Cada una de las fracciones retenidas en las mallas y la mezcla de todas ellas fueron analizadas mediante la técnica de difracción laser utilizando agua como dispersante. En la figura 3 se presentan las curvas de distribución de tamaño de partículas de las arcillas, obtenidas mediante difracción láser. La mezcla de partida (M1) posee una distribución 90% menor

a 42 µm, 70% menor a 30 µm y 50% menor a 10 µm. Las partículas en generar presentaron formas irregulares, no se pudo establecer una tendencia hacia formas aciculares, aplanadas, o esféricas.

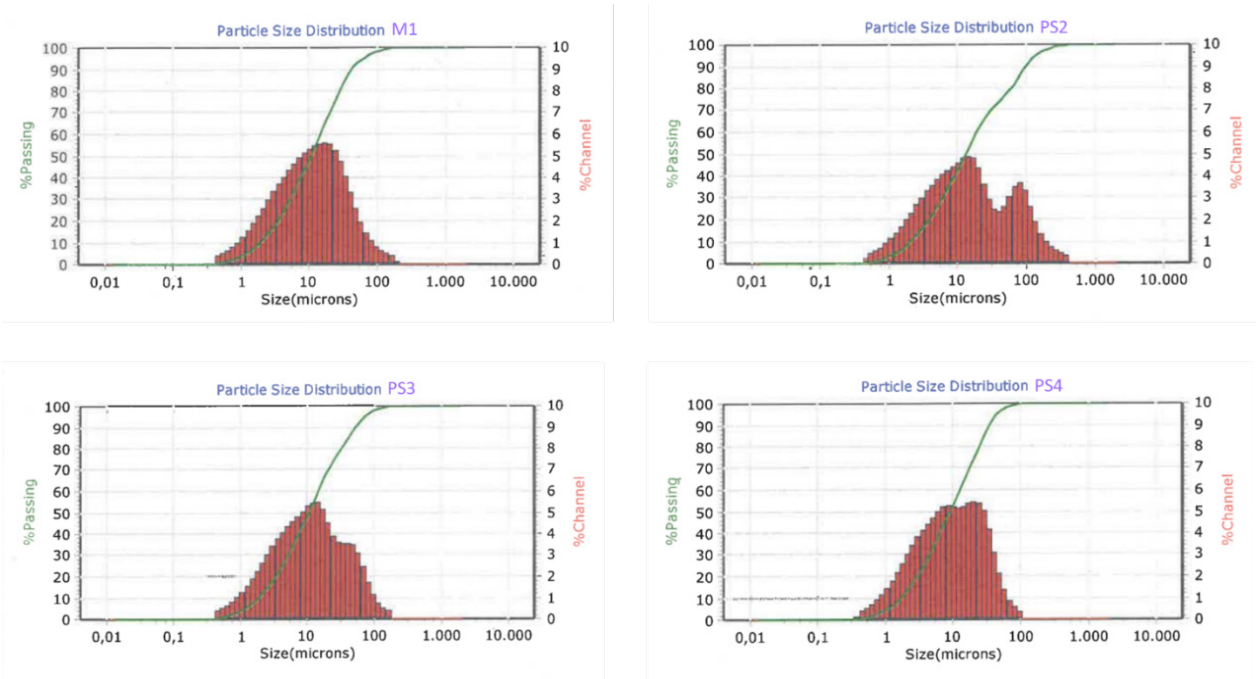

Fig. 3. Medición del tamaño y la forma de las partículas de arcilla roja M por difracción laser. Comparación de los tamaños de partícula PS2, PS3, PS4 y mezcla original de la arcilla roja.

3.3. Análisis Térmicos

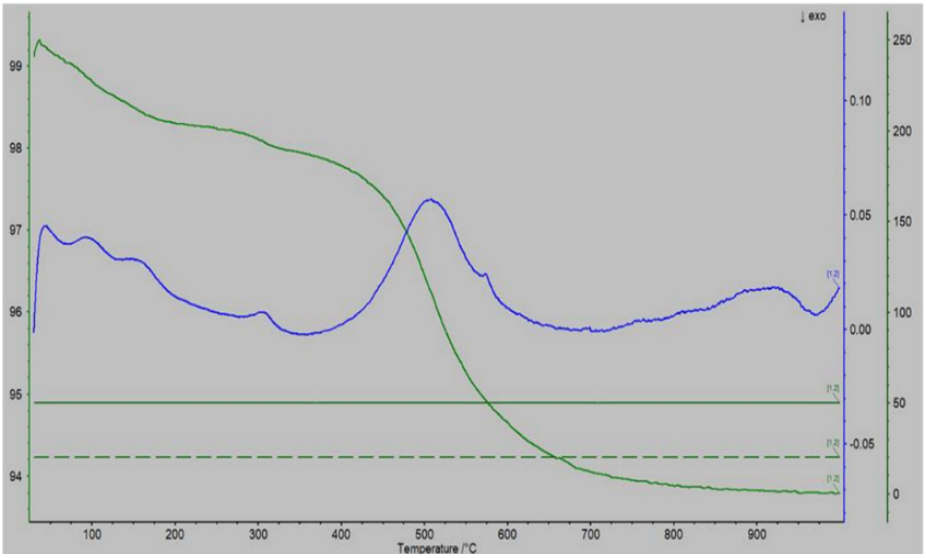

Fig. 4. Análisis termogravimétrico TG y ATD de la arcilla roja.

Los resultados de los análisis TG presentan en la figura 4. La curva TG presenta una caída entre 20°C y 150°C que representa el agua físicamente adsorbida en la muestra de arcilla roja. Luego se estabiliza y hay una nueva una caída entre 400°C y 800°C la cual corresponde al agua en forma química que ha sido liberada generando enlaces entre los óxidos. La curva de ATD de la muestra presenta picos a 22°, 100 y 162 °C que se pueden relacionar con su deshidratación; estos picos están acompañados con una pérdida de masa en la curva TG. El pico alrededor de los 510 °C se puede asociar a un proceso de deshidroxilación, durante el cual se forma la fase amorfa metacaolín ($Al_2Si_2O_7$). El pico que se ubica hacia los 570°C, está mostrando la transformación del cuarzo α a cuarzo β, según la teoría. En la curva ATD la formación de la fase mullita ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$), estaría representada en el pico de a 975°C.

3.4. Comportamiento reológico

De las pruebas oscilatorias llevadas a cabo en todas las pastas preparadas se puede concluir lo siguiente:

- Las suspensiones arcillosas mostraron un comportamiento cizallo-adelgazante dado que la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de corte.
- Las pastas preparadas exclusivamente con el tamaño de partícula más pequeño mostraron problemas de aglutinamientos durante la mezcla y posterior extrusión.
- La mezcla entre tamaños de partícula (M1) disminuye la viscosidad, debido a que las partículas más pequeñas se colocan entre las medianas y grandes y todas fluyen en una dirección y con velocidad similar. Si bien en procesos de extrusión tradicionales los tamaños de partícula inferiores a 20 µm pueden generar defectos de homogeneidad en las piezas, en el proceso MAE al ser mezclados con los demás tamaños no genera este tipo de inconveniente.

3.5. Proceso de impresión y sinterizado

Se eligió la boquilla cónica de 1,6 mm porque permitía una resolución superior a 3mm. El caudal volumétrico de pasta es proporcional al cuadrado del diámetro de la boquilla, por lo que el tiempo de impresión se multiplica por cuatro si se cambia a una boquilla de 0,8 mm. Teniendo en cuenta que la variable tiempo es crucial para evitar aumento en los costos de impresión, se encontró un buen balance costo beneficio imprimiendo con la boquilla de 1600 micrones. También se tuvo en cuenta que con las boquillas cónicas se extruye a presiones más bajas en comparación con las cilíndricas debido a la tasa de corte general más baja que la geometría impone sobre la pasta a medida que se extruye. Adicionalmente la precisión dimensional de las boquillas más grandes es pobre.

Dependiendo de la viscosidad de la arcilla utilizada, las velocidades de impresión generalmente oscilan entre 20 mm/s y 100 mm/s. En el experimento inicialmente se procedió a imprimir series de muestras con pastas que contenían porcentajes de sólidos del 73, 75 y 77 wt%. Se comparó el resultado de las impresiones de prueba con los resultados del análisis de datos G'eq / τ y arrojados por las pruebas reológicas oscilatorias. Así se concluyó que las mejores propiedades

de imprimibilidad se desarrollaron en las muestras con 73 %wt. La pasta seleccionada (M2 73%) se imprimió con una velocidad promedio de 30mm/s para la capa inicial, con el objetivo de mejorar la adherencia y posteriormente se aumentó 60 mm/s. En la figura 5 se observa la secuencia del proceso de impresión. Una vez seleccionadas las mezclas que presentaron mejores propiedades viscoelásticas de acuerdo con las mediciones reológicas, se procedió a cargar la pasta en el depósito de la impresora Lutum 4.0 y se realizaron impresiones prueba para calibrar la presión de aire y velocidad de flujo del material imagen 5(a). Una de las consideraciones fundamentales en la impresión 3D por extrusión es que el esfuerzo cortante en la boquilla rompe la estructura aglomerada lo que permite el flujo viscoso (es decir, adelgazamiento por cizallamiento) y el material empieza a fraguar inmediatamente después de salir de la boquilla a medida que desaparecen los esfuerzos cortantes[14]. Con esta premisa en mente, se empezó a contabilizar el tiempo de secado una vez finalizada la secuencia de impresión de cada una de las muestras. A continuación, se dejaron secando a temperatura ambiente dentro del laboratorio de impresión a una temperatura promedio de 22°C como se observa en la imagen 5(b). A las 48 horas las piezas fueron llevadas al proceso de cocción La temperatura de sinterización fue de 1000°C, la velocidad de calentamiento fue de 2°C/min con el fin de evitar cambios bruscos de temperatura durante la cocción. El tiempo de permanencia total en el horno fue de 8 horas. Las piezas extraídas del horno se observan en la imagen 5(c).

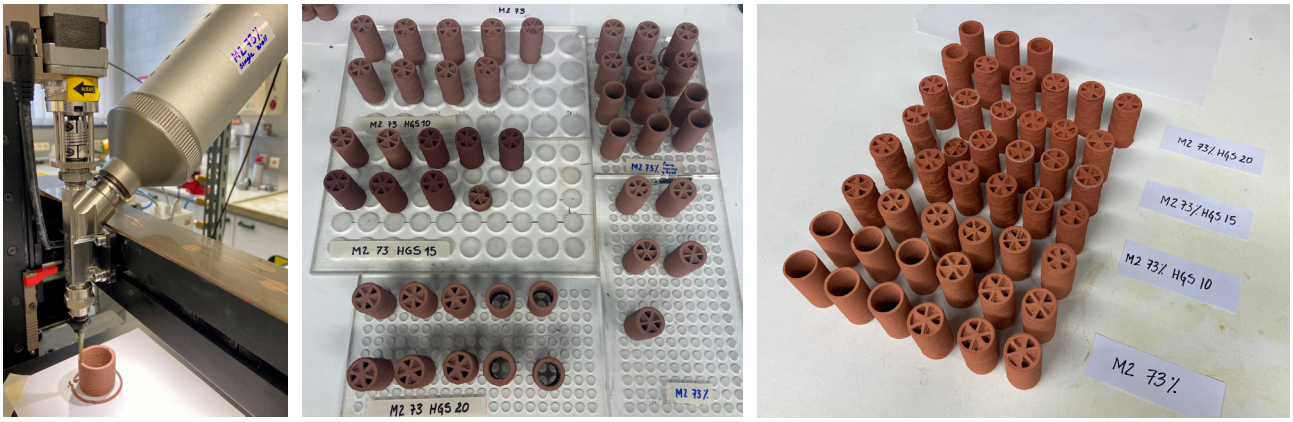

Fig. 5. De izquierda a derecha 5(a) test de impresión en equipo Lutum 4.0, 5(b) Secado de piezas tubulares y con relleno interior cúbico. 5(c) Conjunto de piezas sinterizadas. El proceso fue desarrollado en los laboratorios de impresión 3D del Instituto famento de investigaciones tecnológicas VITO en Bélgica.

4. Conclusiones

Los resultados encontrados demuestran la posibilidad de utilizar la arcilla evaluada como materia prima para la elaboración de pastas para impresión por manufactura aditiva por extrusión. La caracterización química y mineralógica permitió identificar una composición elemental y de fases cristalinas que permite confirmar y ampliar los hallazgos de estudios anteriores de arcillas originarias del Parque minero Industrial el Mochuelo. Con los análisis térmicos se comprobó que a una temperatura máxima de 1000° C se logran formar fases decisivas para la obtención de productos cerámicos de construcción como es la mullita, así como el proceso de sinterización. La coloración final de la muestra presenta tonalidades terracota hacia el na-

ranja, matices muy apetecidos a nivel comercial. En cuanto al comportamiento reológico de las pastas se evidenció que poseen comportamiento cizallo-adelgazante dado que la viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de corte. También se detectó que las pastas preparadas con el tamaño de partícula más pequeño mostraron problemas de aglutinamientos durante la mezcla y posterior extrusión. Durante el secado no se produjeron agrietamientos por efecto de la evaporación del agua de la pasta. La coloración final tras el proceso de cocción de las muestras impresas es homogénea y presenta tonalidades terracota hacia el naranja, matices muy apetecidos a nivel comercial.

5. Referencias

Libros

[1] C. J. Espitia, J. Quintero, A. Rodríguez, F. I. Bernal, F. Romero, J. Mojica, H. Cabezasw, M. Hernández, M. Pachón, M.H. Múnera, J. Ramírez "Catálogo de propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las arcillas para cerámica roja en los centros urbanos de Medellín, Ibagué y sabana de Bogotá" 2003.

Artículos

[2] 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, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.219.

[3] C. F. Revelo and H. A. Colorado, "3D printing of kaolinite clay with small additions of lime, fly ash and talc ceramic powders," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 13, no. 3, pp. 287–299, 2019, doi: 10.2298/PAC1903287R.

[4] F. Craveiro, J. Pinto, H. Bartolo, and P. Jorge, "Automation in Construction Additive manufacturing as an enabling technology for digital construction: A perspective on Construction 4.0," *Autom. Constr.*, vol. 103, no. March, pp. 251–267, 2019, doi: 10.1016/j.autcon.2019.03.011.

[5] R. Gaidzinski, J. Duailibi, and L. Marcelo, "Applied Clay Science In fl uence of aging on the technological properties of clays in the ceramic industry," *Appl. Clay Sci.*, vol. 54, no. 1, pp. 47–52, 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.07.011.

[6] D. C. Alvarez-rozo, J. Sánchez-molina, F. A. Corpas-iglesias, and F. Gelves, "Características de las materias primas usadas por las empresas del sector cerámico del área metropolitana de Cúcuta (Colombia)," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 57, no. 6, pp. 247–256, 2018, doi: 10.1016/j.bsecv.2018.04.002.

[7] D. Alvarez-rozo, J. Sánchez-molina, and J. F. Gelves, "Influence of raw materials and forming technique in the manufacture of stoneware ceramic Influencia de las materias primas y de la técnica de moldeo en la fabricación de productos cerámicos tipo gres," vol. 105, no. 2, pp. 93–105, 2017.

[8] M. Mehrpouya, A. Vosooghnia, A. Dehghanghadikolaei, and B. Fotovvati, *CO*, no. April. 2021.

[9] M. Dzemko, B. Engelmann, J. Hartmann, and J. Schmitt, "Toward shifted production strategies through additive manufacturing: A technology and market review for changing value chains," *Procedia CIRP*, vol. 86, pp. 228–233, 2020, doi: 10.1016/j.procir.2020.01.029.

[10] L. Floriane, S. Frédéric, D. A. Gianluca, and L. Coq, "Enriching design with X through tailored additive manufacturing knowledge: a methodological proposal," *Int. J. Interact. Des. Manuf.*, vol. 11, no. 2, pp. 279–288, 2017, doi: 10.1007/s12008-016-0314-7.

[11] H. Fuwen, "Interactive design for additive manufacturing: a creative case of synchronous belt drive

Interactive design for additive manufacturing: a creative case of synchronous belt drive," *Int. J. Interact. Des. Manuf.*, no. April 2020, 2018, doi: 10.1007/s12008-017-0453-5.

[12] D. Delgado Camacho *et al.*, "Applications of additive manufacturing in the construction industry – A forward-looking review," *Autom. Constr.*, vol. 89, no. August 2017, pp. 110–119, 2018, doi: 10.1016/j.autcon.2017.12.031.

[13] V. Romanov Map, *Greenhouse Gases and Clay Minerals*. Springer International Publishing AG 2018.

[14] R. Riedel, I. Chen, and R. Chen, *Edited by Ceramics Science and Technology Ceramics Science and Technology An Introduction to Structures, Properties, Technologies, Self-healing Materials*.

Sobre los Autores

- **Isabel Cristina Agudelo Torres**. Profesora asociada Universidad Nacional de Colombia. Candidata a doctora en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Icagudelot@unal.edu.co

---

Los puntos de vista expresados en este artículo no reflejan necesariamente la opinión de la Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería.

Copyright © 2022 Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería (ACOFI)