

TERMOPLÁSTICOS DE PRESTACIONES TÉRMICAS Y MECÁNICAS PARA LA IMPRESIÓN 3D DE MOLDES PARA EL PROCESADO DE COMPOSITES

Programa: Ingeniería de Materiales y Procesos Sostenibles

Tesis Doctoral Industrial

José Luis Gómez Alonso

Bilbao, 2023



BILBOKO
INGENIARITZA
ESKOLA
ESCUELA
DE INGENIERÍA
DE BILBAO

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Tesis Doctoral Industrial

TERMOPLÁSTICOS DE PRESTACIONES TÉRMICAS Y MECÁNICAS PARA LA IMPRESIÓN 3D DE MOLDES PARA EL PROCESADO DE COMPOSITES

Programa: Ingeniería de Materiales y Procesos Sostenibles

Presentada por:

José Luis Gómez Alonso

Directores de tesis:

Dra. Blanca María Caballero Iglesias

Dr. Koldo Gondra Zubieta

(c)2023 JOSE LUIS GOMEZ ALONSO

Dedicada a mis padres, María Luisa y José, siempre incondicionales míos. Y a mis hijas y esposa, Eva, Sara, y Cristina, de las cuales soy incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis directores de tesis, la Dra. Isabel de Marco, la Dra. Blanca Caballero y al Dr. Koldo Gondra, su orientación y consejos, y la paciencia que han tenido a largo de estos años.

También agradezco a GAIKER, mi empresa de toda la vida, representada por su Dirección, que dentro del marco del proyecto “RETO: RTC-2017-6056-5 - Desarrollo de materiales innovadores de impresión 3D y postprocesos para la construcción de moldes y utillajes funcionales de aplicación industrial - FUN3D”, me ha facilitado los medios necesarios y me ha permitido disponer de tiempo para dedicar al estudio.

En este proceso, no hubiera podido avanzar sin la imprescindible ayuda con sus conocimientos, de mis compañeros y amigos, Sandra, Santi, Ane, Juan Carlos, Goizane, Patxi, y Gorka. También agradezco el apoyo de Nagore y Jone, las amigas que me animaron a afrontar el reto y a seguir hasta el final.

La mención última es para mis chicas, Cristina, Eva y Sara, que son el motor de mi motivación y a las que espero compensar por el tiempo que no las he podido dedicar durante estos años de trabajo.

Sin la ayuda desinteresada de muchas personas, no hubiera podido conseguir el objetivo. Gracias a todos de corazón.

ÍNDICE

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
SUMMARY	3
LABURPENA.....	5
LISTADO DE TÉRMINOS	9
ÍNDICE DE FIGURAS	13
INDICE DE TABLAS	19
CAPÍTULO I – ALCANCE Y OBJETIVOS.....	21
1. ALCANCE Y OBJETIVOS.....	23
CAPÍTULO II – ESTADO DEL ARTE	27
2. ESTADO DEL ARTE	29
2.1. Tecnologías de impresión 3D.....	29
2.2. Impresión 3D por extrusión termoplástica – Principios básicos.....	38
2.2.1. Características de los filamentos de impresión 3D	48
2.2.2. Materiales termoplásticos de alta temperatura para la impresión 3D	50
2.2.3. Mezclas de termoplásticos para la impresión 3D por extrusión.....	54
2.2.4. Sustancias para modificar las prestaciones de los materiales de impresión 3D	59
2.2.5. Filamentos comerciales de impresión 3D	63
2.2.6. Materiales de impresión para utilizar como soporte o andamiaje.....	66
2.3. Especificaciones de los moldes poliméricos para el moldeo a baja presión	67
2.4. Aplicación de la impresión 3D para la obtención de moldes	70
2.4.1. Tecnologías de impresión para la fabricación de piezas de gran tamaño.....	73
2.5. Acabado superficial de las piezas impresas	75
2.6. Postproceso de las piezas impresas.....	76
2.7. Hibridación de piezas impresas	79
CAPÍTULO III - MATERIALES Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL	81
3. MATERIALES Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL	83
3.1. Materiales utilizados.....	83
3.1.1. Resinas termoplásticas para impresión 3D.....	83
3.1.2. Rellenos y refuerzos.....	84
3.1.3. Resinas termoestables.....	85
3.1.3.1. Resina para la hibridación de la piezas termoplásticas impresas.	85
3.1.3.2. Resina para la zona elastómera del molde híbrido.....	85
3.1.4. Materiales auxiliares.....	85
3.1.4.1. Materiales auxiliares para la construcción de los moldes híbridos	85
3.1.4.2. Materiales auxiliares para el moldeo con los moldes híbridos.....	85
3.2. Metodología experimental	86
3.2.1. Métodos de fabricación y procesado	86
3.2.1.1. Formulación de compuestos termoplásticos y obtención de filamentos 3D	86
3.2.1.2. Impresión 3D de muestras y demostradores.	89
3.2.1.3. Hibridación de piezas termoplásticas impresas y modelización.	90
3.2.1.4. Evaluación en procesos de moldeo de los moldes demostradores.....	93
3.2.2 Métodos de caracterización	96
3.2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría	96
3.2.2.2. Caracterización de la viscosidad en estado fundido	96
3.2.2.3. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	97
3.2.2.4. Caracterización mediante lupa binocular y análisis de imagen	98
3.2.2.5. Caracterización con microscopía confocal.....	99
3.2.2.6. Caracterización de temperatura Vicat.....	99
3.2.2.7. Caracterización de la resistencia mecánica: tracción, flexión y compresión ...	100
3.2.2.8. Análisis mecanico dinámico (DMTA)	102
CAPÍTULO IV – RESULTADOS.....	105

4. RESULTADOS	107
4.1. Hibridación de las piezas impresas con resina termoestable catalizada.....	107
4.1.1. Hibridación por infiltración	107
4.1.2. Hibridación por colada.....	112
4.1.3. Criterios para definir la estrategia de hibridación a utilizar	113
4.2. Influencia de las variables de impresión 3D en la resistencia a compresión.....	116
4.2.1. Comportamiento a fuerza de compresión constante de las piezas impresas.	118
4.2.2. Comportamiento en compresión de las estructuras híbridas.....	121
4.2.3. Comportamiento en compresión a fuerza constante de estructuras híbridas	123
4.3. Efecto en el comportamiento reológico de los rellenos de refuerzo	124
4.3.1. Caracterización morfológica.....	124
4.3.2. Caracterización de la viscosidad de las formulaciones	126
4.4. Elaboración de filamentos de impresión 3D.....	129
4.4.1. Caracterización termo-mecánica de los filamentos de impresión 3D elaborados ..	129
4.5. Porosidad interna en filamentos de impresión 3D y piezas impresas	135
4.6. Modelización de la respuesta a compresión de las estructuras híbridas.	144
4.7. Obtención de moldes híbridos basados en la impresión 3D.....	167
4.7.1. Molde híbrido para inyección termoplástica.....	167
4.7.2. Molde híbrido para moldeo de composites	171
4.7.2.1 Obtención por Impresión 3D de la parte termoplástica del molde híbrido	173
4.7.2.3. Hibridación de la parte fija del molde.	176
4.8. Evaluación del molde híbrido en moldeo por compresión	178
4.8.1. Caracterización del grado de curado y de la compactación de las piezas	185
4.8.1.1. Grado de curado	185
4.8.1.2. Compactación de la pieza moldeada	186
CAPÍTULO V – CONCLUSIONES	191
5. CONCLUSIONES.....	193
5.1 Conclusiones del trabajo de investigación	193
5.2. Impacto.....	196
CAPÍTULO VI – LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	197
6. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	199
REFERENCIAS.....	203
ANEXO 1: CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL... 211	
1.1. Contribuciones en congresos.....	213
1.2. Publicaciones relacionadas	213
1.3. Secreto Industrial.....	214

RESUMEN

RESUMEN

El objetivo principal de esta tesis consiste en la aplicación de la impresión 3D por extrusión de filamento termoplástico, en la construcción de moldes para la obtención de piezas plásticas y de composite polimérico con tecnologías de moldeo de baja presión, tales como el conformado de preimpregnados, la infusión o la inyección de resina.

La tecnología de impresión 3D por extrusión termoplástica es la más accesible y la que cuenta con mayor el mayor catálogo de grados de materiales disponibles.

Esta tesis incorpora el conocimiento y los resultados obtenidos en el estudio de:

- resinas termoplásticas adecuadas para construir moldes que soporten las variables de proceso (temperatura, presión, resistencia química) involucradas en el moldeo de los composites poliméricos.
- cargas, aditivos y refuerzos para dotar de estabilidad dimensional, resistencia térmica, y resistencia mecánica a las formulaciones poliméricas de impresión 3D.
- efecto de variables de impresión 3D, como los patrones y porcentajes de relleno, altura de capa, espesor de pared, espesor de piel, o la temperatura de impresión, en las características superficiales y mecánicas de las piezas y moldes impresos.
- la aplicación de postprocesos y estrategias de hibridación de las piezas impresas, para mejorar sus prestaciones físicas, mecánicas y de resistencia a la temperatura.
- la modelización del comportamiento en resistencia a la compresión de las estructuras híbridas termoplástico-termoestable diseñadas para su utilización como moldes poliméricos en el procesado de plásticos y composites.
- la evaluación en los procesos de moldeo por compresión y por inyección de los demostradores de moldes híbridos elaborados.

Se han definido los materiales termoplásticos a emplear en la construcción de los moldes impresos, y se ha desarrollado la metodología de hibridación de estos, utilizando resina termoestable catalizada, para aumentar su funcionalidad en el proceso de moldeo.

Se han analizado dos metodologías de hibridación, la primera basada en la aplicación de la resina termoestable catalizada mediante un procedimiento de infiltración desde la superficie de la pieza impresa; y la segunda mediante el vaciado del interior de la pieza impresa, actuando en el patrón de relleno, y realizando su relleno por medio de una colada de resina reactiva.

Para la aplicación de moldes, se ha seleccionado la hibridación por colada, y se ha modelizado, con la herramienta del diseño de experimentos, el comportamiento a compresión de las estructuras híbridadas obtenidas con este procedimiento. El resultado ha sido la selección del patrón rectangular rectilíneo con porcentaje de relleno entre el 10 % y el 15 %, y del espesor de pared entre 1 mm y 1,2 mm, para la parte termoplástica impresa. La resina de naturaleza termoestable aportada a la estructura híbrida, juega un papel principal en las propiedades mecánicas de la estructura híbrida.

Se han obtenido demostradores de moldes basados en la impresión 3D con resinas termoplásticas de policarbonato acrilonitrilo butadieno estireno (PC/ABS), y de polisulfuro de fenileno (PPS), e híbridos con resina termoestable catalizada, y se ha evaluado su comportamiento en los procesos de inyección termoplástica, y de conformado de preimpregnados termoestables.

En el moldeo por compresión, procesando un preimpregnado *Sheet Molding Compound (SMC)* de resina epoxi y refuerzo de tejido de carbono, el molde híbrido ha soportado las condiciones de un ciclo de moldeo de 30 minutos de duración a la temperatura de 110°C y a la presión de moldeo de 20 bares. La pieza final de composite conseguida en el conformado con el molde híbrido resulta funcional al replicar correctamente la geometría del molde, y al poseer un alto grado de compactación y de polimerización.

SUMMARY

The main objective of this thesis consists in the application of 3D printing by extrusion of thermoplastic filament, in the construction of moulds for obtaining plastic parts and polymeric composite with low pressure moulding technologies, such as the forming of prepregs, resin infusion or resin injection.

Thermoplastic extrusion 3D printing technology is the most accessible and the one with the largest catalogue of grades of materials Disponible.

This thesis incorporates the knowledge and results obtained in the study of:

- thermoplastic resins suitable for the construction of moulds that support the process variables (temperature, pressure, chemical resistance) involved in the polymeric composite moulding.
- fillers, additives and reinforcements to provide dimensional stability, thermal resistance and mechanical resistance for 3D printing polymer formulations.
- effect of 3D printing variables, such as infill patterns and percentages, layer height, wall thickness, skin thickness, or print temperature, on the surface and mechanical characteristics of printed parts and printed moulds.
- post treatments and hybridization strategies for the printed parts, to improve their physical, mechanical or temperature resistance characteristics.
- modelling the compressive strength behaviour of hybrid thermoplastic-thermoset structures designed for use as polymeric moulds for plastics and composites processing.
- evaluation of hybrid mould demonstrators made by compression and injection moulding processes.

The thermoplastic materials to be used in the construction of the polymer printed moulds have been defined, and the hybridization methodology for them has been developed, using catalysed thermoset resin, to increase their functionality in the moulding process.

Two hybridization methodologies have been analysed, the first based on the application of catalysed thermoset resin by an infiltration procedure from the surface of the printed part; and the second emptying the printed piece inner, acting on the filling pattern, and filling it by means of a catalyse resin casting.

For the mould application, hybridization by casting has been selected, and the compression behaviour of the hybridised structures obtained with this procedure has been modelled using the design of experiments tool.

The result has been the selection of the rectilinear rectangular pattern with a filling percentage between 10% and 15%, and a wall thickness between 1 mm and 1.2 mm, for the printed thermoplastic part. The amount of thermoset resin added to the hybrid structure plays a major role in the mechanical properties of the hybrid structure.

Mould demonstrators based on 3D printing have been obtained with thermoplastic resins of polycarbonate acrylonitrile butadiene styrene (PC/ABS), and polyphenylene sulphide (PPS), and hybridized with catalysed thermoset resin. Its behaviour has been evaluated in the thermoplastic injection process, and in the compression thermoset prepregs process. In the compression moulding process, using a Sheet Moulding Compound (SMC) prepreg of epoxy resin and carbon fabric reinforcement, the hybrid mould has endured during a 30-minute moulding cycle, the 110°C temperature and 20 bars of moulding pressure.

The final composite part obtained with the hybrid mould is functional, and it replicates the geometry of the mould, and it exhibits a high degree of compaction and polymerization.

LABURPENA

Tesi honen helburu garrantzitsuena, filamentu termoplastikoen estrusioaren bidezko 3D inprimaketa plastiko eta polimerozko konpositeak piezak eraldatzeko beharrezko diren moldeak egiteko aplikatzea da, esate baterako aurrekutsatuen konformatzeko, infusio edo erretxinaren injekzioarako.

Estrusioaren bidezko 3D inprimaketa teknologia eskuragarriena eta bere katalogoan gradu desberdineko material gehien dituen da.

Tesi honek, ondorengo ikerketetan lortutako ezagutza eta emaitzak biltzen ditu:

- polimerozko konpositeak eraldatzeko moldeak egiteko (tenperatura, presioa eta erresistentzia kimikoa kontutan izanik) egokian diren erretxina termoplastikoak.
- kargak, gehigarriak eta errefortzuak, polimerozko 3D inprimaketako formulazioei egonkortasun dimentsionala, propietate mekanikoak eta erresistentzia mekanikoa emateko.
- 3D inprimaketan aldagaien, hau da, patroiak, betetze ehunekoak, geruzaren altuerak, hormaren altuerak, azalaren lodierak edo inprimaketa tenperaturak duten eragina lortutako pieza edo moldeen gainazal itxura eta propietate mekanikoetan.
- propietate fisikoak, mekanikoak eta tenperaturarekiko erresistentzia hobetzeko Inprimaturiko piezen ondorengo prozesuak eta hibridazio estrategiak.
- plastiko eta konpositeen prozesuetan erabiltzeko diseinaturiko egitura hibridoa duen moldeak, termoegonkor eta termoplastikozkoak, konpresio erresistentziaren portaeraren eredia
- konpresio eta injekzio prozesuetan garatutako molde hibridoaren ebaluaketa

Inprimaturiko moldeak eraikitzeko termoplastikozko materialak definitu dira, eta hibridatzeko metodologia ere definitu da, termoegonkor erretxina katalizatua erabiliz moldaketan funtzionalitatea hobetzeko.

Hibridatzeko, bi metodologia aztertu dira, lehenengoa moldearen gainazaletik erretxina katalizatuaren iragazketan oinarrituta dago eta bigarrena inprimaturiko moldearen barnearen hustuketan, patroian betetze modura jokatuz, eta erretxina erreaktiboaren isurketaren bidez betetzen delarik.

Moldearen aplikazioarako, izurketaren bidezkoa metodologia aukeratu da, eta prozedimendu honen bidez lortutako egitura hibridoaren konpresiozko jokaera, esperimendu diseinua erabiliz modelizatu da. Inprimaturiko termoplastikoaren kasuan emaitza, patroia errektangularra % 10tik %15rako betetze ehunekoak eta milimetro 1etik 1,2 milimetro bitartekoa hormaren lodiera aukeratzea izan da. Egitura hibridoari gehituriko termoegonkor erretxinak, egitura hibridoan lortutako propietate mekanikoetan paper garrantzitsua jokatzen duela ikusi da

Polikarbonato/Akrilonitrilo butadieno estireno (PC/ABS) eta fenilenoizko polisulfuroa (PPS) erretxina termoplastikozko 3D inprimaketan oinarrituta eta katalizaturiko termoegonkor erretxinarekin hibridatuz molde erakusgaiak lortu dira, eta termoplastikoen injekzioan eta termoegonkor aurrekutsatuen konformatzetan hauen jokaera ebaluatu delarik.

Konpresiozko moldaketaaren kasuan, epoxi erretxina eta karbono zuntzez egindako *Sheet Moulding Compound* (SMC) aurrekutsatuak moldeatuz, molde hibridoak ondo jasa du 30 minutu, 110°C tako tenperatura eta 20 baretako presiozko zikloa. Molde hibridoan konformaturiko piezak funtzionalak izan dira, ondo errepikatu molderen geometria, eta trinkadura eta polimerizazio maila egokiak eman dituzte.

LISTADO DE TÉRMINOS

LISTADO DE TÉRMINOS

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
ASA	Acrilato estireno acrilonitrilo
BAAM	Fabricación aditiva de gran superficie (Big Area Additive Manufacturing)
BMI	Resina de bismaleimida
BVOH	Copolímero de butanodiol vinil alcohol
CTE	Coefficiente de expansión térmica
DLP	Procesado digital con proyección de luz (Digital Light Processing)
DMTA	Análisis dinámico termomecánico (Dynamic Mechanical thermal Analysis)
DOE	Diseño de experimentos
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry)
FC	Fibra de carbono
FDM	Modelado por deposición en fundido (Fused Deposition Modeling)
FFF	Fabricación con filamento fundido (Fused Filament Fabrication)
FV	Fibra de vidrio
HDT	Temperatura de deflexión térmica (Heat Deflection Temperature)
HP	Hewlett Pacard
LCP	Cristal líquido polimérico
LSAM	Fabricación aditiva a gran escala (Large Scale Additive Manufacturing)
MJ	Chorro de material (Material Jetting)
MJF	Multijet Fusion
MSR	Metodología de superficie de respuesta
PA	Poliamida
PA 11	Poliamida 11
PA 12	Poliamida 12
PA46	Poliamida 46
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 66
PAEK	Poliaril éter cetona
PBT	Polibutilen tereftalato
PC	Policarbonato
PC/ABS	Policarbonato acrilonitrilo butadieno estireno
PC/ASA	Policarbonato acrilonitrilo estireno acrilato
PE	Polietileno
PEEK	Poliéter eter cetona
PEI	Poliéter imida
PEKK	Poliéter-cetona-cetona
PES	Poliéter sulfona
PESU	Poliéter sulfona
PET-A	Polietilen tereftalato amorfo
PETG	Polietilen glicol tereftalato
PI	Poli-imida
PLA	Ácido poliláctico
PMMA	Polimetacrilato de metilo
POM	Polióxido de metileno
PP	Polipropileno
PPE	Poliéter de fenileno
PPO	Polióxido de fenileno
PPO-PS	Polióxido de fenileno - poliestireno
PPS	Polisulfuro de fenileno

PPSF	Polifenilsulfona
PPSU	Polifenileno sulfona
PS	Poliestireno
PSU	Poliarilsulfonas
PVC	Policloruro de vinilo
RAM	Fabricación aditiva reactiva (Reactive Additive Manufacturing)
RTM	Moldeo por transferencia de resina (Resin Transfer Molding)
SAN	Estireno acrilonitrilo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLA	Estereolitografía (Stereo Litography Apparatus)
SLS	Sinterizado láser selectivo
SMC	Compuesto laminado de moldeo (Sheet Moulding Compound)
Td	Temperatura de descomposición
TG	Termogravimetría
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de fusión cristalina
TPU	Poliuretano termoplástico

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales patentes relacionadas con la impresión 3D	30
Figura 2. Esquemas de impresión 3D por fotopolimerización	31
Figura 3. Esquema de impresión 3D por proyección de material	32
Figura 4. Esquema de impresión 3D por proyección de aglutinante	32
Figura 5. Esquemas de impresión 3D por fusión de lecho de polvo.....	33
Figura 6. Esquema de impresión 3D por extrusión de material	34
Figura 7. Esquema de impresión 3D por aplicación de energía localizada	35
Figura 8. Esquema de impresión 3D por deposición de láminas.....	35
Figura 9. Anchura de extrusión 0,46 mm y altura de capa 0,20mm	38
Figura 10. Izquierda: 20% rectangular. Centro: 20% octogonal. Derecha: 20% redondeado	39
Figura 11. Patrón rectangular rectilíneo del 25% de densidad	40
Figura 12. Patrón octagonal del 25% de densidad	40
Figura 13. Patrón redondeado del 25% de densidad.....	40
Figura 14. Patrón celular del 25% de densidad	40
Figura 15. Patrones al 25% de densidad.. rectangular, octogonal, redondeado y celular	40
Figura 16. Patrón octogonal con densidad del 10%	41
Figura 17. Patrón rectangular del 50 % de densidad.....	41
Figura 18. Patrón del 100 % de densidad.....	42
Figura 19. Relleno rectangular del 20%. Espesor de pared 0,8 mm	43
Figura 20. Relleno rectangular del 50%. Espesor de pared 0,8 mm	43
Figura 21. Capas depositadas y espesor de la pieza impresa	43
Figura 22. Comparación entre espesores de pared y densidad de relleno	44
Figura 23. Orientación de las piezas impresas (UNE EN ISO ASTM 52921:2017)	46
Figura 24. Simplificación de la nomenclatura de orientación de las piezas impresas.	46
Figura 25. Ejemplos de boquillas de impresión 3D.....	47
Figura 26. a) Línea de filamentos de impresión 3D. b) Zona de calibración laser y arrastre	48
Figura 27. Elementos de un extrusor de filamento	49
Figura 28. Sección y tolerancia de un filamento de impresión	50
Figura 29. Pirámide de materiales termoplásticos	51
Figura 30. Comparación relativa de precios de filamentos de impresión 3D	65
Figura 31. Comparación de las temperaturas Vicat de diversas familias de filamentos.	65
Figura 32. Pieza impresa con material de andamiaje	66
Figura 33. Esquema del proceso y molde de RTM.....	67
Figura 34. Ranking de valores de CTE de los materiales poliméricos termoplásticos.	69
Figura 35. Ejemplos de moldes de silicona. Aproximación indirecta	71
Figura 36. Izquierda: Moldes de poliamida.... Derecha: Pieza con micro canales, inyectada ...	71
Figura 37. Impresora RAM 816 (Magnum Venus)	74
Figura 38. Tecnologías BAAM (ORNL) y LSAM (Thermwood).....	74
Figura 39. Utillaje fabricado con tecnología LSAM	75
Figura 40. Aspecto de la superficie de una pieza impresa con tecnología de extrusión	76
Figura 41. Superficie de pieza impresa por extrusión.....	78
Figura 42. Observación del espesor de utillaje plano impreso.	78
Figura 43. Impresora Massivit 5000	79
Figura 44. Estructura de pieza híbrida - Massivit.....	79
Figura 45. Alimentación de la espuma de poliestireno al interior del molde.....	80
Figura 46. Izquierda: microcompunder. Derecha: cámara de mezcla abierta	86
Figura 47. Izquierda: Línea de laboratorio de filamentos. Derecha: esquema	87
Figura 48. Salida horizontal y refrigeración con agua del filamento termoplástico.....	87
Figura 49. Arrastre del filamento con cinta transportadora y bobinadora.	88
Figura 50. a) Filament maker precision 450. b) Elaboración de filamento de PPS	88
Figura 51. Izquierda: Impresora 3NTR A2V2. Derecha: Impresora de escritorio tipo prusa.	89
Figura 52. Impresión de probetas para ensayo de compresión.....	90
Figura 53. Metodología de la hibridación por infiltración.....	91
Figura 54. Base de la pieza impresa con patrón de relleno rectangular del 10% de densidad..	91

Figura 55. Colada de la formulación en los insertos impresos de PC/ABS	92
Figura 56. Inserto híbrido de PPS colocado en portamolde metálico	94
Figura 57. Inyectora Demag Concept 25/280 -35	94
Figura 58. Molde híbrido (PC/ABS + resina catalizada + contra molde de silicona (azul))	95
Figura 59. Cámara térmica acoplada a máquina universal de ensayos	95
Figura 60. Calorímetro Metler Toledo para ensayos de TG y DSC	96
Figura 61. Equipo Minilab Haake Rheomex CTW5	97
Figura 62. Microscopio SEM EVO50.....	98
Figura 63. Lupa binocular Nikon	98
Figura 64. Perfilómetro Confocal PLμ NEO	99
Figura 65. Equipo de caracterización Vicat.....	100
Figura 66. Máquina universal de ensayos	100
Figura 67. Dimensiones de las probetas haltera tipo 1B. (Norma UNE-EN ISO 527-2).....	101
Figura 68. Ejemplo de experimentos de infiltración de resina a partir de la piel porosa	108
Figura 69. Relleno por infiltración... Espesor de piel 0,1 mm.. patrón de relleno 25%	109
Figura 70. Probetas impresas con piel de 0,1 mm, relleno rectangular del 50%	109
Figura 71. Izquierda: patrón rectilíneo... Derecha: patrón octogonal	110
Figura 72. Aspecto de la huella de la pieza impresa	111
Figura 73. Izquierda: infiltración de la resina. Derecha: resultado de la infiltración.....	112
Figura 74. Pieza hibridada mediante colada de resina y postcurado a 60 °C	113
Figura 75. Modelo de pieza impresa para simular el tiempo de impresión.....	114
Figura 76. Representación gráfica del tiempo de impresión.....	115
Figura 77. Comparación de patrones de relleno octogonal y rectangular	117
Figura 78. Ensayo a fuerza constante de 340 N (probeta 13 mm x 13 mm)	119
Figura 79.a) Ensayo a fuerza constante a 25 °C. b) Ensayo a fuerza constante a 90 °C	120
Figura 80. Probetas de compresión híbridas basadas en PC/ABS / resina termoestable.....	121
Figura 81. Sección de probeta con relleno octogonal del 25%.....	121
Figura 82. Curvas desplazamiento frente al tiempo en el ensayo de compresión.	123
Figura 83. SEM - Fibras molidas de carbono.....	124
Figura 84. SEM - Partículas laminares de mica.....	125
Figura 85. SEM - Microesferas macizas de vidrio.....	125
Figura 86. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla a 265 °C y 300 °C	127
Figura 87. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla a 265 °C	128
Figura 88. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla a 300 °C del PPS.	128
Figura 89. Bobinas de filamento de PC/ABS 5120 y PC/ABS 5130	129
Figura 90. Izquierda:..Impresión de probetas de PC/ABS... Derecha: probetas	130
Figura 91. Curvas de esfuerzo – deformación. Izquierda: PC/ABS.....	131
Figura 92. DMTA - PC/ABS 5130.....	131
Figura 93. DMTA - PC/ABS 5130 + 7 % fibra de carbono	132
Figura 94. DMTA - muestra de PC/ABS 5130 sin reforzar, impresa con relleno del 10 %.....	133
Figura 95. DMTA - muestra de PC/ABS 5130 sin reforzar, impresa con relleno del 100 %.....	134
Figura 96. DMTA - muestra de PC/ABS 5130 reforzada con 7 % fibra de carbono.....	134
Figura 97. DMTA - muestra de PC/ABS 5130 reforzada con 5 % microesferas	134
Figura 98. a): sección transversal de filamento de 2,85 mm de PPS. b): sección en probeta .	136
Figura 99. a): sección de filamento de PC/ABS. b): probeta de PC/ABS 130 impresa.	137
Figura 100. a): sección transversal de filamento de 2,85 mm de PC/ABS 5130 + 7 % FC.....	138
Figura 101. a): oquedades ocluidas en el interior del filamento cargado con microesferas.....	140
Figura 102. a): filamento comercial de 2,85 mm de PEI + FC Nanovía b):	141
Figura 103. a): hilo extruido por la boquilla de 0,4 mm.... b): detalle de la sección del hilo.....	142
Figura 104. Observación con microscopía SEM de la sección transversal de pieza híbrida ...	143
Figura 105. De izquierda a derecha: construcción con 2, 3 y 5 vueltas (loops).	145
Figura 106. Medición del espesor de pared en función del número de vueltas/loops.....	147
Figura 107. Izquierda: 25 % rectangular - espesor de pared 1,4 mm. Derecha: 25 %	148
Figura 108. Izquierda: relleno 16,7 % octogonal espesor.... Derecha: relleno 16,7 %	148
Figura 109. Muestrario completo del diseño de experimentos con patrón octogonal	149
Figura 110. Variación del porcentaje de relleno rectangular entre el 5% y el 50%	149
Figura 111. Relación entre el porcentaje de relleno rectangular y el peso de la pieza	149
Figura 112. Preparación de probetas impresas para el proceso de hibridación	150
Figura 113. Probetas con relleno rectilíneo: 5 %, 10 %, 16,7 %, 25 %, 33,6 % y 50 %	150
Figura 114. Piezas híbridas rectificadas. Relleno rectangular 10 %, 16,7 % y 25 %	150

Figura 115. Sección de muestras híbridas. Izquierda: patrón rectangular 16,7 %	151
Figura 116. Sección de muestras híbridas.....	151
Figura 117. Evolución de la densidad de la pieza híbrida	153
Figura 118. Colapso de pieza híbrida con relleno rectangular del 50 % y pared de 1,4 mm. ..	153
Figura 119. Contribución de la resina cataliza al valor de la densidad de la pieza híbrida	154
Figura 120. Valores de la resistencia a la compresión de las piezas híbridas	155
Figura 121. Resistencia a la compresión de las piezas híbridas en función del espesor.....	155
Figura 122. Resistencia a la compresión de las piezas híbridas en función del espesor.....	156
Figura 123. Resistencia a compresión a temperatura ambiente. Relleno rectangular	158
Figura 124 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados – modelo de relleno rectangular. 160	
Figura 125. Residuos - modelo con relleno rectangular	160
Figura 126. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados – modelo con relleno octogonal 162	
Figura 127. Residuos - modelo con relleno octogonal.....	162
Figura 128. Superficie de respuesta – Modelo rectangular rectilíneo.....	163
Figura 129. Líneas de contorno de la resistencia a la compresión.....	164
Figura 130. Superficie de respuesta – Modelo octogonal.....	164
Figura 131. Líneas de contorno de la resistencia a la compresión.....	165
Figura 132. Comparación gráfica de los modelos de hibridación.	166
Figura 133. Impresión de inserto de inyección con PC/ABS 5130	167
Figura 134. a) parte trasera de los insertos. b) huella de los insertos hibridados	168
Figura 135. Base del inserto rectificada	169
Figura 136. Registro de la temperatura en el inserto híbrido de PPS	169
Figura 137. Desgaste de inserto híbrido de PPS	170
Figura 138. Inyección de polipropileno sobre inserto híbrido de PC/ABS	170
Figura 139. Deformación de las zonas ricas en PC/ABS en la piel de la huella del inserto	171
Figura 140. Detalle de acabado en el programa Kisslicer pro	172
Figura 141. Detalle de zona de la superficie del molde impreso	173
Figura 142. Secuencia...proceso de impresión 3D del molde - patrón rectangular del 10%. ..	174
Figura 143. Izquierda: predicción del aspecto...Derecha: pieza impresa en PC/ABS	174
Figura 144. Lámina de cera calibrada y secuencia de colocación	175
Figura 145. Obtención del contra molde por colada de silicona	175
Figura 146. Nivelado de la colada de silicona.....	176
Figura 147. Base de la pieza impresa, después de levantar la tapa de su base	176
Figura 148. Colocación de borde de plastilina	176
Figura 149. Relleno por colada de la pieza impresa con la resina termoestable catalizada	177
Figura 150. Molde híbrido. Zona hibridada PC/ABS/resina (color blanco)	177
Figura 151. Troquelado de preformas de preimpregnado de moldeo	179
Figura 152. Colocación del molde híbrido entre los platos de compresión	179
Figura 153. Medida con termopar de infrarrojos del molde	180
Figura 154. Temperatura en el interior del molde al final de proceso de compresión	181
Figura 155. Temperatura del interior del molde al final del proceso de moldeo 103,9 °C	181
Figura 156. Monitorización de la aplicación de la fuerza de compresión.. ..	182
Figura 157. Temperatura en el exterior del molde.	182
Figura 158. Pieza moldeada de composite junto con el film de desmoldeo	183
Figura 159. Aspecto de la parte híbrida del molde PC/ABS-Resina termoestable.....	184
Figura 160. Deformación por reblandecimiento de zonas ricas en termoplástico del molde ...	184
Figura 161. Pared lateral del molde híbrido deformada en el proceso de compresión	184
Figura 162. Determinación del grado de curado de la pieza moldeada	185
Figura 163. Determinación del grado de curado de la pieza moldeada después postcurado..	186
Figura 164. Zona con cambio de espesor y con curvatura de la pieza moldeada de SMC.	187
Figura 165. SEM - Mapa de las zonas observadas en la pieza moldeada de composite	187
Figura 166. SEM:...observación de sección de pieza moldeada de composite	188
Figura 167. SEM:...observación de sección de pieza moldeada de composite	188
Figura 168. SEM:...observación de sección de moldeada de composite	188
Figura 169. SEM. Zona 7 – observación de sección de pieza moldeada de composite	189

ÍNDICE DE TABLAS

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Temperatura de curado de resinas termoestables	24
Tabla 2. Resumen de las características generales de las tecnologías de impresión 3D	36
Tabla 3. Datos de impresoras de las distintas tecnologías de impresión 3D	37
Tabla 4. Tiempo de impresión 3D y consumo de material dependiendo de las variables	44
Tabla 5. Variación de la temperatura de transición vítrea y de la temperatura HDT	54
Tabla 6. Características térmicas del policarbonato	55
Tabla 7. Características térmicas del acrilonitrilo-butadieno-estireno	56
Tabla 8. Características térmicas del ASA	56
Tabla 9. Datos de la temperatura Vicat/HDT de grados comerciales de PC/ABS	57
Tabla 10. Temperatura Vicat en mezclas de PC/ABS	58
Tabla 11. Valores del coeficiente de expansión térmica en formulaciones de PC/ABS	58
Tabla 12. Datos de temperatura Vicat e índice de fluidez de grados de PC/ABS	58
Tabla 13. Temperatura de fusión cristalina de distintos grados de poliamida 12	59
Tabla 14. Temperatura Vicat/HDT y CTE del Policarbonato	59
Tabla 15. Características térmicas y de densidad de los rellenos	61
Tabla 16. Características térmicas de grados comerciales de filamentos de impresión 3D	63
Tabla 17. Materiales para la impresión de utillajes y alternativas de materiales de soporte	67
Tabla 18. Variantes del proceso de RTM	68
Tabla 19. Valores coeficiente de expansión térmica de materiales utilizados en ..moldes	69
Tabla 20. Materiales poliméricos y tecnologías ..en la impresión de moldes plásticos.	72
Tabla 21. Rugosidad superficial de las técnicas de impresión 3D	76
Tabla 22. Listado de tratamientos y postprocesos de acabado	77
Tabla 23. Técnicas de postprocesado disponibles para distintos sustratos	77
Tabla 24. Características de grados comerciales de impresión 3D de PC/ABS	84
Tabla 25. Valores de conductividad térmica, CTE y densidad de los rellenos y refuerzos	84
Tabla 26. Formulaciones ensayadas a flexión	102
Tabla 27. Muestras ensayo DMTA	103
Tabla 28. Muestras para el estudio de hibridación por infiltración de resina	108
Tabla 29. Ranking de los experimentos de infiltración	109
Tabla 30. Tiempo de impresión en función del porcentaje de relleno y el espesor de piel	114
Tabla 31. Variables utilizadas en la experimentación	117
Tabla 32. Valores de la resistencia a la compresión	118
Tabla 33. Muestras con porcentaje de relleno del 25% sometidas ...compresión	119
Tabla 34. Resistencia a compresión de muestras híbridas de PC/ABS	122
Tabla 35. Características de las muestras ... relleno del 5 %...ensayo de compresión	123
Tabla 36. Porcentajes de mezcla en las formulaciones con cargas y refuerzos	126
Tabla 37. Cantidad de muestra caracterizada en el ensayo reológico	126
Tabla 38. Valores de resistencia y módulo a flexión de las formulaciones de PC/ABS	130
Tabla 39. Resultados de la caracterización DMTA de los compuestos de PC/ABS	133
Tabla 40. Diseño de experimentos ...relleno rectilíneo... relleno octogonal.	145
Tabla 41. Equivalencia en mm del número de vueltas utilizadas	146
Tabla 42. Medidas con calibre digital del espesor de la pared en milímetros (3 loops)	146
Tabla 43. Equivalencia en mm del número de vueltas ...con lupa binocular	146
Tabla 44. Consumo de material y tiempo de impresión ...patrones rectangular y octogonal ...	148
Tabla 45. Resistencia a compresión con el patrón de relleno rectangular (valores medios) ...	151
Tabla 46. Resistencia a compresión con el patrón de relleno octogonal (valores medios)	152
Tabla 47. Resistencia a compresión ..piezas híbridas ... patrón rectilíneo ... 5 % y el 50 % ...	152
Tabla 48. Altura final de las piezas híbridas ..Fuerza constante 800 N. Temperatura.: 23 °C ..	157
Tabla 49. Altura final de las piezas híbridas ..Fuerza constante 800 N. Temperatura.100 °C ..	157
Tabla 50. Resultados de la resistencia a la compresión en los diseños de experimentos	159
Tabla 51. Análisis de la varianza – modelo de relleno rectangular rectilíneo	159
Tabla 52. Estadísticas de la regresión – modelo rectangular rectilíneo	161
Tabla 53. Análisis de la varianza – modelo de relleno octogonal	161
Tabla 54. Estadísticas de la regresión – modelo octogonal	163
Tabla 55. Densidad de las probetas termoplásticas en función del patrón de relleno	166
Tabla 56. Tiempos de impresión 3D en función de las variables de proceso seleccionadas ..	172
Tabla 57. Características del preimpregnado Verkid PGK 5250-R63 empleado en moldeo ...	178
Tabla 58. Plan de pruebas de moldeo con el molde híbrido	180

CAPÍTULO I – ALCANCE Y OBJETIVOS

1. ALCANCE Y OBJETIVOS

La modalidad de la presente tesis es de Doctorado Industrial y se encuentra relacionada con el proyecto RTC-2017-6056-5 “Desarrollo de materiales innovadores de impresión 3D y postprocesos para la construcción de moldes y utillajes funcionales de aplicación industrial”, presentado a la convocatoria del 2018 del programa RETOS Colaboración, financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

El proyecto se ha enfocado a ofrecer una solución a la necesidad de disponer de materiales técnicos de impresión 3D, con calidad industrial y coste competitivo, demandado por las empresas que van incorporando en sus procesos productivos, equipos de impresión industrial de código abierto, con objeto de acortar el tiempo de llegada al mercado de nuevos productos. El atractivo de la impresión 3D de utillajes y moldes se debe a que las empresas pueden disponer de una herramienta para reducir los costes y tiempo de desarrollo de productos y mejora de procesos, gracias al acceso económico y rápido de moldes, para la fabricación de piezas únicas o series cortas.

El alcance final del proyecto ha incluido la obtención de demostradores del tipo:

- moldes de inyección de piezas de caucho que soporten los ciclos de vulcanizado y desmoldeo y temperaturas de inyección entre 160-200°C y presiones de inyección de 250-400 bares.
- bastidores para el sector eléctrico-electrónico, con propiedades de disipación electrostática, resistencia química a recubrimientos de poliuretano y temperaturas máximas de 80°C y de 220°C.
- moldes impresos para el moldeo de composites por *Resin Transfer Molding* (RTM) o compresión a baja presión de preimpregnados, que soporten presiones de moldeo de 20 bar durante periodos de 30 minutos y temperaturas de moldeo en el intervalo de 90°C – 100°C.

El objetivo general de esta tesis es la aplicación de la impresión 3D con tecnología de extrusión, en la construcción de insertos y moldes para la obtención de productos mediante el procesado de composites termoestables por tecnologías de moldeo a baja presión, como el conformado de preimpregnados, la infusión o la inyección de resinas poliméricas.

La tesis incorpora el conocimiento y los resultados generados en:

- el estudio de formulaciones basadas en resinas termoplásticas para construir moldes poliméricos mediante impresos; y del efecto que las principales variables de impresión 3D determinan en las características superficiales y mecánicas de las piezas impresas.
- el estudio de la obtención de estructuras híbridas a partir de la hibridación con resina termoestable de las piezas termoplásticas impresas, para aumentar sus prestaciones mecánicas y de resistencia a la temperatura; así como el estudio de la modelización del comportamiento en resistencia a la compresión de las estructuras híbridas termoplástico-termoestable.
- la obtención de demostradores de moldes poliméricos híbridos y su evaluación en los procesos de moldeo por compresión y por inyección.

Los procesos de moldeo de composites imponen a los moldes, unas especificaciones de resistencia térmica, mecánica, estabilidad dimensional o de resistencia química, que se considera que pueden ser soportadas por los materiales utilizados en impresión 3D. En la Tabla 1, se indican las temperaturas de curado de las resinas termoestables que habitualmente forman parte de los composites utilizados en los procesos de moldeo [1].

Tabla 1. Temperatura de curado de resinas termoestables

Resinas	Temperaturas de curado (°C)
Epoxi	Entre 80 – 180 (180 resinas especiales de epoxi de alta temperatura)
Cianato	Entre 135 - 195
Bismaleimida (BMI)	Entre 175 - 195
Poliéster	Desde la temperatura ambiente. (usualmente en el entorno de 80 para acortar el tiempo de polimerización)
Viniléster	Desde la temperatura ambiente (usualmente entre 100 -130 para acortar el tiempo de polimerización)
Fenólica	Entre 60 - 80
Poliuretano	Entre 60 - 120

Las resinas comúnmente empleadas en la industria de los composites son las resinas poliéster, las de viniléster y las resinas epoxi. Se trata de materiales que, en su etapa de transformación, dependiendo del tipo de resina, involucran temperaturas de curado entre los 80°C y los 180°C. Las condiciones de moldeo más exigentes son impuestas por algunos grados basados en resinas epoxi de alta temperatura cuya temperatura de curado puede alcanzar los 180°C. Por ejemplo, en el moldeo de preimpregnados de viniléster se trabaja con rangos de presión de moldeo en el intervalo de los 5 – 10 bar, situándose la temperatura de moldeo en el intervalo de 100 °C – 130 °C, y se aplica un tiempo de curado en la prensa de moldeo que oscila entre los 30 segundos y los 3 minutos por cada milímetro de espesor de la pieza a moldear.

A la hora de seleccionar las sustancias de refuerzo para añadir y modificar las matrices termoplásticas para favorecer su aplicación de moldes impresos, es necesario considerar el uso de:

- sustancias de refuerzo y funcionalización que no obstruyan las boquillas de deposición. Es posible trabajar con mayores valores en el diámetro del orificio de la boquilla de extrusión, minimizando los atascos y aumentando la producción, pero a costa de obtener peor acabado superficial en las piezas impresas.
- sustancias que aproximen los coeficientes de expansión térmica, de los compuestos poliméricos de impresión 3D a los de los composites termoestables a moldear.
- sustancias que no perjudiquen los valores de viscosidad y elasticidad en fundido de los compuestos poliméricos.
- utilizar sustancias que incrementen la temperatura Vicat/HDT de las resinas para soportar las temperaturas de polimerización involucradas en los procesos de moldeo de los composites termoestables.

Otro elemento influyente para conseguir el éxito en la utilización de compuestos de impresión 3D en la obtención de utillajes y moldes, consiste en la aplicación de postprocesos que reduzcan la porosidad y rugosidad superficial generada por el proceso de impresión o que mejoren las propiedades termo mecánicas de las piezas impresas.

En un molde impreso, la presencia de rugosidad y de porosidad dificultarán la fase de desmoldeo, y de obtención de la pieza final de composite con buen acabado superficial. Si la superficie del molde impreso, no se encuentra sellada, aunque el material de partida con el que se ha impreso el molde puede soportar las condiciones de temperatura y de presión asociadas al ciclo de moldeo, no se conseguirá la extracción de la pieza, al producirse su pegado a la superficie del molde.

En esta tesis, formulando resinas poliméricas con rellenos de refuerzo, y estudiando la aplicación de postprocesos a piezas impresas, se aborda la obtención de moldes poliméricos impresos que soporten las especificaciones térmicas y mecánicas involucradas en los procesos de moldeo, y que sean una alternativa rápida y económica al empleo de moldes basados en materiales metálicos o en resinas de elevado coste para la obtención de series cortas de piezas plásticas y de composite.

Como ya se ha mencionado, esta tesis doctoral es de carácter industrial, y se ha llevado a cabo en las instalaciones del Centro Tecnológico GAIKER situado en el Parque Tecnológico de Zamudio en Bizkaia. GAIKER forma parte de la *Basque Research and Technology Alliance* (BRTA), y se centra en el desarrollo y caracterización de compuestos poliméricos y en el desarrollo y optimización de sus procesos de transformación para solucionar necesidades de la industria, abordando todo el ciclo de vida del producto, desde su diseño y procesado hasta su reciclado y reutilización. Por ello el objetivo de esta tesis se enfoca a la obtención, mediante la aplicación de la fabricación aditiva, de moldes para el desarrollo rápido de demostradores de nuevos productos basados en composites poliméricos.

CAPÍTULO II – ESTADO DEL ARTE

2. ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se hace una revisión de las características de las tecnologías de impresión 3D y de los posibles materiales y tratamientos a emplear para moldes poliméricos impresos, que soporten las especificaciones impuestas por algunas de las principales tecnologías de moldeo de composites como la transferencia de resina, la infusión o el moldeo por compresión a baja presión.

2.1. Tecnologías de impresión 3D

El desarrollo de las tecnologías de impresión 3D se remonta a la década de 1980 en los EE. UU., marcado por la publicación de la familia de patentes EP171069A2. En esta familia de patentes, la patente más antigua fue la referenciada como US4575330A presentada en 1984, que proponía una nueva tecnología denominada estereolitografía. En 1986, el inventor de esta patente, Charles Hull, participó en la fundación de la empresa 3D Systems, primera empresa de impresión 3D del mundo [2].

En la Figura 1 [3], se ilustran los esquemas y la cronología de presentación de las principales patentes de impresión 3D relacionadas con el procesamiento de materiales poliméricos. El proceso se comenzó con la estereolitografía, y se continuó por el sinterizado laser y la extrusión termoplástica.

Estereolitografía - 1986

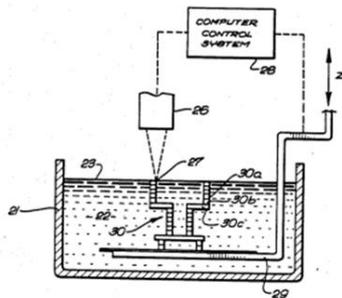
United States Patent [19] [11] Patent Number: **4,575,330**
Hull [45] Date of Patent: **Mar. 11, 1986**

[54] **APPARATUS FOR PRODUCTION OF THREE-DIMENSIONAL OBJECTS BY STEREO LITHOGRAPHY** 4,252,514 2/1981 Gates 425/162
 4,238,861 9/1981 Swainson et al. 365/127
 4,292,015 9/1981 Hirji 425/162 X
 4,329,135 5/1982 Beck 425/174
 4,333,165 6/1982 Swainson et al. 365/127 X
 4,374,077 2/1983 Kerfeld 264/22
 4,466,080 9/1984 Swainson et al. 365/127 X
 4,471,470 9/1984 Swainson et al. 365/127

[75] Inventor: Charles W. Hull, Arcadia, Calif.
 [73] Assignee: UVP, Inc., San Gabriel, Calif.
 [21] Appl. No.: 638,905
 [22] Filed: Aug. 8, 1984
 [51] Int. Cl.⁴ B29D 11/00; G03C 00/00
 [52] U.S. Cl. 425/174.4; 425/174; 425/162; 264/22; 430/269; 156/58; 365/119; 365/120
 [58] Field of Search 425/162, 174, 174.4, 425/425; 264/22, 183, 40.1; 430/269; 156/38, 58, 275.5; 365/107, 119, 127
 [56] **References Cited**
U.S. PATENT DOCUMENTS
 2,708,617 5/1955 Magat et al. 264/183 X
 2,908,545 10/1959 Teja 264/22 X
 3,306,835 2/1967 Magnus 425/174.4 X
 3,635,625 1/1972 Voss 425/162 X
 3,775,036 11/1973 Winning 425/174.4
 3,974,248 8/1976 Atkinson 425/162 X
 4,041,476 8/1977 Swainson 365/119
 4,078,229 3/1978 Swainson et al. 365/107
 4,081,276 3/1978 Crivello 430/269
 4,238,840 12/1980 Swainson 365/119

ABSTRACT
 A system for generating three-dimensional objects by creating a cross-sectional pattern of the object to be formed at a selected surface of a fluid medium capable of altering its physical state in response to appropriate synergistic stimulation by impinging radiation, particle bombardment or chemical reaction, successive adjacent laminae, representing corresponding successive adjacent cross-sections of the object, being automatically formed and integrated together to provide a step-wise laminar buildup of the desired object, whereby a three-dimensional object is formed and drawn from a substantially planar surface of the fluid medium during the forming process.

47 Claims, 8 Drawing Figures



Sinterizado laser - 1989

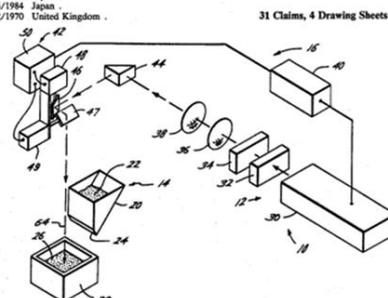
United States Patent [19] [11] Patent Number: **4,863,538**
Deckard [45] Date of Patent: **Sep. 5, 1989**

[54] **METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING PARTS BY SELECTIVE SINTERING** OTHER PUBLICATIONS
 Takeda et al., Journal of Applied Physics, "Rhenium Film Preparation By Laser Melting", May 1980, pp. 2303-2308.
 "Sculpting Parts with Light", Machine Design (Mar. 6, 1986) pp. 102-106.
 Chicago Enterprise, vol. I, No. 11 (May 1987).
 Crain's Chicago Business (1987).
 Machine and Tool Blue Book "Laser-Cut Laminations For Complex Parts" (4/87).
 Laser Focus/Electro-Optics, p. 41 (Jun. 1987).
 Inside R&D The Weekly Report on Technical Innovation, vol. 16, No. 19 (12/13/87).
 Immediate Production of 3-D Objects, Hydronetics, Inc.
 Lasers Carve Complex 3-D Parts (pp. 1-11).
 Sample Cover Letter from Hydronetics, Inc.
 Electronic Engineering Times, Issue 430 (Apr. 20, 1987).
 Primary Examiner—William A. Powell
 Attorney, Agent, or Firm—Arnold, White & Durkee

[75] Inventor: Carl R. Deckard, Austin, Tex.
 [73] Assignee: Board of Regents, The University of Texas System, Austin, Tex.
 [21] Appl. No.: 920,580
 [22] Filed: Oct. 17, 1986
 [51] Int. Cl.⁴ B27N 3/00; B32B 31/00; B23K 9/00; B29C 67/00
 [52] U.S. Cl. 156/62.2; 156/272.8; 219/121.66; 219/121.8; 219/121.85; 264/58; 264/113; 264/125
 [58] Field of Search 219/121 LE, 121 LF, 219/121 LC, 121 LD, 121 LW, 121 LM; 419/5, 8; 427/53.1; 428/548, 156/630, 643, 345, 272.8, 62.2; 264/56, 58-67, 113, 122, 125, 126, 127
 [56] **References Cited**
U.S. PATENT DOCUMENTS
 2,076,932 4/1937 Krutky 75/137
 3,848,104 11/1974 Locke 219/121 LE
 3,985,995 10/1976 Brandt et al. 219/76
 4,117,302 9/1978 Earle et al. 219/121 LM
 4,135,902 1/1979 Ochsle 219/121 LF
 4,270,675 6/1981 Wicks et al. 222/556
 4,300,474 11/1981 Livesey 118/641
 4,323,756 4/1982 Brown et al. 219/121 LF
 4,474,861 10/1984 Esor 219/121.65 X
 4,540,867 9/1985 Ackerman 219/121 LN
 4,575,330 3/1986 Hull 425/174
 4,732,352 6/1988 Fegins 428/548 X

ABSTRACT
 A method and apparatus for selectively sintering a layer of powder to produce a part comprising a plurality of sintered layers. The apparatus includes a computer controlling a laser to direct the laser energy onto the powder to produce a sintered mass. The computer either determines or is programmed with the boundaries of the desired cross-sectional regions of the part. For each cross-section, the aim of the laser beam is scanned over a layer of powder and the beam is switched on to sinter only the powder within the boundaries of the cross-section. Powder is applied and successive layers sintered until a completed part is formed. The powder can comprise either plastic, metal, ceramic, or polymer substance. In the preferred embodiment, the aim of the laser is directed in a continuous raster scan and the laser turned on when the beam is aimed with the boundaries of the particular cross-section being formed.

31 Claims, 4 Drawing Sheets



Extrusión - 1992

United States Patent [19]		US005134569A
Masters	[11] Patent Number:	5,134,569
	[45] Date of Patent:	Jul. 28, 1992

[54] SYSTEM AND METHOD FOR COMPUTER AUTOMATED MANUFACTURING USING FLUENT MATERIAL	4,943,928 7/1990 Campbell et al. 364/477
	4,961,154 10/1990 Pomerantz et al. 425/174.4
	4,961,886 10/1990 Eckstein et al. 425/174.4

[76] Inventor: William E. Masters, 313 Dogwood La., Easley, S.C. 29640	<i>Primary Examiner</i> —Jerry Smith
	<i>Assistant Examiner</i> —Jim Trammell
	<i>Attorney, Agent, or Firm</i> —Cort Flint

[21] Appl. No.: 371,084	
[22] Filed: Jun. 26, 1989	
[51] Int. Cl.: G06F 15/46; B28B 17/00; B28B 1/14; B27G 11/02	
[52] U.S. Cl.: 364/474.24; 156/379.6; 156/59; 156/272.8; 264/308; 425/162; 425/174	
[58] Field of Search: 364/474.24, 469, 473, 364/477; 156/379.6, 59, 272.8, 244.11; 264/22, 308, 309, 211.13, 211.12, 219; 219/121.73; 425/162, 174, 174.4; 365/119, 111	

[56] References Cited	
U.S. PATENT DOCUMENTS	
4,078,229 3/1978 Swanson et al. 365/111	
4,238,840 12/1980 Swainson 365/119	
4,247,508 1/1981 Housholder 264/308	
4,333,165 6/1982 Swainson et al. 365/119	
4,575,330 3/1986 Hull 364/473	
4,665,492 5/1987 Masters 364/474.24	
4,710,253 12/1987 Souzek 156/272.8	
4,749,347 6/1988 Valavaara 264/219	
4,752,352 6/1988 Feygin 219/121.73	
4,915,757 4/1990 Rando 156/59	

[57] **ABSTRACT**

A system and method for constructing a three-dimensional object (10) from a design created on a CAD machine (14) is disclosed which includes a support (B) which may be indexed along two coordinate axes (X, Y) and a movable dispensing head (A) which indexes along a Z-axis. A fluent material (54) is dispensed or extruded from head (A) and as it is dispensed, the fluent material is subjected to a treatment by treatment sources (D) which cause the fluent material to transform into a fixed solidified state in the form of a three-dimensional object. Fluent material (54) may be a polymeric material which is solidified by an energy beam of ultraviolet light (56) upon dispensing. A shield (E) is provided to shield the dispensing head (A) and strand of material (54) so that the material is treated at the proper time and location to cause it to solidify properly to form the three-dimensional object. In accordance with the method, indexing takes place in desired steps so a dimensionally accurate object is formed.

47 Claims, 3 Drawing Sheets

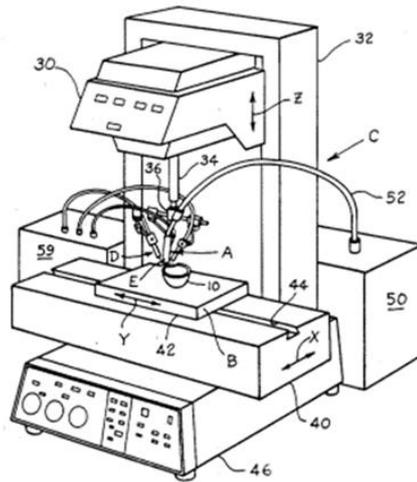


Figura 1. Principales patentes relacionadas con la impresión 3D

Las tecnologías de impresión 3D se han convertido en tecnologías habilitadoras de la industria 4.0, ya que pueden dotar, a costes razonables, a las empresas de capacidad de fabricación digital. Esta capacidad se ve mejorada y ampliada con la evolución de los equipos y las tecnologías, y con el desarrollo de nuevos materiales con mejores prestaciones, nuevas funcionalidades y costes optimizados.

Hasta la llegada de la impresión 3D, para la fabricación de objetos se han utilizado **tecnologías subtractivas**, en las que se llega a las formas y dimensiones finales quitando capas, o se han construido moldes como etapa previa para conseguir los productos finales. Con las tecnologías de **fabricación aditiva** se cambió el concepto y se planteó la construcción de objetos, a partir de un modelo digital, depositando capa a capa de material, de forma parecida a como crea la naturaleza. El Comité Internacional ASTM F42 sobre tecnologías de fabricación aditiva, definió la fabricación aditiva como un proceso de unión de materiales capa a capa para crear objetos a partir de los datos de un modelo 3D y estableció 7 familias [4], [5].

Las 7 familias se denominan [6]:

1. fotopolimerización en depósito o cuba (*vat photopolimerization*), proceso de fabricación aditiva en el que un fotopolímero líquido se cura selectivamente en un depósito mediante polimerización activada por luz.
2. proyección de material (*material jetting*), proceso de fabricación aditiva en el cual se depositan selectivamente gotas del material de fabricación.
3. proyección de aglutinante (*binder jetting*), proceso de fabricación aditiva en el que un agente líquido aglutinante se deposita selectivamente para unir materiales en polvo.
4. fusión de lecho de polvo (*power bed fusion*), proceso de fabricación aditiva en el cual la energía térmica funde selectivamente ciertas zonas de un lecho de polvo.
5. extrusión de material (*material extrusión*), proceso de fabricación aditiva en el cual el material se dispensa selectivamente a través de una boquilla o un orificio.
6. aplicación de energía localizada (*directed energy deposition*), proceso de fabricación aditiva en el cual se utiliza energía térmica focalizada para unir materiales por fusión a medida que se depositan.
7. laminado de hojas (*sheet lamination*), proceso de fabricación aditiva en el cual láminas o hojas del material se unen para formar un objeto.

En la norma referenciada como “UNE- EN-ISO – 17296 – 2 - mayo 2017. Fabricación aditiva principios generales. Parte 2: Visión general de categorías de procesos y materias primas”, se realiza la representación esquemática de las familias de las tecnologías de impresión, tal como se muestra desde la Figura 2 a la Figura 8.

- 1) Con la **tecnología de estereolitografía** Figura 2, se realiza el curado selectivo de un fotopolímero previamente depositado en una cubeta, por medio de la aplicación de una fuente de luz.

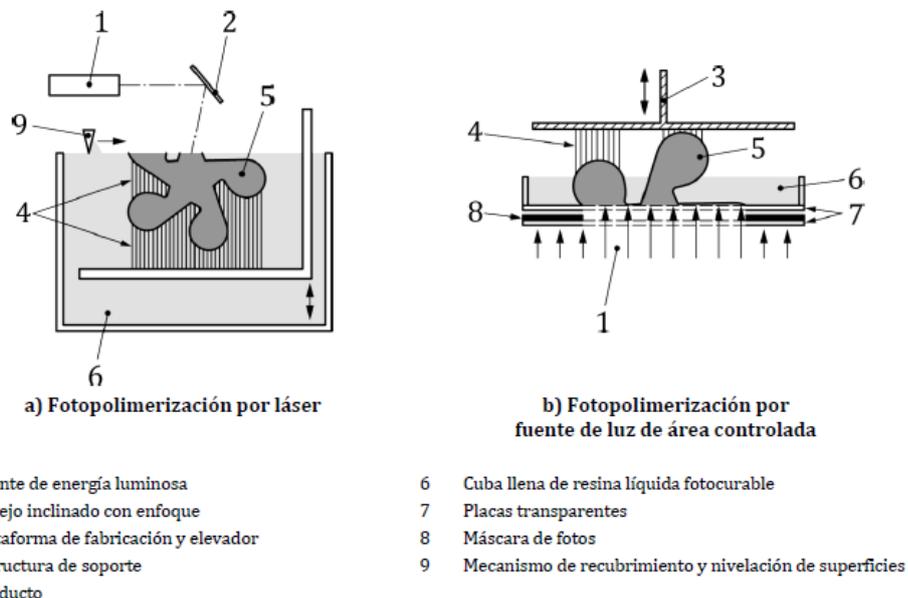
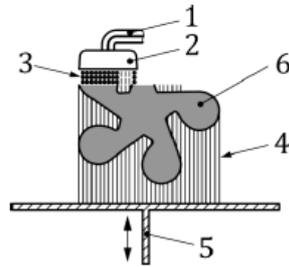


Figura 2. Esquemas de impresión 3D por fotopolimerización

La estereolitografía fue la primera tecnología aditiva patentada y comercializada y funciona escaneando con láser una cubeta rellena con polímero fotopolimerizable. El láser escanea la superficie del fotopolímero líquido, a medida que una plataforma que contiene la cuba de fotopolímero se desplaza transversalmente capa a capa. Esta tecnología es una de las tecnologías con la que se consigue mejor acabado y precisión superficial. Las piezas son isotrópicas, pero es necesario realizar un postcurado para que las piezas ofrezcan sus máximas prestaciones. Se pueden presentar problemas de deformaciones por contracciones. En la construcción de las piezas el mismo material que el utilizado en la fabricación de la pieza 3D es utilizado como material de soporte o andamiaje.

- 2) En la Figura 3 se representa la **impresión por proyección del material de impresión**. Con esta tecnología se utilizan impresoras con boquillas Inkjet, es decir, sistemas multi cabezales que recuerdan a los tradicionales de inyección de tinta.



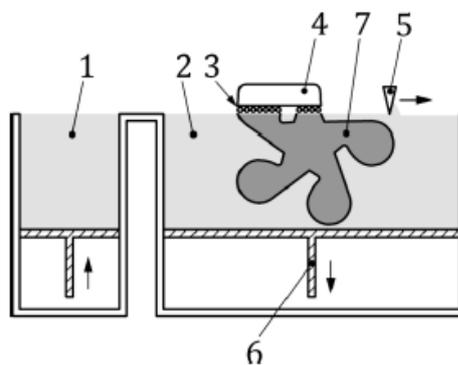
Leyenda

- 1 Sistema de suministro de materia prima para el material de fabricación y el soporte (opcional dependiendo del proceso específico)
- 2 Aparato dispensador (fuente de radiación luminosa o térmica)
- 3 Gotas de material de fabricación
- 4 Estructura de soporte
- 5 Plataforma de fabricación y elevador
- 6 Producto

Figura 3. Esquema de impresión 3D por proyección de material

Se trabaja con fotopolímeros líquidos que entrecruzan y endurecen por medio de la aplicación de luz de diferente longitud de onda. Para la obtención de geometrías complejas o piezas huecas se emplean materiales secundarios de soporte, que son solubles en líquidos de base acuosa y que pueden ser eliminados después de fabricar las piezas. Se pueden obtener piezas de diversa dureza, rigidez, color o transparencia. Se pueden combinar distintas prestaciones en zonas distintas de la misma pieza. Las piezas finales manifiestan poca tendencia a alabearse, al ser realizada la deposición de las capas del material a temperatura ambiente.

- 3) En el caso de la tecnología de **proyección de aglutinante**, representada en la Figura 4, se utiliza como material de impresión una sustancia adhesiva que se proyecta para conseguir la unión de partículas de polvo que formarán la pieza impresa.



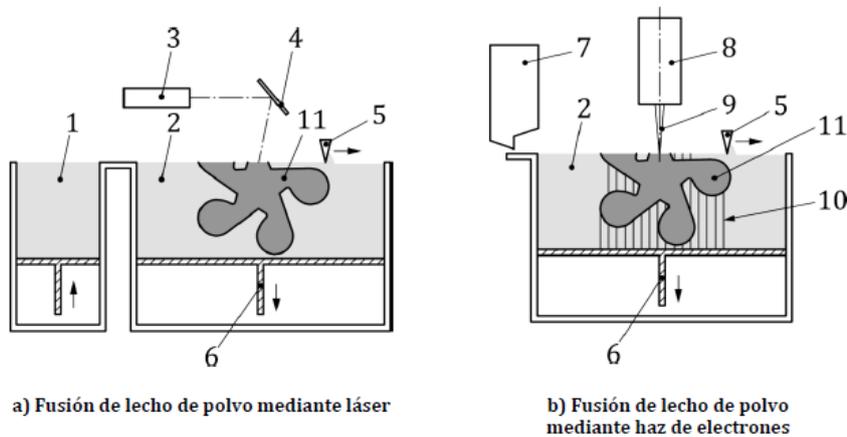
Leyenda

- 1 Sistema de alimentación de polvo
- 2 Material en polvo distribuido en un lecho de polvo
- 3 Agente líquido aglutinante
- 4 Aparato dispensador que incluye la conexión al sistema de alimentación del aglutinante
- 5 Dispositivo de extensión de polvo
- 6 Plataforma de fabricación y elevador
- 7 Producto

Figura 4. Esquema de impresión 3D por proyección de aglutinante

El proceso de fabricación comienza depositando una fina capa de polvo sobre la que se proyecta el aglomerante y se continúa capa a capa. Esta tecnología es rápida ya que solo se necesita imprimir una fracción del material total de las piezas (el adhesivo) y no necesita de un material secundario que haga de soporte o andamiaje. Cabe destacar que las impresoras comerciales 3D que pueden fabricar piezas a todo color, utilizan esta tecnología. Con esta técnica, la unión del polvo con el ligante se produce a temperatura ambiente, de esta manera las distorsiones dimensionales en las piezas son pequeñas, y la tecnología es adecuada para la obtención de piezas de grandes dimensiones. Después de la impresión 3D, se aplica una etapa de infiltración de resina (ejem: cianocrilato (superGlue) o epoxi) para aumentar la resistencia de las piezas. Las piezas son frágiles y no se recomiendan para aplicaciones funcionales. Uno de los usos más comunes es la fabricación de grandes modelos de arena para la fabricación de piezas metálicas por sand- casting.

- 4) Con la impresión 3D por **fusión de lecho fundido**, representada en la Figura 5, se trabaja de forma similar al sistema de inyección de aglomerante, solo que, en lugar de unir el material pulverulento con un aglomerante, se emplea energía térmica para fundir el polvo en la forma deseada. En la mayoría de los equipos se utiliza un láser para unir los polvos metálicos o poliméricos y construir las piezas de 3 dimensiones. Una variante consiste en emplear un sistema de radiación de electrones para fundir los polvos metálicos.



Leyenda

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1 Sistema de alimentación de polvo (en algunos casos, contenedor del polvo como en 7) | 7 Contenedor de materia prima |
| 2 Material en polvo distribuido en un lecho de polvo | 8 Pistola de haz de electrones |
| 3 Láser | 9 Haz de electrones focalizado |
| 4 Espejo inclinado con enfoque | 10 Estructura de soporte |
| 5 Dispositivo de distribución del polvo | 11 Producto |
| 6 Plataforma de fabricación | |

NOTA Generalmente, para el procesamiento de materia prima metálica, se requiere una estructura de soporte y un sustrato de fabricación, mientras que normalmente no es necesario para materia prima polimérica.

Figura 5. Esquemas de impresión 3D por fusión de lecho de polvo

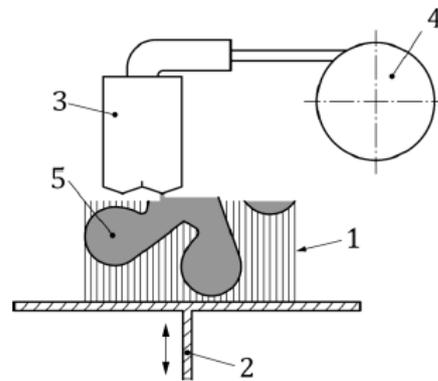
Con esta tecnología los equipos que trabajan con polímeros no tienen la necesidad de aporte de un material secundario de soporte ya que el propio polvo que rodea la pieza que se está construyendo actúa de sostén. Se tiene mayor libertad de diseño que con otras tecnologías y las piezas casi tienen propiedades isotrópicas. Las propiedades mecánicas de las piezas impresas son similares a los de los materiales en masa, excepto en el porcentaje de alargamiento, que es menor debido a la porosidad interna (30 % porosidad). Al imprimir superficies grandes y planas se puede producir alabeo. La tecnología permite la obtención de estructuras internas tipo nido de abeja y piezas huecas, pero hay que diseñar por lo menos 2 agujeros de 5 mm de diámetro para conseguir el vaciado del polvo de sinterizado no fundido.

Los equipos que trabajan con polvos metálicos, por los problemas que aparecen de contracciones y alabeos durante el proceso de solidificación, necesitan de la utilización de materiales secundarios metálicos de soporte. Estos soportes deben ser eliminados por

mecanizado una vez elaboradas las piezas. Estas máquinas son usualmente empleadas en la fabricación de piezas finales de ingeniería para sectores como el aeroespacial y el militar.

La empresa Hewlett Packard ha desarrollado la tecnología Multijet fusión (MJF) [7], basada en una variante o evolución del sinterizado laser de polvos poliméricos (SLS), aplicándose la proyección con cabezales inkjet, de líquidos que promueven o que inhiben de forma controlada la fusión de los polvos termoplásticos. Con la tecnología MJF tampoco es necesario el empleo de estructuras de soporte. Comprando las tecnologías MJF y SLS, la tendencia al alabeo de las piezas impresas es mayor con la tecnología MJF. Con MJF el polvo no fundido se recicla en un 85%, mientras que con el SLS se recicla en un 50%. Las etapas de enfriamiento y post procesado son más cortas con la tecnología MJF, se consiguen piezas con mayor detalle geométrico, y el coste y el tiempo de impresión de la misma pieza es menor con la tecnología MJF que con la tecnología SLS.

- 5) Utilizando la tecnología de **extrusión de material** representada en la Figura 6, el material polimérico es forzado a pasar por una boquilla de forma controlada para construir capa a capa la pieza final. El polímero generalmente se alimenta en forma de hilo y se le hace pasar por un extrusor caliente. Una vez que el material fundido fluye por la boquilla de extrusión, es depositado en una plataforma de construcción. O bien la plataforma o la boquilla de extrusión, se desplaza verticalmente para ir depositando las nuevas capas de material.

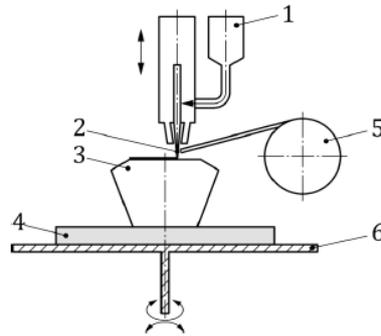


- Legenda
- 1 Estructura de soporte
 - 2 Plataforma de fabricación y elevador
 - 3 Boquilla calefactada
 - 4 Suministro de materias primas
 - 5 Producto

Figura 6. Esquema de impresión 3D por extrusión de material

Las impresoras profesionales generalmente cuentan con dos boquillas de extrusión, una de las cuales aporta el material secundario de soporte, que es soluble en un líquido de base acuosa o que se puede eliminar mecánicamente de manera sencilla. El material de soporte o andamiaje es necesario para la obtención de piezas con voladizos, cavidades o puentes, y las piezas que se obtienen se caracterizan por ser anisotrópicas, lo cual puede dar lugar a contracciones diferenciales y alabeos dependiendo de la forma y tamaño de las piezas. La tecnología de impresión permite modular las prestaciones físicas y mecánicas de las piezas impresas actuando en las estrategias y variables de impresión 3D, por ejemplo, utilizando en su construcción distintos estilos y densidades de relleno, o distintos valores de la altura de capa depositada o de los espesores de las paredes y de la piel con los que se construyen las piezas.

- 6) Con la tecnología de impresión 3D mediante la aplicación localizada de energía representada en la Figura 7 se trabaja de forma similar a la deposición con extrusión de hilos termoplásticos, con la variación de que, en lugar de fundir un hilo material con una boquilla caliente, se emplea un láser u otra fuente de energía para fundir y depositar material metálico alimentado en forma de polvo o hilo.



Leyenda

- 1 Tolva de polvo
- 2 Haz de energía focalizado, por ejemplo: láser, haz de electrones o arco de plasma
- 3 Producto
- 4 Sustrato
- 5 Bobina de hilo (filamento)
- 6 Plataforma de fabricación

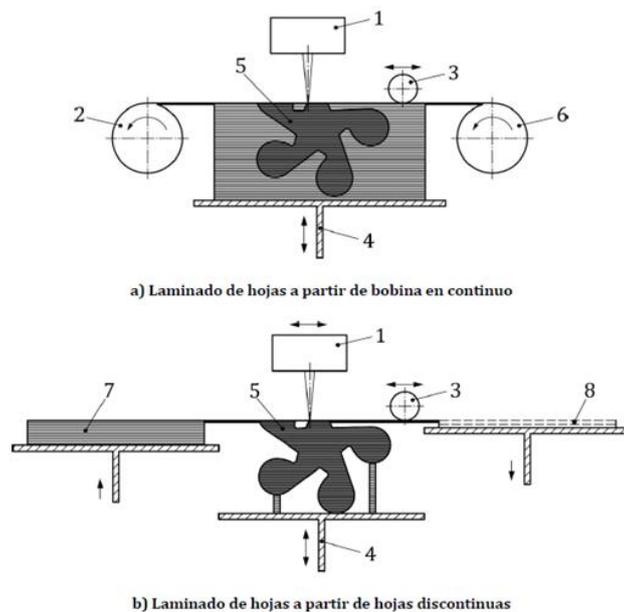
NOTA 1 Mediante el movimiento de la boquilla y la plataforma de fabricación se consigue una función multiaxial (generalmente 3-6 ejes).

NOTA 2 Sistemas de alimentación de material alternativos, por ejemplo: polvo alimentado a través del haz de energía, polvo o filamento aportado al punto donde se focaliza la energía.

Figura 7. Esquema de impresión 3D por aplicación de energía localizada

Para conseguir piezas complejas se emplean sistemas de deposición con movimiento en 5 ejes y con aportación de material secundario de soporte o andamiaje que debe ser eliminado por mecanización.

- 7) La tecnología de impresión 3D por deposición de láminas, esquematizada en la Figura 8, trabaja cortando y apilando láminas con distintos materiales (plásticos, papel, metales) para formar un objeto. La tecnología aplica adhesivos o calor para unir las láminas recortadas y apiladas cuando se procesa láminas de papel o de polímeros, y utiliza técnicas de soldadura (ultrasonidos, calor) cuando se unen láminas metálicas.



Leyenda

- 1 Dispositivo de corte
- 2 Bobina de material sobrante
- 3 Rodillo laminador
- 4 Plataforma de fabricación y elevador
- 5 Producto
- 6 Bobina de materia prima
- 7 Pila de material sobrante
- 8 Pila de materia prima

Figura 8. Esquema de impresión 3D por deposición de láminas

En la Tabla 1, de elaboración propia a partir de la revisión de la información de fabricantes de equipos y proveedores de servicios de impresión 3D, se resumen características significativas de las tecnologías aditivas, especialmente de las que trabajan con polímeros.

Por su relación con el acabado final de las piezas, se presta atención a la rugosidad superficial que se puede conseguir en las piezas y a la altura de capa que permite la tecnología, que es un parámetro relacionado con la calidad superficial, siendo mejor el acabado cuando se trabaja con alturas de capa más bajas. Así mismo, se indican las principales familias de materiales utilizados por las tecnologías de impresión.

Tabla 1. Resumen de las características generales de las tecnologías de impresión 3D

Tecnología	Altura de capa	Rugosidad superficial	Gama de materiales
Baño de polimerización: SLA - Estereolitografía	25 -200 micras (escritorio) // 50 - 100 micras (industrial)	Mejor acabado superficial que con resinas termoplásticas. Piezas con gran nivel de detalle y sin líneas visuales de construcción. Se puede mejorar más el acabado con postprocesos (pulido, recubrimiento)	Resinas líquidas fotopolimerizables por radiación UV (mayor fragilidad que las resinas termoplásticas): resinas acrílicas, resinas
Baño de polimerización: DLP - Proyección de luz	5 - 150 micras (escritorio) // 25 - 150 micras (industrial)		
Chorro de material - Material Jetting (MJ)		Superficie suave y con gran nivel de detalle. Posibilidad de piezas multi material, coloreadas y efectos mate o con brillo.	Resinas acrílicas líquidas fotopolimerizables por radiación UV.
Chorro de ligante: Binder Jetting (deposición selectiva de un ligante sobre una cama de polvo)	30-50 micras (piezas metálicas) - 200-400 micras (moldes de arena).	Se pueden obtener piezas coloreadas, ya que se pueden incorporar cabezales que proyectan el ligante y cabezales que proyectan tintas.	Arena de sílice, acero inoxidable, inconel, carburo de tungsteno
Binder jetting metálico	Altura típica. 100 micras	Metálico: Rugosidad superficial de Ra 6 micras (en sinterizado de polvos metálicos se obtienen rugosidades de Ra 12 - 16 micras)	
Fusión de lecho de polvo: SLS - Sinterizado laser selectivo	100-120 micras	Superficie con aspecto granulado. El acabado se puede mejorar con tratamientos de acabado (pulido, recubrimiento)	Termoplásticos en formato de polvo: PA 12, PA 12 + aluminio, PA 12 + carga mineral, PA 12 + 40% fibra de vidrio, PA 11, PEEK, TPU
Fusión de lecho de polvo: Multi jet Fusion (MJF) (combinación SLS y binder Jetting)	70 -100 micras	Superficie con aspecto granulado. El acabado se puede mejorar con tratamientos de acabado (pulido, recubrimiento)	Termoplásticos en formato de polvo (PA 12, PA 11, TPU, PP) + tintas de fusión
FDM/FFF - Extrusión	50-400 micras Altura de capa frecuente: 200 micras	Piezas con líneas visuales de construcción en la superficie. Si se necesitan superficies suavizadas se recurre al postproceso (mecanizado, arenado, vapores.)	Termoplásticos (filamentos-pellets): PP, PE, PLA, ABS, PS, ASA HIPS, PVC, PCABS, PC ASA, PA 6, PA 11, PA 12, PETG, TPU, PC, PPE, PAI, PPSU, PPS, PEI, PEKK; PEEK

En la Tabla 2 de elaboración propia, se indican las dimensiones más frecuentes de las cámaras de construcción de las impresoras de las distintas tecnologías, los datos de precisión, los espesores de pared mínima que puede obtenerse, y la aproximación al coste de equipos.

Con algunas de las tecnologías, se dispone de impresoras económicas o de escritorio, e impresoras industriales de mayor coste. Para tecnologías como la MJF o el MJ solo se cuenta con equipos industriales de alto coste.

Tabla 2. Datos de impresoras de las distintas tecnologías de impresión 3D

Tecnología	Dimensiones plataforma de construcción (mm)		Espesor mínimo de pared en pieza imprimida (micras)		Coste impresoras (€)	
	escritorio	industrial	escritorio	industrial	escritorio	industrial
Baño de polimerización: SLA - Estereolitografía	145 x 145 x 175	2100 x 700 x 800	500	100 - 300	3.000 - 10.000	100.000 - 500.000
Baño de polimerización: DLP - Proyección de luz	58 x 32 x 127	45 x 145 x 175	10 - 200	100	2.500 - 5.000	15.000 - 85.000
Chorro de material: MJ Material Jetting		380 x 250 x 200 // 1.000 x 800 x 500		16 - 32		100.000 +
Fusión de lecho de polvo: SLS - Sinterizado laser selectivo	300 x 300 x 300	750 x 555 x 550	400	700 (detalle mínimo 300)	5.000 - 12.000	25.000 +
Fusión de lecho de polvo: MJF - Multi jet Fusion (combinación SLS y binder Jetting)		380 x 285 x 380		600 micras (detalle mínimo 250 micras)		100.000 +
FDM/FFF - Extrusión	habitual: 200 x 200 x 200	500 x 500 x 500 // 1000 x 1000 x 1000	1000	800	400 - 5.000	30.000 - 500.000

Las tecnologías más utilizadas por la industria son la extrusión termoplástica (FFF/FDM), el sinterizado láser (SLS) y la estereolitografía (SLA), y los materiales mayoritariamente consumidos pertenecen a la familia de las resinas termoplásticas [8].

La extrusión termoplástica, tiene como ventajas destacables el fácil acceso a la tecnología, la simplicidad del proceso, la posibilidad de impresión multi material mediante la configuración y utilización de múltiples boquillas de extrusión, la existencia de una amplia gama de materiales disponibles, las prestaciones físico-mecánicas y térmicas que se pueden obtener en las piezas impresas, y la posibilidad de generar productos aligerados con geometrías complejas. La inmensa mayoría de los trabajos publicados relacionados con la impresión 3D por extrusión de filamentos, se centran en el estudio del procesamiento de polímeros no reforzados [9]. En la impresión por extrusión, la calidad de las piezas impresas se puede ajustar modificando parámetros de impresión, como el grosor de la capa depositada, la orientación de la impresión, el ancho y ángulo de deposición de las tramas, el patrón y densidad de relleno de las piezas o las temperaturas y velocidad de impresión. Pero la calidad final también depende de la naturaleza y composición de los propios compuestos de impresión 3D.

Por su accesibilidad y la flexibilidad operativa que ofrece en la impresión de piezas, se ha escogido para el desarrollo de esta tesis, la tecnología de impresión 3D por extrusión de filamento termoplástico.

2.2. Impresión 3D por extrusión termoplástica – Principios básicos

En la impresión 3D de piezas con tecnología de extrusión, además de la temperatura y velocidad de impresión, se manejan habitualmente conceptos del siguiente tipo:

- anchura de extrusión: se refiere al ancho del plástico fundido depositado por el extrusor para construir los perímetros y para crear la trama de relleno interior de la pieza. Habitualmente el valor de la anchura de extrusión se selecciona para que coincida con el diámetro del orificio de la boquilla de extrusión. Cuando se crea la trama interior de la pieza impresa, actuando sobre el valor de la anchura de extrusión, se puede conseguir diversos efectos. Se selecciona una anchura de extrusión menor que el diámetro del orificio de salida del extrusor para reducir el alabeo de la pieza final a expensas del rebajar la resistencia mecánica. Se selecciona una anchura de extrusión mayor que el diámetro del orificio para mejorar las prestaciones mecánicas a costa de aumentar el riesgo de deformación de la pieza por alabeo.
- capa: la pieza a imprimir se puede considerar como una casa que se construye desde la base hacia el tejado, de abajo a arriba, donde los ladrillos se colocan unos encima de otros y la altura de capa sería la altura de los ladrillos. Cuanto más fina sea la altura de capa se consigue mejor calidad de impresión, pero se aumenta el tiempo de impresión.

En la Figura 9 se ilustran los conceptos de la anchura de extrusión y altura de capa. La pieza prismática representa un cordón de material depositado, donde la anchura del cordón es la anchura de extrusión y la altura el espesor de capa.

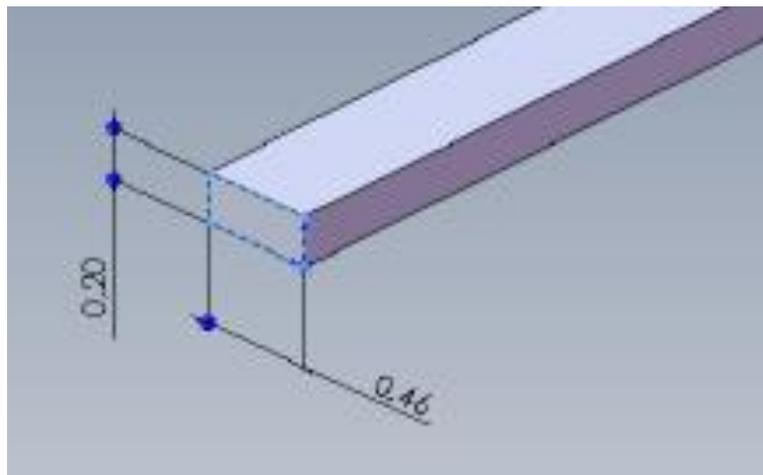


Figura 9. Anchura de extrusión 0,46 mm y altura de capa 0,20mm. (Manual programa laminador Kisslicer)

- relleno / *infil*: se asocia a la zona interior de la pieza, que puede rellenarse utilizando distintos patrones o estilos, como el rectangular rectilíneo, el octogonal, etc.; y la densidad de relleno, que puede variar desde el 0% para una pieza hueca hasta el 100% de relleno para una pieza densa.
- vuelta / *loop*: la piel de la pieza se construye utilizando líneas concéntricas. La línea más exterior define el perímetro, mientras que las otras líneas de la piel forman el espesor de la pared de la pieza. El concepto de vueltas se utiliza para obtener el espesor de la pared de la pieza, que es igual al número de vueltas seleccionado multiplicado por el valor de la anchura de extrusión.
- diámetro de la boquilla: el plástico fundido se extruye a través de un orificio pequeño situado en la punta de la boquilla calefactada o *hotend*. Las boquillas suelen ser de 0.4 mm diámetro, pero también hay boquillas de dimensiones inferiores (0,3 mm) o mayores (> 0,8 mm).
- goteo: con este concepto se describe la tendencia al flujo sin control de plástico fundido desde la boquilla sobre la pieza impresa. Para minimizar esta descarga hay varias

alternativas: por un lado, actuar en un valor denominado retracción con el que se reduce la presión en la boquilla del extrusor, rebajar la temperatura de la boquilla de impresión para reducir la fluidez del material en estado fundido, eliminar la humedad presente en el material de impresión o aumentar la velocidad de movimiento de la boquilla al desplazarse entre las zonas de impresión para no dar tiempo al proceso de goteo.

- voladizos: es la parte de una pieza que no se puede imprimir sin utilizar material de soporte o andamiaje. Un ejemplo para ilustrar el concepto es el de una silla, donde las patas son fácilmente imprimibles, pero el asiento habitualmente es demasiado amplio como que no necesite de la construcción de una estructura de soporte que sujete el material de impresión y que al final del proceso sea eliminado.
- perímetro: es la zona exterior que delimita la forma de la pieza impresa.
- costuras: son pequeñas discontinuidades en las superficies verticales, producidas por los puntos de inicio y finalización del proceso de extrusión del material fundido.
- piel: es la superficie exterior, tanto vertical como horizontal de la pieza impresa.
- patrón o estilo de relleno: se refiere a la forma de construir la trama interior de la pieza impresa y se escoge desde las opciones del software de laminación. El software laminador empleado en esta tesis (Kisslicer) permite imprimir con 4 tipos de estilos de relleno: rectilíneo rectangular, octogonal, redondeado y celular.
- densidad del estilo de relleno: los patrones de relleno se pueden imprimir seleccionando entre varios valores predeterminados para la densidad del relleno. El laminador Kisslicer tiene prefijados los valores de la densidad de relleno en los siguientes valores: Vase, Hollow, 2,5%, 5%, 10%, 12,5 %, 16,7 %, 20%, 25%, 33,3%, 50%, y 100%. La opción base (Vase) construye la pieza sin tapa inferior ni superior, y la opción *Hollow* construye la pieza como un cuerpo hueco.

En la Figura 10 se muestran el aspecto de tres de los patrones de relleno, tal como se presentan por el software laminador Kisslicer utilizado en esta tesis, para un mismo porcentaje del 20% de la densidad de relleno. Otros software laminadores ofrecen una mayor gama de estilos, pero los habitualmente utilizados por los laminadores, son el rectangular rectilíneo a 45°, y el octogonal o con forma de nido de abeja.

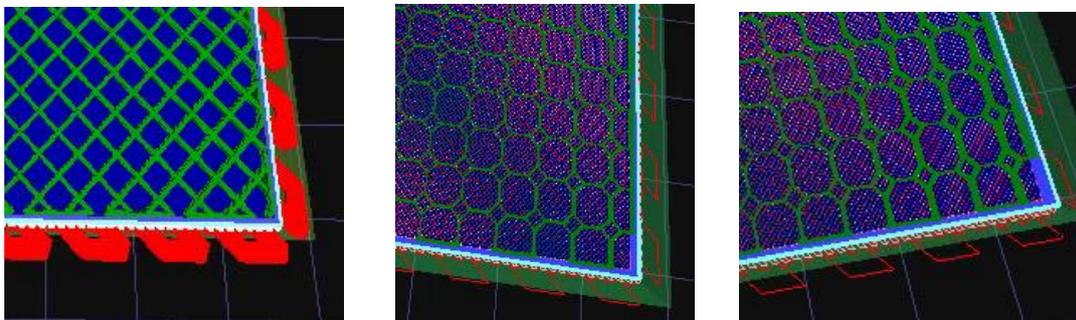


Figura 10. Izquierda: relleno del 20% rectangular. Centro: relleno del 20% octogonal. Derecha: relleno del 20% redondeado

Para ilustrar los conceptos de **patrón de relleno**, **porcentaje de relleno**, **altura de capa o espesor de pared**, se muestran a continuación los resultados de la impresión de prismas rectangulares de 80 x 10 x 4 mm utilizando policarbonato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (PC/ABS) y de polisulfuro de fenileno (PPS).

Las muestras se han impreso con anchura de extrusión de 0,4mm (mismo valor que el diámetro del orificio de la boquilla de extrusión) y la anchura de extrusión del relleno de 0,2 mm.

En la Figura 11 se observa el interior de la muestra impresa con el patrón rectilíneo con densidad de relleno del 25%. En la Figura 12 se muestra el resultado con la densidad del 25% para el patrón octogonal y en la Figura 13 y Figura 14 respectivamente los patrones del 25% de densidad redondeado y celular.

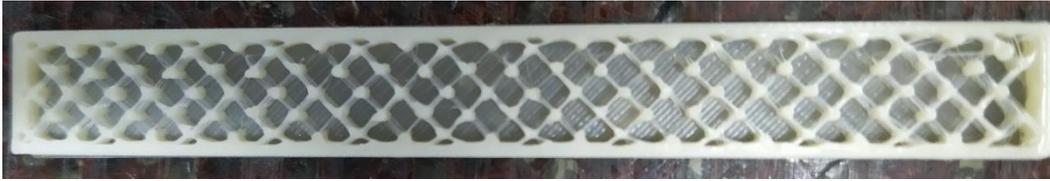


Figura 11. Patrón rectangular rectilíneo del 25% de densidad



Figura 12. Patrón octagonal del 25% de densidad



Figura 13. Patrón redondeado del 25% de densidad



Figura 14. Patrón celular del 25% de densidad

A simple vista (Figura 15) se observan pocas diferencias entre los distintos tipos de rellenos. Y las diferencias se reducen a medida que se incrementa el valor del porcentaje de relleno y el tamaño de las celdas es cada vez más pequeño.



Figura 15. Patrones al 25% de densidad. De izquierda a derecha: rectangular, octogonal, redondeado y celular

En la Figura 16 se muestra un ejemplo de relleno del 10% con patrón octogonal, donde se aprecia con mayor claridad el tipo de patrón, al tener las celdas de la trama mayor tamaño.



Figura 16. Patrón octogonal con densidad del 10%

En la Figura 17 y la Figura 18 se observa la diferencia entre imprimir con densidad del 50% y con densidad del 100% o relleno sólido.

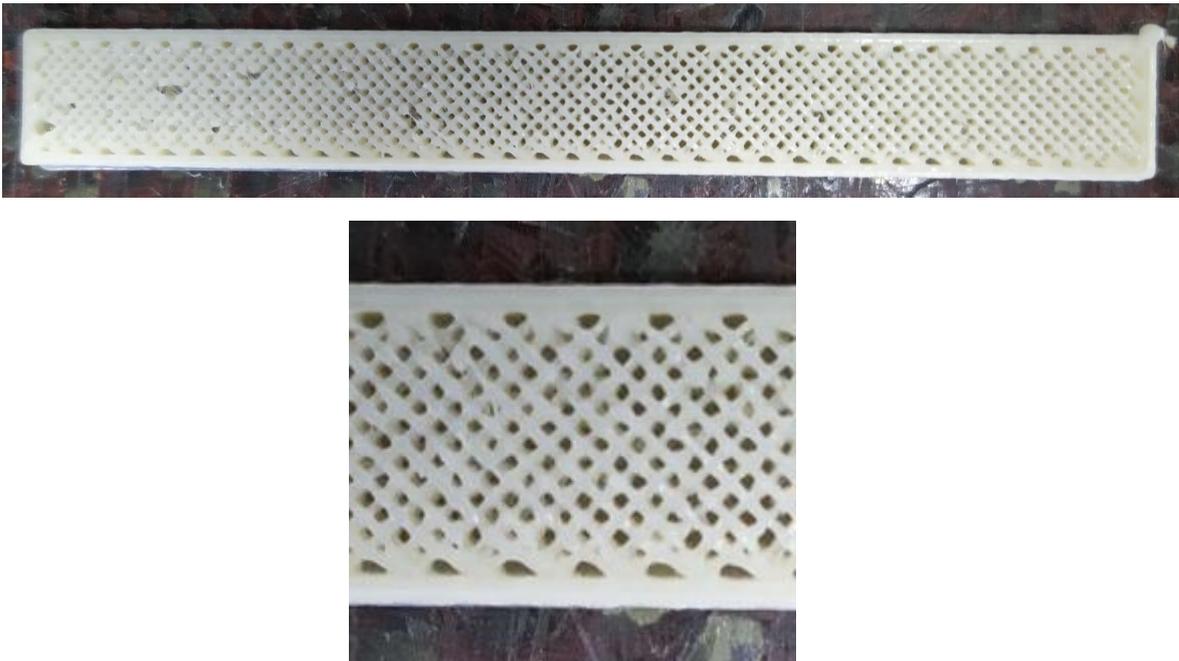


Figura 17. Patrón rectangular del 50 % de densidad



Figura 18. Patrón del 100 % de densidad

Se observa que cuando la densidad de relleno es del 100%, es decir, se imprime una pieza densa, se difuminan las diferencias entre los distintos patrones de relleno.

El estilo de relleno rectangular rectilíneo es el más rápido, pero el estilo octogonal, similar a un patrón de nido de abeja, se asocia con la obtención de mejores prestaciones mecánicas. El estilo redondeado, a simple vista es similar al octogonal, pero con esquinas redondeadas en lugar de angulosas y es un poco más rápido que el octogonal, pero menos resistente. El estilo celular resulta similar al rectilíneo, con las esquinas más redondeadas.

Un elevado porcentaje de relleno se asocia a mayores tensiones internas que pueden influir negativamente en la deformación de las piezas. Un menor porcentaje de relleno resultará en una menor cantidad de plástico utilizada, un tiempo de impresión menor, y en piezas menos resistentes. El valor para la densidad de relleno entre el 20% y el 30% es suficiente para la mayoría de las piezas. Un valor de densidad de relleno del 100% resultará en una pieza maciza, lo cual puede ser necesario en piezas que vayan a resistir un esfuerzo mecánico significativo, especialmente si tienen perfiles delgados o detalles geométricos pequeños. Habitualmente Los programas de laminación se recomiendan el empleo de los siguientes patrones y densidad de relleno:

- piezas estéticas: 10-20% de relleno y patrón rectilíneo
- piezas genéricas: 20-30% de relleno y patrón rectilíneo
- piezas grandes que vayan a resistir fuerzas mecánicas: 40-50% de relleno y patrón nido de abeja u octogonal.
- piezas pequeñas que vayan a resistir fuerzas mecánicas importantes: rellenos de 100%.

En las figuras siguientes, se ilustra el concepto de espesor de pared junto con el patrón y densidad de relleno.

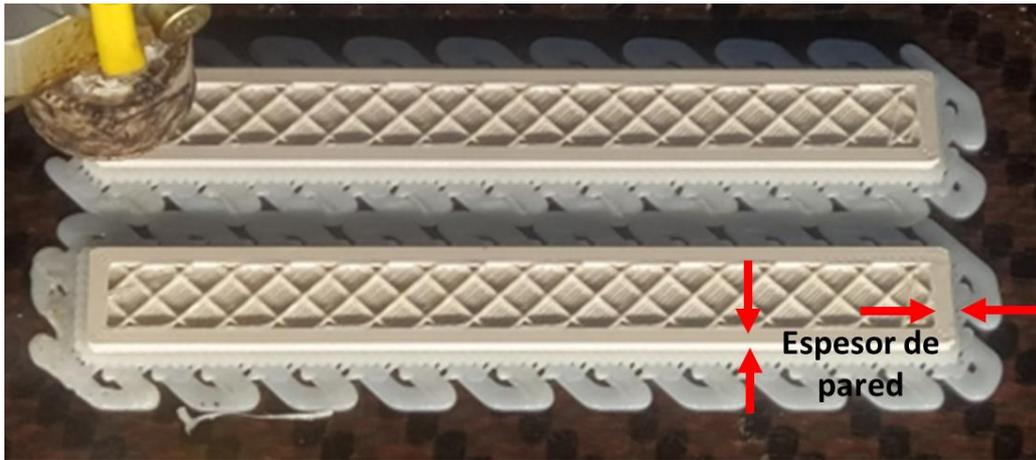


Figura 19. Relleno rectangular del 20%. Espesor de pared 0,8 mm

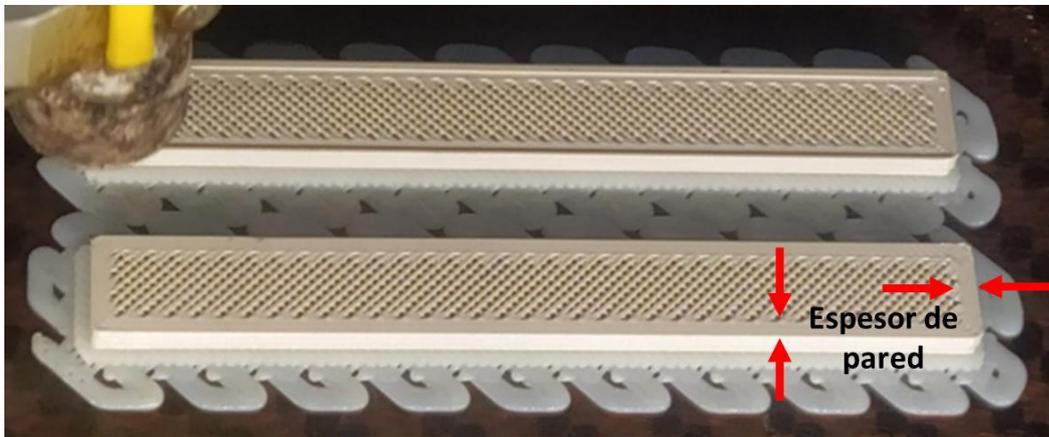


Figura 20. Relleno rectangular del 50%. Espesor de pared 0,8 mm

El concepto de altura de capa se muestra en la Figura 21, donde el espesor de la pieza impresa está formado a partir de la deposición y unión de un número de cordones de material cada uno con una altura determinada, que es el valor de la altura de capa en mm.

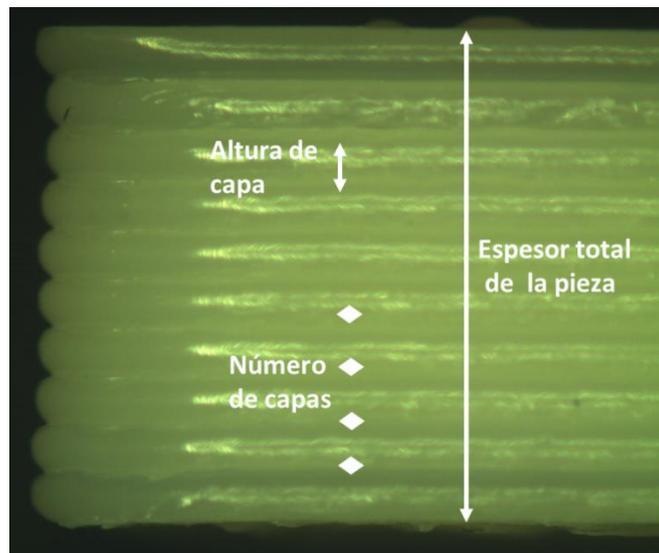


Figura 21. Capas depositadas y espesor de la pieza impresa

La altura de capa influye en el acabado estético de la pieza, pero también en sus propiedades mecánicas. A menor altura de capa, se obtendrá un acabado de la pieza más fino y además se mejora la adherencia entre capas, mientras que con una altura de capa mayor se produce el efecto contrario.

En la Figura 22 se muestran dos piezas impresas con distinto espesor de pared. Así mismo se observa que cada una de las piezas está impresa con distinto porcentaje o densidad de relleno.

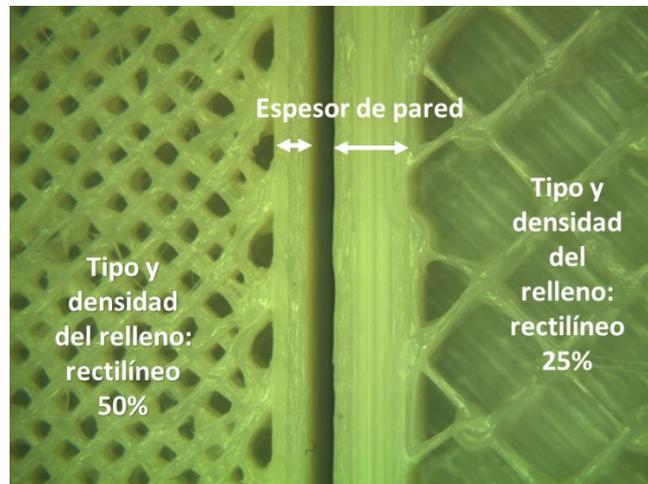


Figura 22. Comparación entre espesores de pared y densidad de relleno

A partir de la observación de las muestras impresas, se puede concluir que el patrón y porcentaje de relleno, la altura de capa y el espesor de pared influirán en las prestaciones físico-mecánicas y morfológicas de las piezas, y en el consumo de material y tiempo empleado en la fabricación de las mismas.

En la Tabla 3, elaborada mediante una simulación utilizando el software de laminación Kisslicer, se observan los tiempos y consumos de material, involucrados en la impresión del mismo tipo de pieza (probeta de 80 mm x 10 mm x 4 mm) modificando los valores del estilo y densidad de relleno, la altura de capa, y los espesores de piel y de pared.

Tabla 3. Tiempo de impresión 3D y consumo de material dependiendo de las variables de impresión utilizadas

Estilo de relleno	densidad del relleno (%)	altura de capa (mm)	espesor de piel (mm)	espesor pared (nº de vueltas)	tiempo de impresión (min)
rectilíneo	25	0,2	0,4	2	14,1
octogonal	25	0,2	0,4	2	15,42
redondeado	25	0,2	0,4	2	15,42
celular	25	0,2	0,4	2	14,85
rectilíneo	50	0,2	0,4	2	17,43
rectilíneo	100	0,2	0,4	2	24,67
rectilíneo	25	0,1	0,4	2	24,26
rectilíneo	25	0,2	0,4	2	14,1
rectilíneo	25	0,4	0,4	2	8,76
rectilíneo	25	0,2	0,4	2	14,1
rectilíneo	25	0,2	0,8	2	16,88
rectilíneo	25	0,2	0,4	2	14,1
rectilíneo	25	0,2	0,4	4	16,39

A la vista de estos datos se comprueba que:

- el patrón de relleno rectangular rectilíneo es el más rápido y el que consume menos material
- el patrón octogonal y el redondeado son parecidos en consumo de material y tiempo de impresión
- el patrón celular, después del rectilíneo, es el que utiliza menos material y tiempo de impresión
- el aumento de la densidad del patrón de relleno determina un aumento del tiempo de impresión y del consumo de material.
- la altura de capa influye significativamente en el tiempo de impresión utilizado. La reducción de la altura de capa aumenta el tiempo de impresión.
- el consumo de material aumenta con el aumento del espesor de la capa.
- el aumento del espesor de pared aumenta el consumo de material y el tiempo de impresión.

También hay que señalar que las características superficiales y morfológicas, así como las y prestaciones físico-(mecánicas de las piezas impresas, están influenciadas por los materiales de partida, por las variables como la temperaturas y velocidades de impresión, y por las estrategias seguidas en la orientación y colocación de las piezas en la plataforma de construcción.

Las temperaturas de impresión influyen en la adhesión entre capas y a la plataforma de construcción, así como en la deformación de la pieza final. Las temperaturas de impresión están relacionadas con las características térmicas y reológicas del polímero utilizado. Estas temperaturas son la temperatura de impresión, la temperatura de la plataforma de construcción y la temperatura de la cámara donde se construye la pieza.

En el caso de la velocidad de impresión o de extrusión, que se mide en mm/s de material extruido, con la misma temperatura de impresión 3D, un valor elevado de la velocidad de extrusión implica menor anchura del cordón extruido, y por lo tanto menor deposición de material. Si la velocidad de extrusión del plástico es demasiado alta se corre el riesgo de que el cordón de material no se adhiera correctamente a la capa anterior. Una deposición del material más lenta asegura una mejor adherencia entre las capas depositadas. Para aumentar la velocidad de impresión es conveniente aumentar la temperatura de impresión.

En la impresión 3D por extrusión, la naturaleza, composición y microestructura de los materiales también influyen en el proceso y características de las piezas impresas. La circularidad y la tolerancia dimensional del diámetro de los filamentos de impresión 3D, el contenido de humedad y la presencia de porosidad interna, la rugosidad superficial, la dureza y la rigidez del filamento, influyen en el proceso de impresión y en las prestaciones dimensionales y funcionales de las piezas impresas. Comercialmente los filamentos de impresión 3D de calidad se ofrecen con tolerancias en el diámetro entre $\pm 0,03$ mm o $\pm 0,05$ mm, valores por encima pueden determinar pérdida de repetibilidad en el proceso. Por otro lado, la naturaleza de la resina polimérica y la presencia de refuerzos, aditivos y cargas formando parte en distintas proporciones, de los filamentos de impresión determinan valores reológicos, térmicos, físicos que a su vez producen variabilidad en el proceso y en las piezas impresas.

Una de las características de las piezas plásticas impresas con tecnología de extrusión es que mecánicamente son anisotrópicas, es decir sus propiedades varían en función de la dirección considerada en el proceso de impresión. En la Norma UNE- EN-ISO – ASTM 52921: 2017 se indica la terminología a seguir para identificar la orientación con la que se han elaborado las piezas impresas.

En la Figura 23 se ilustra un ejemplo de la nomenclatura para definir la orientación en la impresión de las piezas. El orden de las letras se establece en función del mayor valor de la medida en el eje correspondiente. La primera letra corresponde a la dirección con mayor dimensión y así sucesivamente.

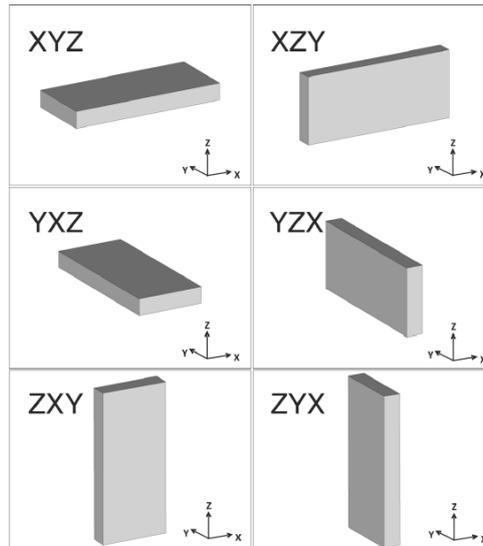


Figura 23. Orientación de las piezas impresas (UNE EN ISO ASTM 52921:2017)

Si existe simetría direccional o de rotación, la denominación se puede simplificar y representar la orientación de las piezas con dos letras, tal como se muestra en la Figura 24.

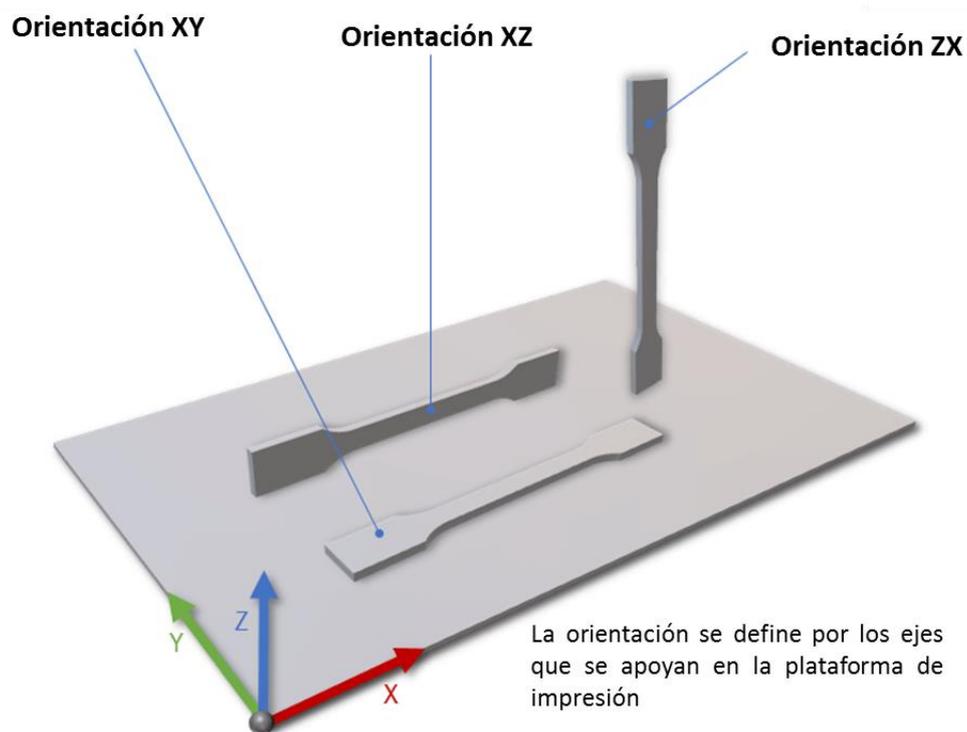


Figura 24. Simplificación de la nomenclatura de orientación de las piezas impresas.

El proceso de impresión tiende a crear de forma inherente debilidad mecánica en la dirección de construcción del eje Z, ya que la unión entre las capas impresas es la más débil. Por ejemplo, en el caso del ácido poliláctico (PLA), material utilizado en prototipaje y por impresoras de escritorio, se ha observado que la resistencia mecánica en la dirección del eje Z es entre un 20 % y 30 % menor que en las direcciones X o Y, y la elongación máxima la mitad. Diversos estudios [6], [9], [10], [11], [12], [13], han confirmado que las características dimensionales y de acabado, y las

prestaciones físicas y mecánicas de los productos, están influenciadas por los materiales de partida, y por las variables y las estrategias de construcción. Se han identificado hasta 42 parámetros influyentes relacionados con el proceso, el material y los fenómenos físicos que se producen [14].

A todo esto, hay que añadir que las propias impresoras, por la calidad y robustez de sus componentes, la rigidez de su estructura, o la calibración y horizontalidad de la bandeja de impresión, también influyen decisivamente en las características de las piezas impresas [15].

Un elemento importante en la impresión por extrusión son las boquillas. Las boquillas influyen significativamente en la precisión dimensional de los detalles geométricos y en la productividad del proceso. A la hora de clasificar una boquilla se tienen en cuenta dos características principales: el material de la boquilla y el diámetro del orificio de salida. las boquillas con diámetros de 0,4 mm - 0,6 mm son habituales en las impresoras de filamento. En el caso de las impresoras que procesan pellets en lugar de filamentos, suelen emplearse boquillas de mayor diámetro incluso por encima de 2 mm, pero estas impresoras solo representan a una pequeña fracción del total de las impresoras de extrusión.

El material más utilizado para las boquillas de los extrusores es el latón, por su facilidad de mecanizado, coste, conductividad y estabilidad térmica. Su inconveniente principal es el rápido desgaste cuando se procesan materiales abrasivos como los compuestos que contienen fibras de refuerzo. Para solucionar el problema de rápido desgaste asociado a las boquillas de latón, se utilizan boquillas de acero endurecido e inoxidable, más resistentes al desgaste, pero con menor transmisión de calor. También se disponen, de boquillas especiales que añaden a una boquilla de latón una punta incrustada de rubí. Esta combinación busca mantener estable la temperatura de impresión, y asegurar la durabilidad de la boquilla y la precisión de impresión. El desgaste de las boquillas puede determinar que varíen las condiciones de impresión desde el principio hasta el final de la fabricación de la pieza, afectando por lo tanto a la repetibilidad del proceso. En el caso de las habituales boquillas de latón, en unas pocas horas de impresión con materiales abrasivos, la dimensión del diámetro del orificio de salida puede multiplicarse por 2. En la Figura 25 se muestran boquillas de impresión 3D elaboradas con distintos materiales.



Figura 25. Ejemplos de boquillas de impresión 3D.

Para la selección de la boquilla de impresión, también se establecen recomendaciones generales en función de los materiales a imprimir o del tamaño y morfología de las piezas:

- con materiales convencionales de impresión, para obtener piezas de tamaño intermedio, se recomienda el empleo de boquillas de latón de 0.40 mm de diámetro. Para piezas pequeñas y con mucho detalle geométrico, se recomiendan boquillas de latón de 0.25 mm, y para piezas de gran tamaño boquillas de Latón 0.8 mm.
- con materiales abrasivos que contengan fibras (vidrio, carbono) se recomiendan boquillas de acero endurecido o especiales antiabrasión, de diámetro por encima de 0.50 mm. Por debajo de este valor, surge el riesgo de atasco del material en el extrusor, por la longitud de las fibras de refuerzo

La boquilla también se asocia con la altura de capa a depositar, ya que habitualmente se recomienda que el valor máximo seleccionado para la altura de capa sea del 80% del diámetro de salida de la boquilla utilizada.

Otros conceptos adicionales relacionados con la impresión 3D están relacionados con los programas laminadores con los que se trabaja en las impresoras, conceptos como:

- *fileteado / slicing*: se le denomina al proceso de generación del fichero *g-code* a partir de un fichero de dibujo con formato *stl*, que representa a la pieza a imprimir.
- *stl*: es el formato habitual del fichero que se emplea para informar de la geometría del modelo a imprimir al software laminador
- *g-code*: son el conjunto de instrucciones aceptadas por las impresoras para construir las piezas.

En el proceso de impresión 3D también se encuentran implicados los software o programas de laminación o impresión. El software de laminación calcula las trayectorias que debe describir la punta del extrusor de la impresora 3D en su proceso de construcción de la pieza, a partir de modelos tridimensionales basados en mallas. La entrada de información al software de laminación son ficheros "*stl*", y la salida son ficheros "*gcode*". Para cada capa depositada, el programa de laminación tiene que generar una ruta que incluye el movimiento en dos ejes, y la velocidad de desplazamiento de la punta del extrusor. Si ésta no se calcula correctamente, la impresión 3D no será precisa. Las trayectorias del cabezal extrusor deben generarse de manera que el modelo sea imprimible, estable y equivalente a la forma y dimensiones del diseño original.

El catálogo disponible de software de laminación es amplio (Cura, Slic3r, simplyfy3D, Kisslicer, etc). Cada software presenta unas características propias relacionadas con aspectos como la velocidad de importación y tratamiento de los ficheros ".*stl*", con la forma de visualización y presentación de los resultados, con la sencillez en la utilización, o con la programación de las variables de impresión 3D.

2.2.1. Características de los filamentos de impresión 3D

Uno de los principales factores que influyen en la estabilidad del proceso de impresión por extrusión, es el control del diámetro y la circularidad de filamento de impresión 3D. Los filamentos de impresión 3D se obtienen a partir de un proceso de extrusión-filamentado. En la Figura 26 se muestra un ejemplo de una línea de fabricación industrial de filamentos de impresión 3D de la empresa Colorfabb, referente en la fabricación de este tipo de materiales.



a)



b)

Figura 26. a) Línea de filamentos de impresión 3D. b) Zona de calibración laser y arrastre

La velocidad de flujo de material de la impresora se establece en función del valor nominal de diámetro del filamento de impresión 3D, que alimenta la impresora y la impresora no se autorregula en el proceso de impresión, por lo que, si el diámetro del filamento fluctúa, la cantidad de material que es extruido será inconsistente, y puede dar lugar a la sobre-extrusión del material, o a impresiones deficientes debido a una sub-extrusión de material. El software de impresión calcula el flujo de material a extruir en función del valor nominal del diámetro del filamento. Los filamentos de impresión 3D son de 1,75 mm o de 2,85 mm de diámetro.

Idealmente, el filamento debe tener un diámetro constante en toda la bobina. Sin embargo, en la realidad, debido a pequeñas variaciones en el proceso de fabricación del filamento, siempre existe una tolerancia. La tolerancia dimensional de un filamento describe la variación de diámetro de este. Una tolerancia de diámetro de $\pm 0,05$ mm es considerada una tolerancia excelente, que se logra, por ejemplo, mediante la utilización en el proceso de fabricación del filamento, de sistemas de control dimensional láser de cuatro ejes. Estos sistemas miden del orden de 1.000 veces por segundo los filamentos y aseguran tolerancias de $\pm 0,05$ mm, en la elaboración de los filamentos de 2,85 mm y de 1,75 mm.

Si el filamento de la impresora es perfectamente circular, se imprime mejor. Si la circularidad es deficiente, se pueden producir atascos o la extrusión no uniforme del material. El software de impresión trabaja considerando que la sección del filamento es perfectamente circular.

El diámetro escogido para el filamento de impresión 3D determina las características del extrusor de la impresora. Habitualmente con impresoras industriales de extrusión de filamento, se utilizan filamentos de 2,85 mm de diámetro en lugar de 1,75 mm. La razón es porque cuando el diámetro del filamento de impresión es mayor, el engranaje extrusor que empuja al material de impresión tiene que dar menos vueltas para dosificar la misma cantidad de material. Esta reducción del esfuerzo del motor de pasos es beneficiosa a la hora de realizar impresiones de larga duración. Con filamentos de 1,75 mm de diámetro, los motores de pasos se pueden llegar a sobrecalentar, perder pasos y arruinar la impresión de la pieza. En la Figura 27 de elaboración propia se esquematiza un extrusor de impresora de filamento, con algunos de sus constituyentes.

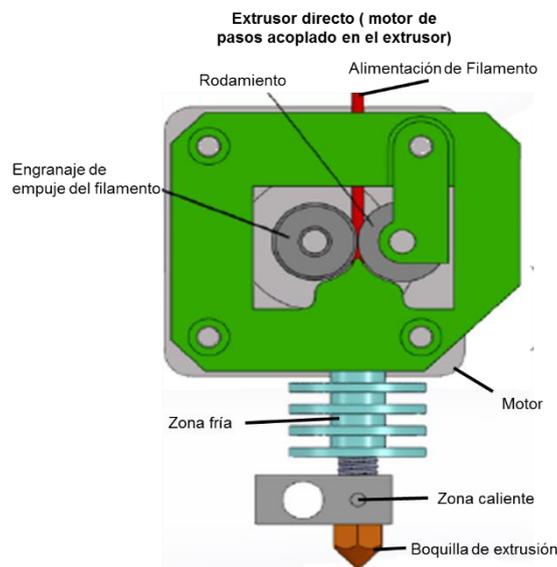


Figura 27. Elementos de un extrusor de filamento

La medida de 2,85 mm para el filamento de impresión es beneficiosa cuando se emplean boquillas de extrusión con diámetros del orificio de salida más grandes de lo habitual, por encima de 0.8mm, o al imprimir materiales elastómeros o materiales frágiles. El filamento de 2,85 mm tiene la ventaja de ser más resistente a la flexión que el mismo filamento en 1.75 mm. Gracias a esa resistencia, el material tiene mayor capacidad de empuje y permanece más tenso a la hora de ser bobinado, lo que ayuda a los fabricantes a conseguir bobinas con un alineado casi perfecto y libre de solapamientos entre los cordones de los filamentos.

Sin embargo, cuando se utilizan boquillas de impresión de diámetro inferior al habitual, por debajo de los 0,4 mm, el utilizar filamentos de 2,85 mm resultan menos apropiados, ya que sería necesario trabajar con muy bajas velocidades de extrusión y se pierde precisión en la dosificación para conseguir detalles geométricos precisos.

El filamento de 1,75 mm de diámetro es más adecuado para un uso no profesional, con impresoras 3D de escritorio, con las que no es habitual realizar impresiones de larga duración, de muchas horas o incluso días. Por el contrario, el filamento de 2,85 mm es más apropiado para impresoras 3D profesionales o industriales, con las que se suelen realizar impresiones de varios días de duración. Para la fabricación de piezas de gran tamaño, puede ser necesario recurrir a impresoras industriales que procesan pellets, para que el tiempo empleado en la impresión sea razonable.

El área de la sección transversal del filamento determina la cantidad correcta de plástico a extruir y la calidad final de las impresiones. El hecho de conocer el área del filamento y la velocidad con la que se extruye le permite a la impresora conocer el volumen de plástico que está expulsando por segundo en cualquier momento dado. Esto, junto con la velocidad con que la boquilla de la extrusora se mueve en relación con la cama de impresión permite establecer una relación entre el diámetro del filamento (y el error de este) y su efecto en la calidad del objeto imprimido. En la Figura 28, el anillo verde representa la tolerancia dimensional del filamento de impresión 3D y como se traslada a los cordones que van formando la pieza impresa al salir por la boquilla de extrusión [16].

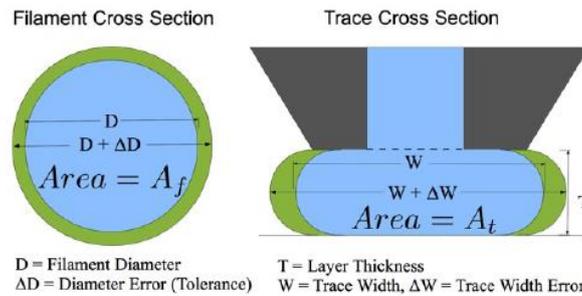


Figura 28. Sección y tolerancia de un filamento de impresión

El área de color verde muestra la diferencia de material que fluye por la boquilla respecto de lo previsto por el software laminador en la impresión. Una tolerancia no controlada producirá errores dimensionales y capas impresas no controladas. La misma tolerancia de $\pm X$ mm para filamentos de 2,85 mm y de 1,75 mm de diámetro, determina mayor error en el filamento de 1,75 mm. En esta tesis se ha trabajado con filamentos de 2,85 mm de diámetro.

2.2.2. Materiales termoplásticos de alta temperatura para la impresión 3D por extrusión

Los polímeros termoplásticos se caracterizan porque al ser calentados pasarán de un estado sólido a un estado de líquido viscoso, que al ser enfriado se solidifica de nuevo. Este proceso se puede repetir bajo condiciones que no produzcan la degradación térmica del polímero, este es el motivo por el que los polímeros termoplásticos son reprocesables. Por otro lado, a los materiales termoplásticos, utilizando técnicas de *compounding*, se les pueden aumentar sus prestaciones mecánicas y térmicas, mediante la realización de mezclas con otros termoplásticos, o mediante la inclusión en su composición de aditivos, cargas o refuerzos.

Habitualmente se recurre a la figura de una pirámide como la de la Figura 29 de elaboración propia, para representar un ranking entre las familias de resinas termoplásticas, en función de su resistencia térmica, su consumo y su naturaleza amorfa o semicristalina.

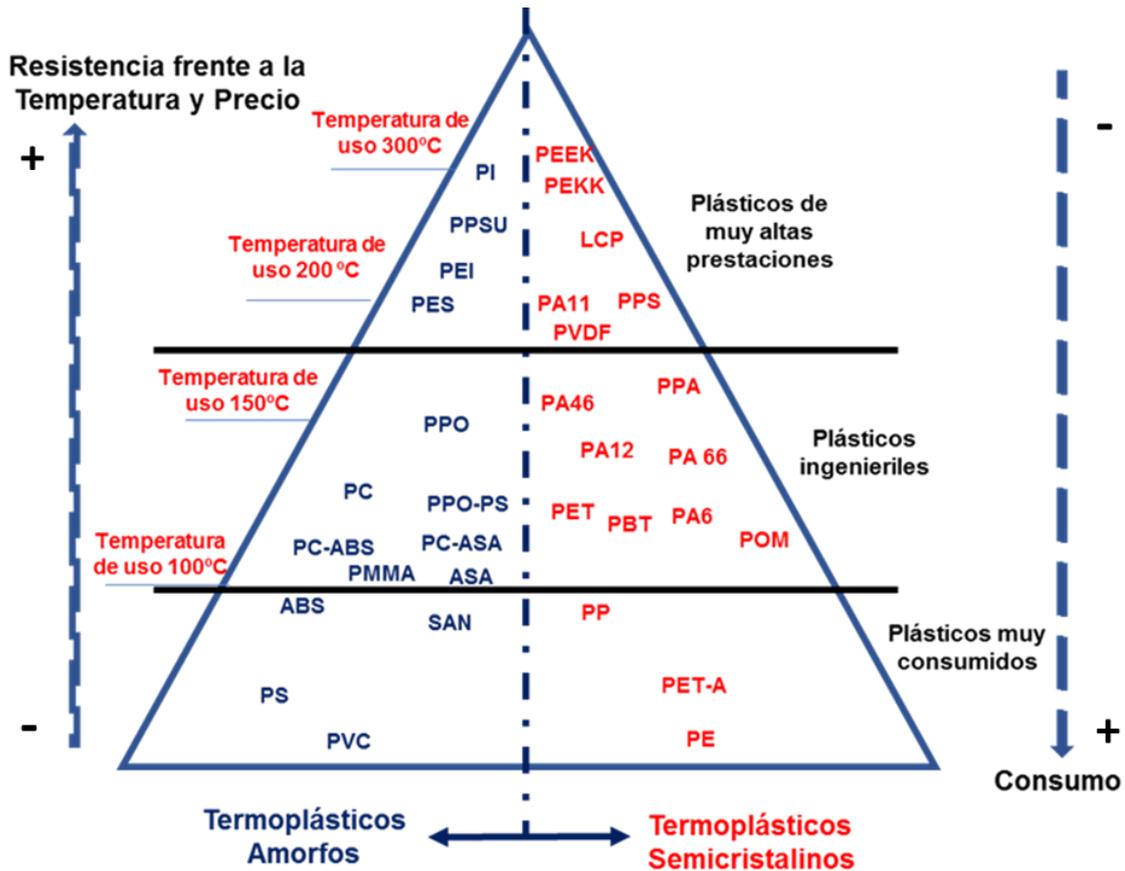


Figura 29. Pirámide de materiales termoplásticos

Los termoplásticos semicristalinos tienen una estructura molecular altamente ordenada con puntos de fusión bien definidos. No se ablandan gradualmente con el aumento de la temperatura, permaneciendo en estado sólido hasta que se absorbe una determinada cantidad de calor, transformándose bruscamente en un fluido viscoso, a esta temperatura se la denomina temperatura de fusión cristalina (T_m). El flujo fundido de un termoplástico semicristalino es anisotrópico, contrayéndose menos en la dirección del flujo que en la dirección transversal al flujo. En general la resistencia química de los polímeros semicristalinos es buena, y retienen parte considerable de su resistencia mecánica y rigidez incluso sobrepasando considerablemente el valor de la temperatura de transición vítrea que tengan asociada. La temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero termoplástico semicristalino marca la transición de un estado sólido a un estado en el que el material reduce su dureza y rigidez.

Los termoplásticos amorfos tienen una estructura molecular ordenada de manera aleatoria, y no poseen un punto de fusión claramente definido, no tienen T_m asociada, solamente poseen T_g y se ablandan progresivamente una vez superado el valor de la T_g a medida que aumenta la temperatura a la que son sometidos. La viscosidad en estado fundido de los polímeros amorfos se reduce gradualmente con el aumento de la temperatura, pero en general no fluyen tan fácilmente como los termoplásticos semicristalinos. Su flujo en estado fundido es de carácter isotrópico, contrayéndose uniformemente tanto en la dirección del flujo como en la dirección transversal al flujo, como resultado, los termoplásticos amorfos se contraen en los moldes menos que los polímeros semicristalinos y muestran menos tendencia a deformarse que los materiales semicristalinos. Los polímeros termoplásticos amorfos pierden rápidamente su resistencia mecánica una vez que se supera el valor de la T_g que tienen asociada.

En general los termoplásticos amorfos se caracterizan por ser más fácilmente procesables y facilitar la obtención de piezas dimensionalmente más estables, que los termoplásticos semicristalinos, ya que su viscosidad en estado fundido es menos sensible a los cambios de temperatura, y por otro lado, no son sensibles a la existencia de efectos de distorsión o deformación dimensional, producidos por cambios en el porcentaje de cristalinidad en distintas

zonas de las piezas elaboradas, que pueden producirse en los termoplásticos semicristalinos si no se controlan adecuadamente por ejemplo las temperaturas de procesado. Estas circunstancias recomendarían el empleo de termoplásticos amorfos en la obtención de moldes impresos.

En la aplicación de las resinas termoplásticas en moldes impresos, las que sean seleccionadas deberán ser capaces de soportar las condiciones térmicas implicadas en los procesos de transformación que soporta un molde para fabricar piezas plásticas.

En el mundo de la impresión 3D por extrusión, la familia de materiales que ha destacado para su utilización en aplicaciones que deben soportar elevadas temperaturas, como es el caso de los moldes impresos, ha sido la de las poliaril éter cetona (PAEK). Se trata de plásticos que soportan altas temperaturas, por encima de los 200°C en continuo, manteniendo los valores de resistencia mecánica. En la familia PAEK se incluyen el poliéter eter cetona (PEEK), el poliéter-cetona-cetona (PEKK) y la poliéter imida (PEI).

El **PEEK** es el material más cristalino de las tres variedades de la familia PAEK. Posee los mayores valores de resistencia mecánica. El grado de cristalinidad que se consigue en la pieza impresa depende de las temperaturas utilizadas en su impresión, y afecta a la estabilidad dimensional, las propiedades mecánicas y la resistencia química final de las piezas impresas. La impresión de PEEK requiere impresoras industriales con cámaras cerradas y calefactadas a temperatura de, por lo menos 120°C [17].

El **PEKK**, surge como alternativa más fácilmente procesable que el PEEK, y prestaciones similares. El PEEK en su estructura posee una fracción amorfa y una fracción semicristalina y sus propiedades se pueden modular en el proceso de impresión 3D, ya que en función de las temperaturas utilizadas se pueden conseguir piezas impresas amorfas o semicristalinas. El PEKK destaca por encima del PEEK en su resistencia a la compresión, siendo hasta un 80% superior. Además, muestra resistencia química a una gran cantidad de fluidos: hidrocarburos, fluidos de la automoción, alcohol y soluciones acuosas. El PEKK puede imprimirse con una temperatura 100°C inferior que la utilizada en la impresión de PEEK, obteniéndose una pieza de naturaleza amorfa. Esto facilita el proceso de impresión, reduciéndose los gradientes térmicos y el coeficiente de expansión térmica. Las prestaciones finales de las piezas impresas con PEKK se pueden optimizar mediante la aplicación de un tratamiento térmico de recocido, para conseguir el máximo grado de cristalinidad que se traduce mayores prestaciones termo-mecánicas.

El **PEI** comparado con el PEEK ofrece menor resistencia térmica, pero es más económico. En impresión 3D se utilizan fundamentalmente 2 grados de PEI, cuya marca comercial es Ultem 1010 y Ultem 9085. El Ultem es un material de la empresa Sabic, que absorbió en 2007 la sección de plásticos de General Electric, creadora del material en 1980. El PEI también necesita para su impresión 3D de un entorno térmicamente controlado para garantizar la estabilidad dimensional, las propiedades mecánicas, el acabado superficial y la repetitividad de la pieza impresa.

El catálogo de los materiales de impresión 3D de alta temperatura, se completa con las poliarilcetonas (PAEK), la polisulfona (PSU), la polifenil sulfona (PPSU), la polietersulfona (PES), y el polisulfuro de fenileno (PPS).

Las **PSU** son una familia de termoplásticos de altas prestaciones térmicas, se emplean en el rango de temperaturas de -100°C a + 200°C. Son polímeros amorfos con alta temperatura de transición vítrea, buena resistencia mecánica y rigidez. La unidad básica de repetición de cualquier polisulfona contiene unidades de sulfona, arilo y éter como parte de la estructura principal. En la familia de las polisulfonas se incluyen polímeros como las PSU, PES, y PPSU. Los filamentos de PSU se basan en marcas como el Ultrason de Basf. Las PPSU [18] es una sulfona aromática. Los filamentos de impresión 3D de PPSU se basan en marcas de polímeros como el Radel R de Basf. La PPSU ofrece mejor resistencia al impacto y resistencia química que la PSU y la PEI.

Debido a su elevado precio, las polisulfonas se emplean en aplicaciones especiales. La naturaleza amorfa de las polisulfonas determina una contracción mínima de las piezas moldeadas y su estabilidad dimensional durante su vida útil incluso trabajando a altas temperaturas de uso. El PPSU tiene mejor resistencia química y a los impactos que los PSU y PES, soporta la esterilización con vapor mejor que otros materiales de este grupo de polímeros, y es resistente a los detergentes y desinfectantes. Su temperatura de servicio se sitúa en el entorno de los 180°C [19]. La temperatura de servicio de la PSU es de 160°C. La PSU es una alternativa al PEI. La PSU se puede utilizar en aplicaciones en las que otros polímeros como el policarbonato, el polióxido de metileno, o los polialquil tereftalatos, no consiguen superar los requerimientos.

El **PPS** ofrece excelente resistencia térmica y mecánica, y se trata de uno de los polímeros con mayor resistencia química, siendo insoluble en prácticamente todos los disolventes conocidos por debajo de los 200°C de temperatura. El PPS tiene buen comportamiento inherente al fuego y es más fácil de imprimir que el PEEK. Se trata de un polímero semicristalino con una Tg de 85°C y una Tm de 285°C. Su descomposición térmica comienza a partir de los 400°C. Las piezas impresas de PPS se someten a un postproceso térmico de recocido para conseguir su máxima cristalización y optimizar sus propiedades térmicas, mecánicas y de resistencia química.

La impresión 3D de los filamentos de termoplásticos de alta temperatura, necesita de impresoras adaptadas. En el siguiente listado se citan ejemplos de impresoras para trabajar con termoplásticos de alta temperatura:

- impresoras Fortus450 MC y F900 PRO [20] (USA) son compatibles con los grados de Ultem y el PEKK Antero 800NA. Se trata de impresoras de grandes dimensiones, con volúmenes de trabajo cercanos al metro cúbico.
- impresora HSE 180-S de [21].
- impresora Multi1000H de 3DInnovation (Francia).
- impresora HTP 260 de [22] (Alemania).
- impresora Argo 500 de Roboze (Italia).
- impresora Minifactory Ultra (Finlandia). Incorpora la posibilidad de realizar un postproceso de recocido en la misma cámara calefactada.
- 3DGence con su Impresora Industry F340 de 3DGence (Polonia). Tiene la posibilidad de intercambiar el extrusor permitiendo así la utilización de prácticamente todos los polímeros disponibles en el mercado para FDM. Su cabezal para materiales de altas prestaciones es compatible con el PEEK.
- impresora M2 de la empresa AON3D (Canada).
- impresora Funmat Pro 410 de Intamsys (China).
- impresora HT45 de La empresa Dynamical Tools (España).
- impresoras Spectral, A2V4, A4V4 de la empresa 3NTR (Italia)

Estas impresoras, trabajan con cámara de construcción caliente. De esta manera se consigue: buena adhesión entre las capas depositadas, alta resistencia mecánica, bajas tensiones residuales en las piezas impresas y baja tendencia al alabeo. La temperatura óptima que utilizar en la cámara caliente de la impresora es un valor próximo al valor de la Tg del material de impresión. Las temperaturas óptimas en la cámara de construcción para algunos materiales son las siguientes:

- PPSU: 225°C
- PEI - Ultem 1010: 210°C
- PEI - Ultem 9085: 185°C
- PEKK: 160°C
- PPS: 85° C

Con herramientas de caracterización térmica como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la termogravimetría (TG) se pueden obtener los valores de las temperaturas Tg, Tm, y de degradación térmica, que delimitan las temperaturas a utilizar en el proceso de impresión 3D de los materiales [23], [24].

2.2.3. Mezclas de termoplásticos para la impresión 3D por extrusión

Una línea de trabajo relacionada con los termoplásticos para la impresión de moldes, y como alternativa a la utilización de termoplásticos de altas prestaciones, consiste en explorar la utilización de mezclas de resinas, en las que una de las resinas de la mezcla sea de alta temperatura y aporte las prestaciones termo-mecánicas, mientras que la otra resina de la formulación facilite la procesabilidad y contribuya a reducir el coste del material. En estas formulaciones, polímeros con menores prestaciones térmicas, por ejemplo, del tipo del policarbonato (PC) o del acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), contribuirían a la procesabilidad y a la reducción del coste final en función de la proporción en la que fueran añadidos a la mezcla, modulando la resistencia térmica en el intervalo de temperaturas objetivo.

Entre las mezclas con interés práctico que pueden utilizarse en aplicaciones de utillajes impresos, para soportar temperaturas de moldeo altas, en el intervalo de los 100°C a 150°C, se encontrarían las combinaciones de PEI/PC, PPS/PC, PPE/PS, PSU/PC, o PSU/ABS.

El PEI Ultem 9085 que es un material de impresión 3D de altas prestaciones térmicas consiste en una mezcla de PEI/PC, mientras que el PEI Ultem 1010, con mayor resistencia térmica, es un grado de PEI puro. Se ha observado [25] que mezclas de PEI/PC con contenido de PC en el entorno del 20% en peso ofrecen resistencias térmicas y mecánicas superiores a las ofrecidas la mezcla comercial Ultem 9085. Por lo tanto, se puede estimar, que en el Ultem 9085, la proporción de policarbonato es inferior al 20% en peso.

Otras mezclas que podrían utilizarse en la impresión de piezas para soportar altas temperaturas se basarían en la combinación de PPS con PC [26] o en la combinación de poliéter de fenileno (PPE) con poliestireno (PS). En el caso de las mezclas basadas en PPE se ha estudiado la obtención de formulaciones con valores de la Tg entre los 115° C y los 215° C, en función de la relación de composición existente entre el PPE y el PS, tal como se observa en la Tabla 4 [27].

Tabla 4. Variación de la temperatura de transición vítrea y de la temperatura HDT en mezclas de PPE/PS

Componente	% en peso			
	20	40	60	80
PPE	20	40	60	80
PS	80	60	40	20
Tg (°C)	98	115	135	181
HDT (°C) a 1,84 MPa - ASTM D648 / ISO 75	95	107	123	140

En la mezcla de PPE y PS, el segundo aporta la resistencia frente a la oxidación y facilita la procesabilidad, mientras que la resistencia térmica es aportada por el PPE.

En GAIKER se han estudiado mezclas basadas en PESU obtenidas a partir de la combinación de PESU con PC, y de PESU con ABS, en las proporciones de mezcla 50% / 50% y 20% (PESU) / 80% (PC o ABS) para comprobar el efecto producido por la relación de composición entre los integrantes de la mezcla en la resistencia térmica, medida como el valor de la temperatura Vicat. Estos termoplásticos son compatibles entre sí, y la función de la PESU era la de aportar la resistencia térmica, mientras que la misión del PC y la del ABS era facilitar la procesabilidad y reducir el coste de la mezcla resultante, al tratarse la PESU de un termoplástico de alto coste. Las mezclas se realizaron mediante *compounding* con un equipo microcompounder con husillos contrarrotantes, utilizando PESU Veradel A201 NT (Solvay), PC Makrolon 2605 (Covestro) y ABS PD 17 y ABS HF (Elix Polymers).

Los valores de la Tg y de la temperatura de descomposición térmica de las resinas utilizadas en las mezclas, medidos con ensayos de calorimetría diferencial y termogravimetría, sirvieron para establecer las ventanas de procesabilidad a la hora de elaborar las mezclas. El valor de la Tg de la PESU es de 224, 8° C, mientras que los valores de Tg del PC y los ABS son de 142,7°C y 110°C respectivamente. La descomposición térmica del PC se inicia a la temperatura de 400°C, mientras que el ABS inicia su proceso de degradación a la temperatura de 300°C.

En el mezclado, para rebajar la viscosidad en estado fundido y facilitar la homogenización en la mezcla habitualmente se supera en unos 80°C - 100 °C, el valor de la temperatura de transición vítrea del componente con mayor valor de temperatura de transición vítrea, en este caso la PESU, pero la temperatura a la que se realiza la mezcla, tiene que situarse por debajo del valor de la temperatura a la cual comienza la degradación térmica del componente de la formulación con menor resistencia térmica. La ventana de procesabilidad para realizar las mezclas de PSU/ABS quedó delimitada en el intervalo de temperatura de los 304°C a los 324°C. Este rango se encontraba por encima de la temperatura de inicio de la degradación térmica del ABS (300°C). Por lo tanto, en el mezclado de PSU con ABS, este último termoplástico corre un alto riesgo de ser degradado térmicamente. En el caso de la mezcla de la PESU con el PC, se dispone de un cierto margen de temperatura para abordar el proceso de mezclado, sin iniciar la degradación térmica del PC.

La resistencia térmica de las formulaciones elaboradas, se midió con el valor de la temperatura Vicat. En los polímeros amorfos, el punto Vicat se aproxima a la temperatura en la que empieza el reblandecimiento del material. La temperatura Vicat, aporta una indicación de la máxima temperatura a la que puede utilizarse un material durante cortos intervalos de tiempo, asimilables por ejemplo a un ciclo de moldeo en un proceso de transformación de polímeros. Esta temperatura máxima de uso, se sitúa entre 10°C -15°C por debajo del valor medido de la temperatura Vicat. Desde un punto de vista práctico, en los polímeros amorfos, también se considera, que la Tg marca la referencia a partir de la cual empiezan a perderse propiedades para soportar esfuerzos. [28].

En las mezclas de PESU/ABS con relación de mezcla del 50% - 50% se obtuvo un valor de temperatura Vicat (120°C/h ,1 kg) de 135,9 °C, pero se observó la degradación térmica del ABS de la mezcla por la elevada temperatura a la que se tuvo que realizar la formulación, debido a la presencia de PESU. En la mezcla de PESU/PC, con la relación 20% PESU / 80% PC, se obtuvo un valor de temperatura Vicat (120°C/h , 1 kg) de 152,2 °C. Esta mezcla podría soportar temperaturas de utilización en el entorno de los 140°C, valor suficientemente alto para la aplicación en utillajes impresos para el procesado de la mayoría de composites. Sin embargo se trata de formulaciones de elevado coste, que exigen condiciones exigentes y controladas de impresión 3D.

Una mezcla termoplástica con menores especificaciones térmicas y mecánicas que las basadas en termoplásticos de altas prestaciones, pero que puede ser viable para aplicarse en moldes impresos que tengan que soportar temperaturas de uso en el entorno de los 100°C, se basaría en la combinación del PC con el ABS (PC/ABS) o del PC con el ASA (PC/ASA).

El **PC** es un termoplástico amorfo, que ofrece baja contracción en moldeo (tanto en la dirección transversal como en la dirección paralela al flujo). Su Tg es de 145°C, lo que le confiere propiedades de resistencia térmica y de buena estabilidad dimensional. Las propiedades químicas del policarbonato son las de un polímero levemente polar. Los grupos carbonatos son sensibles a la hidrólisis y como están en la cadena principal, pueden provocar degradación en las propiedades del termoplástico. Generalmente el policarbonato no es sensible a ácidos orgánicos e inorgánicos en condiciones normales de temperatura y concentración, sin embargo, su resistencia a los demás compuestos orgánicos es baja. En la Tabla 5 se muestran las características térmicas del policarbonato [29].

Tabla 5. Características térmicas del policarbonato

Propiedades Térmicas	Valor
Coeficiente de Expansión Térmica ($\times 10^{-6} K^{-1}$) ASTM D696	66 - 70
Conductividad Térmica ($W m^{-1} K^{-1}$)	0,19 - 0,22 (a 23°C)
Temperatura Máxima de Utilización (°C)	115 - 130
Temperatura Mínima de Utilización (°C)	-135
HDT - 0.45 MPa (°C) - ASTM D648 / ISO 75	140
HDT - 1.8 MPa (°C) - ASTM D648 / ISO 75	128-138

El acrónimo del polímero **ABS** deriva de los tres monómeros utilizados para producirlo: acrilonitrilo, butadieno y estireno. Los bloques de acrilonitrilo proporcionan rigidez, dureza, resistencia a ataques químicos y estabilidad a alta temperatura, mientras que los bloques del elastómero butadieno, proporcionan tenacidad a cualquier temperatura, y el bloque de estireno aporta resistencia mecánica y rigidez. El ABS se produce mediante la polimerización del estireno y el acrilonitrilo en presencia de polibutadieno, quedando como producto una estructura de polibutadieno, que contiene cadenas de estireno acrilonitrilo (SAN) injertados en él. Una de sus características más sobresaliente, es su estabilidad dimensional, que permite emplearlo en la obtención de piezas con baja tolerancia dimensional. [30]. En la Tabla 6 se muestran las características térmicas de diversos grados de ABS.

Tabla 6. Características térmicas del acrilonitrilo-butadieno-estireno

Propiedades térmicas	Método ASTM	Unidad	Grados de ABS			
			Alto impacto	Impacto medio	Bajo Impacto	Resistente al calor
Coefficiente de expansión térmica	D696	(x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	95 - 110	70 - 88	70 - 82	65 - 93
Distorsión por calor	D648	°C a 1,8 MPa	93 - 99	96 - 102	96 -104	102-112

Un material que se asemeja al ABS es el acrilato-estireno-acrilonitrilo (**ASA**), que también es un terpolímero amorfo termoplástico. Fue introducido por primera vez por BASF en 1970, como una alternativa al ABS pero con mejor comportamiento frente al envejecimiento a la intemperie. La diferencia, a nivel químico, entre el ABS y el ASA radica en el elastómero utilizado. En el ASA se utiliza un elastómero acrílico a diferencia del butadieno en el ABS. En la Tabla 7 se muestran las características térmicas del ASA [31] donde se observa que la resistencia térmica puede ser ligeramente inferior a la del ABS.

Tabla 7. Características térmicas del ASA

Propiedad	Valor
Máxima temperatura de trabajo continuo (°C)	60
HDT (°C) - 0,45 MPa - ASTM D648 / ISO 75	97
HDT (°C) - 1,80 MPa - ASTM D648 / ISO 75	85
Temperatura de fusión. Rango (°C)	210-240
Contracción (%)	0,5

En la mezcla PC/ABS se suma la facilidad de procesado del ABS, con las propiedades mecánicas, resistencia a impacto y resistencia térmica del PC. Las propiedades del PC/ABS están determinadas por la relación de mezcla existente entre el PC y el ABS, y las características propias del PC y ABS empleados en la formulación (peso molecular, composición del ABS). Las resinas de PC/ABS encajan en aplicaciones en las que se necesita un material fácilmente procesable, baja contracción total, estabilidad dimensional y soportar temperaturas de deformación térmica (HDT) entre 95 -125 °C [32].

En esta tesis, se ha establecido el objetivo de estudiar materiales fácilmente imprimibles, que sean económicamente competitivos, y que puedan utilizarse en la elaboración de moldes impresos que soporten durante los ciclos de moldeo, temperaturas en el entorno de los 100°C. Para alcanzar este objetivo, las mezclas de PC/ABS son candidatos idóneos.

Analizando las hojas técnicas de los grados comerciales de PC/ABS, de la empresa Covestro [33] se confirma que la temperatura Vicat (con condiciones de carga y velocidad de calentamiento: 50 N, 120 °C/h) puede variar en el intervalo de 92° C a 142° C (Tabla 8).

Tabla 8. Datos de la temperatura Vicat/HDT de grados comerciales de PC/ABS

Características	Grado de Bayblend PC/ABS	HDT (°C) 1,80 MPa ISO 75-1	HDT (°C) 0,45 MPa ISO 75-1	T Vicat (°C) 50 N, 120°C/h ISO 306
Contenido de 9% de carga mineral, CTE reducido	T95 MF	124	136	142
Alta resistencia térmica y flujo fácil	FR1514	114	126	136
Mejora de la resistencia química y frente al stress cracking	FR1514BBS073	114	126	136
Grado de inyección para resistencia a alta temperatura, buen comportamiento de flujo	T90 HT	110	129	135
Excelente flujo, mejora calidad superficial para metalización	T80 XG	108	127	130
Grado de inyección para electrodeposición, flujo mejorado	T 65 PG	102	122	120
Para inyección, soplado y extrusión, mejora del impacto a baja temperatura	T65 HI	99	120	120
Mejora de la resistencia térmica	FR 3011	98	108	118
Grado de inyección, flujo mejorado y buena resistencia a impacto a bajas temperaturas	T 50 XF	99	120	115
Grado de extrusión	FR3030	98	106	115
Grado de inyección de propósito general para electrodeposición	T45 PG	95	112	112
Aumento de la resistencia térmica	FR 3010	90	100	110
Alta resistencia térmica y flujo fácil	FR3110TV	91	101	110
Mejora del flujo respecto del FR3010	FR3010 IF	88	98	108
Flujo mejorado, procesabilidad mejorada	FR3010 HF	90	100	108
Para aplicaciones de pared fina	FR3040	91	100	108
Contenido de 10% de carga mineral	ET3032 FR	94		108
Contenido de 10% de carga mineral, aplicaciones de pared fina, para aplicaciones de interior de ferrocarril. Las piezas finales necesitan recubrimiento	FR410 MT	94		108
Mejora de resistencia química y a la hidrólisis	FR3008 HR	85	95	103
Contenido de 10 % de fibra de vidrio	FR3305 TV (FV)	92	98	103
Contenido de 5% de carga mineral, aplicaciones de pared delgada	FR3020	85	95	103
Contenido de 15% de fibra de vidrio	FR3310 TV (FV)	92	98	100
Contenido de 15 % de carga mineral, rigidez aumentada	FR3021	85	92	98
Ignifugado	FR 3000	82	92	97
Ignifugado, grado general de inyección, mejora de resistencia química respecto del grado FR 3000	FR 3000 HI	82	92	97
Mejora de la fluidez	FR 3005 HF	81	90	96
Flujo fácil y aplicaciones de alto brillo	FR3200 TV	80		96

Tabla 9 se muestra la evolución del valor de la temperatura Vicat en las mezclas de PC/ABS a medida que se incrementa el contenido de ABS en las formulaciones. Se observa [34] que aumentando la proporción de ABS se reduce el valor de la temperatura Vicat y que con la proporción del 40% de ABS se mantiene un valor de la temperatura Vicat por encima de los 100°C.

Tabla 9. Temperatura Vicat en mezclas de PC/ABS

Composición	Vicat (°C) ASTM D648-72 (A)
100% PC	143,0 ± 0,1
PC – 5 % ABS	139,0 ± 0,1
PC – 10% ABS	136,8 ± 0,2
PC – 15% ABS	134,0 ± 0,1
PC – 20% ABS	131,5 ± 0,1
PC – 40% ABS	104,2 ± 0,3
100% ABS	92 ± 0,2

En la Tabla 10 se muestran valores del coeficiente de expansión térmica (CTE) de grados cargados y reforzados de PC/ABS de la empresa Covestro. Con porcentajes del 15% de refuerzo de fibra de vidrio se consiguen valores de 40 $\mu\text{m}/\text{m k}^{-1}$, y con porcentajes del 10 % de fibra de vidrio, valores de 48 $\mu\text{m}/\text{m k}^{-1}$. Con porcentajes del 10 % en carga mineral se consiguen valores de CTE de 50 $\mu\text{m}/\text{m k}^{-1}$. Estos valores de CTE son similares a los descritos para los grados de PEI Ultem de la empresa Sabic, utilizados en las experiencias de impresión 3D de moldes poliméricos [35].

Tabla 10. Valores del coeficiente de expansión térmica en formulaciones comerciales de PC/ABS

Características	Grado de Bayblend PC/ABS	HDT (°C) 1,80 MPa - ISO 75 -1	CTE paralelo 23 a 55°C 10 ⁻⁶ /K - ISO 11359 -1,2
Contenido de 10% de carga mineral	ET3032 FR	94	48
Contenido de 10% de carga mineral, aplicaciones de pared fina, para aplicaciones de interior de ferrocarril. Las piezas finales necesitan recubrimiento	FR410 MT	94	48
Contenido de 10 % de fibra de vidrio	FR3305 TV (FV)	92	50
Contenido de 15% de fibra de vidrio	FR3310 TV (FV)	92	40
Contenido de 15 % de carga mineral, rigidez aumentada	FR3021	85	46

En esta tesis se ha trabajado con grados de PC/ABS suministrados por la empresa Elix polymers. Tanto Covestro como Elix son fabricantes y suministradores europeos de referencia de esta familia de polímeros. Los grados de PC/ABS utilizados con valores más altos de temperatura Vicat fueron los grados Elix PC/ABS 5120 y Elix PC/ABS 5130. Sus datos de temperatura Vicat e índice de fluidez se indican en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos de temperatura Vicat e índice de fluidez de grados de PC/ABS

Grado	Temperatura Vicat (120N – 120°C/h) ASTM D648-72	Meltflow index (g/10 min) (260° C – 5 Kg) ISO 1133
PC/ABS 5120	120°C	21
PC/ABS 5130	130°C	21

El PC/ABS 5120 está compuesto por una mezcla de polímeros, con una base del 61,09% de PC, un 21,97% de SAN y un 15% de ABS. El PC/ABS 5130 está compuesto por una base del 69,96%

de PC, un 16,26% de SAN y un 12,32% de ABS. El grado 5130 con mayor proporción de PC en su composición, posee mayor valor de temperatura Vicat.

2.2.4. Sustancias para modificar las prestaciones de los materiales de impresión 3D

Una de las principales vías para modificar las prestaciones mecánicas, la resistencia frente a la temperatura, o para aumentar la estabilidad dimensional y reducir el coeficiente de expansión térmica de un polímero, consiste en la modificación de su composición mediante la formulación de la resina base con rellenos y refuerzos. Se dispone de un amplio catálogo de materiales con distintas características y prestaciones. Sustancias del tipo de: alúmina trihidratada, sulfato de bario, sulfato de calcio, negro de humo, grafito, caolín, mica, sílice, talco, microesferas de vidrio, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de basalto, fibras de carbono, fibras poliméricas, fibras naturales, o fibras metálicas; que se emplean para modificar las características físicas, la capacidad de aislamiento, la conductividad eléctrica y térmica, la resistencia mecánica, o el comportamiento frente al fuego, entre otras propiedades.

Se ha comprobado en esta tesis mediante caracterización con calorimetría diferencial de barrido (DSC), que la aditivación de rellenos de refuerzo a la matriz termoplástica, no aumenta el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) o del valor de la temperatura de fusión (T_m) cristalina, ya que estos parámetros dependen de la naturaleza de la matriz polimérica. En la Tabla 12 se observa como la temperatura de fusión cristalina de 3 grados de impresión 3D de poliamida 12 con distinta composición de refuerzo, no resulta modificada por la sustancia de refuerzo añadida, manteniéndose en el entorno del valor de 178°C de material sin modificar.

Tabla 12. Temperatura de fusión cristalina de distintos grados de poliamida 12 de impresión 3D

Tipo de termoplástico / grado de impresión 3D	Tipo de refuerzo	Temperatura de fusión cristalina - T_m (°C)
PA 12 / Nylon rigidink	Sin refuerzo	177,89
PA 12 / Nylon plus rigidink	Microesferas de vidrio	177,78
PA 12 / Carbonite rigidink	Fibra molida de carbono	177,71

Sin embargo, la temperatura sobre la que, si es posible actuar mediante la adición de rellenos, es el valor de la temperatura Vicat o de la temperatura HDT de un polímero termoplástico. En la Tabla 13 [27], se observa cómo influye el porcentaje de refuerzo, en el valor de las temperaturas Vicat y HDT y en el valor del coeficiente de expansión térmica, de un grado de policarbonato reforzado con 30% en peso de fibras de vidrio.

Tabla 13. Temperatura Vicat/HDT y CTE del Policarbonato

Propiedad	PC	PC 30% FV
CTE ($\mu/m/^\circ C$)	65	27
T_g (°C)	150	150
T^a Vicat (VST/B/120) (°C) ASTM D648-72	148	150
HDT A (°C) – 0,45 MPa ASTM D648	138	147
HDT B (°C) – 1,8 MPa ASTM D648	142	153

Como ya se ha indicado, las temperaturas, Vicat o HDT son una indicación de la resistencia frente a la temperatura de los materiales poliméricos, y pueden ser valores de referencia para la selección de los materiales a utilizar en la impresión de moldes poliméricos para procesos de moldeo de plásticos y composites.

Con la aditivación de refuerzos también se puede alterar la transferencia de energía térmica entre los cordones depositados de material fundido durante la impresión 3D, afectando al comportamiento de flujo y al hinchamiento del material a la salida de la boquilla de extrusión. Se

ha comprobado [36] que añadiendo un relleno con alta conductividad se mejora la transferencia de calor desde el elemento fusor de la impresora al material impreso, facilitando el flujo general. Adicionalmente se ha observado que la aditivación del filamento de impresión 3D con rellenos reduce el hinchamiento de la matriz polimérica [37].

En esta tesis el estudio de rellenos y refuerzos se ha limitado a 3 tipos de materiales, seleccionados en base a su morfología y tamaño, y a que su función principal es la de mejorar las prestaciones mecánicas de las matrices poliméricas.

Como representante de la estructura de refuerzo con forma laminar se ha considerado a la mica. Las microesferas de vidrio macizas como representantes de la forma esférica. Y la fibra de carbono como representante de la estructura de refuerzo con forma fibrilar

La mica es considerada una alternativa económica a la fibra de vidrio, aunque ofrece menores prestaciones mecánicas que ésta última. La mica tiene un bajo coeficiente de expansión térmica, comparable al del vidrio. En el moldeo por inyección de polímeros reforzados con mica, las partículas de mica tienden a alinearse paralelamente a la dirección del flujo. Al tener la mica una estructura bidimensional en forma de lámina en lugar de una estructura unidimensional en forma de varilla, la resistencia mecánica y las propiedades térmicas en la dirección de flujo y la dirección transversal al flujo no son muy diferentes. Por este motivo, la estabilidad dimensional en una pieza inyectada con relleno de mica es en general mayor que la pieza inyectada con refuerzo de fibra corta. Sin embargo, el fenómeno de orientación por flujo, en el caso de las piezas impresas no es tan significativo como en el caso de las piezas obtenidas por inyección, ya que en la impresión 3D apenas se aplica presión para producir el flujo del material fundido. La mica como relleno laminar aventaja en el aporte de prestaciones mecánicas, para equivalente nivel de aditivación, a rellenos como el talco o el carbonato cálcico. La mica también tiene cualidades de amortiguación de sonido.

Las microesferas de vidrio reducen la viscosidad de la mayoría de los sistemas resinosos actuando como “rodamientos” esféricos que favorecen el flujo y la procesabilidad. La forma geométrica esférica determina patrones tensionales y de deformación regulares y uniformes. Potencialmente las microesferas son buenos candidatos para reducir la anisotropía de las piezas en impresión 3D y para conseguir rebajar el coeficiente de expansión térmica de los materiales, contribuyendo a conseguir piezas con mayor estabilidad dimensional.

Las fibras cortas de carbono dependiendo de su longitud pueden clasificarse en nanofibras, microfibras, y milifibras. La longitud de las nanofibras se encuentra por debajo de una micra. La mayoría de las microfibras poseen una longitud entre 50 μm y 400 μm , mientras que la longitud de las milifibras se encuentra en el rango milimétrico.

La resistencia mecánica de los compuestos termoplásticos reforzados con fibra cortas es función de función de la longitud, y orientación de los refuerzos, y de la adhesión interfacial del refuerzo a la matriz [38]. En el refuerzo de matrices poliméricas, la utilización de refuerzos con relación de aspecto longitud/diámetro igual a 1.000 o mayor, producirá los mejores resultados desde el punto de vista mecánico. Por lo tanto, con las fibras de carbono con diámetro entre 5 μm y 7 μm , la longitud de las fibras con la que se conseguiría la relación de aspecto óptima sería de 5 mm - 7 mm [39]. Sin embargo, en impresión 3D por extrusión, el material fundido tiene que fluir sin obturar el orificio de descarga de la punta caliente del extrusor, y las impresoras habitualmente trabajan con boquillas con diámetro del orificio de descarga de 400 μm , o de 600 μm . Con boquillas de estas dimensiones, el empleo de refuerzos milimétricos puede producir la obstrucción de estas. Aunque las fibras microfibras no poseen la misma capacidad de refuerzo estructural que las fibras continuas, o las fibras largas, su relación de aspecto es suficiente para proporcionar refuerzo mecánico. Además, pueden emplearse para aportar estabilidad dimensional o funcionalidades adicionales como conductividad eléctrica o térmica, o lubricidad, para mejorar la resistencia frente al desgaste [40].

En la Tabla 14 se muestran los valores de la conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica y densidad de los refuerzos de mica, microesferas de carbono y fibra de carbono [41], [42],

Tabla 14. Características térmicas y de densidad de los rellenos

Relleno/Refuerzo	Conductividad Térmica (W/m °C)	Coefficiente de expansión térmica CTE (10 ⁻⁶ m/(m K))	Densidad Kg/m ³
Mica	0,04 / 0,75	3	2.900
Microesferas de vidrio macizas	0,05 / 0,26	0,28 (vidrio tipo A) - 9 (vidrio tipo E)	2.500
fibra de carbono	100	0,4	400 (polvo de 60 micras longitud) / 1.750 (fibras)

Se observa que la fibra de carbono ofrece el balance de prestaciones más equilibrado, al poseer el valor más alto de la conductividad térmica y los valores más bajos del coeficiente de expansión térmica y de la densidad.

La adición de fibras de refuerzo a una matriz polimérica reduce el valor del coeficiente de expansión térmica (CTE), aumenta la conductividad térmica, aumenta el valor del módulo de Young e influye en las características de fluidez en estado fundido del material compuesto.

Rebajando el CTE se reduce el alabeo de las piezas impresas. Características como la conductividad térmica, el calor específico o el módulo de Young del material, no influyen tan significativamente como el CTE en el alabeo o deformación dimensional de las piezas impresas [43]. La adición de refuerzos influye en la viscosidad en estado fundido de la matriz termoplástica, y como consecuencia afecta a la selección de las temperaturas a utilizar en la impresión 3D, y a la fuerza a aplicar sobre el material fundido para que fluya por la boquilla del extrusor. Por ejemplo, Se ha observado [44], que en el caso del ABS reforzado con 40% de fibra de carbono se multiplica por 3 la viscosidad en la zona de la boquilla de extrusión; y con un grado de PPSU reforzado con 35% de fibra de carbono, sería necesario aumentar la temperatura de procesado desde los 355° C a los 415°C para reducir la viscosidad en fundido del compuesto a la mitad en la zona de la boquilla de extrusión y compensar el efecto del refuerzo.

La mayor parte de la investigación en la impresión 3D de composites está asociada a los materiales reforzados con fibras cortas, el estudio de la impresión con refuerzo continuo es menos significativo [45]. Y para la impresión de utillajes y moldes, habitualmente se han considerado como sustancias de refuerzo de las matrices poliméricas, las fibras cortas y molidas de vidrio y carbono, llegándose a alcanzar contenidos agregados de hasta un 30% en peso en filamentos de impresión 3D. Sin embargo, una alta adición de refuerzo dificulta la obtención de los filamentos, especialmente en la etapa del bobinado donde el filamento es curvado, debido a la rigidez y fragilidad que el refuerzo induce en el filamento. El elevado contenido de refuerzo dificulta también la impresión 3D por el aumento del riesgo de obstrucciones en las boquillas de extrusión y por el desgaste por abrasión que se produce en las mismas. Además, se aumenta la rugosidad superficial de las piezas impresas perjudicando el acabado final y las tolerancias dimensionales.

Se conoce que las dimensiones de los refuerzos añadidos a las matrices poliméricas afectan significativamente a las propiedades mecánicas de las piezas impresas. Por ejemplo, en la aditivación de ABS con nanotubos de pared simple hasta niveles del 10% en peso, se ha observado [46] que se consigue incrementar la resistencia a tracción en el 39% y el módulo en un 60% respecto del material sin reforzar. Por otro lado, se ha observado [47] en probetas impresas en el plano XY, que reforzando ABS con 13% en peso con fibra de carbono de 3,2 mm de longitud, se aumenta la resistencia a tracción en aproximadamente un 200% y el módulo en un 400%. Con esta longitud del refuerzo se reduce el efecto de la porosidad interna que merma los valores de las propiedades mecánicas y se reduce el CTE respecto del material sin reforzar (en la dirección paralela a la de deposición), pasando de un valor de $87,32 \pm 6,17 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ a un valor de $9,85 \pm 0,84 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$. Otros autores [48] han estudiado el refuerzo de resina de ABS con fibra corta de carbono de 150 μm de longitud y diámetro medio de 6 μm , observando que el refuerzo de la matriz termoplástica aumenta las propiedades mecánicas hasta que se alcanza un determinado contenido de fibra de refuerzo. Se ha observado que el mejor balance de las prestaciones mecánicas (módulos y resistencia a flexión y tracción) se consiguen con los porcentajes de refuerzo del 5% y el 7,5% en peso. Con porcentajes de refuerzo por encima de este intervalo, las prestaciones mecánicas se perjudican. Este fenómeno se atribuye al aumento

en la porosidad interna y a la mala unión entre los cordones internos de las piezas impresas. Con la utilización de un 5% en peso en se consigue un incremento del 22,5 % en el valor de la resistencia a la tracción.

En la mayoría de los estudios relacionados con los composites de impresión 3D con refuerzo de fibras de carbono, la longitud de las fibras se sitúa en el intervalo de 100 μm y 150 μm de longitud. Los filamentos de impresión 3D se elaboran mediante extrusión, involucrando un efecto de cizalla mecánica por parte del husillo y del cilindro de la extrusora, que produce la rotura de las fibras de refuerzo y su consiguiente disminución de longitud. Los filamentos de impresión 3D reforzados con microfibras de carbono son adecuados para utilizarse con impresoras convencionales, aunque con los refuerzos de esta longitud, sólo se consigue un ligero aumento en las propiedades mecánicas respecto del termoplástico sin reforzar. Para emplear filamentos de impresión 3D con longitudes de las fibras de refuerzo por encima de las habituales 100 μm - 150 μm de longitud, es necesario, para evitar atascos e interrupciones en el proceso de impresión, utilizar boquillas de extrusión de gran diámetro en el orificio de salida del material fundido, por encima de las 800 μm de diámetro.

Un efecto que se tiene que considerar, asociado a la utilización de los materiales de refuerzo con las matrices poliméricas, es la posible generación de porosidad interna en las piezas impresas y su influencia en la posible merma de las propiedades mecánicas finales. Por ejemplo, la porosidad en los composites tradicionales de carbono se sitúa por debajo del 3%, mientras que en los composites obtenidos de forma aditiva se han medido porosidades del 26% [49]. Algunos autores [50] han encontrado que, con la adición de fibras de refuerzo, se consigue una reducción de huecos entre los cordones depositados de material, que se ha atribuido a una disminución en el hinchamiento de la matriz y a un aumento en la conductividad térmica del material, que contribuye a la correcta unión entre las tramas de los cordones depositados. Sin embargo, se detectó la presencia de huecos más pequeños en el entorno de las fibras de refuerzo, que aumentaban con el contenido de la fibra de refuerzo. Esto se atribuyó a la débil fuerza de unión en la interfaz fibra-matriz, y al movimiento parcialmente independiente de las fibras y la matriz durante el proceso de flujo en la impresión 3D.

Estudiando la impresión 3D de probetas densas con filamentos de ABS reforzado con nanotubos de carbono y con fibras cortas de carbono, se ha observado [51] que con valores bajos de velocidad de impresión e imprimiendo la trama interna de la pieza con ángulo de $\pm 45^\circ$ se minimiza la contracción y alabeo de las piezas por una reducción de las tensiones residuales en la pieza impresa. Por otro lado, se ha observado que, con el refuerzo de carbono, se rebaja la contracción y el alabeo de la pieza impresa, comparando con la utilización de material reforzado con nanotubos, o con el material sin reforzar; pero se genera mayor porosidad entre los cordones de material depositados, llegándose a alcanzar un valor de porosidad en la trama del 8,54%.

Se ha observado [10] que la porosidad global inicialmente disminuye con la aditivación de fibras de refuerzo, pero a partir de un nivel de aditivación superior al 10% de refuerzo en peso, la porosidad se va incrementando. Inicialmente, al combinar con las fibras de refuerzo con la matriz termoplástica, se reduce la porosidad entre las capas depositadas, debido a la disminución de la expansión del material en la etapa de extrusión (die swell), y por el aumento de la conductividad térmica asociada a la adición del refuerzo, que ayuda a que las líneas adyacentes de los cordones de material depositado se unan y sintericen. Sin embargo, aparecen huecos en torno a las fibras de refuerzo, que aumentan con el contenido de refuerzo

La generación de porosidad interna en las piezas impresas, y la reducción en las prestaciones mecánicas, también se ha detectado en la impresión de piezas de gran tamaño que utilizan las tecnologías de impresión por extrusión de pellets, en lugar de la impresión con filamentos como es el caso de la tecnología BAAM. Se ha observado [52]. Que imprimiendo con pellets de PPS reforzados con 40% de fibra de vidrio, se ha generado porosidad interna en la pieza impresa, que se ha asociado a la producción de compuestos volátiles por el efecto de la alta temperatura de impresión involucrada en el procesado del material de altas prestaciones térmicas.

En el caso específico del refuerzo de los termoplásticos con fibras de carbono, por su conductividad térmica, su aditivación puede contribuir a aumentar la transferencia de calor entre los cordones depositados de material, mejorando el proceso de unión y sinterizado de los

cordones, y reduciendo el contenido de huecos entre los mismos. Como contrapartida, se ha observado que las fibras de refuerzo aumentan la viscosidad del material fundido, que perjudica el proceso de unión de los cordones depositados y aumenta el porcentaje de porosidad, a no ser que se actúe sobre la viscosidad aumentando la temperatura de impresión, pero a su vez el aumento de la temperatura de impresión puede contribuir a la generación de volátiles y de porosidad asociada.

Al trabajar con rellenos de refuerzo es necesario conseguir un equilibrio entre el beneficio que se pueden conseguir (resistencia térmica, reducción del CTE, aumento de la rigidez y de la resistencia mecánica), y el posible perjuicio (dificultad de filamentar el material, aumento de la viscosidad en estado fundido, generación de porosidad interna, empeoramiento del acabado superficial, desgaste de elementos de la impresora). La búsqueda del equilibrio influye para que los filamentos comerciales de impresión 3D reforzados, no superen habitualmente niveles de refuerzo superiores al 20% en peso.

2.2.5. Filamentos comerciales de impresión 3D

En la Tabla 15 de elaboración propia a partir de la revisión de las páginas web de una selección de suministradores comerciales de filamentos de impresión 3D [53], [54], [55], [56], se recopilan ejemplos de grados de filamentos comerciales de distintos materiales termoplásticos que podrían considerarse como candidatos para su utilización en moldes impresos para la fabricación de piezas con distintas tecnologías de moldeo y temperaturas de procesado.

Tabla 15. Características térmicas de grados comerciales de filamentos de impresión 3D

Material	Precio €/ Kg	Grado de filamento de impresión 3D	Tg (°C)	Tm (°C) ISO 11357	HDT - 0.45 MPa - ISO 75
PLA	18	PLA Basic blanco	60 – 65	175°C	
ABS	18	ABS Basic blanco	105		
ABS reforzado con fibra de vidrio (10%)	53,97	3DXMAX® ABS+GF10	105		100
ABS reforzado con fibra de carbono (15%)	68,05	CARBONX™ ABS+CF 15%	105		76
PP reforzado con fibra de carbono	79,79	CARBONX™ PP+CF		167	
PP reforzado con fibra de vidrio (30%)	147,9	Xstrand GF 30 PP		167	120 (ISO 75 - 1,8 MPa)
PC/ABS	51,2	3DXMAX™ PC /ABS	137		126
PC/ABS reforzado con fibra de carbono	79,79	CARBONX PC/ABS FC	137		
PC/ASA	59,84	3DXMAX™ PC /ASA	126		112
PC	59,33	PC MAX	113		Vicat ASTM D1525 (ISO 306 GB/T 1633): 117°C
PC	66,88	3DXMAX™ PC	143		135
PC reforzado con fibra de carbono	103,25	Carbon X PC + FC	147		135
PC reforzado con fibra de vidrio (30%)	151,9	Xstrand GF 30 PC	145		137 (1,8 MPa) ISO 75 método A
PA6 reforzada con fibra de carbono	79,79	CARBONX™ NYLON PA6+CF		220	147 (0,45 MPa)

continúa					
Material	Precio €/ Kg	Grado de filamento de impresión 3D	Tg (°C)	Tm (°C) ISO 11357	HDT - 0.45 MPa - ISO 75
PA6 reforzada con fibra de vidrio (30%)	79,78	AMIDEX™ NYLON+GF30		220	186
PA 6 reforzada con fibra de vidrio (30%)	151,9	Xstrand GF 30 PA 6		206	124 (ISO 75 - 1,8 MPa)
PA 12	61,27	Nylon FX 256		180	110
PA 12 reforzada con fibra de carbono	154,88	CARBONX™ NYLON PA12+CF		180	150 (0,45 MPa)
PPS	246,4	ThermaX™ PPS	85	283	90
PSU	158,4	ThermaX™ PSU	187		172
PPSU	246,4	ThermaX™ PPSU	230		190
PPA reforzado con fibra de carbono	172,48	CARBONX™ HTN+CF	125	260	195
PEI 1010	246,4	ThermaX™ PEI (Ultem 1010).	217		208
PEI 1010	578	PEI Natural Nanovía (Ultem 1010)	210		211 (Vicat B 50 Iso 306)
PEI reforzado con fibra de vidrio (30%)	255,2	ThermaX™ PEI GF 30 (Ultem 1010)	217		206
PEI 9085	264	ThermaX™ PEI (Ultem 9085)	186		158
PEI reforzado con fibra de carbono	281,6	Carbon X PEI + FC	217		205
PEI reforzado con fibra de carbono	778	PEI CF Nanovía		370	215 (Vicat A 50)
PEEK	1038,4	ThermaX™ PEEK	143	343	260
PEKK A	607,2	ThermaX™ PEKK A (copolímero 60/40)	162	335	260
PEKK C	792	ThermaX™ PEKK C (Copolímero 70/30)	162	335	260
PEKK A reforzado con fibra de carbono	519,2	Carbon X PEKK A + FC	162	335	270
PEEK reforzado con fibra de vidrio (20%)	572	ThermaX™ PEEK GF20 Glass fiber	143	343	260 (1,8 MPa)
PEKK C reforzado con fibra de carbono	836	Carbon X PEKK C + FC	162	335	260
PEEK reforzado con fibra de carbono	528	Carbon X PEEK + FC	143	343	280

En función de los datos obtenidos se ha establecido un ranking de comportamiento frente a la temperatura en función de la temperatura Vicat/HDT, y del precio de los materiales, con vistas a la selección de los polímeros con mejor balance para trabajar soportando la temperatura de procesado de 100°C.

Asignando el valor de una unidad de precio, para los filamentos más económicos de ABS o de PLA, se observa en la Figura 30 de elaboración propia, que hay grados de materiales, como los polímeros cetónicos y el PEI, que llegan a multiplicar su precio más de 40 veces respecto del

precio de los filamentos económicos utilizados como referencia. En la impresión 3D de moldes poliméricos termoplásticos, la estrategia de optimización de costes pasaría por la utilización de las resinas de menor precio que cumplan las especificaciones físicas, térmicas, y mecánicas impuestas a los moldes impresos. Después de las referencias de ABS y el PLA, los siguientes materiales con precio más bajo serian grados de PC/ABS y poliamida 12 (PA12).

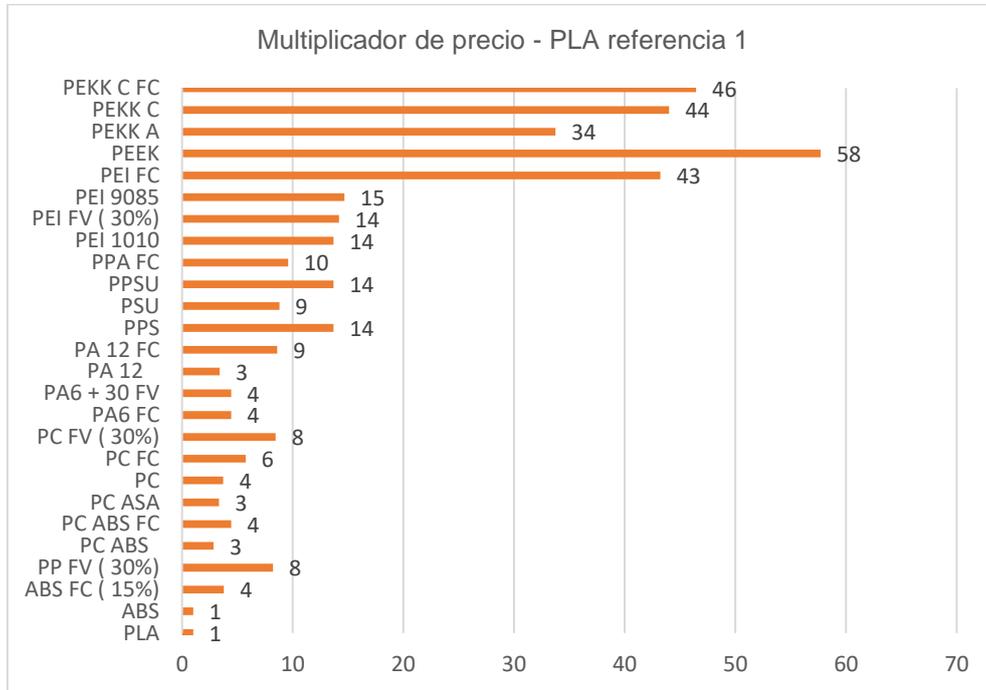


Figura 30. Comparación relativa de precios de filamentos de impresión 3D

En la Figura 31 de elaboración propia, se muestra a su vez el ranking de los grados termoplásticos de impresión 3D considerando los valores de las temperaturas Vicat/HDT.

Estableciendo una horquilla de temperaturas entre los 80°C y los 180°C, la primera familia de materiales que supera con cierto margen el valor límite de 100°C de temperatura Vicat, es la que engloba a los grados del compuesto de naturaleza amorfa PC/ABS.

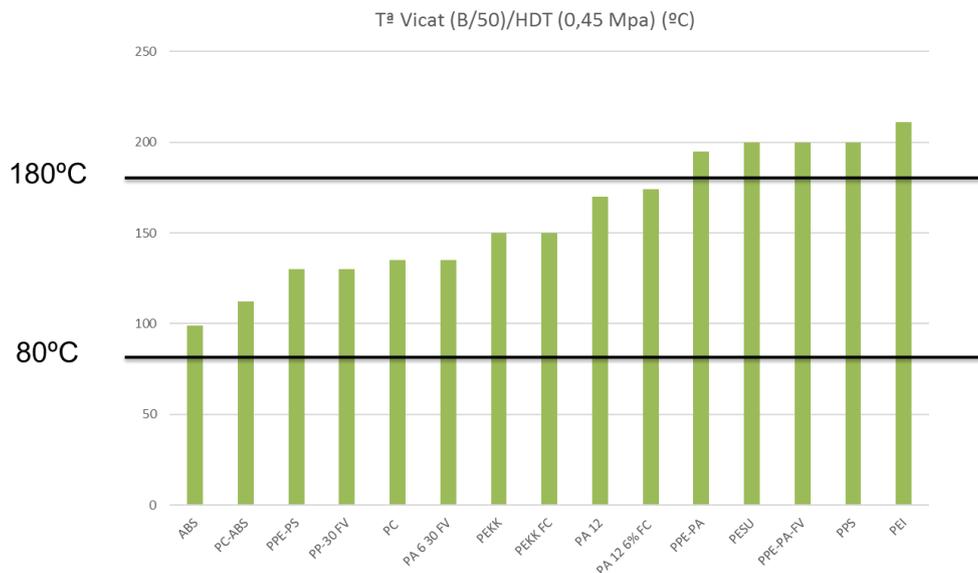


Figura 31. Comparación de las temperaturas Vicat de diversas familias de filamentos de impresión 3D.

El salto en las prestaciones térmicas, para soportar temperaturas superiores a los 180°C se puede conseguir con la utilización de materiales como el PPS que, en el segmento de los termoplásticos de elevadas prestaciones, es de los más económicos y es más fácilmente procesable que otros termoplásticos de altas prestaciones, al trabajarse con menor temperatura de impresión (300°C – 330°C) y con menor temperatura en la cámara de la impresora (85°C – 90°C).

El PPS es un candidato, para la impresión de moldes que tengan que soportar durante los ciclos de moldeo temperaturas en el entorno de los 180°C. Por ejemplo, en moldes impresos para la inyección de resinas termoplásticas con ciclos de moldeo en el entorno de 1 minuto, o en moldes impresos para el moldeo de preimpregnados termoestables con temperaturas de curado en el intervalo de 150°C – 170°C y tiempos de ciclo en el entorno de 5 minutos.

En la impresión 3D de piezas de tamaño grande, como puede ser el caso de los moldes impresos, para las que se necesita estabilidad dimensional, parece razonable orientar la selección de los materiales hacia resinas de naturaleza amorfa, de esta manera, se minimizan efectos de distorsión dimensional, asociados a la existencia en las piezas de zonas con cristalizaciones diferenciales no controladas en el proceso de enfriamiento de las distintas capas en la fase de construcción de las piezas. En la impresión 3D con tecnología de extrusión, los compuestos de naturaleza amorfa también ofrecen ventajas relacionadas tanto con el proceso de elaboración de los filamentos de 1,75 mm o 2,85 mm de diámetro, como con la facilidad de impresión.

Los grados de PC/ABS se procesan fácilmente por impresión 3D y con ellos es posible la impresión de piezas que soporten temperaturas en el intervalo de los 100°C - 130°C en función de la relación de mezcla, siendo por lo tanto candidatos adecuados para la obtención de los moldes poliméricos impresos objetivo de esta tesis.

2.2.6. Materiales de impresión para utilizar como soporte o andamiaje

En la impresión de piezas con geometrías complejas, con zonas huecas, o con zonas en voladizo, puede ser necesario ayudar a la impresión 3D del material principal, con un material que actúe de soporte o andamiaje del material principal. En la Figura 32 se muestra el concepto de material de soporte, con un ejemplo de impresión de una pieza con una zona cóncava en voladizo.

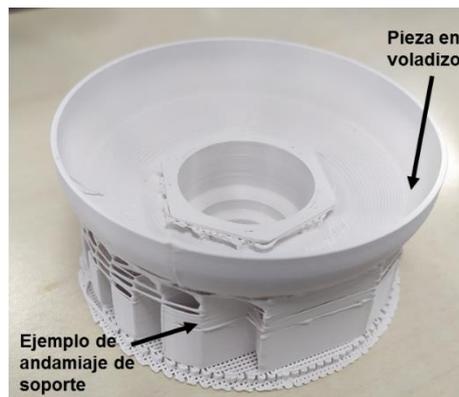


Figura 32. Pieza impresa con material de andamiaje

El andamiaje debe ser fácilmente eliminable de la pieza impresa una vez fabricada. Los materiales de andamiaje se retiran de la pieza principal mediante medios mecánicos o mediante la aplicación de productos químicos que disuelvan el material de andamiaje, pero que no afecten al material principal de la pieza impresa.

Se ha analizado la gama de materiales de andamiaje disponibles para trabajar en la impresión de PC/ABS y de PPS, por si era necesario recurrir a su empleo, en la generación de muestras

para los ensayos de caracterización y en la obtención de demostradores impresos de utillajes y moldes a utilizar en el moldeo de composites.

En la Tabla 16 se indican los materiales de soporte candidatos a utilizar y el sistema aplicable para su retirada. La tabla de elaboración propia se ha generado a partir de la información disponible en las páginas web de suministradores de filamentos de impresión 3D [57], [58].

Tabla 16. Materiales para la impresión de utillajes y alternativas de materiales de soporte

Material de impresión	Material de soporte	Tipo de eliminación del soporte
PC/ABS	Poliestireno	Disolución en limoneno
	Terpolímero acrílico	Disolución en solución alcalina de agua (20% de NaOH)
	Aquatek-x1 (copolímero de butanodiol vinil alcohol (BVOH))	Disolución en agua caliente
PPS	ABS, PC/ABS	Retirada mecánica
	ABS, PC/ABS	Disolución en acetona
	Aquasys120 y Aquasys 180. (Copolímero de polisacárido (Trehalosa))	Disolución en agua

Tanto para el PC/ABS como para el PPS se cuenta con materiales de soporte solubles fácilmente imprimibles y eliminables en distintos tipos de disoluciones. Curiosamente el PC/ABS puede utilizarse como soporte del PPS eliminable mediante retirada mecánica o disolución en acetona.

2.3. Especificaciones de los moldes poliméricos para el moldeo a baja presión de materiales composite

Entre los procesos de moldeo de composites que utilizan moldes cerrados y en los que se utilizan con frecuencia moldes poliméricos, destacan el moldeo por compresión tanto a alta como baja presión, y una variante de la compresión que consiste en la transferencia de resina al molde cerrado a través de una serie de canales (Resin Transfer Moulding – RTM).

La Figura 33 esquematiza el proceso de RTM y un ejemplo de molde de composite de RTM de GAIKER. El RTM es un proceso en molde cerrado, al cual previamente se le puede aplicar un recubrimiento decorativo (gelcoat) en la superficie que generará la cara vista de la pieza (o en las dos, si así se desea), y en cuyo interior se le ha colocado el tejido o preforma de refuerzo de fibra (vidrio, carbono, etc). Una vez cerrado el molde, operación que se logra mediante la aplicación de vacío y/o presión, se procede a inyectar la resina polimérica catalizada por medio de un equipo de inyección que dosifica la cantidad exacta para llenar perfectamente el molde minimizando la producción de desperdicios.

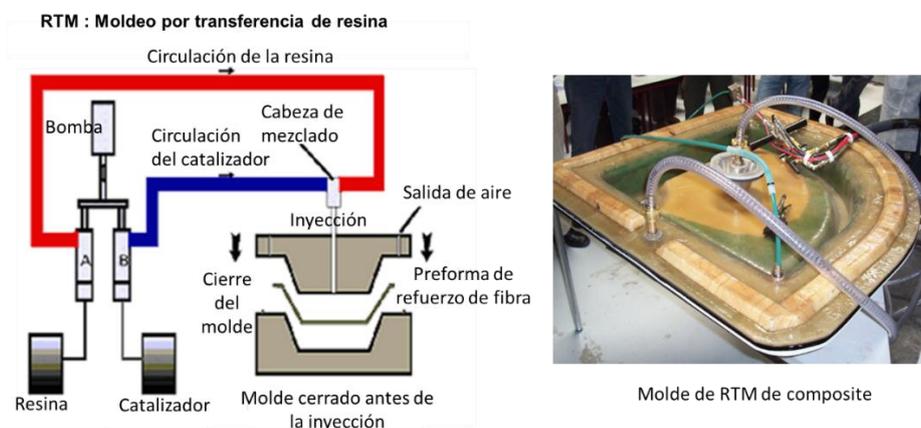


Figura 33. Esquema del proceso y molde de RTM

La polimerización comienza cuando la resina y el catalizador entran en contacto. Inicialmente la viscosidad es muy baja, del orden de 10 MPa*s por lo tanto las presiones de inyección necesarias para rellenar el molde e impregnar el refuerzo, son también muy bajas. A medida que la reacción de polimerización progresa, aumenta la viscosidad, produciéndose un incremento brusco de la viscosidad justo antes de alcanzarse el denominado tiempo de gel en el que se produce el curado y la pérdida de la capacidad de fluir. El llenado del molde se debe realizar antes del llegar al tiempo de gel. Existen diversas variantes del proceso de RTM [1] indicadas en la Tabla 17 en las que la transferencia de resina se realiza a distinta presión, lo cual condiciona el tipo de molde utilizado y el tiempo de ciclo para producir la pieza de composite.

Tabla 17. Variantes del proceso de RTM

Variantes	Presión de moldeo	Tiempo de ciclo
RTM estándar	Hasta 20 bar (2 N/mm ²)	3 a 50 minutos
RTM de alta presión (HP-RTM)	Hasta 120 bar	< 3 minutos
RTM-Compresión (C-RTM)	0 a 100 bar	< 3 minutos
RTM Ligero	1 a 3 bar	3 a 50 minutos
Infusión	< 1 bar	5 a 180 minutos

La variante más utilizada, por su bajo costo y por no requerir un sistema de prensa para cerrar el molde, es el RTM ligero. En este proceso el equipo inyecta la resina a baja presión y para conseguir el llenado completo, se ayuda al proceso aplicando vacío por la parte más baja del molde.

En RTM, es habitual trabajar con presiones de moldeo inferiores a los 8 bar y tiempos de ciclo por debajo de los 3 minutos, mientras que en el moldeo por compresión de preimpregnados, por ejemplo, de viniléster, se trabaja con presiones de moldeo entre 5 y 10 bar y temperaturas entre 100°C y 130 °C. El tiempo de curado de los preimpregnados en el proceso de moldeo se mueve en el intervalo de los 30 - 200 segundos por milímetro de espesor de la pieza a moldear.

Las resinas empleadas en la fabricación de piezas de composite son mayoritariamente grados de resinas de poliéster, viniléster y epoxi. Solo las resinas destinadas a aplicaciones aeronáuticas, tales como el epoxi de alta temperatura, las de cianato, o las de bismaleimida se sitúan entre los 180 y los 200° de temperatura de curado. Para el resto de las resinas se utilizan temperaturas de curado por debajo de los 120°C. Por lo tanto, con materiales de impresión 3D que puedan soportar durante los ciclos de moldeo temperaturas en el entorno de los 150 – 160°C, sería viable la construcción de moldes y utillajes por impresión 3D para el moldeo de la práctica totalidad de los composites termoestables, con la excepción de grados especiales de resina epoxi de alta temperatura cuya temperatura de curado puede alcanzar los 180°C.

Con resinas como las de viniléster, que reaccionan a temperatura ambiente y se comportan casi de manera isoterma, no resulta crítico evacuar el calor generado durante la reacción, por lo que no sería imprescindible que el molde polimérico impreso ofrezca buena conductividad térmica. Al contrario, con resinas de poliuretano, con alta exotermia en su reacción, sería necesario una evacuación rápida del calor para evitar la deformación térmica del material del molde.

Los moldes empleados habitualmente en la transformación de composites están contruidos en acero, aluminio, invar o composites poliméricos (vidrio epoxi, epoxi-carbono). En la Tabla 18 se indican valores habituales de los coeficientes de expansión térmica de estos materiales [1].

Tabla 18. Valores habituales del coeficiente de expansión térmica de materiales de distinta naturaleza utilizados en la construcción de moldes

Materiales empleados en la fabricación de moldes	CTE $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$
Invar 42	2,3
Invar 36	1,0
Acero 4130	11,3
Aluminio 6061-T6	24,0
Aluminio fundido	19-24
Niquel electroformado	13,5
Vidrio/epoxi (50% - 60% de refuerzo)	14 – 18
Carbono/epoxi (50% - 62% de refuerzo) (Hextool -62 %: CTE = 4)	1,5 – 6

El CTE del molde determina la existencia de tensiones internas y las dimensiones finales y estabilidad dimensional de las piezas moldeadas. La situación ideal es que el material del molde y el material a moldear posean valores de CTE lo más similares posible [59]. En este caso, los moldes basados en composites poliméricos tienen ventaja sobre los moldes metálicos, ya que ofrecen CTE cercanos a los CTE de las piezas a moldear y durante el proceso de curado, la contracción y la expansión térmica del molde y de la pieza serán muy similares lo cual ayuda a mantener la precisión dimensional de la pieza final [60]. Las aleaciones metálicas de alto precio ofrecen valores de CTE cercanos a los de los composites a moldear. Por ejemplo, el Invar, que es una aleación de hierro y níquel, es el único entre los metales para los moldes que ofrece un CTE muy cercano al de los composites de carbono. Pero el Invar es un material de elevado precio, sobre todo si hay que emplearlo en piezas grandes. Además, en este caso, el tamaño y el peso de los moldes, les hacen difíciles de manipular.

El CTE de la mayoría de los polímeros termoplásticos tiene un valor en el entorno de $55 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$. El CTE de las resinas epoxi se mueve en el intervalo de los $50 - 80 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, mientras, que el CTE de un composite de epoxi reforzado con un 50% de fibra de carbono es de $2,1 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, y de $11,6 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ cuando el refuerzo del composite es de fibra de vidrio [59]. El PEI Ultem 1010 tiene un CTE de $47 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, mientras que la mezcla de PEI/PC - Ultem 9085 tiene un CTE de $65 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, estos materiales ya han sido empleados por la empresa Stratasys en demostradores de moldes impresos para el moldeo de piezas de composite. El acero inoxidable 304 tiene un CTE de $17,3 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, el aluminio 6061 ofrece valores de $23,6 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, y el Invar ofrece CTEs en el entorno de $1,2 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$. Tal como se muestra en la Figura 34 de elaboración propia, contar con materiales poliméricos que por su naturaleza, mediante su formulación o mediante la aplicación de postprocesos, ofrezcan CTE por debajo del valor $50 \mu\text{m}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$, aproximándose a los valores del aluminio, facilitaría su utilización como materias primas para la obtención de moldes poliméricos impresos utilizables en la transformación de composites para la fabricación de series cortas o individuales de piezas.

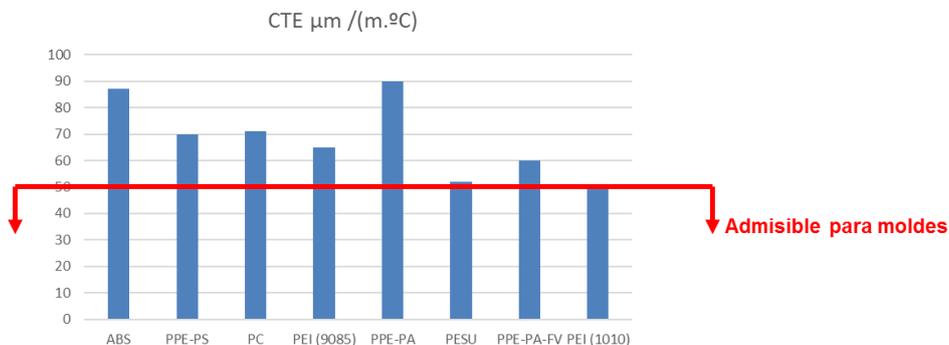


Figura 34. Ranking de valores de CTE de los materiales poliméricos termoplásticos para impresión de moldes por extrusión.

Utilizar en la formulación de los termoplásticos de impresión 3D, rellenos como las fibras de carbono o las microesferas de vidrio, que contribuyan a rebajar los valores de CTE de los materiales, es una de las estrategias propuestas en esta tesis para obtener materiales para la impresión 3D de moldes.

2.4. Aplicación de la impresión 3D para la obtención de moldes

El atractivo de la impresión 3D moldes y utillajes poliméricos se debe a que las empresas pueden disponer de una herramienta para reducir los costes y tiempo de desarrollo de productos y la mejora de procesos, gracias al acceso económico y rápido de moldes para fabricar productos únicos o para series de baja tirada.

El utillaje impreso es una herramienta que sirve de ayuda a otras tecnologías de moldeo, para la obtención de piezas finales o demostradoras basadas en la utilización de materiales definitivos, en lugar de materiales específicos de prototipaje que imitan características de los materiales definitivos.

Tanto la fabricación de moldes para el sector industrial, como la impresión de series bajas de alto valor añadido o la alta personalización de componentes funcionales, destacan como nichos de oportunidad para los materiales y las tecnologías de impresión 3D.

Productos impresos como los siguientes, despiertan interés industrial:

- moldes para la obtención de series cortas o piezas personalizadas con materiales reales utilizando tecnologías de moldeo como la inyección de termoplásticos y cauchos, el termoformado, el soplado, el laminado manual, el moldeo a vacío y la compresión.
- herramientas, patrones, utillajes de alta estabilidad dimensional y resistencia mecánica para su utilización como ayudas de proceso en las etapas de fabricación de productos industriales.
- estructuras soporte o intermedias para la fabricación de piezas complejas y aligeradas de composites (núcleos destruibles o solubles, estructuras reticuladas con geometría compleja).
- modelos intermedios destruibles para la fabricación de moldes para colada metálica.
- piezas de geometría compleja y aligeradas basadas en termoplásticos de altas prestaciones para el sector del transporte (composites reforzados e ignifugados)

En general, los usuarios de las tecnologías de moldeo de composites poseen experiencia y están habituados a utilizar moldes y utillajes poliméricos obtenidos por mecanizado o por colada, por lo que no les debe resultar extraño el empleo de moldes poliméricos impresos.

Se pueden establecer dos vías de aproximación a la obtención de moldes poliméricos basados en la impresión 3D, una indirecta, y otra directa. **La aproximación indirecta** consiste en elaborar modelos o patrones por fabricación aditiva, que posteriormente se emplean, mediante procesos de colada, en la elaboración de moldes y utillajes para otros procesos, como los moldes elastomeros elaborados en GAIKER que se muestran en la Figura 35. La referencia de esta línea de trabajo son los moldes de silicona. Los moldes de silicona usualmente son válidos para obtener entre 25 y 50 piezas, pero se dispone de formulaciones resistentes de silicona con las que se pueden elaborar moldes para obtener del orden de 100 piezas. Si se busca que las piezas finales estén construidas con material definitivo, los moldes de silicona no son la mejor opción, ya que habitualmente son empleados para moldear resinas termoestables específicas para la obtención de prototipos de concepto.



Figura 35. Ejemplos de moldes de silicona. Aproximación indirecta

La aproximación directa consiste en utilizar tecnologías de fabricación aditiva en la construcción directa capa a capa de los moldes que serán utilizados por las tecnologías de moldeo en la fabricación de piezas con materiales definitivos.

La aproximación directa reduce el número de etapas a la hora de obtener los moldes y tiene el potencial de optimizar la precisión dimensional requerida, al reducir la posibilidad de la propagación de errores debido a la simplificación de etapas de fabricación. La aplicación de la impresión 3D en la elaboración de moldes, tiene el potencial de acortar el tiempo de desarrollo y fabricación de los mismos, pasando de plazos de meses a plazos de días, sirve para construir utillaje desechable o sacrificable para la obtención de estructuras complejas, y facilita la realización de correcciones rápidas en los diseños de las piezas.

Actualmente se está empleando la impresión 3D para fabricar moldes de inyección, soplado, termoformado, rotomoldeo y moldes para trabajar con composites termoestables y preimpregnados en procesos de laminación, infusión y moldeo a vacío. En la Figura 36 se muestra el ejemplo de un molde o inserto impreso en poliamida elaborado en GAIKER, diseñado para obtener piezas prototipo por inyección termoplástica, así como el tipo de piezas que se obtiene en la inyección sobre el molde impreso.



Figura 36. Izquierda: Moldes de poliamida obtenidos con tecnología de sinterizado laser. Derecha: Pieza con micro canales, inyectada con material definitivo (GAIKER)

La Tabla 19 de elaboración propia a partir de la revisión de páginas web de proveedores de tecnología de fabricación aditiva destacados [61], [62], [63], [64], [65], [66], recopila grados de materiales poliméricos y tecnologías de impresión 3D, que están siendo utilizados en la fabricación de utillajes y moldes impresos de distinto tipo. Señalar que en esta tesis la tecnología seleccionada, por su disponibilidad, ha sido la tecnología de extrusión de filamentos termoplásticos.

Tabla 19. Materiales poliméricos y tecnologías empleadas en la impresión de moldes plásticos.

Material/ grado	Tecnología	Aplicación de los moldes impresos
ABS	Extrusión termoplástica (FDM/FFF)	Termoformado, soplado, moldeo rotacional, colada de silicona y resinas de PU
PC		Compresión de chapa metálica y moldeo de composites
Ultem 9085		Compresión de chapa metálica y moldeo de composites
Ultem 1010		Compresión de chapa metálica y moldeo de composites
		Modelos para colada metálica
		Modelos para Investment Casting
Moldlay		Modelos para procesos de colada metálica
Poliamida + refuerzo carbono (ONYX)	Moldes para colada de resina polimérica	
ABS Digital	Polyjet	Moldes para Inyección de termoplásticos
True Cast	WDM (inyección de cera)	Modelos para procesos a la cera perdida
Somos Perform	Estereolitografía (SLA)	Moldes de inyección
Somos Nanotool		Moldes de inyección
Somos Protocast 19122		Modelos para procesos a la cera perdida
Firecast		Modelos para procesos a la cera perdida
Accura CastPro		Modelos para procesos a la cera perdida
Resina con refuerzo de fibras cerámicas (Fortify Technology platform)	Digital lighth processing (DLP)	Moldes de inyección
Fotopolímeros (Loctite 3955) Tecnologías P3		
Fotopolímeros acrílicos (Dimengel)	Gel dispersion printing (GDP)	Moldes para termoformado y compresión
Indura Cast	Polyjet / inkjet (Drop on demand)	Sistema cerrado para impresión de modelos a la cera perdida
Visijet	Color jet printing (CJP)	Moldes para colada de aluminio, moldes colada resina
Visijet S3000	ProJet	Moldes para colada, inyección, soplado, termoformado
PA12	Multijet fusión (MJF)	Moldes para termoformado, inyección, soplado, colada
Alumide: Poliamida 12 con carga de aluminio	Sinterizado laser (SLS)	Moldes para termoformado, inyección, soplado, colada
PrimeCast 101		Modelos patrón para micro fusión, modelos patrón para colada a vacío, prototipos de concepto económicos
Poliestireno		Moldes para termoformado, inyección, soplado, colada
Poliamida 12 PA 2200		

Se puede observar que:

- todas las tecnologías de impresión que procesan polímeros son utilizables para obtención de moldes de colada (vía indirecta), pero con las tecnologías que utilizan fotopolímeros se obtendrá mejor acabado superficial y de detalle de los moldes de colada.

- para modelos a la cera perdida, pueden utilizarse la estereolitografía, el sinterizado laser y la extrusión de filamentos. En estos casos, se emplean materiales eliminables o incinerables, de bajo punto de fusión y con baja generación de cenizas.
- para la impresión de estructuras de soporte o insertos eliminables que sirvan para la construcción de piezas de composite, usualmente se utilizan termoplásticos solubles en distintos solventes (agua, limoneno, acetona...) impresos mediante la tecnología de extrusión de filamento.
- para moldes de soplado o termoformado, pueden utilizarse tecnologías como el sinterizado laser y la extrusión.
- las tecnologías que procesan fotopolímeros como la estereolitografía, DLP, inkjet, GPD, han sido las utilizadas habitualmente en la impresión de moldes poliméricos para el proceso de inyección de termoplásticos, debido principalmente a que se trata de tecnologías con las que se consigue buen acabado superficial y finos detalles geométricos.
- para el moldeo de composites termoestables, se están utilizando moldes impresos con tecnología de extrusión de filamento, y moldes obtenidos con fotopolímeros acrílicos con la tecnología de dispersión de gel. En función del valor de la temperatura de curado de las resinas a moldear, son necesarios en los moldes termoplásticos impresos, polímeros con mayor resistencia térmica, pasando desde el ABS hasta termoplásticos de alta resistencia térmica como la PEI.

Con los moldes termoplásticos impresos es posible que se necesite de la aplicación de un tratamiento de pulido o de acabado con recubrimientos, para suavizar y sellar las superficies de estos, ya que las tecnologías de impresión utilizadas en su elaboración generan superficies rugosas y porosas.

La empresa Stratasys ha realizado experimentos de impresión con tecnología de extrusión, de utillajes para el moldeo de composites [67], donde se han impreso ABS, ASA, PC, PPS, y principalmente PEI con los nombres comerciales de Ultem 9085 y Ultem 1010. Los moldes elaborados con estos materiales han sido presentados por Stratasys para soportar presiones de moldeo de hasta 6,9 bar, y distintas temperaturas de curado. El ABS y ASA se proponen para aplicaciones con resistencia hasta la temperatura de 82° C, el PC para soportar hasta 130° C, el PEI en aplicaciones hasta los 148° C y el PPS en aplicaciones que soporten temperaturas en el entorno de los 177° C. Los utillajes impresos con tecnología de extrusión se han comportado correctamente para la obtención en el moldeo de composites, de series pequeñas de entre 10 y 100 piezas, sin embargo, la mayor parte de los demostradores de moldes impresos se han utilizado para la fabricación de lotes inferiores en número a las 25 piezas.

Los utillajes impresos con tecnología de extrusión tienen muchas consideraciones de diseño y uso similares a los utillajes y moldes tradicionales utilizados por los transformadores de plásticos y composites, particularmente a aquellos con mayores valores de CTE, como los fabricados con las placas de aluminio o con resinas epoxi, con la ventaja de que la tecnología aditiva proporciona flexibilidad, y capacidad de diseño y de fabricación de los moldes en las propias instalaciones de los transformadores. Estas circunstancias facilitan y fomentan la adopción de la impresión 3D por extrusión con el objetivo de la elaboración de moldes impresos.

2.4.1. Tecnologías de impresión para la fabricación de piezas de gran tamaño

Las tecnologías de impresión 3D, se han destinado frecuentemente a la impresión de piezas de tamaño pequeño-medio de menos de 160 cm³, debido a las limitaciones dimensionales de las cámaras de construcción, o a la baja velocidad de construcción asociada a la mayoría de los procesos de impresión 3D. El aumento de las dimensiones de las piezas impresas suele perjudicar la precisión dimensional o el acabado superficial al tenerse que recurrir para reducir los tiempos de fabricación al empleo de impresoras con boquillas de extrusión con gran capacidad de flujo.

En los últimos años se ha producido una carrera por conseguir piezas impresas de mayor tamaño y por aumentar la velocidad de los procesos. En este sentido se han desarrollado tecnologías

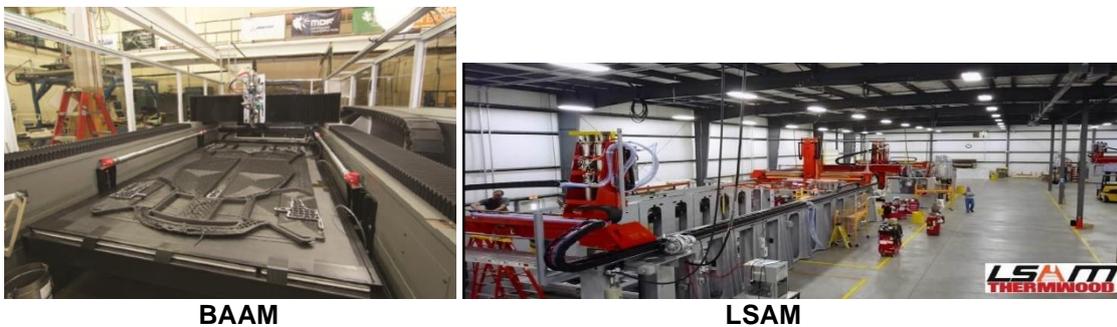
como la “*Big Area Additive Manufacturing*” (BAAM) [68], la “*Large Scale Additive Manufacturing*” (LSAM) [69], o la “*Reactive Additive Manufacturing*” (RAM) [70] que se diferencia de las otras dos tecnologías en que trabaja con resinas de naturaleza termoestable en lugar de procesar resinas termoplásticas. Estas tecnologías se han orientado a la fabricación de grandes piezas plásticas únicas y a la obtención de moldes y utillajes para su posterior utilización en la fabricación de piezas de composite de gran tamaño.

Como se ha indicado, la tecnología RAM se basa en la impresión con resinas termoestables de curado térmico de piezas 3D de gran tamaño (utillajes, moldes) utilizando resina reactiva de viniléster y fibra de vidrio que puede polimerizar incluso a temperatura ambiente. La impresora de mayor tamaño que utiliza esta tecnología cuenta con una zona de construcción de 4,87 m x 2,44 m x 1,06 m, y consigue una productividad de 27,2 kg/h (Figura 37).



Figura 37. Impresora RAM 816 (Magnun Venus)

Las tecnologías BAAM y LSAM mostradas en la Figura 38 se basan en la impresión 3D con resinas termoplásticas. Con la tecnología BAAM se pueden obtener piezas de 6 m x 2,5 m x 1,8 m, con una producción de 45 kg/h; y con la tecnología LSAM piezas de 30 m x 3 m x 1,5 m con una producción de 226 kg/h [71].



BAAM

LSAM

Figura 38. Tecnologías BAAM (ORNL) y LSAM (Thermwood)

Se trata de tecnologías con impresoras de extrusión directa de pellets, que cuentan con boquillas de gran flujo para depositar las capas de termoplástico fundido y que incluso compactan los cordones de material una vez depositados para reducir la porosidad y favorecer la unión entre los mismos. Con el procesamiento de pellets se superan las limitaciones asociadas al empleo de filamentos de impresión 3D, relacionadas con el nivel máximo admisible de aditivación de rellenos o refuerzos en su composición, que en el caso de los filamentos difícilmente supera niveles del 20% de aditivación en peso, y se reducen los costes de las materias primas, al evitarse la etapa de fabricación los propios filamentos a partir de pellets.

Con estas tecnologías se están fabricando piezas por impresión 3D con resinas estándar como el ABS y con polímeros de altas prestaciones como la PEI, el PPS, las PSU o los polímeros cetónicos (PEEK, PEKK). Habitualmente y debido a que se imprimen piezas de tamaño muy grande, a estos polímeros se les modifica con fibras cortas o molidas de carbono para aumentar su módulo, reducir el CTE para minimizar la tendencia al alabeo o deformación de las piezas. Un

porcentaje habitual de refuerzo utilizado en los pellets de partida es del 20% de fibra de carbono [72]. En la Figura 39 se muestra un ejemplo de molde impreso para la fabricación posterior de piezas de composite. El utillaje de la empresa Boeing se consigue fabricar con tecnología LSAM en 43 horas empleando 700 kg de ABS reforzado con 20% fibra de carbono.



Figura 39. Utillaje fabricado con tecnología LSAM (Boeing part. © Thermwood Corporation)

En España la empresa fabricante de impresoras CNC Bárcenas orienta sus equipos al gran formato de extrusión de pellets, con equipos con cámara de construcción estándar de 1,3 m x 2,5 m x 1m, que sin embargo no alcanzan las dimensiones ofertadas con las tecnologías BAAM o LSAM [73]. También en España la empresa MTorres ha desarrollado recientemente e implementando en sus instalaciones tecnología de fabricación propia para la elaboración por impresión 3D de grandes piezas. A su tecnología la ha denominado TorresPrint3D® y puede fabricar con una productividad de 50 Kg/h piezas termoplásticas con dimensiones de hasta 25 m x 4,5 x 1,55 m [74].

La estrategia de impresión 3D que en general se sigue con estas tecnologías de fabricación de piezas de gran tamaño, consiste en imprimir “preformas o estructuras” que son finalizadas con tratamientos de mecanizado que tienen el objetivo de conseguir el afinado superficial y el ajuste dimensional, y con la aplicación de recubrimientos, para conseguir acabados suaves con detalles precisos. Sin embargo, debido a las altas inversiones que se requieren con estos equipos, son herramientas de difícil acceso para las pequeñas o medianas empresas, que tienen que seguir recurriendo a la utilización de impresoras profesionales o industriales de menor tamaño y fundamentalmente de filamento para la fabricación de sus moldes o utillajes, impresoras como la 3NTR A2V2 [75] utilizada en esta tesis y que cuenta con una cámara de construcción de 0,62 m x 0,355 m x 0,5 m.

2.5. Acabado superficial de las piezas impresas

Con las piezas impresas, independientemente del tipo de tecnología de impresión 3D empleada, es necesario realizar operaciones de postproceso para conseguir superficies suaves o sin porosidad superficial. Las impresoras 3D están ganando velocidad de impresión, pero el pre y el postproceso continúan con un elevado componente manual [76]

Cada una de las técnicas de impresión 3D genera un acabado característico que es fácilmente reconocible. En el caso de la extrusión termoplástica, el acabado singular se debe a la generación de estructuras en base a la sucesión de planos o capas, lo que produce una estructura característica conocida como “efecto escalera”. Con otras técnicas de impresión, como las que involucran la solidificación de materiales en forma de polvo, se produce un efecto superficial rugoso identificable. La rugosidad superficial generada por diferentes procesos ha sido investigada [77] y en la Tabla 20 se muestran los valores de rugosidad para diferentes procesos aditivos, en la que se puede apreciar que la tecnología de extrusión de filamentos proporciona la horquilla de acabado superficial más rugosa (9 - 40 μm) que otros procesos de impresión 3D que procesan polímeros.

Tabla 20. Rugosidad superficial de las técnicas de impresión 3D

Proceso	Rugosidad superficial (Ra), μm
SLA- estereolitografía	2 – 40
SLS – sinterizado laser	5 – 35
FDM/FFF – extrusión	9 – 40
Inkjet	3 – 30

En la Figura 40 se muestra el ejemplo del acabado superficial de una pieza de PC/ABS impresa en GAIKER con tecnología de extrusión. Se aprecian las marcas de los cordones de material depositados y el acabado superficial rugoso. Esta rugosidad puede actuar como contrasalida en un proceso de desmoldeo, si la pieza impresa se utiliza como un molde.

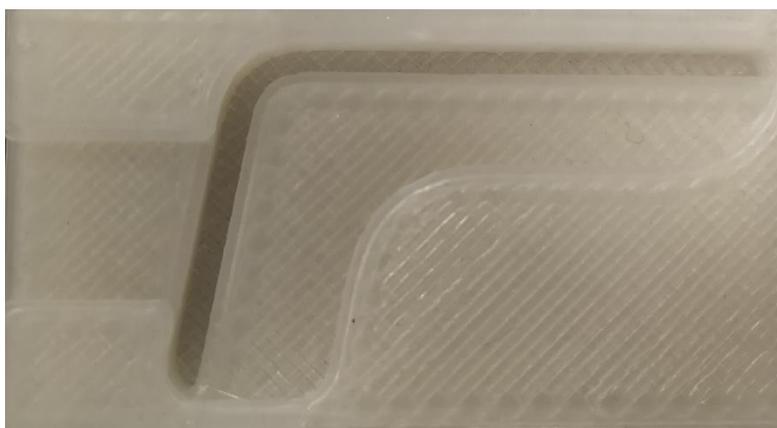


Figura 40. Aspecto de la superficie de una pieza impresa con tecnología de extrusión termoplástica de filamento

En GAIKER, utilizando microscopía confocal que visualiza imágenes tridimensionales de las superficies, se midió la rugosidad superficial obtenida en muestras impresas con tecnología de extrusión de filamento, utilizando PC/ABS, PPS y PA 12 reforzada con fibra de carbono. La impresión se realizó con altura de capa de 0,2 mm y boquilla de 0,4 mm de diámetro, valores considerados habituales para conseguir buen acabado superficial en las piezas impresas. El equipo empleado en las medidas fue un perfilómetro óptico 3D SENSOFAR PL μ NEOX. Los parámetros característicos medidos en μm , determinados en la microscopía confocal son: la rugosidad superficial media en el área de barrido (S_a – Surface average), la distancia entre el punto más alto y el punto más bajo en el área de barrido (PV – Peak Valley), y la rugosidad superficial media en una línea de perfil de la muestra (R_a – Roughness Average). Se observó que la muestra con el valor más alto de rugosidad superficial correspondía a la obtenida con el termoplástico reforzado con fibras corta de refuerzo de carbono (PA12 FC – $R_a = 6,1 \mu\text{m}$), mientras que con los termoplásticos sin reforzar se conseguían valores de rugosidad (PC/ABS – $R_a = 3,8 \mu\text{m}$; PPS – $R_a = 3,9 \mu\text{m}$) muy parecidos.

Por lo tanto, se debe considerar que en la aplicación de la impresión 3D en un molde impreso, la rugosidad superficial generada por el propio proceso de impresión puede perjudicar en la etapa de desmoldeo de la pieza del molde, ya que la rugosidad produce contrasalidas que pueden adherir, si no se toman medidas correctoras, la superficie de la pieza moldeada a la superficie del molde impreso, y que el acabado superficial se ve perjudicado con la presencia de refuerzo en el material termoplástico.

2.6. Postproceso de las piezas impresas

El postproceso de piezas impresas es a menudo un área de trabajo que genera cuellos de botella e incertidumbres en el proceso. Las operaciones de postproceso, dependiendo del método de impresión 3D, pueden incluir: tratamientos térmicos, eliminación de material soporte, eliminación

de piezas de la placa base, limpieza, tamizado de polvo y muchas otras operaciones que pueden ser una carga logística y financiera significativa que a menudo se pasa por alto.

Con los postprocesos se pueden impartir mejores propiedades tribológicas y estéticas [78]. Existen distintos procesos de acabado que pueden ser clasificados según su implantación en la industria, y según la naturaleza del sustrato sobre el que se aplica como se recoge en la Tabla 21 y en la Tabla 22 [79].

Tabla 21. Listado de tratamientos y postprocesos de acabado

Convencionales	No convencionales:
Abrasión cuba vibrante / arenados / blasting HCM (hot cutter machining) Pulido óptico / acabado manual Mecanizado CNC Micro mecanizado (MMP) Recubrimientos orgánicos / pintura	Abrasión con ultrasonidos Tratamientos químicos Pulido electroquímico Recubrimientos electrolíticos / metalizados Micro mecanizados con láser

Tabla 22. Técnicas de postprocesado disponibles para distintos sustratos

Técnicas de postprocesado	Polímeros	Metales	Cerámicos
Técnicas abrasivas	X	X	X
Hot Cutter Machining (HCM)	X	X	
Pulido óptico / acabado manual	X	X	X
Micro mecanizado (MMP)	X	X	X
Recubrimientos orgánicos / pintura	X		
Tratamientos químicos	X	X	
Recubrimientos electrolíticos / metalizados	X	X	
Micro mecanizados con láser	X	X	X

Las innovaciones relativas a la automatización o reducción de tiempo en las operaciones de acabado son imprescindibles para el desarrollo y dotar de robustez a las tecnologías de impresión 3D. El resultado final se encuentra vinculado al diseño optimizado de las piezas, al diseño de las estructuras de soporte y a la optimización de las variables de impresión 3D. Están surgiendo iniciativas orientadas al desarrollo de equipamientos de postproceso para piezas plásticas, como la tecnología PUSH / PostPro3D, [80], o los intentos de automatizar los procesos de acabado como los desarrollos de las empresas PostProcess Technologies [81] y Dyemansion [82].

El proceso PUSH es un proceso de acabado desarrollado en el Centro de Fabricación Aditiva Avanzada (AdAM) de la Universidad de Sheffield [83] que permite mejorar el aspecto superficial sin limitaciones geométricas de las piezas impresas en 3D, habiéndose probado con éxito en PA12, PA11, poliuretano termoplástico (TPU) y otros materiales elastómeros. El proceso ha sido licenciado para su comercialización con el nombre comercial de PostPro3D.

En general, los tratamientos de acabado tienen como objetivo decorar, suavizar la rugosidad, o sellar de la superficie de la pieza termoplástica impresa, y apenas aportan beneficios adicionales de resistencia térmica o de resistencia mecánica. En la Figura 41 se ilustra en una muestra plana impresa en GAIKER como mediante la aplicación de un recubrimiento se ocultan las líneas de deposición características de una pieza obtenida por impresión por extrusión termoplástica.



Figura 41. Superficie de pieza impresa por extrusión. Izquierda: superficie con recubrimiento. Derecha: superficie sin recubrimiento

En el caso particular de la aplicación de las piezas impresas en moldes, hay que considerar que la superficie del molde influye en la calidad de replicación, en la resistencia a la abrasión y en la adhesión superficial de la pieza moldeada a la superficie del molde.

Aunque la aplicación de una fina capa de recubrimiento no produce mejoras significativas en las prestaciones mecánicas o térmicas de las piezas impresas, si puede tener utilidad para sellar superficialmente la pieza, reduciendo la porosidad superficial y facilitando la operación de desmoldeo de unas pocas piezas del material procesado con el molde impreso.

Si la superficie del utillaje, no se encuentra sellada, aunque el termoplástico con el que se haya construido el molde impreso, pueda soportar las condiciones de temperatura y de presión del proceso de transformación, no se conseguirá el correcto desmoldeo de la pieza, al producirse la unión de la pieza de composite a la superficie del molde impreso. En la Figura 42 se observa, la infiltración de resina en la superficie de una pieza impresa con un termoplástico de altas prestaciones como la PEI, al moldear sobre la misma aplicando vacío a la temperatura de 120°C, un laminado basado en resina epoxi.

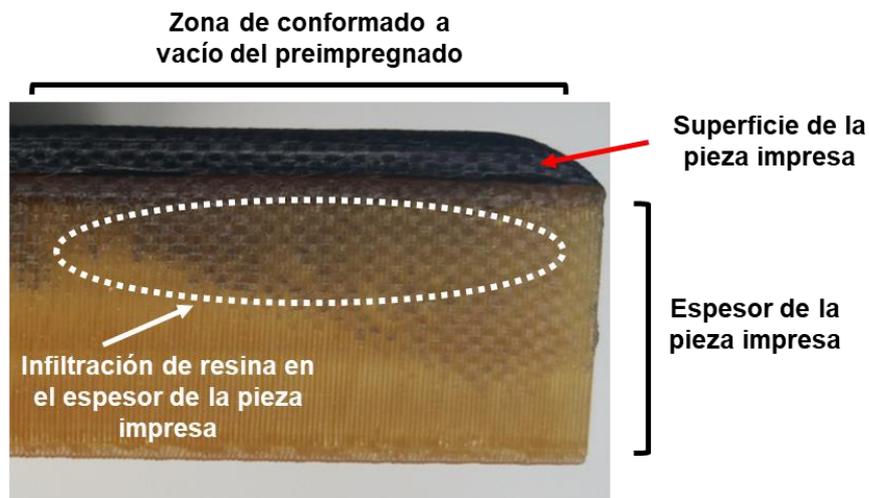


Figura 42. Observación del espesor de utillaje plano impreso.

Por lo tanto, para evitar los problemas de desmoldeo de los composites en los moldes termoplásticos impresos, hay que considerar el sellado superficial mediante la aplicación de un recubrimiento *gelcoat*, o mediante la utilización de film desmoldeante que cubra la superficie del molde.

Es conveniente señalar que la alternativa de los *gelcoat* es más compleja que la del empleo de los films desmoldeantes. Los *gelcoat* son resinas con aditivos y pigmentos en suspensión que permiten su aplicación sobre la superficie del molde, incluso en paredes verticales, sin que descuelguen. Hay grados de *gelcoat* que se aplican con pistola o con brocha. Los *gelcoats* más económicos son los de poliéster, seguidos por los de viniléster y finalmente por los de epoxi. Sus precios oscilan entre los 17 €/kg de los de poliéster, los 27 €/kg a 54 €/kg de los de viniléster, y

los 47 €/kg a 63 €/kg de los de epoxi [84]. Los *gelcoat* tienen que ofrecen durabilidad para superar el ataque químico, los esfuerzos mecánicos y térmicos que se producen durante los procesos de curado y desmoldeo, y no deben atacar químicamente a la superficie del molde sobre el que se aplican. Un *gelcoat* con contenido de estireno atacaría químicamente a la superficie de un molde impreso de ABS, PC o PC/ABS.

2.7. Hibridación de piezas impresas

Una de las últimas tecnologías de impresión 3D incorporadas a la fabricación de moldes impresos ha sido desarrollada por compañía MASSIVIT 3D [85]. La tecnología se basa en la utilización de fotopolímeros acrílicos para fabricar con una impresora industrial de alto coste, una pieza híbrida de gran tamaño. La impresora cuenta con una cámara de construcción de 1,45 m x 1,11 m x 1,80 m (Figura 43).



Figura 43. Impresora Massivit 5000

Con esta tecnología, se obtiene inicialmente una estructura hueca de gran tamaño, que seguidamente se agujerea para aplicar un recubrimiento interno con colada de resina mediante una etapa de giro y volteo, y generar una capa interior de unos milímetros de espesor de resina epoxi que recubre el interior de la pieza impresa, tal como se muestra en la Figura 44.

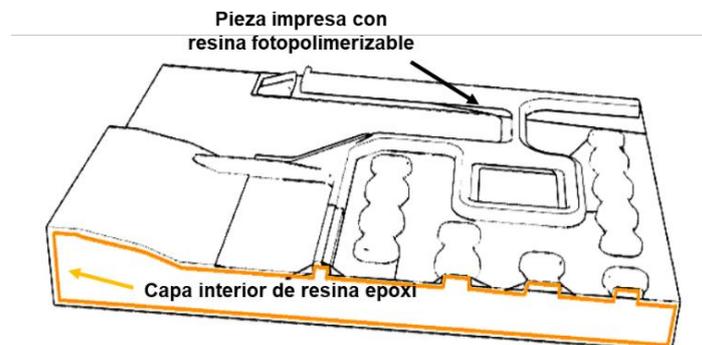


Figura 44. Estructura de pieza híbrida - Massivit

La capa de resina epoxi refuerza mecánicamente la superficie del molde y aumenta también la resistencia térmica. Tras el curado completo de la resina epoxi, se abren agujeros en los laterales de la pieza y se cuela en el vacío interior, una espuma de poliestireno tal como se refleja en la Figura 45.

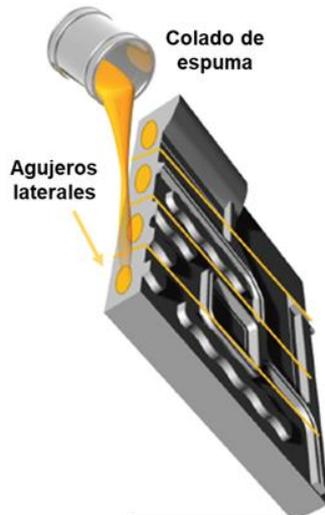


Figura 45. Alimentación de la espuma de poliestireno al interior del molde.

El relleno con espuma es una forma económica para aumentar la estabilidad dimensional y la rigidez del molde. El proceso de fabricación del molde se finaliza con un tratamiento de arenado para pulir la superficie exterior. Este tipo de moldes se han empleado con éxito por ejemplo en el termoformado de varias decenas de láminas de ABS, alcanzado en el molde temperaturas próximas a los 70°C. La Tg del fotopolímero acrílico utilizado en la impresión de la estructura hueca es de 71°C. Para mantener estable la temperatura del molde y evitar sobrepasar el valor de la Tg se puede aumentar el tiempo de pausa entre el moldeo de una pieza y el moldeo de la siguiente o refrigerar con aire la superficie del molde. El fotopolímero acrílico utilizado en la impresión del molde limita por el valor de su Tg la temperatura de moldeo al entorno de los 70°C.

Otra posibilidad de hibridación con vistas a la obtención de moldes para el procesado de composites se apoyaría en la obtención de estructuras híbridas basadas en la combinación de piezas 3D impresas por *Binder jetting* con material cerámico e infiltradas con resinas termoestables catalizadas. [86]. Se ha estudiado la obtención de utillajes para el moldeo de piezas de composite en el rango de las temperaturas de 150°C a 177°C utilizadas en un proceso de autoclave, mediante un procedimiento de infiltración con resina epoxi de las piezas impresas 3D con arena de sílice, arena de circonio y aglomerante de resina furánica empleando la tecnología de Binder jetting. La impresión 3D se realiza con una impresora de la empresa exOne. Con esta tecnología mediante la infiltración de la resina se consiguió aumentar en un orden de magnitud la resistencia a compresión y flexión de las piezas cerámicas impresas respecto de las piezas impresas no infiltradas. Una limitación para el empleo de la tecnología de Binder jetting respecto de la tecnología de extrusión, está relacionado con el alto coste de los equipos de impresión lo cual dificulta el acceso generalizado a los mismos.

CAPÍTULO III – MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. MATERIALES Y METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el capítulo se resume el procedimiento experimental seguido en el desarrollo de la tesis.

En primer lugar, se describen los materiales utilizados para el desarrollo y tratamiento de los compuestos poliméricos, con los que elaborar, por medio de la tecnología de impresión 3D por extrusión termoplástica, moldes poliméricos, que soporten las especificaciones de proceso (presión, temperatura) asociadas a los moldes empleados en la transformación en piezas finales de materiales termoplásticos y de preimpregnados de naturaleza termoestable.

Seguidamente, se consideran los procesos y las metodologías utilizados para:

- formular con rellenos y refuerzos, a las matrices termoplásticas para modificar sus características reológicas, mecánicas y térmicas.
- analizar la aplicación de postprocesos para hibridar con resina termoestable catalizada, las piezas termoplásticas impresas para modificar sus características mecánicas y térmicas.
- abordar la modelización de la respuesta mecánica a compresión de las piezas híbridas, utilizando la herramienta del diseño de experimentos (DOE).
- obtener probetas de caracterización, y demostradores de utillajes poliméricos para ser evaluados en procesos de moldeo de plásticos y composites.
- estudiar la actuación de los moldes híbridos, al ser empleados en la elaboración de piezas plásticas por medio de la tecnología de inyección termoplástica, y la compresión de preimpregnados termoestables.

Finalmente se describen los procedimientos de caracterización utilizados para evaluar la morfología, el acabado, el comportamiento reológico, y las prestaciones físicas, térmicas y mecánicas de los materiales, y de los utillajes demostradores desarrollados.

3.1. Materiales utilizados

Se indican los distintos materiales con los que se ha trabajado durante la realización de esta tesis para estudiar la elaboración y evaluación de moldes poliméricos basados en la impresión 3D, para el moldeo de plásticos y composites.

3.1.1. Resinas termoplásticas para impresión 3D

Se han seleccionado las siguientes matrices termoplásticas y filamentos de impresión 3D, como referencia para los ensayos de caracterización, y para su utilización como materiales de partida en la elaboración de mezclas, y formulaciones modificadas con refuerzos, destinadas a la obtención de filamentos de impresión 3D, y a la obtención de moldes poliméricos impresos:

- ABS: ABS PD 170501 y ABS HF de Elix Polimers.
- ASA: Asamax de 3Dxtech.
- PC: Makrolon 2605.
- PC/ABS: PC/ABS 3ntr, PC/ABS 103 de Elix Polimers, PC/ABS 5120 de Elix Polimers, PC/ABS 5130 de Elix polymers, PC/ABS-FC Carbon X de 3Dxtech.
- PC/ASA: PC/ASA 3Dxmax de 3Dxtech.
- PPS: Npower de 3NTR.
- PPS ESD: PPS de 3Dxtech modificado con nanotubos de carbono y con propiedades de descarga electrostática.
- PESU: Veradel A201 NT (Solvay).
- PEI: PEI FC reforzado con fibra de carbono de Nanovía, PEI Ultem 1010 de 3Dxtech.
- PA 12: PA 12 Nylon de rigid.ink, PA 12 + microesferas de vidrio Nylon plus de rigid.ink, PA 12 + refuerzo de fibras de carbono Carbonite de rigid.ink
- PA6: Poliamida 6 con 30% de refuerzo de fibra corta de vidrio GF30 PA6 de Xstrand™ de Owens Corning

En la obtención de moldes impresos demostradores, se ha trabajado específicamente con las resinas de PC/ABS, y de PPS. En la construcción de estos moldes, se ha utilizado filamento de impresión 3D de ABS, como material auxiliar de soporte o de andamiaje.

En la Tabla 1 se muestran las características térmicas y mecánicas de distintos grados comerciales de PC/ABS, obtenidas a partir de la revisión de las hojas técnicas de los suministradores (3NTR y 3DXTech). Las diferencias observadas en los valores se relacionan con la composición de las formulaciones.

Tabla 1. Características de grados comerciales de impresión 3D de PC/ABS

Matriz – grado comercial de impresión 3D	Densidad (g/cm ³)	Tg (°C)	HDT (1,80 MPa)	HDT (0,45 MPa)	Tipo de refuerzo	Resistencia a flexión (MPa) (relleno 100%)	Módulo de flexión (MPa)	Temperatura de impresión 3D recomendada (°C)
PC/ABS - (PC/ABS 3ntr)	1,1	105	98			71,6	1.910	260 – 280
PC/ABS - (Carbon X PC/ABS 3Dxtech)	1,24	137		130	Fibra de carbono	80	5.420 (boquilla de 0,4 mm - altura de capa 0,25 mm)	260 – 280
PC (Carbon X PC 3Dxtech)	1,36	143		135	Fibra de carbono	90	5.890 (boquilla de 0,4 mm - altura de capa 0,25 mm)	260 – 290

3.1.2. Rellenos y refuerzos

Una de las alternativas para aumentar las prestaciones mecánicas y térmicas de los materiales de impresión 3D, y contribuir a su utilización en la impresión de moldes, pasa por aditivar las matrices poliméricas con rellenos y refuerzos. Habitualmente los composites termoplásticos de impresión 3D incluyen refuerzos de fibras de carbono y vidrio. En esta tesis se han estudiado 3 tipos de refuerzos con distinta morfología: fibras alargadas, partículas esféricas, y estructuras laminares.

- Forma fibrilar:
 - fibra de carbono: FC Tenax A 345 molida tenax A 345 de Teijin
- Forma laminar:
 - mica: Mica Suzorite 325 HK
- Forma esférica:
 - microesferas macizas de vidrio: Spheriglass 7010 CP03

En la Tabla 2 se indican para cada una de las sustancias seleccionadas, sus valores de conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica y densidad.

Tabla 2 Valores de conductividad térmica, CTE y densidad de los rellenos y refuerzos

Relleno/Refuerzo	Conductividad térmica (W/m °C)	CTE (10 ⁻⁶ m/(m K))	Densidad (Kg/m ³)
Fibra de carbono	100	0,4	400 (polvo de 60 micras) – 1.750 (fibras)
Mica	0,04 / 0,75	3	2.900
Microesferas de vidrio macizas	0,05 / 0,26	0,28 (vidrio tipo A) - 9 (vidrio tipo E)	2.500

3.1.3. Resinas termoestables

La utilización de resinas reactivas de naturaleza termoestable ha sido necesaria para conseguir la hibridación de las piezas termoplásticas impresas y para obtención de la parte elastómera que forma parte del molde demostrador utilizado en esta tesis, en el estudio de la compresión a baja presión de un preimpregnado comercial de composite epoxi-carbono.

3.1.3.1. Resina para la hibridación de la piezas termoplásticas impresas.

En la modificación por hibridación de las características de las piezas termoplásticas impresas, se ha utilizado resina reactiva termoestable. Se limita la información sobre la naturaleza, nombre comercial de la resina y catálisis utilizada, por formar parte del conocimiento generado en la tesis y que se ha protegido como secreto industrial por parte de GAIKER. La resina puede polimerizar a temperatura ambiente y se ha seleccionado por su balance equilibrado de resistencia mecánica y flexibilidad. El tiempo de gel de la resina se puede modular entre los 10 y los 75 minutos, en función de los catalizadores utilizados, de su relación de mezcla y de la temperatura de curado. La resina ofrece un valor de resistencia a la flexión de 130 MPa y de módulo de flexión de 3.300 MPa.

3.1.3.2. Resina para la zona elastómera del molde híbrido

El molde demostrador híbrido, elaborado para evaluar el proceso compresión de preimpregnados termoestables, incluye en su composición un contra molde elastómero, que se obtiene a partir de una colada de resina de silicona cataliza. La formulación de silicona se basa en la mezcla de la resina de silicona “Silastic™ RTV – 4136- M Beige”, con su catalizador “Silastic™ RTV – 4136-M Curing agent”. La mezcla de la resina de silicona y el catalizador se realiza manualmente con taladro y varilla agitadora. La relación de mezcla utilizada entre la silicona y el catalizador es de 100/10 respectivamente.

El contra molde elástico, juega un papel importante en el proceso de moldeo con el molde híbrido, ya que contribuye a uniformizar y reducir la presión de moldeo utilizada para conformar la pieza de composite.

3.1.4. Materiales auxiliares

3.1.4.1. Materiales auxiliares para la construcción de los moldes híbridos

Se han utilizado los siguientes materiales auxiliares:

- láminas de cera calibrada de 1 mm (Sheet Wax Termoestable) para generar en el molde híbrido, el espacio que define el espesor de la pieza final moldeada de composite.
- plastilina de prototipado de dureza 60. Ivoire 1160T del suministrador Plastiline. La plastilina se emplea para generar un contorno o barrera que contiene y delimita la colada de resina de hibridación catalizada, en la etapa de hibridación por colada de la zona termoplástica vaciada del molde, obtenida por impresión 3D.

3.1.4.2. Materiales auxiliares para el moldeo con los moldes híbridos

- Film desmoldeante tricapa de poliamida-polietileno, para facilitar el desmoldeo de las piezas de composite obtenidas por compresión con el molde demostrador híbrido. El film desmoldeante evita el pegado del preimpregnado de SMC procesado, a la piel termoplástica impresa del molde híbrido. El film desmoldeante no impide que, en la pieza moldeada, se replique la rugosidad superficial de la piel del molde.

3.2. Metodología experimental

En este apartado se describe la metodología seguida para la obtención de las formulaciones poliméricas, las probetas para los distintos ensayos de caracterización, y los demostradores de utillajes evaluados en los procesos de moldeo. Así mismo se describen los ensayos de caracterización utilizados para determinar las prestaciones y el comportamiento de los materiales y utillajes obtenidos.

3.2.1. Métodos de fabricación y procesado

3.2.1.1. Formulación de compuestos termoplásticos y obtención de filamentos 3D

En la elaboración de mezclas termoplásticas mediante la combinación de polímeros termoplásticos amorfos con distintos valores de temperatura de transición vítrea (T_g), para conseguir compuestos que soporten en continuo temperaturas en el entorno de los 100°C , se ha utilizado un equipo de mezcla microcompounder DSM Xplore (Figura 1) dotado con una cámara calefactable que cuenta con dos husillos cónicos contrarrotantes y con una boquilla de salida con forma de hilo de 3,2 mm de diámetro.



Figura 1. Izquierda: microcompounder. Derecha: cámara de mezcla abierta con husillos cónicos contrarrotantes

Para la elaboración de formulaciones combinando las resinas termoplásticas, con refuerzos de distinta naturaleza para modificar sus propiedades mecánicas, reológicas y térmicas, se ha utilizado una extrusora de *compounding* de doble husillo Leisbriz Mico 27 GL, que cuenta con dosificadores gravimétricos Brabender.

Los filamentos experimentales de impresión 3D de 2,85 mm de diámetro, basados en las formulaciones desarrolladas, se han obtenido utilizando una línea prototipo de filamento, integrada por la extrusora de doble husillo leistriz 27 GL, que cuenta con un cabezal de extrusión con boquilla circular de 3 mm de diámetro, y a la que se acopla un sistema de refrigeración con bañera de agua, y un sistema de tensionando y bobinado del filamento basado en una cinta de arrastre. En la Figura 2 se muestra el conjunto de la línea de elaboración de los filamentos.

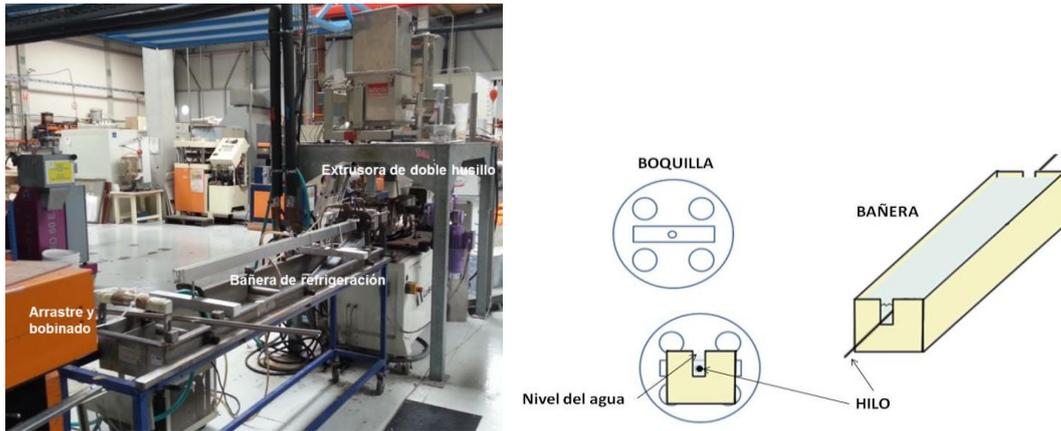


Figura 2. Izquierda: Línea de laboratorio de obtención de filamentos de impresión 3D. Derecha: esquema de la boquilla de extrusión y de la bañera de refrigeración

En la

Figura 3 se muestra la refrigeración en agua del filamento de impresión 3D en estado fundido a la salida de la boquilla del cabezal de la extrusora de *compounding*.



Figura 3. Salida horizontal y refrigeración con agua del filamento termoplástico

El ajuste del diámetro del filamento de impresión 3D, se realiza sincronizando manualmente la velocidad de giro de los husillos de la extrusora, con la velocidad de la cinta de arrastre y bobinado. El control dimensional del filamento experimental se realiza también de forma manual, observando su circularidad y midiendo su diámetro con un calibre digital. La recogida y bobinado del material, se realiza cuando se consiguen valores estables en el entorno de los 2,85 mm de diámetro. El tensionado y bobinado del filamento de impresión una vez refrigerado y solidificado, se realiza con el apoyo de un carro de arrastre de cinta mostrado en la Figura 4.

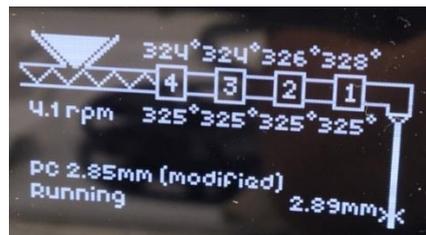


Figura 4. Arrastre del filamento con cinta transportadora y bobinadora.

En la elaboración de filamentos también se ha utilizado, con formulaciones que planteaban problemas de filamentado horizontal, un equipo compacto de laboratorio *Filament Maker Precision 450* de la empresa 3DEVO. Con este equipo la extrusión del filamento se realiza en vertical desde la boquilla del cabezal de su extrusora. La refrigeración del filamento se realiza mediante soplado de aire y la calibración es automática con un sistema de galgas. El equipo integra una extrusora monohusillo con 4 zonas de calefacción. La boquilla de extrusión es de 3 mm de diámetro. En la Figura 5 se muestra el equipo compacto de filamentado.



a)



b)

Figura 5. a) Filament maker precision 450. b) Elaboración de filamento de PPS

Las temperaturas utilizadas en la elaboración de los filamentos se han basado en los valores de Tg y Tm de las matrices termoplásticas utilizadas en las formulaciones. Esta información se obtiene a partir de las hojas técnicas de los materiales y mediante ensayos de caracterización térmica con DSC y TG. La temperatura de extrusión de los filamentos de PC/ABS se estableció en el intervalo de 260 °C – 280 °C y la de los filamentos de PPS entre 300 °C – 330 °C.

Los materiales fueron sometidos a una etapa previa de secado para evitar la presencia de humedad en las formulaciones, la cual contribuye a la aparición de burbujas en el interior de los filamentos extruidos y al hinchamiento de estos. El secado de las formulaciones de PC/ABS se realizó a la temperatura de 90 °C durante 4 horas, y el de la formulación de PPS a 120 °C durante 4 horas.

Los filamentos de impresión 3D obtenidos se han utilizado en la impresión de muestras de ensayo y demostradores de moldes.

3.2.1.2. Impresión 3D de muestras y demostradores.

Para la impresión 3D de las muestras de ensayo y los demostradores de utillajes se ha empleado una impresora de escritorio del tipo Prusa i3 con extrusor directo completamente metálico y boquilla de impresión resistente al desgaste, de 0,6 mm de diámetro de orificio de descarga; y una impresora industrial 3NTR A2 V2 con extrusor con cabezal con 3 boquillas calientes (*hotends*), que pueden imprimir hasta la temperatura de 450 °C, con cámara de construcción calefacta hasta 90°C, dimensiones 620 x 355 x 500 mm y bandeja de construcción calefactable hasta la temperatura de 150 °C. Las dos impresoras se muestran en la Figura 6.

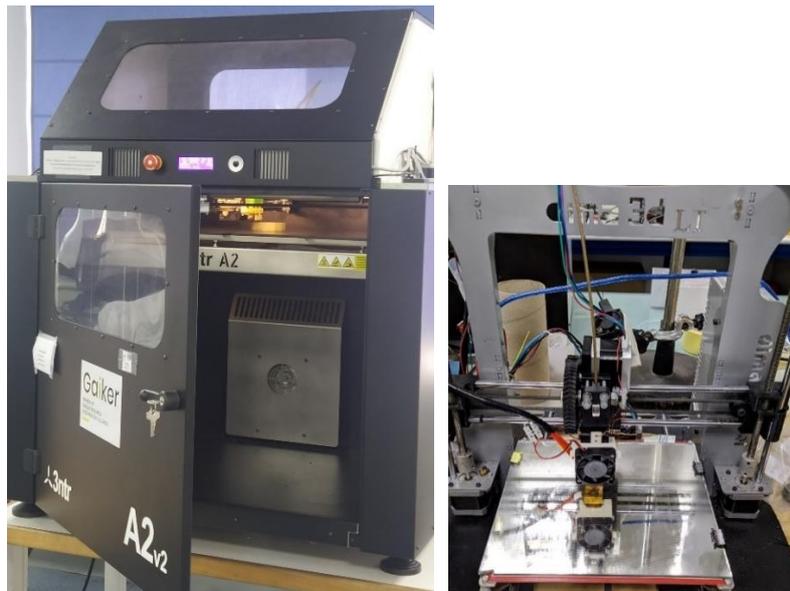


Figura 6. Izquierda: Impresora 3NTR A2V2. Derecha: Impresora de escritorio tipo prusa.

La impresora de escritorio tipo Prusa, se ha utilizado en la impresión de probetas haltera tipo 1B utilizadas en los ensayos de caracterización a tracción realizados dentro del estudio de la influencia que el tipo de software de laminación utilizado determina en las prestaciones mecánicas de las piezas impresas.

Las principales variables utilizadas en la impresión de las probetas haltera fueron las siguientes:

- temperatura impresión: 265 °C
- temperatura de la plataforma de construcción: 85 °C
- secado del filamento: 48 horas a 60 °C
- velocidad de impresión: 10 mm/s
- tipo de relleno: rectilíneo a 45°
- densidad del relleno: 30 %
- altura de capa depositada: 0,25 mm

- diámetro de la boquilla del extrusor: 0,6 mm
- espesor de la piel de la pieza: 0,75 mm
- espesor de pared: 1,2 mm

La impresora 3NTR ofrece una resolución mecánica de 0,015 mm y una precisión de impresión de hasta 0,05 mm. El diámetro del orificio de la boquilla de extrusión es de 0,4 mm. Con la impresora 3NTR y con los materiales de impresión estudiados, se han fabricado probetas de 55 mm x 15mm x 3mm para la realización de ensayos de flexión; probetas de 80 mm x 10 mm x 4 mm para ensayos de caracterización termo-mecánica (DMTA); probetas de 13 mm x 13 mm x 25 mm, y de 20 mm x 20 mm x 25 mm para la realización de ensayos de compresión; y moldes demostradores de PC/ABS y PPS para su evaluación en los procesos de moldeo de inyección termoplástica y en el proceso de moldeo a compresión de preimpregnados termoestables

En la

Figura 7 se muestra la etapa de impresión de una tanda de seis probetas de 13 mm x 13 mm x 25 mm para un ensayo de resistencia mecánica a compresión.

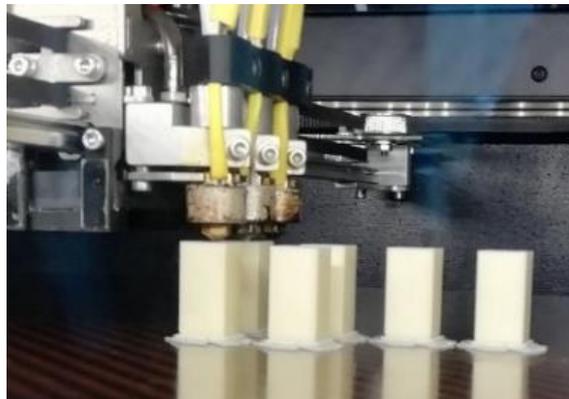


Figura 7. Impresión de probetas para ensayo de compresión

3.2.1.3. Hibridación de piezas termoplásticas impresas y modelización del comportamiento a compresión de las piezas híbridas.

Para mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia térmica de los materiales impresos, se ha estudiado la hibridación con resina termoestable catalizada, de las muestras obtenidas por impresión 3D por extrusión termoplástica.

En esta tesis se han analizado dos metodologías de hibridación, la primera basada en la aplicación de la resina termoestable catalizada a la pieza impresa, mediante un procedimiento de infiltración por porosidad de la resina líquida reactiva desde la superficie de la pieza impresa; y la segunda metodología actuando en el patrón de relleno de la pieza impresa para conseguir un porcentaje de vaciado interior que es rellenado mediante el vertido de una colada de la resina reactiva.

El estudio de la hibridación por **infiltración** se ha realizado a partir de la elaboración por impresión 3D de probetas prismáticas de 13 mm x 13 mm x 25 mm, y en la evaluación de los resultados se han considerado las siguientes variables:

- patrón de relleno rectangular rectilíneo con densidades: 10 %, 12,5 % y 20 %.
- patrones de relleno octogonal y celular con densidades: 10 % y 20 %.
- espesores de piel: 0,1 mm, 0,2 mm, 0,3 mm y 0,4 mm.
- alturas de capa: 0,2 mm y 0,3 mm.

La Figura 8 ilustra el proceso de hibridación por infiltración con la formulación de resina catalizada depositada en la superficie de la piel porosa de la muestra impresa. La infiltración se realiza a temperatura ambiente y por acción de la gravedad.

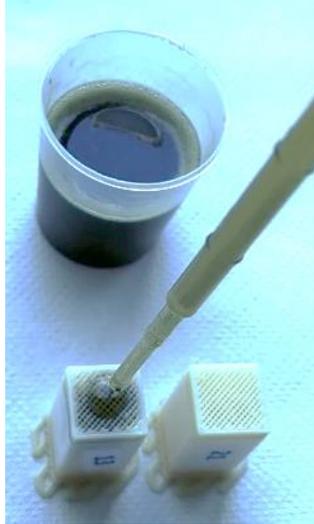


Figura 8. Metodología de la hibridación por infiltración.

El estudio de la hibridación por **colada** con resina catalizada de las piezas impresas pasa por construir las piezas impresas sin porosidad superficial, generando su vaciado interior mediante el empleo de un patrón de relleno con baja densidad, para finalmente retirar la capa que actúa como base de la pieza impresa y rellenar el volumen vacío vertiendo la colada de la resina reactiva. Con esta metodología de hibridación, se aprovechan las capacidades de los softwares de laminación de impresión 3D por extrusión, para generar piezas impresas con distintos patrones y porcentajes de densidad de relleno, altura de capa, valores de espesor de piel y de espesor de pared lateral.

El porcentaje de relleno o densidad interna se puede variar desde el valor del 0 % que se corresponde con una pieza impresa hueca, hasta el valor del 100 % que se corresponde con una pieza densa. Para el patrón de relleno se pueden elegir, en función del software de laminación utilizado, distintas configuraciones, siendo los patrones más habituales el relleno rectangular rectilíneo y el relleno en nido de abeja u octogonal.

En la Figura 9 se muestra, una vez retirada la capa base de la pieza impresa, el vaciado interior que puede ser rellenado con la colada de resina catalizada. En la cara opuesta a la base de la pieza se sitúa la huella del molde que generará la forma y las dimensiones de la pieza moldeada. Sobre la malla generada, en este caso construida con una densidad de relleno del 10 % y con patrón rectangular rectilíneo a $\pm 45^\circ$, se realiza el vertido de la resina termoestable catalizada, que producirá el molde híbrido termoplástico/termoestable.



Figura 9. Base de la pieza impresa con patrón de relleno rectangular del 10% de densidad

La metodología de hibridación por colada de resina se resume en las siguientes etapas:

- impresión 3D de la parte termoplástica del molde.
- retirada de la capa que forma la base de la pieza impresa.

- preparación de la pieza impresa para el proceso de vertido.
- formulación y desaireado de la resina catalizada de hibridación.
- vertido de la resina catalizada al interior de la pieza impresa y polimerización a temperatura ambiente.
- tratamiento de postcurado y de rectificado del exceso de resina de la pieza híbrida.

En la Figura 10 se observa el instante de relleno con la resina termoestable catalizada del vaciado interior de la pieza impresa.



Figura 10. Colada de la formulación en los insertos impresos de PC/ABS

El estudio de hibridación de las piezas impresas, se ha completado con la modelización del comportamiento en compresión de las estructuras híbridas obtenidas mediante colada de resina, para lo cual se ha realizado un diseño de experimentos (DOE). El diseño de experimentos es una herramienta para investigar un problema de la manera más eficiente posible y con el mínimo número de experimentos, para lo cual se aplica la estadística. En el análisis estadístico se ha utilizado el software Excel [87] y el software Minitab [88].

En el diseño de experimentos se asumen los siguientes supuestos:

- se cuenta con variables independientes o predictoras que modelizan el comportamiento de una variable respuesta o variable dependiente.
- el comportamiento de la variable dependiente se describe mediante un modelo lineal.
- los errores del modelo siguen una distribución normal

Se han impreso e hibridado probetas de PC/ABS de lado 20 mm x 20 mm, y 25 mm de altura, seleccionando como variables independientes dos tipos de patrones o estilos de relleno, tres porcentajes de relleno y tres espesores de pared. La variable de respuesta del diseño de experimentos ha sido la resistencia a la compresión. El espesor de pared, y la densidad y patrón de relleno, son las variables más influyentes en la respuesta a compresión de las piezas impresas por extrusión. La resistencia a la compresión es una propiedad crítica para un molde polimérico que se va a emplear en el procesado por conformado de plásticos y composites.

Los niveles escogidos para las variables han sido los siguientes:

- patrones de relleno: rectilíneo-rectangular y octogonal. Estos patrones son los más habituales en impresión 3D con tecnología de extrusión.
- densidad o porcentaje de relleno: 10 %, 16,7 %, y 25 %. El intervalo de densidad de relleno definido es adecuado para combinar la impresión 3D con la hibridación con resina. Con porcentajes de relleno por debajo del 10% se pueden presentar problemas en la construcción de la capa superficial de las piezas impresas, debido a la falta de mallado que actúe como soporte en la construcción de la piel. Con valores de relleno por

encima del 25% de densidad se dificulta la etapa de hibridación mediante la colada con resina catalizada de las piezas impresas, al hacerse muy tupido el mallado interno de relleno y ralentizar por encima del tiempo de gel, el vertido por gravedad de la resina de colada.

- espesor de la pared lateral de la pieza impresa: con el software de laminación, se selecciona el número de vueltas (*loops*) o recorridos que realiza el cabezal del extrusor de la impresora depositando cordón extruido para construir el espesor de la pared de la pieza impresa. Los valores seleccionados para el espesor de la pared fueron 2, 3 y 5 vueltas. Las vueltas seleccionadas se han traducido posteriormente a milímetros, midiendo el espesor real de pared obtenido en las piezas impresas para los distintos supuestos de experimentación.

Con el diseño de experimentos, aplicando un análisis factorial, se han obtenido las ecuaciones de modelización que describen la relación entre la variable de respuesta escogida y las variables predictoras.

La técnica de análisis de varianza conocida como ANOVA (*ANalysis Of VAriance*) o también como análisis factorial, fue desarrollada por Fisher en 1930 y es la herramienta básica para el estudio del efecto de uno o más factores (cada uno con dos o más niveles) sobre la media de una variable continua. La hipótesis nula de la que parten los diferentes tipos de ANOVA es que la media de la variable estudiada es la misma en los diferentes grupos de datos. El estadístico que se estudia en el ANOVA es el conocido como "F- ratio", y es la ratio entre la varianza de las medias de los grupos y el promedio de la varianza dentro de los grupos. El "F-ratio" sigue una distribución conocida como "F de Fisher-Snedecor". Si se cumple la hipótesis nula, el estadístico F adquiere el valor de 1 ya que la Inter varianza será igual a la intra-varianza. Cuanto más difieran las medias de los grupos, mayor será la varianza entre medias en comparación al promedio de la varianza dentro de los grupos, obteniéndose valores de F superiores a 1 y por lo tanto menor será la probabilidad de que la distribución adquiera valores extremos (valor p menor). Con el ANOVA se comprueban los valores del coeficiente "p".

En general, una modelización se ajusta bien a los datos reales, si las diferencias entre los valores observados y los valores predichos por el modelo son pequeñas. Este ajuste se comprueba con el resultado de los valores del coeficiente de determinación (R^2) y los valores del coeficiente "p". Cuando el valor "p" es menor de 0,05 (nivel de significancia) se puede asegurar que hay diferencia significativa entre los valores obtenidos. Cuando el valor "p" es mayor o igual que 0,05, significa, con un 95% de nivel de confianza, que no hay diferencia significativa entre las medias de las variables, es decir, en esta circunstancia se puede considerar que la variable no influye en los resultados obtenidos [88].

En el diseño de experimentos también se ha aplicado la metodología de superficies de respuesta (MSR), para definir gráficamente la combinación de las variables que proporcionan la mejor respuesta en la zona experimental delimitada por los rangos de los variables empleados en los experimentos. La región de experimentación se debe escoger con cuidado, ya que ciertas combinaciones de variables pueden no ser operativas y esta circunstancia no conocerse a priori. Con las gráficas de la superficie de respuesta, se puede comprobar de manera visual como afecta a la resistencia a la compresión, el valor de las variables estudiadas.

3.2.1.4. Evaluación en procesos de moldeo de los moldes demostradores.

Se ha considerado la obtención de demostradores híbridos para utilizar tanto en el proceso de inyección termoplástica, como en el moldeo a baja presión de composites termoestables.

La evaluación en el proceso de **inyección termoplástica** se ha realizado como vía exploratoria previa, considerando que los moldes y las piezas en la inyección termoplástica, generalmente son más pequeñas que las obtenidas en el procesado de composites termoestables, lo cual facilita la construcción de los moldes y su evaluación en el proceso de moldeo. Adicionalmente, en la inyección termoplástica, las condiciones de moldeo relacionadas con la presión y la temperatura son habitualmente más exigentes que las utilizadas en el moldeo de composites termoestables, por consiguiente, el superar con éxito por parte de los moldes híbridos, su

evaluación en inyección es un indicativo de la viabilidad de su empleo en el procesado de resinas y preimpregnados termoestables con condiciones menos exigentes.

El diseño de los moldes de inyección se ha basado en un marcador de páginas. En la Figura 11 se muestra un inserto híbrido alojado en el porta-molde metálico que actúa de soporte. Los insertos se han impreso por extrusión utilizando filamentos que no contienen refuerzos, de PPS (Npower 3NTR) y de PC/ABS (Elix 5130).



Figura 11. Inserto híbrido de PPS colocado en portamolde metálico

En la inyección sobre el molde híbrido se han procesado pellets de polipropileno y de poliamida 66 reforzados con fibra corta de vidrio. En la Figura 12 muestra la inyectora Demag Concept con fuerza de cierre de 35 toneladas, utilizada en el proceso de evaluación.



Figura 12. Inyectora Demag Concept 25/280 -35

El molde híbrido para el moldeo de composites se ha construido con dos mitades formadas por un semi molde impreso en PC/ABS e hibridado por colada con resina termoestable catalizada, y un semi molde elastómero realizado por colada con silicona. En material utilizado para moldear por compresión piezas de composite, ha consistido en un preimpregnado de SMC epoxi, reforzado con 50% en peso de fibra discontinua de carbono (Verkid PGK 5250-R63) de la empresa ASTAR.

En la Figura 13 se muestra el molde híbrido completo, con la cera de calibrado utilizada para delimitar el espesor de la pieza, colocada todavía sobre la superficie de la cavidad del molde.

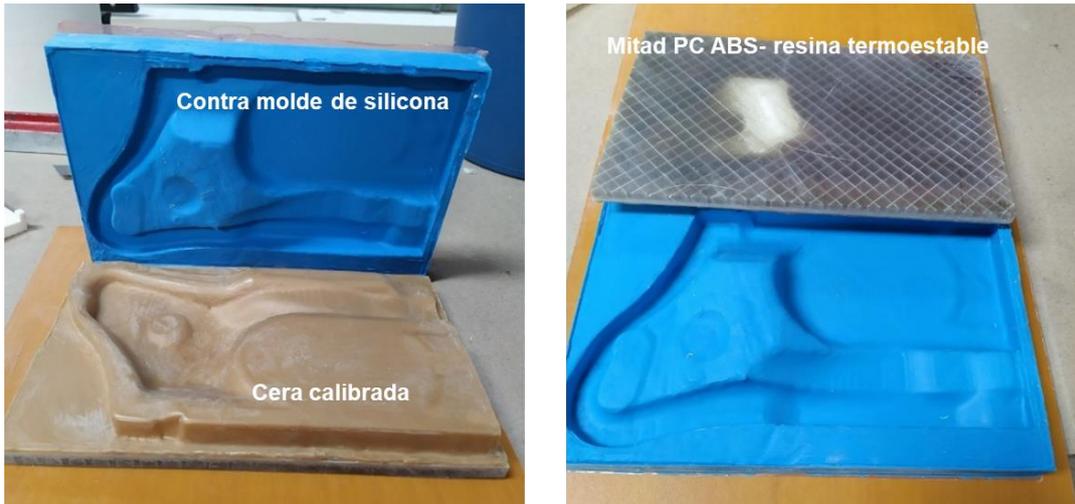


Figura 13. Molde híbrido (PC/ABS + resina catalizada + contra molde de silicona (azul))

Para emular y monitorizar con el molde híbrido las variables involucradas en un proceso de compresión se ha utilizado, como si tratara de una prensa, una máquina universal de ensayos Shimadzu AG-X 100 kN ejerciendo la fuerza de compresión. El molde híbrido se ha colocado entre los platos de compresión de la máquina de ensayos y dentro de una cámara térmica en la que con termopares se ha controlado y monitorizado la temperatura aplicada. En la Figura 14 se muestra la cámara térmica que aloja los platos de compresión de la máquina de ensayos. Gracias al software de control de la máquina de ensayos se ha podido monitorizar la fuerza de compresión aplicada en cada ciclo de moldeo simulado.



Figura 14. Cámara térmica acoplada a máquina universal de ensayos

La evaluación del molde híbrido en el proceso de compresión se ha realizado trabajando a las temperaturas de 90 °C y 110 °C en la cámara térmica, variando la fuerza de compresión entre 9.956 N y 62.830 N que para la superficie del molde demostrador representa una presión de moldeo de 20 bar, y variando el tiempo de aplicación de la presión de moldeo entre 5 y 30 minutos.

3.2.2 Métodos de caracterización

3.2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la termogravimetría (TG) son herramientas de caracterización que se utilizan para obtener valores como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión cristalina (T_m), y la temperatura de degradación térmica (T_d) de los materiales poliméricos, los cuales orientan sobre las temperaturas a utilizar en el procesado de estos.

En esta tesis las caracterizaciones DSC de los materiales estudiados, se han realizado con una técnica de doble barrido. En el primer barrido, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, se calienta la muestra por encima de su punto de fusión y se elimina la historia térmica de la muestra. Seguidamente la muestra se enfría a la velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura ambiente y finalmente se somete a un nuevo ciclo de calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La TG proporciona una medición cuantitativa del cambio de masa en los materiales, debido a la degradación térmica de una muestra con el tiempo y la temperatura. La pérdida de peso en el rango de temperatura seleccionado proporciona una indicación de la composición y de la estabilidad térmica de la muestra. La TG se ha utilizado para determinar la temperatura de degradación de los materiales, estableciendo un límite de temperatura del que los materiales deben alejarse en las operaciones de procesado.

El equipo utilizado en las caracterizaciones térmicas ha sido un calorímetro diferencial de barrido DSC1 Stare System de Mettler Toledo que se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Calorímetro Mettler Toledo para ensayos de TG y DSC

La técnica de DSC también se ha utilizado en esta tesis para caracterizar el grado de polimerización producido en las piezas de composite obtenidas al moldear por compresión con el utillaje híbrido demostrador los preimpregnados de SMC reforzados con carbono, ya que el grado de polimerización influye en las prestaciones físicas, dimensionales y mecánicas de las piezas moldeadas, mejorando los resultados cuando se consigue la polimerización completa.

3.2.2.2. Caracterización de la viscosidad en estado fundido

En esta tesis se ha determinado y comparado el comportamiento reológico, al añadir a las matrices poliméricas termoplásticas, los distintos refuerzos seleccionados, representando gráficamente la curva de la viscosidad ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) en estado fundido respecto a la velocidad de cizalla (s^{-1}) aplicada. Básicamente se ha pretendido determinar qué tipo de refuerzo tiene mayor influencia en la viscosidad en fundido de los compuestos.

El comportamiento reológico de los materiales se muestra con las curvas de viscosidad aparente o con las curvas de viscosidad corregida para tener en cuenta relaciones particulares entre la presión aplicada y la velocidad de flujo resultante. Estas gráficas se generan por el software de

tratamientos de datos del equipo de caracterización. La viscosidad aparente es la medida de la viscosidad de un material en un reómetro y se calcula a partir de la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

donde η es la viscosidad, τ es el esfuerzo de cizalla (Pa) y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla (s^{-1}).

La viscosidad mide la resistencia que un fluido ofrece a fluir bajo la acción de una fuerza aplicada. La viscosidad no es una constante del material, tiene un valor aparente para cada velocidad de cizalla.

La viscosidad corregida se refiere a la viscosidad que se obtiene después de corregir los efectos asociados a la geometría del reómetro. La caracterización reológica se ha realizado utilizando un equipo reómetro mezclador con doble husillo cónico Minilab Haake Rheomex CTW5 de 7cm³ de capacidad con sensor de tipo banda plana (slit die). El equipo se muestra en la Figura 16.

La corrección de la viscosidad llevaría asociada una medida “verdadera” de la velocidad de cizalla, corrigiendo la velocidad de cizalla “aparente” con un factor que se obtiene derivando el logaritmo de la velocidad de cizalla aparente frente al logaritmo de la deformación, es decir la tangente de la representación doble logarítmica, que es la pendiente. Empleando este valor corregido se obtiene la viscosidad corregida. Para el objetivo del estudio reológico consistente en establecer un ranking del efecto en la viscosidad en estado fundido de las formulaciones modificadas con refuerzo, los resultados de la viscosidad aparente son suficientes.



Figura 16. Equipo Minilab Haake Rheomex CTW5

El estudio reológico de los compuestos se ha realizado a las temperaturas de 265°C y 300°C, en el intervalo de velocidad de rotación de los husillos (n) entre 10 rpm y 360 rpm, que representan el rango de velocidades de cizalla desde $35 s^{-1}$ a $1.280 s^{-1}$, asociadas respectivamente a las velocidades de cizalla con las que se trabaja en los procesos de extrusión y de inyección de termoplásticos.

3.2.2.3. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido produce imágenes de alta resolución de la superficie de muestra que es observada. Utiliza un haz de electrones para formar la imagen. El equipo empleado es un microscopio de la casa ZEISS, moldeo EVO50, con un detector acoplado de rayos X de la marca Oxford, que da información de la composición de las diferentes fases presentes en la muestra (Figura 17). Las muestras deben ser conductoras para analizarlas sin problemas de cargas electrostáticas, para lo cual se recubren con un recubrimiento metálico de aleación de oro y paladio (80/20 % en peso) que se deposita superficialmente con un equipo de sputtering Leica EM SCD 005.



Figura 17. Microscopio SEM EVO50

La caracterización con microscopía SEM se ha empleado para:

- observar la morfología y medir el tamaño de los refuerzos utilizados en las formulaciones de los compuestos de impresión 3D.
- observar la interfase formada entre la resina termoplástica de impresión y la resina termoestable de hibridación, con vistas a la detección de delaminaciones, y observar la presencia de porosidad interna en las piezas híbridas, que pueda afectar a las prestaciones mecánicas.
- realizar el análisis morfológico y de porosidad interna de los filamentos de impresión 3D desarrollados y de las muestras de ensayo impresas con los filamentos.
- observar el grado de compactación y la porosidad interna presente en las piezas elaboradas con SMC epoxi-carbono, obtenidas con el proceso de moldeo por compresión con el molde híbrido demostrador desarrollado en la tesis. La correcta compactación de las piezas finales es un indicador de la funcionalidad del molde híbrido demostrador.

3.2.2.4. Caracterización mediante lupa binocular y análisis de imagen

La microscopía con lupa binocular se ha aplicado en la caracterización de:

- la estructura interna de las probetas de impresión generadas en el estudio comparativo del software de laminación, para determinar su influencia en las prestaciones mecánicas de las piezas impresas con poliamida reforzada con 30 % de fibra corta de vidrio; así como el desgaste producido en la boquilla de impresión al utilizar materiales abrasivos, como son los materiales con alto contenido de refuerzo de fibra en su composición.
- la estructura interna de las probetas híbridas generadas para realizar la modelización de su comportamiento a compresión en función del espesor de pared, la densidad y tipo de patrón de relleno utilizado en su construcción.

El equipamiento empleado en la caracterización es una lupa binocular Nikon con una cámara Leica acoplada para la toma de imágenes (Figura 18). El análisis y tratamiento de las imágenes se realiza con el software Clara Vision.



Figura 18. Lupa binocular Nikon

3.2.2.5. Caracterización con microscopía confocal

La rugosidad superficial de materiales impresos con tecnología de extrusión de filamento se ha medido con un perfilómetro óptico 3D de la casa SENSOFAR modelo PL μ NEOX (

Figura 19), que permite medir la rugosidad de la superficie de la muestra en la escala micrométrica y nanométrica sin necesidad de contacto.



Figura 19. Perfilómetro Confocal PL μ NEO

La observación de la rugosidad superficial permite predecir la aparición de posibles problemas en la operación de desmoldeo cuando se utilizan como moldes, piezas obtenidas por impresión 3D. Con la tecnología de impresión 3D por extrusión se producen piezas con superficies porosas y con un escalonamiento típico que produce contrasalidas.

Con el microscopio confocal la muestra es escaneada verticalmente en una serie de planos, de manera que cada punto de la superficie observada pasa a través del foco. Se han utilizado objetivos de 20 y 50 aumentos, para caracterizar muestras impresas con boquilla de 0,4 mm de diámetro y con altura de capa de 0,2 mm. Se ha observado un área de barrido de 2.90 mm x 1,32 mm. El valor representativo de la rugosidad (Ra) se mide en micras y es el valor medio de la rugosidad en una línea de perfil de la muestra observada.

3.2.2.6. Caracterización de temperatura Vicat

En el ámbito de la caracterización del comportamiento térmico de los materiales termoplásticos se introdujeron las temperaturas de reblandecimiento Vicat y de deflexión al calor HDT como valores alternativos a la medida del punto de fusión [89], fundamentalmente por el comportamiento observado con los termoplásticos amorfos, que al ser calentados no mostraban un punto exacto de fusión que definiera el tránsito desde un estado sólido a un estado de líquido viscoso.

La temperatura Vicat indica el límite donde el material, sin ser sometido a una tensión apreciable, pierde su naturaleza de estado sólido. La temperatura Vicat describe el valor al que un penetrador circular de 1 mm² de sección, bajo una carga estandarizada de 10 N o 50 N penetra exactamente 1 mm en la probeta de ensayo. La muestra de ensayo debe tener entre 3 mm y 6,5 mm de grosor y al menos 10 mm de ancho y largo. En el procedimiento de ensayo, la temperatura se incrementa a una velocidad estándar de 50°C/hora. La medición de la temperatura de reblandecimiento Vicat se encuentra estandarizada con las normas ISO 306 y ASTM D 1525.

Cuando se añaden rellenos o fibras de refuerzo a la composición de un polímero, aumenta su temperatura de reblandecimiento, debido al incremento de la rigidez del material, aunque no se produzcan cambios en el valor de la T_g, ni en el valor de la T_m. El efecto de los rellenos y refuerzos es más marcado con los polímeros semicristalinos, que los polímeros amorfos. En los polímeros amorfos, la temperatura Vicat, da una indicación de la máxima temperatura de utilización del material. Se suele aplicar el criterio práctico de que la máxima temperatura de uso de un compuesto polimérico es entre 10°C y 15°C menor que el valor de la temperatura Vicat.

En los ensayos de caracterización realizados se ha utilizado el equipo de caracterización Vicat JBA mostrado en la Figura 20 y se ha seguido la norma ISO 306.



Figura 20. Equipo de caracterización Vicat

3.2.2.7. Caracterización de la resistencia mecánica: tracción, flexión y compresión

La caracterización mecánica se ha empleado como herramienta para estudiar:

- el efecto de las principales variables del proceso de impresión 3D y del software de laminación en las propiedades de las piezas impresas.
- desarrollar formulaciones, comprobando el efecto producido tanto por la aditivación de refuerzos a las matrices termoplásticas, como por la hibridación de las piezas impresas con resina termoestable catalizada.
- el comportamiento en el proceso de moldeo del utillaje demostrador elaborado.

Empleando una máquina universal de ensayos Shimadzu AG-X 100 kN (Figura 21), se han realizado ensayos de caracterización a tracción, flexión y compresión, para determinar los valores de la resistencia y del módulo asociado.



Figura 21. Máquina universal de ensayos

- Ensayos de resistencia a la tracción

El ensayo de tracción consiste en la aplicación de esfuerzo en la misma dirección que el eje longitudinal de las probetas. Mediante este ensayo se obtiene una gráfica con los datos esfuerzo-

deformación, a partir de los cuales se pueden analizar el comportamiento elástico y plástico de un material, y se cuantifica la resistencia máxima o a rotura, y el módulo a tracción. La caracterización del comportamiento a tracción se ha utilizado para estudiar la influencia del software de laminación empleado en la impresión de las piezas, en la respuesta mecánica de estas. Las impresoras de escritorio, tipo prusa cuentan con la posibilidad de utilizar una amplia gama de programas de laminación como los softwares Repetier, Cura, MatterControl, Slic3r, Simply3D, Netfab, Ice SI, Kisslicer, Crafwar, etc. En esta tesis, se han comparado cuatro softwares de laminación representativos, evaluando su efecto en la resistencia a tracción imprimiendo probetas haltera tipo 1 B (Figura 22) de poliamida 6 reforzada con 30% de fibra corta de vidrio (Xstrand PA6 GF30). Los softwares y versiones utilizados han sido Cura 15.04.6 [90], Kisslicer [91], Slic3r 1.3.0 [92] y Simplify 3D V4.1.1 [93]. Las probetas impresas se sometieron al ensayo de tracción, según normativa UNE EN ISO 527-2/1B/.

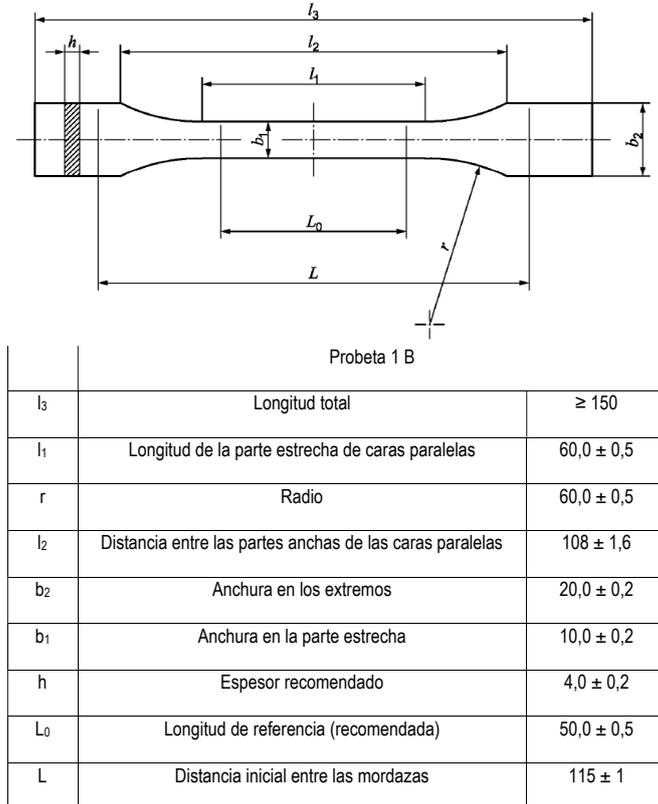


Figura 22. Dimensiones de las probetas haltera tipo 1B. (Norma UNE-EN ISO 527-2).

- Ensayos de resistencia a flexión

Las probetas de flexión son rectangulares y se colocan en la máquina de ensayos entre dos soportes. La carga se aplica en el centro de la probeta a una velocidad determinada, y al igual que en el ensayo de tracción se registra la gráfica fuerza – deformación. El ensayo de flexión se ha empleado para seleccionar el tipo de formulaciones utilizar en la impresión de moldes para la transformación de composites. En la Tabla 3 se indican las muestras caracterizadas a flexión. Se ha medido la resistencia y el módulo a flexión según la norma UNE EN ISO 178:2011/A1: 2013, analizando el comportamiento mecánico de probetas impresas rectangulares de 80 mm x 10 mm x 4 mm, con las formulaciones de PC/ABS aditivadas con los refuerzos seleccionados, con formulaciones de PPS y con probetas hibridadas con resina termoestable. En la obtención de las muestras impresas se ha utilizado la impresora 3NTR A2 V2 trabajando con el software de laminación Kisslicer Pro.

Tabla 3. Formulaciones ensayadas a flexión

Material	Relleno (Rectilíneo) (%)	Altura de capa (mm)	Espesor de piel (mm)
PC/ABS 5130	10	0,4	0,8
	100	0,4	
	10	0,3	
	10	0,2	
PC/ABS (3NTR)	100	0,2	0,4
	20		
PC/ABS 5130 + 7% fibra de carbono	100	0,4	0,8
PC/ABS 5130 + 5% microesferas macizas de vidrio	100	0,4	0,8
PC/ABS (3NTR)	20 + resina catalizada	0,2	0,4
PC/ABS + fibra de carbono (CarbonX - 3Dxtech)	100	0,2	0,4
PPS (Npower)	100	0,2	0,8
		0,4	

- Ensayos de resistencia a compresión

En el ensayo de compresión, las probetas se colocan entre los platos planos, de las mordazas de la máquina de ensayo, que aplican la fuerza de compresión. Los ensayos se han realizado según la norma de referencia ASTM D695-10. Se han utilizado probetas rectangulares de lado 13 mm x 13 mm y altura 25 mm, y probetas de lado 20 mm x 20 mm y altura 25 mm. La velocidad de ensayo ha sido de 1,3 m/min. Se ha trabajado con dos temperaturas de ensayo, 23° C y 90° C, y se han realizado compresiones a fuerza constante que simulaban presiones de moldeo de 20 bar, durante periodos de tiempo de hasta 30 minutos.

Al igual que en el resto de los ensayos mecánicos se registra la gráfica fuerza – deformación. La caracterización del comportamiento a compresión se ha utilizado para estudiar como las principales variables de impresión 3D, y la estrategia seguida en la hibridación de las piezas impresas afectan a la respuesta mecánica y a la deformación de las piezas.

La hibridación con resina termoestable de las piezas impresas se ha propuesto como una estrategia para aumentar la respuesta mecánica de las piezas, por encima de los valores que se conseguirían sólo con la impresión 3D de piezas sólidas no hibridadas. Se ha comprobado si las estructuras híbridas son capaces de soportar la aplicación de una fuerza de compresión constante, durante un tiempo de aplicación y a unas temperaturas, cuya combinación simulen las condiciones de un ciclo de fabricación por moldeo por compresión, de una pieza basada en un preimpregnado de composite polimérico.

3.2.2.8. Análisis mecánico dinámico (DMTA)

Con el análisis mecánico dinámico (DMTA) se expresa la respuesta de los materiales plásticos en términos de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, y la tangente de delta ($\tan \delta$) o coeficiente de amortiguación (relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento), en función de la evolución de la temperatura aplicada, la frecuencia y el tiempo.

El módulo de almacenamiento es una medida del comportamiento elástico de la muestra, asociado con la rigidez y el módulo de Young. El módulo de pérdida se describe como la

disipación de energía bajo carga cíclica, conocido como amortiguación. Con el DMTA se generan las gráficas de los módulos y del coeficiente de amortiguación frente a la temperatura.

En el ensayo la muestra se somete a una fuerza oscilante y se mide el desplazamiento resultante. Los materiales plásticos tienden a perder su módulo de rigidez cuando se supera la temperatura T_g , por lo tanto, se puede utilizar el DMTA para determinar la T_g de los materiales. Los materiales de naturaleza amorfa manifiestan una caída más significativa en el módulo al superar la temperatura T_g en comparación con los materiales de naturaleza semicristalina.

En esta tesis la caracterización DMTA se ha utilizado para analizar la respuesta a flexión de formulaciones de PC/ABS, considerando el efecto combinado de las variables tiempo y temperatura, teniendo en mente la aplicación de las formulaciones en utillajes impresos que tengan que soportar temperaturas en el entorno de los 100° C durante tiempos de moldeo en el entorno de los 30 minutos. También se han realizado DMTA isoterms a la temperatura de 100° C durante un periodo de 30 minutos, para comparar el comportamiento en rigidez y deformación estática de una muestra de PC/ABS impresa con relleno del 100%, con una muestra del mismo material reforzado con fibras de carbono e impresa con relleno del 100 %. El ensayo se realizó a la frecuencia de 10 Hz, aplicando una fuerza estática de -1 N (valor negativo por tratarse de una flexión) y un desplazamiento dinámico de 10^{-6} m.

Finalmente se ha empleado la caracterización DMTA como complemento a la determinación en la máquina universal de ensayos, de la resistencia y módulo a flexión realizada a los compuestos de PC/ABS y PPS formulados con refuerzos, para introducir en el comportamiento de las formulaciones, la influencia del aumento de la temperatura. Se han realizado ensayos de DMTA de flexión en 3 puntos haciendo un barrido de temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 200 °C, con frecuencia de trabajo de 10 Hz. Se han evaluado 2 distancias entre los apoyos a flexión, 64 mm y 48 mm buscado minimizar el ruido en las gráficas de ensayo y obtener resultados interpretables. Las dimensiones de las muestras caracterizadas con DMTA han sido 80 mm x 10 mm x 4 mm. La composición de las muestras ensayadas se refleja en la Tabla 4.

Tabla 4. Muestras ensayo DMTA

Material	Distancia entre apoyos (mm)
PC/ABS 5130 (relleno 10% rectilíneo - altura de capa 0,4 mm)	64
PC/ABS 5130 + 7% de fibra de carbono (relleno 100%)	48
PC/ABS 5130 + 5% microesferas de vidrio (relleno 100%)	48
PC/ABS 5130 (100% relleno)	48
PC/ABS 5130 (100% relleno)	64
PC/ABS 5130 (relleno 10% rectilíneo - altura de capa 0,3 mm)	48
PC/ABS 5130 (relleno 10% rectilíneo - altura de capa 0,3 mm)	64
PPS (Npower) (100% relleno - altura de capa 0,4mm)	48
PC/ABS 5130 híbrida - (relleno 10% rectilíneo - altura de capa 0,2 mm)	64
PC/ABS (3NTR) híbrida - (relleno 10% rectilíneo y altura de capa 0,2 mm)	64

CAPÍTULO IV – RESULTADOS

El capítulo 4 está sujeto a confidencialidad por el
autor

CAPÍTULO V – CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En este apartado se recopilan las principales conclusiones obtenidas en el desarrollo de la tesis, y se realiza una reflexión al respecto del impacto tecnológico-industrial de los resultados obtenidos.

5.1 Conclusiones del trabajo de investigación

A continuación, se indican las principales conclusiones obtenidas en esta tesis doctoral:

Materiales y proceso de impresión 3D

- La naturaleza y composición de los materiales de impresión 3D por extrusión termoplástica, influye en el procesado y en las características de las piezas impresas. Para la impresión 3D de piezas de tamaño grande, en las que se necesita estabilidad dimensional, la selección de los materiales aditivos se orienta hacia las resinas de naturaleza amorfa, ya que de esta manera en las piezas impresas se minimizan efectos de distorsión dimensional, asociados a la existencia de zonas con cristalizaciones diferenciales no controladas, que pueden aparecer en el proceso de enfriamiento de las distintas capas en la fase de construcción de las piezas, sobre todo cuando se trabaja en la impresión 3D con resinas termoplásticas de naturaleza semicristalina.
- Con las resinas termoplásticas de naturaleza amorfa, las temperaturas Vicat/HDT son una indicación de la resistencia del material frente a la temperatura cuando es soportada durante cortos intervalos de tiempo de exposición, que pueden ser asimilables a los tiempos de los ciclos de moldeo de los plásticos y composites. Por consiguiente, estas temperaturas pueden utilizarse de referencia en la selección de los materiales a emplear en la impresión 3D de moldes poliméricos para procesos de obtención de series cortas mediante tecnologías de moldeo de plásticos y composites. Entre los termoplásticos amorfos, las mezclas de PC/ABS son materiales adecuados por su balance de procesabilidad, prestaciones térmicas, mecánicas y precio, para emplearse en la impresión 3D de moldes que tengan que trabajar en el entorno de los 100°C en el conformado de composites termoestables.
- Se ha comprobado que actuando en los valores de las variables de impresión 3D se puede modular el comportamiento mecánico de las piezas termoplásticas impresas. Se ha observado que el patrón y porcentaje de relleno, son las variables más influyentes en el comportamiento mecánico de las piezas impresas, tanto a flexión, como a tracción y compresión. Entre los patrones de relleno se acepta que el más resistente es el octogonal o de nido de abeja. En el caso específico de la respuesta a la compresión, el espesor de la pared de la pieza impresa también juega un papel importante, concluyéndose que la resistencia mecánica aumenta con el incremento del porcentaje de relleno y con el aumento del espesor de la pared. La forma más sencilla de mejorar las prestaciones mecánicas de un objeto impreso en 3D, consiste en aumentar el porcentaje de relleno, es decir la solidez interna o densidad de la pieza, y/o aumentar el espesor de la pared de la pieza.
- Una de las principales líneas de actividad para modificar las prestaciones térmicas y mecánicas, o para aumentar la estabilidad dimensional y reducir el coeficiente de expansión térmica de un polímero, consiste en modificar su composición añadiendo a la resina base sustancias de refuerzo. En los compuestos termoplásticos de impresión 3D habitualmente se utilizan como sustancias de refuerzo, las fibras cortas de vidrio y carbono. Sin embargo, añadir fibras de refuerzo dificulta la obtención de los filamentos de impresión por la fragilización que se produce en el filamento, que afecta a la capacidad de curvado del filamento en la etapa de su bobinado. Por otro lado, en los filamentos de impresión 3D se ha observado que, añadiendo refuerzos en su

composición, se produce porosidad interna en los propios filamentos, que se traslada posteriormente a las piezas impresas con ellos. El resultado final de la adición consiste en la reducción de la resistencia mecánica en lugar de a su aumento. El fenómeno de porosidad interna se ha observado tanto en los filamentos experimentales desarrollados en la tesis, como en filamentos de composite comerciales de referencia, reforzados con fibra de carbono, fibra de vidrio, o nanotubos. Se ha observado que el refuerzo con fibras molidas de carbono o con microesferas de vidrio, no mejora los valores de resistencia y módulo a flexión respecto de las formulaciones de PC/ABS que no contienen refuerzo.

- La adición de refuerzo también influye aumentando la viscosidad en estado fundido de la matriz termoplástica, lo cual implica en el proceso de impresión 3D, tener que aumentar la fuerza de empuje para forzar que el material fundido pueda fluir por la boquilla de extrusión, o aumentar la temperatura de impresión para contrarrestar el incremento de la viscosidad. En definitiva, implica recurrir a condiciones más exigentes en el proceso de impresión 3D. Adicionalmente la impresión 3D con compuestos reforzados también se encuentra comprometida debido a la posibilidad de que se generen obstrucciones y desgaste de las boquillas de extrusión, por la forma y tamaño de los refuerzos y por la naturaleza abrasiva de estos.
- La aditivación de un refuerzo como la fibra de carbono a un material que se va a utilizar en la impresión de moldes poliméricos, tiene sentido para modificar el valor del coeficiente de expansión térmica del material del molde y aproximarlos al valor del coeficiente del material a moldear, minimizando la aparición de fenómenos de distorsión dimensional, por la existencia de contracciones diferenciales entre los materiales utilizados en la fabricación de los moldes impresos y los materiales a moldear. Sin embargo, con los materiales de impresión 3D hay que trabajar limitando el porcentaje añadido de refuerzo por debajo del 10% en peso, para no perjudicar el proceso de elaboración de los filamentos de impresión 3D y para limitar la generación de porosidad interna.
- Habitualmente la aplicación de posttratamientos a las piezas termoplásticas impresas tiene como objetivo decorar, suavizar la rugosidad, o sellar la superficie de la pieza, y apenas se aportan mejoras en los valores de resistencia térmica o de resistencia mecánica. En los moldes obtenidos mediante impresión por extrusión termoplástica, para evitar problemas de desmoldeo por la adhesión de las piezas a la superficie del molde, será necesario el afinado y sellado superficial, mediante la aplicación de un suavizado superficial mecánico, mediante la aplicación de un recubrimiento polimérico (*gelcoat*), o mediante la utilización en el proceso de moldeo de un film desmoldeante que cubra la superficie del molde sobre la que se aplica el material a moldear.
- Generalmente los moldes impresos para el moldeo de composites se utilizan en procesos de conformado en los que están involucradas presiones de moldeo relativamente bajas (< 6 bar), y se imprimen con patrones de relleno del 100% (construcción sólida). A la hora de considerar la viabilidad de aplicación de un molde polimérico es necesario tener presente que en los procesos de moldeo se combinan las variables tiempo, temperatura y presión. En esta tesis, utilizando la hibridación con resina termoestable, se ha conseguido trabajar, con un molde basado en un termoplástico amorfo sin reforzar, con ciclos de proceso de 30 minutos a la presión de moldeo de 20 bar y la temperatura de moldeo de 100°C.

Hibridación

- En esta tesis para mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia térmica de las piezas impresas se ha investigado en la metodología de hibridación con resina termoestable catalizada de muestras obtenidas por impresión 3D por extrusión termoplástica. Se han estudiado dos metodologías de hibridación, una de ellas basada en la aplicación de la resina reactiva mediante un procedimiento de infiltración de ésta desde la superficie de la pieza termoplástica impresa, y la otra metodología basada en el vaciado del interior de la pieza termoplástica impresa, actuando en el patrón de relleno,

y realizando su llenado mediante la aplicación de una colada o vertido de la resina reactiva.

- El proceso de hibridación desarrollado, tanto por infiltración como mediante colada de resina catalizada, rigidiza significativamente las piezas termoplásticas impresas obtenidas. La utilización de cada estrategia de hibridación dependerá del diseño geométrico específico de la pieza final y de las especificaciones y funcionalidades que se pretendan conseguir. Por ejemplo, si se necesita una funcionalización adicional de la pieza impresa, básicamente de tipo superficial, como puede ser mejorar la conductividad eléctrica, o térmica, mejorar la resistencia al desgaste, o mejorar el comportamiento frente al fuego, la opción recomendable pasaría por la hibridación por infiltración desde la superficie construida con porosidad. Sin embargo, si el objetivo se centra en incrementar la resistencia frente a la temperatura, o aumentar las prestaciones mecánicas, de las piezas impresas 3D, la opción recomendable pasa por imprimir las piezas con piel sin porosidad y con un vaciado interior que será rellenado mediante el vertido de la resina reactiva de hibridación.
- Se ha observado que el fenómeno de la porosidad interna que aparece en las piezas termoplásticas impresas con filamentos reforzados con fibras de refuerzo, no se manifiesta en la estructura interna de las piezas híbridas. Por lo tanto, cuando se utilizan estructuras híbridas no se producen efectos indeseados en las propiedades mecánicas debidos a la presencia de porosidad interna. La hibridación permite aumentar las prestaciones mecánicas en las piezas basadas en la impresión 3D sin tener que recurrir al empleo de materiales de impresión 3D formulados con refuerzos de fibras.
- Con vistas a la obtención de moldes híbridos basados en la impresión 3D se ha observado experimentalmente que la densidad del patrón de relleno utilizado es recomendable que se sitúe en el intervalo del 10 % al 20%. Por debajo del 10% de densidad de la malla de relleno, se dificulta la correcta construcción de la piel de la pieza, al generarse grandes espacios vacíos en la malla del patrón de relleno, que tienen que ser salvados sin suficiente andamiaje en la deposición de los hilos de material cuando se construye la superficie de la piel. Con valores por encima del 20% de densidad del mallado del patrón de relleno, este se compacta y cierra considerablemente dificultando, antes de que se alcance el tiempo de gel, el flujo de la resina reactiva de hibridación en el llenado de la zona termoplástica de la pieza.
- A la hora de fabricar por impresión 3D una pieza de tamaño intermedio o grande, como sería el supuesto de un molde, emplear porcentajes de mallado interno de bajo valor, dentro del intervalo recomendable, contribuye a acortar el tiempo de impresión, a reducir la probabilidad de que se produzcan fallos en el proceso de construcción, y a reducir la masa y el peso de las piezas impresas. Trabajar con menor masa en la pieza impresa, tiene un efecto positivo para minimizar fenómenos de alabeos o deformaciones que pueden aparecer por contracciones diferenciales durante el proceso de solidificación de las distintas capas depositadas en la construcción de las piezas.
- Mediante el estudio de la modelización del comportamiento a compresión de las estructuras híbridas, se ha comprobado que las condiciones de operación más favorables se obtienen trabajando en la impresión 3D con patrón de relleno rectangular con porcentaje del mallado de relleno entre el 10% y el 15% y con espesor de pared de la pieza entre 1 mm y 1,2 mm. A medida que aumenta el valor del porcentaje de relleno impreso, y aumenta el espesor de la pared de la pieza impresa, entra menos cantidad de resina termoestable catalizada, aportada por colada, al hueco interior de la pieza termoplástica impresa, y por lo tanto la contribución de la resina de colada a la resistencia a la compresión del conjunto de la pieza híbrida, es menor. La cantidad de resina reactiva aportada a la estructura híbrida, juega un papel determinante en el resultado de las propiedades mecánicas de la estructura híbrida. En la región experimental estudiada, con el patrón rectangular rectilíneo del mallado interno de las piezas híbridas, se han conseguido mejores resultados en la resistencia a la compresión, que con el patrón octogonal del mallado interno.

Moldes poliméricos híbridos

- Se ha conseguido la elaboración de demostradores de moldes híbridos para inyección termoplástica y para el moldeo por compresión de preimpregnados de resina epoxi reforzada con fibra de carbono, y se ha comprobado la funcionalidad de estos. El molde híbrido empleado en la compresión del preimpregnado epoxi con refuerzo de carbono, ha soportado las condiciones de temperatura y presión empleadas en un ciclo de moldeo por compresión exigente, consiguiéndose la elaboración de una pieza de composite con un alto grado de compactación y de polimerización.

5.2. Impacto

Este trabajo de investigación realiza una aportación científica y tecnológica consistente en el desarrollo de la metodología de obtención de estructuras tridimensionales poliméricas híbridas, en las que mediante la combinación de la impresión 3D de extrusión de filamentos termoplásticos, con resinas líquidas reactivas de naturaleza termoestable, se consigue aumentar las prestaciones termo-mecánicas en las piezas finales respecto de las prestaciones que se conseguirían en las piezas finales obtenidas por impresión 3D.

En el proceso de hibridación es posible combinar resinas termoplásticas y termoestables de distinta naturaleza y características, que pueden combinarse para modular a medida las prestaciones finales de las estructuras híbridas. El hecho de utilizar la tecnología de impresión 3D por extrusión termoplástica es una ventaja, ya que se trata de la tecnología aditiva más accesible y madura, y la que cuenta con mayor cantidad de grados de materiales disponibles.

Mediante la selección y formulación a medida de las resinas reactivas y de las resinas termoplásticas de impresión 3D, se puede conseguir dotar a los productos finales, de funcionalidades adicionales del tipo de conductividad térmica o eléctrica, o mejorar el comportamiento frente al fuego, o aumentar la capacidad de aislamiento térmico o acústico mediante la utilización de espuma reactiva en el proceso de hibridación.

En la actualidad las tecnologías de impresión 3D son un catálogo de herramientas que complementan a las tecnologías de escala empleadas por las empresas, y que se pueden utilizar en la fabricación de productos de interés industrial como moldes, útiles, o piezas con geometría compleja.

El conocimiento generado en esta tesis se puede aplicar en el desarrollo de nuevos productos aportando funcionalidades adicionales, y en la mejora de procesos de fabricación en los que la impresión 3D puede ser una herramienta de economización y para agilizar los tiempos de lanzamiento de productos.

CAPÍTULO VI – LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

6. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Se considera posible el aprovechamiento del conocimiento generado, mediante su aplicación desde el Centro Tecnológico GAIKER en actividades de investigación y desarrollo relacionadas con las siguientes líneas temáticas.

- Extensión de la aplicación de los moldes híbridos al conformado de composites termoplásticos (laminados y cintas unidireccionales).
- Profundización en las tecnologías de hibridación para obtener estructuras multimaterial y multifunción:
 - funcionalización adicional de piezas impresas mediante su hibridación con resinas termoestables formuladas a medida de las prestaciones adicionales que se pretenden aportar a las piezas impresas (conductividad eléctrica, conductividad térmica, aislamiento térmico...).
 - obtención de estructuras tridimensionales aislantes térmicas y acústicas mediante la hibridación de la impresión 3D, con espumas basadas en resinas de naturaleza termoestable.
 - obtención de estructuras híbridas reciclables y sostenibles mediante el empleo de resinas compatibles en la estructura impresa y en el relleno.

La actuaciones para aprovechar el conocimiento generado están aseguradas si se considera que el principal objetivo del Centro Tecnológico GAIKER es la prestación de servicios tecnológicos e innovadores a las empresas, y es abordado con la ejecución de proyectos de especialización y de transferencia donde respectivamente es necesario la realización de actuaciones de captación tecnológica por el Centro y de transferencia de tecnología a las empresas.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] A. Miravete, Procesos de materiales compuestos: su tecnología y desarrollos recientes, Reverté, 2018, pp. 82-83,124-125,142-145.
- [2] L. Wang, S. Jiang y S. Zhang, «Mapping technological trajectories and exploring knowledge sources: A case study of 3D printing technologies,» de Technological Forecasting and Social Change, Vol 161, Elsevier, 2020.
- [3] Trellebord, «Webminar - Composites World,» 06 2020. [En línea]. Disponible: <https://www.compositesworld.com/events/details/1a34f850-f15b-4331-ab7b-fe3309fa467a>.
- [4] AENOR, «UNE-EN ISO 17296-2:2017. Fabricación aditiva. Principios generales. Parte 2: Visión general de categorías de procesos y materias primas, 2015,» 2017.
- [5] ASTM International, «ASTM F2792 -12 a: Standard terminology for additive manufacturing technologies.,» 2013.
- [6] N. Shahrubudin, T. Lee y R. Ramlan, «An overview on 3D printing technology,» Procedia Manufacturing, , vol. 35, pp. 1286 - 1296, 2019.
- [7] Hewlett Packard (HP), «Potencial de la tecnología MJF de HP,» [En línea]. Disponible: <https://www.hp.com/es-es/printers/3d-printers/products/multi-jet-technology.html>. [Último acceso: 30 10 2022].
- [8] Sculpteo, «State of 3D printing report 2017 - 2021,» [En línea]. Disponible: <https://www.sculpteo.com/en/ebooks/state-of-3d-printing-report-2021/>. [Último acceso: 30 10 2022].
- [9] M. J. Wang, J. G. Zhou y D. Hui, «3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective,» Composites Part B, pp. 442-458, 2017.
- [10] L. Blok, M. Longana, H. Yu y B. Woods, «An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites,» Additive Manufacturing , pp. 176 - 186, 2018.
- [11] T. Svetlana, I. Skorntakov, T. Tarasova y S. Egorov, «Effects of the infill density on the mechanical properties of nylon specimens made by filament fused fabrication,» Technologies - Reviews and advanced in material processing - 7(3) 57, 2019.
- [12] M. Harris, J. Potgieter, R. Archer y K. Arif, «Effect of material process and specific factors on the strength of printed parts in fused filament fabrication: a review of recent developments,» Materials -12 (10), 5, 2019.
- [13] N. Patel, R. Jaydeep y J. Shashank, «A comprehensive review on 3D printer composite filament used in fused deposition modeling,» International Journal of creative research Thoughts (IJCRT), vol. 6, nº 2, pp. 1244-1254, 2018.
- [14] E. Friedrich Bähra, «Correlations between influencing parameters and quality properties and components produced by fused deposition modeling,» Procedia CIRP, vol. 72, pp. 1214 - 1219, 2018.
- [15] M. Domm, J. Schlimbach y P. Mitschang, «Optimizing mechanical properties of additively manufactured FRPC,» de 21st International conference on composite materials, 2017.

- [16] Marlon - Precision 3D filament, «Filament tolerances,» 2014. [En línea]. Disponible: <https://precision3dfilament.com/blogs/news/15202543-filament-tolerances>. [Último acceso: 31 10 2022].
- [17] Arkema, «Arkema - 3D printing Materials,» [En línea]. Disponible: <https://www.arkema.com/global/en/markets-solutions/3d-printing/>. [Último acceso: 31 10 2022].
- [18] Basf, «BASF 3D printing material portfolio,» [En línea]. Disponible: <https://forward-am.com/>. [Último acceso: 31 10 2022].
- [19] Esinger, «Esinger - Plásticos de altas prestaciones,» [En línea]. Disponible: <https://www.ensingerplastics.com/es-es/semielaborados/plasticos-de-altas-prestaciones>. [Último acceso: 31 10 2022].
- [20] Stratasys - Printers, 2023. [En línea]. Disponible: <https://www.stratasys.com/es/3d-printers/printer-catalog/fdm/f900-printer/>. [Último acceso: 4 2023].
- [21] Essentium, «Essentium - 3D printers,» [En línea]. Disponible: <https://essentium.com/3d-printers/>. [Último acceso: 31 10 2022].
- [22] Gewod3D, «Gewo HTP 260 printer,» [En línea]. Disponible: <https://gewo3d.com/en/3d-printer/ueberblick.html>. [Último acceso: 31 10 2022].
- [23] I. Blanco, «A brief review of the applications of selected thermal analysis methods to 3D printing,» Thermo, nº 2, pp. 74 - 83, 2022.
- [24] Shimadzu Scientific Instruments, «AZO Materials,» 2021. [En línea]. Disponible: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=20724>.
- [25] G. Cicala, G. Ognibene, S. Portuesi, I. Blanco, M. Rapisarda, E. Pergolizzi y G. Recca, «Comparison of ultem 9085 infused deposition modeling (FDM) with polyetherimide blends,» Materials, vol. 11, nº 2, p. 285, 2018.
- [26] J. Zhao Liang, «Heat distortion temperature of PPS/PC blend, PPS/PC nanocomposite and PPS/PC/GF hybrid nanocomposite,» Journal of polymer engineering, vol. 33 (6), 2013.
- [27] H. Dominghaus, Plastics for engineers: materials, properties and applications, Hanser, 1993, pp. 423-441,483-484.
- [28] Protolabs, «La importancia de los materiales: el proceso de selección de los materiales,» [En línea]. Disponible: <https://www.protolabs.com/es-es/recursos/informes-tecnicos/termoplasticos/>. [Último acceso: 31 10 2022].
- [29] Tecnología de los plásticos - PC, «Policarbonato,» junio 2011. [En línea]. Disponible: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/policarbonato.html>. [Último acceso: 2022].
- [30] Tecnologías de los plásticos - ABS, «ABS,» 31 10 2011. [En línea]. Disponible: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/abs.html>.
- [31] Tecnología de los plásticos - ASA, «ASA,» 31 10 2012. [En línea]. Disponible: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/05/asa.html>. [Último acceso: 31 10 2022].

- [32] Resinex, «PC ABS - policarbonato acrilonitrilo estireno,» 31 10 2022. [En línea]. Disponible: <https://www.resinex.es/tipos-de-polimeros/pc-abs.html>.
- [33] Covestro, «Covestro - Product finder - Bayblend,» 1 11 2022. [En línea]. Disponible: <https://solutions.covestro.com/en/products/?query=Bayblend%C2%AE::countries:US>.
- [34] R. Krache y I. Debbah, «Some mechanical and thermal properties of PC/ABS blends,» *Materials sciences and applications*, vol. 2, pp. 404 - 410, 2011.
- [35] Stratasys-Ultem, «Stratasys - Ultem 1010 resin,» 1 11 2022. [En línea]. Disponible: https://www.stratasys.com/siteassets/materials/materials-catalog/fdm-materials/ultem1010/mds_fdm_ultem-1010-resin_0921a.pdf?v=48e257.
- [36] A. Bellini, «Fused deposition of ceramics: a comprehensive experimental, analytical and computational study of material behavior, fabrication process and equipment design,» *Dissertation abstracts international*, vol. 63, nº 9, p. 4327.; 297, 2002.
- [37] A. Lanzotti, M. Grasso, G. Staiano y M. Martorelli, «The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer,» *Journal Rapid Prototyp*, vol. 1, nº 5, pp. 604 - 617, 2015.
- [38] S. Fu y B. Lauoke, «Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers,» *Composites science and technology*, vol. 56, nº 10, pp. 1179 - 1190, 1996.
- [39] P. Shipton, *The compounding of short fibre reinforced thermoplastic composites*, U. Brunel, Ed., London, 1988.
- [40] B. Newman, C. Creighton, L. Henderson y F. Stojcevski, «A review of milled carbon fibres in composite materials,» *Composites part A: applied science and manufacturing*, vol. 163, 12 2022.
- [41] J. Carvill, «Mechanical engineer's data handbook,» 1994. [En línea]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/thermal-conductivity-coefficient>. [Último acceso: 3 2023].
- [42] «MSE Supplies,» marzo 2023. [En línea]. Disponible: <https://www.msesupplies.com/pages/list-of-thermal-expansion-coefficients-cte-for-natural-and-engineered-materials>.
- [43] E. Fitzharris, N. Watanabe y D. Rosen, «Effects of material properties on warpage in fused deposition modeling parts,» *The international journal of advanced manufacturing technology*, vol. 95, pp. 2059 - 2070, 2018.
- [44] C. Ajinjeru, V. Kishore, P. Liu, A. Hassen, J. Lindahl, V. Kunc y C. Duty, «Rheological evaluation of high temperature polymers to identify successful extrusion parameters,» de *Solid freeform fabrication: proceedings of the 28th annual international*, 2017.
- [45] F. Van Der Klift, Y. Koga, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano y R. Matsuzaki, «3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermoplastics (CFRTP),» *Open journal of composite materials*, vol. 6, nº 1, pp. 18-21, 2016.
- [46] M. Shofner, K. Lozano, F. Rodríguez-Macias y E. Barrera, «Nanofiber reinforced polymers prepared by fused deposition modelling,» *Journal of applied polymer science*, pp. 3081 - 3090, 2003.

- [47] L. Love, V. Kunc, O. Rios y C. Duty, «The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing,» *Journal of Materials Research*, nº 29, pp. 1893 - 1898, 2014.
- [48] F. Ning, W. Cong, J. Wei, S. Wang y M. Zhang, «Additive manufacturing of CFRP composites using fused deposition modeling: effects of carbon fiber content and length,» de *Proceedings of the ASME 2015 International Manufacturing Science and Engineering Conference*, 2015.
- [49] S. Adil y I. Lazoglu, «A review on additive manufacturing of carbon fiber reinforced polymers: current methods, materials, mechanical properties, applications and challenges,» *Journal Applied Polymer*, nº 140, 2023.
- [50] H. Tekinalp, V. Kunc, G. Vélez-García, C. Duty, L. Love, A. Naskar, C. Blue y S. Ozcan, «Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing,» *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 144-150, 2014.
- [51] W. Zhang, A. Wu, J. Sun, Z. Quan, B. Gu, B. Sun, C. Cotton, D. Heider y T. Chou, «Characterization of residual stress and deformation in additively manufactured ABS polymer and composite specimens,» *Composite Science and Technology*, vol. 150, pp. 102 - 110, 3 2019.
- [52] OAK Ridge National Laboratory, «Material development for tooling applications using big area additive,» [En línea]. Disponible: https://www.ornl.gov/sites/default/files/2019-06/web_Techmer_MDF-TC.pdf. [Último acceso: 3 11 2022].
- [53] Filament2print, «Filament2print - filamentos,» [En línea]. Disponible: <https://filament2print.com/es/179-filamentos>. [Último acceso: 1 11 2022].
- [54] 3DXtech additive manufacturing - Filaments, «3DXtech-featured 3d filaments,» [En línea]. Disponible: <https://www.3dxttech.com/products/>. [Último acceso: 1 11 2022].
- [55] Colorfabb , «Colorfabb - Filaments,» [En línea]. Disponible: <https://colorfabb.com/filaments>. [Último acceso: 1 11 2022].
- [56] SmartMaterials, «SmartMaterials - productos,» [En línea]. Disponible: <https://www.smartmaterials3d.com/>. [Último acceso: 1 11 2022].
- [57] Filament2print - Soportes, «Filament2print - Filamentos Soportes,» 2 11 2022. [En línea]. Disponible: <https://filament2print.com/es/192-soporte-solubles>.
- [58] 3DXtech - Suport filaments, «3DXtech - suport filaments,» 2 11 2022. [En línea]. Disponible: <https://www.3dxttech.com/products/water-soluble-support/>.
- [59] J. Galiana, «Guías básicas para elección de material de útil de curado en autoclave para fabricar piezas de composite. CFRP vs INVAR36,» *Revista de la asociación española de materiales compuestos*, vol. 3, nº 1, pp. 11-25, 2019.
- [60] Composites World, «Materials & Processes: tooling for composites,» [En línea]. Disponible: <https://www.compositesworld.com/articles/tooling>. [Último acceso: 5 7 2022].
- [61] Stratasy , «Herremientas de materiales compuestos,» [En línea]. Disponible: <https://www.stratasy.com/es/industries-and-applications/3d-printing-applications/tooling/composite-tooling/>. [Último acceso: 16 1 2023].
- [62] EOS , «Plastics for additive manufacturing,» [En línea]. Disponible: <https://www.eos.info/en/3d-printing-materials/plastic>. [Último acceso: 13 12 2022].

- [63] Fortify, «The metal vs polymer 3D printed mold tooling debate,» [En línea]. Disponible: <https://3dfortify.com/metal-vs-polymer-3d-printed-tooling/>. [Último acceso: 1 11 2022].
- [64] 3D Systems , «Materials,» [En línea]. Disponible: <https://www.3dsystems.com/materials>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [65] Hewlett Packart , «HP 3D printing materials,» [En línea]. Disponible: <https://www.hp.com/us-en/printers/3d-printers/materials.html>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [66] Massivit, «Materials,» [En línea]. Disponible: <https://massivit3d.com/materials/>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [67] Stratasys, «Applications - Tooling,» [En línea]. Disponible: <https://support.stratasys.com/en/applications/tooling>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [68] Additive engineering solutions, «Baam 3D printing services,» [En línea]. Disponible: <https://www.additiveeng.com/baam/>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [69] Thermwood, «Lsam - Large scale additive manufacturing,» [En línea]. Disponible: https://www.thermwood.com/lam_home.htm. [Último acceso: 2 11 2022].
- [70] Magnun venus products, «Reactive additive manufacturing,» [En línea]. Disponible: <https://www.mvpind.com/product/reactive-additive-manufacturing/>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [71] A. Roschli, K. Gaul, A. Boulger, B. Post, P. Cheeser, L. Love, F. Blue y M. Borish, «Designing for Big Area Additive Manufacturing,» Additive Manufacturing, vol. 25, pp. 275 - 285, 2019.
- [72] W. Composites, «Cutting the cost and time for tooling of composites,» 2019.
- [73] CNC Barcenás, «Impresoras 3D Industriales,» [En línea]. Disponible: <https://discovery3dprinter.com/es/inicio/>. [Último acceso: 2 11 2023].
- [74] MTorres, «Torresprint3D - Fabricación aditiva,» 2023. [En línea]. Disponible: <https://mtorres.es/es/materiales-compuestos/torresprint3d-fabricacion-aditiva>. [Último acceso: 22 5 2023].
- [75] 3NTR, «Printers,» [En línea]. Disponible: <https://3ntr.net/en/a2v4-3d-printer/>. [Último acceso: 12 1 2023].
- [76] Manufacturing Report, «The current landscape for additive manufacturing research,» 2016. [En línea]. Disponible: <https://manufacturing.report/whitePapers/the-current-landscape-for-additive-manufacturing-research/3439>. [Último acceso: 18 10 2021].
- [77] R. Campbell, M. Martorelli y H. Lee, «Surface roughness visualisation for rapid prototyping models,» Computer-Aided Design, vol. 34, nº 10, pp. 717 - 725, 2002.
- [78] Department of energy - USA, «Innovating clean energy technologies in advanced manufacturing,» 2015. [En línea]. Disponible: https://www.researchgate.net/publication/282853400_Innovating_Clean_Energy_Technologies_in_Advanced_Manufacturing.
- [79] N. Kumbhar y A. Mulay, «Post processing methods used to improve surface finish of products which are manufactured by additive manufacturing technologies: a review,» The institution of engineers (India), vol. 99, nº 4, pp. 481-487, 2018.

- [80] Designfusion, «PostPro3D surface finishing,» [En línea]. Disponible: <https://www.designfusion.build/am-technologies/postpro3d>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [81] PostProcess Technologies, «Postprocesos: productos,» [En línea]. Disponible: <https://www.postprocess.com/es/productos/>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [82] Dyemansion, «Post-processing Tecnología,» [En línea]. Disponible: <https://dyemansion.com/post-processing-3d-printing/#printtoproductworkflow>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [83] Additive manufacturing technologies limited, «PUSH™ post-processing finishing process,» [En línea]. Disponible: <https://www.pushprocess.technology/>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [84] Castro composites, «Gelcoats - Topcoats,» [En línea]. Disponible: <https://www.castrocompositesshop.com/es/5-gel-coats-top-coats>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [85] Massivit , «Manufacturing of large parts,» [En línea]. Disponible: <https://www.massivit3d.com/large-3d-printers/massivit-10000/>. [Último acceso: 2 11 2022].
- [86] M. Maravola , B. Conner, J. Walker y P. Cortés, «Epoxy infiltrated 3D printed ceramics for composite tooling applications,» Additive Manufacturing, vol. 25, pp. 59-63, 2019.
- [87] Microsoft, «Microsoft - Análisis de datos,» [En línea]. Disponible: <https://support.microsoft.com/es-es/office/an%C3%A1lisis-de-datos-en-excel-3223aab8-f543-4fda-85ed-76bb0295ffc4>. [Último acceso: 15 12 2022].
- [88] Minitab, 30 10 2022. [En línea]. Disponible: <https://blog.minitab.com/en/adventures-in-statistics-2/five-guidelines-for-using-p-values>.
- [89] Metrotec , «TechlabSystems. Equipo determinación punto de reblandecimiento Vicat/Hdt,» [En línea]. Disponible: <https://www.metrotec.es/producto/equipo-determinacion-punto-reblandecimiento-vicat-hdt/>. [Último acceso: 30 10 2022].
- [90] Ultimaker, «Software Cura,» [En línea]. Disponible: <https://ultimaker.com/software/>. [Último acceso: 30 10 2022].
- [91] Kisslicer, «Software Kisslicer,» [En línea]. Disponible: <https://www.kisslicer.com/documentation.html>. [Último acceso: 30 10 2022].
- [92] Slic3r, «Slic3r - Open source 3D printing toolbox,» [En línea]. Disponible: <https://slic3r.org/>. [Último acceso: 30 10 2022].
- [93] Simplify3D, «Simplify3D - software,» [En línea]. Disponible: <https://www.simplify3d.com/products/simplify3d-software/features/>. [Último acceso: 30 10 2022].
- [94] F. Bähra y E. Westkämper, «Correlations between influencing parameters and quality properties of components produced by fused deposition modeling,» Procedia CIRP, n° 72, pp. 1214 -1219, 2018.
- [95] L. Aufray, P. Gouge y L. Hattali, «Design of experiment analysis on tensile properties of PLA samples,» The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, n° 118, pp. 4123 - 4137, 2022.

- [96] J. Ramian, J. Ramian y D. Dziob, «Thermal deformations of thermoplast during 3D printing: warping in the case of ABS,» *Materials*, vol. 14, nº 22, 2021.
- [97] K. Singh, «Experimental study to prevent the warping of 3D models in fused deposition modeling,» *International Journal of Plastics Technology*, nº 22, pp. 177 - 184, 2018.
- [98] Teijin Carbon Fibers, «Tenax short fibers,» [En línea]. Disponible: <https://www.tejincarbon.com/products/tenaxr-carbon-fiber/tenaxr-short-fibers?r=1>. [Último acceso: 1 11 2022].
- [99] Imerys, «Suzorite for plastics,» [En línea]. Disponible: <https://www.imerys.com/product-ranges/suzorite-plastics>. [Último acceso: 1 11 2022].
- [100] Potters, «Spheriglass - solid glass microspheres,» [En línea]. Disponible: <https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/tds-potters-spheriglass.pdf>. [Último acceso: 1 11 2022].

ANEXO I – CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

ANEXO 1: CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

En este anexo se recogen las contribuciones a diferentes congresos, así como las publicaciones relacionadas con la presente tesis doctoral

1.1. Contribuciones en congresos

- J. L. Gómez, S. Neira, A. Allue, K. Gondra, D. Pineda. "Modificación de las prestaciones de piezas impresas mediante su hibridación con resina termoestable". Autor y ponente. MATCOMP 2023 XV Congreso Nacional de Materiales Compuestos – 13/15 junio 2023 – Gijón (Asturias).
- A. Allue, J. L. Gómez, S. Neira, J. Ballester, R. B. García-Etxabe, K. Gondra. "Ignifugación de preimpregnados con capas superficiales de grafito expandible". Autor de ponencia. MATCOMP 2023 XV Congreso Nacional de Materiales Compuestos – 13/15 junio 2023 – Gijón (Asturias).
- J. L. Gómez, S. Allue, S. Neira, P. Ares, J. Ballester, K. Gondra. "Ignifugación de composites mediante la aplicación de capas funcionales". Autor y ponente. 3ª Jornada de Materiales compuestos – AEMAC – 20 octubre 2022 – Madrid
- P. Ares, R. García-Etxabe, S. Neira, A. Allue, José L. Gómez, K. Gondra, C. Mingazzini. "Desarrollo y caracterización de preimpregnados furánicos sostenibles para el sector transporte". Autor de ponencia. MATCOMP 2021 XIV Congreso Nacional de Materiales Compuestos – 21/23 junio 2022 – Sevilla (Andalucía).
- N. Gutierrez, F. J. Vallejo, G. Goenega, M. Urrutxua, J. Ballester, P. Ares, A. Allue, J. L. Gómez. "Estudio de la influencia de aditivos ignífugos sobre composites termoestables de curado ultravioleta". Autor de ponencia. MATCOMP 2021 XIV Congreso Nacional de Materiales Compuestos – 21/23 junio 2022 – Sevilla (Andalucía).

1.2. Publicaciones relacionadas

- J. L. Gómez, A. Allue, I. De Marco, J. Retolaza, G. Díez. "Influencia del tipo de software de laminación, en las características de piezas impresas mediante tecnología de extrusión de filamento, con termoplástico reforzado con fibra corta - Influence of slicer software used with 3D printing filament extrusion technology on properties of printed parts with short fiber reinforced thermoplastic composite". Revista DYNA. May-June 2022. vol. 97, no. 3. pp. 295 -300. DOI: <https://doi.org/10.6036/10285>
- P. Ares, A. Allue, J. Ballester, S. Neira, J. L. Gómez, K. Gondra. "Development and characterisation of sustainable prepreps with improved fire behaviour based on furan resin and basalt fibre reinforcement" - Polymers 2022, 14, 1864. <https://doi.org/10.3390/polym14091864>.
- G. Díez, J. L. Gómez, K. Gondra, E. Zuza. "Epoxy tooling: technologies, developments, sustainability and future interest to industry 4.0.". Polymers and Polymer Composites 2021, Vol. 29(9S) S1649–S1663. DOI: 10.1177/09673911211059880.
- J. Retolaza, R. Ansola, J. L. Gómez, G. Díez. "Identifying elastic constants for PPS technical material when designing and printing parts using FDM technology". Materials 2021, 14, 1123. <https://doi.org/10.3390/ma14051123>

1.3. Secreto Industrial

- “Aumento de prestaciones mecánicas, térmicas y funcionales, de piezas obtenidas por impresión 3D, mediante su hibridación con resinas poliméricas de naturaleza termoestable”. Autores: José Luis Gómez Alonso, Santiago Neira. GAIKER MAT-SI-06-2020.



FICHA DE DESCRIPCIÓN DE SECRETOS INDUSTRIALES Y CIENTÍFICOS-TECNOLÓGICOS

Referencia nº		Año	2020
Área	PLÁSTICOS Y COMPOSITES	BIOTECNOLOGÍA	
	X		
Título	Aumento de prestaciones mecánicas, térmicas y funcionales, de piezas obtenidas por impresión 3D, mediante su hibridación con resinas poliméricas de naturaleza termoestable		
Fecha de creación	7/02/2020	Fecha de registro interno	
		Mes y año de registro en Notaría	
Creadores/poseedores	DNI	Nombre y Apellidos	
	22722201H 22751220B	José Luis Gómez Alonso Santiago Neira Hernández	
Nº acuerdos de confidencialidad incluidos	Nº		
Nuevos acuerdos de confidencialidad	DNI	NOMBRE Y APELLIDOS	
¿Se adjuntan otros documentos/objetos relacionados? Indicar	NO		

Influencia del tipo de software de laminación, en las características de piezas impresas mediante tecnología de extrusión de filamento, con termoplástico reforzado con fibra corta



Influence of slicer software used with 3D printing filament extrusion technology on properties of printed parts with short fiber reinforced thermoplastic composite



José-Luis Gómez-Alonso¹, Alexandra Allue¹, Isabel De-Marco², Jone Retolaza² y Gorka Diez¹

¹ GAIKER, Basque Research and Technology Alliance (BRTA). Área de Composites y Polímeros Funcionales Sostenibles. Parque Tecnológico de Bizkaia. Ed.202 – 48170 Zamudio, Vizcaya (España)

^{2,3} UPV-EHU. Escuela de Ingeniería de Bilbao. Dpto. de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Ingeniero Torres Quevedo Plaza, 1 – 48013 Bilbao (España).

DOI: <https://doi.org/10.6036/8269> | Recibido: 27/ene/2021 • Inicio Evaluación: 17/may/2021 • Aceptado: 17/oct/2021

To cite this article: GÓMEZ-ALONSO, José-Luis; ALLUE, Alexandra; DE-MARCO, Isabel; RETOLAZA, Jone; DIEZ, Gorka. INFLUENCE OF SLICER SOFTWARE USED WITH 3D PRINTING FILAMENT EXTRUSION TECHNOLOGY ON PROPERTIES OF PRINTED PARTS WITH SHORT FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC COMPOSITE. DYNA, May-June 2022, vol. 97, no. 3, pp. xxx. DOI: <https://doi.org/10.6036/10285>

FINANCIACIÓN

El trabajo descrito en este artículo está financiado por el proyecto "ADDISEND - Cooperación científica en fabricación aditiva para un control robusto de la cadena de valor", y por el proyecto "AVANSITE - Nueva generación de composites sostenibles para fabricación avanzada" - dentro del programa ELKARTEK del Gobierno Vasco.

ABSTRACT

• 3D printing with filament extrusion technology is a process in which the thermoplastic molten material is sequentially accumulated layer by layer on a construction platform. 3D printers use a slicer software that converts 3D digital models into printing instructions. The software calculates the trajectory of the extruder within the printer, from three-dimensional mesh-based models. The input of the lamination software is a ".stl" file and the output is a ".gcode" file. For each layer, the lamination program generates the path that the printer extruder will travel, this could determine if a part is correctly made or not.

The objective of this study has been to analyze, with a view to industry implementation of the 3D printing, if the slicer software used in the extrusion 3D printing of short glass fiber reinforced thermoplastic, influences the final results that are obtained in the printed parts. It has been worked with four 3D printing slicer software, and it has been analyzed if there are significant differences in mechanical and dimensional properties in the printed parts. For which, in the printing tests, always the same filament printer, printing material, part design, ".stl" file, and values for the percentage and type of filling, height layer and skin thickness have been used. The additive material used was a 2.85 mm diameter filament of 30% short glass fiber reinforced polyamide 6.

It has been concluded that the slicer software, considering the evaluated ones, influences the results of the percentage of deformation at maximum tension, of the printed parts. The influence on the values of the resistance and the tensile modulus is not significant.

• **Keywords:** Filament fused fabrication (FFF), fused deposition modeling (FDM), short fibre composites, slicer software, printing parameters, tensile strength.

RESUMEN

La impresión 3D con tecnología de extrusión de filamento, es un proceso en el que el material fundido se acumula secuencialmente capa a capa en una plataforma de construcción. Las impresoras 3D utilizan software de laminación que convierten modelos digitales 3D en instrucciones de impresión. El software calcula las trayectorias de la extrusora de la impresora, a partir de modelos tridimensionales basados en mallas. La información de entrada en el software de laminación es un archivo con extensión ".stl" y la salida es un archivo con extensión ".gcode". Para cada capa, el programa de laminación genera la ruta que recorre el extrusor de la impresora, y determina que la impresión de la pieza sea precisa, inestable o errónea.

El objetivo de este estudio ha consistido en analizar, con vistas a la implementación de la impresión 3D en la industria, si específicamente el software laminador utilizado en la impresión de termoplástico reforzado con fibra corta de vidrio, por medio de la tecnología de extrusión de filamento, influye en los resultados finales que se obtienen en las piezas impresas. Se ha trabajado con cuatro tipos de software de laminación de impresión 3D, y se han analizado los resultados en las propiedades mecánicas y dimensionales de las piezas impresas en función de software utilizado. Para lo cual, en todas las pruebas se ha fijado la impresora de filamento, el material de impresión, el diseño de pieza y el fichero ".stl", y se han mantenido los mismos valores en las variables que definen el porcentaje y tipo de relleno interno, la altura de capa depositada y el espesor de piel. El material aditivo utilizado ha sido un filamento de 2,85 mm de poliamida reforzada con 30% de fibra corta de vidrio.

Se ha concluido que el software laminador, considerando los evaluados, influye sobre el todo en los resultados del porcentaje de deformación a tensión máxima, de las piezas impresas. No siendo significativa la influencia del software en los valores de la resistencia y el módulo a tracción.

Palabras clave: Impresión 3D por extrusión de filamento, composites de fibra corta, software de laminación, parámetros de impresión 3D, resistencia a tracción.

Article

Development and Characterisation of Sustainable Prepregs with Improved Fire Behaviour Based on Furan Resin and Basalt Fibre Reinforcement

Patricia Ares Elejoste ^{*}, Alexandra Allue, Jesus Ballester, Santiago Neira, José Luis Gómez-Alonso  and Koldo Gondra

GAIKER Technology Centre, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Parque Tecnológico de Bizkaia, Edificio 202, 48170 Zamudio, Spain; allue@gaiker.es (A.A.); ballester@gaiker.es (J.B.); neira@gaiker.es (S.N.); gomez@gaiker.es (J.L.G.-A.); gondra@gaiker.es (K.G.)

* Correspondence: ares@gaiker.es



Citation: Ares Elejoste, P.; Allue, A.; Ballester, J.; Neira, S.; Gómez-Alonso, J.L.; Gondra, K. Development and Characterisation of Sustainable Prepregs with Improved Fire Behaviour Based on Furan Resin and Basalt Fibre Reinforcement. *Polymers* **2022**, *14*, 1864. <https://doi.org/10.3390/polym14091864>

Academic Editors:
Juan Carlos Merino,
Mercedes Santiago-Calvo,
María Asensio-Valentin
and Karina Nuñez

Received: 31 March 2022
Accepted: 29 April 2022
Published: 2 May 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: In recent years, the need to minimise environmental impact has led to the exploration of sustainable materials, avoiding those derived from petroleum, considering that these materials should proceed from nature and be harmless and durable. Therefore, throughout this work, the following raw materials were used: furan resin, which comes from agricultural by-products, and basalt fibre, obtained by melting basaltic volcanic rock. Specifically, this work studies the development of a flame-retarded furan prepreg manufactured by means of a continuous process combining a double-belt lamination equipment with an impregnation system. Once the prepregs (flame- and non-flame-retarded) were obtained, they were subjected to various tests to analyse their fire behaviour, with both showing an adequate performance. However, comparing both, concerning the toxicity index (CIT_G), the flame-retarded prepreg generated fewer toxic gases during combustion than the non-flame-retarded one, although the latter showed a lower smoke density. In short, the developed flame-retarded material falls into the R1HL3 (Requirement 1 and Hazard Level 3) classification demanded by products with large areas in railway vehicle interiors, which is the maximum safety level according to the risk index established in applicable regulations. Therefore, this material could be used in any railway vehicle for indoor applications.

Keywords: furan resin; basalt fibre; fire behaviour; sustainability

1. Introduction

For years, the light-weighting concept has been the key element in promoting the use of polymer composites in the transport sector [1]. Composites are complex materials, because the reinforcement, resin, and additives can be combined in countless ways to provide the optimum combination of properties required for a specific application. There are also many different processing techniques available to turn the materials into parts. This means that in order to develop composites, it is necessary to approach their development from different points of view, considering the starting raw materials, the transformation process, and the possibilities for recycling at the end of their lifecycle.

Today, several factors, such as increasing environmental awareness, legislative pressures, depletion of fossil fuels, as well as price increases, are leading to the exploration of new sustainable composites [2–4] for the development of products that have traditionally been made from petroleum-based resins and traditional fibres such as glass or carbon.

The overall benefits of these sustainable composites are [5]: the use of natural origin and renewable materials, together with the traditional advantages associated with composites, such as weight reduction, flexibility in part design, and a reduction in manufacturing costs. One of the current major limitations of composites is their fire behaviour, which



Review

Polymers and
Polymer Composites

Epoxy tooling: Technologies, developments, sustainability and future interest to industry 4.0

Polymers and Polymer Composites
2021, Vol. 29(95) S1649–S1663
© The Author(s) 2021
Article reuse guidelines:
sagepub.com/journals-permissions
DOI: 10.1177/09673911211059880
journals.sagepub.com/home/ppc

Gorka Díez-Barcenilla¹ , José L Gómez-Alonso¹ , Koldo Gondra¹ and Ester Zuza²

Abstract

The technology of epoxy tooling, at present under continuous development, is used for the rapid manufacture of cost-effective tools for small batch production. It is a valid alternative with no need for expensive investment in metallic moulds for the development of new products. Current investigations are focused on improvements to the production system, improved tool performance, the cost reduction of moulds and tool manufacturing sustainability. In this paper, both the advantages and the disadvantages of epoxy tooling in injection moulding, wax injection, metal stamping and hot embossing are compared with conventional techniques. Following a brief introduction of rapid tooling technologies, the latest advances of epoxy tooling and their implementation in different manufacturing processes are all analysed. These developments refer to the production of new ad-hoc epoxy composites, increased productivity using conformal cooling channels, the reduction of the tooling manufacturing costs through waste reuse and the emerging industry 4.0 technologies for smart manufacturing and tooling. The main objective is to identify both the challenges facing epoxy tooling techniques and future research directions.

Keywords

Epoxy tooling, sustainable manufacturing, smart tooling, rapid tooling, composites

Received 15 April 2021; accepted 16 September 2021

Introduction

The need for the rapid release of new products on the market has led to a new trend in modern industry: The design of small series of products and their production.¹ Rapid Prototyping (RP) technology, developed in response to this new situation, uses a method for the manufacture of parts that adds layer upon layer of material. However, many RP methods currently in use cannot produce functional parts and are generally costly when manufacturing more than a few models. There is therefore a pressing need for complementary tools that can produce more than only a few parts.² The technology of Rapid Tooling (RT) applies RP technology to tool manufacturing.³ So, RT can be used as an effective alternative for small batch production of parts⁴ when their numbers are insufficient to justify a steel mould.

Using RT technology, products can incorporate improved design features, which were previously avoided due to cost and manufacturability considerations.^{5,6} Furthermore, depending on the batch production size, time and cost savings may be between 50 and 90% when compared with conventional methods.⁷ These advantages have prompted the development of an extraordinary number of RT methods.² As shown in Figure 1, RT is usually divided into both soft and hard tools and direct and indirect tools. On the one hand, the indirect approach uses the RP master pattern to manufacture a mould by casting, while the direct method builds the mould itself.⁸ On the other hand, the hardness of the tool refers to the tool material: Steels and other types of metallic alloys, among others, are used for hard tooling, whereas silicone rubber and epoxy resin moulds are examples of materials for soft tooling.⁹ In fact, epoxy-based Polymer Matrix Composites (PMCs) are widely used in indirect soft tooling (hereafter called epoxy tooling), due to their sound mechanical properties, high temperature resistance, and easy and low-cost processing.^{10–12} Furthermore, epoxy moulds have other advantages, because they show good geometric accuracy and surface finishes and can produce parts with complex shapes.⁹ Therefore, epoxy tooling is highly competitive when applied in the manufacture of low volume production parts.¹³

¹GAIKER Technology Centre, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Zamudio, Spain

²University of the Basque Country (UPV/EHU), Department of Mining-Metallurgy Engineering and Materials Science, Faculty of Engineering, Bilbao, Spain

Corresponding author:

Gorka Díez-Barcenilla, GAIKER Technology Centre, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Ed. 202, 48170, Biscay, Zamudio 48170, Spain.
Email: diez@gaiker.es

Article

Identifying Elastic Constants for PPS Technical Material When Designing and Printing Parts Using FDM Technology

Jone Retolaza ¹, Rubén Ansola ^{2,*} , Jose Luis Gómez ³  and Gorka Díez ³ 

¹ Bilbao Industry IX Accenture Astondo Bidea Edificio 602 Parque Tecnológico de Bizkaia, 480170 Derio, Spain; jone.retolaza@accenture.com

² Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering University of the Basque Country Alda, Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain

³ Department of Materials GAIKER Technology Center Parque Tecnológico de Bizkaia Edificio 202, 48170 Zamudio, Spain; gomez@gaiker.es (J.L.G.); diez@gaiker.es (G.D.)

* Correspondence: ruben.ansola@ehu.eus



Citation: Retolaza, J.; Ansola, R.; Gómez, J.L.; Díez, G. Identifying Elastic Constants for PPS Technical Material When Designing and Printing Parts Using FDM Technology. *Materials* **2021**, *14*, 1123. <https://doi.org/10.3390/ma14051123>

Academic Editor: Jun Liu

Received: 25 January 2021

Accepted: 24 February 2021

Published: 27 February 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: This paper introduces a methodology to study the anisotropic elastic constants of technical phenylene polysulfide thermoplastic (PPS), printed using fused deposition modeling (FDM) in order to provide designers with a guide to achieve the required mechanical properties in a printed part. The properties given by the manufacturer are usually taken from injected samples and these are not the real properties for printed parts. Compared to other plastic materials, PPS offers higher mechanical and thermal resistance, lower moisture absorption, higher dimensional stability, is highly resistant to chemical attacks and environmental aging, and its fireproof performance is good. One of the main difficulties presented when calculating and designing for FDM printing is that printed parts present anisotropic behavior i.e., they do not have the same properties in different directions. Haltera-type samples were printed in the three manufacturing directions according to optimum parameters for material printing, aimed at calculating the anisotropic matrix of the material. The samples were tested in order to meet standards and values for elastic modulus, shear modulus and tensile strength were obtained, using Digital Image Correlation System to measure the deformations. An approximated transversally isotropic matrix was defined using the obtained values. The fracture was analyzed using SEM microscopy to check whether the piece was printed correctly. Finally, the obtained matrix was validated by a flexural test and a finite element simulation.

Keywords: material characterization; elastic constants; anisotropic; fused deposition modeling; finite element analysis; mechanical testing

1. Introduction

Additive production allows pieces to be built with impossible geometries using legacy manufacturing processes. In the specific case of fused deposition modeling (FDM) printing technology, the molten filament is deposited layer by layer, thus, generating a 3D geometry with anisotropic mechanical behavior. FDM printing presents numerous challenges to overcome in order to achieve industrial implementation, such as shortage of technical materials, process control and stability, repeatability, dimensional tolerance, scalability for mass production, manufacturing speed, and modeling, with the latter being a fundamental aspect for the industry [1]. There are no accessible or reliable specifications of the mechanical properties of printed technical materials. Designing and obtaining functional parts is thus complex. Table 1 shows the mechanical properties of different commercial materials as suppliers define them [2], but that information is not frequent enough. There are many factors that affect the final quality and the properties of the printed parts during any 3D printing process. The final properties of the parts will definitely be altered by the nature, composition and microstructure of the materials, infill pattern, percentage and building direction, along with the 3D printing variables used with FDM technology.