

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Tecnología de *Preformado Aditivo* aplicada a composites termoestables de altas prestaciones

Additive Preforming Technology applied to
high-performance thermoset composites

2024

Enrique Hernández Murillo

Enrique Hernández Murillo

Facultad de Química

Donostia - San Sebastián, 2024

Tesis Doctoral

***TECNOLOGÍA DE PREFORMADO ADITIVO
APLICADA COMPOSITES TERMOESTABLES
DE ALTAS PRESTACIONES***

***ADDITIVE PREFORMING TECHNOLOGY
APPLIED TO HIGH-PERFORMANCE
THERMOSET COMPOSITES***

Presentada por:

Enrique Hernández Murillo

Supervisada por:

Nora Aramburu Ocariz

Cristina Elizetxea Ezeiza

en el

**Departamento de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y
Tecnología**

perteneciente a la

Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

Donostia - San Sebastián, 2024

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que contribuyeron al éxito de esta tesis doctoral en el Desarrollo de Tecnologías de *Preformado Aditivo* aplicadas a Composites de Alto Rendimiento. Esta etapa marca el culmen de mis estudios de postgrado en química y polímeros, y no habría sido posible sin el apoyo de muchas personas.

En primer lugar, agradezco a mi tutora en funciones en la UPV/EHU, la doctora Nora Aramburu, y a mis tutores en la sombra, el doctor Roberto Aguirresarobe de la UPV/EHU, y a Luis Palenzuela, Ricardo Mezzacasa y Cristina Elizetxea de Tecnalía. Gracias por su apoyo constante a lo largo de esta exigente labor y por motivarme a crecer tanto como profesional como persona. En segundo lugar, agradezco a todos los que me acompañaron en este viaje y ofrecieron su valiosa contribución. En especial, a mi novia Pilar, sin la cual esta tesis no habría sido posible, a mis compañeros de piso, Gabriele y Pau, quienes compartieron cada paso de este desafiante camino y agregaron alegría a mi vida y a mis compañeros de laboratorio: Lidia, Aihnoa, Itziar, Itxaso y Gonzalo. Además, agradezco a todo el equipo de Tecnalía por brindarme la oportunidad de realizar esta Tesis en colaboración con ellos.

Asimismo, agradezco el apoyo financiero del Gobierno Vasco (proyectos KK-2021/00062 y IT1503-22), así como, deseo agradecer al consorcio Aulas Tecnalía por la beca de doctorado y al proyecto Plan Complementario de Materiales Avanzados de Tecnalía.

Por último, pero no menos importante, dedico esta Tesis Doctoral a mi familia, quienes siempre me han brindado un apoyo inquebrantable. No tengo duda de que están orgullosos de mis logros y de todo lo que está por venir.

¡Gracias a todos!

Resumen

Los materiales compuestos, en particular los reforzados de fibra continua, han demostrado ofrecer buenas propiedades mecánicas, al mismo tiempo que potencian la libertad de diseño y reducción de peso. A pesar de su contribución crucial en la búsqueda de soluciones de "aligeramiento" en el transporte, los altos costos y las limitaciones geométricas han sido obstáculos para su adopción generalizada. El proceso de preformado de los tejidos de refuerzo es la fase más costosa y limitante del moldeo de composites.

En este contexto, la fabricación aditiva de piezas ha surgido como una alternativa en la fabricación de materiales compuestos. Particularmente, la impresión de polímeros reforzados de fibra ha sido abordada a lo largo de varios años mediante diversas tecnologías, siendo la tecnología FFF la más prevalente. Sin embargo, la obtención de piezas con propiedades similares a las obtenidas mediante procesos convencionales de fabricación de composites sigue siendo un gran desafío.

En la actualidad, las tecnologías aditivas están transformando estos procesos de fabricación de plásticos y composites al combinarse con enfoques convencionales. Esta hibridación hace que, cada vez más, se empiecen a introducir las tecnologías aditivas como procesos intermedios o de preformado, eliminando los pasos de un proceso convencional de preformado (corte de tejido, apilado y preformado) y minimizando las restricciones de diseño. La preforma obtenida puede ser impregnada con resina por técnicas de moldeo líquido si se está fabricando un composite termoestable o moldeada en caliente si ha sido formulada para obtener un composite termoplástico. Además, algunas de las tecnologías aditivas en desarrollo permiten maximizar el potencial de mejora competitiva en términos de costos, valor añadido y posibles nuevos

modelos de negocio, como la personalización y la fabricación in situ. Dado que la fabricación aditiva continúa en evolución, el momento actual es propicio para explorar y aprovechar plenamente estas tecnologías en constante evolución.

Para dar respuesta al contexto tecnológico y de mercado descrito, esta Tesis ha abordado la investigación en el campo de la fabricación de composites termoestables reforzados de fibra de carbono continua utilizando el denominado *Preformado Aditivo*, consistente en una adaptación de la técnica de fabricación por filamento fundido (FFF). Su desarrollo ha conllevado aspectos como: (i) el desarrollo de filamentos de fibra continua recubiertos de material polimérico e imprimibles por FFF; (ii) la adaptación del proceso de impresión de filamentos con un contenido elevado de fibra continua, optimizando los parámetros de impresión, incluyendo materiales, hardware y software, para lograr preformas de alta calidad; (iii) el desarrollo y la validación de un “*screening*” para seleccionar el recubrimiento termoplástico del filamento idóneo y la optimización de las condiciones de procesado, que favorezcan la interacción entre este recubrimiento y la matriz termoestable, asegurando propiedades mecánicas deseables en los composites; y por último, (iv) la investigación de la viabilidad del uso de la tecnología de *Preformado Aditivo* para la fabricación de composites de fibra de carbono continua. Si bien, esta Tesis se ha enfocado en el par epoxi/carbono, se espera que sea aplicable a otros posibles composites (con matrices y/o fibras diferentes).

Se concluyó que la obtención de composites de alta calidad mediante la tecnología de *Preformado Aditivo* requiere la optimización de los parámetros de impresión y la elección adecuada de matrices termoestables. Además, es de suma importancia encontrar un equilibrio en la temperatura de inyección para favorecer las interacciones, sin acelerar en exceso el curado. Los resultados revelan que la adaptación del hardware de la impresora 3D desempeña un papel fundamental en la calidad de las preformas, así como la desgasificación previa de la resina y el calentamiento previo de la preforma a temperaturas específicas para garantizar una interacción efectiva entre el recubrimiento termoplástico y

la matriz termoestable. Se concluye que, aunque el aumento en la temperatura de procesado puede acelerar la reacción de curado, es esencial encontrar un equilibrio para favorecer las interacciones, sin afectar negativamente la impregnación de la preforma y, por ende, las propiedades del composite.

En resumen, esta Tesis Doctoral ha explorado la aplicación de la tecnología de *Preformado Aditivo* en la fabricación de composites de fibra de carbono continua. Se ha demostrado que esta tecnología tiene un gran potencial, pero también se han identificado desafíos importantes, como la optimización de los parámetros de procesado y la elección adecuada de resinas para obtener propiedades mecánicas óptimas en los composites. En el presente, se destaca la necesidad de continuar investigando y desarrollando esta tecnología para su aplicación en la fabricación de composites de alta calidad.

Abstract

Composite materials, particularly those reinforced with continuous fiber, have demonstrated to exhibit attractive mechanical properties, while at the same time enhancing design freedom and weight reduction. Despite their crucial contribution in the search for "lightweighting" solutions in transportation, high costs and geometrical constraints have been obstacles to their widespread adoption. The preforming process of reinforcement fabrics is the most costly and limiting phase of composite molding.

In this context, additive manufacturing of parts has emerged as an alternative in composite manufacturing, particularly, fiber-reinforced polymer printing has been addressed over several years by various technologies, with FFF technology being the most prevalent in this one. However, obtaining parts with properties similar to those obtained by conventional composite manufacturing processes remains a major challenge.

Currently, additive technologies are transforming these plastic and composite manufacturing processes when combined with conventional approaches. This hybridization means that additive technologies are increasingly being introduced as intermediate or preforming processes, eliminating the steps of a conventional preforming process (fabric cutting, stacking and preforming) and minimizing design constraints. The obtained preform can be impregnated with resin by liquid molding techniques if we are manufacturing a thermoset composite or hot molded if it has been formulated to obtain a thermoplastic composite. In addition, some of the additive technologies under development maximize the potential for competitive improvement in terms of cost, added value, and possible new business models, such as customization and on-site manufacturing. As additive manufacturing

continues to evolve, the current time is ripe to explore and take full advantage of these evolving technologies.

In order to address the technological and market context described, this Thesis has addressed research in the field of continuous carbon fiber reinforced thermoset composites manufacturing using the so-called Additive Preforming, consisting of an adaptation of the fused filament fabrication (FFF) technique for this purpose. Its development has involved aspects such as: (i) the development of continuous fiber filaments coated with polymeric material and printable by FFF; (ii) the customization of the printing process of filaments with a high content of continuous fiber, optimizing the printing parameters, including materials, hardware and software, to achieve high quality preforms; (iii) development and validation of a screening to select the best thermoplastic coating of the filament and optimization of the processing conditions that favor the interaction between this coating and the thermosetting matrix, ensuring desirable mechanical properties in the composites; and finally, (iv) the investigation of the feasibility of using the Additive Preforming technology for the manufacture of continuous carbon fiber composites. Although this Thesis has focused on the epoxy/carbon pair, it is expected to be applicable to other possible composites (with different matrices and/or fibres).

It was found that obtaining high quality composites using Additive Preforming technology requires the optimization of the printing parameters and the appropriate choice of thermosetting matrices. In addition, it is of utmost importance to find a balance in the injection temperature to favor interactions without excessively accelerating curing. The results reveal that the 3D printer hardware adaptation plays a key role in the quality of the preforms, and the need to degas the resin and preheat the preform to specific temperatures to ensure effective interaction between the thermoplastic coating and the thermoset matrix is highlighted. It is concluded that, although increasing the processing temperature can accelerate the curing reaction, it is essential to find a balance

to favor the interactions without negatively affecting the impregnation of the preform and thus the properties of the composite.

In summary, this PhD Thesis has explored the application of Additive Preforming technology in the fabrication of continuous carbon fiber composites. It has been demonstrated that this technology has great potential, but important challenges have also been identified, such as the optimization of processing parameters and the appropriate choice of resins to obtain optimal mechanical properties in composites. At present, the need for further research and development of this technology for its application in the manufacture of high quality composites is highlighted.

Índice

1. INTRODUCCION	3
2. ESTADO DEL ARTE.....	12
2.1. Composites poliméricos reforzados con fibra continua (CFC).....	12
2.1.1. Preformado	20
2.1.2. Procesos de consolidación y curado	22
2.1.3. Limitaciones y necesidades en la fabricación de CFCs por métodos convencionales	27
2.2. Fabricación Aditiva (FA)-Fabricación por Fusión de Filamento (FFF).....	28
2.2.1. Mercado y tendencias	30
2.2.2. FFF de fibra de carbono continua (FCC).....	34
2.2.3. Refuerzo y matriz	35
2.2.4. Métodos de impresión por FFF de FCC	38
2.2.5. Impresoras FFF de FCC	43
2.2.6. Influencia de los parámetros de impresión	46
2.2.7. Rendimiento mecánico	50
2.2.8. Defectos en los procesos de FFF de FCC.....	52
2.2.9. Comparación con los procesos convencionales. Limitaciones y necesidades de la FFF de FCC.....	56
2.3. Tecnologías híbridas de fabricación de composites reforzados de FCC.....	58
2.3.1. Tecnología de <i>Preformado Aditivo</i> para composites termoestables reforzados de FCC	62
2.3.1.1. Potenciales áreas de aplicación	67
2.3.1.1.1. Refuerzos localizados, isogrids y estructuras celulares67	
2.3.1.1.2. Rigidizadores y nervios integrados.....	68
2.3.1.1.3. Preformas de impresión termoplástica impregnables..	69
3. OBJETIVOS.....	73

4. ADAPTACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE <i>PREFORMADO ADITIVO</i> DE FCC	83
4.1. Introducción	84
4.2. Materiales, equipo experimental y metodología	86
4.2.1. Materiales: Desarrollo del filamento de fibra de carbono continua (FFC).....	86
4.2.2. Equipo Hardware: Tecnología aditiva FFF para imprimir los FFCs.....	88
4.2.3. Equipo Software del proceso de impresión 3D de los FFCs	93
4.2.4. Proceso de impresión de preformas (PFCs)	95
4.2.5. Estrategias de impresión de FCC.....	96
4.2.6. Trayectorias de impresión con puntos de corte	103
4.3. Puesta a punto de la tecnología	110
4.3.1. Preparación del equipo hardware	110
4.3.1.1. Sistema tractor y ruedas dentadas	111
4.3.1.2. Puente térmico y boquilla.....	112
4.3.2. Diseño del mecanismo de corte	114
4.3.2.1. Diseños previos	116
4.3.2.1.1. Corte posterior a extrusión.....	116
4.3.2.1.2. Corte posterior a la boquilla 1	119
4.3.2.1.3. Corte posterior a la boquilla 2.....	122
4.3.2.1.4. Corte posterior a la boquilla 3.....	127
4.3.2.2. Diseño final	130
4.3.2.3. Sistema de control	132
4.3.2.3.1. Control analógico.....	132
4.3.2.3.2. Control digital.....	136
4.3.2.3.3. Algoritmo de control.....	141
4.3.3. Generación del Gcode con puntos de corte	142
4.4. Resultados	144
4.4.1. Prueba de impresión con puntos de corte	144
4.4.2. <i>Preformado Aditivo</i> , impresión del FFC para la fabricación de la PFC	146
4.5. Conclusiones	147

5. APLICACIÓN DE <i>PREFORMADO ADITIVO</i> PARA LA FABRICACIÓN DE COMPOSITES EPOXI/CARBONO	155
5.1. Introducción.....	155
5.2. Materiales y métodos	156
5.2.1. Materiales	156
5.2.1.1. Fibra de carbono continua.....	156
5.2.1.2. Binders termoplásticos.....	157
5.2.1.3. Resina epoxi y endurecedor	162
5.2.2. Preparación de las muestras.....	164
5.2.2.1. Fabricación de filamentos de fibra continua (FFCs) .	164
5.2.2.2. Fabricación de preformas de fibra de carbono (PFCs) mediante impresión 3D – <i>Preformado Aditivo</i>	166
5.2.2.3. Fabricación de composites de fibra de carbono/epoxi (CFCs)	166
5.2.3. Caracterización.....	167
5.2.3.1. Screening de los binders, evaluación de la miscibilidad/compatibilidad de los pares binder/epoxi.....	167
5.2.3.2. Caracterización de los FFCs, PFCs y CFCs	170
5.3. Resultados y discusión	172
5.3.1. Screening de los binders	172
5.3.1.1. Parámetros de solubilidad de Hansen (HSPs)	173
5.3.1.2. Tensión interfacial	174
5.3.1.3. Microscopía óptica.....	175
5.3.2. Caracterización de los FFCs y fabricación de la preforma (PFC).....	177
5.3.3. Caracterización de los CFCs	180
5.3.4. Optimización del contenido de fibra	184
5.4. Conclusiones	189
6. PROCESOS DE MOLDEO LÍQUIDO PARA LA IMPREGNACIÓN DE LAS PREFORMAS POR UNA MATRIZ TERMOESTABLE	195
6.1. Post-proceso de moldeo líquido por RTM para la fabricación de una pieza a escala semi-industrial	196
6.1.1. Definición de la pieza: Barra estructural en forma de T.....	197
6.1.2. Materiales y métodos.....	198
6.1.2.1. Preparación de las preformas por <i>Preformado Aditivo</i> ...	199

6.1.2.2.	Fabricación del composite final	203
6.1.2.3.	Caracterización de la PFC y del CFC.....	207
6.1.3.	Resultados y discusión	208
6.1.3.1.	Caracterización de las PH/PFCs y de los PH/CFCs	208
6.1.4.	Conclusiones.....	210
6.2.	Optimización de las condiciones de post-proceso.....	211
6.2.1.	Método experimental.....	211
6.2.1.1.	Materiales y métodos	211
6.2.1.2.	Procedimientos operativos	212
6.2.1.3.	Técnicas de caracterización.....	214
6.2.2.	Resultados y discusión. Análisis microscópico de los composites.	215
6.2.3.	Conclusiones.....	222
6.3.	Modificación del proceso VARI mediante VAP® con las condiciones obtenidas.....	222
6.3.1.	Materiales y métodos.....	223
6.3.1.1.	Preparación de las preformas por <i>Preformado Aditivo</i> ... 223	
6.3.1.2.	Fabricación de las muestras de composite.....	224
6.3.1.3.	Caracterización del composite.....	228
6.3.2.	Resultados y discusión	229
6.3.2.1.	Morfología	229
6.3.2.2.	Propiedades mecánicas y contenido en peso y volumen de fibra en el composite	231
6.3.3.	Conclusiones.....	233
6.4.	Optimización del proceso RTM mediante la fabricación de una pieza a escala semi-industrial.....	234
6.4.1.	Materiales y métodos.....	235
6.4.1.1.	Preparación de las preformas por <i>Preformado Aditivo</i> ... 235	
6.4.1.2.	Fabricación de las muestras de composite.....	235
6.4.1.3.	Ensayos y comparación	236
6.4.1.4.	Caracterización de las PH-PFCs y de los CFCs	244
6.4.2.	Resultados y discusión	244
6.4.2.1.	Caracterización de las PH/PFCs y de los PH/CFCs	245
6.4.3.	Conclusiones.....	253

7. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES PARA INVESTIGACIONES FUTURAS.....	258
7.1. Conclusiones generales	259
7.2. Investigaciones futuras	262
ANEXO I. FIGURAS Y TABLAS	287
ANEXO II. GLOSARIO	298
ANEXO III. PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	301
ANEXO IV. CARACTERIZACIÓN DE LA RESINA.....	306
Materiales y técnicas experimentales	307
Calorimetría	307
Viscosimetría	308
Resultados	309
Cinética de curado	309
Viscosimetría	314
Ficha técnica Resoltech 1800/1805.....	318
ANEXO V. CARACTERIZACIÓN DE LOS BINDERS	319
Materiales y técnicas experimentales	320
Materiales	320
Acondicionamiento de los materiales	320
Técnicas de caracterización	321
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	321
Análisis termo-dinámico-mecánico (DMTA)	322
Resultados y discusión	322
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	322
Análisis termo-dinámico-mecánico (DMTA).....	324
ANEXO VI. PROGRAMA DE CONTROL DEL DISPOSITIVO DE CORTE.....	325
ANEXO VII. SCRIPT DE DETECCIÓN DE PUNTOS DE CORTE	330

1

Introducción

CAPÍTULO I

Introducción

En un contexto en el que se busca constantemente soluciones innovadoras y sostenibles, los composites reforzados de fibra se presentan como una alternativa prometedora en el campo de la ingeniería de materiales. Estos materiales exhiben propiedades excepcionales, como una relación sobresaliente entre resistencia y peso, junto con una resistencia excepcional a la corrosión. Esto los convierte en candidatos ideales para aplicaciones en una amplia gama de industrias, desde la aeroespacial hasta la automoción. A pesar de sus ventajas evidentes, la fabricación y la industrialización de estos materiales presentan desafíos significativos, especialmente en lo que respecta a la complejidad de las geometrías, la eficiencia de los procesos y la economía de escala. Para superar estas barreras tradicionales en la fabricación de composites reforzados, se requiere un enfoque innovador y disruptivo.

Un aspecto crítico en la producción de composites es el proceso de preformado de tejidos de refuerzo, que resulta ser la fase más costosa y limitante en el moldeo de composites. La fabricación de preformas involucra múltiples pasos, equipos y herramientas, limitando la flexibilidad de diseño y añadiendo costos al proceso. En este contexto, la Fabricación Aditiva (FA) surge como una alternativa para la producción de prototipos y piezas funcionales con geometrías complejas. La Fabricación por Fusión de Filamento (FFF) se presenta como una opción interesante para la fabricación de composites reforzados de fibra de carbono continua. Este método permite la impresión 3D de piezas con diseños flexibles, mediante la incorporación de fibra continua en un material termoplástico que luego se extruye para producir la pieza 3D.

Sin embargo, la producción de piezas finales mediante FFF enfrenta desafíos, como la dificultad para lograr una impregnación adecuada de la fibra en el filamento, debido a la elevada viscosidad de los termoplásticos, lo que puede resultar en vacíos de aire en las piezas impresas. A pesar de avances en la literatura, las propiedades mecánicas de las piezas impresas aditivamente aún son inferiores en comparación con los composites fabricados mediante métodos convencionales.

Otra perspectiva interesante es el uso de la tecnología FFF como un proceso intermedio, lo que permite la creación de preformas 3D altamente personalizadas y optimizadas. Estas preformas actúan como piezas intermedias antes de la consolidación final con una matriz termoestable. La FA de una preforma de fibra de carbono elimina las fases de un proceso de preformado convencional, como el corte de telas y el apilamiento, y minimiza las limitaciones de diseño. La preforma resultante se impregna con resina mediante técnicas de moldeo convencionales, como la infusión al vacío o el Moldeo por Transferencia de Resina (RTM).

Para llevar a cabo este proceso, es esencial el desarrollo de filamentos de fibra continua con un recubrimiento termoplástico (binder). Este binder debe permitir la impresión de la fibra y ser compatible con la matriz termoestable utilizada en los procesos posteriores de impregnación. Además, se requiere la optimización de la tecnología FFF para la impresión de estos filamentos, lo que implica modificaciones tanto en hardware (mecanismo de corte, modificaciones mecánicas) como en software (generación de trayectorias de impresión, control del corte y comunicación con el dispositivo de corte).

En cuanto a la selección del sistema matriz termoestable y binder termoplástico, es un factor crucial para garantizar una impregnación adecuada de la fibra por la matriz, reduciendo los huecos. Esto implica la necesidad de investigar las interacciones químicas entre estos componentes, incluyendo ensayos experimentales para comprender parámetros como la solubilidad, el ángulo de contacto y la reología de la mezcla resina-termoplástico.

Por último, se debe investigar y optimizar las condiciones del proceso de *Preformado Aditivo* y la posterior impregnación con la resina en procesos como el RTM o la infusión al vacío, teniendo en cuenta variables como temperatura y tiempo de curado. Esto es fundamental para garantizar la calidad del composite final. Este enfoque innovador representa un paso significativo hacia la mejora de la fabricación de composites reforzados de fibra y su aplicación en diversas industrias.

La presente Tesis Doctoral surge de una profunda motivación por abordar los desafíos tecnológicos y científicos relacionados con la fabricación y el desarrollo de materiales compuestos avanzados. Particularmente, por la aplicación de la tecnología de *Preformado Aditivo* como un método innovador de fabricación flexible y automatizable para compuestos termoestables. El objetivo es comprender cómo el *Preformado Aditivo* puede transformar la fabricación de compuestos de fibra de carbono continua, potenciando su

versatilidad, mejorando su eficiencia y ampliando su adopción en diversos sectores industriales.

Esta Tesis surge de un proyecto en colaboración con el área de composites de la fundación TECNALIA RESEARCH & INNOVATION y el departamento de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología de la Facultad de Química de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

La Tesis se compone de siete capítulos. Tras la presente introducción (**Capítulo 1**), en el **Capítulo 2** se ha realizado la revisión del estado del arte de los materiales compuestos, con un enfoque particular en los composites reforzados de fibra de carbono y las tecnologías de fabricación aditiva. Se recogen los avances más recientes, las aplicaciones actuales y las limitaciones conocidas en el campo. Uno de los retos que presentan los composites reforzados de fibra es la falta de flexibilidad en el diseño de piezas con geometrías complejas; a pesar de emplear tecnologías como la Fabricación Aditiva para suplir estas carencias, los composites fabricados por éstas presentan un rendimiento mecánico deficiente. Como alternativa, se presenta la tecnología de *Preformado Aditivo*.

En el **Capítulo 3** se presentan los objetivos generales y específicos de la investigación. Estos objetivos guían el desarrollo de la Tesis y proporcionan un marco claro para la experimentación y el análisis.

En el **Capítulo 4** se desarrolla la tecnología de *Preformado Aditivo* mediante su puesta a punto. Se procede a la adaptación y modificación de tecnologías aditivas existentes para permitir la fabricación de preformas de filamento reforzado de fibra de carbono continua. Esto incluye ajustes en hardware, software y el desarrollo de un mecanismo de corte específico.

En el **Capítulo 5** se procede a realizar un estudio en profundidad de las interacciones moleculares entre los polímeros termoplásticos utilizados para recubrir las fibras de carbono continua y las resinas termoestables. Esto implica

el desarrollo de un *screening* de los recubrimientos termoplásticos, la investigación de técnicas experimentales y análisis químicos para evaluar la compatibilidad de estos materiales con la matriz termoestable, la obtención e impresión de filamentos a partir de los recubrimientos seleccionados a partir del *screening*, su validación mediante la determinación de propiedades mecánicas de composites y la optimización del contenido de fibra de los composites obtenidos.

En el **Capítulo 6**, se investigan las condiciones óptimas para el proceso de *Preformado Aditivo* y la posterior impregnación con la resina con procesos con el RTM y la infusión al vacío. Se analizan variables como temperatura, tiempo de curado y otros factores para garantizar la calidad del composite final. Asimismo, tras optimizar las condiciones de fabricación, la factibilidad del proceso propuesto se evalúa fabricando diversos demostradores de una pieza.

Por último, en el **Capítulo 7** se exponen las conclusiones extraídas de esta tesis, así como las futuras líneas de investigación, se evalúan los resultados obtenidos a lo largo de la investigación en relación con los objetivos planteados y se identifican áreas de mejora, proponiendo recomendaciones para investigaciones futuras.

2

Estado del arte

CAPÍTULO II

Estado del arte

En los últimos años, los materiales compuestos se pueden considerar como una tecnología de vanguardia con aplicaciones cada vez más diversas y prometedoras en diferentes campos de la ingeniería y la industria. Estos materiales, conocidos comúnmente como composites, han revolucionado la forma en que diseñamos y fabricamos componentes estructurales y funcionales, ofreciendo un rendimiento excepcional en comparación con los materiales tradicionales.

A través de un análisis exhaustivo de estudios científicos y aplicaciones prácticas, este capítulo busca proporcionar una visión profunda y completa de los composites con fibra continua en general, y de carbono en particular, abordando su importancia en la industria moderna y sus posibles beneficios para la ingeniería de materiales. Se analizarán en profundidad los varios

métodos de fabricación, con un enfoque especial en la combinación de tecnologías de impresión 3D y procesos convencionales de moldeo líquido fuera del autoclave (OoA en inglés, *out-of-autoclave*). Esta innovadora técnica ofrece una prometedora alternativa para aplicaciones que requieren geometrías complejas y alto rendimiento.

2.1. Composites poliméricos reforzados con fibra continua (CFC)

En la reciente década, los composites reforzados con fibra continua (CFC) se están utilizando ampliamente en el sector del transporte debido a sus excelentes propiedades y a su ligereza [1], [2]. En comparación con la mayoría de los materiales, los compuestos reforzados con fibra de carbono ofrecen importantes posibilidades de reducción de peso debido a la elevada resistencia y rigidez que presentan, así como a su baja densidad. Esto es especialmente notable en los compuestos con matriz polimérica termoestable, ya que proporcionan propiedades superiores, tanto en términos mecánicos como térmicos. El calentamiento global, impulsado en gran parte por las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) relacionadas con el transporte, es un problema apremiante [3]. La reducción del peso de los vehículos es fundamental para combatir este problema, ya que incluso una disminución de 100 g en el peso de un automóvil puede ahorrar significativamente el consumo de combustible y las emisiones de CO₂ [4]. Para lograr esto, se buscan estructuras livianas, a menudo hechas de materiales compuestos reforzados con fibras, que ofrecen ventajas adicionales como reducción de ruido, resistencia al impacto y absorción de energía.

Una de las características más importantes de los CFC es la posibilidad de fabricar partes con alto contenido en fibra mediante el preformado. La preforma es una configuración intermedia de igual geometría que la pieza final,

formada por capas de tejido compactadas bajo presión y que posteriormente es impregnada por la matriz polimérica mediante procesos como la infusión (VARI, por sus siglas en inglés *Vacuum Assisted Resin Infusion*) y el moldeo por transferencia de resina (RTM, por sus siglas en inglés *Resin Transfer Molding*). Sin embargo, la fabricación de estas preformas presenta ciertas limitaciones ya que, por un lado, requieren de muchos pasos, equipos y utillaje, y, por otro, las geometrías que se pueden fabricar son limitadas [5]. Por otro lado, se han desarrollado diversas técnicas de fabricación para los CFCs, como el moldeo por inyección, el moldeo por compresión, el moldeo por transferencia de resina, el bobinado de filamentos y la colocación automatizada de fibras (ATP, por sus siglas en inglés *Automatic Tape Placement*) [6]. Sin embargo, cada uno de estos procesos presenta desventajas. El moldeo por inyección, el moldeo por compresión y el moldeo por transferencia de resina requieren costosos moldes y no son rentables para producciones pequeñas [7], [8]. El moldeo por compresión tiende a generar residuos considerables, ya que las láminas de fibra se cortan y luego se comprimen [9]. La ATP implica herramientas complejas y costosas, mientras que el bobinado de filamentos solo es adecuado para formas convexas [10].

En este contexto, ha surgido la irrupción de la fabricación aditiva (FA) como alternativa para la fabricación de piezas con formas complejas sin la necesidad de disponer de un molde. Concretamente, el proceso aditivo de Fabricación por Fusión de Filamento (FFF, por sus siglas en inglés *Fused Filament Fabrication*) permite la impresión de polímeros, mayoritariamente termoplásticos, aunque también se pueden utilizar polímeros termoestables, todos ellos reforzados con fibra de carbono continua [11], [12], [13]. No obstante, las propiedades mecánicas de las piezas con matriz polimérica termoplástica son relativamente bajas en comparación con los composites fabricados mediante métodos convencionales, con matriz termoestable, debido a las diferencias en la estructura química, la compatibilidad entre fases y los procesos de fabricación. En este contexto, la aplicación de la FA en la

fabricación de preformas (*Preformado Aditivo*) y la hibridación de esta nueva tecnología con técnicas de post-procesado (como el VARI o el RTM) para la obtención de CFC resulta muy prometedora [5]. A diferencia de los métodos tradicionales, en los que la fibra de refuerzo se impregna con una matriz termoestable en un molde y se cura, el *Preformado Aditivo* utiliza la tecnología de impresión 3D para crear preformas tridimensionales a partir de filamentos de fibra de carbono continua y un recubrimiento termoplástico. Esta preforma se procesa posteriormente con la matriz termoestable para obtener el material compuesto final.

¿Qué son?

Los composites se caracterizan por combinar una matriz, principalmente polimérica, y el refuerzo, habitualmente compuesto por fibras. Por un lado, las fibra, con su alta resistencia y rigidez específicas, son el componente clave que les confiere una gran resistencia a la tracción y una baja densidad, lo que resulta en un material ligero, pero altamente resistente. Por otro lado, la matriz polimérica mantiene las fibras unidas, las protege y permite la transferencia de carga a la fibra [14]. Una imagen esquemática de CFC junto a la fotografía de una pieza fabricada con CFC puede verse en la *Figura 2.1*.

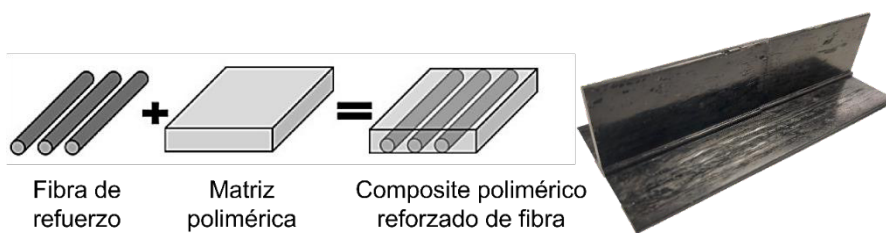


Figura 2.1: Esquema de los componentes que conforman un CFC [15] y una pieza producida con CFC.

A continuación, se describen brevemente qué materiales componen la matriz y el refuerzo:

✧ **Matriz polimérica:** Puede ser termoplástica o termoestable. El uso de un tipo de polímero u otro conlleva diferencias significativas en los procesos de fabricación y en las prestaciones de los materiales compuestos resultantes.

🧪 *Termoestables:* Consisten en resinas que se endurecen irreversiblemente mediante un proceso de curado. Las resinas termoestables más comunes son las resinas epoxi, poliéster y fenólicas. Estas resinas, una vez curadas, mantienen su forma y propiedades mecánicas incluso cuando se exponen a altas temperaturas. Son ampliamente utilizadas en aplicaciones que requieren una alta resistencia mecánica y estabilidad dimensional a temperaturas elevadas. Los composites termoestables se fabrican típicamente mediante procesos como el VARI, el RTM y la pultrusión.

🧪 *Termoplásticos:* Se reblandecen cuando se calientan y se endurecen cuando se enfrían, lo que permite que el proceso sea reversible y reproducible. Los termoplásticos más comunes incluyen poliláctico (PLA), poliamidas (PA), y poliéter éter cetona (PEEK), entre otras. Los composites termoplásticos ofrecen ventajas como una mayor resistencia al impacto, mayor resistencia a la fatiga y una mayor capacidad de reciclaje en comparación con los termoestables. Se fabrican utilizando técnicas de procesado como la fabricación aditiva (impresión 3D), termoconformado, moldeo por inyección y moldeo por compresión.

✧ **Refuerzos:** Los refuerzos, por otro lado, son las fibras que proporcionan la resistencia y rigidez al composite. Las fibras más comunes utilizadas como refuerzo son las fibras de carbono, de vidrio, de aramida y de basalto. Los materiales compuestos se pueden clasificar en función de la longitud de las fibras: los composites de fibra corta y los de fibra continua. La longitud de las fibras afecta a diferentes propiedades como

la resistencia mecánica y la procesabilidad, como puede verse en la *Figura 2.2*. Mientras que los refuerzos continuos ofrecen un rendimiento mecánico superior, su procesamiento es más difícil.

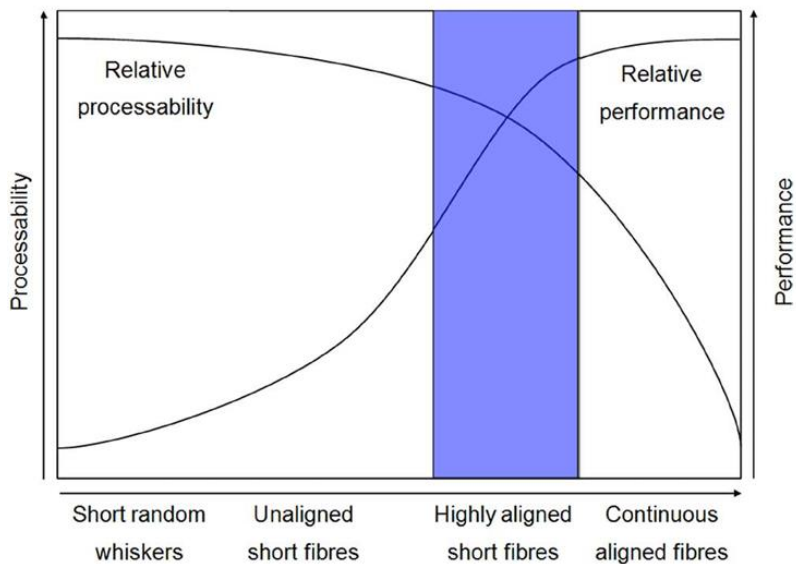


Figura 2.2: Procesabilidad frente a rendimiento para diferentes longitudes de fibra [16].

Mercado Global y tendencias 2022-2027

Como revela el informe que se presentó este año en la principal feria europea de composites, *JEC World* [17] celebrada en París, el mercado de los composites ha experimentado un crecimiento sostenido desde la década de 1960, alcanzando 11,8 millones de toneladas en 2019. Sin embargo, en 2020, la pandemia de Covid-19 provocó una disminución significativa debido al impacto negativo en las industrias que utilizan estos materiales. A partir de 2021, se inició una recuperación, aunque ralentizada por la desaceleración de la economía global, lo que ha generado cierta incertidumbre para 2024. A pesar de ello, se cree que el mercado debería retomar su tendencia a largo plazo y se prevé una perspectiva positiva hasta 2027 en términos de volumen. A lo largo de este período, se espera un crecimiento constante en la demanda y uso de materiales compuestos en

diversas industrias y sectores. Por un lado, las regulaciones gubernamentales y las políticas de sostenibilidad están impulsando la adopción de materiales compuestos en aplicaciones relacionadas con la energía, como la eólica. Por otro lado, en cuanto al sector del transporte, éste ha experimentado un crecimiento más moderado debido a diversos factores, como las fluctuaciones económicas y la disponibilidad de alternativas de materiales. Sin embargo, se espera que el crecimiento en este sector se acelere con el aumento de la demanda de vehículos eléctricos y la necesidad de materiales más ligeros y eficientes para mejorar el rendimiento de los vehículos.

Tendencias por aplicación

Se espera que el sector eléctrico y electrónico siga siendo un importante contribuyente en Asia, manteniendo alrededor del 20% del mercado. La energía, especialmente la energía eólica, también seguirá siendo un impulsor clave si China busca reducir las emisiones de CO₂, ya que una gran parte de estas emisiones proviene actualmente de la generación de electricidad a partir del carbón (63% de la electricidad china en 2021). Por otro lado, se espera que el sector de la construcción se ralentice en Asia debido a la desaceleración económica en China y sus impactos en los sectores financiero e inmobiliario. En América del Norte, se espera que la construcción siga siendo un gran contribuyente a la industria de materiales compuestos, representando alrededor del 20% del mercado, impulsada por grandes programas de inversión en infraestructuras y renovación (puentes, redes de agua, etc.). En Europa, se espera que el sector del transporte siga siendo más significativo que en otros continentes, representando una gran parte de la industria de materiales compuestos, impulsada principalmente por los requisitos de reducción de peso para vehículos y el desarrollo de vehículos híbridos/eléctricos. En la *Figura 2.3* se muestra un gráfico relacionado con el volumen de crecimiento de los composites según el sector.

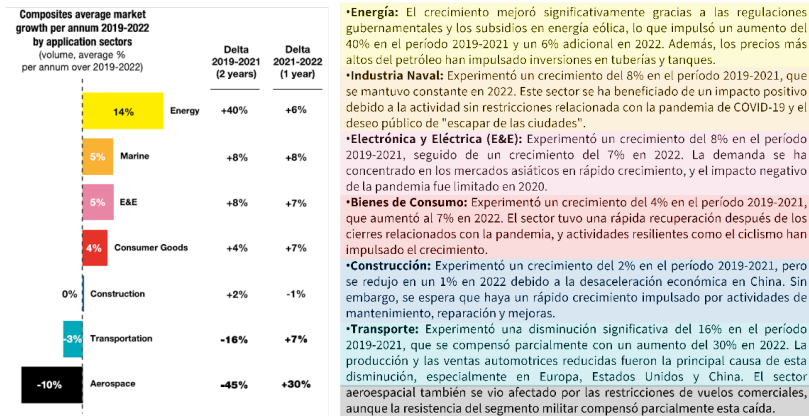


Figura 2.3: Crecimiento en volumen del mercado mundial de composites 2019-2022 [17].

El mercado de materiales compuestos también se impulsa por la sustitución de materiales tradicionales (como la madera, acero, aluminio) por composites. Los composites han alcanzado un alto nivel de penetración en varios sectores de aplicación:

- ⚙️ **Energía Eólica:** Los aerogeneradores simplemente no podrían existir sin composites, ya que representan alrededor del 73% de los materiales requeridos, ver *Figura 2.4*.



Figura 2.4: Los aerogeneradores están compuestos en su mayor parte por materiales compuestos [17].

- ❖ **Industria Naval:** Los composites también tienen una alta penetración en la estructura de los barcos, donde representan alrededor del 52% de los materiales [17], [18], ver *Figura 2.5*.



Figura 2.5: La fabricación del mástil se basa en preregs de carbono fabricadas en autoclave [17].

- ❖ **Aeronáutica:** Los composites representan alrededor del 17% de los materiales requeridos en la industria aeroespacial [17], [19], ver *Figura 2.6*.



Figura 2.6: A la izquierda, estructura de asientos híbridos para aviones, basada en un material compuesto ligero y fácil de reciclar. A la derecha, el innovador flap Krueger, fabricado utilizando un proceso de consolidación termoplástica in-situ [17].

- ❖ **Transporte (principalmente automotriz):** Los composites representan alrededor del 8% de los materiales utilizados en el transporte [17], [20], ver *Figura 2.7*.



Figura 2.7: De izquierda a derecha; el hilado de fibra de carbono 100% reciclado es compatible con el proceso de pultrusión; guardabarros trasero diseñado con un sandwich termoplástico; jaula antivuelco de carbono de peso extremadamente ligero [17].

Es importante destacar que los composites son especialmente esenciales para nuevos tipos de vehículos (como autos híbridos y eléctricos) donde las estructuras más livianas compensan el peso de las baterías más pesadas.

2.1.1. Preformado

El alto contenido de fibra es una característica clave de los composites de alto rendimiento, como los basados en fibra de carbono utilizados en aplicaciones aeroespaciales. Este alto contenido de fibra, que puede alcanzar aproximadamente el 65% en volumen, es esencial para lograr las propiedades deseadas. En procesos como el autoclave, esto se logra mediante la aplicación de presión y el uso de materiales optimizados. En procesos líquidos alternativos, como la VARI o el RTM, se utiliza una preforma como estado intermedio antes del proceso final.

Como se ha introducido brevemente en el inicio de este capítulo, las preformas son configuraciones intermedias con una estructura similar a la pieza final, formadas por capas de tejido compactado bajo presión para darle forma. Esto facilita su colocación en el molde y garantiza que se pueda lograr el alto porcentaje de fibra deseado [21]. En estos procesos líquidos, se introduce el

material de refuerzo dentro de un molde sellado, seguido de la inyección de resina líquida para que impregne adecuadamente el tejido de refuerzo. El uso de preformas es esencial para lograr los altos porcentajes de fibra deseados, ya que permite una disposición precisa de las capas de refuerzo en el molde. A continuación, en la *Figura 2.8*, se ilustra una secuencia de imágenes cedidas por Tecnalía, sobre el proceso de preformado de una pieza estructural.

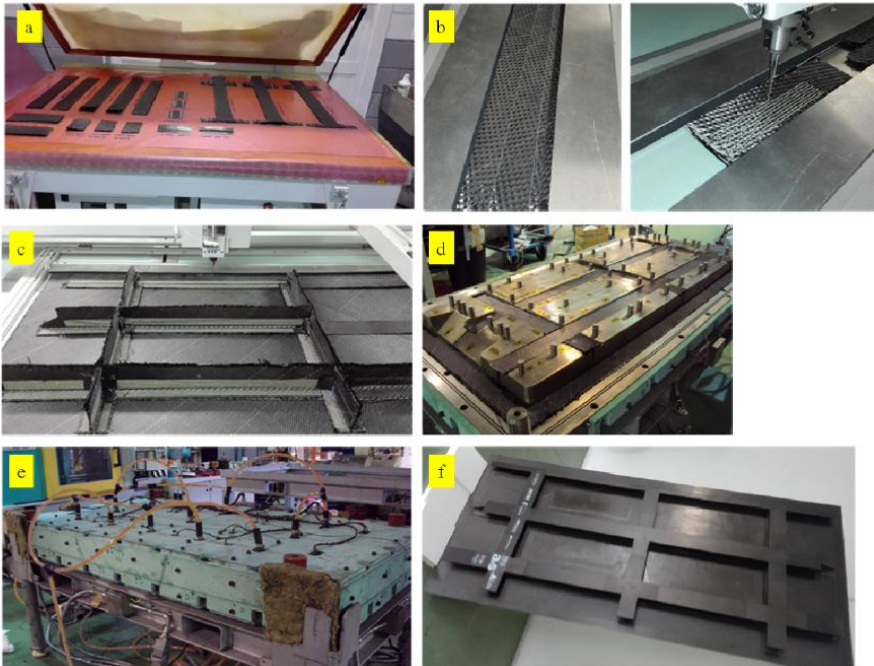


Figura 2.8: Secuencia de la fabricación de un CFC mediante conformado en caliente. Fabricación de la preforma **(a)**, **(b)** y **(c)**; colocación de la preforma y los insertos en el molde **(d)**; molde cerrado listo **(e)**; pieza acabada **(f)** [22].

2.1.2. Procesos de consolidación y curado

El moldeo por vía líquida (LCM, por sus siglas en inglés, *Liquid Composite Molding*) es un conjunto de procesos de fabricación de materiales compuestos que involucra la infiltración de una matriz líquida en una preforma de fibra seca (ver *Figura 2.9*). Estos procesos permiten la producción de componentes de alta calidad y complejidad. Se pueden utilizar diferentes métodos de impregnación, como vacío, inyección o compresión. Una vez impregnados, se compacta la pieza y se lleva a cabo el proceso de curado. Finalmente, se desmoldea la pieza.

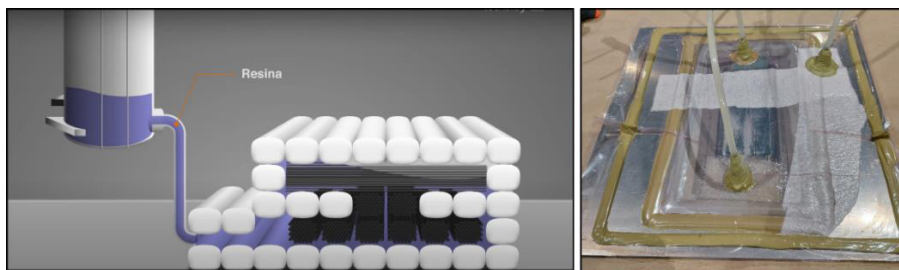


Figura 2.9: Esquema conceptual y montaje experimental de un proceso de fabricación de moldeo por resina líquida de una preforma.

Uno de estos procesos LCM es el RTM, establecido para aplicaciones específicas en la fabricación de piezas compuestas reforzadas con fibras continuas. En este proceso, una preforma, que consiste en una pieza intermedia tridimensional de fibras continuas, se coloca en un molde cerrado [23]. Luego, se inyecta resina líquida en el molde a través de puntos de inyección estratégicamente ubicados. La resina fluye a través de la preforma, impregnando las fibras y llenando los espacios vacíos. A medida que la resina se cura, se forma una pieza sólida y estructuralmente resistente.

El proceso RTM ofrece varias ventajas, como la capacidad de producir piezas compuestas de alta calidad con propiedades mecánicas superiores y una excelente reproducción de detalles. Sin embargo, también presenta desafíos cuando se trata de fabricar piezas con altos contenidos de fibra y/o de gran

tamaño, ya que el aumento del contenido de fibra reduce la permeabilidad de la preforma, lo que requiere tiempos de llenado más largos y puede generar problemas de impregnación y porosidad.

El éxito en la fabricación de componentes con geometrías complejas depende de lograr una impregnación completa de la preforma. Dado que la resina se inyecta a temperatura ambiente en un molde caliente, la física asociada a este proceso es más compleja que la descrita por los modelos convencionales de resina [24]. En los trabajos recientes sobre la fase de inyección consideran que o bien la resina fluye exclusivamente en el hueco, o bien parte de la resina penetra en la preforma seca [25].

Para superar estos desafíos, se han desarrollado diferentes variantes del proceso RTM, como el VARI o el VAP, que incorporan técnicas adicionales para mejorar la calidad y la eficiencia del proceso. Por un lado, el proceso VARI es un método de fabricación en el que se utiliza el vacío para introducir resina en una estructura de refuerzo fibroso, como un laminado de fibra de vidrio o fibra de carbono [26], [27], [28], [29]. En este proceso, se coloca un material de refuerzo seco, como tejido o preforma de fibras, en un molde. Luego, se aplica una bolsa de vacío sobre el conjunto para sellarlo herméticamente. A través de orificios o tubos de inyección, se aplica presión negativa para crear un vacío en el interior de la bolsa (ver *Figura 2.10*). Una vez que se ha establecido el vacío, se inyecta la resina líquida en el molde mediante tubos o canales. El vacío creado en la bolsa ayuda a succionar la resina a través de las fibras de refuerzo, asegurando una impregnación completa y uniforme. El exceso de resina y el aire son extraídos a través de puntos de evacuación estratégicamente ubicados en la bolsa.

El proceso VARI permite un control preciso sobre la impregnación de la resina y la eliminación de posibles burbujas de aire, lo que resulta en piezas compuestas de alta calidad y con propiedades mecánicas mejoradas. Además,

este método es adecuado para fabricar piezas de geometría compleja y permite la producción en serie de componentes compuestos.

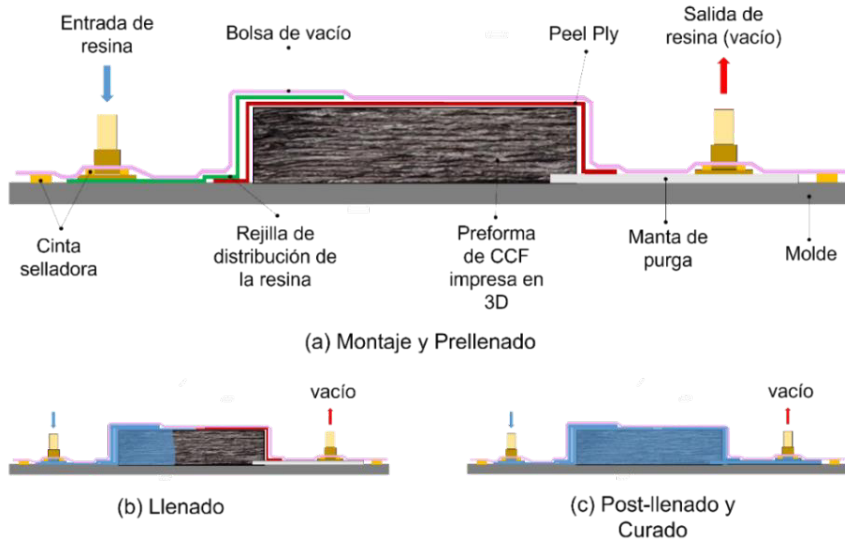


Figura 2.10: Esquema típico del proceso de infusión de resina asistido por vacío (VARI).

Por otro lado, el proceso asistido por vacío (VAP, por sus siglas en inglés, *Vacuum Assisted Process*) es una técnica utilizada en la fabricación de materiales compuestos. Consiste en aplicar vacío durante el proceso de laminado de las capas de fibra y resina para mejorar la consolidación y eliminar el exceso de aire o humedad atrapados entre las capas [30], [31].

En el VAP, se colocan las capas de fibra y resina en un molde y se sella alrededor del borde. Luego, se aplica vacío a través de orificios o canales en el molde para extraer el aire y crear una presión negativa. Esta presión negativa ayuda a compactar las capas de fibra y resina, asegurando una distribución uniforme de la resina y eliminando posibles bolsas de aire o humedad.

El VAP ofrece varias ventajas en comparación con otros métodos de fabricación de materiales compuestos. Mejora la calidad y la resistencia del laminado, reduce las posibilidades de defectos como porosidad o falta de

consolidación, y permite una mayor reproducibilidad y control del proceso. Además, el uso del vacío facilita la eliminación de burbujas de aire y la impregnación completa de la resina en las capas de fibra [32].

Los procesos VARI y VAP son dos variantes del mismo método de fabricación de componentes compuestos mediante la infusión de resina bajo vacío. Aunque comparten similitudes en términos de principios básicos y beneficios, existen algunas diferencias clave entre ellos:

- ✧ *Técnica de infusión:* En el proceso VARI, la resina se infunde en el refuerzo fibroso utilizando un sistema de alimentación específico, como un distribuidor de resina o una red de canales preformados. Este enfoque permite un mayor control del flujo de resina y una distribución más precisa en comparación con el proceso VAP. En el proceso VAP, la resina se inyecta directamente en el molde y se distribuye a través del refuerzo mediante el vacío aplicado.
- ✧ *Complejidad del molde:* El proceso VARI se utiliza principalmente para componentes de geometrías más complejas, donde la resina necesita seguir una trayectoria específica para impregnar completamente el refuerzo. Esto es posible gracias a la incorporación de elementos de canalización en el molde o en la disposición del refuerzo. El proceso VAP se utiliza en moldes más simples, donde la resina se distribuye más libremente a través del refuerzo.
- ✧ *Velocidad de infusión:* El proceso VARI generalmente permite una velocidad de infusión más controlada y lenta. Esto permite un mejor control del flujo de resina y evita la formación de bolsas de aire o áreas mal impregnadas. En cambio, el proceso VAP puede permitir una infusión más rápida de la resina, lo que puede ser adecuado para aplicaciones con requisitos de producción más rápidos.
- ✧ *Costos y complejidad:* El proceso VARI tiende a ser más complejo y requiere una planificación y diseño más detallados debido a la necesidad

de sistemas de alimentación y canales. Esto puede aumentar los costos y la complejidad de fabricación en comparación con el proceso VAP, que se considera más sencillo y económico.

Por tanto, aunque tanto el proceso VARI como el VAP son variantes de la infusión de resina al vacío, el VARI ofrece un mayor control del flujo de resina y es adecuado para geometrías más complejas, mientras que el VAP es más sencillo y rápido de implementar, lo que lo hace adecuado para aplicaciones con requisitos de producción más altos, pero geometrías menos complejas.

2.1.3. Limitaciones y necesidades en la fabricación de CFCs por métodos convencionales

Los actuales procesos convencionales de fabricación de composites de fibra continua tienen diversas limitaciones, necesidades y desafíos representadas gráficamente en la *Figura 2.11*, que se necesitan mejorar para satisfacer las demandas de la industria y de la sociedad.

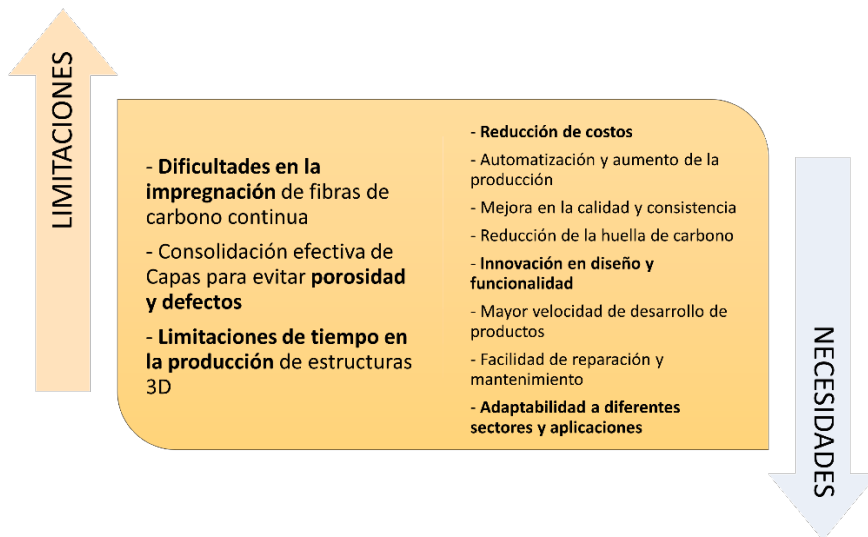


Figura 2.11: Limitaciones y necesidades en la fabricación de CFCs por métodos convencionales.

Algunas de las limitaciones, como la falta de una impregnación uniforme o la falta de consolidación efectiva pueden resultar en una distribución desigual de la resina, lo que afecta la calidad y resistencia del laminado final. Además, la presencia de porosidad y vacíos entre las fibras puede debilitar la estructura y reducir la eficiencia de carga y resistencia. Además, los problemas de impregnación pueden deberse a varios factores, como la viscosidad de la resina, la velocidad de infusión, la presión de vacío y la geometría de la pieza. Más aún, los métodos convencionales de infusión y prensado pueden no garantizar una impregnación óptima en geometrías

complejas y curvadas, lo que limita su aplicación en estructuras 3D con formas intrincadas. Por último, pueden ser relativamente lentos, especialmente en la producción de estructuras 3D con formas complejas.

2.2. Fabricación Aditiva (FA)-Fabricación por Fusión de Filamento (FFF)

La impresión 3D, o fabricación aditiva (FA), ofrece numerosas ventajas en la fabricación de piezas y estructuras, especialmente en el campo de las estructuras ligeras y complejas (*Figura 2.12*) [33], [34], [35]. Desde su inicio con la primera impresora comercial de Charles Hull en la década de 1980 [36], [37], la FA ha experimentado un notable avance. A diferencia de los procesos convencionales de mecanizado que sustraen material, la impresión 3D se basa en la adición progresiva de capas de material, lo que no solo reduce los residuos [38], sino que también ofrece ventajas como la creación eficiente de geometrías complejas sin costos elevados, prototipado rápido, bajos costos iniciales y una producción altamente versátil [39], [40], [41]. A continuación, se resumen los puntos clave:

- ✧ **Reducción de costos y desperdicio:** La impresión 3D reduce los costos asociados a la fabricación de geometrías complejas y diseños personalizados en comparación con los procesos de fabricación tradicionales, ya que la impresión 3D agrega material de manera incremental, lo que conduce a menos desperdicio.
- ✧ **Tecnologías habilitadoras:** Técnicas de fabricación aditiva como la Fabricación por Fusión de Filamento (FFF) (*Figura 2.13*), permiten depositar material selectivamente en áreas específicas. Esto es beneficioso para crear estructuras ligeras y optimizadas para la carga, minimizando la masa estructural donde no es necesaria [42], [43], [44].
- ✧ **Diseños geoméricamente complejos:** La fabricación aditiva facilita la creación de diseños geoméricamente complejos, incluso aquellos

inspirados en formas orgánicas o libres que se encuentran en la naturaleza, como ramas de árboles o esqueletos [45]. Esto se debe a que las técnicas de impresión 3D pueden construir gradualmente estructuras tridimensionales capa por capa, lo que no es posible con técnicas de moldeo y mecanizado convencionales.

- ✧ **Control de orientación de materiales:** Un desafío en la fabricación de estructuras ligeras es la capacidad de controlar la orientación de los materiales en la tercera dimensión (dirección z). Las técnicas de impresión 3D mencionadas anteriormente son adecuadas para materiales isotrópicos, cuyas propiedades no dependen de la dirección [46], [47], [48]. Sin embargo, no son adecuadas para aprovechar al máximo materiales anisotrópicos como los plásticos reforzados con fibra. Para estos materiales, es esencial la capacidad de orientar estratégicamente las fibras a lo largo de las rutas de carga para maximizar sus propiedades mecánicas [33], [49].



Figura 2.12: Utillajes, soportes y suela deportiva personalizada. Tecnología FFF de *Arris Composites* [34] y de *Markforged* [35], [50].

Además, tal y como se ha comentado en los apartados anteriores, los métodos tradicionales de fabricación de compuestos a menudo presentan limitaciones en cuanto a automatización y libertad de diseño, ya que requieren costosas herramientas de moldeo y producción en masa para ser económicamente viables, lo que limita la complejidad de las piezas fabricadas (*Figura 2.14 a*). En contraste, la impresión 3D ofrece una notable libertad de

diseño y es idónea para prototipado rápido, manteniendo costos constantes incluso para producciones de pequeñas cantidades (*Figura 2.14 b*), [51].

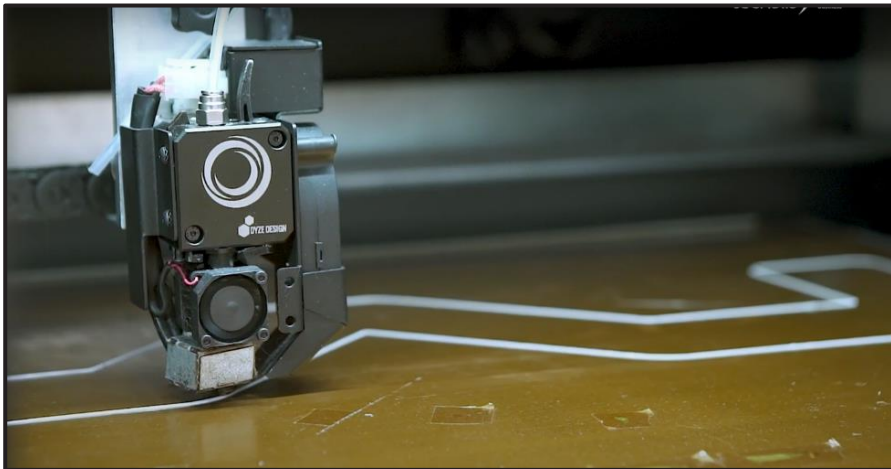


Figura 2.13: La técnica de FA de Fabricación por Fusión de Filamento (FFF) es una de las más versátiles y comúnmente empleadas.

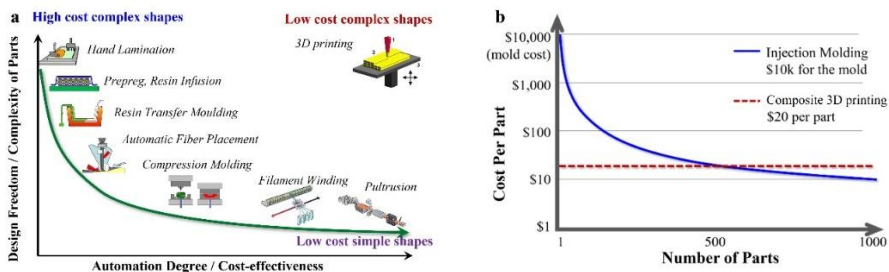


Figura 2.14: Comparación entre las técnicas convencionales de fabricación de composites y la impresión 3D de composites (**a**); Ilustración del coste medio por pieza de composites fabricados mediante modelado por inyección e impresión 3D (**b**) [51].

2.2.1. Mercado y tendencias

Según un estudio presentado por *Ampower* [52] sobre la evolución del mercado de fabricación aditiva, se espera que:

- ✧ **Mercado global en 2022:** El mercado global de la fabricación aditiva industrial, que incluye sistemas de metales y polímeros, materiales y

servicios de piezas, se estima en 9.530 millones de euros en 2022 (*Figura 2.15*).

- ✧ **Tasa de crecimiento anual compuesto (TCAC):** Se espera que este mercado experimente una TCAC del 17,7% hasta 2027. Este valor es relativamente alto, lo que sugiere un rápido desarrollo en la industria de la fabricación aditiva.
- ✧ **Proyección para 2027:** En base a estas estimaciones, se prevé que el mercado de fabricación aditiva de polímeros alcance más de 20.000 millones de euros en ingresos para el año 2027.

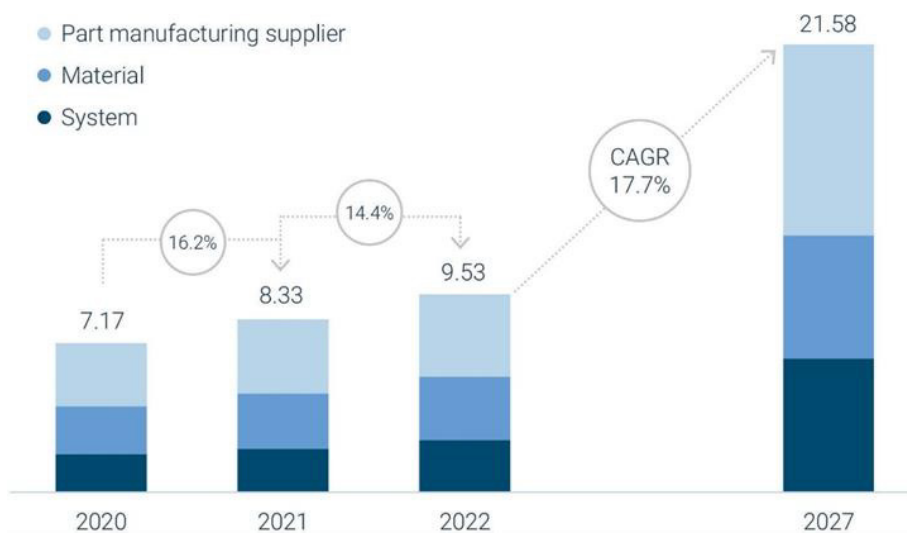


Figura 2.15: Mercado mundial de la fabricación aditiva de metales y polímeros 2020 a 2022 y proyección de proveedores 2027 (miles de millones de euros) [52].

Otro informe que proporciona información valiosa sobre la industria de la fabricación aditiva es el de *Context* [53], incluyendo la situación de las startups, la financiación, el crecimiento de las tecnologías y las tendencias de ventas. A continuación, se muestra un resumen de los puntos clave:

- ✧ **Desafíos para las startups:** Las startups en la industria de la impresión 3D están encontrando dificultades para obtener financiación, debido a la

cautela de los inversores, que han sido escépticos debido a proyecciones de crecimiento exageradas en el pasado. Esto ha llevado a que algunas empresas no cumplan con las expectativas en el mercado de valores.

- ✧ **Cambio en la mentalidad de los inversores:** Los inversores en fabricación aditiva están priorizando cada vez más la rentabilidad a largo plazo. Esto indica un enfoque más realista y sostenible en lugar de expectativas excesivamente optimistas.
- ✧ **Tecnologías de fabricación aditiva:** No todas las tecnologías de fabricación aditiva alcanzan la madurez necesaria para ser industrializadas. La evolución de estas tecnologías es constante y algunas son más prometedoras que otras (ver *Figura 2.16*).
- ✧ **Crecimiento en sistemas de polímeros:** Los sistemas de fabricación aditiva de polímeros están volviéndose más grandes y complejos, como los desarrollados por la empresa holandesa Cead. Estos sistemas ofrecen mayor tamaño y productividad, lo que refleja una creciente demanda de capacidades avanzadas en diversos sectores industriales.
- ✧ **Tendencias de ventas:** Las ventas de impresoras industriales de polímeros han disminuido un 10% interanual, mientras que las de impresoras de metal han aumentado un 5%. Además de polímeros y metales, las categorías de cerámica y materiales compuestos también experimentaron un crecimiento notable en las ventas. Marcas como *Markforged* contribuyeron al crecimiento de los materiales compuestos industriales (ver *Figura 2.17*).

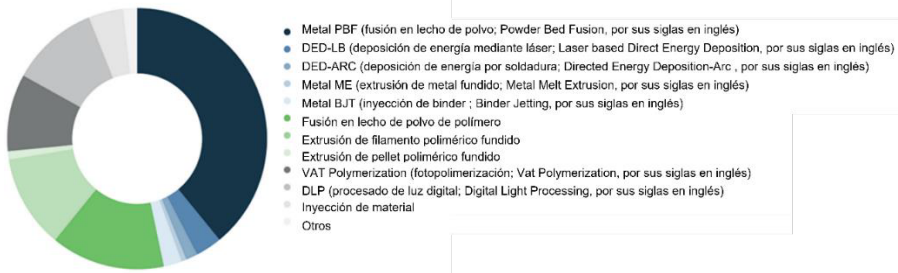


Figura 2.16: Ingresos por ventas de sistemas por tecnología 2022 [52].

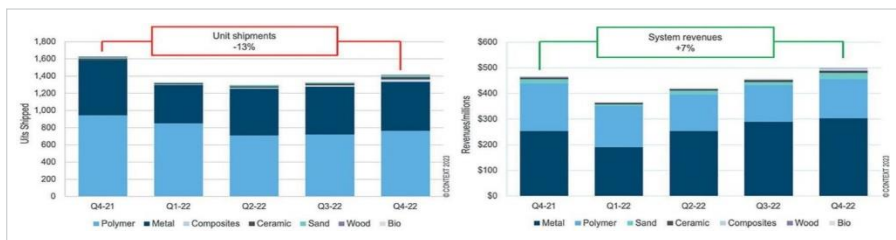


Figura 2.17: Sistemas industriales de impresión 3D: ventas e ingresos mundiales [53].

Las perspectivas para el mercado de impresión 3D en 2024 y los años siguientes muestran un panorama interesante y prometedor. A pesar de que se espera una disminución en la previsión de ventas de nuevas impresoras 3D, se anticipa que los ingresos seguirán creciendo a un ritmo superior al de las unidades vendidas. Asimismo, se prevé que la inflación continúe aumentando los precios de las impresoras 3D. Además, la demanda de máquinas de gama alta se mantiene en alza, ya que las empresas buscan soluciones de impresión 3D de mayor calidad y capacidad. Esto puede indicar un enfoque en la calidad y la eficiencia en lugar de la cantidad de unidades vendidas. A pesar de los desafíos previstos para 2024, existe un impulso a largo plazo en la industria de la impresión 3D. Muchos sectores consideran que la impresión 3D es una solución viable para localizar la producción y mitigar problemas potenciales en la cadena de suministro. Esta visión a largo plazo sugiere que la impresión 3D está ganando aceptación como una tecnología fundamental en la fabricación.

Por todo ello, la industria de la impresión 3D sigue siendo prometedora y se espera un aumento sostenido en los ingresos a medida que más sectores adopten esta tecnología.

2.2.2. FFF de fibra de carbono continua (FCC)

A pesar de las ventajas que proporciona la FA, la realidad es que las piezas fabricadas por FA no pueden compararse en términos de prestaciones mecánicas con las piezas de composite reforzadas con fibra de carbono continua fabricadas por métodos convencionales debido a diferencias clave en los procesos y materiales [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62], [63]. Los métodos convencionales permiten una orientación precisa de las fibras de carbono, una impregnación uniforme de resina, el uso de fibras de alta calidad y un control preciso de las condiciones de curado, lo que resulta en un rendimiento mecánico superior [64], [65], [66], [67].

En este contexto, la introducción de la FCC en la técnica FFF de FA busca mejorar las propiedades mecánicas de los objetos impresos en 3D [12], [54], [58], [59], [61], [68], [69], [70]. Esto se logra al aumentar significativamente la resistencia y la rigidez de las piezas impresas, sin agregar un peso considerable. Además, la fibra de carbono mejora la estabilidad dimensional, la durabilidad y la resistencia al desgaste de las piezas. De hecho, la introducción del concepto de materiales compuestos en la técnica FFF ha marcado un hito significativo en la mejora de las propiedades de los termoplásticos comunes y ha impulsado una nueva generación de materiales conocidos como "Composites 2.0" [68]. Aquí, el proceso de impresión de un CFC mediante tecnología 3D se basa en el recubrimiento del refuerzo de fibra con un termoplástico que permita su impresión.

La convergencia de la impresión 3D y los materiales compuestos reforzados con fibra continua ofrece un alto rendimiento mecánico (*Figura 2.18*) y la capacidad de personalizar propiedades según las necesidades específicas de una aplicación [71], [72], [73].

En este contexto, desde la introducción del primer sistema comercial de impresión 3D de FCC por *Markforged* en 2015 (ver *Figura 2.18*), se ha impulsado una serie de aplicaciones innovadoras, como la fabricación de componentes aeroespaciales [12], [55] y estructuras complejas como la fabricación de celosías para el fuselaje de aviones no tripulados [74] y la creación de estructuras de nido de abeja [75]. Sin embargo, el proceso de fabricación actualmente enfrenta limitaciones en términos de velocidad, lo que aún plantea desafíos en la producción a gran escala.

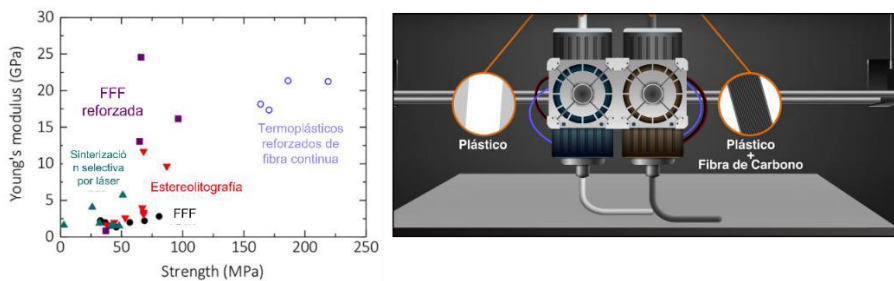


Figura 2.18: Propiedades mecánicas de las tecnologías impresión 3D [76] y tecnología desarrollada por la empresa *Markforged* (imagen cedida por *Tecnalia* [77]).

2.2.3. Refuerzo y matriz

La elección de la matriz y las fibras de refuerzo, así como la comprensión de sus propiedades y comportamiento durante el proceso de impresión 3D, son aspectos críticos en la fabricación de piezas compuestas de alta calidad utilizando FFF u otros métodos de impresión 3D.

Por un lado, las fibras de carbono y de vidrio son las más comúnmente utilizadas como material de refuerzo, al igual que ocurre con los materiales compuestos convencionales. Por otro lado, se utilizan tanto polímeros termoestables [78] como termoplásticos, o una combinación de ambas [79], como matrices. Los termoplásticos son los más comunes debido a su facilidad de procesamiento en la impresión 3D y su capacidad de fundirse y solidificarse rápidamente. La mayoría de los estudios publicados utilizan termoplásticos como, por ejemplo, poliamidas (PA) [80], [81], [82], [83], [84], ácido

poliláctico (PLA) [12], [55], [76], [85], [86], [87], el sulfuro de polifenileno (PPS) [88] y poliéter éter cetona (PEEK) [62], [89], [90]. Aquí, la matriz cumple varias funciones clave, como mantener las fibras unidas, protegerlas de agentes externos como la corrosión y distribuir la carga de manera eficiente, especialmente en situaciones de tracción o compresión [91]. Nótese que la matriz del filamento, independientemente de su naturaleza termoplástica o termoestable, se funde parcialmente y se solidifica durante el proceso de impresión en periodo de tiempo muy corto [92].

La naturaleza de la matriz termoplástica puede ser amorfa o semi-cristalina. Las matrices amorfas son preferibles porque se solidifican rápidamente y tienen una contracción menor, lo que favorece la adhesión de capas. Las matrices semi-cristalinas pueden requerir más tiempo de solidificación y pueden provocar una mayor contracción y distorsión en la pieza impresa [93].

El empleo de una matriz termoplástica en la fabricación de composites conlleva varios desafíos. Uno de los principales problemas radica en su generalmente alta viscosidad inherente [11], [94], lo que puede dar lugar a la formación de huecos de aire dentro del composite. Asimismo, alcanzar fracciones de volumen de fibra elevadas es difícil debido a una impregnación insuficiente en el filamento de fibra continua. Estos factores, en conjunto, ocasionan una disminución en la rigidez y resistencia del material en comparación con los materiales compuestos fabricados convencionalmente. Se han realizado esfuerzos para abordar estos problemas. Por ejemplo, se ha empleado un tratamiento ultrasónico in situ con el propósito de mejorar la humectabilidad de la fibra y el PLA [95]. También se ha aplicado una técnica semejante a la compresión con rodillo para reducir el contenido de huecos en las piezas impresas con FCC [40]. Sin embargo, a pesar de estas mejoras, la fracción en volumen de fibra aún se mantenía por debajo del 35% cuando se empleaba una matriz termoplástica. Actualmente, los materiales *Markforged* se encuentran como la principal opción comercial con matriz termoplástica de

fibra continua en la bibliografía. A pesar de ello, las opciones disponibles como matrices son limitadas, generalmente restringidas a poliamida 6 (PA6).

Por otro lado, también se ha investigado el empleo de la impresión 3D por FFF para la fabricación de composites termoestables. Una de las ventajas clave de emplear polímeros termoestables radica en su baja viscosidad, así como en su adecuada adhesión a las fibras de carbono en la interfaz. Algunos investigadores han llevado a cabo experimentos mediante la combinación de dos tipos de matrices poliméricas: una termoestable y otra termoplástica, junto con las fibras continuas, logrando así alcanzar una fracción de volumen de fibra del 40% [79]. También se ha optado por utilizar resinas curables con luz ultravioleta (UV) para permitir el curado in situ o inmediato durante el proceso de impresión [96]. No obstante, es importante señalar que esta técnica de impregnación en la boquilla con resina termoestable resultó en una baja fracción de fibra, alcanzando solamente el 8,6%, y presentó imprecisiones en la impresión [97].

En otro trabajo [56] se empleó un tanque calentado para disminuir la viscosidad de la resina epoxi y las fibras de carbono continuas se impregnaron al pasar por dicho baño. Posteriormente, el filamento resultante se imprimió utilizando la técnica basada en extrusión, seguida de un proceso de curado en horno. Además, en el trabajo [98], se aplicó una capa de polvo de epoxi a las fibras de carbono continuas recubiertas con PA6 mediante un proceso de deposición electrostática. Luego, el filamento resultante se utilizó en una impresora modificada basada en extrusión para fabricar planchas unidireccionales. Estas planchas se sometieron a un proceso de infusión al vacío y curado en horno similar al empleado en este trabajo. Sin embargo, la aplicación de polvo de epoxi para rellenar los vacíos no elimina el alto porcentaje de termoplástico presente en la pieza final, lo que conduce a un rendimiento mecánico deficiente del material resultante.

2.2.4. Métodos de impresión por FFF de FCC

Hoy en día, existen diversas técnicas para la impresión en 3D utilizando materiales reforzados con fibra continua. La *Figura 2.19* ilustra los tipos de impresoras disponibles, empleadas por algunas de las principales empresas en el mercado de la impresión 3D reforzada con fibra [99], [100].

Para incorporar estas fibras continuas en el filamento polimérico se siguen dos estrategias: una implica la coextrusión en la unidad extrusora, mientras que la otra se realiza en máquinas externas [71]. Es esencial considerar las dimensiones del filamento continuo al introducirlo, ya que, debido a su rigidez, no se puede procesar de la misma manera que el filamento de polímero estándar. En la bibliografía se refiere a la coextrusión en la unidad extrusora como *impregnación in situ*, mientras que aquellas que conforman el filamento de polímero con la fibra (ya impregnada, *towpreg*) aparte y luego lo imprimen se subdividen en *coextrusión con towpreg* y *extrusión de towpreg*. A continuación, se expone en qué consiste cada técnica:

Impregnación in situ: Se procede introduciendo la fibra seca en una boquilla en la que, a su vez, se introduce un polímero y se extruye como un filamento compuesto. Este proceso de impresión 3D requiere una boquilla especialmente diseñada con dos entradas, una para suministrar el filamento termoplástico y otra para la fibra, permitiendo fundir e impregnar simultáneamente el material compuesto en el cabezal de extrusión. Aunque este método ha demostrado ser exitoso en la impresión de compuestos con matriz de ABS y PLA, es importante señalar que la mala impregnación de las fibras en la zona interna de la mecha puede reducir las propiedades finales del producto [12], [55].

✧ Ventajas: Sólo se necesita una boquilla y un cabezal de impresión para imprimir materiales compuestos reforzados con fibra.

- ✧ **Contras:** La unión entre el polímero y la fibra seca es mínima en este caso debido al corto tiempo de impregnación, lo que puede resultar en la formación de huecos [11]. Además, se hace necesaria una boquilla especializada para llevar a cabo este proceso, y con frecuencia, las fibras tienden a distribuirse de manera desigual y a concentrarse en el núcleo del filamento.

Coextrusión con towpreg: En contraposición a la utilización de una fibra seca en el proceso de *impregnación in situ*, se emplea un "towpreg", que consiste en un conjunto de fibras preimpregnadas, como entrada. El towpreg se introduce en la boquilla y se coextruye con material de matriz adicional. Esta técnica permite lograr diversas distribuciones de fibras, una mejor integración entre la matriz y las fibras, e incluso la impresión con matrices towpreg de materiales termoestables.

- ✧ **Ventajas:** Sólo se necesita una boquilla y un cabezal de impresión para imprimir composites reforzados con fibras. Además, la adhesión entre fibras y polímero mejora con respecto a la impregnación in situ.
- ✧ **Contras:** Se requiere una boquilla especializada y aun así la distribución de las fibras es desigual.

El proceso de coextrusión de filamento compuesto desarrollado por *Anisoprint* ha integrado la coextrusión directamente en la unidad extrusora. Durante la fabricación, el towpreg se introduce en el extrusor, mientras que el filamento de plástico se introduce lateralmente en éste. Esta fibra recubierta es compatible con diversos materiales termoplásticos. Los filamentos compuestos de *Anisoprint* poseen el mayor contenido de volumen de fibra entre las tecnologías comparadas, alcanzando un 60% [101], [102]. Debido al proceso de coextrusión en la máquina, se requieren tres filamentos en total (dos poliméricos y uno de fibra continua) para el funcionamiento adecuado. *Anisoprint* no demanda una capa superior o inferior al producir piezas con el

máximo contenido de volumen de fibra, aunque se debe considerar la inclusión de una capa de pared.

Extrusión de Towpreg: No se agrega material extra al *towpreg*, sino que se deposita directamente. En muchas ocasiones se emplea un segundo cabezal de impresión. Un cabezal de impresión se encarga exclusivamente de depositar el material de la matriz, mientras que el segundo se utiliza para depositar las fibras en las áreas requeridas.

- ✧ Ventajas: Las fibras pueden colocarse selectivamente en una pieza, reforzando únicamente partes necesarias.
- ✧ Contras: Para depositar las fibras, se recurre a un segundo cabezal de impresión, lo que resulta en tiempos de impresión más prolongados. Además, en ausencia de consolidación posterior a la deposición, la impregnación del *towpreg* con el filamento termoplástico predepositado suele ser insatisfactoria [11]. Por último, es importante destacar que la incorporación de un segundo cabezal de impresión implica un aumento en el costo de la impresora. Ejemplos notables de esta técnica son la extrusión doble, utilizada en impresoras como las de *MarkForged* [73], y la extrusión simple [103].

Markforged emplea esta estrategia para incorporar el filamento continuo en su máquina. En el proceso de fabricación de filamento continuo de *Markforged*, la unidad de extrusión consta de una extrusora compuesta y se amplía con una extrusora adicional para procesar un filamento de polímero puro. La utilización de la extrusión dual permite variar el contenido de volumen de fibra en las piezas fabricadas. Los filamentos compuestos de *Markforged* presentan un contenido en volumen de fibra del 34,5% [35], [50], [73]. Para producir piezas con un contenido en volumen de fibra máximo en la máquina *Markforged*, es necesario considerar la inclusión de una pared y una capa superior/inferior de polímero.

La técnica de fusión aditiva (AFP) desarrollada por *9TLabs* adopta la estrategia de *coextrusión con towpreg* y el enfoque de extrusión dual de *extrusión de towpreg* [104]. El filamento compuesto de *9TLabs* se destaca por tener el segundo contenido de volumen de fibra más elevado entre las máquinas de impresión por deposición fundida (FFF) presentadas, alcanzando un 50% [102]. A diferencia de *Markforged* y *Anisoprint*, en el caso de *9TLabs* no se establecen restricciones específicas para las capas de pared, superior o inferior.

La tecnología de impresión 3D de fibra continua basada en *towpregs* es la tecnología FFF de composites que mayores propiedades mecánicas y mayores porcentajes de fibra presenta para un menor volumen de poros [57], [73], [91], [92], [105]. La tecnología de *Markforged* es la más extendida [50], sin embargo, la materia prima es más cara y la variabilidad de la matriz de relleno es limitada a poliamida (PA).

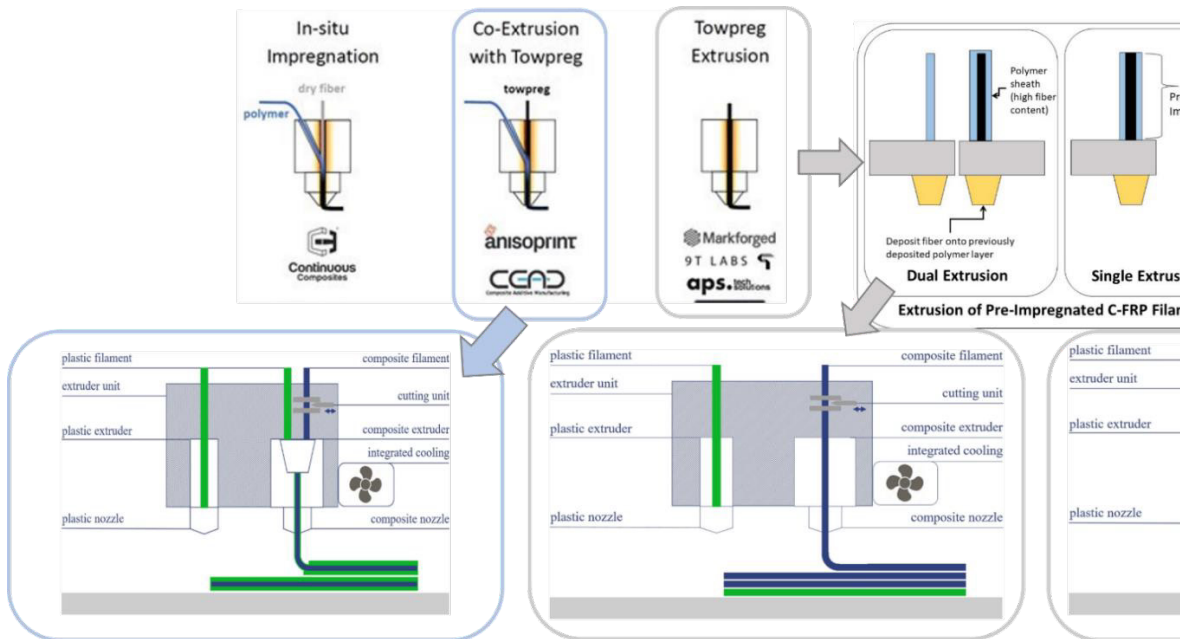


Figura 2.19: Técnicas de impresión mediante FFF de materiales reforzados con fibra de carbono

2.2.5. Impresoras FFF de FCC

En la actualidad, existe un amplio espectro de nuevos prototipos de equipos y dispositivos, tanto en el ámbito de la investigación, como el comercial, para la impresión de fibra continua, por lo que es necesario estar continuamente actualizándose para conocer todas las opciones disponibles. Desde el punto de vista de la investigación, la mayor parte de los trabajos desarrollados se centra en los compuestos termoplásticos, resultado del exitoso lanzamiento del sistema *Markforged*. Gran parte de estos trabajos dirigen sus esfuerzos hacia la caracterización experimental de las impresoras *Markforged* o el desarrollo de diferentes conceptos de impresión 3D similares, a pesar de sus limitaciones al trabajar con código cerrado y la escasa gama de materiales que presentan. En este contexto, se ha encontrado que todos los enfoques carecen de un punto de vista integral que abarque la selección del recubrimiento óptimo de las fibras, desde un punto de vista químico, hasta los procesos adecuados que permitan obtener piezas competitivas. Esto es un aspecto clave, ya que tener una visión global de toda la cadena permite cuantificar la influencia de las condiciones de procesado y optimizar los diseños de impresoras y la calidad de impresión.

Más allá de los trabajos que parten de la tecnología *Markforged*, otros investigadores han tomado la iniciativa de adaptar impresoras comerciales de código abierto o emplear brazos robóticos en sus propias instalaciones para llevar a cabo la impresión de fibra continua. Dado que esta tecnología se encuentra en una etapa inicial de desarrollo, estos dispositivos se han utilizado principalmente para demostrar la factibilidad de la impresión con fibras continuas. Un desafío importante que enfrenta la comunidad investigadora es lograr una impregnación completa de los filamentos de impresión, especialmente para alcanzar altas fracciones en volumen de fibra, con el objetivo de conseguir la calidad de impresión requerida para aplicaciones con cargas significativas. Además, tanto las impresoras comerciales como las de

desarrollo propio aún no satisfacen por completo los requisitos para la producción industrial, lo que plantea oportunidades para futuras investigaciones y mejoras en esta área en evolución.

Además de los posibles defectos inherentes a los materiales de partida, durante el proceso de impresión con fibra continua se pueden introducir otros defectos, como cavidades y una deficiente unión entre las capas. Se ha observado que la falta de compactación durante la impresión con fibra continua puede ser una de las causas de estos problemas. Algunos estudios han abordado esta cuestión mediante la incorporación de sistemas de compactación [85] o la realización de procesos posteriores, como el prensado en caliente [86], lo que ha demostrado mejorar la calidad y el rendimiento mecánico de las piezas impresas.

En el panorama comercial, *Markforged* actualmente lidera el mercado, ofreciendo una solución de escritorio para prototipos y piezas de producción no críticas, como plantillas y accesorios. *Anisoprint* sigue una estrategia similar, compitiendo con *Markforged* en el segmento de nivel de entrada del mercado de escritorio. Por otro lado, *9TLabs* y *Arevo Labs* se centran en aplicaciones de alto rendimiento, utilizando composiciones de materiales con más del 50 % de contenido de volumen de fibra y sistemas de matriz de alto rendimiento como PEEK. Ambas empresas buscan fabricar piezas de uso final reales para aplicaciones estructurales, más allá de la creación de prototipos, aunque adoptan enfoques diferentes. *Arevo Labs* busca mejorar la calidad de las piezas impresas en el lugar mediante la sofisticada y costosa integración de rodillos de compactación y láser. Mientras tanto, *9TLabs* se enfoca en sistemas de impresión asequibles con un proceso posterior de consolidación. Por otro lado, *Continuous Composites* y *Moi Composites* se especializan en la impresión in situ de compuestos termoestables curados mediante UV. Aunque las resinas termoestables pueden tener velocidades de procesado rápidas, la unión interlaminar de las fibras de carbono sigue siendo un desafío en este campo.

Además del procesado, el software de impresión desempeña un papel esencial en los avances en esta área. Las tecnologías mostradas en la *Figura 2.20 a y c* se basan en enfoques basados en el corte de la fibra, que son fáciles de usar, pero limitan la capacidad de orientar las fibras y no permiten la optimización estructural de las piezas. En contraste, las soluciones mostradas en la *Figura 2.20 b y d* están desarrollando soluciones integradas que permiten orientar las fibras de acuerdo con las cargas específicas y optimizar la disposición de estas. Las empresas que buscan la producción en serie de piezas de uso final se enfrentan a cuatro desafíos clave: 1) Obtener materiales compuestos comerciales a escala industrial, 2) lograr una consolidación excelente de las piezas, 3) desarrollar soluciones de software que proporcionen un gemelo digital, y 4) establecer un proceso económicamente viable.

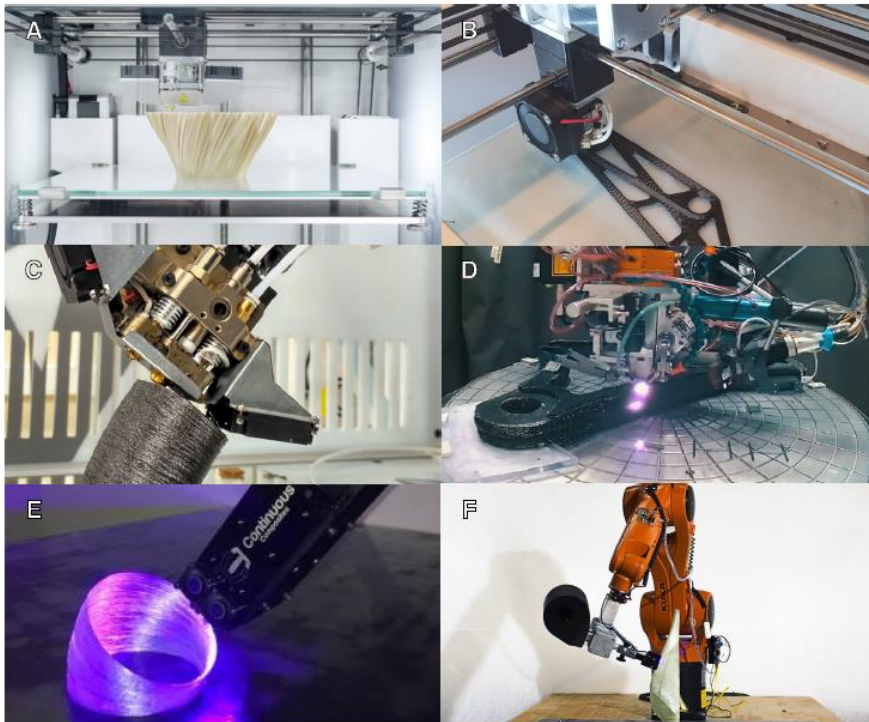


Figura 2.20: Soluciones comerciales de impresión 3D de FCC: *Markforged (a)*, *9TLabs (b)*, *Anisoprint (c)*, *Arevo Labs (d)*, *Continuous Composites (e)* y *Moi composites (f)* [107].

2.2.6. Influencia de los parámetros de impresión

Altura de capa

En la impresión 3D, la altura de capa es un parámetro crítico que afecta directamente la calidad y las propiedades del objeto impreso. Cuando se habla de altura de capa, se refiere a la distancia entre la boquilla de impresión y la cama o entre la boquilla y una capa previamente depositada (grosor de impresión (H) en la *Figura 2.21*). Ajustar este parámetro tiene varias implicaciones:

Altura de capa baja: Una altura de capa baja conlleva un mayor flujo de material depositado, lo que a su vez reduce los huecos entre filamentos. Esto puede tener ventajas, como una mayor precisión en los detalles y una superficie más suave, ya que cada capa es más fina. También puede promover una mejor adhesión entre las capas, ya que hay menos espacio para que se formen defectos. Sin embargo, algunos trabajos advierten que una altura de capa demasiado baja provoca un enfriamiento rápido, lo que deriva en una reducción de la interfaz entre capas [108]. Además, una altura de capa baja da lugar a una mayor fuerza que actúa desde la boquilla sobre el filamento durante la deposición debido a la elasticidad del filamento y la rigidez de la impresora 3D [103].

Altura de capa alta: Conforme se incrementa la altura de capa, el flujo de material depositado bajo la presión de la boquilla decrece. Disminuyendo, por tanto, la presión y el área de contacto entre capas y dificultando la unión entre éstas.

En la mayor parte de los trabajos encontrados en la literatura sobre la impresión de FCC, se reporta que una disminución de la altura de capa se traduce en un incremento de sus propiedades mecánicas [12], [109], [110],

[111], [112], [113], aunque, excepcionalmente, también se ha observado que no influye significativamente en las propiedades mecánicas finales [114], [115].

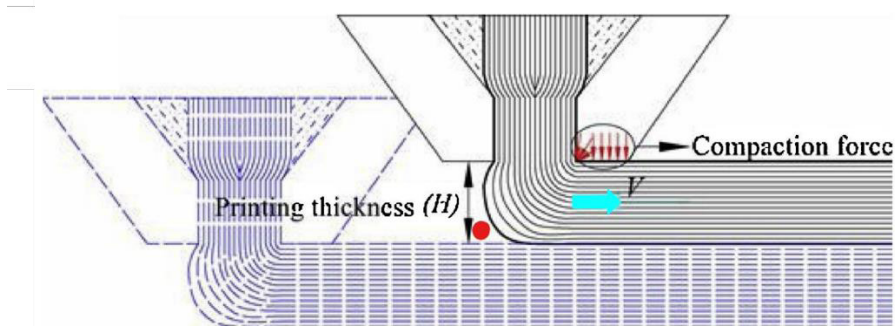


Figura 2.21: Representación de las fibras (líneas negras continuas) en el filamento y de la fuerza de compactación ejercida sobre la impresión por la boquilla. Tomado de [116].

Velocidad de impresión

La velocidad de impresión también es un parámetro clave en la impresión 3D y determina la rapidez a la que el cabezal de impresión se mueve mientras deposita el material para crear el objeto impreso (flecha azul (V) en la *Figura 2.21*).

Cuando se realiza la impresión de piezas reforzadas con fibra continua, es esencial que la velocidad de impresión coincida siempre con la velocidad de extrusión del material, dado que el filamento reforzado con fibra no tiene la capacidad de estirarse. Además, la velocidad de impresión afecta la transferencia de calor desde la boquilla al filamento: a velocidades más altas, la transferencia de calor disminuye, mientras que, a velocidades más bajas, la transferencia de calor aumenta.

Aunque en la literatura existe un consenso en que una mayor velocidad de impresión resultará en una menor resistencia mecánica, las explicaciones detrás de este fenómeno varían. Algunos autores [108], [117] argumentan que un aumento en la velocidad de impresión conlleva una disminución en la transferencia de calor desde el filamento hacia la boquilla, lo que a su vez

reduce la viscosidad del polímero. Además, esta mayor velocidad de impresión reduce la transferencia de calor hacia las capas adyacentes, lo que, en conjunto, incrementa la formación de espacios vacíos y reduce la densidad del material impreso. Además, una velocidad de impresión más alta puede generar áreas de polímero parcialmente fundido en el filamento, que actúan como sitios adicionales de nucleación, lo que a su vez contribuye a una disminución adicional en la difusión interfacial. [118]. Otros trabajos [12], [119], [120] sostienen que un aumento en la velocidad de impresión conlleva una disminución en el tiempo de interacción entre la boquilla y el filamento. Esto, a su vez, reduce el período en el cual el filamento se encuentra comprimido por la boquilla, resultando en una menor unión entre las capas cuando están sometidas a presión. Además, a velocidades de impresión más elevadas, las fibras en la boquilla experimentan una mayor tensión debido a una impresión que está parcialmente solidificada, lo que atrae estas fibras hacia la pared de la boquilla. Como consecuencia, la superficie de la pista impresa se vuelve rugosa, con la mayoría de las fibras ubicadas en la parte superior de la pista, lo que reduce la adherencia con la capa subsiguiente. Este fenómeno también propicia la formación de más espacios vacíos que posteriormente se traducen en una mayor propagación de grietas, resultando en una menor resistencia [121]. Fu y al. [122] llevaron a cabo una simulación para investigar cómo variaba la temperatura en una pieza impresa en 3D y cómo esto afectaría la impregnación de la resina durante el proceso de impresión. Sus hallazgos revelaron que, a velocidades de impresión elevadas, en las zonas de intersección entre cuatro microesferas, la temperatura era insuficientemente alta como para permitir un flujo fluido, lo que resultaba en la falta de relleno de los espacios vacíos. Aunque su simulación se centró en un polímero sin reforzar, el mismo razonamiento podría aplicarse de manera análoga a los termoplásticos reforzados con fibras.

Temperatura de impresión

La temperatura de impresión hace referencia a la temperatura configurada que alcanza el “hotend” (elemento encargado de fundir el filamento y depositarlo en la base o cama de nuestra impresora 3D) durante el proceso de impresión. Por lo general, esta temperatura es ligeramente superior a la temperatura de fusión del polímero debido a las pérdidas de calor que ocurren en la boquilla. Es importante destacar que la temperatura de impresión ejerce una influencia significativa en la resistencia de una pieza impresa en 3D debido a su impacto en la porosidad del material resultante.

En términos generales, la literatura especializada está de acuerdo en que el aumento de la temperatura conlleva una mayor fusión localizada cuando la boquilla se desplaza sobre una capa previamente depositada. Esto se debe a una mayor conductividad térmica entre las capas. Además, a temperaturas más elevadas, las cadenas moleculares exhiben una mayor movilidad y una menor viscosidad, lo que facilita el flujo del polímero [108], [111], [113], [119], [123], [124]. No obstante, no existe un consenso sobre la influencia de la temperatura de impresión en el contenido de huecos y la resistencia mecánica. En varios casos se ha observado que aumentar la temperatura de impresión conlleva una reducción en el contenido de huecos y un aumento en la resistencia mecánica, atribuyendo este efecto a la mayor viscosidad del material [108], [111], [112], [123], [124], [125]. Por otro lado, también se ha reportado un incremento en la presencia de huecos a temperaturas más elevadas, atribuido a la expansión de los poros a altas temperaturas [119], [126].

Ángulo de inclinación del extrusor

La inclinación del ángulo de un extrusor durante la deposición de filamentos de fibra de carbono continua es un aspecto importante a considerar en la impresión 3D de materiales compuestos reforzados con fibras. El ángulo de inclinación se refiere a la orientación de la boquilla de impresión en relación con la superficie del objeto impreso y puede variar desde 0° (horizontal) hasta 90° (vertical). Se ha observado que aumentar el ángulo de

inclinación de la boquilla a 25° tiene un efecto positivo en la calidad de impresión y las propiedades mecánicas, al reducir el enredo de las fibras de carbono [121], [127]. En la *Figura 2.22* se muestran los sistemas de impresión con un ángulo de inclinación de estos trabajos. Este avance permitió la implementación de velocidades de impresión más altas y mejoró la capacidad de refuerzo de las fibras de carbono, permitiéndoles incrementar la fracción de volumen de fibra. De hecho, descubrieron, que utilizar un tamaño de haz de fibra de carbono más grande podía aumentar esta fracción, pero esto planteaba desafíos adicionales en el proceso de impresión.

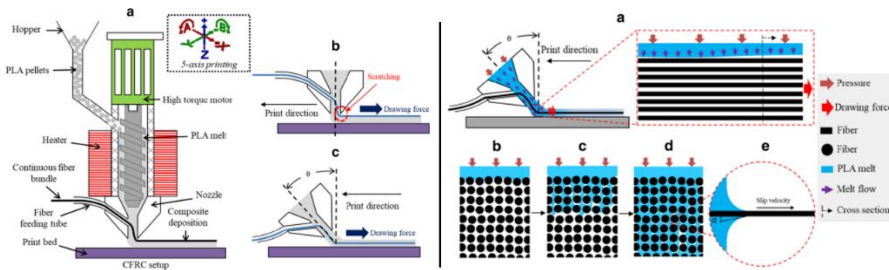


Figura 2.22: Montaje experimental para la fabricación aditiva de compuestos reforzados de fibras de continuas, con un proceso de impresión que utiliza un extrusor con un cierto ángulo de inclinación [121], [127].

2.2.7. Rendimiento mecánico

La tecnología FFF de FCC permite la fabricación de prototipos funcionales utilizando materiales compuestos, a pesar de tener un bajo porcentaje en volumen de fibra en comparación con las tecnologías convencionales (como se ilustra en la *Figura 2.23*). Además, como se ha comentado anteriormente, facilita el diseño y la fabricación de preformas tridimensionales que pueden integrarse posteriormente en procesos de fabricación convencionales, actuando como refuerzos de fibra localizados. Esta capacidad hace que sea prometedora para satisfacer la creciente demanda de nuevos conceptos de estructuras ligeras en la industria del transporte, como se ha destacado en investigaciones previas [128].

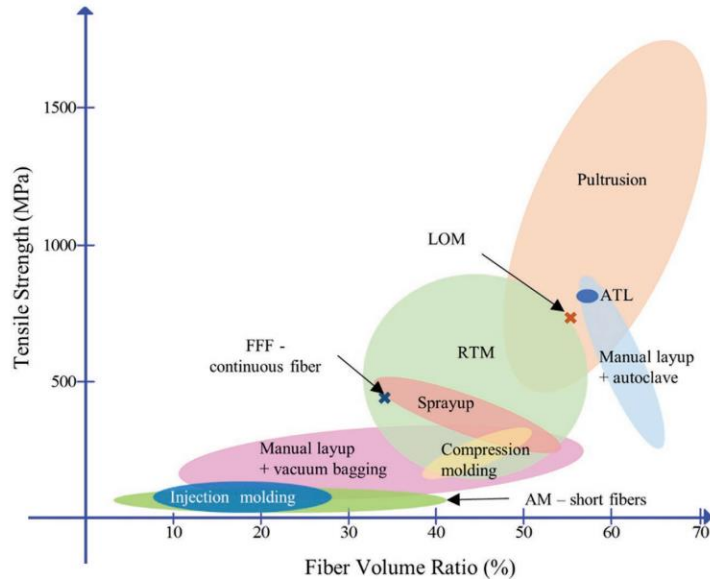


Figura 2.23: Potencial de la fabricación aditiva. Resistencia a tracción en función del volumen de fibra [128].

Concretamente, se destaca la caracterización de las propiedades mecánicas de materiales impresos realizada por varios autores utilizando métodos de ensayo estándar, incluyendo tracción [68], [73], [129] y flexión [114], [130]. No obstante, a pesar de la abundante cantidad de publicaciones recientes sobre la caracterización mecánica de materiales impresos en 3D reforzados con FCC (*Figura 2.24*), es importante destacar que solo unas pocas se han centrado en las propiedades de impacto y absorción de energía[131]. Más aún, sólo se han identificado dos trabajos, ambos con geometría simple o estandarizada, relacionados con la absorción de energía (ensayo de flexión) [132] e impacto (ensayo de impacto Charpy) [133].

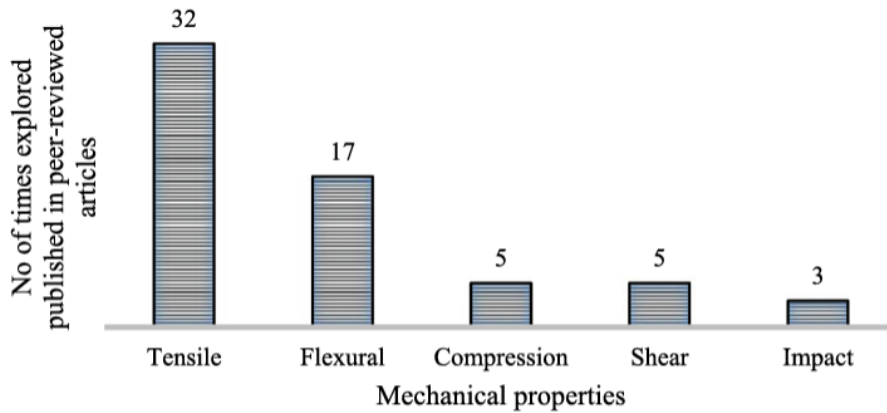


Figura 2.24: Número de publicaciones sobre la caracterización mecánica en impresión 3D de composites reforzados de fibra de carbono [131].

2.2.8. Defectos en los procesos de FFF de FCC

Las propiedades mecánicas observadas en las piezas de composite impresas resultan ser inferiores en comparación con los composites fabricados utilizando métodos convencionales [105], [134]. Estas diferencias en el rendimiento se pueden atribuir a diversas tipologías de defectos presentes en la microestructura. Estos defectos son:

- ✧ Alto nivel de porosidad
- ✧ Adhesión deficiente entre las capas
- ✧ Imperfecciones en la interfaz entre la fibra y la matriz debido a una consolidación insuficiente
- ✧ Desalineaciones en la disposición de las fibras durante el proceso de deposición.

Alto nivel de porosidad

A pesar de las ventajas previamente mencionadas de la impresión 3D, una de sus notables desventajas radica en la relativa baja resistencia mecánica de las piezas impresas, atribuida a los huecos que surgen como resultado inherente del proceso de impresión 3D [60], [108], [135].

Hangstrand et al. [136] calcularon que la resistencia a la flexión disminuye en un 2% por cada 1% adicional de contenido de huecos. Del mismo modo, se ha comprobado que la resistencia a la tracción tanto en dirección longitudinal como en dirección transversal disminuyen al aumentar el contenido de huecos en los CFCs [137]. La *Figura 2.25* esclarece esta problemática al mostrar las diversas clases de huecos que se presentan en un composite reforzado con fibra.

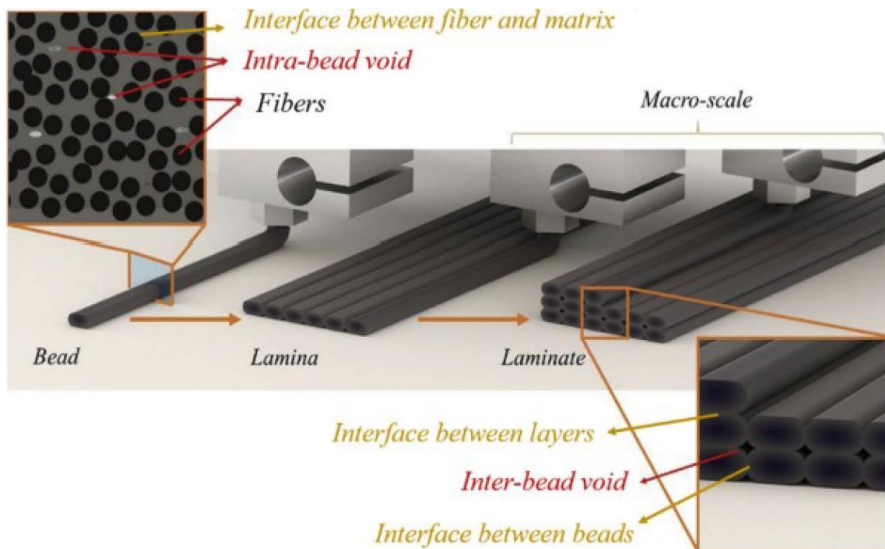


Figura 2.25: Diferentes interfaces y tipos de huecos en composites termoplásticos reforzados de fibra e impresos en 3D [60].

En este contexto, se considera que un composite reforzado con más de un 2% de contenido de porosidad es motivo de rechazo en aplicaciones aeroespaciales [138]. En el caso de CFCs impresos en 3D, diversas investigaciones han concluido que las piezas presentan niveles de porosidad que oscilan entre el 12% y el 17% para composites de fibra de carbono y vidrio, respectivamente [91], [105]. Esta elevada porosidad es consecuencia de una compactación deficiente durante el proceso de impresión capa a capa, lo que conlleva una relación directa entre la baja consolidación del material impreso, la debilidad en la unión fibra-matriz y la presencia de porosidad.

Los huecos pueden originarse debido a una impregnación imperfecta de las fibras durante el proceso de extrusión [139]. Además, pueden surgir por la retención de aire durante la producción del filamento y la absorción de humedad durante el almacenamiento [140].

La eliminación de los huecos es complicada, ya que el filamento se desconsolida, al menos en parte, en la boquilla [141], [142]. Sin embargo, es posible reducir su tamaño durante la impresión al mejorar la adhesión entre el polímero y las fibras, por ejemplo, mediante un tratamiento superficial de las fibras [143].

Como se muestra en la *Figura 2.25*, los lados de las pistas adoptan una forma de arco debido al flujo del polímero bajo la presión ejercida por la boquilla durante la deposición [81]. No obstante, es posible reducir o eliminar este tipo de huecos mediante un proceso de post-procesado, como el prensado en caliente [94], [144].

Mala adhesión entre capas

Múltiples investigadores han confirmado que la adhesión entre capas representa el factor más crítico en cuanto a las propiedades mecánicas y el desempeño de los materiales impresos [10, 63]. De hecho, se ha demostrado que las disparidades en la adhesión entre capas pueden generar diferentes patrones de fractura y propagación de grietas, lo cual influye en la capacidad de absorción de energía de los materiales compuestos impresos [73], [91]. La formación de una unión entre dos capas se manifiesta tanto entre los filamentos adyacentes de una misma capa (intra-capas) como entre capas consecutivas (inter-capas) [73]. A lo largo del proceso de adhesión, el tiempo disponible para la solidificación es limitado, lo que da lugar a la formación de espacios vacíos, como se ilustra en la *Figura 2.26* [145].

Se ha observado que el incremento de la presión, logrado mediante la reducción de la altura de la capa y la distancia entre los cordones, contribuye a mejorar las propiedades de adhesión entre capas, y, en consecuencia, las

propiedades mecánicas [12]. Además, se han desarrollado nuevas tecnologías de cabezales que incorporan rodillos compactadores y calentamiento local [40], [146], así como microtornillos de extrusión que aumentan la compactación entre las capas y la consolidación del material [80].

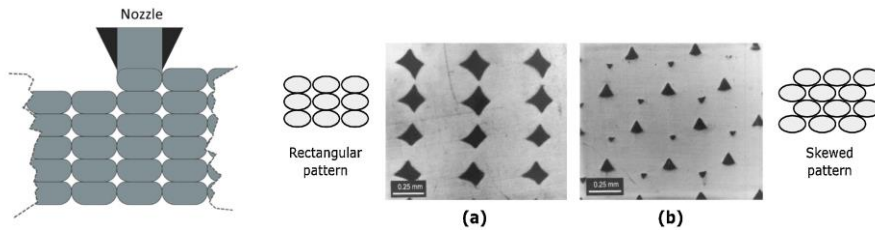


Figura 2.26: Vista esquemática (izquierda) y micrografías de filamentos de ABS (derecha) de huecos entre capas (adaptadas de [145], [147], respectivamente).

Desconsolidación

Todos estos tipos de huecos pueden experimentar un crecimiento debido a la ausencia de presión tras la deposición, un fenómeno conocido como desconsolidación.

Durante el proceso de impresión, la viscosidad del polímero disminuye a medida que se calienta. Posteriormente, durante la deposición bajo la presión ejercida por la boquilla, el polímero se desplaza hacia los lados de las pistas, lo que origina una distribución desigual de las fibras hacia el borde de una pista impresa, que se incrementa especialmente en las esquinas [135], [148].

En lugar de que todas las fibras permanezcan alineadas en una línea recta, tienden a formar una ondulación. Esta ondulación puede surgir debido a tensiones en el filamento almacenado [149] o porque el filamento debe cambiar de una sección transversal circular a una cuadrada y arrastrar consigo las fibras. Esta curvatura resulta en pistas irregulares con un ancho variable, lo que da lugar a la formación de huecos.

En consecuencia, la desconsolidación puede ser vista como un desafío significativo en el proceso FFF, ya que puede tener un impacto negativo sustancial en el rendimiento mecánico. Ante este problema, se han propuesto

técnicas como la prensa en caliente [86] o la consolidación in situ, el uso de microtornillos [80] o la compactación con rodillos [40]. Sin embargo, estas técnicas no han logrado reducir la porosidad por debajo del 1%. Por ejemplo, O'Connor et al. [150] reportaron una porosidad del 5,7%, aún a pesar de aplicar presión durante la impresión.

Respecto a la técnica de prensado en caliente, también se han demostrado sus desventajas principalmente debido al elevado coste de los moldes requeridos. Aunque la porosidad puede disminuir en menos del 1% con temperaturas de hasta 250 °C, la matriz polimérica original que rodea las fibras continuas se puede fundir y, por lo tanto, perder la configuración específica de las fibras [151]. Por lo tanto, se requieren soluciones más efectivas para abordar la desconsolidación en la impresión 3D de compuestos reforzados con fibras de carbono.

2.2.9. Comparación con los procesos convencionales. Limitaciones y necesidades de la FFF de FCC

En resumen, los procesos convencionales de fabricación de composites de fibra continua buscan mejoras en términos de costos, automatización, calidad, sostenibilidad, diseño innovador y funcionalidad, velocidad de desarrollo, reparabilidad y adaptabilidad para mantenerse competitivos y satisfacer las crecientes demandas de la industria y la sociedad. Sin embargo, los composites reforzados con fibra continua impresos en 3D aún no pueden igualar el rendimiento de los composites procesados de forma tradicional. Las bajas propiedades mecánicas en la fabricación aditiva (AM) han sido un obstáculo significativo para aplicaciones estructurales, y aunque agregar refuerzo de fibra continua mejora estas propiedades, esto conlleva una mayor complejidad y costo. Para ser útiles en aplicaciones de ingeniería reales, los productos impresos deben tener una alta fracción de volumen de fibras y una baja cantidad de defectos. Por todo ello,

sus actuales limitaciones y necesidades se representan gráficamente en la *Figura 2.27* y se detallan a continuación:

La fabricación aditiva aborda diversas necesidades de la industria, como un diseño y fabricación más personalizados, una reducción del desperdicio de material, una mayor eficiencia de producción, una flexibilidad en la incorporación de fibras, una reducción de costos en herramientas y moldes, una mejora en la calidad y consistencia, una rapidez en la iteración de diseños y la integración de funciones adicionales en los composites.

Sin embargo, las propiedades mecánicas actuales de las piezas reforzadas con fibra impresas por 3D, siguen siendo inferiores a las de los materiales preimpregnados de cintas unidireccionales fabricadas de manera convencional. Se necesita una mayor fracción de volumen de fibra y propiedades más altas para su uso en componentes estructurales de aeronaves.

Para ello, **resulta imperativo mejorar la impregnación de las fibras**, especialmente en matrices termoplásticas, para evitar la reducción del rendimiento mecánico de los compuestos impresos.

Asimismo, también es necesaria la **introducción de un proceso de compactación o postproceso para lograr una mejor unión, distribución de las fibras y reducción de huecos**. La compactación adicional podría ser necesaria en el postprocesado para alcanzar una fracción de volumen de fibra deseable en composites estructurales.

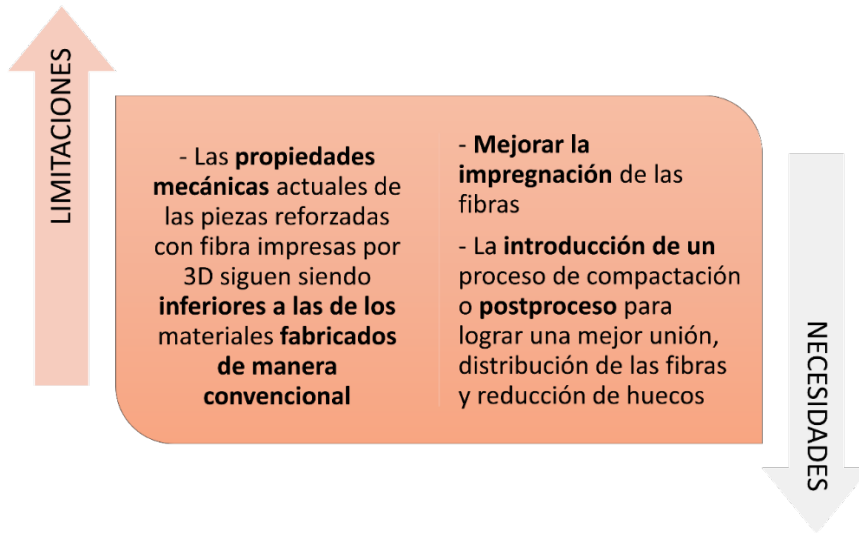


Figura 2.27: Limitaciones y necesidades en la fabricación de piezas reforzadas con FCC por FFF vs CFCs fabricados por métodos convencionales.

2.3. Tecnologías híbridas de fabricación de composites reforzados de FCC

Tal y como se ha mencionado en secciones anteriores, para la fabricación de un composite reforzado con fibra de carbono continua mediante procesos convencionales por moldeo líquido se requiere una preforma. Estas preformas llevan a limitar el diseño y requieren de un equipo especial, moldes y herramientas *ad-hoc* al proceso y a la pieza. Como alternativa a los problemas de diseño en la geometría, surge la FA, específicamente, la FFF, como una de las técnicas de impresión más atractivas para la extrusión de materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibra de carbono continua. Tal y como se ha mencionado en la *sección 1.2.8*, la impresión de estos materiales conlleva la aparición de numerosos defectos y se requieren soluciones más efectivas para abordarlos. Algunas alternativas que han surgido pasan por la hibridación del proceso de FFF con métodos convencionales para conseguir un CFC termoestable, como se ha comentado en la *sección 1.2.3*.

En este contexto, se requiere de una técnica de fabricación que aborde las necesidades de reducción de costos y flexibilidad de diseño mediante la fabricación aditiva, la mejora de propiedades mecánicas a través de la incorporación de matrices termoestables, y permita ampliar el campo de aplicación de los composites de fibra de carbono reforzados. Por ejemplo, la tecnología FFF también puede utilizarse como proceso intermedio, de modo que las preformas se fabriquen y posteriormente se impregnen con resinas termoestables mediante técnicas de impregnación convencionales (infusión al vacío o Moldeo por Transferencia de Resina).

Según el informe publicado por la revista “*CompositesWorld*” [152] la evolución de los compuestos impresos mediante FA pasa por la fusión de ésta con los procesos convencionales, proporcionando nuevas soluciones para explorar la fabricación de composites aditivos (ACM, *Additive Composites Manufacturing* por sus siglas en inglés), ver *Figura 2.28*. En dicho informe se menciona que las tecnologías están saliendo de las clasificaciones tradicionales para enfocarse en la impresión 3D de fibras continuas, y que combinan la fabricación automatizada de compuestos con FA para ofrecer soluciones nuevas como la automatización de la colocación de fibra (AFP, *Automated Fibre Placement* por sus siglas en inglés) o el bobinado de filamento (FW, *Filament Winding* por sus siglas en inglés). También están adaptando tecnologías desarrolladas para el moldeo por transferencia de resina (RTM) y combinándolas con ultrasonidos. Un ejemplo de este tipo de tecnologías es la fabricación de un demostrador que utiliza la impresión 3D para crear elementos de introducción de carga y refuerzos de costillas, que posteriormente se combinan con el bobinado de cinta asistido por láser para formar un revestimiento continuo reforzado con fibra de carbono [152].

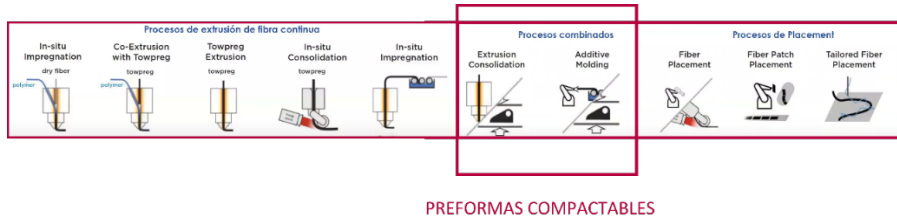


Figura 2.28: Panorama en evolución: la impresión de fibra continua se fusiona con los procesos de compuestos convencionales [152].

Además, se menciona la importancia de los enfoques híbridos que combinan tecnologías de fabricación aditiva con procesos convencionales de fabricación de compuestos. Estos enfoques permiten obtener resultados más eficientes y personalizados al aprovechar las ventajas de ambas técnicas. Aquí, el informe subraya que los procesos de impresión 3D no han logrado la calidad esperada para aplicaciones estructurales o aeroespaciales, lo cual ha generado una brecha entre los compuestos avanzados con fibras continuas y las tecnologías de fabricación aditiva. Un ejemplo de proceso que combina la fabricación de compuestos tradicionales con tecnologías de fabricación aditiva ha sido desarrollado por *9TLabs* (ver *Figura 2.29*, izquierda). Esta tecnología consiste en la utilización de impresoras 3D para crear preformas que luego se procesan en un molde a partir del cual se obtienen componentes de composites termoplásticos ligeros 3D. Su objetivo es reemplazar los metales en piezas donde el moldeo por inyección no puede ofrecer un rendimiento suficiente. Otro enfoque mencionado es el de *Arris Composites* (ver *Figura 2.29*, derecha), que permite la producción de alto volumen de piezas de fibra continua.

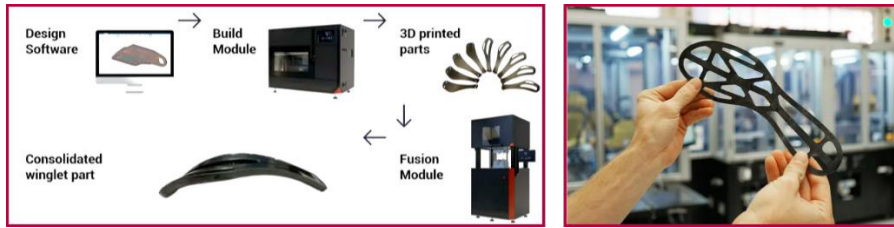


Figura 2.29: Ejemplo de procesos de fabricación híbridos que combinan la FA con métodos convencionales de fabricación de CFCs [152].

El informe menciona el avance en la combinación de enfoques como la extrusión de materiales y la deposición de energía dirigida para imprimir en laminados preconsolidados e impresiones 3D de gran tamaño sin una cámara calefactada. También se menciona un enfoque híbrido desarrollado por la empresa *LCC* que combina tecnologías de impresión 3D con RTM, como se muestra en la *Figura 2.30*. Para ello, utilizan una técnica que permite mezclar y curar la resina epoxi casi instantáneamente durante la impresión, utilizando vibración ultrasónica.

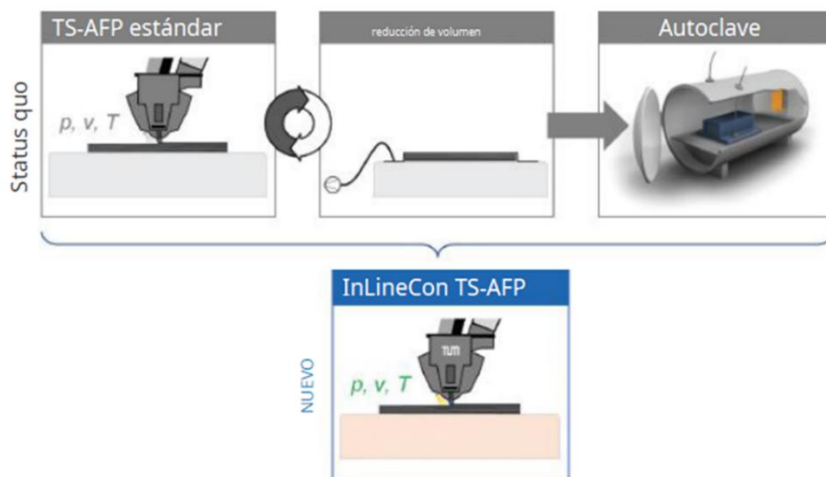


Figura 2.30: El flujo de procesos para la obtención de un CFC termoestable se simplifica en uno sólo mediante la combinación de tecnología desarrollada para RTM [152].

2.3.1. Tecnología de *Preformado Aditivo* para composites termoestables reforzados de FCC

En el contexto de los CFCs, la FFF permite la integración directa de la fibra continua en el termoplástico fundido durante el proceso de impresión. A diferencia de los métodos tradicionales de fabricación de composites, que involucran etapas separadas de preformado y laminación, como se ha visto en la *sección 2.1.1*, la FFF permite la fabricación directa de preformas mediante la deposición de material fundido o termoplástico que contiene las fibras de carbono continua. Aquí, es importante resaltar que la fabricación aditiva de una preforma de fibra de carbono elimina los pasos de un proceso de preformado manual o automatizado convencional (corte de tejido, apilado y preformado) y minimiza las restricciones de diseño (véase la *Figura 2.31*). La preforma obtenida puede impregnarse con resina mediante RTM si estamos fabricando un composite termoestable o conformarse en caliente si se ha formulado para obtener un composite termoplástico.

En este marco de trabajo, la tecnología de *Preformado Aditivo* surge como un proceso intermedio, basado en la técnica FFF de FA, que posibilita la fabricación de piezas intermedias o preformas con geometrías difícilmente alcanzables mediante métodos convencionales. La *Figura 2.32* muestra un esquema conceptual de las técnicas de fabricación de CFCs. La preforma impresa mediante el *Preformado Aditivo* es una estructura compuesta reforzada con fibra de carbono continua, en la cual las fibras se distribuyen uniformemente dentro de una matriz termoplástica. Posteriormente, esta preforma se somete a procesos de consolidación, como la Infusión Asistida de Resina al Vacío (VARI) o el Moldeo por Transferencia de Resina (RTM), donde se impregna con una matriz termoestable para formar el composite final. En la *Figura 2.33* se ilustra una de las preformas obtenidas mediante *Preformado Aditivo*.

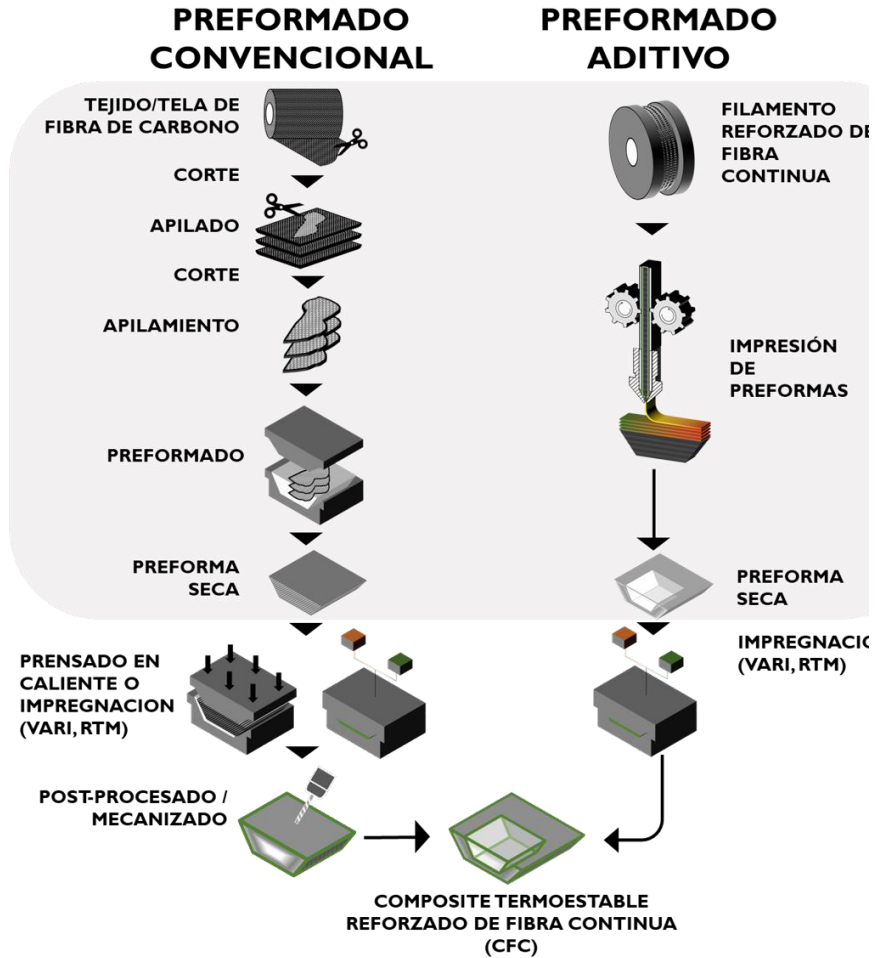


Figura 2.31: Diagrama gráfico comparativo del flujo del proceso de preformado tradicional de materiales compuestos reforzados con fibra continua frente al *Preformado Aditivo*.

La clave para mejorar de manera significativa las propiedades de las piezas producidas mediante *Preformado Aditivo* radica en el refuerzo con fibras continuas. Sin embargo, para alcanzar un porcentaje de refuerzo significativo, es necesario enfocarse en la producción de una pieza intermedia o preforma, en lugar de una pieza final. Este enfoque nos acerca más a las prestaciones de los compuestos obtenidos de manera convencional. Las diferencias principales entre la impresión de fibra continua y la de polímeros no reforzados con fibra continua es esencial para comprender la complejidad de este enfoque. Mientras

que, en la FFF, el polímero no reforzado se extruye en capas delgadas, la tecnología de fibra continua implica la deposición de filamentos reforzados con fibras. Esta distinción requiere cierta consideración en el proceso de *Preformado Aditivo*, especialmente cuando se busca crear preformas, donde el filamento debe ablandarse lo suficiente para permitir la adhesión de la capa siguiente.

Resumiendo, el *Preformado Aditivo* surge como una técnica de fabricación híbrida que aborda las necesidades de reducción de costos, mejora de propiedades mecánicas y flexibilidad de diseño. Esta innovación abre un mundo de posibilidades en la ampliación de las aplicaciones de los compuestos de fibra de carbono reforzados, permitiendo la creación de componentes avanzados con un rendimiento excepcional.

Para obtener un composite mediante preformado aditivo es importante cumplir con varios requisitos clave detallados a continuación:

Fibra y Recubrimiento Termoplástico (Binder): Se necesita un material termoplástico que pueda utilizarse como recubrimiento para imprimir las fibras de refuerzo. Este material debe ser compatible con el proceso de impresión y permitir una adecuada unión con las fibras de refuerzo. Para abordar este desafío, se han desarrollado filamentos con una alta proporción de fibra de carbono y un fino recubrimiento exterior termoplástico que permite la impresión.

Fibras de Refuerzo Continuas: Deben utilizarse fibras de refuerzo continuas, como fibras de carbono, para proporcionar las propiedades mecánicas deseadas al composite.

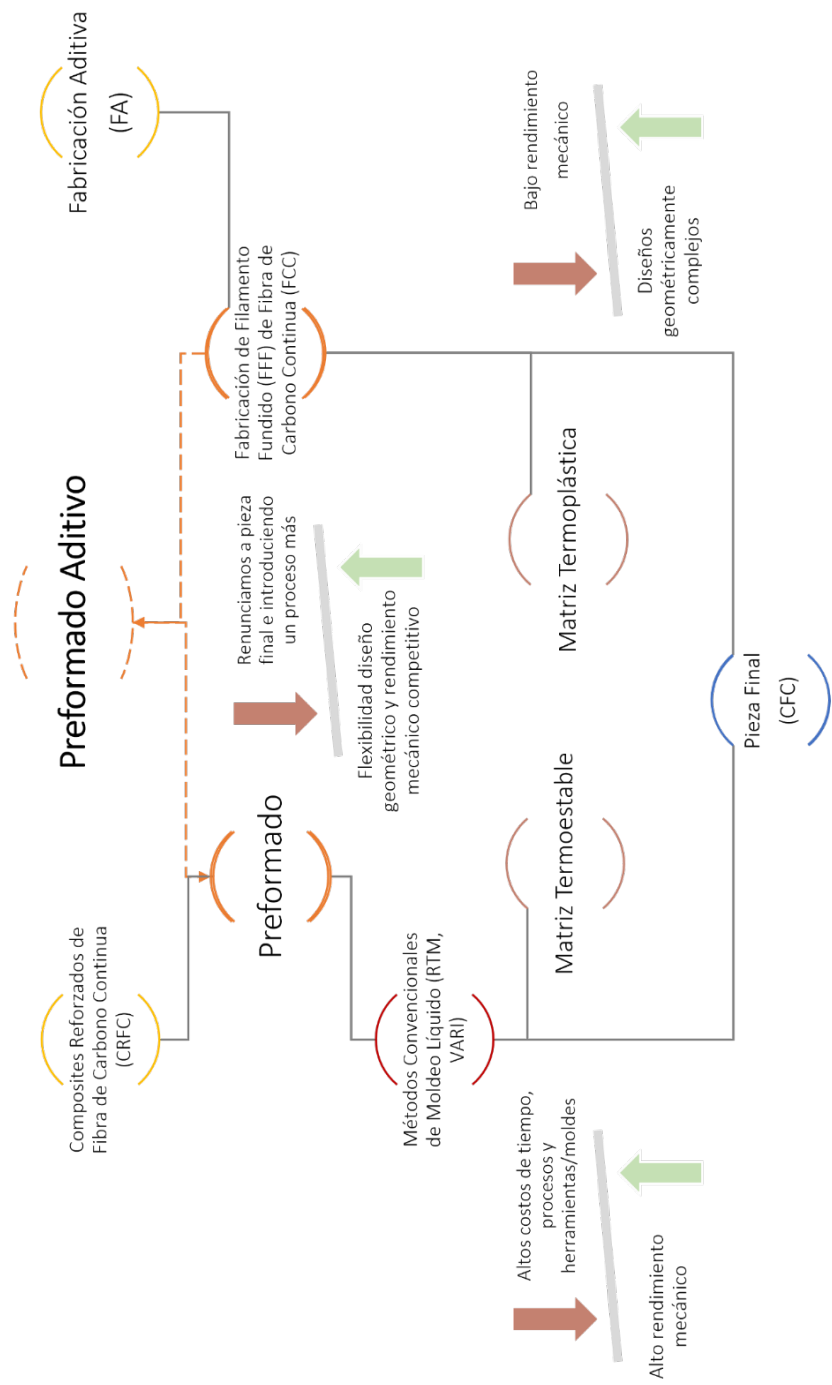


Figura 2.32: Procesos de fabricación de CFCs mediante *Preformado Aditivo* vs procesos convencionales.



Figura 2.33: Preforma fabricada y su respectivo proceso de impresión del filamento de FCC.

Impresión 3D: Se requiere una impresora 3D del tipo FFF capaz de imprimir la fibra de refuerzo de manera precisa y controlada. La impresora debe estar diseñada para manejar fibras continuas y garantizar una distribución uniforme.

Diseño de la Preforma: El diseño de la preforma, que es la estructura impresa antes del proceso de impregnación, debe ser optimizado para cada aplicación específica. Esto incluye la geometría, la orientación de las fibras y la densidad de las fibras de refuerzo.

Proceso de Impregnación: Se debe contar con un proceso de impregnación adecuado, como la infusión de resina, para impregnar la preforma con una matriz termoestable y crear el composite final.

Compatibilidad de Materiales: Asegurarse de que el recubrimiento termoplástico de los filamentos de FCC sea compatible/miscible con la matriz termoestable utilizada en el proceso de consolidación. Esto garantiza una unión efectiva entre la preforma y la matriz.

Propiedades Mecánicas: El composite resultante debe cumplir con los requisitos de resistencia y rigidez necesarios para su aplicación específica.

Personalización y Diseño Topológico: La técnica debe permitir la personalización y el diseño topológico de la preforma para optimizar el rendimiento del composite en función de las cargas y condiciones de servicio.

El proceso de *Preformado Aditivo* consta de tres pasos consecutivos para la fabricación de CFCs: i) el recubrimiento de la FCC para la obtención de los FFCs, ii) el *Preformado Aditivo*, es decir, la impresión 3D de los FFCs para fabricar las PFCs, y iii) la impregnación de las PFCs con la resina epoxi mediante infusión de resina al vacío para fabricar los CFCs finales. En la *Figura 2.34*, se describe el flujo de procesos típico del preformado aditivo.



Figura 2.34: Flujo de procesos involucrados en la tecnología de *Preformado Aditivo* de CFCs.

2.3.1.1. Potenciales áreas de aplicación

El *Preformado Aditivo*, al ofrecer la capacidad de crear preformas 3D altamente personalizadas y optimizadas, ha abierto nuevas oportunidades en una amplia gama de industrias. A continuación, se presentan algunas de las aplicaciones más destacadas:

2.3.1.1.1. Refuerzos localizados, isogrids y estructuras celulares

Por un lado, la capacidad de depositar fibra de carbono de forma precisa y localizada hace que el *Preformado Aditivo* sea ideal para añadir refuerzos en zonas específicas de las piezas. Esto puede mejorar la resistencia y durabilidad de componentes críticos, como puntos de carga o zonas propensas a la fatiga. Por otro lado, los isogrids son estructuras compuestas por una serie de elementos hexagonales o triangulares que forman una malla, véase la *Figura 2.35*. Estas estructuras son conocidas por su gran resistencia y su poco peso.

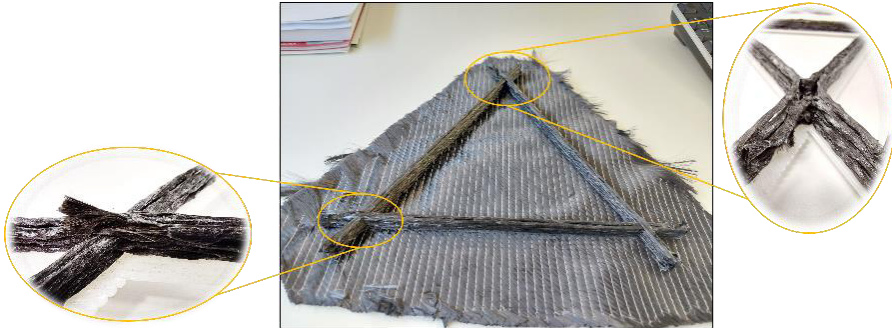


Figura 2.35: El *Preformado Aditivo* permite fabricar elementos triangulares de alta resistencia.

2.3.1.1.2. Rigidizadores y nervios integrados

El *Preformado Aditivo* permite integrar rigidizadores y nervaduras directamente en las preformas, como se muestra en la *Figura 2.36*. Estos elementos aumentan la resistencia y la rigidez de las piezas sin aumentar significativamente su peso. Son esenciales en aplicaciones que requieren una elevada relación resistencia-peso, como las alas de los aviones y las estructuras de las naves espaciales.

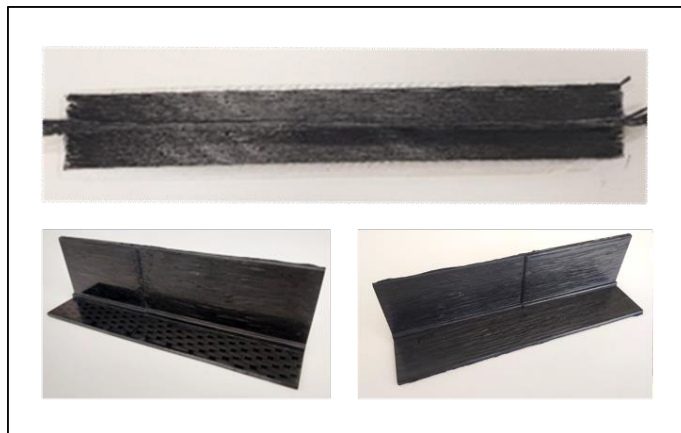


Figura 2.36: Diferentes ejemplos de piezas que podrían fabricarse mediante *Preformado Aditivo*.

2.3.1.1.3. Preformas de impresión termoplástica impregnables

En algunos casos, las preformas se utilizan como base para la posterior impregnación con matrices termoestables. Esta técnica combina la facilidad de procesado de los termoplásticos con las excelentes propiedades mecánicas de los termoestables, lo que da lugar a composites de alto rendimiento, como puede verse en la *Figura 2.37*. En esta Tesis se ha trabajado con este último área de aplicación.



Figura 2.37: Preforma impresa mediante fabricación aditiva de fibra continua.

3

Objetivos

CAPÍTULO III

Objetivos

El objetivo general de esta Tesis Doctoral ha sido **desarrollar, adaptar e hibridar la tecnología de *Preformado Aditivo* para** permitir fabricar e industrializar **materiales compuestos reforzados con fibra continua** hasta ahora inexistentes, imposibles de fabricar en condiciones comercializables y con prestaciones mejoradas respecto a las actuales, como se ilustra en la *Figura 3.1*. Para ello, la Tesis se ha centrado en el sistema fibra de carbono continua-epoxi, concretamente, recubriendo fibras de carbono continua con polímeros termoplásticos (binders), de manera que permitan imprimirlas mediante la tecnología de fabricación aditiva FFF y, obtener, así, preformas con geometrías variables. Todo ello implica estudiar las interacciones moleculares binder-resina, sin que las propiedades del composite final se hayan visto afectadas, es decir, de forma que la presencia del recubrimiento del polímero termoplástico no interfiera en la impregnación de

las fibras de carbono por la resina termoestable en el composite final, y no provoque la aparición de huecos.

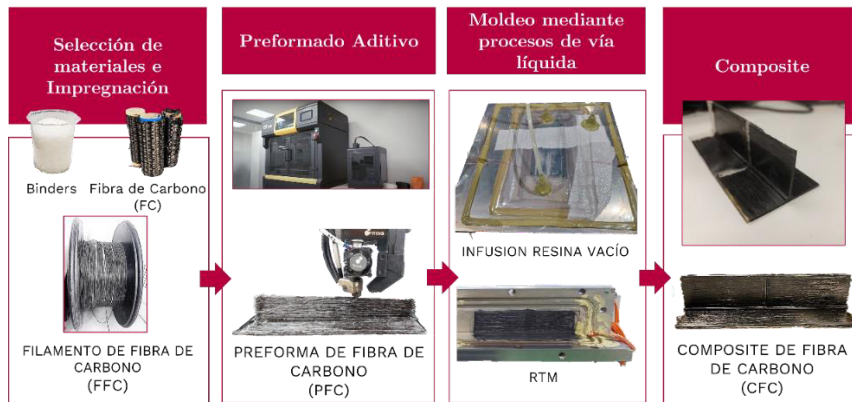









Figura 3.1: Objetivos de esta tesis doctoral para el desarrollo de la tecnología de Preformado Aditivo de CFCs.

Los **objetivos específicos** la de Tesis han sido los siguientes:

- 📄 **Adaptación de la impresora** para el *Preformado Aditivo* de FCC mediante el diseño de una arquitectura hardware y software de la impresora 3D.
- 🔧 **Diseño y desarrollo de un mecanismo de corte** y la optimización de los parámetros de impresión para garantizar la precisión en la fabricación de preformas.
- 🔧 **Desarrollo e implementación de un sistema de control** de la herramienta de corte, así como el **diseño de las instrucciones de corte** y alimentación adecuadas, que se ajusten a las posiciones correctas, para garantizar un proceso de impresión continuo y preciso.
- 🔧 **Optimización de parámetros de impresión y validación del mecanismo de corte.** Se han llevado a cabo experimentos detallados, para optimizar los parámetros de impresión en la tecnología FFF.
- 📄 **Aplicación de *Preformado Aditivo*** para la fabricación de composites epoxi-carbono.

-  Diseño de un **protocolo experimental** general, que pueda ser aplicable en el futuro a otros sistemas con diferentes matrices y/o fibras, **para evaluar la miscibilidad/compatibilidad entre polímeros termoplásticos y termoestables**. Esto permitirá prever las propiedades finales de los composites obtenidos, así como comprender las interacciones moleculares entre el binder y la resina empleados en el *Preformado Aditivo* de composites de fibra de carbono continua. Para ello, en esta fase inicial, se ha considerado, que la resina termoestable utilizada, es una variable constante en el proceso.
-  Diseño de un **proceso de recubrimiento de la fibra de carbono continua con los diferentes binders seleccionados**, que permita obtener filamentos imprimibles por impresión 3D.
-  **Estudio de los parámetros del proceso** que permitan controlar el espesor y la concentración del material termoplástico en el filamento obtenido, **así como, la optimización del contenido de fibra en el filamento**, y en consecuencia, en la preforma y el composite fabricado.
-  **Obtención de preformas y composites mediante** procesos de moldeo con resina líquida (**infusión de resina al vacío**), a partir de los filamentos producidos. Las condiciones del proceso de infusión (presión, temperatura y tiempo), se han considerado también como fijas durante el *Capítulo 5*. Por tanto, las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos, para caracterizar la interfaz resina-binder termoplástico, han sido lo más similares posibles al propio proceso de infusión.
-  **Optimización de los procesos de moldeo de resina líquida** para la impregnación de las preformas por una matriz termoestable
 -  Análisis del **proceso de impregnación** de la preforma con la resina durante el postprocesado. Se estudiará cómo la resina fluye y se infiltra en la preforma, para garantizar una distribución uniforme y completa de la resina en todas las capas de fibra de carbono y evitar así la formación de porosidad y defectos en la estructura final del composite.
 -  Estudiar la **influencia de las condiciones de impregnación**, como la temperatura y el tiempo de curado, en las propiedades mecánicas y

Tecnología de *Preformado Aditivo* aplicada a composites termoestables de altas prestaciones

estructurales del composite de fibra de carbono continua. Se realizarán ensayos mecánicos y análisis microestructurales para comprender cómo estas variables afectan el rendimiento del material.

- 🔧 Proponer recomendaciones y **mejoras en el diseño y fabricación** de preformas, mediante *Preformado Aditivo*, para optimizar las interacciones binder-resina y el proceso de impregnación. Se identificarán áreas de mejora y oportunidades de investigación para avanzar en la fabricación de composites de fibra de carbono continua mediante esta tecnología. Asimismo, se estudiará y analizará la factibilidad de algunos procesos convencionales de fabricación de materiales compuestos, como el VARI o el RTM.

La *Figura 3.2* ilustra la motivación, las necesidades y los objetivos de la Tesis Doctoral.



Figura 3.2: Motivación, necesidades y objetivos de la Tesis Doctoral.

Capítulos 4 y 5 confidenciales

6

Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestable

CAPÍTULO VI

Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestable

En este capítulo se ha estudiado la aplicación de la tecnología de *Preformado Aditivo* junto con el proceso de RTM para la fabricación de una pieza a escala semi-industrial. Se ha analizado el efecto de las condiciones empleadas en la fase de inyección del proceso RTM sobre la

calidad del composite obtenido. Se detectaron desafíos en cuanto a la correcta impregnación de las fibras por la resina, lo que está directamente relacionado con su reología y cinética de curado, así como con las variaciones en la altura del hueco en diferentes partes de la pieza. En consecuencia, se consideró necesario realizar un estudio preliminar de optimización de las variables del proceso (presión y temperatura) que favorecieran la difusión de la resina en la preforma a través del binder. A continuación, se ha procedido a la comprobación de la factibilidad del proceso VARI modificado mediante tecnología *VAP*[®], como método de procesado de preformas obtenidas por *Preformado Aditivo* para la fabricación de materiales compuestos. Finalmente, tras el análisis de los resultados, se ha procedido a la optimización del proceso de RTM para la fabricación de una pieza industrial, evaluándose diferentes estrategias de impresión y condiciones de inyección.

6.1. Post-proceso de moldeo líquido por RTM para la fabricación de una pieza a escala semi-industrial

En el capítulo anterior se han obtenido composites epoxi-carbono con geometrías simples mediante la aplicación del proceso VARI a las preformas obtenidas a partir del *Preformado Aditivo*. Sin embargo, la validez de las condiciones de procesado empleadas en el apartado anterior no está asegurada a la hora de transferir el conocimiento a aplicaciones reales, debido a que la mayoría de las aplicaciones industriales consisten en componentes con geometrías más complejas. La fabricación de geometrías con espesores diferentes en altura plantea una serie de desafíos, ya que puede dificultar la impregnación de la resina y requiere considerar la influencia de la fibra de carbono continua, como la permeabilidad local y la compactación de la preforma. Además, al no tener una altura constante en toda la pieza, la distribución de la presión interna y la temperatura se vuelve más compleja, lo que a su vez afecta la reología y cinética de curado de la resina.

Por todo ello, en esta sección se presenta un estudio sobre la fabricación de una pieza a escala semi-industrial a partir de preformas fabricadas por tecnología aditiva. Para ello, en primer lugar, la preforma se ha obtenido mediante *Preformado Aditivo* usando el filamento de fibra continua recubierto con la resina fenoxi. A continuación, la preforma se ha procesado mediante RTM y, posteriormente, la calidad del compuesto resultante se ha evaluado a través de la caracterización de la interfaz binder-resina mediante microscopía.

6.1.1. Definición de la pieza: Barra estructural en forma de T

Para este estudio se ha seleccionado una barra con un perfil en forma de T (*Figura 6.1*). Las dimensiones principales de la pieza han sido $30 \times 60 \times 440 \text{ mm}^3$, con un espesor de la base de 2 mm. Este modelo de barra estaba originalmente diseñado para ensayos de pull-out donde se comprobaba la adhesión del alma a la base. El alma se subdivide en cinco tramos de 2 mm de anchura con un pie de refuerzo en la unión en cuatro de los tramos, exceptuando el tramo central (sección A de la *Figura 6.1*). La geometría en la zona de unión incluye tanto pies de unión de 8 mm de ancho (sección C de la *Figura 6.1*) como de 6,5 mm (sección B de la *Figura 6.1*).



Figura 6.1: Modelo CAD de la geometría de la barra con perfil en T y dimensiones.

Las preformas que se han utilizado para la obtención de la pieza no plana han sido impresas mediante la tecnología de *Preformado Aditivo* descrita en el *Capítulo 4*. El filamento empleado tiene un núcleo de 24.000 hilos de fibra de carbono continua recubiertos con el binder termoplástico fenoxi (PH/FFC),

descrito en el *Capítulo 5*. El filamento ha sido impreso unidireccionalmente en la dirección longitudinal de la barra. En esta sección, por cuestiones de simplificación, se ha decidido hacer una preforma para la sección B y otra para la C. Más adelante, en la *sección 4* de este capítulo, se fabrica una sola preforma para estos tramos. Las dimensiones principales de la preforma correspondiente a la sección C se muestran en la *Figura 6.2 b*.

La fabricación de la barra con perfil en T mediante *Preformado Aditivo* y su posterior procesado dotan a la pieza de claras ventajas frente a otros componentes estructurales obtenidos por métodos convencionales. Una de las posibles aplicaciones de esta pieza podría ser el de elemento estructural de aerestructuras de vehículos autónomos (por ejemplo, drones para transporte de paquetería), debido al carácter ligero y alta resistencia propios de los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono continua. En este contexto, se podría mejorar la autonomía de dichos vehículos y conseguir cero emisiones. Por ello, otro de los objetivos de esta sección es el de llevar a cabo ensayos de puesta a punto de proceso con el molde de RTM, definir las capacidades de material y proceso y fabricar un demostrador para validar la factibilidad de esta tecnología.

6.1.2. Materiales y métodos

En este apartado se describen los procesos para fabricar el composite de las secciones B y C de la barra mediante el proceso de RTM a partir de las preformas obtenidas por *Preformado Aditivo*. Para ello, primero se abordan las estrategias de impresión y los problemas que se han afrontado durante la fabricación de las preformas. A continuación, se describe el molde de inyección empleado, el montaje experimental diseñado y la puesta a punto. Seguidamente, se detalla la fase de inyección de la resina durante el proceso de RTM y finalmente, se caracteriza la pieza fabricada.

6.1.2.1. Preparación de las preformas por *Preformado Aditivo*

Estrategias de impresión de las PH/PFC por *Preformado Aditivo*

Se decidió llevar a cabo las primeras pruebas de impresión de la preforma con perfil en T utilizando el filamento de fibra recubierto con policarbonato (PC/FFC), en base a que nuestra experiencia con este filamento era mucho mayor que con el PH/FFC y a los tiempos de demora de la empresa que nos ha fabricado este filamento.

En una primera toma de contacto, se probó a imprimir en “*Vase Mode*” (o espiralizando el contorno exterior) la PC/PFC a lo largo del eje z, con el perfil pegado a la cama (*Figura 6.2 a*). Este método de impresión deposita el filamento desplazándose en vertical en forma de espiral, sin capas, y permite imprimir cualquier forma con el grosor de una sola pared. Además, puesto que el extrusor no necesita hacer desplazamientos de capa, no es necesario incorporar un mecanismo de corte para el PC/FFC. El programa de impresión utilizado fue *Simplify3D* y se programó un diámetro de boquilla de 2 mm y un factor multiplicador de extrusión de 0,9. Los resultados, como se puede ver en la *Figura 6.2 b*, no fueron satisfactorios ya que los giros del perfil son demasiados pronunciados para la deposición del filamento y se acabó descartando este método de impresión.

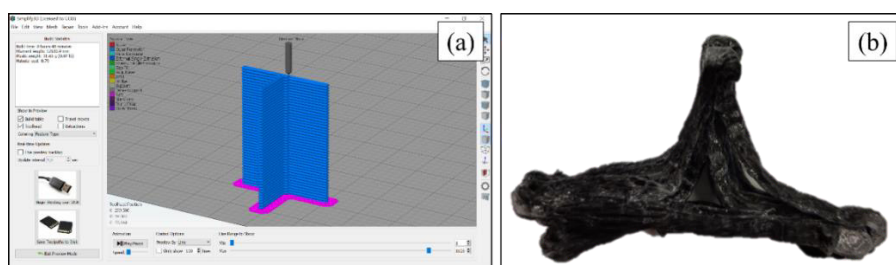


Figura 6.2: Método “*Vase Mode*” para la impresión de la preforma de la barra. Ruta de impresión calculada por *Simplify3D* (a) y preforma impresa con esta técnica (b).

En un segundo intento, se probó a imprimir la preforma entera longitudinalmente en el eje x de la impresora. En esta prueba, no se tuvieron en cuenta los cambios en el espesor de las secciones del alma y se tomó un espesor uniforme de 2 mm. Las condiciones de impresión se resumen en la *Tabla 6.1*, donde se ve que el ancho del filamento depositado fue de 2,4 mm (seleccionado automáticamente por el programa), superior al del alma. Para compensar esta sobredimensión en el alma y que el programa *Simplify3D* pudiera calcular una ruta de impresión, se imprimió habilitando la opción de imprimir paredes delgadas (*external thin walls*, cuando el ancho es <150% al diámetro de la boquilla), con un relleno (*infill*) del 100% (patrón de relleno rectilíneo) y una superposición de los bordes (*outline overlap*) del 99%. La altura de capa fue de 1,7 mm, inferior al espesor de la base (2 mm), por lo que se depositó sólo una capa con un *infill* del 100%. El archivo *Gcode* generado se muestra en la *Figura 6.3 a* (la pared delgada en azul y el relleno en amarillo).

Tabla 6.1: Condiciones experimentales de impresión empleadas para fabricar la PC/PFC.

$T_{impresión}$ (°C)	T_{camera} (°C)	Altura de capa (mm)	Ancho de extrusión (mm)	$v_{impresión}$ (mm/s)
265	110	1,7*	2,4**	3,3

* Una altura de capa adecuada se encuentra comprendida en un rango entre el 25-75% del diámetro de la boquilla. El rango en el que se ha podido trabajar ha sido 1,5-1,75 mm.

** Es recomendable que el ancho de extrusión sea un 110-120% mayor que el diámetro de la boquilla. El rango en el que se ha podido trabajar ha sido 1,925-2,1 mm (considerando un diámetro de 1,75 mm, pero en *Simplify3D* se ha considerado de 2 mm).

A pesar de imprimir la pieza sobre una balsa (*raft*) de PC, el *warping* o contracción de la pieza al enfriarse fue un factor determinante para descartar la impresión de la barra entera. Además, la impresión longitudinal sin refuerzos transversales y la acumulación del policarbonato en la zona inferior por los defectos durante la impresión provocaron un encogimiento de la preforma (*Figura 6.3 d*).

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

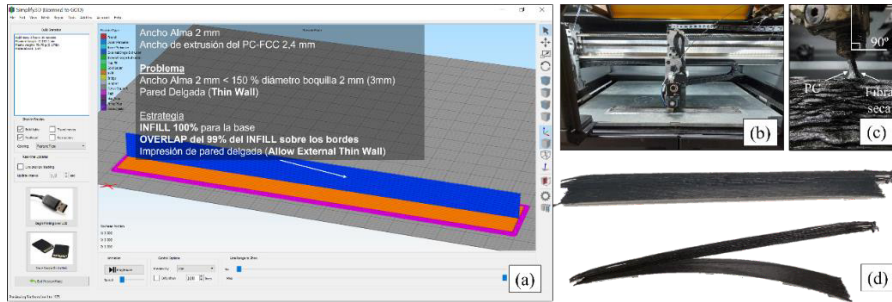


Figura 6.3: Archivo de impresión generado por *Simplify3D* para la impresión de la barra entera (a); proceso de impresión (b); defecto generado al no poder inclinar el extrusor durante la deposición del filamento (c) y PC/PFC impresa y tras el efecto de *warping* del PC (d).

Condiciones de impresión de la PH/PFC

Utilizando los PH/FFC como materia prima, se han fabricado las preformas de fibra de carbono (PH/PFC) utilizando las condiciones de impresión descritas en la *Tabla 6.2* y sin necesidad de una balsa (*raft*) que favorezca la adhesión de la pieza a la cama (a diferencia del PC, el PH no genera *warping*). Se han fabricado las preformas de las secciones B y C de la barra, unidireccionalmente en longitud. El programa de impresión utilizado ha sido *Simplify3D* y a pesar de que el diámetro de la boquilla real es de 1,75 mm, en *Simplify3D* se ha definido de 2 mm con un factor multiplicador de extrusión de 0,9. Para la base de las preformas se ha impreso sólo una capa (altura de capa 1,7 mm < espesor de la base 2 mm) con un relleno en patrón rectilíneo del 100% y sin perímetros o bordes. En cambio, la estrategia de impresión del alma ha sido diferente para cada uno de los tramos. Para la sección B, con un ancho del alma de 2 mm (< ancho de extrusión del filamento de 2,1 mm), se ha optado por una impresión con relleno del 100%, con un patrón de relleno rectilíneo de 0 grados y se ha habilitado la opción de imprimir paredes delgadas (cuando el ancho es <150% diámetro de la boquilla (*Figura 6.4 a*)). En cambio, para la sección C, con un ancho del alma de 3 mm (> ancho de extrusión), para no dejar hueco entre la preforma y el molde, ha sido necesaria la impresión con perímetros, con un relleno del 0% e impidiendo la

superposición de los bordes (*Figura 6.4 b*). En la *Figura 6.4 d* se muestran varias vistas de la correspondiente a la sección C.

Tabla 6.2: Condiciones experimentales de impresión empleadas para fabricar la PH/PFC.

$T_{impresión}$ (°C)	T_{cama} (°C)	Altura de capa (mm)	Ancho de extrusión (mm)	$v_{impresión}$ (mm/s)
210	90	1,7*	2,1**	3,3

* Una altura de capa adecuada se encuentra comprendida en un rango entre el 25-75% del diámetro de la boquilla. El rango en el que se ha podido trabajar ha sido 1,5-1,75 mm.

**Es recomendable que el ancho de extrusión sea un 110-120% mayor que el diámetro de la boquilla. El rango en el que se ha podido trabajar ha sido 1,98-2,16 mm (considerando un diámetro de 1,75mm).

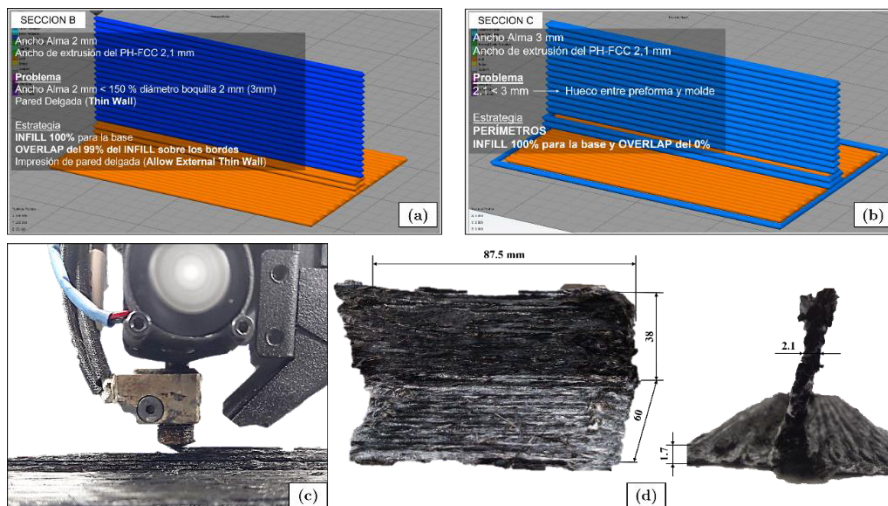


Figura 6.4: Estrategias de impresión en *Simplify3D* de las secciones B (a) y C (b) de la barra con diferente espesor en el alma. Proceso de *Preformado Aditivo* de una preforma a partir de los filamentos de fibra recubiertos con PH (c) y dimensiones de la PH/PFC de la sección B (d).

6.1.2.2. Fabricación del composite final

Molde de inyección

El molde consta de tres partes principales, una base y dos anguladores, que están auto-calefactados mediante calentamiento resistivo, utilizando varias resistencias distribuidas a lo largo de diferentes partes del molde (*Figura 6.5*).

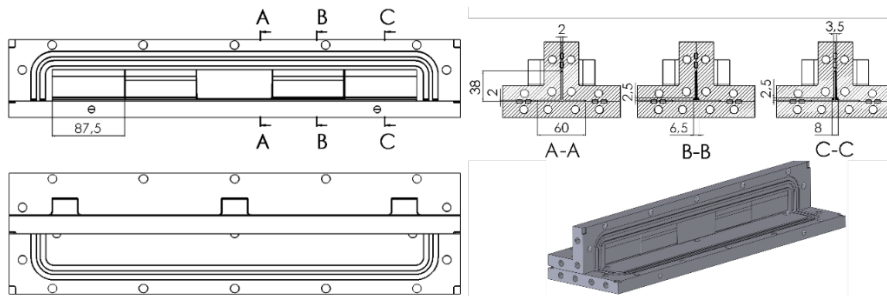


Figura 6.5: Modelo CAD de la geometría del molde y dimensiones de las cavidades de la sección B y C.

La configuración del molde varía según los puntos de inyección utilizados, ya sea con un punto de inyección en el centro y un punto de vacío en el extremo inferior, o con un punto de inyección en el extremo y el vacío en la parte inferior central. Se ha empleado esta disposición por las restricciones encontradas durante el proceso de impresión (*Figura 6.6*). Se ha establecido un volumen de fibra final objetivo del 40%. Para asegurar la homogeneidad térmica a lo largo de toda la pieza, el calentamiento resistivo se ha controlado a través de varias sondas de bayoneta insertadas en los orificios centrales del molde. Alrededor de las cavidades de la geometría se han dispuesto dos canales para las juntas de sellado.

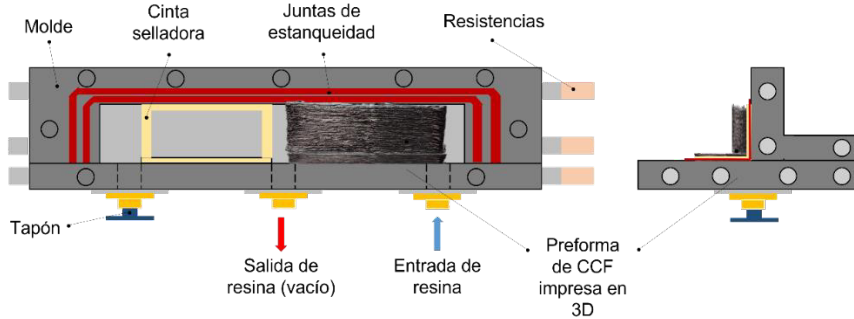


Figura 6.6: Vista longitudinal y transversal del molde de RTM de la barra en T.

Disposición del montaje del proceso RTM, proceso de inyección y condiciones

La secuencia de procesado de RTM ha sido la siguiente: se cierra el molde con las preformas en su interior, se aplica el vacío y se inyecta a vacío constante hasta inyectar todo el volumen de resina. Una vez que la resina haya curado, se desmoldea la pieza. En la *Figura 6.7* se muestra la secuencia dividida en cinco o seis grupos principales dependiendo si se añade una etapa de precalentamiento o no: (1) montaje del molde con la preforma en su interior; (2) precalentamiento y apriete del molde y preforma a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_g del binder fenoxi) para favorecer que las preformas se adapten al molde; (3) mezclado del sistema catalítico Resoltech 1800/1805 en proporción estequiométrica 100:17 a T_{amb} ; (4) inyección de la resina epoxi a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_{gel} 1 h), donde se controla la presión de vacío validando la homogeneización térmica mediante termopares; (5) inicio de la reacción de curado y (6) desmoldeo.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables por una matriz termoestables

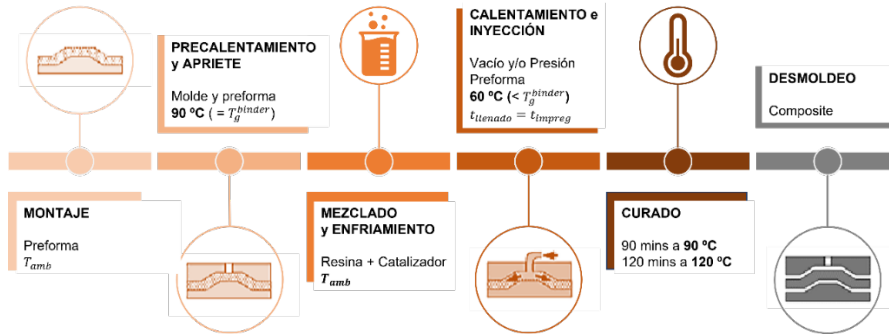


Figura 6.7: Etapas del proceso de inyección por RTM de las PH/PFCs.

A continuación, se ha detallado la puesta a punto del proceso de fabricación. Durante el montaje, se han colocado las juntas de sellado en los canales provistos alrededor de la cavidad del molde, con las preformas en la cavidad de la zona de las alas del perfil. Una vez se ha montado todo, se ha cerrado el molde y se ha hecho una comprobación aplicando presión para validar que el molde no tiene fugas. Para llevar a cabo el inserto de la preforma en la cavidad del molde, se ha dispuesto el molde con el alma del perfil hacia la posición superior, y los canales de entrada y salida en la zona inferior. Esta disposición permite que los posibles defectos de aire atrapado no queden en las zonas de unión entre el alma y las alas del perfil. Para la fabricación del PH/CFC, se ha precalentado el molde a 90 °C y se ha mezclado el sistema catalítico a temperatura ambiente. La estrategia de inyección ha sido lineal y el llenado se ha producido con el molde en condiciones de vacío. En cuanto a las condiciones de contorno, la resina se inyecta en el punto lateral y en el punto central inferior se le aplica el vacío. Las *Figuras 6.8* y *6.9* resumen visualmente las principales etapas de la secuencia de procesos vista en la *Figura 6.7*.

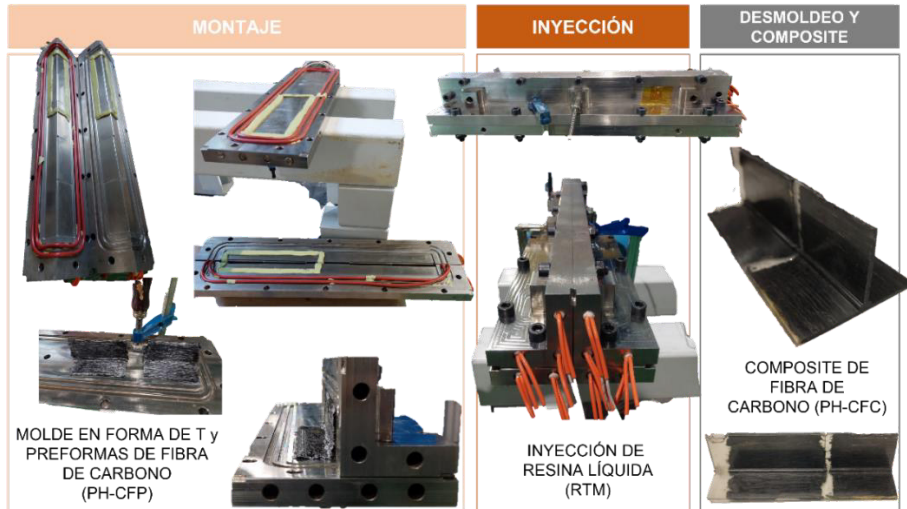


Figura 6.8: Principales etapas del proceso RTM para la fabricación del composite final.

Se ha empleado un bote presurizado para la inyección de resina, permitiendo controlar la presión. Para calcular la cantidad de resina requerida, se ha calculado el volumen de la pieza, suponiendo un volumen de fibra objetivo del 40%. El volumen de la pieza es $31,26 \text{ cm}^3$ y teniendo en cuenta que la densidad de la resina es $1,2 \text{ Kg L}^{-1}$, la cantidad de resina necesaria calculada han sido 22,5 g y 3,82 g de endurecedor. El tiempo de inyección ha sido de unos 15 minutos ($= t_{gel}^{límite}$ de 15 minutos). Luego, se ha obtenido el composite final utilizando un perfil de calentamiento en dos etapas, un curado durante 90 min a 90 °C y un post-curado durante 120 min a 120 °C . Finalmente, el molde se ha dejado enfriar hasta los 20 °C y se ha procedido a desmoldear la pieza. La *Tabla 6.3* resume los parámetros empleados en la fabricación del CFC.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

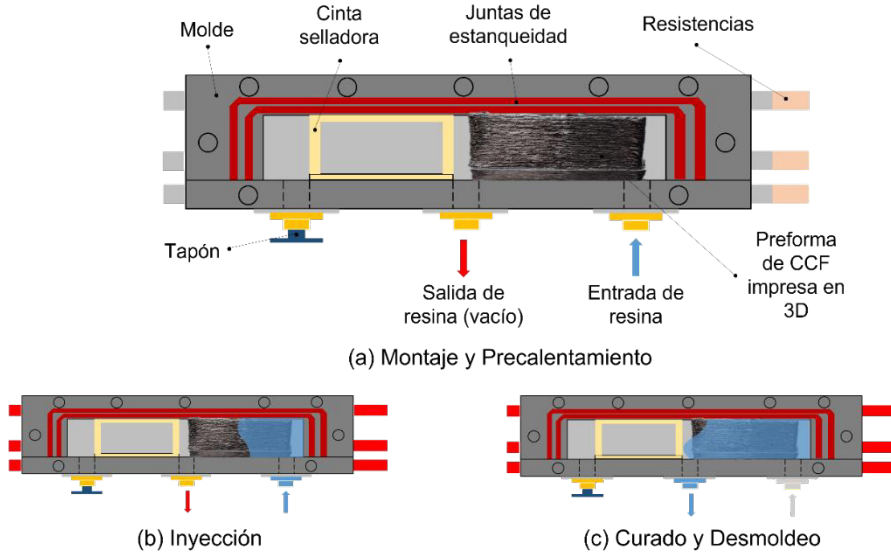


Figura 6.9: Esquema conceptual de la fase de inyección de la resina durante el proceso de RTM.

Tabla 6.3: Condiciones experimentales empleadas para la fabricación del PH/CFC.

Proceso	T_{resina} (°C)	$T_{inyecci}$ (°C)	$P_{inyección}$ (bar)	$t_{llenado}$ (min)	T_{curado} (°C)	t_{curado} (min)	$T_{postcurado}$ (°C)	$t_{postcurado}$ (min)
RTM	amb	60	-1 (vacío)	15	90	90	120	120

6.1.2.3. Caracterización de la PFC y del CFC

Se ha realizado un estudio micrográfico (microscopio óptico con lente LEICA) de la sección transversal de la PH/PFC y de la sección C del PH/CFC obtenido, con pie de 8 mm, para evaluar el efecto del binder de PH sobre el grado de impregnación de la fibra por la resina termoestable durante la inyección de RTM.

6.1.3. Resultados y discusión

6.1.3.1. Caracterización de las PH/PFCs y de los PH/CFCs

Análisis macro- y microscópico de las piezas fabricadas

Las micrografías obtenidas a bajos aumentos (x11.8) de la PH/PFC y del PH/CFC se muestran en las *Figuras 6.10 a y b*, respectivamente. Tal y como se puede observar en la *Figura 6.10 a*, la presencia del PH es mayor en la superficie inferior de los filamentos, lo que se debe al proceso de impresión. En la *Figura 6.10 b* se advierte cierto grado de porosidad en la parte inferior del composite. Respecto a las micrografías obtenidas a mayores aumentos (x400) (*Figuras 6.10 c y d*), se aprecian importantes diferencias en el grado de compactación de las fibras, debido al proceso de inyección. Mientras que en el caso de la PH/PFC (*Figura 6.10 c*) se pueden observar regiones libres de fibras, en el PH/CFC (*Figura 6.10 d*) los fibras se encuentran más juntas entre sí y la matriz en la que se encuentran (fase grisácea) es la resina epoxi, es decir, que han adquirido cierto grado de impregnación. Esto implica que, bajo las condiciones adecuadas, la presencia de PH no dificulta la penetración de la resina epoxi en los hilos de las fibras.

La calidad superficial del PH/CFC tras el proceso de impregnación se muestra en la *Figura 6.11*. Como se advierte en las *Figuras 6.11 a y b*, el resultado es decente, aunque se advierte la presencia de pequeños orificios o huecos en la base (*Figura 6.11 c*). Estos pueden haberse originado por la aparición de burbujas durante el proceso de inyección por RTM. La baja permeabilidad de la fibra ha impedido la correcta impregnación de la resina. Además, la falta de adhesión entre los filamentos impresos o la mala adaptación de la preforma al molde de RTM ha originado canales preferentes (*racetracking*) por los que la resina ha fluido sin impregnar totalmente la PH-PFC, contribuyendo a generar estos defectos.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

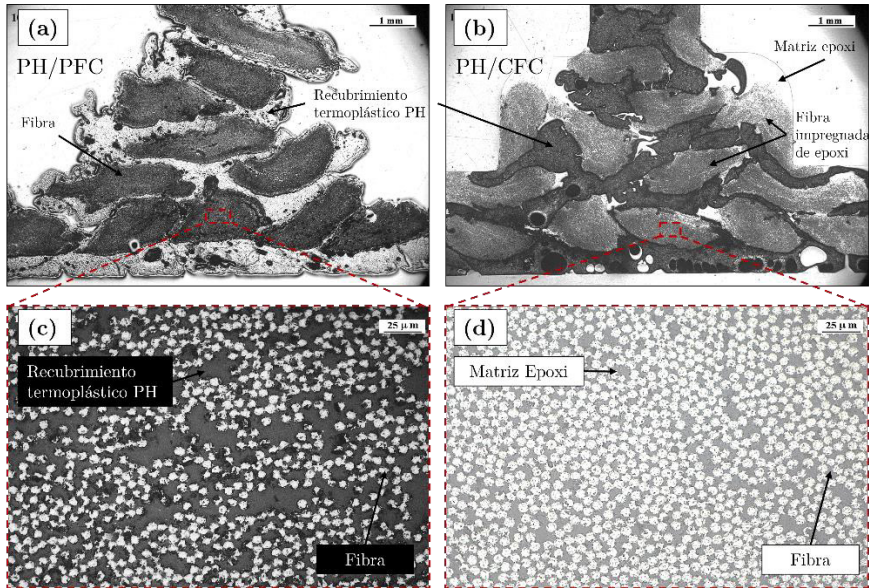


Figura 6.10: Imágenes de microscopía óptica de la sección transversal pulida (a 11.8 aumentos) de la PH/PFC (a), del PH/CFC (b) y ampliación del corte pulido (a 400 aumentos) de la PH/PFC impresa (c) y del PH/CFC (d).

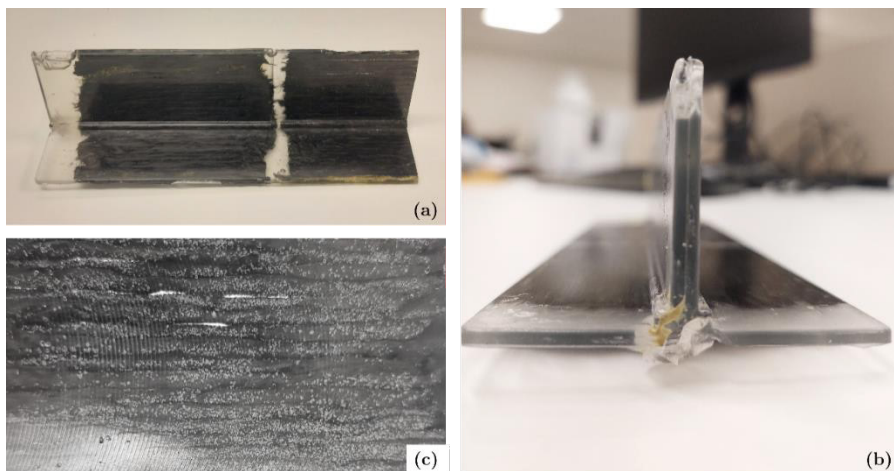


Figura 6.11: Imagen frontal del PH/CFC tras el proceso de RTM (a) y del perfil (b). La presencia de huecos y canales entre los filamentos depositados contribuyen a la aparición de burbujas (c).

6.1.4. Conclusiones

La capacidad de dar formas complejas a preformas de fibras continuas supone un gran salto en el aligeramiento de componentes con muy altas prestaciones mecánicas. En esta sección se ha presentado la fabricación de un composite reforzado de fibra de carbono continua usando la tecnología de fabricación denominada como *Preformado Aditivo*. Se ha concluido que: (i) la impresión del filamento PH/FCC permite la fabricación de preformas con geometrías complejas para la fabricación de composites; (ii) se deben tener en cuenta las condiciones del proceso de impregnación de la preforma con la matriz termoestable para obtener un producto final con las prestaciones esperadas para un composite termoestable-fibra continua. A continuación, se exponen brevemente las condiciones empleadas en esta sección:

- Condiciones de impresión de la preforma: Altura de capa de 1,7 mm y ancho de extrusión de 2,1 mm.
- Estrategia de impresión: 1 capa en la base y el nervio.
- Estrategia de inyección: a vacío, durante 15 minutos y dividida en dos etapas, un precalentamiento previo a 90 °C y otra etapa a 60 °C.

En base a los resultados obtenidos, es necesario optimizar la estrategia de impresión y condiciones para que la preforma se adapte perfectamente al molde. De esta forma, se debería disminuir la presencia de caminos de resina preferentes (*racetracking*). Además, es necesario seguir investigando las condiciones de procesado que favorezcan las interacciones moleculares entre el PH y el sistema catalítico Resoltech 1800/1805.

6.2. Optimización de las condiciones de post-proceso

El objetivo de esta sección es analizar la influencia de los diferentes parámetros de procesado en la fase de post-procesado de las preformas aislando la interacción molecular binder-resina del problema de llenado durante la inyección por RTM.

Prensado en caliente de composites reforzados de fibra de carbono continua

Se ha empleado una prensa de platos calientes para estudiar diferentes condiciones de inyección (temperatura y presión), cantidad de resina y temperatura de la resina, con el objetivo de dar con las condiciones que favorezcan la difusión de la resina epoxi en el binder fenoxi. Para ello, se ha analizado el efecto de dichas condiciones en el grado de solubilidad fenoxi-epoxi.

6.2.1. Método experimental

6.2.1.1. Materiales y métodos

La prensa empleada es la Polystat 200T (Servitec). El molde está compuesto por una placa inferior y una placa superior, de geometría cuadrada. Las dimensiones de la cavidad del molde han sido 3 x 110 x 105 mm³. El sistema resina/endurecedor utilizado es el Resoltech 1800/1805 y su volumen se ha calculado conforme a las dimensiones del molde, teniendo en cuenta que la densidad de la mezcla es 1,12 g mL⁻¹ (extraída de la ficha técnica), el volumen calculado son 34,65 mL y, por tanto, se han empleado 38 g de resina y 6,6 g de endurecedor. Las preformas empleadas se han impreso con el binder fenoxi (PH/PFC) con una altura de capa de 1,5 mm y un ancho de extrusión de 1,8 mm y presentan geometrías diferentes en anchura y largura, con un espesor de 2,7 mm.

6.2.1.2. Procedimientos operativos

En la *Tabla 6.4* se resumen las condiciones de los procedimientos operativos que se han realizado. La temperatura de compactación ha sido establecida de acuerdo con las características de la resina epoxi y teniendo en cuenta que la T_g del binder de fenoxi es de aproximadamente 90 °C. Los diferentes procedimientos operativos han sido los siguientes:

➤ **PO1:** se ha impregnado la PH/PFC a temperatura ambiente con la mezcla resina-endurecedor y se ha colocado sobre el molde compactándose a 120 °C y 10 bar durante 1 h (*Figura 6.12*).

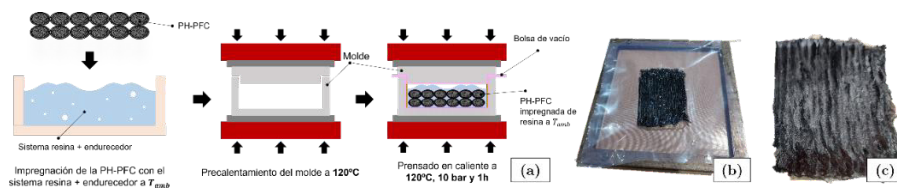


Figura 6.12: Esquema gráfico del **PO1 (a)**. Impregnación de la PH/PFC con el sistema resina/endurecedor y colocación en el molde a temperatura ambiente **(b)**. El PH/CFC obtenido **(c)**.

➤ **PO2:** En este caso, en lugar de impregnar la preforma sumergiéndola en resina, se ha calculado la cantidad de resina necesaria para rellenar el molde. Para evitar el desbordamiento de la mezcla al ser prensada, se ha adherido corcho adhesivo alrededor de la PH/PFC colocada sobre el molde. A continuación, se ha vertido la mezcla resina/catalizador sobre la preforma a temperatura ambiente compactándose a 120 °C y 10 bar durante 1 h (*Figura 6.13*).

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables por una matriz termoestables

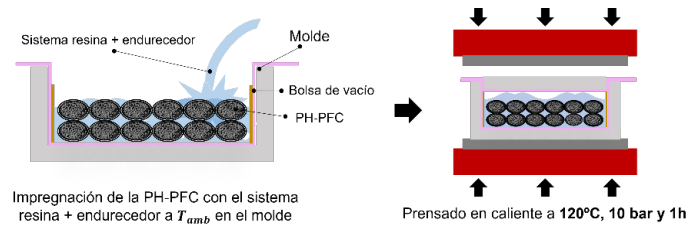


Figura 6.13: Esquema gráfico del PO2.

➤ **PO3:** Se ha precalentado la resina a 120 °C y se ha mezclado con el endurecedor. Esto ha generado un pico exotérmico muy elevado, por lo que la mezcla se ha vertido rápidamente sobre el molde y la preforma precalentados también a 120 °C. Finalmente, se ha compactado a 120 °C y 10 bar durante 1 h (*Figura 6.14*).

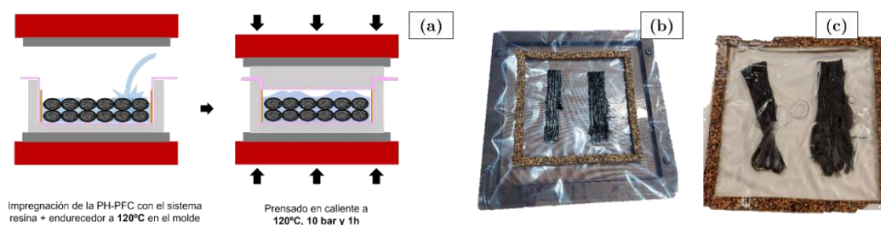


Figura 6.14: Esquema gráfico del PO3 (a). Corcho adhesivo adherido sobre la bolsa de vacío para evitar el desbordamiento de la mezcla resina/endurecedor (b). El PH/CFC obtenido tras el prensado en caliente (c).

➤ **PO4:** Se han procesado dos PH/PFCs con las mismas dimensiones. Por ello, se ha subdividido en dos experimentos, PH/PFC 1 y PH/PFC 2, uno por cada tipo de proceso al que ha sido sometido cada preforma. En ambos procedimientos, se ha desgasificado la resina a temperatura ambiente durante 5 min y se ha mezclado con el endurecedor a esta misma temperatura. Luego, se ha precalentado el molde en la prensa a 120 °C. Mientras que, en el primer ensayo, se ha vertido la mezcla en el molde aún caliente y se ha sumergido la PH/PFC 1 en su interior, en el segundo se ha precalentado la preforma con el molde. Finalmente, se han compactado ambas preformas a 120 °C y 10 bar, durante 1 h (*Figura 6.15*).

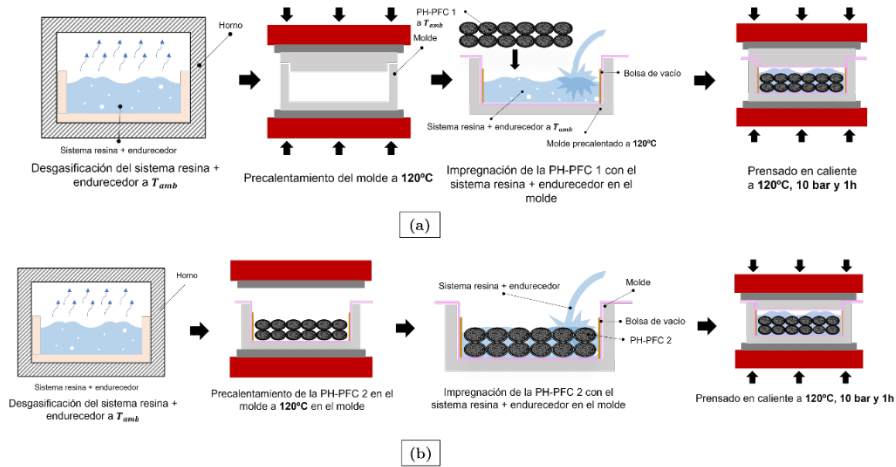


Figura 6.15: Esquema gráfico del experimento con la PH/PFC 1 (a) y con la PH/PFC 2 (b).

Tabla 6.4: Resumen de las condiciones empleadas en los distintos procedimientos operativos aplicados en la prensa de platos calientes.

Ensayo	$T_{Resoltech\ 1800/1805}$ (°C)	$T_{PH/PFC}$ (°C)	T_{Molde} (°C)	Proceso de Impregnación
				de la PH/PFC con Resoltech 1800/1805
PO1	T_{amb}	T_{amb}	120	Impregnación
PO2	T_{amb}	T_{amb}	T_{amb}	Inmersión
PO3	120	120	120	Inmersión
PO4. PH/PFC 1	T_{amb}	T_{amb}	120	Inmersión
PO4. PH/PFC 2	T_{amb}	120	120	Inmersión

6.2.1.3. Técnicas de caracterización

Microscopía óptica

Se ha realizado un estudio micrográfico (microscopio óptico con lente LEICA) de la sección transversal de los PH/CFCs resultantes de los procedimientos operativos anteriores. El objetivo ha sido evaluar el efecto que tienen la temperatura y la presión sobre el binder termoplástico de PH, y, en consecuencia, sobre el grado de impregnación de la fibra por la resina termoestable durante el proceso de prensado en caliente. Los composites se han

cortado, pulido, embebido en una epoxi fluorescente de curado rápido y se han observado utilizando el microscopio mencionado.

6.2.2. Resultados y discusión. Análisis microscópico de los composites.

En este apartado se presenta la caracterización microscópica de los PH/CFCs fabricados siguiendo los procedimientos operativos descritos en el apartado anterior, de manera que en las *Figuras 6.16, 6.17, 6.18 y 6.19* se muestran las micrografías de las secciones transversales de los diferentes PH/CFCs obtenidos.

En la *Figura 6.16 a* la muestra de PH/CFC obtenida mediante el **PO1** se ha delimitado mediante líneas negras discontinuas, con el fin de diferenciarla de la resina de embutición (en verde). Se puede ver que la densidad de empaquetamiento de las fibras de carbono es elevada. De hecho, la fibra se ha quedado contenida en el interior del filamento y no se ha dispersado.

En todos los composites se aprecia que en la capa inferior se acumula el binder y en la superior la fibra se encuentra “desnuda”. Esto se ha debido a dos razones principalmente: por un lado, al hecho de que la extrusión del PH/FCC, tal como se ha explicado en la *sección 2.2.6 del Capítulo 2*, se ha realizado en ángulo recto, y, por otro lado, a la presión de la prensa, que actúa en la parte superior, empujando al fenoxi (en estado gomoso/viscoso a la temperatura de 120 °C) a situarse en la zona inferior del composite.

En la *Figura 6.16 b* se muestra una micrografía obtenida con mayores aumentos, con el fin de evaluar con más detalle la microestructura. Como se puede observar, existe un elevado grado de porosidad (en negro), de manera que gran parte de los poros se hayan en la zona inferior del composite debido al propio proceso de compactación. A su vez, la generación de poros también podría deberse a la presencia de fase termoplástica (PH) que no se solubilizado

con el epoxi durante el proceso de impregnación de la preforma por la resina epoxi.

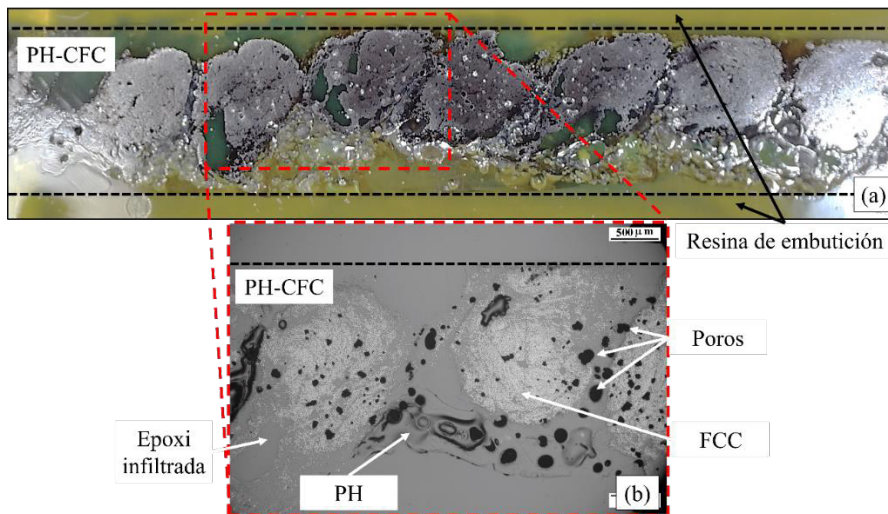


Figura 6.16: Imagen de la sección transversal (a) y ampliación de una región (b) del PH/CFC obtenido mediante el PO1.

La caracterización del **PO1** revela que es necesario favorecer la interacción entre la fase termoplástica y el epoxi para mejorar la impregnación de la fibra y disminuir la porosidad. Por ello, en el **PO2** (*Figura 6.17*), se decidió incrementar la relación binder/resina, aumentando el volumen de la matriz termoestable.

En la fotografía de la *Figura 6.17 a* se aprecia un mayor número de zonas verdes localizadas entre las fibras de los filamentos, debido a la infiltración de la resina en la PH/PFC. Esto se debe principalmente al incremento del volumen de resina y su falta de desgasificación previa que, junto con la elevada viscosidad del binder que recubre las fibras, provoca que, al compactarse, la presión de la prensa fuerce a las burbujas de aire a entrar en el interior del PH y se queden atrapadas.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

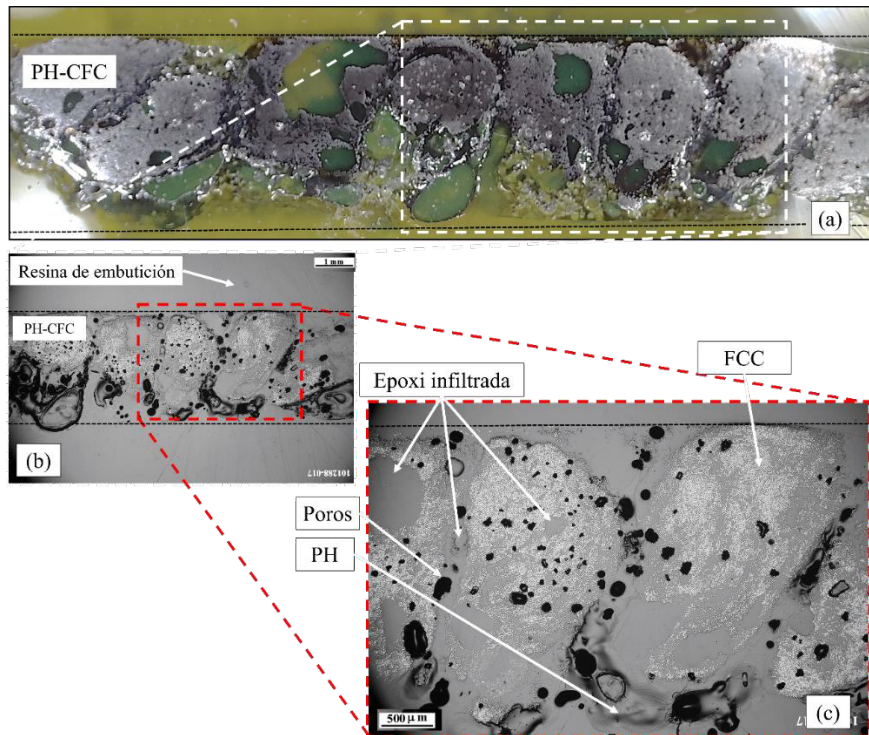


Figura 6.17: Imagen de la sección transversal (a), micrografía de la sección del PH/CFC obtenido mediante el PO2 (b) y ampliación para observar la difusión de la resina en el binder (c).

Tras la caracterización del PO2, se concluye que el incremento del volumen de resina no es una condición suficiente para favorecer la interacción entre la fase termoplástica y el epoxi, siendo necesario incrementar la movilidad de las cadenas de la fase termoplástica (PH en estado sólido por debajo la temperatura de curado). Para ello, en el PO3, se ha incrementado la temperatura hasta 120 °C mediante un precalentamiento de la PH/PFC junto con el molde, así como de la mezcla resina/endurecedor, manteniendo la relación binder/resina igual a la del PO2.

Como resultado, el composite ensayado en el PO3 muestra una gran cantidad de matriz termoestable en la parte superior e inferior de la preforma (Figura 6.18 a). La aceleración de la cinética de curado de la resina por el incremento de la temperatura (resina precalentada a 120 °C y mezclada con el

endurecedor) provoca un pico exotérmico que libera una gran cantidad de energía y esto hace que la resina cure demasiado rápido. Esto se traduce en una menor infiltración entre las fibras y una disminución en el tiempo de interacción entre la fase termoplástica y la termoestable. En la caracterización micrográfica (Figura 6.18 b y c) se puede observar este fenómeno en la degradación del PH (color negro).

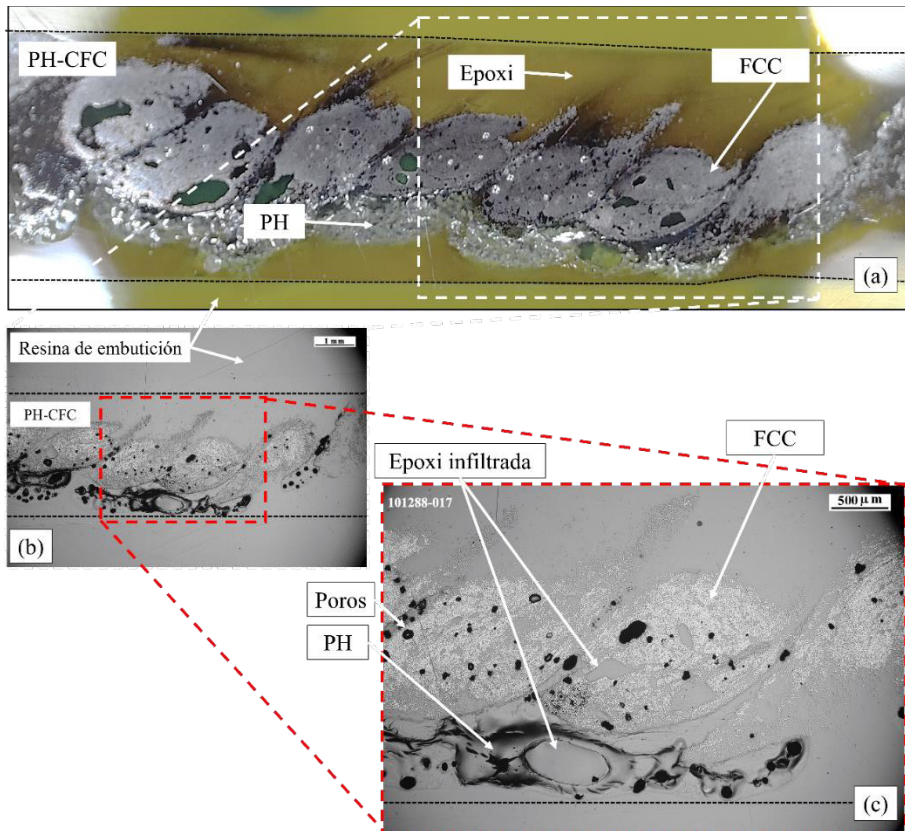


Figura 6.18: Sección transversal del PH/CFC del PO3 (a), micrografía de una región (b) y ampliación para evaluar la impregnación de la fibra y la solubilidad del binder en la resina (c).

En aras de lo anterior, es necesario una mayor interacción entre la fase termoplástica y la termoestable a través de la temperatura, precalentado el molde y la preforma. Sin embargo, precalentar el sistema resina/endurecedor a 120 °C acelera el curado tanto que no da tiempo a que interactúen las dos fases.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

Por ello, en el **PO4**, se ha desgasificado la resina previamente y se ha mezclado con el endurecedor a temperatura ambiente. Se ha de comentar que, dependiendo del ensayo, se ha precalentado a 120 °C sólo el molde en el caso del primer ensayo, y el molde y la preforma en el caso del segundo ensayo.

En el primer ensayo del **PO4**, se ha detectado la presencia de binder en la superficie del composite, por lo que no se ha llevado a cabo su caracterización. La *Figura 6.19 a* muestra que el calentamiento previo de la preforma se traduce en una mayor dispersión de la fibra en el composite, ya que la interacción binder/resina se ve favorecida, haciendo desaparecer el binder termoplástico que actúa como barrera para la impregnación de las FCC por la resina epoxi. Adicionalmente, mezclar el epoxi con el endurecedor a temperatura ambiente ha permitido incrementar el tiempo de interacción entre ambas fases, a medida que éste se calentaba a la temperatura del molde y de la preforma.

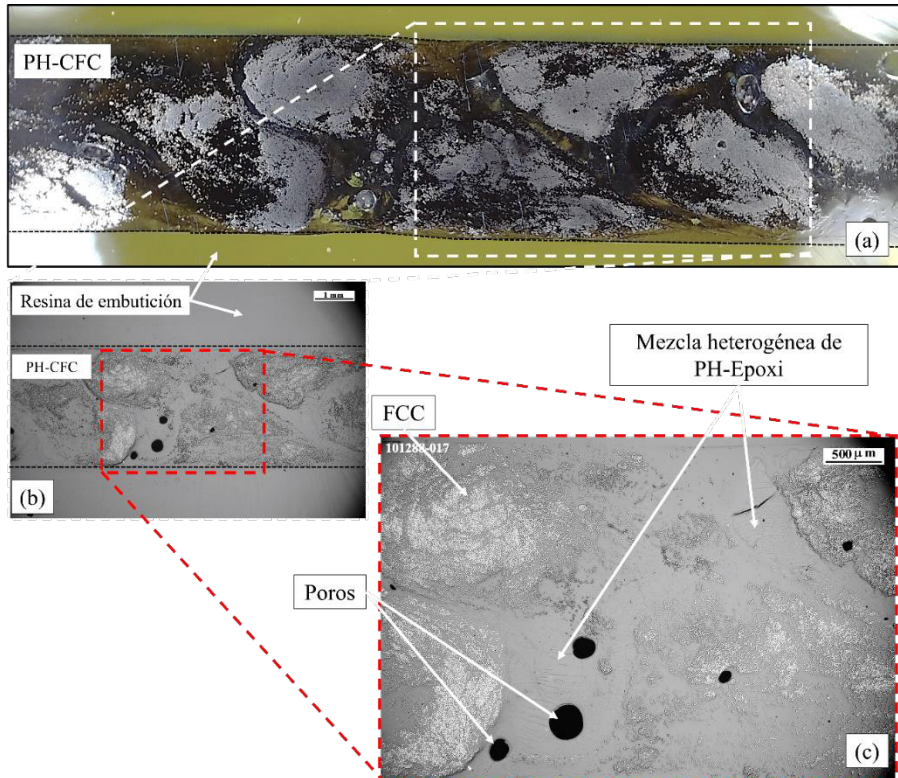


Figura 6.19: Sección transversal del PH/CFC del PO4 (a), micrografía de una región (b) y su respectiva ampliación (c).

Por todo ello, se ha concluido que las condiciones que conllevan la interacción fenoxi/epoxi son: por un lado, un volumen de fase termoestable superior a la termoplástica y, por otro lado, un calentamiento previo de la preforma a 120 °C con la resina desgasificada. En la *Tabla 6.5* se han resumido los parámetros de los ensayos experimentales llevados a cabo en esta sección, así como algunas de las observaciones durante éstos.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

Tabla 6.5: Resumen de los procedimientos operativos con la prensa de platos calientes de las PH/PFCs.

PO	PRECALENTAMIENTO a 120°C	T° del sistema Resoltech1800/1805	Esquema de procesos	OBSERVACIONES
PO1	Molde	T _{amb}	<p>Diagram illustrating the process for PO1. It shows the preheating of the PH/PFC resin at 120°C, followed by the impregnation of the preform. The final step is pressing in a hot plate at 120°C, 10 bar, and 7 minutes.</p>	Se aprecia una fase blanca de la fenoxi a simple vista
PO2	Molde	T _{amb}	<p>Diagram illustrating the process for PO2. It shows the preheating of the PH/PFC resin at 120°C, followed by the impregnation of the preform. The final step is pressing in a hot plate at 120°C, 10 bar, and 7 minutes.</p>	Se observan burbujas en el composite. Se sigue apreciando el binder
PO3	Molde y Preforma	120°C	<p>Diagram illustrating the process for PO3. It shows the preheating of the PH/PFC resin at 120°C, followed by the impregnation of the preform. The final step is pressing in a hot plate at 120°C, 10 bar, and 7 minutes.</p>	Se observan poros superficiales. Se sigue apreciando el binder, aunque en menor cantidad
PO4. PH/PFC 1	Molde	T _{amb}	<p>Diagram illustrating the process for PO4. PH/PFC 1. It shows the preheating of the PH/PFC resin at 120°C, followed by the impregnation of the preform. The final step is pressing in a hot plate at 120°C, 10 bar, and 7 minutes.</p>	Si no se precalienta la preforma antes de mezclarla con la resina, se aprecia binder
PO4. PH/PFC 2	Molde y Preforma	T _{amb}	<p>Diagram illustrating the process for PO4. PH/PFC 2. It shows the preheating of the PH/PFC resin at 120°C, followed by the impregnation of the preform. The final step is pressing in a hot plate at 120°C, 10 bar, and 7 minutes.</p>	No se aprecia binder a simple vista

6.2.3. Conclusiones

En este apartado se han estudiado las condiciones que favorecen la interacción binder/resina mediante ensayos experimentales de compactación en una prensa de platos calientes, teniendo en cuenta aspectos tales como la desgasificación de la resina, las temperaturas de precalentamiento de los distintos componentes o la influencia de la cantidad de resina con respecto al binder. A partir de los resultados obtenidos, se han propuesto unas nuevas condiciones adaptadas a las necesidades del PH/CFC. En todos los casos se ha verificado la calidad del material resultante en términos de porosidad. Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

- Se ha validado el set up de un banco de pruebas, donde se controlan las condiciones de compactación (presión y temperatura), la temperatura de la PH/PFC y la temperatura de la resina al mezclarse con el endurecedor.
- Se ha demostrado que la desgasificación de la resina tiene una gran influencia en la porosidad del PH/CFC. El sobre-volumen de resina y el precalentamiento de la preforma genera una fase heterogénea entre la resina y el binder, lo que demuestra que la optimización de las condiciones de procesado es fundamental.

6.3. Modificación del proceso VARI mediante *VAP*[®] con las condiciones obtenidas

En las secciones anteriores se ha estudiado la influencia de los parámetros de proceso en la fase de inyección del proceso RTM. Se detectaron desafíos en la impregnación de la resina, por la dificultad de la resina para infiltrarse a través del binder de la preforma.

En esta sección se ha investigado la factibilidad del proceso VARI, utilizado en el *Capítulo 5*, para fabricar composites a partir de preformas fabricadas mediante *Preformado Aditivo*, a partir de las conclusiones obtenidas

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

en las secciones anteriores. Para evaluar si el proceso VARI es factible, se ha estudiado la solubilidad del binder PH con la resina epoxi durante el proceso y se ha introducido la membrana *VAP*[®] como mejora del proceso.

6.3.1. Materiales y métodos

6.3.1.1. Preparación de las preformas por *Preformado Aditivo*

Utilizando los PH/FFC como materia prima, se han fabricado las preformas de fibra de carbono (PH/PFC) utilizando las condiciones de impresión descritas en la *Tabla 6.6*. Se han fabricado dos láminas de geometría rectangular (*Figura 6.20 a*), con las dimensiones adecuadas para obtener probetas de flexión (2,8 x 63,5 x 120 mm³, de acuerdo con la norma *ASTM D790-17*) y tracción (2,8 x 50 x 130 mm³, de acuerdo con la norma *ASTM D3039-17*). Ambas se han impreso unidireccionalmente en longitud con un relleno del 100% y sin perímetros, tal y como se ve en la interfaz del programa *Simplify3D* en la *Figura 6.20 b*. En la *Figura 6.20 c* se muestra el proceso de impresión y en *6.20 d*, la preforma a partir de la cual se obtendrán las probetas de tracción.

Tabla 6.6: Condiciones experimentales de impresión empleadas para fabricar las PFCs.

$T_{impresión}$ (°C)	T_{cama} (°C)	Altura de capa (mm)	Ancho de extrusión (mm)	$v_{impresión}$ (mm/s)
210	90	1,5	1,8	3,3



Figura 6.20: Fabricación de láminas a partir de las cuales se obtendrán probetas de flexión y tracción: Modelo *CAD* de la preforma (a), archivo *Gcode* (b), proceso de impresión (c) y PH/PFC (d).

6.3.1.2. Fabricación de las muestras de composite

Membrana Vacuum Assited Process (*VAP*[®])

Una de las modificaciones que incorpora el proceso VARI es el uso de la membrana *VAP*[®] que consiste en un tejido microporoso flexible, permeable al aire y a los volátiles, pero no a la resina, que se coloca sobre el refuerzo fibroso impregnado con resina, antes de cerrar el molde y aplicar el vacío. La función principal de la membrana es crear un sellado hermético alrededor del refuerzo y la resina impregnada para permitir la aplicación efectiva del vacío. Al aplicar el vacío, la membrana se adhiere al molde y ejerce una presión uniforme sobre el refuerzo y la resina, facilitando la eliminación de aire y mejorando la consolidación del material compuesto.

Selección de la temperatura de procesado del binder y de la resina

Las etapas del proceso han sido las siguientes: se precalienta la preforma en una cama calefactada durante un tiempo que asegure la homogenización de la preforma, se mezcla la resina con el endurecedor a temperatura ambiente, se lleva a cabo la infusión y se aplican los ciclos de curado. Teniendo en cuenta la T_g del binder termoplástico PH (90 °C, determinada mediante DSC, ver *Anexo 5*) y la cinética de curado de la resina epoxi (ver *Anexo 4*), se ha seleccionado una temperatura de procesado de 120 °C para poder llevar a cabo el proceso.

Disposición del montaje del proceso VAP, proceso de infusión y condiciones

Se han realizado dos infusiones, una para cada lámina de PH/PFC (flexión y tracción) y se ha seleccionado la infusión con doble bolsa (*Figura 6.21*) como configuración del proceso para ambas, con el objetivo de obtener los composites de fibra de carbono (PH/CFC). El método de infusión de resina se basa en un sistema cerrado en el que se aplica vacío para permitir que la resina impregne las fibras del laminado. En el esquema mostrado en la *Figura 6.22* se utiliza una manguera de entrada para que la resina fluya y se impregne en las fibras hasta alcanzar un punto de saturación. Luego, la resina comienza a fluir a través de una manguera de salida. A continuación, se cierran las válvulas en las mangueras de entrada y salida para detener el flujo de resina. Para facilitar el flujo de resina en el sistema cerrado bajo una presión de vacío de -1 atm, se utilizan materiales auxiliares como el tejido desplegable (*peel-ply*) y la malla de distribución. Estos componentes ayudan a dirigir el flujo de resina de manera uniforme. Es importante destacar que, en el proceso de infusión de resina, las dos superficies de la PH/PFC están en contacto con diferentes superficies: la superficie inferior está en contacto con la plancha metálica, mientras que la superficie superior está en contacto con los materiales auxiliares. Esto puede resultar en acabados superficiales diferentes en el laminado final, como se verá en la *Figura 6.23* en relación con los defectos superficiales. Es importante calcular la cantidad de resina necesaria para las infusiones, buscando un equilibrio entre el llenado y el espesor del laminado, para obtener la mayor cantidad de volumen de fibra en el composite. En este caso, se ha calculado el volumen de cada lámina impresa (el volumen de la lámina de flexión es de 23 cm³ y el de la lámina de tracción de 25 cm³), resultando en cantidades de resina infundida de 26 g para la preforma de flexión y 28 g para la de tracción (la densidad de la mezcla resina/endurecedor es 1,12 g mL⁻¹, extraída de su ficha técnica mostrada en el *Anexo 4*). Es importante tener en cuenta que el binder fenoxi se encuentra acumulado en la parte inferior del tejido (por el proceso de impresión, tal y como se ha

comentado en el *Capítulo 5*), y esto dificulta el flujo de la resina epoxi en el proceso de infusión.

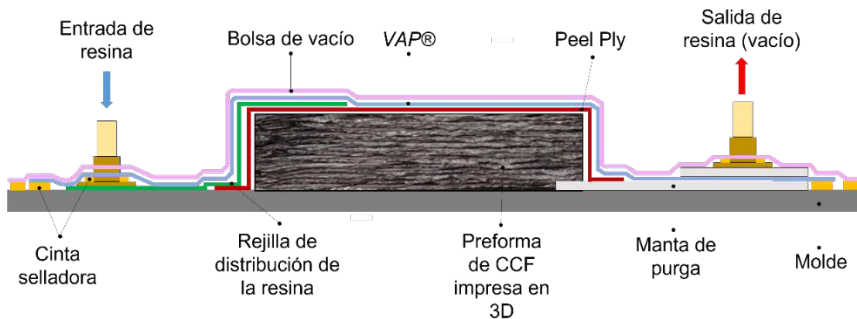


Figura 6.21: Configuración de la bolsa de infusión.

El esquema del proceso (*Figura 6.22*) para ambos PH/CFC ha seguido los siguientes pasos:

- Se ha sellado herméticamente la plancha metálica alrededor del borde para evitar fugas de aire durante el proceso de vacío con la preforma colocada en su interior. Además, se han tenido en cuenta la disposición de canales u orificios para permitir la aplicación del vacío.
- Para la aplicación del vacío, se ha conectado una bomba al montaje a través de los orificios o canales diseñados y se ha extraído el aire atrapado en el interior del molde.
- Tras estos pasos, las PH/PFC se han mantenido a vacío durante 1 hora a 120 °C para reblandecer el binder.
- Una vez transcurrido este tiempo, se ha mezclado la resina y el endurecedor a temperatura ambiente durante 2 minutos y se ha infundido la mezcla en el molde a través de canales específicos a 120 °C. La presión negativa del vacío ayuda a que la mezcla se distribuya de manera uniforme en la PH/PFC, llenando todos los espacios y asegurando una impregnación completa.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

La infiltración de resina en la bomba de vacío se ha evitado utilizando la membrana VAP® (C2003, Trans-Textil-GmbH).

- Una vez que las capas de fibra se han impregnado, se ha llevado a cabo el proceso de curado de la resina durante 60 minutos a 120 °C en una cama calefactada.
- Tras la etapa de curado, se han retirado los PH/CFCs de flexión y de tracción del molde.



Figura 6.22: Parámetros del proceso de infusión y etapas involucradas en el proceso.

6.3.1.3. Caracterización del composite

Morfología

La solubilidad de la fenoxi en la epoxi, así como la impregnación de las fibras por la resina, se comprobó con un microscopio óptico (VHX-1000, Keyence Deutschland GmbH). Para ello, una muestra del composite PH/CFC (15 x 7 x 2,7 mm³) se embebió en una resina acrílica y se pulió. Por otro lado, las superficies de los CFCs fabricados también se evaluaron mediante un análisis visual.

Propiedades Mecánicas y contenido en peso y volumen de fibra en el composite

El módulo a tracción (E_t), la resistencia a la tracción (σ_m) y la deformación a rotura (ε_m) del PH/CFC se determinaron mediante ensayos de tracción, según la norma *ISO 527-4:22*, en una máquina universal de ensayos Instron 5569. Se cortaron probetas de tracción de dimensiones 130 x 10 x 2,7 mm³ a partir de la lámina rectangular del composite obtenido como se ha descrito previamente, y se empleó una velocidad de ensayo de 1 mm min⁻¹. Se ensayaron al menos tres probetas de tracción. Los valores se calcularon a partir de las curvas de tensión-deformación, utilizando las ecuaciones (12), (13) y (14), respectivamente.

$$E_t = \frac{F^{max} \delta_m}{hbL_0} \quad (12)$$

$$\sigma_m = \frac{F^{max}}{hb} \quad (13)$$

$$\varepsilon_m = \frac{\delta_m}{L_0} \times 100 \quad (14)$$

dónde L_0 es la longitud del extensómetro, b y h son el ancho y la profundidad de la muestra ensayada, respectivamente, δ_m es el desplazamiento del extensómetro máximo y F^{max} es la carga máxima en la curva tensión-deformación.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

El módulo a flexión y la resistencia del PH/CFC se analizó mediante ensayos de flexión en tres puntos, según la norma *ASTM D790-17*, en una máquina universal de ensayos Instron 5569. Se cortaron probetas de flexión de dimensiones $120 \times 12,7 \times 2,7 \text{ mm}^3$ a partir de la lámina rectangular del composite obtenido como se ha descrito previamente, y se empleó una velocidad de flexión de 5 mm min^{-1} . La separación entre apoyos fue de 115 mm y se ensayaron al menos tres probetas de flexión. A partir de las curvas de tensión-deformación, se determinaron el módulo de elasticidad (E_b), la resistencia a la flexión (σ_{fM}) y la deformación a la flexión en el momento de la rotura (ε_{fB}), de acuerdo con las ecuaciones (9), (10) y (11) presentadas en la sección 5.2.3.2 del Capítulo 5.

El contenido en porcentaje en peso (W_{FCC}^{CFC}) y volumen (V_{FCC}^{CFC}) de fibra en el composite se ha calculado tal y como se describe en la sección 5.2.3.2 del Capítulo 5.

6.3.2. Resultados y discusión

6.3.2.1. Morfología

La Figura 6.23 muestra la microestructura de la sección transversal del PH/CFC, observada mediante un microscopio óptico. Las micrografías obtenidas a bajos aumentos ($\times 5$, Figura 6.23 a) sugieren que la resina epoxi penetra en los filamentos de fibras de la preforma, dándose una relativamente correcta impregnación de las fibras de carbono continuas, pero sin que el binder de fenoxi se disuelva completamente en la epoxi. A mayores aumentos ($\times 50$, Figura 6.23 b) se advierten, por un lado, dentro de los filamentos, las hebras de fibra en blanco, rodeadas por la resina en un gris más claro, y, por otro lado, la fenoxi (gris más oscuro). Cabe mencionar que no se ha detectado la presencia de poros en ninguno de los composites, como se puede apreciar en las micrografías obtenidas a mayores aumentos ($\times 10$, Figura 6.23 c). Esto puede haberse debido a la incorporación de la membrana VAP®.

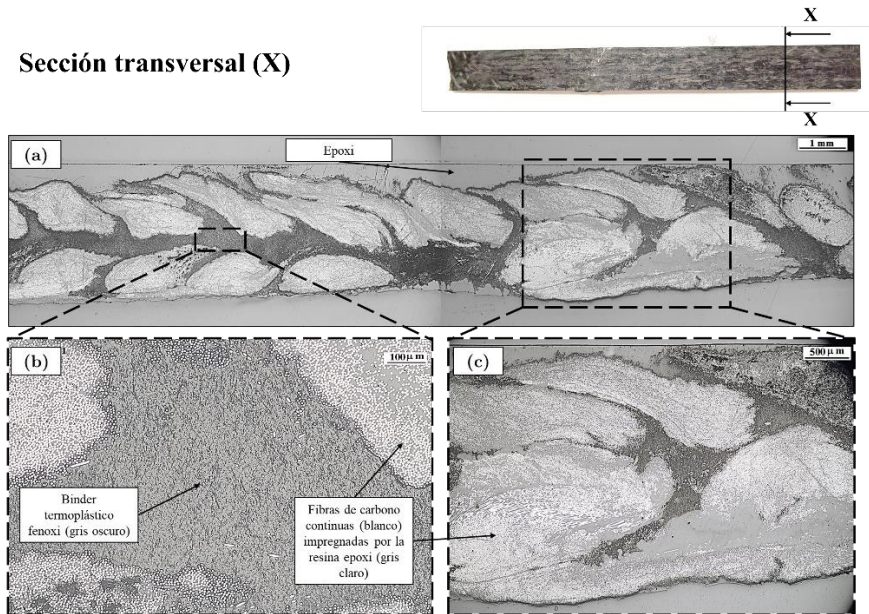


Figura 6.23: Micrografía óptica de la sección transversal de una probeta de flexión (a), magnificación óptica de las fibras de carbono impregnadas por la resina (b) y amplificación de una regiones (c).

En cuanto a la calidad superficial del PH/CFC que se muestra en la *Figura 6.24*, la presencia de fibra seca en la superficie de fractura de la probeta de tracción sugiere una escasa de impregnación de la resina durante el proceso de infusión, posiblemente por la baja permeabilidad de la fibra que ha impedido la impregnación por la resina. En este sentido, deben considerarse las diferencias entre la superficie en contacto con la plancha metálica (*Figura 6.24 a*) y la superficie en contacto con los materiales auxiliares (*Figura 6.24 b*). La cara de la muestra en contacto con la superficie de la plancha metálica es lisa debido a que la temperatura alcanzada es mayor que la de la cara superior de la muestra, que muestra cierta rugosidad. Por último, no se advierte la presencia de poros abiertos, lo que podría ser el resultado de haber empleado la membrana *VAP*[®].

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

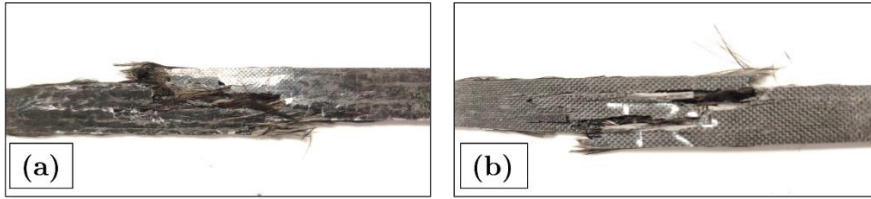


Figura 6.24: Calidades superficiales de ambas superficies; en contacto con la plancha metálica (a) y con los materiales auxiliares (b).

6.3.2.2. Propiedades mecánicas y contenido en peso y volumen de fibra en el composite

Tracción

El comportamiento mecánico a tracción del PH/CFC se ha ensayado sin lengüetas o *tabs/coupons* (con lija), a una velocidad de 1 mm/min y las curvas de tensión-deformación obtenidas se muestran en la *Figura 6.25 a*. El módulo de tracción, la resistencia a la tracción y la deformación a rotura, así como el porcentaje en peso y en volumen de la fibra en el composite, se muestran en la *Tabla 6.7*. Como puede observarse, el PH/CFC mostró un módulo de 51 GPa y una resistencia de 601 MPa.

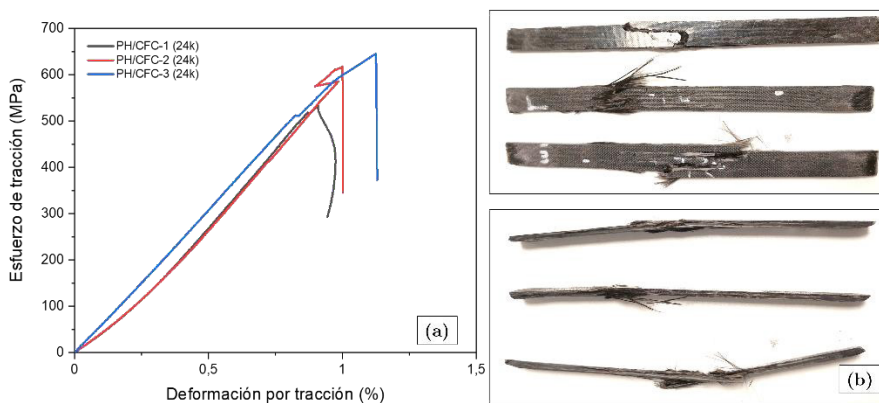


Figura 6.25: Curvas tensión-deformación del PH/CFC (a) y diferentes vistas de las tres probetas ensayadas tras la prueba de tracción (b).

Tabla 6.7: Módulo a tracción (E_t), esfuerzo a tracción (σ_m) y deformación por tracción (ε_m) promedio de las probetas obtenidas del PH/CFC.

CFC	$W_{FCC}^{CFC}(\%)$	$V_{FCC}^{CFC}(\%)$	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ε_m (%)
PH/CFC (24k)	55	43	51 ± 8	601 ± 59	$1,00 \pm 0,09$

Flexión

El comportamiento mecánico a flexión del PH/CFC se midió mediante ensayos de 3 puntos y las curvas de tensión-deformación obtenidas se muestran en la *Figura 6.26 a*. El módulo de elasticidad, la resistencia a la flexión y la deformación a rotura, así como el porcentaje en peso y en volumen de la fibra en el composite, se muestran en la *Tabla 6.8*.

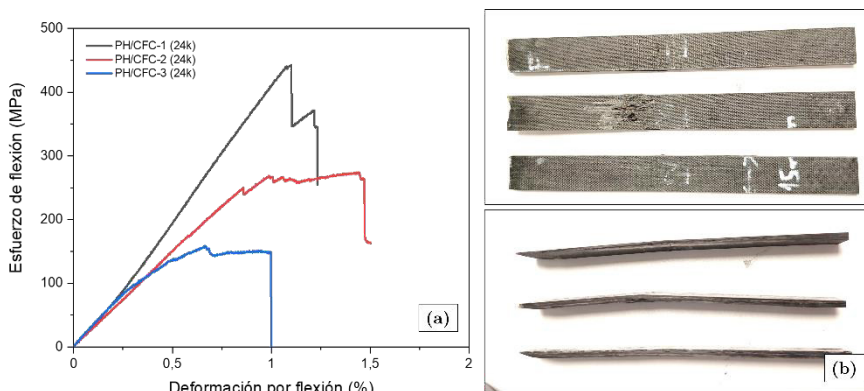


Figura 6.26: Curvas esfuerzo-deformación del PH/CFC (a) y diferentes vistas de las tres probetas ensayadas tras la prueba de flexión (b).

Tabla 6.8: Módulo a flexión (E_b), esfuerzo a flexión (σ_{fM}) y deformación por flexión (ε_{fB}) de las probetas obtenidas del PH/CFC.

CFC	$W_{FCC}^{CFC}(\%)$	$V_{FCC}^{CFC}(\%)$	E_b (GPa)	σ_{fM} (MPa)	ε_{fB} (%)
PH/CFC (24k)	55	43	37 ± 7	309 ± 142	$1,07 \pm 0,39$

Como se puede observar, las propiedades a tracción son superiores respecto a las de flexión, de manera que el módulo y la resistencia a tracción son un 16% y un 32% superiores, respectivamente. Si bien, en [83] se

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

argumenta que esta discrepancia puede atribuirse a que el ensayo de tracción se ha realizado en la dirección de la orientación de la fibra, la correlación de ambos ensayos no es evidente, al tratarse de un material que no es isótropo y su estructura es laminar.

En cuanto a la comparación de las propiedades mecánicas de las probetas de PH/CFC (24k) obtenidas en el ensayo de flexión de este capítulo con respecto a las obtenidas en el *Capítulo 5 (sección 5.3.4, Tabla 5.10)*, se aprecia una disminución en el módulo a flexión del 25% y una disminución en la resistencia del 46%, a pesar de un incremento en volumen de fibra del 9%. Una de las razones por las cuales no se demuestra una correlación entre el incremento del contenido de fibra con la obtención de mejores propiedades mecánicas es porque, como se ha comentado en el análisis de la morfología de la *sección 6.3.2.1*, la presencia de fibras no impregnadas en las superficies fracturadas de las probetas de flexión indica una mala impregnación de las fibras por la matriz epoxi durante la fabricación, lo que explicaría las bajas propiedades.

6.3.3. Conclusiones

En esta sección se ha estudiado la factibilidad del proceso convencional de obtención de composites VARI modificado con la tecnología *VAP*[®], aplicado a preformas fabricadas por *Preformado Aditivo*.

Para ello, se han fabricado preformas con una geometría simple y se han infundido con las condiciones identificadas como óptimas en la sección anterior, es decir, la desgasificación de la resina y una etapa de precalentamiento de la preforma a 120 °C.

Si bien se ha visto en resultados anteriores cómo el incremento en la temperatura de procesado ha favorecido la interacción entre el binder termoplástico y la resina epoxi, el estudio de los resultados de esta sección ha demostrado que el incremento en la temperatura acelera la reacción de curado,

impidiendo la correcta impregnación de la preforma. Esto resulta en unas propiedades del composite finales inferiores a las de uno fabricado por procesos convencionales. Por tanto, se ha concluido que, o bien se debe elegir otra resina que soporte altas temperaturas, o bien, se disminuye la temperatura de procesado en un rango entre los 60 y los 120 °C para favorecer las interacciones epoxi-fenoxi, sin que la reacción de curado se vea acelerada en exceso.

Por consiguiente, en la siguiente sección se estudia la aplicación de una temperatura de procesado intermedia (90 °C), llevando a cabo varios ensayos de RTM.

6.4. Optimización del proceso RTM mediante la fabricación de una pieza a escala semi-industrial

En las secciones anteriores se ha detectado la necesidad de fabricar una preforma con una geometría que se adapte a la cavidad del molde, de manera que no queden huecos por los que la resina pueda fluir sin impregnar el interior de la preforma. En consecuencia, se ha remarcado la necesidad de seguir investigando diferentes estrategias de impresión (optimización de la altura y el ancho de capa, sobredimensión de la preforma, etc.). También se ha observado que, para una adecuada impregnación de la preforma, el grado de interacción entre el binder termoplástico de fenoxi y la resina epoxi que actúa como matriz del composite bajo estudio en esta Tesis Doctoral debe ser suficiente para permitir el flujo de la resina entre la fibra seca de la preforma. En este sentido, el uso de una temperatura elevada y presión favorecerían la interacción binder-resina. Sin embargo, se ha visto que al emplear una temperatura de proceso demasiado elevada se produce un curado ultra-rápido, disminuyendo notablemente el grado de impregnación de las fibras por la resina epoxi. En esta sección, se han retomado los ensayos de RTM de la primera sección del presente capítulo para la fabricación de la barra con perfil en “T” con objeto de i) continuar investigando cuáles son las condiciones

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

adecuadas para la fabricación del composite final, así como ii) obtener una pieza hecha de material compuesto, a escala semi-industrial, a partir de una preforma fabricada por *Preformado Aditivo*.

6.4.1. Materiales y métodos

6.4.1.1. Preparación de las preformas por *Preformado Aditivo*

De la misma forma que se ha hecho en la *sección 6.1*, se ha empleado el PH/FCC como materia prima para la impresión de las preformas. Tras haber comprobado la viabilidad del ensayo RTM con las dos preformas (secciones B y C), en esta sección se ha decidido fabricar ambas secciones en una sola preforma. Para ello, se han considerado los cambios de espesor en el alma, así como en los pies de refuerzo localizados en la unión entre el alma y la base. Las PH/PFCs se han impreso unidireccionalmente en longitud. El programa de impresión utilizado ha sido *Simplify3D* y a pesar de que el diámetro de la boquilla real es de 1,75 mm, en *Simplify3D* se ha definido de 2 mm con un factor multiplicador de extrusión de 0,9.

Uno de los objetivos de esta sección ha sido la investigación de diferentes estrategias de impresión (modificando la altura de capa o el ancho de extrusión, por ejemplo) para evitar la aparición de caminos preferentes. Por este motivo, las condiciones de impresión, así como las dimensiones de la preforma, se han modificado en cada ensayo y no se ha visto apropiado describirlas en este apartado, sino más adelante.

6.4.1.2. Fabricación de las muestras de composite

El molde y la disposición del montaje del proceso de RTM han sido los mismos que los descritos en la primera sección. Únicamente, en el segundo y tercer experimento, se ha variado la secuencia de procesado, eliminándose la etapa previa de precalentamiento y apriete del molde, como se

muestra en la *Figura 6.27*. Las condiciones de inyección han variado para cada experimento y se comentan más adelante.

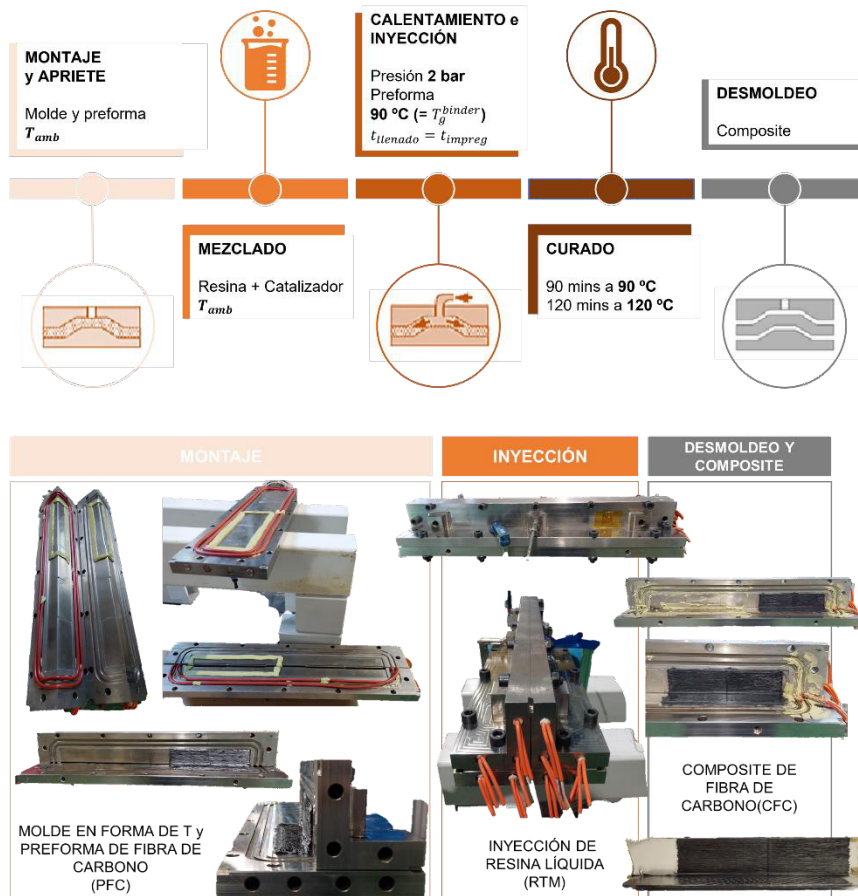


Figura 6.27: Etapas del proceso de inyección por RTM de las PH/PFCs relativas al segundo y tercer ensayo.

6.4.1.3. Ensayos y comparación

Las pruebas que se han llevado a cabo en esta sección han sido las siguientes:

➤ **PH/PFC-2:** Este ensayo ha abordado el problema de la aparición de caminos preferentes (*racetracking*) mediante el sobredimensionamiento de la pieza para no dejar hueco entre la preforma y el molde, es decir, se ha modificado la geometría en el CAD de la pieza. Se ha dividido en dos pruebas: (a) se ha aumentado el espesor del alma de la sección

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

C de 3 a 4 mm y (b) se ha incrementado también la base a 4 mm. Como el espesor de la base es uniforme para toda la pieza, se ha sobredimensionado por igual. En cambio, la sobredimensión del alma sólo ha sido en la sección C, que se corresponde con el canal de entrada de la resina en el molde RTM (efecto “tapón”).

- *PH/PFC-2 a*: Para la base de la preforma se ha impreso sólo una capa (altura de capa 1,7 mm < espesor de la base 2 mm) con un relleno en patrón rectilíneo del 100% y sin perímetros o bordes. La estrategia de impresión del alma ha sido la misma para todas las secciones de la preforma, condicionada por la sobredimensión de la sección C. La sección se imprime mediante la impresión de dos columnas de filamentos (*Figura 6.28 b*). Tanto para la sección B, con un ancho del alma de 2 mm (> ancho de extrusión del filamento de 1,9 mm) como para la sección C, con un ancho del alma de 4 mm (> ancho de extrusión del nervio $1,9 \times 2 = 3,8$ mm), ha sido necesaria la impresión con perímetros, con un relleno del 0% e impidiendo la superposición de los bordes, “*outlines overlap*” 0% (*Figura 6.28 d*). Esta opción permite (o impide) el solapamiento de los bordes o perímetros con el relleno. En la *Figura 6.28* se muestran las rutas de deposición del PH/FFC obtenidas de *Simplify3D* y la preforma impresa. Las condiciones de impresión del ensayo se encuentran en la *Tabla 6.9*.

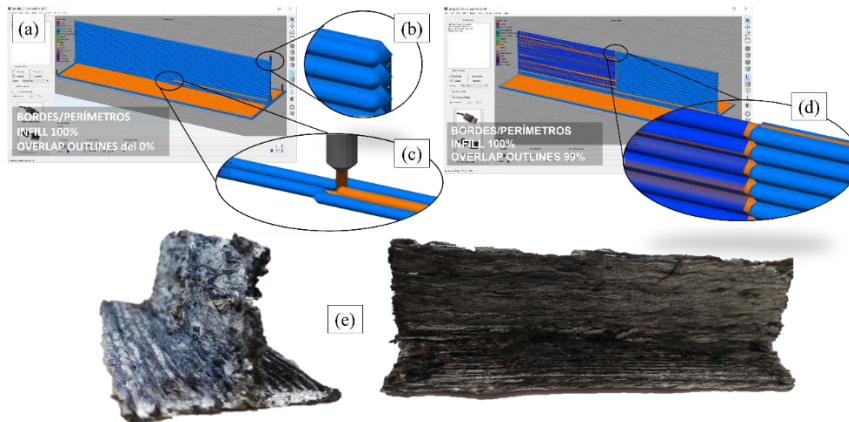


Figura 6. 28: Estrategias de impresión en *Simplify3D* de la *PH/PFC-2 a* (a); detalle del nervio (b); detalle del cambio de espesor en el alma (c) y detalle del problema del solapamiento (d). *PH/PFC-2 a* impresa (e).

Tabla 6.9: Condiciones de impresión empleadas para fabricar la *PH/PFC-2 a*.

$T_{impresión}$ (°C)	T_{cama} (°C)	Altura de capa (mm)	Ancho de extrusión (mm)	$v_{impresión}$ (mm/s)
210	90	1,7	1,9	3,3

Tras esta primera prueba se ha comprobado cómo la base sigue siendo demasiado estrecha, y esto podría generar huecos entre la preforma y el molde de inyección. Por ello, en el siguiente ensayo, se ha decidido sobredimensionar también la geometría de la base de la pieza de 2 a 4 mm.

- *PH/PFC-2 b*: Para la base de la preforma se han impreso dos capas (altura de capa $1,7 \times 2 = 3,4$ mm > espesor de la base 3 mm) con un relleno en patrón rectilíneo del 100% y sin perímetros o bordes. Así como en *Simplify3D* se puede modificar el ancho superponiendo filamentos con el comando “*Outlines Overlap*”, no se ha encontrado una opción para superponer en altura, por tanto, la base quedará sobredimensionada. Esto se ha corregido durante la etapa de precalentamiento y apriete, amoldando la preforma a la cavidad del molde. La estrategia de impresión del alma ha sido la misma que la anterior. En la *Figura 6.29* se muestran las rutas de

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

deposición del PH/FCC obtenidas de *Simplify3D* y la preforma impresa. Las condiciones de impresión son las mismas que la de la *Tabla 6.9*.

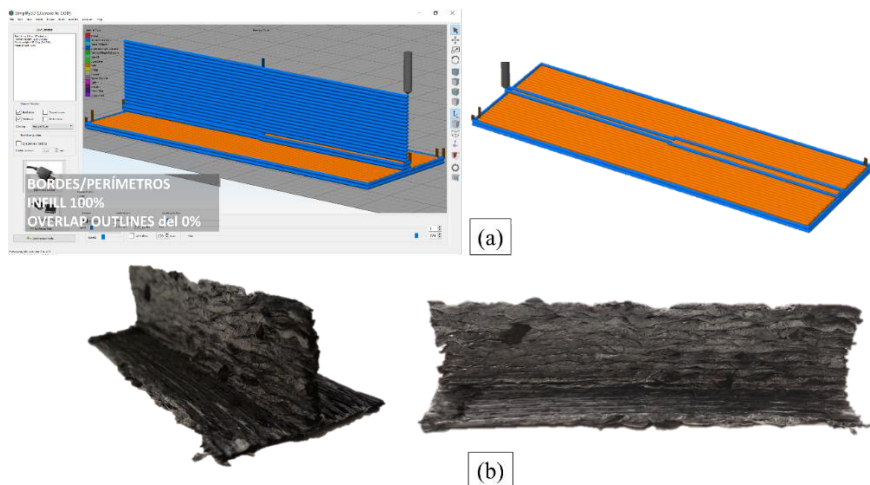


Figura 6.29: Estrategias de impresión en *Simplify3D* de la PH/PFC-2 b junto con un detalle de la base y el cambio de espesor en el pie de refuerzo (a) y PH/PFC-2 b impresa (b).

La secuencia de procesamiento de RTM ha sido la misma que la del ensayo realizado en la *sección 6.4.1.2* (*Figura 6.27*). El tiempo de inyección ha sido de 20 minutos. La *Tabla 6.10* resume los parámetros empleados en la fabricación del PH-CFC-2 b y en la *Figura 6.30* se muestra el composite PH/CFC-2 b fabricado.



Figura 6.30: Composite PH/CFC-2 b fabricado a partir de la PH/PFC-2 b.

Tabla 6.10: Condiciones experimentales de inyección del sistema catalítico empleadas para obtener el PH/CFC-2 b.

Tecnología de *Preformado Aditivo* aplicada a composites termoestables de altas prestaciones

Proceso	T_{resina} (°C)	$T_{inyección}$ (°C)	$P_{inyección}$ (bar)	$t_{llenado}$ (min)	T_{curado} (°C)	t_{curado} (min)	$T_{postcurado}$ (°C)	$t_{postcurado}$ (min)
RTM	amb	60	-1 (Vacío)	20	90	90	120	120

➤ **PH/PFC-3:** Tras las pruebas anteriores, se encontraron problemas a la hora de cerrar el molde por el excesivo incremento en el espesor de la base de la *PH/PFC-2 b* (4 mm). Por ello, en este tercer ensayo se han introducido dos modificaciones.

- La primera se ha centrado en corregir la sobredimensión de la base, reduciendo su espesor a 3 mm, que sigue estando sobredimensionada con respecto a la cavidad del molde (2 mm). Para ello, se ha modificado la altura de capa de 1,7 a 1,5 mm y el ancho de extrusión de 1,9 a 1,8 mm. Además, como se verá más adelante, estos cambios han mejorado el aspecto visual de la preforma. Por tanto, para la base de la preforma se han impreso dos capas (altura de capa 1,5 x 2 = 3 mm = espesor de la base 3 mm) con un relleno en patrón rectilíneo del 100% y sin perímetros o bordes. La estrategia de impresión del alma ha sido la misma que la de la *PH/PFC-2 b*. La sección C se imprime mediante la deposición de dos columnas de filamentos. Tanto para la sección B, con un ancho del alma de 2 mm (> ancho de extrusión del filamento de 1,8 mm) como para la sección C, con un ancho del alma de 4 mm (> ancho de extrusión del nervio 1,8 x 2 = 36 mm), ha sido necesaria la impresión con perímetros, con un relleno del 0% e impidiendo la superposición de los bordes, “*outlines overlap*” 0%. Los parámetros de impresión se muestran en la *Tabla 6.11*. En la *Figura 6.31* se muestran las principales dimensiones de la **PH/PFC-3** impresa.

- La segunda modificación está relacionada con la impregnación de la preforma, actuando sobre el grado de interacción entre el PH y el sistema catalítico para permitir el flujo de la resina entre la fibra seca de la preforma. Como se ha comentado, el proceso de inyección a una determinada temperatura, dentro del rango de temperaturas del sistema catalítico, y

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

presión, favorece la interacción binder-resina. Aquí, se ha suprimido la etapa de precalentamiento y se ha realizado la inyección a 90 °C. Las condiciones de inyección se encuentran resumidas en la *Tabla 6.12*.



Figura 6.31: Proceso de *Preformado Aditivo* de la **PH/PFC-3** a partir de los filamentos de FCC recubiertos con PH como sus dimensiones principales.

Tabla 6.11: Condiciones de impresión empleadas para fabricar la **PH/PFC-3**.

$T_{impresión}$ (°C)	T_{cama} (°C)	Altura de capa (mm)	Ancho de extrusión (mm)	$v_{impresión}$ (mm/s)
210	90	1,5	1,8	3,3

Para la fabricación del **PH/CFC-3** (*Figura 6.32*), se ha calentado el molde a 90 °C y se ha mezclado el sistema catalítico a temperatura ambiente. La estrategia de inyección ha sido lineal y el llenado se ha producido con el molde en condiciones de vacío. En cuanto a las condiciones de contorno, la resina se inyecta en el punto lateral a una presión de 2 bares y en el punto central inferior se le aplica el vacío. El tiempo de inyección ha sido de unos 10 minutos ($< t_{gel}$ (90 °C) de 20 minutos). Luego, se ha obtenido el composite final utilizando un perfil de calentamiento en dos etapas, un curado durante 90 min a 90 °C y un postcurado durante 120 min a 120 °C. Finalmente, el molde se ha dejado enfriar hasta los 20 °C y se ha procedido a desmoldear la pieza. La *Tabla 6.12* resume los parámetros empleados en la fabricación del **PH/CFC-3**.



Figura 6.32: Composite **PH/CFC-3** fabricado a partir de la **PH/PFC-3**.

Tabla 6.12: Condiciones experimentales de inyección del sistema catalítico empleadas para obtener el **PH/CFC-3**.

Proceso	T_{resina} (°C)	$T_{inyección}$ (°C)	$P_{inyección}$ (bar)	$t_{llenado}$ (min)	T_{curado} (°C)	t_{curado} (min)	$T_{postcurado}$ (°C)	$t_{postcurado}$ (min)
RTM	amb	90	2	10	90	90	120	120

➤ **PH/PFC-4:** En este ensayo, por un lado, se ha fabricado por *Preformado Aditivo* el alma de la pieza de igual forma que el experimento anterior y, por otro lado, se han empleado telas de tejido de fibra de carbono 0/90 para la base (*Figura 6.33 b y c*). El objetivo de hacer el composite híbrido es porque de esta forma, dado que la permeabilidad del tejido es mayor que la de la preforma del alma, éste se saturará antes y obligará a la resina a fluir por el alma. Se ha empleado el tejido 0/90 en lugar de unidireccional (orientación de las fibras similar a las de las fibras del PH/PFC), para que las fibras a 90° frenen el flujo de resina. El gramaje de las capas de tejido ha sido 0,38 mm/capa y se han empleado 5 capas (1,9 mm). La estrategia de impresión del alma ha sido la misma que la de la **PH/PFC-3** (*Figura 6.33 a*). Los parámetros de impresión se muestran en la *Tabla 6.13*.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables por una matriz termoestables

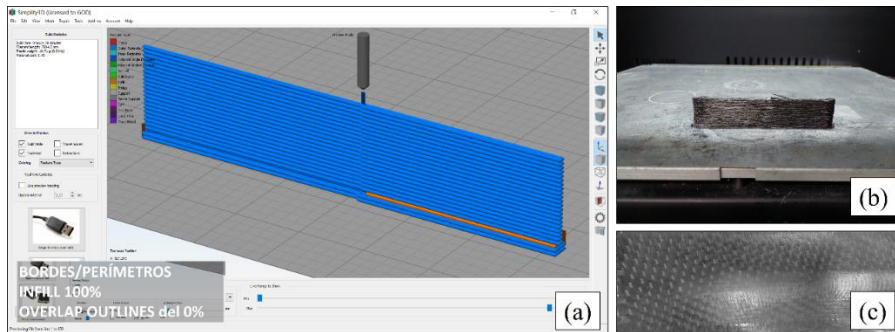


Figura 6.33: Estrategia de impresión en *Simplify3D* de la **PH/PFC-4** (a); alma de la **PH/PFC-4** impresa (b) y tejido empleado para la base (c).

Para la fabricación del **PH/CFC-4** (Figura 6.34), se ha colocado el alma de la preforma entre los dos angulares del molde y se han colocado las telas de tejido sobre la parte inferior del molde. Después, se ha calentado el molde a 90 °C y se ha mezclado el sistema catalítico a temperatura ambiente. La estrategia de inyección ha sido lineal y el llenado se ha producido con el molde en condiciones de vacío. En cuanto a las condiciones de contorno, la resina se inyecta en el punto lateral a una presión de 2 bares y en el punto central inferior se le aplica el vacío. El tiempo de inyección ha sido de 5 minutos ($< t_{gel}$ (90 °C) de 20 minutos). Luego, se ha obtenido el composite final utilizando un perfil de calentamiento en dos etapas, un curado durante 90 min a 90 °C y un postcurado durante 120 min a 120 °C. Finalmente, el molde se ha dejado enfriar hasta los 20 °C y se ha procedido a desmoldear la pieza. La *Tabla 6.13* resume los parámetros empleados en la fabricación del **PH/CFC-4**.



Figura 6.34: Composite PH/CFC-4 fabricado a partir de la PH/PFC-4.

Tabla 6.13: Condiciones experimentales de inyección del sistema catalítico empleadas para obtener el PH/CFC.

Proceso	T_{resina} (°C)	$T_{inyección}$ (°C)	$P_{inyección}$ (bar)	$t_{llenado}$ (min)	T_{curado} (°C)	t_{curado} (min)	$T_{postcurad}$ (°C)	$t_{postcurad}$ (min)
RTM	amb	90	2	5	90	90	120	120

6.4.1.4. Caracterización de las PH-PFCs y de los CFCs

Microscopía óptica

Se ha realizado un estudio micrográfico (microscopio óptico con lente LEICA) de la sección transversal de los PH/CFC 2 b, 3 y 4 para evaluar el grado de impregnación de la fibra por la resina y para evaluar el efecto del binder de fenoxi durante la inyección de RTM en la zona de interfase entre las fibras y la matriz termoestable.

6.4.2. Resultados y discusión

Este apartado presenta la caracterización microscópica de la sección transversal de los PH/CFCs fabricados en los ensayos anteriores, como se muestra en la *Figura 6.35*. Las muestras se han cortado, pulido, embebido en una epoxi fluorescente de curado rápido y se han observado utilizando un microscopio de mesa (lente LEICA).

6.4.2.1. Caracterización de las PH/PFCs y de los PH/CFCs

Microscopía y defectos superficiales

Se ha realizado un estudio micrográfico de las tres secciones *pull-out* obtenidas, con pie de 8 mm (sección C), para evaluar el efecto de la matriz termoestable sobre el binder de fenoxi durante la inyección de RTM. Se han realizado cortes transversales a los PH/CFCs y se han observado al microscopio. Después, las muestras han sido embebidas en una resina fluorescente verde como se ve en la *Figura 6.35*.

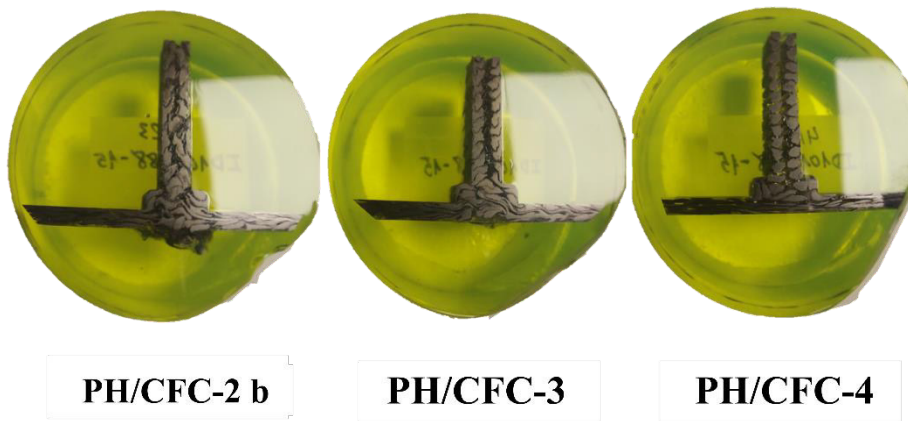


Figura 6.35: Probetas embebidas y pulidas para el estudio microfotográfico.

Las micrografías han sido obtenidas a bajos aumentos (x11.8). Las secciones del PH/CFC-2 b, 3 y 4 se muestran en las la *Figura 6.36 a, b y c*, mientras que la *Figura 6.36 d* es una ampliación de una región del corte del PH/CFC-4. Todas muestran la presencia del fenoxi termoplástico en el interior del nervio del composite (de color gris oscuro). Aquí, la presencia del PH es mayor en la superficie inferior de los filamentos por el proceso de impresión que en los bordes de los PH/CFCs. Esto se ha debido al incremento de la temperatura en estas zonas, posiblemente por el contacto con las paredes del

molde, que ha favorecido la interacción entre el termoplástico y la matriz termoestable. Además, no se advierte porosidad en ninguna de las muestras.

Se aprecian diferencias importantes en el grado de compactación de las fibras del composite **PH/CFC-2 b**, frente a **PH/CFC-3** y **4**, debido al efecto de la presión durante el proceso de inyección. Mientras que en el caso de la **PH/CFC-2 b** (vacío), los haces de FCC (zonas negras) parecen estar compactadas en el interior del recubrimiento de PH, en los **PH/CFC-3** y **4** (2 bar), los haces se encuentran más separados entre sí y dispersos en la matriz termoestable (fase grisácea). Esto quiere decir que, bajo condiciones de presión, la presencia de PH no dificulta la penetración de la resina epoxi en los hilos de las fibras. Por último, no se advierten diferencias entre el composite **PH/CFC-3** y el **PH/CFC-4** relativas a la incorporación de tejido para favorecer el grado de impregnación. Sería necesaria una investigación de sus propiedades mecánicas para determinar diferencias entre ellos.

Respecto a la micrografía obtenida a mayores aumentos (x40), mostrada en las *Figura 6.36 d*, se aprecian las fibras del tejido 0/90 que constituye la base. Los puntos blancos constituyen las hebras de fibra a 90°, en dirección perpendicular al flujo de la resina, mientras que las negras corresponden a las hebras a 0°, en la dirección del flujo de la resina. Además, la fase gris que rodea las fibras significa que la resina ha conseguido infiltrar las fibras del tejido. En la zona de unión con el alma, se observa cómo la capa termoplástica del PH actúa de adhesivo.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

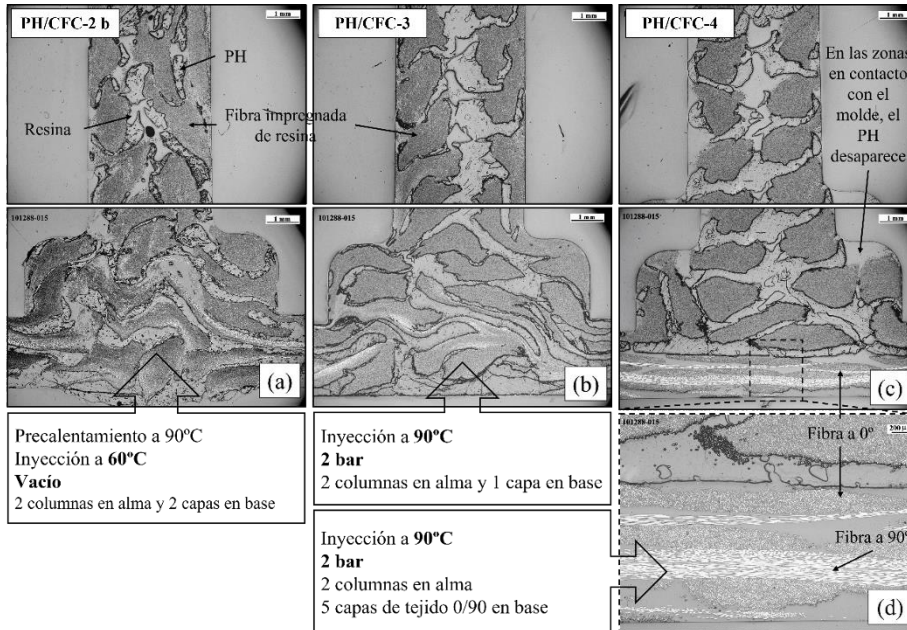


Figura 6.36: Imágenes de microscopía óptica de la sección transversal pulida (a 11.8 aumentos) del **PH/CFC-2b (a)**, del **PH/CFC-3 (b)**, del **PH/CFC-4 (c)** y ampliación del corte pulido (a 40 aumentos) del **PH/CFC-4 (d)**.

La calidad superficial del **PH/CFC-2 b** tras el proceso de impregnación se muestra en la *Figura 6.37*, donde se ha detectado la presencia de pequeños orificios o huecos en el alma (*Figura 6.37 a y c*). Estos pueden haberse originado por la escasa impregnación de la resina en la preforma. Además, la falta de adhesión entre los filamentos impresos (*Figura 6.37 b*) o la mala adaptación de la preforma al molde de RTM, ha originado canales preferentes (*racetracking*) por los que la resina ha fluido sin impregnar totalmente la PH/PFC, contribuyendo a generar estos defectos. Por último, se ha atribuido el aspecto desordenado de la fibra de los filamentos a una relación ancho/alto de capa (1,9/1,7) demasiado baja, generando este efecto visual tan poco estético.

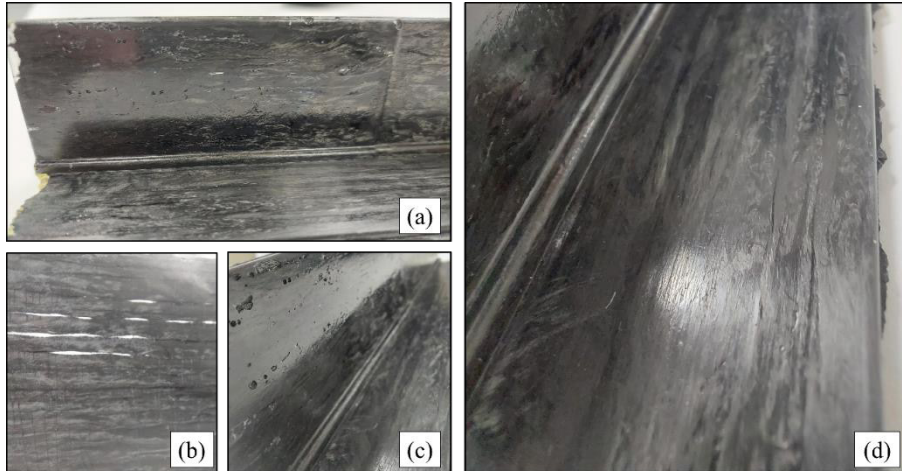


Figura 6.37: Imagen del **PH/CFC-2 b** tras el proceso de RTM **(a)**. La presencia de canales entre los filamentos **(b)** y porosidad superficial **(c)** contribuyen a la aparición de rugosidades debido a la falta de impregnación de la FCC seca **(d)**.

Respecto al análisis visual superficial del **PH/CFC-3**, se puede ver que, desde un punto de vista estético, presenta un aspecto muy bueno (*Figura 6.38*). Si bien se sigue observando cierta porosidad superficial en el alma y rugosidad en la base, el incremento del ratio ancho/alto de capa(1,8/1,5) ha propiciado una deposición más ordenada y estable. Además, ha desaparecido la presencia de huecos entre los filamentos, mejorando la adhesión entre ellos.

6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

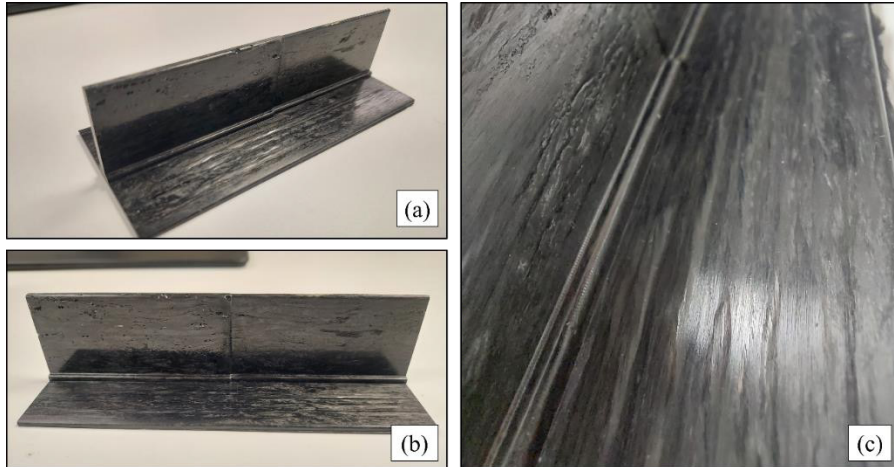


Figura 6.38: Imágenes del PH/CFC-3 tras el proceso de RTM (a) y (b). La optimización de los parámetros de impresión, la inyección con presión y a mayor temperatura han contribuido a una calidad superficial muy buena (c).

Finalmente, en el caso del PH/CFC-4 (*Figura 6.39*), el principal problema que ha habido con esta pieza ha sido el desplazamiento de las capas de tejido durante el proceso de inyección, como se aprecia en la *Figura 6.39 c*. La compactación del molde y la adhesión del termoplástico presente en la fase del alma no han impedido que la resina a presión desplazara las capas de la base. No se ha empleado ningún método de adhesión más que la de la propia PH durante la inyección a 90 °C. El aspecto, en cambio, es relativamente bueno, ya que no se advierte la presencia de rugosidades ni porosidad externa.

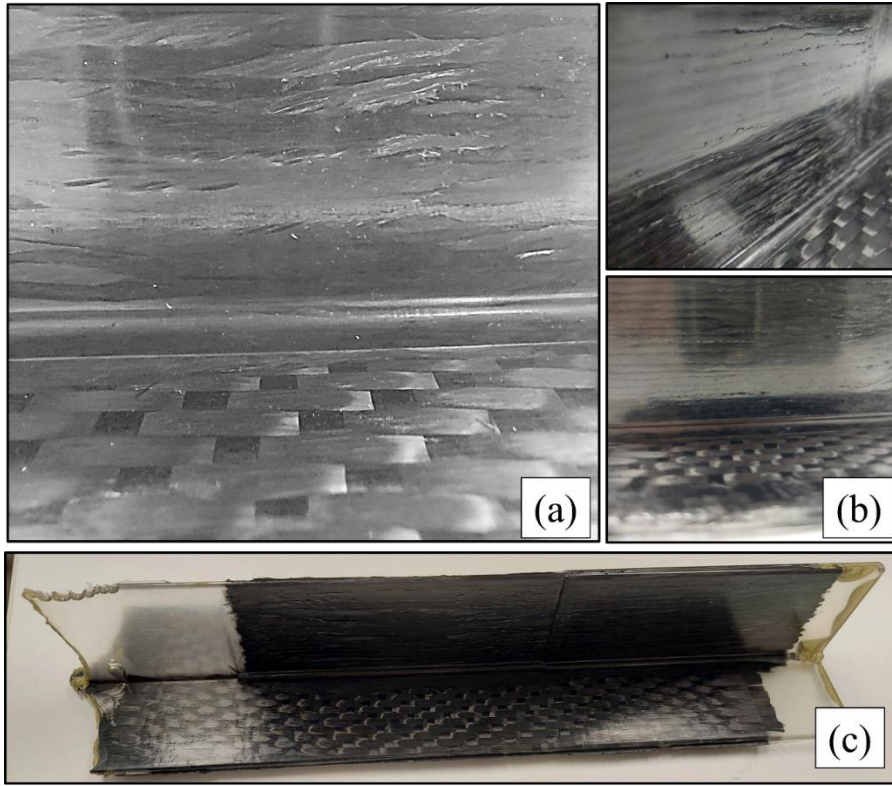



Figura 6.39: Imágenes del tejido 0/90 utilizado en PH/CFC-4 (a) y (b).
Imagen tras el proceso de inyección por RTM del composite (c).

Para resumir todos los parámetros implicados en los procesos de *Preformado Aditivo* y de inyección por RTM, así como los ensayos llevados a cabo y los resultados obtenidos, éstos se ilustran en las *Tablas 6.14* y *6.15*, respectivamente.

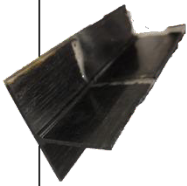
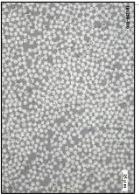



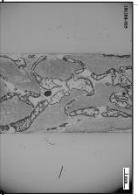
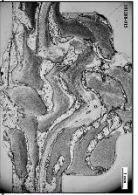


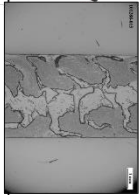
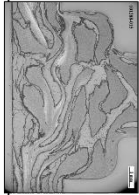
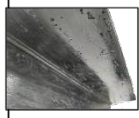

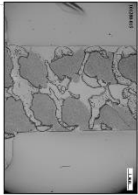
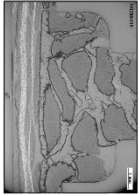
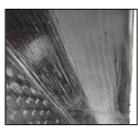
6. Procesos de moldeo líquido para la impregnación de las preformas por una matriz termoestables

Tabla 6.14: Condiciones de procesado para la de fabricación por *Preformado Aditivo* de las PH/PFCs.

Ensayo	Preformado Aditivo			Dimensiones de la PFC		
	Filamento	Altura de capa [mm]	Ancho de extrusión [mm]	Estrategia	Espesor de la base [mm]	Espesor del nervio [mm]
Barra					2 (Sección B y C)	2 (Sección B) 3 (Sección C)
PFC-0	PC/FCC	1,7	2,4	La base con 100% de relleno y el nervio con paredes delgadas sólidas	1,7 (1 capa) Hueco entre molde y PFC	2,4 (1 columna) Hueco entre molde y PFC
PFC-1		1,7	2,1	La base con 100% de relleno y el nervio con paredes sólidas delgadas (Sección B) El nervio con bordes/perímetros, con un relleno del 100% y un overlap outlines del 0% (Sección C)	1,7 (1 capa) Hueco entre molde y PFC	2,1 (1 columna) Hueco en sección C y sobredimensión en B
PFC-2	PH/FCC	1,7	1,9	La base con un relleno del 100% y el nervio con	1,7 (1 capa) Hueco entre molde y PFC	1,9 (Sección B) 3,8 (Sección C) Sobredimensión
		1,7	1,9		3,4 (2 capas) Sobredimensión	3,8 (2 capas) Sobredimensión
PFC-3*		1,5	1,8	bordes/perímetros, con un relleno del 100% y un overlap outlines del 0%	3 (2 capas) Sobredimensión	1,8 (Sección B) 3,6 (Sección C) Sobredimensión
		1,5	1,8		1,9 (5 capas tejido 0,90 de espesor 0,38 mm/capa) Hueco	1,8 (Sección B) 3,6 (Sección C) Sobredimensión

* Nota: Como en espesor de la base es uniforme para todas las secciones, se ha sobredimensionado por igual. Sin embargo, la sobredimensión del nervio de la PH/PFC-2 b, 3 y 4, sólo ha sido en la sección C, que se corresponde con el canal de entrada de la resina (efecto tapón).

Tabla 6.15: Condiciones de procesado y pruebas experimentales para la fabricación de los PH/CFCs por RTM.

Ensayo	RTM				PH/CFC	Micrografías			Observaciones
	T^{a} <i>Precedent</i> [°C]	T^{b} <i>inyección</i> [°C]	<i>Presión</i> [bar]	t <i>inyección</i> * [min]					
PH/CFC-1	90	60	-1 (Vacío)	15					Burbujas en composite. Resina encuentra canal (<i>macrocracking</i>). Poros en nervio y base.
PH/CFC-2b	90	60	-1 (Vacío)	20					Resina tarda en salir. Mala calidad superficial. Poros en nervio y base.
PH/CFC-3	-	90	2	10					La resina encuentra canal. L. estética mejora en nervio, en base no.
PH/CFC-4	-	90	2	5					La resina encuentra un canal. Las capas de tejido se desplazan. Buena calidad superficial.

* El t_{gel} del sistema Resoltech 1800/1805 a 60°C es de 1 h y a 90°C es de 20 min.

6.4.3. Conclusiones

En esta sección se ha presentado la fabricación de tres composites reforzados de fibra de carbono continua usando la tecnología de fabricación denominada como *Preformado Aditivo* a partir de los resultados de las secciones anteriores. Se ha concluido que: (i) la optimización de los parámetros de impresión son un factor clave a la hora de adaptar la preforma al molde y evitar caminos preferentes de la resina durante la inyección; (ii) encontrar un compromiso en la temperatura de inyección para que el sistema no cure ultra-rápido y favorezca la interacción binder/resina ha sido posible y (iii) se han probado nuevas configuraciones preforma aditiva – tejido, aunque se requiere un estudio más exhaustivo de las propiedades que ofrece. En base a los resultados obtenidos, se ha concluido que la hibridación entre la tecnología de *Preformado Aditivo* y procesos convencionales de fabricación de materiales compuestos por moldeo líquido como el RTM o el VARI es una vía prometedora. No obstante, aspectos en los post-procesos como la fabricación de un molde ad-hoc a las piezas fabricadas sigue siendo esencial. Además, una posible alternativa para optimizar las propiedades de las piezas finales podría ser el empleo de resinas aeronáuticas que soporten mayores temperaturas, de manera que permitan mayores tiempos de interacción entre la fase termoplástica y la termoestable.

7

Conclusiones generales y recomendaciones para investigaciones futuras

CAPÍTULO VII

Conclusiones generales y recomendaciones para investigaciones futuras

En este capítulo se exponen las conclusiones generales derivadas de la investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral. Asimismo, se señalan las áreas de interés para futuras investigaciones.

7.1. Conclusiones generales

En este trabajo se ha investigado y desarrollado la fabricación aditiva de composites reforzados con fibra continua, centrándose en la tecnología FFF. Para ello, se ha trabajado en aportar soluciones en cuanto a la aplicabilidad de esta tecnología para crear preformas altamente personalizadas y optimizadas a partir de filamentos que combinan fibra continua y polímero. El estudio se ha centrado en superar las limitaciones y desafíos que enfrentan estos composites impresos en 3D, en particular, las interacciones intermoleculares entre los materiales con objeto de asegurar la uniformidad en la impregnación de las fibras. Asimismo, se ha investigado la influencia de la fracción de volumen de fibra en las propiedades mecánicas de los compuestos y la viabilidad de su uso en aplicaciones de ingeniería.

De la literatura relacionada y el estado del arte se ha concluido que, aunque los procesos convencionales de fabricación de composites de fibra continua están en constante búsqueda de mejoras en aspectos clave como la calidad, la sostenibilidad y la eficiencia, conllevan un elevado coste de tiempo y el diseño de piezas está muy restringido. Alternativamente, los composites reforzados con fibra continua impresos en 3D han surgido como una alternativa interesante, aunque todavía no logran igualar el rendimiento de los métodos tradicionales, principalmente debido a desafíos relacionados con la impregnación de fibras y la porosidad. Para que estos composites impresos en 3D sean competitivos en aplicaciones de ingeniería, es fundamental abordar la falta de impregnación de las fibras por una matriz termoestable, lo que requiere una mayor fracción de volumen de fibra y la consideración de incorporar procesos convencionales, como la infusión al vacío. Estas conclusiones resaltan la necesidad de abordar los desafíos existentes para lograr una verdadera equiparación de la fabricación aditiva de composites reforzados con fibra continua con los métodos tradicionales.

En el marco de esta Tesis, por un lado, uno de los desafíos que se han abordado ha sido la puesta a punto de la tecnología de *Preformado Aditivo* de fibra de carbono continua. Para ello, se han realizado una serie de modificaciones tanto en el hardware como en el software de una impresora 3D para adaptarla a la fabricación de las preformas (PFCs). Para lograrlo, se han realizado ajustes significativos en la impresora, incluyendo la creación de un mecanismo de corte y modificaciones en la boquilla de extrusión para poder imprimir el filamento de fibra de carbono continuo (FFC). En cuanto al software, se ha desarrollado un algoritmo específico mediante un *script* en *Python* para modificar los archivos *Gcode* de las PFCs, añadiendo puntos de corte precisos durante la impresión. A pesar de los desafíos técnicos iniciales, se ha conseguido un funcionamiento satisfactorio en la impresión de preformas con filamento recubierto por diferentes binders termoplásticos y reforzado con fibra de carbono.

Por otro lado, otro de los desafíos ha sido la aplicación de la tecnología de *Preformado Aditivo* en la fabricación de composites epoxi. En primer lugar, la elección del binder termoplástico adecuado en este proceso ha sido esencial para lograr una impregnación efectiva de las fibras de carbono, lo que a su vez mejora las propiedades mecánicas de los composites epoxi fabricados (CFCs). Aquí, se ha seleccionado un fenoxi termoplástico (PH) debido a su alta compatibilidad con la matriz epoxi.

Además, se ha estudiado el impacto del tipo de binder termoplástico en las propiedades mecánicas de los composites de fibra de carbono continua (CFCs). Los resultados han revelado diferencias notables en el módulo elástico y la resistencia a la flexión según el tipo de binder utilizado. El policarbonato (PC) y el PH han resultado ser las mejores opciones en términos de rendimiento mecánico en comparación con polímeros como la policaprolactona (PCL) o el copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS).

7. Conclusiones generales y recomendaciones para investigaciones futuras

También se ha estudiado cómo el aumento del contenido de fibras de carbono, utilizando fibras de 24k en lugar de 12k, ha derivado en mejoras sustanciales en el rendimiento mecánico de los CFCs. Los resultados mecánicos del PH/CFC utilizando fibras de carbono continua (24k) han presentado un módulo de elasticidad de 62 GPa y una resistencia a la flexión de 852 MPa. Aunque el módulo ha sido ligeramente inferior a lo predicho por la regla de mezclas, este valor aún supera significativamente a los reportados en la literatura para muchos otros composites de fibra de carbono continua impresos en 3D. Esto coloca a los CFCs de esta Tesis Doctoral en un nivel comparable a los compuestos que ofrecen el mejor equilibrio entre estas propiedades, a pesar de que los valores de los compuestos tradicionales siguen siendo superiores. Comparando con otros métodos de fabricación de composites de fibra de carbono continua-epoxi impresos en 3D, se ha observado que el PH/CFC logra resultados ligeramente más bajos en términos de módulo y resistencia a la flexión. Sin embargo, la ventaja de utilizar termoplásticos convencionales en lugar de resinas epoxi en el proceso de impresión y la facilidad de manipulación en impresoras convencionales hacen que esta técnica sea prometedora para la producción de CFCs de alto rendimiento.

Finalmente, se ha mencionado anteriormente la incorporación de procesos convencionales de impregnación de las PFCs con una matriz termoestable para la fabricación de CFCs. Las conclusiones más relevantes relacionadas con este tema se pueden resumir en varios puntos clave. En primer lugar, se ha evaluado la factibilidad de los procesos RTM y VARI para lograr una impregnación efectiva de las preformas de fibra con la matriz termoestable. La saturación de la preforma con resina es fundamental para garantizar un rendimiento mecánico óptimo del composite final. Aquí, se han identificado ciertas limitaciones en el proceso, como la necesidad de un molde específico que se ajuste a la geometría de la PFC en el proceso de RTM para garantizar una distribución uniforme de la resina y evitar la formación de burbujas o poros en el composite. Otra de las limitaciones encontradas ha sido la elección de la

resina termoestable, ya que, para garantizar la impregnación de esta a través del binder termoplástico de la PFC, se ha tenido que elevar la temperatura con las implicaciones que esto conlleva en el grado de curado del sistema termoestable. No obstante, se ha logrado encontrar un equilibrio en la temperatura de inyección para favorecer la interacción entre el sistema binder/resina y se han evaluado configuraciones innovadoras de preforma aditiva con tejidos, aunque requieren una evaluación más profunda. Como resultado, se ha logrado fabricar una barra con perfil en "T" a partir de una preforma fabricada mediante *Preformado Aditivo*.

En definitiva, de esta Tesis Doctoral se concluye que la tecnología del *Preformado Aditivo* ofrece la posibilidad de: a) reducir costes en piezas de tamaño medio y alta complejidad geométrica, b) permitir la fabricación de conceptos de diseño antes imposibles, c) maximizar la optimización topológica, d) adaptarse a numerosas fibras de refuerzo, resinas o polímeros termoplásticos y d) aplicarse tanto a compuestos termoestables como termoplásticos. Aún quedan retos por superar, como a) el desarrollo del software de control del diseño, b) el escalado del equipo de impresión y c) las directrices de diseño en función del tipo de pieza, como se detalla en la siguiente sección.

7.2. Investigaciones futuras

En base a los hallazgos y resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se han identificado áreas de mejora y posibles líneas de investigación futuras que pueden contribuir significativamente al avance en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono continua utilizando la tecnología de *Preformado Aditivo*. Estas áreas se presentan como valiosas oportunidades para futuras investigaciones y desarrollo en este campo.

- **Optimización de las Condiciones de Impresión:** Uno de los desafíos clave identificados en esta investigación es la necesidad de optimizar las condiciones de impresión para adaptarse a una amplia variedad de binders y

7. Conclusiones generales y recomendaciones para investigaciones futuras

sistemas de resinas. Esto implica investigar y desarrollar condiciones de impresión que sean flexibles y versátiles, capaces de ajustarse a las demandas específicas de diferentes materiales compuestos.

- **Desarrollo de Software Personalizado:** La impresión de preformas mediante *Preformado Aditivo* depende en gran medida del software de impresión. Para aprovechar al máximo esta tecnología, es fundamental el desarrollo de software personalizado que permita una mayor libertad de diseño en la orientación de las fibras. Esto incluye la capacidad de imprimir en sistemas no planares de entre 3 y 5 ejes reales, lo que podría involucrar el uso de brazos robóticos u otras configuraciones de movimiento.

- **Preformas de Compuestos Termoplásticos:** Hasta ahora, esta investigación se ha centrado en la creación de preformas para compuestos termoestables. Sin embargo, una línea de investigación prometedora sería el desarrollo de preformas para compuestos termoplásticos. Esto implicaría la fabricación de filamentos en los que el porcentaje de material termoplástico fuera considerablemente mayor y estuviera uniformemente distribuido en la fibra continua. La expansión hacia preformas de compuestos termoplásticos podría aprovechar las ventajas específicas de estos materiales y diversificar las aplicaciones de la tecnología de *Preformado Aditivo*.

Estas áreas de mejora y futuras investigaciones prometen avanzar en el campo del *Preformado Aditivo* de compuestos de fibra de carbono, transformando la fabricación de materiales compuestos de alto rendimiento.

Referencias

- [1] S. J. Park and M. K. Seo, “Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites: Preparation, Properties, and Applications,” *Polymer Composites*, vol. 1, pp. 135–183, 2020. doi: 10.1002/9783527645213.ch5.
- [2] K. Joseph, K. Oksman, G. Gejo, R. Wilson, and S. Appukuttan, “Fiber reinforced composites: constituents, compatibility, perspectives and applications”, *Woodhead Publishing*, 2021.
- [3] IEA, “Greenhouse Gas Emissions from Energy 2022,” 2022. Available online: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022> (accessed: Sep. 05, 2023.).
- [4] J. Fan and J. Njuguna, “An introduction to lightweight composite materials and their use in transport structures,” *Lightweight Composite Structures in Transport*, pp. 3–34, 2016, doi: 10.1016/B978-1-78242-325-6.00001-3.
- [5] M. A. Mendizabal, M. Garcia, L. Palenzuela, and E. Hernández, “Obtaining preforms by additive fused deposition modelling (FDM) extrusion technology for the manufacture of high-performance composites,” *AIMS Materials Science*, vol. 9, no. 3, pp. 481–497, 2022, doi: 10.3934/materci.2022028.
- [6] C. Hu and Q. H. Qin, “Advances in fused deposition modeling of discontinuous fiber/polymer composites,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 24, no. 5, 2020, doi: 10.1016/j.cossms.2020.100867.
- [7] S. Pervaiz, T. A. Qureshi, G. Kashwani, and S. Kannan, “3D printing of fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: A status review,” *Materials*, vol. 14, no. 16, 2021, doi: 10.3390/ma14164520.
- [8] M. Asim, M. Jawaid, N. Saba, Ramengmawii, M. Nasir, and M. T. H. Sultan, “Processing of hybrid polymer composites—a review,” *Hybrid Polymer Composite Materials*, pp. 1–22, 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100789-1.00001-0.

-
- [9] M. I. Abdul Rasheed, “Compression molding of chopped woven thermoplastic composite flakes: a study on processing and performance,” *University of Twente*, Enschede, The Netherlands, 2016. doi: 10.3990/1.9789036541510.
- [10] A. Brasington, C. Sacco, J. Halbritter, R. Wehbe, and R. Harik, “Automated fiber placement: A review of history, current technologies, and future paths forward,” *Composites Part C: Open Access*, vol. 6, 2021, doi: 10.1016/j.jcomc.2021.100182.
- [11] P. Zhuo, S. Li, I. A. Ashcroft, and A. I. Jones, “Material extrusion additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer matrix composites: A review and outlook,” *Composites Part B Engineering*, vol. 224, 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109143.
- [12] X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang, and D. Li, “Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 88, pp. 198–205, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.05.032.
- [13] P. Cheng *et al.*, “3D printed continuous fiber reinforced composite lightweight structures: A review and outlook,” *Composites Part B Engineering*, vol. 250, 2023, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.110450.
- [14] A. R. Bunsell and J. Renard, “Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials”, *CRC Press*, Boca Raton, 2005. doi: 10.1201/9781420056969.
- [15] J. Njuguna, K. Pielichowski, and J. Fan, “Polymer nanocomposites for aerospace applications,” *Advances in Polymer Nanocomposites*, pp. 472–539, 2012. doi: 10.1533/9780857096241.3.472.
- [16] M. Such, C. Ward, and K. Potter, “Aligned Discontinuous Fibre Composites: A Short History,” *Journal of Multifunctional Composites*, vol. 2, no. 3, pp. 155–168, 2014, doi: 10.12783/issn.2168-4286/2/3/4/such.
- [17] J. Alix Lenne, “JEC WORLD 2023.” 2023. Available online: www.jeccomposites.com (accessed: Sep. 04, 2023).
- [18] CEAD — Composite Additive Manufacturing, “Cases.” 2023. Available online: <https://ceadgroup.com/cases/> (accessed: Sep. 05, 2023).
- [19] M. Favoloro, “Thermoplastic composites in aerospace – the future looks bright,” *CompositesWorld*, 2018. Available online: <https://www.compositesworld.com/articles/thermoplastic-composites-in-aerospace-past-present-and-future> (accessed: Sep. 05, 2023).

- [20] M. Y. Lyu and T. G. Choi, “Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles,” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 16, no. 1, pp. 213–220, 2015, doi: 10.1007/s12541-015-0029-x.
- [21] L. Palenzuela, M. García, M. A. Mendizabal, and O. Ollo, “Method for additive manufacturing of a preform,” *European Patent EP3827967A1*, 2021. Available online: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/068808249/publication/EP3827967A1?q=pn%3DEP3827967A1> (accessed: Aug. 24, 2023).
- [22] I. Harismendy, J. Gayoso, R. Mezzacasa, A. Muelas, M. Zufiaur, and I. Vázquez, “Development of preforming and RTM processes for highly integrated structures,” *Matcomp17 Proceedings - Recycling and Sustainability and Manufacturing Processes I*, vol. 2, no. 3, pp. 69–74, 2018.
- [23] T. M. Kruckenberg and R. Paton, “Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures,” *Springer Netherlands*, 1998. doi: 10.1007/978-94-011-4437-7.
- [24] M. Baskaran Razkin, “Optimización del proceso de Compression Resin Transfer Moulding (CRTM) mediante técnicas experimentales y simulación,” 2017. Available online: <http://ebiltegia.mondragon.edu/xmlui/handle/20.500.11984/1204?show=full> (accessed: Sep. 05, 2023).
- [25] M. Baskaran, L. Aretxabaleta, M. Mateos, and J. Aurrekoetxea, “Simulation and experimental validation of the effect of material and processing parameters on the injection stage of compression resin transfer molding,” *Polymer Composites*, vol. 39, no. 12, pp. 4333–4340, 2018, doi: 10.1002/pc.24514.
- [26] C. Xia, S. Q. Shi, and L. Cai, “Vacuum-assisted resin infusion (VARI) and hot pressing for CaCO₃ nanoparticle treated kenaf fiber reinforced composites,” *Composites Part B Engineering*, vol. 78, pp. 138–143, 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.03.039.
- [27] W. D. Brouwer, E. C. F. C. Van Herpt, and M. Laborus, “Vacuum injection moulding for large structural applications,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 6, pp. 551–558, 2003, doi: 10.1016/S1359-835X(03)00060-5.
- [28] S. Y. Park, H. S. Choi, W. J. Choi, and H. Kwon, “Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy

-
- composites for low earth orbit space applications,” *Composites Part B Engineering*, vol. 43, no. 2, pp. 726–738, 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.03.007.
- [29] A. Agirregomezkorta, A. B. Martínez, M. Sánchez-Soto, G. Aretxaga, M. Sarrionandia, and J. Aurrekoetxea, “Impact behaviour of carbon fibre reinforced epoxy and non-isothermal cyclic butylene terephthalate composites manufactured by vacuum infusion,” *Composites Part B Engineering*, vol. 43, no. 5, pp. 2249–2256, 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.01.091.
- [30] T. Wang, K. Huang, L. Guo, T. Zheng, and F. Zeng, “An automated vacuum infusion process for manufacturing high-quality fiber-reinforced composites,” *Composites Structures*, vol. 309, 2023, doi: 10.1016/j.compstruct.2023.116717.
- [31] A. Hindersmann, “Confusion about infusion: An overview of infusion processes,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 126, p. 105583, 2019. doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105583.
- [32] K. Abdurohman *et al.*, “A Comparison of Vacuum Infusion, Vacuum Bagging, and Hand Lay-Up Process on The Compressive and Shear Properties of GFRP Materials,” *Indonesian Journal of Aerospace*, vol. 21, no. 1, 2023, doi: 10.59981/ijoa.2023.286.
- [33] A. Gebhardt, “Understanding Additive Manufacturing”, *Hanser*, München, 2011. doi: 10.3139/9783446431621.
- [34] Arris composites, “The Next Era of Lightweight Structures Made To Outperform.” 2023. Available online: <https://arriscomposites.com/white-paper-lightweight-structures-made-to-outperform-brackets/> (accessed: Sep. 06, 2023).
- [35] Markforged, “Prototipado rápido con la impresión 3D.” 2023. Available online: <https://markforged.com/es/resources/blog/understanding-rapid-prototyping-with-3d-printing> (accessed: Sep. 06, 2023).
- [36] N. Shahrubudin, T. C. Lee, and R. Ramlan, “An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications,” in *Procedia Manufacturing*, vol. 35, no. 1286-1296, pp. 1286–1296, 2019. doi: 10.1016/j.promfg.2019.06.089.
- [37] Terry Wohlers, “History of additive manufacturing,” *Wohlers associates*, 2015.
- [38] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O’Donoghue, and C. Charitidis, “Additive manufacturing: scientific and

- technological challenges, market uptake and opportunities,” *Materials Today*, vol. 21, no. 1, pp. 22–37, 2018. doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.001.
- [39] S. Pervaiz, T. A. Qureshi, G. Kashwani, and S. Kannan, “3D printing of fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: A status review,” *Materials*, vol. 14, no. 16., 2021. doi: 10.3390/ma14164520.
- [40] M. Ueda *et al.*, “3D compaction printing of a continuous carbon fiber reinforced thermoplastic,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 137, 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.105985.
- [41] J. Zhang, Z. Zhou, F. Zhang, Y. Tan, Y. Tu, and B. Yang, “Performance of 3D-printed continuous-carbon-fiber-reinforced plastics with pressure,” *Materials*, vol. 13, no. 2, 2020, doi: 10.3390/ma13020471.
- [42] J. R. Tumbleston *et al.*, “Continuous liquid interface production of 3D objects,” *Science (1979)*, vol. 347, no. 6228, pp. 1349–1352, 2015, doi: 10.1126/science.aaa2397.
- [43] J. R. Raney and J. A. Lewis, “Printing mesoscale architectures,” *MRS Bull*, vol. 40, no. 11, pp. 943–950, 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.235.
- [44] B. G. Compton and J. A. Lewis, “3D-printing of lightweight cellular composites,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 34, pp. 5930–5935, 2014, doi: 10.1002/adma.201401804.
- [45] C. Lindemann, U. Jahnke, T. Reiher, and R. Koch, “Towards a sustainable and economic selection of part candidates for Additive Manufacturing,” *Rapid Prototyping Journal*, vol. 21, no. 2, pp. 216–227, 2015, doi: 10.1108/RPJ-12-2014-0179.
- [46] T. A. Schaedler *et al.*, “Ultralight Metallic Microlattices,” *Science Advances*, vol. 334, no. 6058, pp. 962–965, 2011, doi: 10.1126/science.1211649.
- [47] T. J. Hinton *et al.*, “Three-dimensional printing of complex biological structures by freeform reversible embedding of suspended hydrogels,” *Science Advances*, vol. 1, no. 9, 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500758.
- [48] X. Zheng *et al.*, “Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials,” *Science (1979)*, vol. 344, no. 6190, pp. 1373–1377, 2014, doi: 10.1126/science.1252291.

-
- [49] S. S. Babu, L. Love, R. Dehoff, W. Peter, T. R. Watkins, and S. Pannala, "Additive manufacturing of materials: Opportunities and challenges," *MRS Bull*, vol. 40, no. 12, pp. 1154–1161, 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.234.
- [50] Markforged, "Three dimensional printer with composite filament fabrication," 2015 Available online: <https://patents.google.com/patent/US9156205B2/en> (accessed: Sep 06, 2023).
- [51] Kai Yu, "Design and 3D Printing of Continuous Fiber Composites: Status, Challenges, and Opportunities ," 2023. Available online: <https://imechanica.org/node/26442> (accessed: Sep. 06, 2023).
- [52] AMPOWER, "2023 Additive Manufacturing Report," 2023. Available online: <https://additive-manufacturing-report.com/> (accessed: Sep. 05, 2023).
- [53] Context, "CONTEXT AM3DP Printer Shipment and Forecast Report," 2023. Available online: <https://www.contextworld.com/3d-printing> (accessed: Sep. 05, 2023).
- [54] I. Fidan *et al.*, "The trends and challenges of fiber reinforced additive manufacturing," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 102, no. 5–8, pp. 1801–1818, 2019, doi: 10.1007/s00170-018-03269-7.
- [55] N. Li, Y. Li, and S. Liu, "Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing," *Journal of Materials Processes Technologies*, vol. 238, pp. 218–225, 2016, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025.
- [56] Y. Ming, Y. Duan, B. Wang, H. Xiao, and X. Zhang, "A Novel Route to Fabricate High-Performance 3D Printed Continuous Fiber-Reinforced Thermosetting Polymer Composites," *Materials*, vol. 12, no. 9, 2019, doi: 10.3390/ma12091369.
- [57] F. Van Der Klift, Y. Koga, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano, and R. Matsuzaki, "3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens," *Open Journal of Composite Materials*, vol. 06, no. 01, pp. 18–27, 2016, doi: 10.4236/ojcm.2016.61003.
- [58] M. Mohammadzadeh, A. Imeri, I. Fidan, and M. Elkelany, "3D printed fiber reinforced polymer composites - Structural analysis," *Composites*

- Part B Engineering*, vol. 175, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107112.
- [59] T. A. Dutra, R. T. L. Ferreira, H. B. Resende, and A. Guimarães, “Mechanical characterization and asymptotic homogenization of 3D-printed continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic,” *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 41, no. 3, p. 133, 2019, doi: 10.1007/s40430-019-1630-1.
- [60] N. Van De Werken, H. Tekinalp, P. Khanbolouki, S. Ozcan, A. Williams, and M. Tehrani, “Additively Manufactured Carbon Fiber-Reinforced Composites: State of the Art and Perspective,” *Additive Manufacturing*, vol. 31, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100962.
- [61] T. Suzuki, S. Fukushige, and M. Tsunori, “Load path visualization and fiber trajectory optimization for additive manufacturing of composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 31, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100942.
- [62] B. Karas, P. J. Smith, J. P. A. Fairclough, and K. Mumtaz, “Additive manufacturing of high density carbon fibre reinforced polymer composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 58, 2022, doi: 10.1016/j.addma.2022.103044.
- [63] M. Handwerker, J. Wellnitz, and H. Marzbani, “Review of mechanical properties of and optimisation methods for continuous fibre-reinforced thermoplastic parts manufactured by fused deposition modelling,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 6, no. 4, pp. 663–677, 2021. doi: 10.1007/s40964-021-00187-1.
- [64] P. Zhuo, S. Li, I. A. Ashcroft, and A. I. Jones, “Material extrusion additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer matrix composites: A review and outlook,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 224, 2021. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109143.
- [65] P. Cheng *et al.*, “3D printed continuous fiber reinforced composite lightweight structures: A review and outlook,” *Composites Part B Engineering*, vol. 250, 2023, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.110450.
- [66] A. N. Dickson, H. M. Abourayana, and D. P. Dowling, “3D printing of fibre-reinforced thermoplastic composites using fused filament fabrication-A review,” *Polymers*, vol. 12, no. 10, 2020. doi: 10.3390/POLYM12102188.
- [67] L. G. Blok, M. L. Longana, H. Yu, and B. K. S. Woods, “An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic

-
- composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 176–186, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.039.
- [68] A. N. Dickson, J. N. Barry, K. A. McDonnell, and D. P. Dowling, “Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing,” *Additive Manufacturing*, vol. 16, pp. 146–152, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.06.004.
- [69] M. Czasny, O. Goerke, O. Kaba, S. Koerber, F. Schmidt, and A. Gurlo, “Influence of Composition on Mechanical Properties of Additively Manufactured Composites Reinforced with Endless Carbon Fibers,” *Key Engineering Materials*, vol. 809, pp. 335–340, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.809.335.
- [70] M. Domm, J. Schlimbach, and P. Mitschang, “Optimizing mechanical properties of additively manufactured frpc.” Available online: <http://www.ivw.uni-kl.de><http://www.ivw.uni-kl.de><http://www.ivw.uni-kl.de> (accessed: Sep. 24, 2023).
- [71] P. Parandoush and D. Lin, “A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites,” *Composites Structures*, vol. 182, pp. 36–53, 2017, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.08.088.
- [72] G. Sodeifian, S. Ghaseminejad, and A. A. Yousefi, “Preparation of polypropylene/short glass fiber composite as Fused Deposition Modeling (FDM) filament,” *Results in Physics*, vol. 12, pp. 205–222, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2018.11.065.
- [73] L. G. Blok, M. L. Longana, H. Yu, and B. K. S. Woods, “An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 176–186, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.039.
- [74] U. Fasel, D. Keidel, L. Baumann, G. Cavolina, M. Eichenhofer, and P. Ermanni, “Composite additive manufacturing of morphing aerospace structures,” *Manufacturing Letter*, vol. 23, pp. 85–88, 2020, doi: 10.1016/j.mfglet.2019.12.004.
- [75] Z. Hou, X. Tian, J. Zhang, and D. Li, “3D printed continuous fibre reinforced composite corrugated structure,” *Composites Structures*, vol. 184, pp. 1005–1010, 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.10.080.
- [76] R. Matsuzaki *et al.*, “Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation,” *Science Report*, vol. 6, 2016, doi: 10.1038/srep23058.

- [77] “Tecnalia Research & Innovation,” Available online: <https://www.tecnalia.com/> (accessed: Oct. 23, 2023).
- [78] A. V. Azarov, F. K. Antonov, M. V. Golubev, A. R. Khaziev, and S. A. Ushanov, “Composite 3D printing for the small size unmanned aerial vehicle structure,” *Composites Part B Engineering*, vol. 169, pp. 157–163, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.03.073.
- [79] A. V. Azarov *et al.*, “Development of a two-matrix composite material fabricated by 3D printing,” *Polymer Science - Series D*, vol. 10, no. 1, pp. 87–90, 2017, doi: 10.1134/S1995421217010026.
- [80] T. Liu, X. Tian, Y. Zhang, Y. Cao, and D. Li, “High-pressure interfacial impregnation by micro-screw in-situ extrusion for 3D printed continuous carbon fiber reinforced nylon composites,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 130, 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.105770.
- [81] Q. He, H. Wang, K. Fu, and L. Ye, “3D printed continuous CF/PA6 composites: Effect of microscopic voids on mechanical performance,” *Composites Science Technology*, vol. 191, 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108077.
- [82] F. Lupone, E. Padovano, C. Venezia, and C. Badini, “Experimental Characterization and Modeling of 3D Printed Continuous Carbon Fibers Composites with Different Fiber Orientation Produced by FFF Process,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 3, 2022, doi: 10.3390/polym14030426.
- [83] P. Zhuo, S. Li, I. A. Ashcroft, and A. I. Jones, “Continuous fibre composite 3D printing with pultruded carbon/PA6 commingled fibres: Processing and mechanical properties,” *Composites Science Technology*, vol. 221, 2022, doi: 10.1016/j.compscitech.2022.109341.
- [84] M. R. Silva, A. M. Pereira, N. Alves, G. Mateus, A. Mateus, and C. Malça, “Development of an additive manufacturing system for the deposition of thermoplastics impregnated with carbon fibers,” *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 3, no. 2, 2019, doi: 10.3390/jmmp3020035.
- [85] R. Omuro, M. Ueda, R. Matsuzaki, A. Todoroki, and Y. Hirano, “Three-dimensional printing of continuous carbon fiber reinforced thermoplastics by in-nozzle impregnation with compaction roller,” *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2017, <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85053110791&origin=inward&txGid=100a09efe052235e1c4fdda076bc8d3b>.

-
- [86] M. Yamawaki and Y. Kouno, "Fabrication and mechanical characterization of continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic using a preform by three-dimensional printing and via hot-press molding," *Advanced Composite Materials*, vol. 27, no. 2, pp. 209–219, 2018, doi: 10.1080/09243046.2017.1368840.
- [87] M. Heidari-Rarani, M. Rafiee-Afarani, and A. M. Zahedi, "Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites," *Composites Part B Engineering*, vol. 175, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107147.
- [88] M. Parker *et al.*, "3D printing of continuous carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide: Exploring printability and importance of fiber volume fraction," *Additive Manufacturing*, vol. 54, 2022, doi: 10.1016/j.addma.2022.102763.
- [89] M. Luo, X. Tian, J. Shang, W. Zhu, D. Li, and Y. Qin, "Impregnation and interlayer bonding behaviours of 3D-printed continuous carbon-fiber-reinforced poly-ether-ether-ketone composites," *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 121, pp. 130–138, 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.03.020.
- [90] Y. Chen, Z. Shan, X. Yang, Y. Song, and A. Zou, "Preparation of CCF/PEEK filaments together with property evaluation for additive manufacturing," *Composites Structures*, vol. 281, 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.114975.
- [91] G. D. Goh *et al.*, "Characterization of mechanical properties and fracture mode of additively manufactured carbon fiber and glass fiber reinforced thermoplastics," *Materials Design*, vol. 137, pp. 79–89, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.10.021.
- [92] G. W. Melenka, B. K. O. Cheung, J. S. Schofield, M. R. Dawson, and J. P. Carey, "Evaluation and prediction of the tensile properties of continuous fiber-reinforced 3D printed structures," *Composites Structures*, vol. 153, pp. 866–875, 2016, doi: 10.1016/j.compstruct.2016.07.018.
- [93] P. K. Penumakala, J. Santo, and A. Thomas, "A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites," *Composites Part B Engineering*, vol. 201, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108336.
- [94] G. Struzziero, M. Barbezat, and A. A. Skordos, "Consolidation of continuous fibre reinforced composites in additive processes: A review,"

- Additive Manufacturing*, vol. 48, 2021. doi: 10.1016/j.addma.2021.102458.
- [95] J. Qiao, Y. Li, and L. Li, “Ultrasound-assisted 3D printing of continuous fiber-reinforced thermoplastic (FRTP) composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 30, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100926.
- [96] M. Invernizzi, G. Natale, M. Levi, S. Turri, and G. Griffini, “UV-assisted 3D printing of glass and carbon fiber-reinforced dual-cure polymer composites,” *Materials*, vol. 9, no. 7, 2016, doi: 10.3390/MA9070583.
- [97] M. A. Rahman, M. Z. Islam, L. Gibbon, C. A. Ulven, and J. J. La Scala, “3D printing of continuous carbon fiber reinforced thermoset composites using UV curable resin,” *Polymer Composites*, vol. 42, no. 11, pp. 5859–5868, 2021, doi: 10.1002/pc.26266.
- [98] H. Zhang, J. Wu, C. Robert, C. M. Ó Brádaigh, and D. Yang, “3D printing and epoxy-infusion treatment of curved continuous carbon fibre reinforced dual-polymer composites,” *Composites Part B Engineering*, vol. 234, 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.109687.
- [99] F. Mashayekhi, J. Bardon, V. Berthé, H. Perrin, S. Westermann, and F. Addiego, “Fused filament fabrication of polymers and continuous fiber-reinforced polymer composites: Advances in structure optimization and health monitoring,” *Polymers*, vol. 13, no. 5, pp. 1–29, 2021. doi: 10.3390/polym13050789.
- [100] Hannah Mason and Ginger Gardiner, “3D printing with continuous fiber: A landscape,” 2020. Available online: <https://www.compositesworld.com/articles/3d-printing-with-continuous-fiber-a-landscape> (accessed: Sep. 14, 2023).
- [101] A. Adumitroaie, F. Antonov, A. Khaziev, A. Azarov, M. Golubev, and V. V. Vasiliev, “Novel continuous fiber bi-matrix composite 3-D printing technology,” *Materials*, vol. 12, no. 18, 2019, doi: 10.3390/ma12183011.
- [102] K. Dröder and T. Vietor, “Technologies for economic and functional lightweight design,” Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2020, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-62924-6>
- [103] M. J. Rietema, “Design of a prototype machine for 3d printing with continuous fibre reinforcement,” University of Twente, 2015.. Available online: <https://essay.utwente.nl/71622/> (accessed: Sep. 14, 2023).

-
- [104] S. Grieder *et al.*, “Consolidation of Additive Manufactured Continuous Carbon Fiber Reinforced Polyamide 12 Composites and the Development of Process-Related Numerical Simulation Methods,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 16, 2022, doi: 10.3390/polym14163429.
- [105] J. Justo, L. Távara, L. García-Guzmán, and F. París, “Characterization of 3D printed long fibre reinforced composites,” *Composites Structures*, vol. 185, pp. 537–548, 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.11.052.
- [106] Nick Willemstein, “Integration of an In-Situ Consolidation Mechanism into the Fused Deposition Modeling Process for Low Porosity Continuous Fiber-Reinforced Thermoplastic Structures,” University of Twente, 2021. Available online: <https://research.utwente.nl/en/publications/integration-of-an-in-situ-consolidation-mechanism-into-the-fused-> (accessed: Sep. 14, 2023).
- [107] M. Eichenhofer, “Additive manufacturing of continuous fibre-reinforced thermoplastic composites (frtpc),” Zurich, 2020. Available online: doi: <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000409318> (accessed: Sep. 14, 2023).
- [108] Y. Tao *et al.*, “A review on voids of 3D printed parts by fused filament fabrication,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 4860–4879, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.10.108.
- [109] M. A. Caminero, J. M. Chacón, I. García-Moreno, and J. M. Reverte, “Interlaminar bonding performance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling,” *Polymer Testing*, vol. 68, pp. 415–423, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.038.
- [110] K. Dong, H. Ke, M. Panahi-Sarmad, T. Yang, X. Huang, and X. Xiao, “Mechanical properties and shape memory effect of 4D printed cellular structure composite with a novel continuous fiber-reinforced printing path,” *Materials Design*, vol. 198, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109303.
- [111] H. Dou *et al.*, “Effect of process parameters on tensile mechanical properties of 3D printing continuous carbon fiber-reinforced PLA composites,” *Materials*, vol. 13, no. 17, 2020, doi: 10.3390/ma13173850.
- [112] K. Chen, L. Yu, Y. Cui, M. Jia, and K. Pan, “Optimization of printing parameters of 3D-printed continuous glass fiber reinforced polylactic acid composites,” *Thin-Walled Structures*, vol. 164, 2021, doi: 10.1016/j.tws.2021.107717.

- [113] Q. Hu, Y. Duan, H. Zhang, D. Liu, B. Yan, and F. Peng, “Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament,” *Journal Materials Science*, vol. 53, no. 3, pp. 1887–1898, 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1624-2.
- [114] J. M. Chacón, M. A. Caminero, P. J. Núñez, E. García-Plaza, I. García-Moreno, and J. M. Reverte, “Additive manufacturing of continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties,” *Composites Science Technology*, vol. 181, p. 107688, 2019, doi: 10.1016/j.compscitech.2019.107688.
- [115] E. Shulga *et al.*, “Fused filament fabricated polypropylene composite reinforced by aligned glass fibers,” *Materials*, vol. 13, no. 16, p. 3442, 2020, doi: 10.3390/MA13163442.
- [116] Y. Ming, S. Zhang, W. Han, B. Wang, Y. Duan, and H. Xiao, “Investigation on process parameters of 3D printed continuous carbon fiber-reinforced thermosetting epoxy composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 33, p. 101184, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101184.
- [117] H. Oberlercher *et al.*, “Additive manufacturing of continuous carbon fiber reinforced polyamide 6: The effect of process parameters on the microstructure and mechanical properties,” *Procedia Structural Integrity*, vol. 34, pp. 111–120, 2021. doi: 10.1016/j.prostr.2021.12.017.
- [118] D. Vaes and P. Van Puyvelde, “Semi-crystalline feedstock for filament-based 3D printing of polymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 118, p. 101411, 2021. doi: 10.1016/j.proppolymsci.2021.101411.
- [119] F. Ning, W. Cong, Y. Hu, and H. Wang, “Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties,” *Journal Composites Materials*, vol. 51, no. 4, pp. 451–462, 2017, doi: 10.1177/0021998316646169.
- [120] K. G. J. Christiyana, U. Chandrasekhar, and K. Venkateswarlu, “A study on the influence of process parameters on the Mechanical Properties of 3D printed ABS composite,” *Materials Science and Engineering*, vol. 114, no. 1, p. 012109, 2016. doi: 10.1088/1757-899X/114/1/012109.
- [121] J. M. Pappas, A. R. Thakur, M. C. Leu, and X. Dong, “A parametric study and characterization of additively manufactured continuous carbon fiber reinforced composites for high-speed 3D printing”,

-
- International Journal Advance Manufacturing Technology*, vol. 113, pp. 2137–2151, 2021, doi: 10.1007/s00170-021-06723-1.
- [122] Y. Fu and X. Yao, “Multi-scale analysis for 3D printed continuous fiber reinforced thermoplastic composites,” *Composites Science Technology*, vol. 216, 2021, doi: 10.1016/j.compscitech.2021.109065.
- [123] N. Aliheidari, J. Christ, R. Tripuraneni, S. Nadimpalli, and A. Ameli, “Interlayer adhesion and fracture resistance of polymers printed through melt extrusion additive manufacturing process,” *Materials Design*, vol. 156, pp. 351–361, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2018.07.001.
- [124] C. Fan, Z. Shan, G. Zou, L. Zhan, and D. Yan, “Interfacial Bonding Mechanism and Mechanical Performance of Continuous Fiber Reinforced Composites in Additive Manufacturing,” *Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition)*, vol. 34, no. 1, 2021, doi: 10.1186/s10033-021-00538-7.
- [125] R. Ara Nargis, M. Mentor, and D. A. Jack, “Internal Fiber Orientation Measurements and Void Distribution for Large Area Additive Manufactured Parts Using Optical and SEM Imaging Techniques,” Available online: <https://hdl.handle.net/2104/11589> (accessed: Oct. 10, 2021).
- [126] Y. E. Belarbi, S. Guessasma, S. Belhabib, F. Benmahiddine, and A. E. A. Hamami, “Effect of printing parameters on mechanical behaviour of pla-flax printed structures by fused deposition modelling,” *Materials*, vol. 14, no. 19, 2021, doi: 10.3390/ma14195883.
- [127] A. Thakur and X. Dong, “Additive manufacturing of 3D structural battery composites with coextrusion deposition of continuous carbon fibers,” *Manufacturing Letters*, vol. 26, pp. 42–47, 2020, doi: 10.1016/j.mfglet.2020.09.007.
- [128] G. D. Goh, Y. L. Yap, S. Agarwala, and W. Y. Yeong, “Recent Progress in Additive Manufacturing of Fiber Reinforced Polymer Composite,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 4, no. 1. Wiley-Blackwell, 2019. doi: 10.1002/admt.201800271.
- [129] G. Chabaud, M. Castro, C. Denoual, and A. Le Duigou, “Hygromechanical properties of 3D printed continuous carbon and glass fibre reinforced polyamide composite for outdoor structural applications,” *Additive Manufacturing*, vol. 26, pp. 94–105, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.01.005.

- [130] H. Al Abadi, H. T. Thai, V. Paton-Cole, and V. I. Patel, “Elastic properties of 3D printed fibre-reinforced structures,” *Composites Structures*, vol. 193, pp. 8–18, 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.03.051.
- [131] S. M. F. Kabir, K. Mathur, and A. F. M. Seyam, “A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties,” *Composite Structures*, vol. 232, 2020. doi: 10.1016/j.compstruct.2019.111476.
- [132] Y. Peng *et al.*, “Tailorable rigidity and energy-absorption capability of 3D printed continuous carbon fiber reinforced polyamide composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 199, 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108337.
- [133] M. A. Caminero, J. M. Chacón, I. García-Moreno, and G. P. Rodríguez, “Impact damage resistance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling,” *Composites Part B Engineering*, vol. 148, pp. 93–103, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.04.054.
- [134] A. K. Sood, R. K. Ohdar, and S. S. Mahapatra, “Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts,” *Materials Design*, vol. 31, no. 1, pp. 287–295, 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2009.06.016.
- [135] T. H. J. Vaneker, “Material Extrusion of Continuous Fiber Reinforced Plastics Using Commingled Yarn,” *Procedia CIRP*, 2017, pp. 317–322. doi: 10.1016/j.procir.2017.03.367.
- [136] P. O. Hagstrand, F. Bonjour, and J. A. E. Månson, “The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 36, no. 5, pp. 705–714, 2005, doi: 10.1016/j.compositesa.2004.03.007.
- [137] P. Olivier, J. P. Cottu, and B. Ferret, “Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates,” *Composites*, vol. 26, no. 7, pp. 509–515, 1995, doi: 10.1016/0010-4361(95)96808-J.
- [138] C. H. Park, A. Lebel, A. Saouab, J. Bréard, and W. Il Lee, “Modeling and simulation of voids and saturation in liquid composite molding processes,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 42, no. 6, pp. 658–668, 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.02.005.

-
- [139] N. Aegerter, M. Volk, C. Maio, C. Schneeberger, and P. Ermanni, “Pultrusion of hybrid bicomponent fibers for 3D printing of continuous fiber reinforced thermoplastics,” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 4, no. 4, pp. 224–234, 2021, doi: 10.1016/j.aiepr.2021.07.004.
- [140] K. Saeed *et al.*, “Characterization of continuous carbon fibre reinforced 3D printed polymer composites with varying fibre volume fractions,” *Composites Structures*, vol. 282, p. 115033, 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.115033.
- [141] M. Eichenhofer, J. I. Maldonado, F. Klunker, and P. Ermanni, “Analysis of processing conditions for a novel 3d-composite production technique,” Available online: <http://www.structures.ethz.ch> (accessed: Sep. 10, 2023).
- [142] M. Eichenhofer, J. C. H. Wong, and P. Ermanni, “Exploiting cyclic softening in continuous lattice fabrication for the additive manufacturing of high performance fibre-reinforced thermoplastic composite materials,” *Composites Science and Technology*, vol. 164, pp. 248–259, 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.05.033.
- [143] H. L. Tekinalp *et al.*, “Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing,” *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 144–150, 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2014.10.009.
- [144] D. R. Hetrick, S. H. R. Sanei, and O. Ashour, “Void Content Reduction in 3D Printed Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites through Temperature and Pressure Consolidation,” *Journal of Composites Science*, vol. 6, no. 5, p. 128, 2022, doi: 10.3390/jcs6050128.
- [145] J. F. Rodriguez, J. P. Thomas, and J. E. Renaud, “Characterization of the mesostructure of fused-deposition acrylonitrile-butadiene-styrene materials.” Available online: http://www.mcbup.com/research_registers/aa.asp (accessed: Sep. 15, 2023)
- [146] P. Parandoush, L. Tucker, C. Zhou, and D. Lin, “Laser assisted additive manufacturing of continuous fiber reinforced thermoplastic composites,” *Materials & Design*, vol. 131, pp. 186–195, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.06.013.
- [147] S. A. Tronvoll, T. Welo, and C. W. Elverum, “The effects of voids on structural properties of fused deposition modelled parts: a probabilistic approach,” *International Journal of Advanced Manufacturing*

- Technology*, vol. 97, no. 9–12, pp. 3607–3618, 2018, doi: 10.1007/s00170-018-2148-x.
- [148] M. Eichenhofer, J. C. H. Wong, and P. Ermanni, “Continuous lattice fabrication of ultra-lightweight composite structures,” *Additive Manufacturing*, vol. 18, pp. 48–57, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.08.013.
- [149] S. M. F. Kabir, K. Mathur, and A. F. M. Seyam, “Maximizing the performance of 3d printed fiber-reinforced composites,” *Journal of Composites Science*, vol. 5, no. 5, 2021, doi: 10.3390/jcs5050136.
- [150] H. J. O’Connor and D. P. Dowling, “Low-pressure additive manufacturing of continuous fiber-reinforced polymer composites,” *Polymer Composites*, vol. 40, no. 11, pp. 4329–4339, 2019, doi: 10.1002/pc.25294.
- [151] C. Pascual-González *et al.*, “Post-processing effects on microstructure, interlaminar and thermal properties of 3D printed continuous carbon fibre composites,” *Composites Part B Engineering*, vol. 210, 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108652.
- [152] Hannah Mason, “High-performance, high-detail continuous 3D-printed carbon fiber parts,” 2022. Available online: <https://www.compositesworld.com/articles/high-performance-high-detail-continuous-3d-printed-carbon-fiber-parts> (accessed: Sep. 20, 2023).
- [153] C. Pandelidi, S. Bateman, S. Piegert, R. Hoehner, I. Kelbassa, and M. Brandt, “The technology of continuous fibre-reinforced polymers: a review on extrusion additive manufacturing methods,” *Springer*, 2021, doi: 10.1007/s00170-021-06837-6/Published.
- [154] K. Agarwal, S. K. Kuchipudi, B. Girard, and M. Houser, “Mechanical properties of fiber reinforced polymer composites: A comparative study of conventional and additive manufacturing methods,” *Journal of Composites Materials*, vol. 52, no. 23, pp. 3173–3181, 2018, doi: 10.1177/0021998318762297.
- [155] Mc Cullough, “Nozzle insert for long fiber compounding,” 2004
- [156] “Simplify3D.” Available online: <https://www.simplify3d.com/> (accessed: Sep. 28, 2023).
- [157] “Dyze Design.” Available online: <https://dyzedesign.com/> (accessed: Sep. 28, 2023).

-
- [158] K. Sugiyama, R. Matsuzaki, M. Ueda, A. Todoroki, and Y. Hirano, “3D printing of composite sandwich structures using continuous carbon fiber and fiber tension,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 113, pp. 114–121, 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.07.029.
- [159] N. Bakhshi and M. Hojjati, “An experimental and simulative study on the defects appeared during tow steering in automated fiber placement,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 113, pp. 122–131, 2018, doi: 10.1016/j.compositesa.2018.07.031.
- [160] M. W. Tosh and D. W. Kelly, “On the design, manufacture and testing of trajectorial fibre steering for carbon fibre composite laminates.” Available online: www.elsevier.com/locate/compositesa (accessed: Sept 27, 2023).
- [161] R. Li, D. Kelly, and A. Crosky, “Strength improvement by fibre steering around a pin loaded hole q.” Available online: www.elsevier.com/locate/compstruct (accessed: Sept 25, 2023).
- [162] F. Wang, J. Zheng, G. Wang, D. Jiang, and F. Ning, “A novel printing strategy in additive manufacturing of continuous carbon fiber reinforced plastic composites,” *Manufacturing Letters*, vol. 27, pp. 72–77, 2021, doi: 10.1016/j.mfglet.2020.12.006.
- [163] J. Zhang, Z. Zhou, F. Zhang, Y. Tan, and R. Yi, “Molding process and properties of continuous carbon fiber three-dimensional printing,” *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 11, no. 3, 2019, doi: 10.1177/1687814019835698.
- [164] S. Kuiper, “3D Printing of continuous glass fibre reinforced polypropylene composites,” University of Twente, 2022. Available online: <http://essay.utwente.nl/93877/> (accessed: Oct. 03, 2023).
- [165] Y. Tu, Y. Tan, F. Zhang, J. Zhang, and M. A. Guofeng, “Shearing algorithm and device for the continuous carbon fiber 3D printing,” *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems and Manufacturing*, vol. 13, no. 1, 2019, doi: 10.1299/jamdsm.2019jamdsm0016.
- [166] C. M. HANSEN, *Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook*. 2007.
- [167] D. W. Van Krevelen and K. TE NIJENHUIS, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Fourth ed. Elsevier, 2009.

- [168] M. Díaz de los Ríos and E. Hernández Ramos, “Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel,” *SN Applied Science*, vol. 2, no. 4, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2512-y.
- [169] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, First ed. New York: Marcel Dekker, 1982.
- [170] S. Wu, “Calculation of interfacial tension in polymer systems,” *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 34, no. 1, pp. 19–30, 2007, doi: 10.1002/polc.5070340105.
- [171] P. Van Velthem *et al.*, “Phenoxy nanocomposite carriers for delivery of nanofillers in epoxy matrix for resin transfer molding (RTM)-manufactured composites,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 76, pp. 82–91, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.05.008.
- [172] M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, “Miscibility and fracture behaviour of an epoxy resin-bisphenol-a polycarbonate blend,” *European Polymer Journal*, vol. 28, no. 12, pp. 1471–1475, 1992, doi: 10.1016/0014-3057(92)90136-P.
- [173] L. Orduna, I. Razquin, I. Otaegi, N. Aranburu, and G. Guerrica-Echevarría, “Ionic Liquid-Cured Epoxy/PCL Blends with Improved Toughness and Adhesive Properties,” *Polymers*, vol. 14, no. 13, p. 2679, 2022, doi: 10.3390/polym14132679.
- [174] Y. Ni and S. Zheng, “Influence of intramolecular specific interactions on phase behavior of epoxy resin and poly(ϵ -caprolactone) blends cured with aromatic amines,” *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 15, pp. 5828–5839, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.04.051.
- [175] G. Guerrica-Echevarría, J. I. Eguiazábal, and J. Nazábal, “Test Method Interfacial tension as a parameter to characterize the miscibility level of polymer blends,” 2000.
- [176] P. M. Remiro, M. Cortazar, E. Calahorra, and M. M. Calafel, “The effect of crosslinking and miscibility on the thermal degradation of an uncured and an amine-cured epoxy resin blended with poly(ϵ -caprolactone).” Available online: www.elsevier.com/locate/polydegstab (accessed on Sept 26, 2023)
- [177] B. N. Jang and C. A. Wilkie, “A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate,” *Polymer*

-
- Degradation and Stability*, vol. 86, no. 3, pp. 419–430, 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.009.
- [178] M. A. Corres, M. Zubitur, M. Cortazar, and A. Múgica, “Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxy ether of bisphenol-A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS,” *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 407–416, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.08.002.
- [179] P. Costa *et al.*, “Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications,” *Composites Part B Engineering*, vol. 61, pp. 136–146, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.01.048.
- [180] H. Li, B. Liu, L. Ge, Y. Chen, H. Zheng, and D. Fang, “Mechanical performances of continuous carbon fiber reinforced PLA composites printed in vacuum,” *Composites Part B Engineering*, vol. 225, 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109277.
- [181] Y. Ming, Y. Duan, S. Zhang, Y. Zhu, and B. Wang, “Self-heating 3D printed continuous carbon fiber/epoxy mesh and its application in wind turbine deicing,” *Polymer Testing*, vol. 82, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106309.
- [182] B. Barış Vatandaş *et al.*, “Additive manufacturing of PEEK-based continuous fiber reinforced thermoplastic composites with high mechanical properties,” *Composites Part A Applied Science Manufacturing*, vol. 167, 2023, doi: 10.1016/j.compositesa.2023.107434.
- [183] C. Yang, X. Tian, T. Liu, Y. Cao, and D. Li, “3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites: mechanism and performance,” *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, no. 1, pp. 209–215, 2017, doi: 10.1108/RPJ-08-2015-0098.

Anexos

ANEXO I

Figuras y Tablas

Figuras

Figura 2.1: Esquema de los componentes que conforman un CFC [15] y una pieza producida con CFC.	14
Figura 2.2: Procesabilidad frente a rendimiento para diferentes longitudes de fibra [16].	16
Figura 2.3: Crecimiento en volumen del mercado mundial de composites 2019-2022 [17].	18
Figura 2.4: Los aerogeneradores están compuestos en su mayor parte por materiales compuestos [17].	18
Figura 2.5: La fabricación del mástil se basa en preregs de carbono fabricadas en autoclave [17].	19
Figura 2.6: A la izquierda, estructura de asientos híbridos para aviones, basada en un material compuesto ligero y fácil de reciclar. A la derecha, el innovador flap Krueger, fabricado utilizando un proceso de consolidación termoplástica in-situ [17].	19
Figura 2.7: De izquierda a derecha; el hilado de fibra de carbono 100% reciclado es compatible con el proceso de pultrusión; guardabarros trasero diseñado con un sandwich termoplástico; jaula antivuelco de carbono de peso extremadamente ligero [17].	20

Figura 2.8: Secuencia de la fabricación de un CFC mediante conformado en caliente. Fabricación de la preforma **(a)**, **(b)** y **(c)**; colocación de la preforma y los insertos en el molde **(d)**; molde cerrado listo **(e)**; pieza acabada **(f)** [22]. 21

Figura 2.9: Esquema conceptual y montaje experimental de un proceso de fabricación de moldeo por resina líquida de una preforma. 22

Figura 2.10: Esquema típico del proceso de infusión de resina asistido por vacío (VARI). 24

Figura 2.11: Limitaciones y necesidades en la fabricación de CFCs por métodos convencionales. 27

Figura 2.12: Utilajes, soportes y suela deportiva personalizada. Tecnología FFF de *Arris Composites* [34] y de *Markforged* [35], [50]. 29

Figura 2.13: La técnica de FA de Fabricación por Fusión de Filamento (FFF) es una de las más versátiles y comúnmente empleadas. 30

Figura 2.14: Comparación entre las técnicas convencionales de fabricación de composites y la impresión 3D de composites **(a)**; Ilustración del coste medio por pieza de composites fabricados mediante modelado por inyección e impresión 3D **(b)** [51]. 30

Figura 2.15: Mercado mundial de la fabricación aditiva de metales y polímeros 2020 a 2022 y previsión de proveedores 2027 (miles de millones de euros) [52]. 31

Figura 2.16: Ingresos por ventas de sistemas por tecnología 2022 [52]. 33

Figura 2.17: Sistemas industriales de impresión 3D: ventas e ingresos mundiales [53]. 33

Figura 2.18: Propiedades mecánicas de las tecnologías impresión 3D [76] y tecnología desarrollada por la empresa *Markforged* (imagen cedida por *Tecnalia* [77]). 35

Figura 2.19: Técnicas de impresión mediante FFF de materiales reforzados con fibra de carbono continua [100], [102], [106]. 42

Figura 2.20: Soluciones comerciales de impresión 3D de FCC: *Markforged* **(a)**, *9TLabs* **(b)**, *Anisoprint* **(c)**, *Arevo Labs* **(d)**, *Continuous Composites* **(e)** y *Moi composites* **(f)** [107]. 45

Figura 2.21: Representación de las fibras (líneas negras continuas) en el filamento y de la fuerza de compactación ejercida sobre la impresión por la boquilla. Tomado de [116]. 47

Figura 2.22: Montaje experimental para la fabricación aditiva de compuestos reforzados de fibras de continuas, con un proceso de impresión que utiliza un extrusor con un cierto ángulo de inclinación [121], [127]. 50

Figura 2.23: Potencial de la fabricación aditiva. Resistencia a tracción en función del volumen de fibra [128]. 51

Figura 2.24: Número de publicaciones sobre la caracterización mecánica en impresión 3D de composites reforzados de fibra de carbono [131]. 52

Figura 2.25: Diferentes interfaces y tipos de huecos en composites termoplásticos reforzados de fibra e impresos en 3D [60]. 53

Figura 2.26: Vista esquemática (izquierda) y micrografías de filamentos de ABS (derecha) de huecos entre capas (adaptadas de [145], [147], respectivamente). 55

Figura 2.27: Limitaciones y necesidades en la fabricación de piezas reforzadas con FCC por FFF vs CFCs fabricados por métodos convencionales.....	58
Figura 2.29: Panorama en evolución: la impresión de fibra continua se fusiona con los procesos de compuestos convencionales [152].....	60
Figura 2.30: Ejemplo de procesos de fabricación híbridos que combinan la FA con métodos convencionales de fabricación de CFCs [152].....	61
Figura 2.31: El flujo de procesos para la obtención de un CFC termoestable se simplifica en uno sólo mediante la combinación de tecnología desarrollada para RTM [152].....	61
Figura 2.32: Diagrama gráfico comparativo del flujo del proceso de preformado tradicional de materiales compuestos reforzados con fibra continua frente al <i>Preformado Aditivo</i>	63
Figura 2.33: Procesos de fabricación de CFCs mediante <i>Preformado Aditivo</i> vs procesos convencionales.	65
Figura 2.34: Preforma fabricada y su respectivo proceso de impresión del filamento de FCC.	66
Figura 2.35: Flujo de procesos involucrados en la tecnología de <i>Preformado Aditivo</i> de CFCs.	67
Figura 2.36: El <i>Preformado Aditivo</i> permite fabricar elementos triangulares de alta resistencia.	68
Figura 2.37: Diferentes ejemplos de piezas que podrían fabricarse mediante <i>Preformado Aditivo</i>	68
Figura 2.38: Preforma impresa mediante fabricación aditiva de fibra continua.	69
Figura 3.1: Objetivos de esta tesis doctoral para el desarrollo de la tecnología de <i>Preformado Aditivo</i> de CFCs.	74
Figura 3.2: Motivación de la investigación y objetivos.	77
Figura 4.1: Esquema de preparación del FFC.....	88
Figura 4.2: Sección transversal del filamentos PC/FFC (a); bobina de los filamentos desarrollados (b); sección longitudinal del PC/FFC (c) y sección transversal del filamento de [103] (d).	88
Figura 4.3: Impresora FFF DT lite.....	90
Figura 4.4: Extrusor (<i>hotend</i>) de la impresora y sus componentes (a); detalle del disipador de calor (b) y boquilla de extrusión (c).	92
Figura 4.5: Planos del sistema de tracción de los filamentos y del <i>hotend</i> , ambos obtenidos de <i>Dyze Design</i> [157].	92
Figura 4.6: Interfaz del programa de diseño <i>CAD</i> de una plancha e interfaz del programa <i>Simplify3D</i> , una vez integrada ya la estrategia de corte.....	94
Figura 4.7: Proceso de fabricación aditiva de una preforma reforzada de fibra de carbono continua (PFC).....	96
Figura 4.8: El proceso de impresión de la preforma PFC (a) y configuraciones de boquilla y filamentos (b).	96
Figura 4.9: Ejemplo de estrategia continua “sin corte” [12].....	97
Figura 4.10: Imágenes representativas de los procesos de corte previos (izquierda) y posteriores a la impresión (derecha) [103].	98

Figura 4.11: Sistemas integrados de doble extrusión y corte de fibra (a); esquema operativo del sistema de corte de fibra (b).....	100
Figura 4.12: La impresora 3D de [163] (a); estructura de la boquilla (b); mecanismo de corte antes del corte (c) y después del corte (d).....	101
Figura 4.13: El diseño del dispositivo de corte de [135] (a); servomotor para el corte (b); configuración de una prueba experimental con corte (c); ensamblaje del mecanismo de corte de [103] (d) y dibujo del cabezal de impresión con la herramienta de corte (e).....	102
Figura 4.14: El diseño del dispositivo de corte de Kyros [164] (a); croquis de la herramienta de corte del sistema Bowden (b) y sistema de movimiento del dispositivo de corte Kyros (c).	103
Figura 4.15: Flujo de trabajo del dispositivo de corte.....	105
Figura 4.16: Fragmento de código de un archivo <i>Gcode</i> de una pieza.	107
Figura 4.17: Fragmento de <i>Gcode</i> que contiene información de la función de corte.....	108
Figura 4.18: El método de procesado del desplazamiento de la posición y de extrusión.....	109
Figura 4.19: El método de procesado del salto de capa.	109
Figura 4.20: Vista del agrietamiento del recubrimiento del PC/FFC provocada por la excesiva presión de las ruedas dentadas metálicas.	111
Figura 4.21: Vista del alojamiento de la rueda dentada del mecanismo del sistema tractor y varias pruebas impresas en TPU de la rueda.....	112
Figura 4.22: Vista principal del extrusor de deposición de PC-FFC con diseño y plano de detalle del puente térmico.....	114
Figura 4.23: Vistas frontal y de perfil del diseño <i>CAD</i> propuesto para el corte posterior a la extrusión del filamento.....	116
Figura 4.24: Vista en planta y detalle del sistema reductor y la cuchilla de corte.	117
Figura 4.25: Pieza en forma de embudo que guía el filamento tras el corte hasta la entrada del <i>hotend</i>	117
Figura 4.26: Vistas frontal y de perfil del diseño <i>CAD</i> propuesto para el corte posterior a la impresión del filamento.....	119
Figura 4.27: Vistas del diseño <i>CAD</i> de la hélice en la que aloja la cuchilla y plano de detalle de la hélice. Se puede ver la cavidad (parte superior de la hélice) en la que va alojada la tuerca y el orificio del tornillo.	121
Figura 4.28: Vistas frontal y de perfil del diseño <i>CAD</i> propuesto para el corte posterior a la impresión del filamento.....	122
Figura 4.29: Mecanismo de corte ensamblado con los componentes electrónicos (izquierda) y sin ensamblar (derecha).....	123
Figura 4.30: Vistas del diseño <i>CAD</i> de la hélice y plano de detalle. Se puede ver como se integró la hélice con el soporte de la hélice en una única pieza y cómo se rediseñó el alojamiento en el que se insertaron las cuchillas, con una disposición en forma de tijera.	123
Figura 4.31: Vistas del diseño <i>CAD</i> del soporte del motor y plano en detalle de este.....	124

Figura 4.32: Vistas del diseño <i>CAD</i> de la estructura del mecanismo y de los soportes de los pulsadores.....	125
Figura 4.33: Rediseño del soporte de la cuchilla, adaptado a una con geometría circular.....	125
Figura 4.34: Modelo 3D del dispositivo de corte y vista explosionada del conjunto.....	127
Figura 4.35: Herramienta de corte acoplada al extrusor de la impresora (a) ; vista inferior (b) ; boquilla adaptada al tipo de corte y detalle de la ranura mecanizada (c)	129
Figura 4.36: Vista del modelo <i>CAD</i> y plano de detalle de los elementos rediseñados para este dispositivo de corte.....	129
Figura 4.37: Ensayo experimental del funcionamiento de la herramienta de corte.....	130
Figura 4.38: Diferentes vistas del modelo <i>CAD</i> de la herramienta de corte final y una vez impreso y ensamblado.....	130
Figura 4.39: Modelo <i>CAD</i> de la hélice que aloja las cuchillas y su plano de detalle.....	131
Figura 4.40: Montaje experimental del mecanismo de corte impreso.....	131
Figura 4.41: Ensayo experimental del funcionamiento de la herramienta de corte.....	132
Figura 4.42: Esquema del circuito de control analógico del sistema de corte.....	134
Figura 4.43: Tensión sobre relés, sin y con regulación.....	135
Figura 4.44: Esquema del circuito de control digital del sistema de corte.....	139
Figura 4.45: Esquema del circuito de control digital del sistema de corte y sus señales.....	140
Figura 4.46: Programa de control en Arduino para el corte de FFC.....	141
Figura 4.47: Líneas de código con los posibles casos en los que es necesario insertar la acción de corte.....	142
Figura 4.48: Descripción visual del flujo de programas y archivos generados para la introducción de la señal de activación.....	143
Figura 4.49: Ensayo experimental del funcionamiento de la herramienta de corte.....	145
Figura 4.50: Ensayo experimental del funcionamiento de la herramienta de corte y validación de la puesta a punto de la tecnología de <i>Preformado Aditivo</i>	145
Figura 4.51: Aspecto de los filamentos continuos de fibra de carbono impresos.....	146
Figura 4.52: Costillas. Estructuras isogrids.....	147
Figura 5.1: Estructura química del policarbonato (PC).....	158
Figura 5.2: Estructura química del fenoxi (PH).....	158
Figura 5.3: Estructura química del TPU1 (a) y TPU2 (b)	159
Figura 5.4: Estructura química del poli (óxido de etileno) (POE).....	159
Figura 5.5: Estructura química del copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN).....	160
Figura 5.6: Estructura química de la poliamida-6 (PA6).....	160

Figura 5.7: Estructura química de la poli(ϵ -caprolactona) (PCL).....	161
Figura 5.8: Estructura química del estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).	162
Figura 5.9: Estructura química del estireno-butadieno-estireno (SBS).	162
Figura 5.10: Estructura química de la resina Resoltech 1800: diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA (a) ; diglicidil éter de bisfenol F o DGEBF (b) y 1,6 hexanodiol diglicidil éter (c)	163
Figura 5.11: Estructura química del agente de curado Resoltech 1805.	163
Figura 5.12: Diagrama de flujo que ilustra los pasos de la tecnología de fabricación propuesta para fabricar composites de fibra de carbono-epoxi mediante impresión 3D.	164
Figura 5.13: Set-up de la fabricación de FFC; la extrusora monotornillo, el baño de agua, y la máquina para bobinar el filamento (a) junto con un detalle del cabezal de recubrimiento de hilo (b) , sección del filamento fabricado (c) y bobina del FFC (d)	165
Figura 5.14: Proceso de impresión 3D de preformas de estos filamentos (a) para obtener preformas continuas de polímeros reforzados con fibra de carbono (b)	166
Figura 5.15: Configuración de la bolsa de vacío (a) y proceso de infusión (b)	167
Figura 5.17: Esquema gráfico del proceso ideal de interdifusión entre el binder termoplástico y la matriz epoxi, durante la fabricación del CFC.	173
Figura 5.18: Relación posicional en el espacio HSP entre los diferentes binders poliméricos termoplásticos potenciales y la resina epoxi.....	174
Figura 5.19: Micrografías de MO de los pares binder/epoxi seleccionados, tomadas a los 0, 1 y 35 min, a 90°C.	177
Figura 5.20: Los diferentes FFCs fabricados (a) y micrografías de SEM de la sección transversal (b y c) y sección longitudinal (d) del PC/FFC.....	178
Figura 5.21: La impresión 3D de un FFC para obtener una PFC (a) , una PFC con un diseño geométrico complejo impresa mediante <i>Preformado Aditivo</i> (b) , y la incorporación de una PFC impresa en 3D en una matriz de fibra de carbono (c)	180
Figura 5.22: Micrografías de SEM de la sección transversal criofracturada de los diferentes CFCs en diferentes magnificaciones.....	181
Figura 5.23: Las curvas TGA (a) y DTG (b) de los diferentes CFCs y la resina epoxi pura bajo una atmósfera inerte (N ₂).	182
Figura 5.24: Curvas tensión-deformación representativas de los diferentes CFCs.	183
Figura 5.25: El módulo de elasticidad (a) y la resistencia a la flexión (b) de los diferentes CFCs.	184
Figura 5.26: Micrografías de SEM de la sección transversal criogénicamente rota del PC/FFC (24k) a bajos aumentos (x60) (a) , PC/CFC (24k) a grandes aumentos (x1000) (b)	185
Figura 5.27: Curvas representativas de tensión-deformación del PC/CFC (12k), PH/CFC (12k), PC/CFC (24k) y PH/CFC (24k).	186

Figura 5.28: El módulo de elasticidad (a) y la resistencia a la flexión (b) del PC/CFC (12k), PH/CFC (12k), PC/CFC (24k) y PH/CFC (24k).....	186
Figura 5.29: Estudio comparativo de los resultados obtenidos y los reportados en la bibliografía para el módulo de flexión vs. contenido de fibra (a) y la relación entre el módulo de flexión y la resistencia a flexión (b), según el código de colores presentado en [11].....	188
Figura 6.1: Modelo CAD de la geometría de la barra con perfil en T y dimensiones.....	197
Figura 6.2: Método “ <i>Vase Mode</i> ” para la impresión de la preforma de la barra. Ruta de impresión calculada por <i>Simplify3D</i> (a) y preforma impresa con esta técnica (b).....	199
Figura 6.3: Archivo de impresión generado por <i>Simplify3D</i> para la impresión de la barra entera (a); proceso de impresión (b); defecto generado al no poder inclinar el extrusor durante la deposición del filamento (c) y PC/PFC impresa y tras el efecto de <i>warping</i> del PC (d).....	201
Figura 6.4: Estrategias de impresión en <i>Simplify3D</i> de las secciones B (a) y C (b) de la barra con diferente espesor en el alma. Proceso de <i>Preformado Aditivo</i> de una preforma a partir de los filamentos de fibra recubiertos con PH (c) y dimensiones de la PH/PFC de la sección B (d).....	202
Figura 6.5: Modelo CAD de la geometría del molde y dimensiones de las cavidades de la sección B y C.	203
Figura 6.6: Vista longitudinal y transversal del molde de RTM de la barra en T.....	204
Figura 6.7: Etapas del proceso de inyección por RTM de las PH/PFCs.	205
Figura 6.8: Principales etapas del proceso RTM para la fabricación del composite final.....	206
Figura 6.9: Esquema conceptual de la fase de inyección de la resina durante el proceso de RTM.....	207
Figura 6.10: Imágenes de microscopía óptica de la sección transversal pulida (a 11.8 aumentos) de la PH/PFC (a), del PH/CFC (b) y ampliación del corte pulido (a 400 aumentos) de la PH/PFC impresa (c) y del PH/CFC (d).	209
Figura 6.11: Imagen frontal del PH/CFC tras el proceso de RTM (a) y del perfil (b). La presencia de huecos y canales entre los filamentos depositados contribuyen a la aparición de burbujas (c).	209
Figura 6.12: Esquema gráfico del ensayo PO1 (a). Impregnación de la PH/PFC con el sistema resina/endurecedor y colocación en el molde a temperatura ambiente (b). El PH/CFC obtenido (c).....	212
Figura 6.13: Esquema gráfico del ensayo PO2.....	213
Figura 6.14: Esquema gráfico del ensayo PO3 (a). Corcho adhesivo adherido sobre la bolsa de vacío para evitar el desbordamiento de la mezcla resina/endurecedor (b). El PH/CFC obtenido tras el prensado en caliente (c).	213
Figura 6.15: Esquema gráfico del experimento con la PH/PFC 1 (a) y con la PH/PFC 2 (b).....	214
Figura 6.16: Imagen de la sección transversal (a) y ampliación de una región (b) del PH/CFC obtenido en el primer ensayo.....	216

Figura 6.17: Imagen de la sección transversal (a), micrografía de la sección del PH/CFC (b) y amplificación para observar la difusión de la resina en el binder (c).	217
Figura 6.18: Sección transversal del PH/CFC del PO3 (a), micrografía de una región (b) y amplificación para evaluar la impregnación de la fibra y la solubilidad del binder en la resina (c).	218
Figura 6.19: Sección transversal del PH/CFC del PO4 (a), micrografía de una región (b) y su respectiva amplificación (c).	220
Figura 6.20: Fabricación de láminas a partir de las cuales se obtendrán probetas de flexión y tracción: Modelo CAD de la preforma (a), archivo Gcode (b), proceso de impresión (c) y PH/PFC (d).	224
Figura 6.21: Configuración de la bolsa de infusión.	226
Figura 6.22: Parámetros del proceso de infusión y etapas involucradas en el proceso.	227
Figura 6.23: Micrografía óptica de la sección transversal de una probeta de flexión (a), magnificación óptica de las fibras de carbono impregnadas por la resina (b) y amplificación de una regiones (c).	230
Figura 6.24: Calidades superficiales de ambas superficies; en contacto con la plancha metálica (a) y con los materiales auxiliares (b).	231
Figura 6.25: Curvas tensión-deformación del PH/CFC (a) y diferentes vistas de las tres probetas ensayadas tras la prueba de tracción (b).	231
Figura 6.26: Curvas esfuerzo-deformación del PH/CFC (a) y diferentes vistas de las tres probetas ensayadas tras la prueba de flexión (b).	232
Figura 6.27: Etapas del proceso de inyección por RTM de las PH/PFCs relativas al segundo y tercer ensayo.	236
Figura 6.28: Estrategias de impresión en <i>Simplify3D</i> de la PH/PFC-2 a (a); detalle del nervio (b); detalle del cambio de espesor en el alma (c) y detalle del problema del solapamiento (d). PH/PFC-2 a impresa (e).	238
Figura 6.29: Estrategias de impresión en <i>Simplify3D</i> de la PH/PFC-2 b junto con un detalle de la base y el cambio de espesor en el pie de refuerzo (a) y PH/PFC-2 b impresa (b).	239
Figura 6.30: Composite PH/CFC-2 b fabricado a partir de la PH/PFC-2 b.	239
Figura 6.31: Proceso de <i>Preformado Aditivo</i> de la PH/PFC-3 a partir de los filamentos de FCC recubiertos con PH como sus dimensiones principales.	241
Figura 6.32: Composite PH/CFC-3 fabricado a partir de la PH/PFC-3.	242
Figura 6.33: Estrategia de impresión en <i>Simplify3D</i> de la PH/PFC-4 (a); alma de la PH/PFC-4 impresa (b) y tejido empleado para la base (c).	243
Figura 6.34: Composite PH/CFC-4 fabricado a partir de la PH/PFC-4.	244
Figura 6.35: Probetas embebidas y pulidas para el estudio microfotográfico.	245
Figura 6.36: Imágenes de microscopía óptica de la sección transversal pulida (a 11.8 aumentos) del PH/CFC-2b (a), del PH/CFC-3 (b), del PH/CFC-4 (c) y ampliación del corte pulido (a 40 aumentos) del PH/CFC-4 (d).	247
Figura 6.37: Imagen del PH/CFC-2 b tras el proceso de RTM (a). La presencia de canales entre los filamentos (b) y porosidad superficial (c) contribuyen a la	

aparición de rugosidades debido a la falta de impregnación de la FCC seca (d)	248
Figura 6.38: Imágenes del PH/CFC-3 tras el proceso de RTM (a) y (b) . La optimización de los parámetros de impresión, la inyección con presión y a mayor temperatura han contribuido a una calidad superficial muy buena (c)	249
Figura 6.39: Imágenes del tejido 0/90 utilizado en PH/CFC-4 (a) y (b) . Imagen tras el proceso de inyección por RTM del composite (c)	250
Figura A4.1: Calorímetro DSC 7 en el que se han realizado los ensayos de calorimetría.	307
Figura A4.2: Reómetro empleado en los ensayos de viscosimetría.	309
Figura A4.3: Termograma DSC del ensayo de calorimetría dinámico realizado al sistema Resoltech 1800/1805 a 10°C/min.	310
Figura A4.4: Termogramas DSC isoterms realizados al sistema Resoltech1800/1805 a 90, 100, 110 y 120 °C.	311
Figura A4.5: Termogramas DSC dinámicos realizados al sistema Resoltech1800/1805 tras los barridos isoterms anteriores.	311
Figura A4.6: Curvas del grado de curado (a) y velocidad de reacción (b) de ensayos isoterms DSC realizados al sistema Resoltech 1800/1805 a 90, 100, 110 y 120°C.	313
Figura A4.7: Evolución de la viscosidad compleja con la temperatura para el sistema Resoltech 1800/1805.	315
Figura A4.8: Curva del módulo de almacenamiento G' y de pérdidas G'' (a) , $\tan\delta$ (b) y evolución de la viscosidad compleja (c) con el tiempo a 60°C del sistema estudiado.	315
Figura A4.9: Curva del módulo de almacenamiento G' y de pérdidas G'' (a) , $\tan\delta$ (b) , evolución de la viscosidad compleja con el tiempo a diferentes temperaturas (c) y tiempo de gel vs temperatura (d) para el sistema estudiado.	316
Figura A5.1: Termogramas DSC dinámicos correspondientes al segundo barrido de calentamiento realizados a los diferentes polímeros termoplásticos.	323
Figura A5.2: Curvas del factor de pérdida ($\tan \delta$, línea continua) y del módulo de almacenamiento (E' , línea discontinua) frente a la temperatura.	324

Tablas

Tabla 5.1: Polímeros termoplásticos considerados para obtener los FFCs.....	156
Tabla 5.2: Propiedades físicas de la resina Resoltech 1800/1805.....	164
Tabla 5.3: Condiciones experimentales usadas con cada polímero termoplástico para obtener FFCs con un diámetro nominal de 1,75 mm.....	165
Tabla 5.4: Materiales comerciales de infusión.....	167
Tabla 5.5: Los HSPs y RED de la resina epoxi y los diferentes polímeros termoplásticos para su potencial uso.....	174
Tabla 5.6: La tensión interfacial (γ_{12}), determinada mediante mediciones de ángulos de contacto, de los diferentes pares de binder/epoxi.....	175
Tabla 5.7: Condiciones de impresión empleadas para fabricar las PFCs usando los diferentes FFCs.....	179
Tabla 5.8: Parámetros de estabilidad térmica obtenidos por TGA.....	182
Tabla 5.9: El contenido de fibra, módulo de elasticidad (E_b), resistencia a flexión (σ_M) y deformación por flexión en la rotura (ϵ_B) de los diferentes CFCs.....	184
Tabla 5.10: Contenido de fibra continua, módulo de elasticidad (E_b), resistencia a flexión (σ_M) y deformación por flexión en la rotura (ϵ_B) del PC/CFC (24k) y del PH/CFC (24k).....	189
Tabla 6.1: Condiciones experimentales de impresión empleadas para fabricar la PC/PFC.....	200
Tabla 6.2: Condiciones experimentales de impresión empleadas para fabricar la PH/PFC.....	202
Tabla 6.3: Condiciones experimentales empleadas para la fabricación del PH/CFC.....	207
Tabla 6.4: Condiciones de los ensayos experimentales en la prensa de platos calientes.....	214
Tabla 6.5: Resumen de los procedimientos operativos con la prensa de platos calientes de las PH/PFCs.....	221
Tabla 6.6: Condiciones experimentales de impresión empleadas para fabricar las PFCs.....	223
Tabla 6.7: Módulo a tracción (E_t), esfuerzo a tracción (σ_M) y deformación por tracción (ϵ_M) promedio de las probetas obtenidas del PH/CFC.....	232
Tabla 6.8: Módulo a flexión (E_b), esfuerzo a flexión (σ_M) y deformación por flexión (ϵ_B) promedio de las probetas obtenidas del PH/CFC.....	232
Tabla 6.9: Condiciones de impresión empleadas para fabricar la <i>PH/PFC-2 a</i>	238
Tabla 6.10: Condiciones experimentales de inyección del sistema catalítico empleadas para obtener el PH/CFC-2 b	239

Tabla 6.11: Condiciones de impresión empleadas para fabricar la PH/PFC-3 .	241
Tabla 6.12: Condiciones experimentales de inyección del sistema catalítico empleadas para obtener el PH/CFC-3 .	242
Tabla 6.13: Condiciones experimentales de inyección del sistema catalítico empleadas para obtener el PH/CFC.	244
Tabla 6.14: Condiciones de procesado para la de fabricación por <i>Preformado Aditivo</i> de las PH/PFCs.	251
Tabla 6.15: Condiciones de procesado y pruebas experimentales para la fabricación de los PH/CFCs por RTM.	252
Tabla A4.1: Resultado del ensayo dinámico.	310
Tabla A4.2: Resultados de los ensayos isoterms.	312
Tabla A4.3: Cálculo del tiempo de gelificación tgel para el grado de curado $\alpha=0.65$.	313
Tabla A4.4: Cálculo del tiempo de gelificación tgel en el punto de cruce de los módulos G' y G'' y en el momento de llenado (viscosidad límite de impregnación $\eta_{\text{límite}}^*$ de 1 Pa·s).	317
Tabla A5.1: Caracterización de los binders termoplásticos según su naturaleza polimérica.	320
Tabla A5.2: Condiciones de secado para cada uno de los binders.	321
Tabla A5.3: Resultados del ensayo dinámico.	323

ANEXO II

Glosario

E_b	Módulo de elasticidad
V_{FCC}^{CFC}	Porcentaje en volumen de fibra continua en los CFCs
W_{FCC}^{CFC}	Porcentaje en peso de la fibra continua en los CFCs
W_{FCC}^{FFC}	Porcentaje en peso de la fibra continua
W_{PFC}^{CFC}	Porcentaje en peso de las PFCs en los CFCs
$d\alpha/dt$	Velocidad de curado
m_{CFC}	Peso promedio de cinco muestras de CFCs con dimensiones acordes a la norma ASTM D790-17
m_{FCC}	Peso promedio de cinco muestras de fibra continua con una longitud de 10 cm
m_{FFC}	Peso promedio de cinco muestras de filamento FFC con una longitud de 10 cm
m_{PFC}	Peso promedio de cinco muestras de las PFCs con dimensiones acordes a la norma ASTM D790-17
$m_{hundida}$	Masa de un CFC sumergido en isopropanol
m_{seca}	Masa de un CFC en el aire
E_t	Módulo a tracción
F^{max}	Carga máxima en la curva tensión-deformación
L_0	Longitud de referencia del extensómetro
γ_L	Tensión superficial del líquido
γ_L^p	Componente polar de la tensión superficial del líquido
γ_L^d	Componente dispersiva de la tensión superficial del líquido

γ_s	Tensión superficial del sólido
γ_s^p	Componente polar de la tensión superficial del sólido
γ_s^d	Componente dispersivo de la tensión superficial del sólido
γ_{12}	Tensión interfacial entre dos polímeros
δ_d	Interacciones no polares o dispersivas
δ_h	Interacciones por puentes de hidrógeno
δ_p	Interacciones polares o dipolo-dipolo
ϵ_{fB}	Deformación por flexión a rotura
ρ_{CFC}	Densidad de un CFC
ρ_{FCC}	Densidad de la fibra continua proporcionada por el proveedor
$\rho_{isopropanol}$	Densidad del isopropanol a 19°C
σ_{fM}	Resistencia a la flexión
δ_m	Desplazamiento máximo del extensómetro
ϵ_m	Deformación en el momento de rotura por tracción
σ_m	Resistencia a la tracción
ΔP	Gradiente de presión
ABS	Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno
AFP	Proceso de colocación de fibra automatizada
ATP	Proceso de colocación automatizada de cintas
CAD	Diseño asistido por ordenador
CFC	Composite reforzado de fibra continua
CNC	Control numérico por ordenador
D	Deflexión máxima del centro de la muestra a la rotura
DGBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DGBF	Diglicidil éter de bisfenol F
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FA	Fabricación Aditiva
FCC	Fibra de carbono continua
FFC	Filamento reforzado de fibra continua
FFF	Fabricación por fusión de filamento
FW	Proceso de fabricación de materiales compuestos que consiste en enrollar filamentos de fibras de refuerzo, impregnadas con una resina termoestable
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdidas
Gcode	Lenguaje de programación para máquinas CNC
H	Calor instantáneo durante la reacción de curado de la resina
HSP	Parámetros de solubilidad de Hansen
H_T	Calor total de la reacción
L	Distancia entre los soportes
LCM	Proceso de moldeo por vía líquida de composites
OoA	Fuera de autoclave
P	Carga máxima en la curva carga-deformación
PA	Poliamida
PA6	Poliamida-6
PBF	Fusión en lecho de polvo
PC	Policarbonato

Tecnología de *Preformado Aditivo* aplicada a composites termoestables de altas prestaciones

PC/FFC	Filamento de policarbonato reforzado con fibra de carbono continua
PC/PFC	Preforma de policarbonato reforzada con fibra de carbono continua
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PEEK	Poliéter éter cetona
PFC	Preforma reforzada de fibra continua
PH	Polihidroxi éter (fenoxi)
PH/CFC	Composite de fenoxi reforzado de fibra de carbono continua
PH/FFC	Filamento de fenoxi reforzado con fibra de carbono continua
PH/PFC	Preforma de fenoxi reforzada con fibra de carbono continua
PLA	Poliácido láctico
POE	Poli (óxido de etileno)
PPS	Sulfuro de polifenileno
R₀	Radio de la esfera de Hansen
R_a	Distancia entre el solvente y el soluto
RED	Diferencia de energía relativa
RTM	Proceso de moldeo por transferencia de resina
S	Área transversal
SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrilo
SBS	Copolímero de estireno-butadieno-estireno
SEBS	Copolímero de estireno-etileno-butileno-etileno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLA	Estereolitografía
SLS	Sinterizado selectiva por láser
STL	Lenguaje estandar de triángulos
T	Temperatura
T_g	Transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T_m	Temperatura de fusión
TPU	Poliuretano termoplástico
TPU1	Poliuretano termoplástico basado en éter
TPU2	Poliuretano termoplástico basado en éster
UD	Unidireccional
UV	Luz ultravioleta
VAP	Proceso asistido por vacío
VARI	Proceso de infusión asistida por vacío de resina
α	Grado de curado
θ	Ángulo de contacto entre el sólido y el líquido

ANEXO III

Publicaciones y contribuciones a congresos

Artículos indexados

Autores:

M. A. Mendizabal, M. García, L. Palenzuela y E.
Hernández-Murillo

Título:	<i>Obtaining preforms by additive fused deposition modelling (FDM) extrusión technology for the manufacture of high-performance composites</i>
Revista:	AIMS Material Science
Contribución:	Artículo
Año:	2022

Autores:	E. Hernández-Murillo, I. Otaegi, I. Calafel, L. Palenzuela, C. Elizetxea, G. Guerrica-Echevarría, N. Aranburu y R. Aguirresarobe
Título:	<i>Continuous carbon fiber Additive Preforming and its application for the fabrication of epoxy composites</i>
Revista:	Composites Part A
Estado de aceptación:	En revisión
Año:	2024

Contribuciones a congresos

Autores:	E. Hernández-Murillo, L. Palenzuela, C. Elizetxea, R. Aguirresarobe, N. Aranburu y G. Guerrica-Echevarría
Título:	Intermolecular compatibility in thermoplastic-thermoset couples applied to high performance composites
Conferencia:	XVI Reunión del Grupo Especializado de Polímeros y XVII Simposio Latinoamericano de Polímeros (GEPSLAP22)

Contribución:	Póster y voluntario
Año:	2022
Lugar:	Donostia/San Sebastián (España)
Autores:	E. Hernández-Murillo, N. Aranburu y C. Elizetxea
Título:	Tecnología de preformado aditivo aplicada a composites reforzados de carbono
Conferencia:	XV Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP 2023)
Contribución:	Oral y artículo
Año:	2023
Lugar:	Gijón (España)
Autores:	E. Hernández-Murillo, L. Palenzuela, C. Elizetxea, G. Guerrica-Echevarría, R. Aguirresarobe y N. Aranburu
Título:	Additive Preforming technology applied to continuous carbon fiber reinforced composites
Conferencia:	Advances in polymer composites and nanocomposites (POLY_K2023)
Contribución:	Oral
Año:	2023
Lugar:	Terni (Italia)

Otras contribuciones

Artículo (Inspiring Blog Tecnalia)

Autor:	Enrique Hernández Murillo
---------------	---------------------------

Tecnología de *Preformado Aditivo* aplicada a composites termoestables de altas prestaciones

Título:	Desarrollo de Tecnología Aditiva para el Proceso Productivo
Lugar:	Blog de Tecnalia
Contribución:	Artículo
Año:	2021

Webinar

Autores:	Enrique Hernández Murillo y Luis Palenzuela Gutiérrez
Título:	Tecnologías Aditivas para el moldeo de composites
Webinar:	Webinar TECNALIA
Contribución:	Presentación Oral
Año:	2023

Artículo (Revista JEC Composites)

Autores:	Enrique Hernández Murillo y Luis Palenzuela Gutiérrez
Título:	Additive Manufacturing of Continuous Fiber Composites
Revista:	JEC Composites Magazine
Contribución:	Artículo
Año:	2024

Ganador del concurso de fotografía científica

Autor:	Enrique Hernández Murillo
---------------	---------------------------

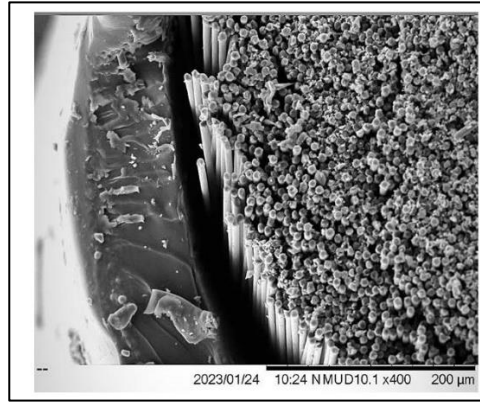
Título:

Filamento de un haz de 24.000 fibras de carbono continuas recubiertas de policarbonato (PC) para obtener piezas reforzadas mediante impresión 3D

Entidad:

POLYMAT

Fotografía:



2023

ANEXO IV

Caracterización de la resina

Esta sección resume los resultados obtenidos en la caracterización del sistema resina/endurecedor (Resoltech 1800/1805) a las temperaturas de operación. Se ha realizado una caracterización del comportamiento reo-cinético de la resina mediante técnicas de calorimetría y viscosimetría. Los resultados obtenidos permiten seleccionar las mejores condiciones (procesabilidad, tiempo) para los procesos seleccionados (RTM o VARI).

Materiales y técnicas experimentales

Calorimetría

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se han realizado en un calorímetro modelo DSC 7 y el controlador TAC7/DX de la marca Perkin Elmer (*Figura A4.1*). Se han realizado tanto ensayos dinámicos (a 10 °C/min) como isoterms. Los experimentos dinámicos se realizaron de 30 a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los experimentos isotérmicos se realizaron a temperaturas comprendidas entre 90 y 120 °C. Todas las muestras se sometieron a un segundo barrido isoterms para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) del material curado y a un barrido dinámico posterior de 30 a 250 °C a 10 °C/min para determinar el calor residual de reacción. La T_g se tomó como el punto medio del cambio de capacidad calorífica y el calor total de reacción (H_T) se calculó a partir de la integración del área de los picos exotérmicos. En el caso de los ensayos isoterms, se ha introducido la muestra una vez que el horno había alcanzado la temperatura deseada.



Figura A4.1: Calorímetro DSC 7 en el que se han realizado los ensayos de calorimetría.

Modelo cinético

El grado de curado (α) *ecuación (A42)*, se ha calculado integrando las velocidades de curado ($d\alpha/dt$) *ecuación (A41)* de las curvas de flujo de calor obtenidas en los ensayos DSC isoterms y dinámicos.

$$H = \frac{dH}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} H_T \quad (\text{A41})$$

$$\alpha = \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} dt \quad (A42)$$

Donde H es el calor instantáneo generado en la reacción de curado de la resina y H_T es el calor total de reacción durante el curado.

Viscosimetría

La viscosidad de la resina se ve afectada por la temperatura y el grado de conversión. A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad disminuye, pero también se acelera la reacción de curado. Por otro lado, la viscosidad aumenta a medida que aumenta el grado de conversión, lo que puede llegar a superar el nivel admisible de viscosidad para impregnar la preforma (tiempo de gel, t_{gel}). En el caso de un sistema de resina utilizado en los procesos de RTM o VARI, se requiere una combinación de baja reactividad en la etapa inicial del proceso y alta reactividad en las etapas posteriores. En la etapa inicial (inyección de resina), se necesita cierta latencia para mantener una viscosidad baja y facilitar la impregnación de las fibras. A continuación, se busca una alta reactividad para reducir los tiempos de curado.

Los ensayos de viscosidad se han realizado en un reómetro de platos paralelos, modelo Physica MCR 101 de AntonPaar (*Figura A4.2*). Se han realizado ensayos en modo oscilatorio a 1 Hz y se utilizó una separación de 1 mm y placas paralelas desechables de 60 mm de diámetro. Los experimentos se realizaron en condiciones dinámicas o de barrido de temperatura e isotérmicas o de ensayo de barrido temporal. Las pruebas de barrido de temperatura se realizaron de 20 a 130 °C a un ratio de calentamiento constante de 5 °C/min, mientras que las pruebas de barrido de tiempo se realizaron primero a 60 °C (temperatura recomendada por el fabricante) y segundo, a diferentes temperaturas que oscilaban entre 90 y 120 °C (temperaturas por encima de la T_g del binder). Los módulos de almacenamiento y de pérdida, G' y G'' respectivamente, y la viscosidad compleja η^* , se midieron con el tiempo

o la temperatura en condiciones isotérmicas y dinámicas. El tiempo de gel (t_{gel}) se ha tomado como el momento en el que se cruzan los módulos G' y G'' .



Figura A4.2: Reómetro empleado en los ensayos de viscosimetría.

Resultados

Cinética de curado

La reacción de curado del sistema Resoltech 1800/1805 fue caracterizado por ambos ensayos de DSC, dinámicos e isotermos (Figura A4.3). Se obtiene un calor de reacción (dato estándar a 10 °C/min) de 82 J/g y una T_g inicial (T_{g0}) de -43 °C como se muestra en la Tabla A4.1. Hay que comentar que la temperatura de transición fue medida a partir de un barrido dinámico a la resina sin endurecedor y que no se muestra en este documento. Como se puede ver en la figura, el sistema presenta un primer pico máximo a 120 °C asociado a la reacción y un segundo pico a 220 °C. Esto podría ser atribuido a un mecanismo de catalización en dos etapas.

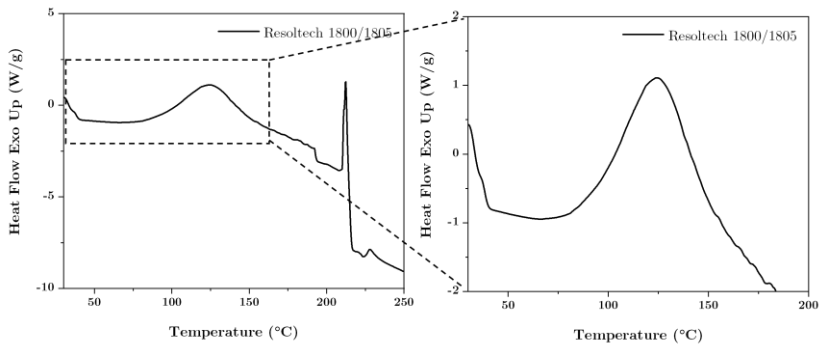


Figura A4.3: Termograma DSC del ensayo de calorimetría dinámico realizado al sistema Resoltech 1800/1805 a 10 °C/min.

Tabla A4.1: Resultado del ensayo dinámico.

Velocidad calentamiento	ΔH (J/g)	T_{g0} (°C)
10 °C/min	82	-43

La *Figura A4.4* muestra el termograma del ensayo de calorimetría isotermo a temperaturas entre 90 y 120 °C. A las muestras se les realizó un segundo barrido a 10 °C/min para conocer el calor residual de reacción y la T_g alcanzada a cada temperatura. Como se puede ver en la *Figura A16*, se aprecia un máximo en el calor o velocidad de reacción a todas las temperaturas estudiadas. Los resultados tanto del calor de reacción como del calor residual (*Figura A4.5*), así como las temperaturas de transición calculadas (*Figura A4.6*), se resumen en la *Tabla A4.2*.

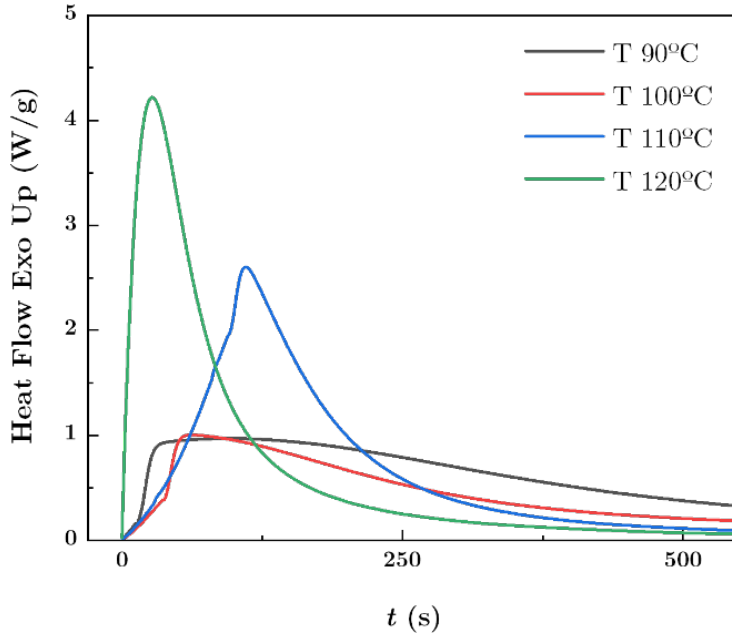


Figura A4.4: Termogramas DSC isoterms realizados al sistema Resoltech1800/1805 a 90, 100, 110 y 120 °C.

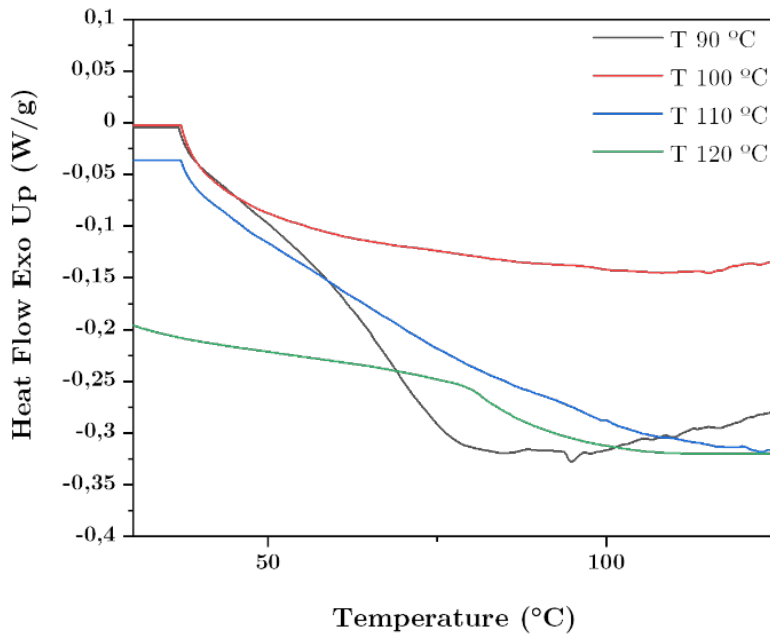


Figura A4.5: Termogramas DSC dinámicos realizados al sistema Resoltech1800/1805 tras los barridos isoterms anteriores.

Tabla A4.2: Resultados de los ensayos isoterms.

Temperatura (°C)	ΔH_{iso} (J/g)	ΔH_{res} (J/g)	T _g (°C)
90	524	152	75
100	386	125	80
110	408	118	84
120	405	0	90

Modelo cinético

La *Figura A4.6 a* compara las curvas de los grados de curado obtenidos a diferentes temperaturas para el mismo sistema. Como se puede observar, para el rango de temperaturas estudiado, el máximo grado de curado (1) se alcanza antes a 120 °C (totalmente curado). Sólo para esta temperatura se produjo el curado total, evitando así postcurados posteriores a altas temperaturas. Esto está en concordancia con los resultados del ensayo dinámico de DSC (*Figura A4.6*), donde a 120 °C se aprecia un pico. Si representamos la velocidad de reacción frente al grado de curado (*Figura A4.6 b*), se observa que en todos los casos existe un máximo a aproximadamente 50% del curado, lo cual confirma el carácter autocatalítico de la reacción. Por último, se ha considerado conveniente calcular el tiempo de gelificación tomando un grado de curado del 65% para comparar posteriormente con los resultados obtenidos de los ensayos de viscosimetría. Los datos de los tiempos se describen en la *Tabla A4.3*.

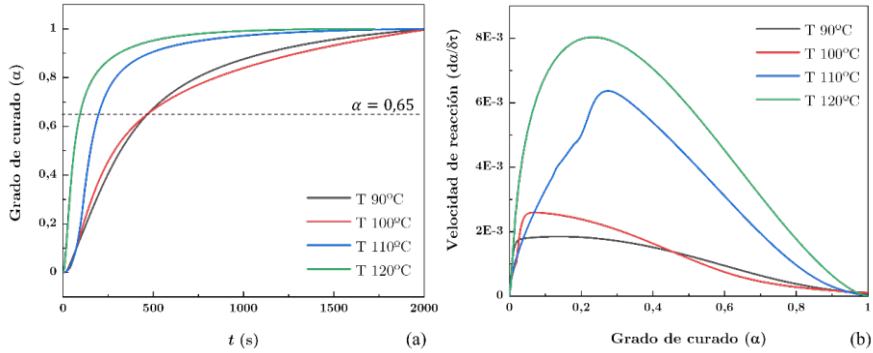


Figura A4.6: Curvas del grado de curado **(a)** y velocidad de reacción **(b)** de ensayos isoterms DSC realizados al sistema Resoltech 1800/1805 a 90, 100, 110 y 120 °C.

Tabla A4.3: Cálculo del tiempo de gelificación (t_{gel}) para el grado de curado $\alpha=0.65$.

Temperatura (°C)	t_{gel} (s) ($\alpha = 0.65$)
90	478
100	469
110	197
120	95

Por lo tanto, todo indica que los resultados se podrían ajustar a una ecuación auto-catalítica como la de Kamal-Sourour, por ser una de las más universales:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 e^{-E1/T} + k_2 e^{-E2/T} \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (A43)$$

Donde α es el grado de curado, t el tiempo en segundos, T la temperatura en K, y k_1 , k_2 , $E1$, $E2$, m y n son parámetros ajustables. $E1$ y $E2$ se denominan energías de activación del sistema y los parámetros m y n órdenes de reacción.

Viscosimetría

Como se mencionó previamente, existe un punto en el que la viscosidad puede exceder el nivel óptimo para impregnar la preforma. Por lo tanto, es importante que el tiempo de llenado sea inferior al tiempo límite de gel ($t_{gel}^{límite}$), que se define como el momento en el que la viscosidad de la resina supera 1 Pa·s. Además, en la primera parte de la reacción de curado es necesario un valor de viscosidad bajo para garantizar un llenado adecuado del molde. Normalmente, para los sistemas de resina RTM y VARI, las temperaturas de proceso se sitúan en el rango de 90-120 °C para alcanzar las propiedades finales objetivo en tiempos de proceso que oscilan entre 3 y 10 minutos.

En la *Figura A4.7* se muestran los resultados de viscosidad tras un barrido oscilatorio de temperatura del sistema Resoltech 1800/1805 a un grado de calentamiento constante de 5 °C/min. La evolución de la curva muestra una caída de la viscosidad muy temprana propia de un sistema de curado rápido, aunque posteriormente la viscosidad empieza a aumentar a temperaturas superiores a los 90 °C, lo que significa que presenta la latencia necesaria para calentar el molde hasta esta temperatura y que empezará a reaccionar en pocos segundos a la temperatura objetivo de 120 °C.

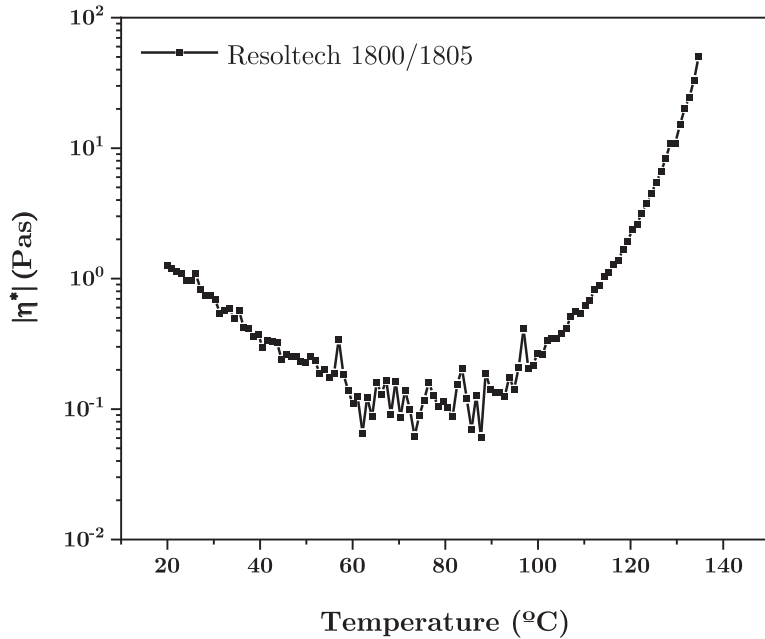


Figura A4.7: Evolución de la viscosidad compleja con la temperatura para el sistema Resoltech 1800/1805.

Se han realizado ensayos de barrido temporal oscilatorio a diferentes temperaturas. El tiempo de gel real (t_{gel}) se ha tomado como el momento en el que se cruzan los módulos G' y G'' a una frecuencia de 1 Hz. En la *Figura A4.8* se muestra el ensayo isoterma a 60 °C mientras que en la *Figura A4.9* el rango de temperaturas oscila entre 90 y 120 °C, que han sido las temperaturas de procesado de esta Tesis.

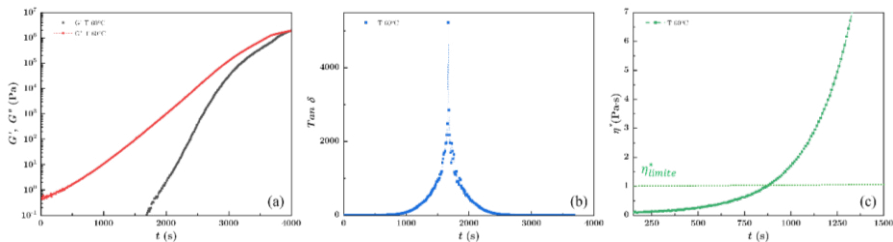


Figura A4.8: Curva del módulo de almacenamiento G' y de pérdidas G'' (a), $\tan \delta$ (b) y evolución de la viscosidad compleja (c) con el tiempo a 60 °C del sistema estudiado.

En la *Figura A4.9 c* se muestra la viscosidad en función del tiempo, donde se define la viscosidad límite de impregnación. Partiendo de este límite, se obtiene la relación entre tiempo de gel límite (t_{gel}^{limite}) y la temperatura de curado (T_c) (*Figura A4.9 d*). Como era de esperar, el menor tiempo de gel (290 s) o la mayor reactividad se obtienen para 120 °C, mostrando que el curado es ultrarrápido y no es adecuado en el proceso de RTM a temperaturas superiores a 120 °C. La reacción de curado se acelera a altas temperaturas empeorando la procesabilidad del material. A 120 °C, este sistema parece ser adecuado para el procesado RTM y cumple la función de proporcionar tanto latencia al principio como curado rápido al final de la reacción.

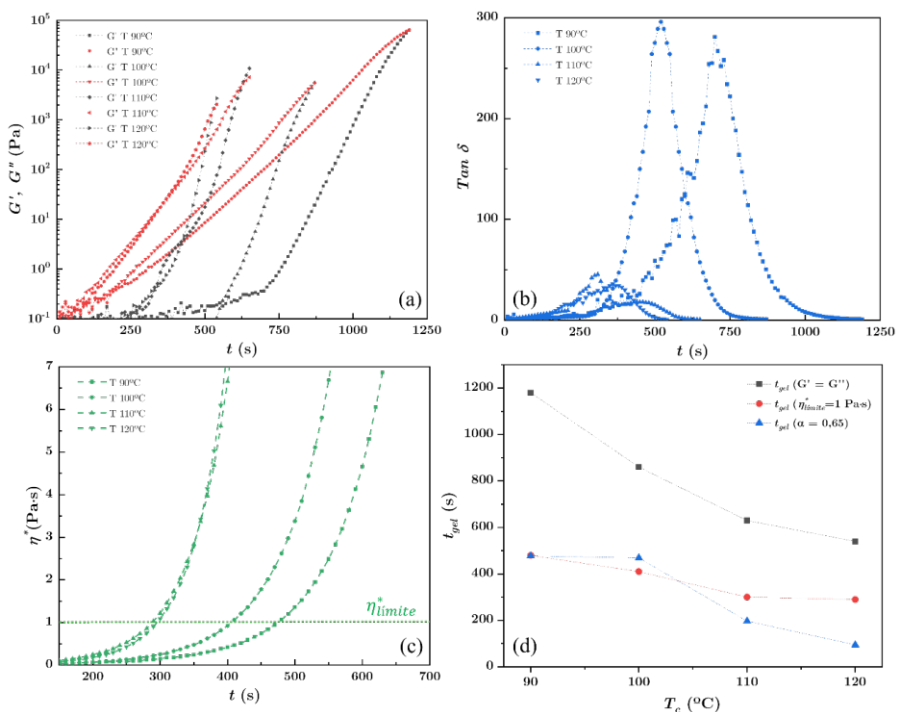


Figura A4.9: Curva del módulo de almacenamiento G' y de pérdidas G'' (a), $\tan \delta$ (b), evolución de la viscosidad compleja con el tiempo a diferentes temperaturas (c) y tiempo de gel vs temperatura (d) para el sistema estudiado.

En la *Tabla A4.4* se muestran a modo comparativo los tiempos de gelificación obtenidos por los diferentes métodos de cálculo a las temperaturas de caracterización de la resina.

Tabla A4.4: Cálculo del tiempo de gelificación (t_{gel}) en el punto de cruce de los módulos G' y G'' y en el momento de llenado (viscosidad límite de impregnación ($\eta_{límite}^*$) de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

Temperatura (°C)	t_{gel} (s) ($G' = G''$)	$t_{gel}^{límite}$ (s) ($\eta_{límite}^* = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)	t_{gel} (s) ($\alpha = 0.65$)
60	3785	880	-
90	1180	480	478
100	860	410	469
110	630	300	197
120	540	290	95

Como se puede comprobar en la *Figura A4.9 d* y en la *Tabla A4.4*, los tiempos de gel para una $\eta_{límite}^* = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y un $\alpha = 0.65$ son similares, por tanto, se toma como criterio el tiempo de gel calculado por la viscosidad límite para todo el rango de temperaturas, es decir, que para una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ disponemos de un tiempo de 880 s (15 min) y para una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ disponemos de un tiempo de 290 s (5 min). Por lo tanto, se puede concluir en base a los resultados obtenidos que el sistema ha sido adecuado en todo el rango de temperaturas con unos tiempos de gelificación aceptables (mínimo 290 s a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ y máximo 880 s a $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Además, los resultados concuerdan con los ensayos de barrido de temperatura anteriores. Se puede observar que la latencia deseada se obtiene en la primera parte de la reacción y por tanto este sistema catalítico de acción retardada parece ser adecuado para el procesado RTM y cumple la función de proporcionar tanto latencia al principio como curado rápido al final de la reacción.

ANEXO V

Caracterización de los binders

Esta sección resume los resultados obtenidos en la caracterización de los binders termoplásticos a las temperaturas de operación. Se ha realizado una caracterización del comportamiento térmico de ellos mediante técnicas de calorimetría. Los resultados obtenidos permiten seleccionar las mejores condiciones (procesabilidad, tiempo) para su impresión 3D y su difusión en la matriz termoestable.

Materiales y técnicas experimentales

Materiales

En el *Capítulo 5* se ha hecho una breve descripción del set de binders termoplásticos, como se describe en la *Tabla 5.1*, donde se muestran el nombre comercial, el proveedor y la nomenclatura de cada uno de ellos. A continuación, en la *Tabla A5.1* se presenta la clasificación del set según su naturaleza polimérica.

Tabla A5.1: Caracterización de los binders termoplásticos según su naturaleza polimérica.

AMORFOS	SEMICRISTALINOS	ELASTÓMEROS
Policarbonato (PC)	Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)	Poliuretano termoplástico basado en éter (TPU1)
Copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN)	Poli (óxido de etileno) (POE)	Poliuretano termoplástico basado en ester (TPU2)
Polihidroxi éter (Fenoxi) (PH)	Poliamida-6 (PA6)	Copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) Copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS)

Acondicionamiento de los materiales

La absorción de humedad por parte de los materiales poliméricos es un factor importante a considerar durante su procesado y transformación. La humedad puede tener efectos negativos en las propiedades y la calidad del producto final. Es por eso por lo que es necesario mantener niveles bajos de humedad en los materiales poliméricos antes de su procesado. La humedad puede causar defectos estéticos, disminución de la resistencia y otros problemas, especialmente en los polímeros de condensación que son

susceptibles a la hidrólisis. Para prevenir estos problemas, es común someter las granzas de los materiales poliméricos a un proceso de secado previo antes de su transformación. El secado elimina la humedad absorbida, asegurando que los materiales estén en condiciones óptimas para el procesado. Los proveedores de materiales suelen proporcionar recomendaciones específicas sobre las condiciones de secado adecuadas para sus productos. La *Tabla A5.2* presenta las condiciones de secado empleadas para cada polímero termoplástico.

Tabla A5.2: Condiciones de secado para cada uno de los binders.

Polímero termoplástico	Condiciones de secado
PC	24 h a 120 °C en estufa de ventilación forzada
PH	24 h a 80 °C en estufa de vacío
TPU1	24 h a 110 °C en estufa de ventilación forzada
TPU2	24 h a 110 °C en estufa de ventilación forzada
POE	24 h a 40 °C en estufa de ventilación forzada
SAN	No precisa secado
PA6	24 h a 80 °C en estufa de ventilación forzada
PCL	24 h a 40 °C en estufa de ventilación forzada
SEBS	24 h a 110 °C en estufa de ventilación forzada
SBS	24 h a 110 °C en estufa de ventilación forzada

Técnicas de caracterización

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido, DSC se han realizado en un calorímetro modelo DSC 7 y el controlador TAC7/DX de la marca Perkin Elmer. Cada muestra fue sometida a barridos de calentamiento de 30 °C a 200 °C, a una velocidad de 20 °C/min. El enfriamiento entre ambos barridos se realizó a la misma velocidad. Las temperaturas de

fusión de los binders se determinaron como el máximo de los picos correspondientes. Las medidas de las temperaturas de fusión (T_m) se realizaron en el segundo barrido a fin de borrar el historial térmico de las muestras.

Análisis termo-dinámico-mecánico (DMTA)

Los ensayos de análisis termo-mecánico-dinámicos (DMTA) se realizaron con el equipo DMTA Q800 de TA Instruments, con probetas rectangulares y en geometría single cantilever. Se realizaron barridos de temperatura de -100 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 4 °C/min, una frecuencia de oscilación 1 Hz y una amplitud de 15 μ m. Las dimensiones de las muestras fueron de 2,2 x 5 x 50 mm³. La T_g de los binders termoplásticos se tomó al valor de temperatura del máximo de $\tan \delta$. Para alcanzar las temperaturas iniciales se ha utilizado un sistema de enfriamiento mediante nitrógeno líquido.

Resultados y discusión

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los diferentes polímeros termoplásticos fueron caracterizados por ensayos de DSC dinámicos a una velocidad de 20 °C/min (*Figura A5.1*). En la *Tabla A5.3* se muestran las T_m extraídas de los termogramas obtenidos.

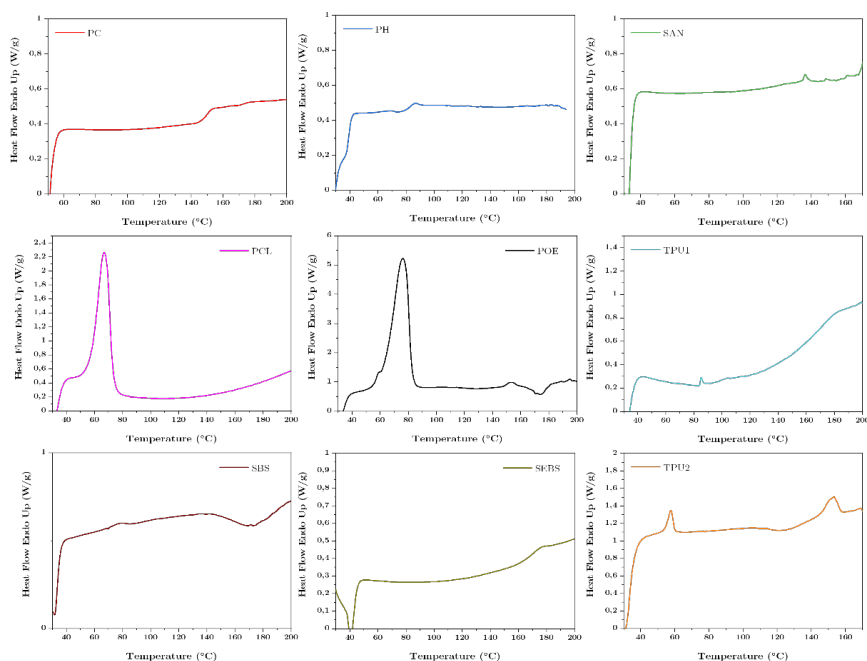


Figura A5.1: Termogramas DSC dinámicos correspondientes al segundo barrido de calentamiento realizados a los diferentes polímeros termoplásticos.

Tabla A5.3: Transiciones térmicas de los diferentes binders termoplásticos, determinados por DSC y DMTA.

Polímero Termoplástico	T_g (°C)	T_m (°C)
PC	158	-
PH	102	-
TPU1	20	130
TPU2	30	150
POE	-30	70
SAN	124	-
PCL	-45	60
SEBS	-30/104 (grupos butileno etileno/estireno)	-
SBS	-70/105 (grupos butadieno/estireno)	-

Análisis termo-dinámico-mecánico (DMTA)

Para determinar la temperatura de transición vítrea de los binders termoplásticos se han realizado ensayos de DMTA. Las probetas necesarias se prepararon mediante moldeo por compresión en una prensa de placas calientes. La *Figura A5.2* muestra $\tan \delta$ y el módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura. En la *Tabla A5.3* se resumen los valores de T_g obtenidos para cada polímero termoplástico.

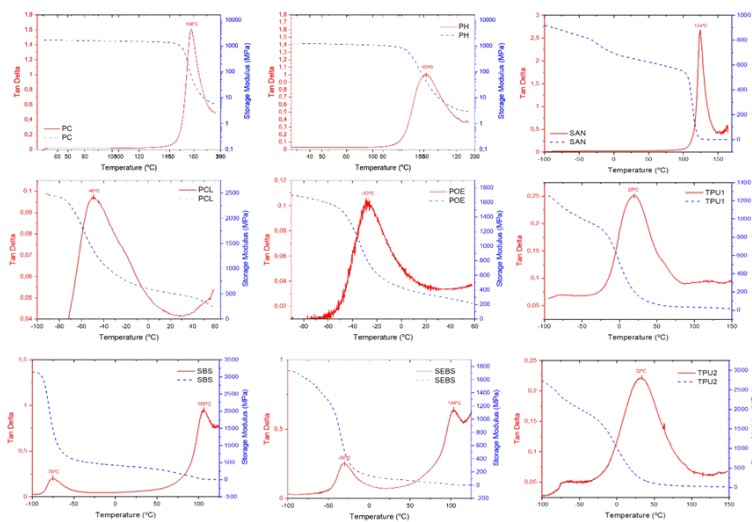


Figura A5.2: Curvas del factor de pérdida ($\tan \delta$, línea continua) y del módulo de almacenamiento (E' , línea discontinua) frente a la temperatura.

ANEXO VI

Programa de control del dispositivo de corte

Este anexo contiene el código implementado en el microcontrolador Arduino para el control de la herramienta de corte.

```
/*
HERRAMIENTA DE CORTE
*/
// Motor EnA terminales 1 y 2 (OUT1 Y OUT2)
int EnA = 10;
int In1 = 9;
int In2 = 8;
int PulCorte = 4;
int PulOrigen = 3;
int SCorte = 2;
int corteOK = 13;
unsigned long t_inicio = 0;
unsigned long t_actual = 0;
int i = 0;

void setup() {

Serial.begin(9600);

/* Pins para control de motor OUTPUTS, pulsadores y señal
corte INPUTS*/

pinMode(EnA, OUTPUT);
pinMode(In1, OUTPUT);
pinMode(In2, OUTPUT);
pinMode(PulCorte, INPUT);
pinMode(PulOrigen, INPUT);
pinMode(SCorte, INPUT);
pinMode(corteOK, OUTPUT);
delay(100); // Mantener, da tiempo a identificar
PulOrigen LOW 0,1 segundos

while (digitalRead(PulOrigen) == LOW) /* Si la
herramienta de corte
no esta en el origen subir hasta esa posici❖o*/
{
Serial.println("Posicionamiento origen");
//analogWrite(EnA, 50); // Definir velocidad entre 0 -
255
analogWrite(EnA, 100); // Definir velocidad entre 0 -
255
```

```

    digitalWrite(In1, HIGH);
    digitalWrite(In2, LOW);
    delay(3000); // 0,3 segundos
}
//if (digitalRead(PulOrigen) == HIGH) {
// Serial.println("La herramienta de corte esta en el
ORIGEN");
//}else{
// Serial.println("La herramienta de corte esta ABAJO");
//}
digitalWrite(In1, LOW);
digitalWrite(In2, LOW);
Serial.println("Preparado Set Up. Posicion ORIGEN.
Esperando SCorte ...");
}

void loop() {

    digitalWrite(corteOK, LOW);
    int i = 0;

    while (digitalRead(SCorte) == HIGH) // while
1
    {
        while (i < 3) // while
2
        {
            if ( i == 0) // if 1
            {
                Serial.println("1 Intento");
                delay(3000);
            } // Fin
if 1
            if ( i == 1) // if 2
            {
                Serial.println("2 Intento");
                delay(3000);
            } // Fin if
2
            if ( i == 2) // if 3
            {

```

```
        Serial.println("3 Intento");
        delay(3000);
    } // Fin if
3

    // Bajar motor para cortar
    //analogWrite(EnA, 255);
    analogWrite(EnA, 255);
    digitalWrite(In1, LOW);
    digitalWrite(In2, HIGH);
    t_inicio = millis();
    Serial.println("Motor BAJANDO");
    delay(2000);

    // Corte OK
    if (digitalRead(PulCorte) == HIGH) // if 4
    {
        digitalWrite(In1, LOW);
        digitalWrite(In2, LOW);
        digitalWrite(corteOK, HIGH);
        Serial.println("Corte OK"); /* se manda señal a
DynamicalTools, señal corte a 0 y se reanuda la impresión*/
        i = 3;
        delay(2000);
        while (digitalRead(PulOrigen) == LOW) //
while 3
        {
            analogWrite(EnA, 100);
            digitalWrite(In1, HIGH);
            digitalWrite(In2, LOW);
            Serial.println("Motor SUBIENDO corte OK");
            delay(2000);
        } // Fin
while 3
        Serial.println("Posicion ORIGEN");
    } // Fin if
4

    if (digitalRead(PulCorte) == LOW) // if 5
    {
        t_actual = millis();
```

ANEXO VI: Programa de control del dispositivo de corte

```
    } // Fin
if 5

    if (t_actual - t_inicio > 5000 &&
digitalRead(corteOK) == LOW) // if 6
    {
        //Subir y volver a cortar
        while (digitalRead(PulOrigen) == LOW) //
while 4
        {
            analogWrite(EnA, 100);
            digitalWrite(In1, HIGH);
            digitalWrite(In2, LOW);
            Serial.println("Motor SUBIENDO fallo");
            delay(2000);
        } // Fin
while 4
        digitalWrite(In1, LOW);
        digitalWrite(In2, LOW);
        Serial.println("Posicion ORIGEN");
    }
        // Fin if 6
        i++;
    } // Fin
while 2
    } // Fin
while 1
} // Fin
void loop()
```

ANEXO VII

Script de detección de puntos de corte

Este anexo contiene el script en lenguaje python que modifica los archivos Gcode e introduce los comandos para ejecutar la acción del corte.

ANEXO VII: Script de detección de puntos de corte

```
1. #!/usr/bin/env python
2. # coding: utf-8
3.
4. # Cortes min
5.
6. # Leer el gcode
7. archivo = r"C:\Users\110673\OneDrive -
   Fundacion Tecnia Research &
   Innovation\Escritorio\Reuniones\Meeting
   23_07_23\Traccion_ok.gcode"
8. f = open(archivo, 'r+')          # habilitar el
   archivo para leer y editar como una lista
9. codigo = f.readlines()          # leer el archivo
   gcode como una lista de elementos, cada linea
   uno
10.
11.     # Señal de corte
12.     señalCorte = "M106 S220\nG4 S5\nM106
   S0\n"
13.
14.     # Puntos de corte
15.     import re
16.     import math
17.     import numpy as np
18.
19.     c = 0
20.     lde0 = 0
21.     ldp0 = 0
22.     lde1 = 0
23.     ldp1 = 0
24.     ldeF = 0
25.     X2 = 0
26.     Y2 = 0
27.     X1 = 0
28.     Y1 = 0
29.     X0 = 0
30.     Y0 = 0
31.     E0 = 0
32.     E1 = 0
33.     X = 0
34.     Y = 0
35.     E = 0
36.     F = 0
37.     T0 = 0
38.     T1 = 0
39.     AltCapa = 0
40.     borrado0 = 0
```



```
41.     borrado1 = 0
42.
43.     for line in codigo:
44.
45.         if "T0" in line:
46.             T1 = 0
47.
48.             X2 = 0
49.             Y2 = 0
50.             X1 = 0
51.             Y1 = 0
52.             X0 = 0
53.             Y0 = 0
54.             E0 = 0
55.             E1 = 0
56.             X = 0
57.             Y = 0
58.             E = 0
59.
60.         if "T1" in line:
61.             T1 = 1
62.
63.         if "; layer" in line and "; layer
end" not in line:
64.             info,AltCapa = line.split(",")
65.             AltCapa = re.findall(r'-'
?\d+\.\d*',AltCapa)
66.             AltCapa = float(AltCapa[0])
67.             AltCapa = round(AltCapa,2)
68.
69.             comCorte = "; Corte de la
capa\n" + "G92 E0\n" + "G1
Z" +str(round(AltCapa+5,2)) + " E5 F100\n" +
señalCorte + "G1 Z"+ str(AltCapa) + "\nG92
E0\n"
70.
71.         if T1 == 1:
72.
73.             # Identificar lineas de
desplazamiento-posición (ldp)
74.
75.             if ";" not in line and "G1" in li
ne and "X" in line and "Y" in line and "E" not
in line and "F" in line:
76.
77.                 G1,X,Y,F = line.split(" ")
```

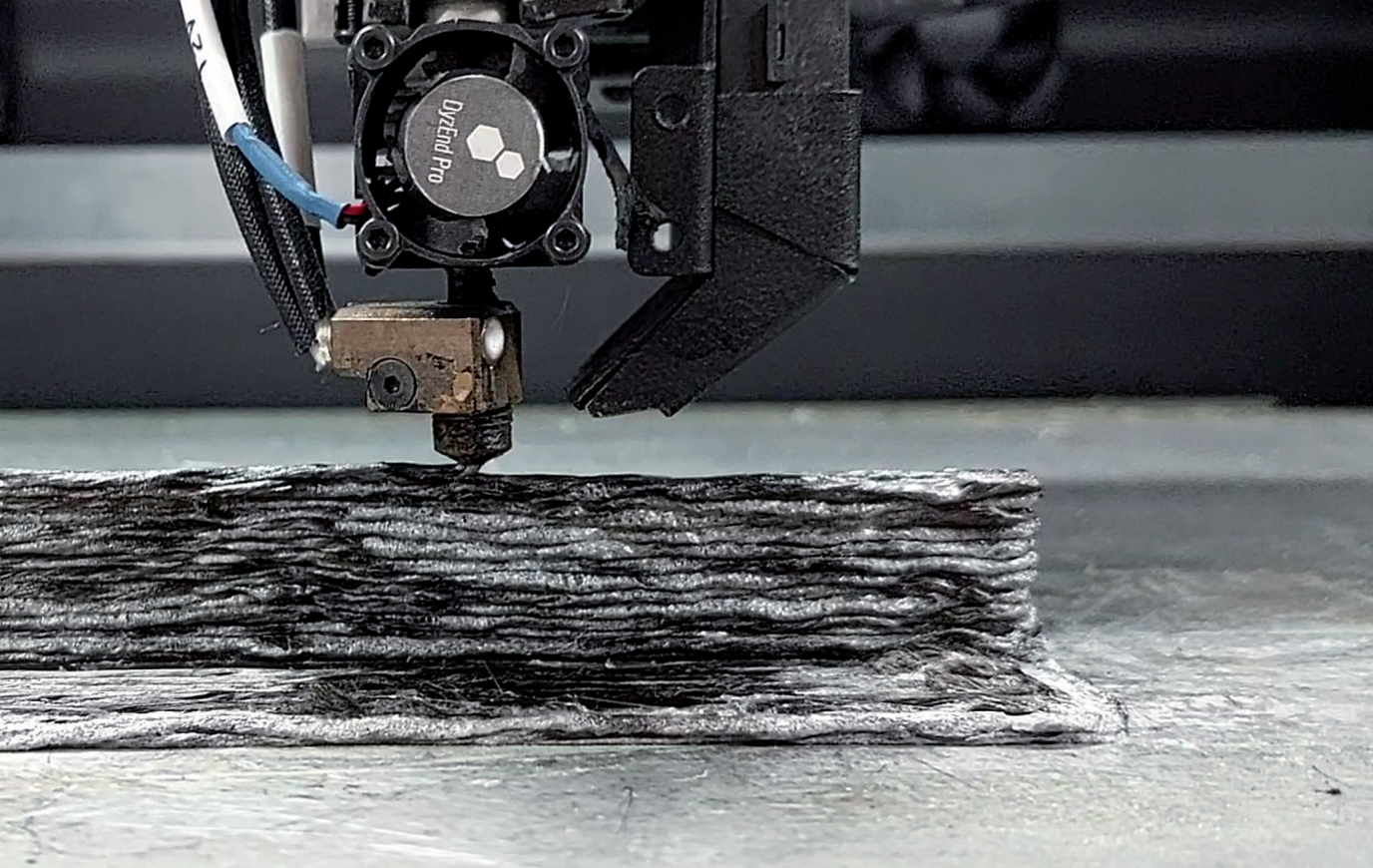
```

78.         X = re.findall(r'-
           ?\d+\.\d*',X)
79.         Y = re.findall(r'-
           ?\d+\.\d*',Y)
80.         F = re.findall(r'-
           ?\d+\.\d*',F)
81.         X = float(X[0])
82.         Y = float(Y[0])
83.         F = float(F[0])
84.
85.         X2 = X1
86.         Y2 = Y1
87.         E2 = E1
88.         X1 = X0
89.         Y1 = Y0
90.         E1 = E0
91.         X0 = X
92.         Y0 = Y
93.         E0 = E
94.
95.         ldp0 = 1
96.
97.         # Identificar lineas de
           desplazamiento-extrusión (lde)
98.
99.         if ";" not in line and "G1" in li
           ne and "X" in line and "Y" in line and "E" in
           line and "F" not in line:
100.
101.             G1,X,Y,E = line.split(" ")
102.             X = re.findall(r'-
               ?\d+\.\d*',X)
103.             Y = re.findall(r'-
               ?\d+\.\d*',Y)
104.             E = re.findall(r'-
               ?\d+\.\d*',E)
105.             X = float(X[0])
106.             Y = float(Y[0])
107.             E = float(E[0])
108.
109.             lde0 = 1
110.
111.         if ";" not in line and "G1" in li
           ne and "X" in line and "Y" in line and "E" in
           line and "F" in line:
112.
113.             G1,X,Y,E,F = line.split(" ")

```

```
114.         X = re.findall(r'-
    ?\d+\.\d*',X)
115.         Y = re.findall(r'-
    ?\d+\.\d*',Y)
116.         E = re.findall(r'-
    ?\d+\.\d*',E)
117.         F = re.findall(r'-
    ?\d+\.\d*',F)
118.         X = float(X[0])
119.         Y = float(Y[0])
120.         E = float(E[0])
121.         F = float(F[0])
122.
123.         lde0 = 1
124.         ldeF = 1
125.
126.         if lde0 == 1:
127.
128.             X2 = X1
129.             Y2 = Y1
130.             E2 = E1
131.             X1 = X0
132.             Y1 = Y0
133.             E1 = E0
134.             X0 = X
135.             Y0 = Y
136.             E0 = E
137.
138.         # Situación 1: Corte por
    desplazamiento
139.         if lde1 == 1 and ldp0 == 1:
140.             codigo[c] = comCorte + "G1
    F" + str(F) + "\n" + line
141.
142.         # Situación 2: Corte al final de
    capa
143.         if "layer " in line and "layer 1,
    " not in line and borrarol == 0:
144.             codigo[c] = comCorte + "G1
    F" + str(F) + "\n" + line
145.
146.         if "; feature" not in line and ";
    process " not in line:
147.             lde1 = lde0
148.             ldp1 = ldp0
149.             ldp0 = 0
150.             lde0 = 0
```

```
151.
152.
153.     c = c + 1
154.
155.     # Escribir un gcode nuevo con los cambios
156.     COD = open(r"C:\Users\110673\OneDrive -
    Fundacion Tecnalia Research &
    Innovation\Escritorio\Reuniones\Meeting
    23_07_23\Traccion_ok_COD.gcode", "w")
157.     COD.writelines(codigo)
158.
159.     # Cerrar los dos codigos utilizados
160.     COD.close()
161.     f.close()
```

Los materiales compuestos reforzados con fibra continua han demostrado ofrecer buenas propiedades mecánicas, al mismo tiempo que potencian la libertad de diseño y reducción de peso. A pesar de su contribución crucial en la búsqueda de soluciones de "aligeramiento" en el transporte, los altos costos y las limitaciones geométricas han sido obstáculos para su adopción generalizada. Se introduce la fabricación aditiva de piezas, especialmente la impresión de polímeros reforzados de fibra, como una alternativa que supera algunos desafíos. La Tesis Doctoral aborda la investigación en la fabricación de composites termoestables utilizando *Preformado Aditivo*, enfocándose en aspectos como el desarrollo de filamentos, adaptación del proceso de impresión y la interacción entre el recubrimiento termoplástico y la matriz termoestable. Se concluye que la obtención de composites de alta calidad requiere la optimización de parámetros de impresión y elección adecuada de matrices termoestables, destacando la importancia de equilibrar la temperatura de inyección para favorecer las interacciones sin acelerar en exceso el curado.

En resumen, la Tesis Doctoral explora la aplicación de la tecnología de *Preformado Aditivo* en la fabricación de composites de fibra de carbono continua, subrayando su potencial y señalando desafíos clave como la optimización de parámetros y elección de resinas. Se destaca la necesidad de continuar investigando y desarrollando la tecnología para su aplicación efectiva en la fabricación de compuestos de alta calidad.