

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS

MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERÍA INDUSTRIAL

**Estudio comparativo de piezas de ABS y PLA procesadas
mediante modelado por deposición fundida.**

Autor: Antonio Alberto Relaño Pastor

Director: Javier Hidalgo García

Octubre 2013

Agradecimientos

Este proyecto que aquí se presenta no habría sido posible sin la ayuda y el apoyo de mucha gente. Por ello me gustaría dedicar y agradecer a todos ellos este momento.

A Javi, mi tutor, ya que sin él y su confianza en la realización de un proyecto diferente y sobre una temática en auge, nada de esto hubiera ocurrido. Gracias por ayudarme en la investigación y por los días que te veías obligado a abrirme la universidad en agosto para usar el laboratorio.

Este es el fin de un camino que se iniciaba en el año 2008 lleno de entusiasmo, alegrías, esperanzas y sobre todo ganas de aprender. En aquel entonces no me esperaba que este viaje sería tan fructífero. Gracias a todos los profesores que a lo largo de estos 5 años me han enseñado, no solo lo que es la ingeniería sino una forma diferente de entender la ciencia. Nogueira, Navarro, Castellanos, Pepe, Quijada, Teixido.... son algunos de los nombres que han forjado a este ingeniero.

A mis amigos, los que me han acompañado en las diferentes etapas de estos 5 años, con los que he vivido buenos momentos, muchas risas y alegrías. A Xavi, Quique, José, Mikel, y Enrique por aguantarme hablando de ingeniería fuera de la universidad. A aquellos con los que he disfrutado de clases, prácticas y exámenes. A Pablo, Andrea, Dani, Luis, Alicia y Andrea por los buenos momentos que hacían las clases más amenas.

A mis hermanas y hermano, por su ejemplo de constancia y amor por lo que hacen. Por ayudarme cuando lo he necesitado, por vuestro apoyo y ánimo. A mis sobrinos, Gael y Carmela, por esas sesiones de estudio en Navidad con un niño en los brazos.

A los que han hecho posible que empezara la universidad y me embarcara en el camino de ser ingeniero, a mamá y a papá por su esfuerzo para que hoy yo pueda ser ingeniero, por confiar en mí, por educarme en el esfuerzo y el trabajo constante. Gracias por vuestra inteligencia. Gracias por enseñarme a no mirar las dificultades como un imposible sino como una oportunidad de mejorar y crecer.

A todo aquel que ha forjado una parte de mí,

Gracias.

Antonio

“Stay hungry, stay foolish”

Steve Jobs

CONTENIDO

Resumen.....	5
Abstract	7
1 Introducción	9
1.1 Estado del arte de la impresión 3D	9
1.2 Tecnologías de impresión 3D	11
1.2.1 Binder jetting.....	12
1.2.2 Material Jetting	12
1.2.3 Powder bed fusion	13
1.2.4 Directed Energy Deposition	14
1.2.5 Sheet lamination	15
1.2.6 VAT photopolimerization	15
1.2.7 Material extrusion	16
1.3 Extrusión de material: Modelado por deposición fundida. La revolución.....	17
1.5 Caracterización de polímeros.....	19
1.5.1 Acrilonitrilo Butadieno Estireno. ABS.....	21
1.5.2 Ácido Poliláctico. PLA	23
1.5.3 Estudio térmico	26
1.5.3 Caracterización. Tracción	31
1.6. Aditivos en polímeros.....	36
1.6.1. Plastificantes	37
1.6.2 Estabilizantes.....	37
1.6.3 Lubricantes	37
1.6.4 Cargas	38
1.6.5 Retardantes de llama	38
1.6.6 Agentes espumantes	39
1.6.7 Modificadores de impacto	39
1.6.8 Pigmentos y colorantes	39
2. Motivación y objetivos	41
3. Plan experimental y materiales ensayados.....	43
3.1 Materiales usados en impresión 3D FDM	43
3.1.1. TIPOS DE ABS.....	44
3.1.2 TIPOS DE PLA	46
3.2 Proceso de impresión de las probetas	47

3.3. Técnicas de caracterización.....	56
3.3.1 Análisis Termogravimétricos y caloríficos	56
3.3.2 Ensayos de tracción.....	58
3.3.3. Caracterización por microscopia.....	59
4. Discusión de RESULTADOS	61
4.1. Estudio térmico	61
4.1.1 Temperatura de transición vítrea, cristalización y fusión. Curvas DSC	61
4.1.2. Análisis TG	70
4.1.3. Energía de activación.	75
4.2 Estudio mecánico. Tracción.....	77
4.2.1 Propiedades mecánicas ABS.....	78
4.2.2 Propiedades mecánicas PLA.....	89
4.2.3 Casos concretos.....	94
4.2.4. Estudio económico de las propiedades mecánicas.....	100
4.3 Estudio por microscopia estereoscópica.....	102
4.3.1. ABS Rojo	102
4.3.2 PLA Rojo.....	108
5. Conclusiones.....	113
6. Futuros trabajos	115
Apendice 1: Datos ensayos térmicos	117
Apéndice 2: Datos tracción	119
CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 100% RELLENO	119
CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 50% RELLENO	119
CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 20% DE RELLENO	120
CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 10% DE RELLENO	120
CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 80% DE RELLENO	121
CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 50% DE RELLENO	121
CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 20% DE RELLENO	122
CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 10% DE RELLENO	122
Apéndice 3: Micrografía esteroscópica.....	125
ABS Rojo	125
PLA Rojo	127
Lista de Ilustraciones.....	130
Lista de Tablas	134

Referencias.....	137
------------------	-----

RESUMEN

El mundo de la impresión 3D ha experimentado en los últimos meses un crecimiento exponencial a nivel usuario con la liberación de algunas patentes. Sin embargo, poco se sabe a nivel usuario sobre las tecnologías que se pueden usar y cuáles son los métodos de impresión más adecuados. Existen diferentes tecnologías en el mercado aunque la que se ha popularizado, por la bajada de precios y la expiración de la patente, es el modelado por deposición fundida. El funcionamiento consiste en elevar la temperatura de un filamento de plástico termoplástico para que sea inyectado, a través de un inyector en una máquina de 3 ejes, sobre una base caliente en la que se van creando las capas de material.

Son pocos los polímeros que se han usado en la impresión 3D a pesar de que muchos podrían ser potencialmente usados. En nuestro caso nos centramos sobre diferentes tipos de ABS (natural, rojo, cambio de color con la temperatura, fluorescente, transparente) y de PLA (natural y rojo). A la hora de realizar la impresión, diferentes parámetros como el patrón de mallado o el relleno de la pieza pueden ser controlados. Estos parámetros influirán directamente en las características de la probeta. En este estudio se han realizado ensayos para patrones panel de abeja (mallado honeycomb) y de mallado rectilíneo en ángulo de 45º. Las densidades de relleno han sido de 100%, 50%, 20% y 10%.

A lo largo de este proyecto se han realizados pruebas térmicas y pruebas mecánicas para analizar no solo la influencia de los diferentes aditivos para cada uno de los polímeros sino la diferencia de resistencia en cada uno de los mallados mencionados. Las pruebas térmicas llevadas a cabo, DSC, TG y DTG, nos han permitido estudiar la degradación del material, sus temperaturas características y su comportamiento cuando es sometido a altas temperaturas. Con ello hemos podido establecer mejoras en cuanto a la selección de las temperaturas de operación. Por otro lado se han ensayado dos muestras tras una estancia de 48 horas en medio acuoso. Por último, se ha llevado a cabo un análisis de la rotura de las probetas por medio de micrografía estereoscópica.

ABSTRACT

Over the past few months the 3D printing community has experienced an exponential growth driven by the expiration of some key patents. Nevertheless, users are seldom knowledgeable about 3D printing technology and its different forms. The most widespread technology is fused filament deposition, due to its affordability and expired patent. A thermoplastic is heated to its molten form and extruded onto a heated platform, creating several layers of material that make up an object.

Despite the wide variety of thermoplastics available, few polymers are actually used in 3D printing applications. This paper focuses on ABS with several types additives and dyes (natural, red, color-changing, fluorescent, transparent) and PLA (natural and red). Other printing parameters, such as the density and fill pattern of the parts, have been controlled, directly influencing the final characteristics of the test. Several experiments have been conducted to test honeycomb and rectilinear infill with different densities: 100%, 50%, 20%, and 10%.

This paper presents both thermal and mechanical tests to analyze the influence of different additives in each polymer and the strength of each type of infill. The DSC, TG, and DTG thermal tests allow the study of material decomposition, key temperatures, and behavior when exposed to high temperature. This data has resulted in more optimal operating temperatures. Other experiments include testing the material after being soaked for 48 hours and an analysis of the broken test probes with stereoscopic micrography.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Estado del arte de la impresión 3D

El mundo de la impresión 3D se ha visto en los últimos años publicitado debido al auge que están teniendo en el público en general las impresoras 3D de bajo coste. Después de que en 2009 expirara la patente que la compañía americana Stratasys tenía sobre la tecnología de modelado de deposición fundida, FDM por sus siglas en inglés, el crecimiento que ha experimentado la impresión 3D ha resultado espectacular. [1]

Varios términos aparecen cuando se habla de la impresión 3D. Prototipado rápido, fabricación rápida o fabricación aditiva son términos que suelen usarse para referirse a este tipo de tecnología aunque de manera errónea ya que no todas tienen la misma implicación tecnológica.

El prototipado rápido, siguiendo la definición de Ian Gibson, es el proceso de creación de una pieza o sistema de manera rápida antes de su comercialización.[2] El prototipado rápido está centrado en la creación rápida de un producto o modelo base desde el cual puede ser derivado el producto final. Esta terminología no solo es usada en el ámbito de la fabricación sino también en la programación para denominar a aquellos programas que permiten al cliente probar su usabilidad. Con el paso de los años y la mejora de las técnicas de prototipado rápido, los productos resultantes están muchas de las veces más cerca de un producto final que de un prototipo en sí mismo dada la calidad y precisión con la que los objetos son fabricados.

En lo que respecta a la fabricación rápida (*Rapid Manufacturing*) no existe un consenso en el ámbito técnico en su definición ya que para algunos es simplemente el proceso de crear una pieza, que pueda o no ser la final, por cualquier método y que se realice de manera rápida. Otros autores definen la fabricación rápida como “el proceso de fabricación aditiva basado en un sistema CAD para construir piezas que pueden ser usadas como producto final”[3]

El hecho de que existiera esta variedad de nombres para intentar definir un mismo proceso hizo que la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) formara un nuevo comité para decidir qué terminología sería aceptada. El subcomité F4291.[4] Finalmente se tomó como estándar el término “fabricación aditiva” (*additive manufacturing*) definido como el proceso por el que un modelo que ha sido generado previamente por ordenador usando un programa 3D CAD, puede ser fabricado directamente sin necesidad de planificación depositando material capa a capa, solo donde es requerido. De este modo evitamos formas de fabricación que no optimizan tanto el material como la fabricación subtractiva (torneado, fresado, etc) o la pieza por conformado. Dentro de este tipo de fabricación existen múltiples y variados procesos para llegar a la pieza resultante que se comentarán más adelante.

Los inicios de la fabricación aditiva tienen su origen en el año 1986 con las primeras patentes y desarrollos por compañías como 3DSystems, Stratasys o el propio MIT. En estos años, esta tecnología ha dotado a las empresas de una mayor flexibilidad en el diseño, de una reducción del gasto energético y de un menor *time to market*. Como se puede observar son muchos los años que han transcurrido hasta que el concepto de “Impresión 3D” ha llegado al público en general, a pesar de no haber cambiado los conceptos tecnológicos que subyacen en esta idea.

El principal motivo ha sido las patentes que protegían este tipo de tecnología. Una vez expiradas estas, la revolución llegó al público en general.

La tecnología de impresión 3D a nivel industrial es muy eficaz para segmentos en los que el volumen de piezas no es muy elevado, como puede ser el de defensa o el aeroespacial. En el sector aeroespacial esto ha permitido reducir el ratio “buy to fly” – ratio de peso entre la materia prima y el producto acabado- en más de la mitad. Los conductos de los motores del caza F18 son un ejemplo del uso de la impresión 3D para crear piezas con formas complejas que permitan un mejor y más suave flujo de aire.[5] Estos desarrollos están siendo llevados más si cabe al extremo por parte de unos investigadores de Filton, cuya idea es ser capaces de imprimir el ala entera de un avión.

Aunque la tecnología no ha avanzado, sí lo han hecho los materiales con los que podemos llevar a cabo la impresión. Así, si antes se usaba esta tecnología para hacer prototipos ahora permite, con esta gran variedad de materiales, realizar las piezas finales requeridas por los ingenieros. De hecho se estima que para el año 2020 el 80% de las piezas fabricadas por procesos aditivos serán producto final. Este caso lo podemos apreciar en la empresa de construcción de aeronaves EADS que suele usar impresoras 3D para convertir el polvo de titanio en su producto final con alturas de capa de 20-30 micras. [6]

No es solo en el ámbito militar o en el aeronáutico donde están presentes las impresoras 3D. En mayo del año 2013, unos médicos del hospital de Michigan (EEUU) lograron insertar una tráquea a un bebé para ayudarle en la respiración. Para ello se usó un material bioabsorbible por el cuerpo humano.[7] Queda demostrado que se pueden crear implantes anatómicos precisos, revolucionando de este modo también la medicina.

La impresión 3D ha llegado al público general para quedarse y está llamada a ser una tecnología que revolucione la forma de entender la logística y la producción. Hoy día con plataformas como “Thingiverse.com” cualquier usuario es capaz de descargarse un archivo y crear mediante su impresora la pieza que necesite. Este hecho puede resolver aquellos casos en los que se rompe una pieza de plástico de un electrodoméstico o es necesaria una escuadra para arreglar un mueble. Todo es posible con la impresión 3D.

Hoy en día cada vez más y más gente tiene en su casa una impresora 3D doméstica, lo cual está creando un nuevo mercado. Estas impresoras rondan los 500-1500€, un precio bastante inferior a las impresoras del sector industrial cuyos precios van desde los 15000€ hasta el millón de euros para el caso de las de titanio más sofisticadas.

Para que el mundo de la impresión 3D se adapte y amplíe su rango de aplicación se tendrá que enfrentar en los próximos años a varios retos. Mejorar el control del proceso es un aspecto fundamental para con ello incrementar la precisión y la fiabilidad de la pieza resultante. Imprimir piezas con una tolerancia más ajustada ya que hay trabajos que requieren de micras de precisión. La obtención de un acabado que permita usar a la pieza como producto final. Y, por último, uno de los mayores retos a los que se enfrentan es la certificación y estandarización de las piezas para que puedan contar con los mejores estándares de calidad.

1.2 Tecnologías de impresión 3D

Los procesos de fabricación aditiva parten todos ellos de un modelo en 3D diseñado por ordenador que normalmente tiene la extensión STL (*STereo Lithography*). Este archivo también puede ser extraído de un escáner en 3D, lo que favorece la reproducción de piezas. El archivo STL contiene la información geométrica de la pieza representada en un mallado sencillo. Este archivo es posteriormente “rebanado” en capas 2D discretas para proceder a su impresión. Dicho proceso será descrito con mayor precisión en posteriores apartados. En la Ilustración 1 se puede observar el cambio que esta tecnología ha creado en la fabricación de piezas. Desde una fabricación subtractiva a una aditiva creada por capas.



ILUSTRACIÓN 1: FABRICACIÓN ADITIVA

En el mercado se encuentran diferentes tecnologías para la realización de una pieza mediante impresión 3D. En este estudio seguiremos la clasificación ofrecida por la ASTM (*American Society for testing and Materials*) y separaremos las diferentes tecnologías en 7 tipologías diferentes como se observa en Tabla 1. [8]

TABLA 1: CATEGORÍAS DE FABRICACIÓN ADITIVA DEFINIDAS POR LA ASTM

Categoría	Descripción
<i>Binder jetting</i>	Un agente de unión es depositado de manera selectiva para unir el polvo
<i>Material jetting</i>	Pequeñas gotas de material son depositadas de manera selectiva
<i>Powder bed fusion</i>	Una fuente de energía funde selectivamente regiones de material en polvo
<i>Directed energy deposition</i>	Una fuente de energía derrite el material al tiempo que es depositado
<i>Sheet lamination</i>	Diferentes capas de material se van depositando en estado fundido
<i>Vat photopolimerymerization</i>	Un fotopolímero líquido es curado gracias a un foco de luz
<i>Material extrusion</i>	Un material es dispensado y dispuesto sobre una superficie de manera selectiva a través de un inyector

1.2.1 Binder jetting

Las máquinas que usan esta tecnología –desarrollada por el MIT en 1990- crean las piezas mediante la inyección de un agente endurecedor o agente ligante sobre material en polvo. El material en polvo puede ser metal o un polímero. Este material es depositado en forma de una fina capa sobre la superficie de trabajo. Una vez depositada la primera capa de material, la máquina recorre el patrón de la pieza inyectando el agente endurecedor donde es necesario. Finalizada la primera capa, una nueva capa de polvo es dispensada y una nueva inyección realizada. La altura típica de capa en este tipo de máquinas es de 0.18mm.

Todo el proceso es realizado en una cubeta llena de polvo, por lo que el material que no ha sido tratado con el agente endurecedor se mantiene inalterado y sirve de soporte para posteriores capas como si de un molde se tratara, como se observa en la Ilustración 2. Esto permite una mayor libertad a la hora de realizar formas complejas, con grandes vanos, o sirve de soporte para la realización de matrices de piezas, maximizando así el uso de volumen de impresión.

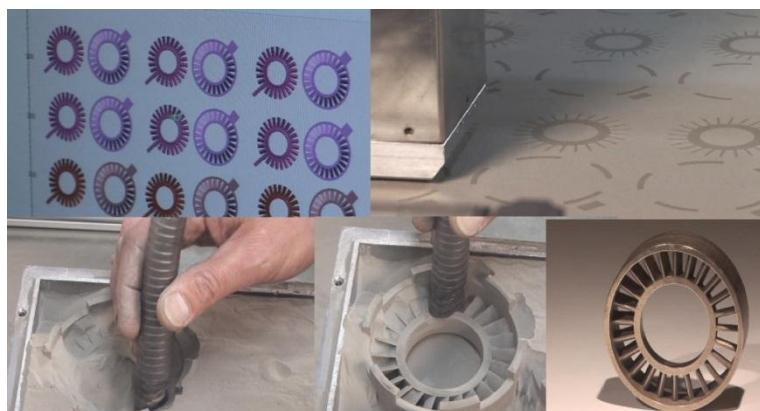


ILUSTRACIÓN 2. PROCESO DE IMPRESIÓN POR BINDER JETTING.

Una vez que el proceso ha finalizado se procede a la extracción de la pieza de la cubeta llena de polvo. Es necesario limpiar la pieza del polvo adherido para obtener la pieza final, para ello se usa un compresor o una cámara de vacío que devuelve el polvo a la cubeta de trabajo.

En este proceso el único material que es añadido es el agente endurecedor, lo cual representa una pequeña parte del total de la pieza. Esto permite que la velocidad de impresión sea mayor con respecto a otros métodos de fabricación aditiva. En algunos puede llegar a ser hasta 10 veces superior. Otra ventaja significativa es que la impresión se puede realizar en diferentes colores, con lo que la gama de piezas que puede crear crece considerablemente.

1.2.2 Material Jetting

Esta tecnología es la que está más cercana a la impresión 2D convencional. La creación de piezas se sucede mediante la deposición de pequeñas gotas de material, generalmente fotopolímero, por medio de múltiples inyectores las cuales curan al estar en contacto con luz UV. Algunos modelos de impresoras incluyen además del fotopolímero otro material que puede ser añadido como soporte y después retirado. Este material es, a veces, un polímero soluble en agua y basta con introducir la pieza en agua para retirarlo.

La gama de tipos de material que pueden ser usados en este tipo de máquinas es muy extensa. Existen más rígidos, algunos con acabado tipo gomoso, transparentes y con múltiples colores. El desarrollo de este tipo de materiales ha llevado a la creación de un tipo de bio-polímero compatible con el contacto prolongado con la piel o con mucosas.



ILUSTRACIÓN 3. PIEZAS FABRICADAS MEDIANTE MATERIAL JETTING

Para conseguir este tipo de impresiones y rango de materiales, la máquina dispone de dos materiales base de cuya mezcla se obtiene el material que se usará en la impresión. A este tipo de materiales se les suele denominar “Materiales Digitales”. En función del tipo de pieza la máquina mezcla estos dos materiales y distribuye las cantidades por sus múltiples –en ocasiones casi 800- inyectores.

Una de las principales ventajas de esta tecnología es que nos permite hacer un prototipo de diferentes materiales muy cercano al resultado final en una sola impresión, como puede ser una rueda de un coche con un material más rígido para la llanta y un material gomoso para la cubierta. Un ejemplo de este tipo de fabricación lo encontramos en la Ilustración 3 [9]

1.2.3 Powder bed fusion

Las piezas fabricadas con este proceso son creadas mediante la fusión de finas capas de material polimérico o metálico que superpuestas crean la pieza final. El primer proceso desarrollado usando esta tecnología fue llevado a cabo por la Universidad de Austin y es conocido como Sinterizado Laser Selectivo, SLS (*Selective Laser Sintering*). Dada su alta eficacia y su buen acabado, este proceso es usado en múltiples ocasiones para producto final.

El proceso de fabricación usa como material de partida polvo, metálico o polimérico, que es fundido mediante un láser. Estos sistemas tienen una cámara central donde la pieza es creada y depósitos de material a ambos lados. Un rodillo extiende una fina capa de material sobre la zona de trabajo y uno o varios láseres se mueven sobre la superficie con el patrón necesario para fundir el material. Al igual que con el *binder jetting*, el material que no ha sido usado permanece en la cámara para más tarde ser eliminado. El rodillo vuelve a depositar una fina capa de material y los láseres vuelven a crear el patrón, fundiendo una capa con otra.[2] Este proceso queda esquematizado en la Ilustración 4.

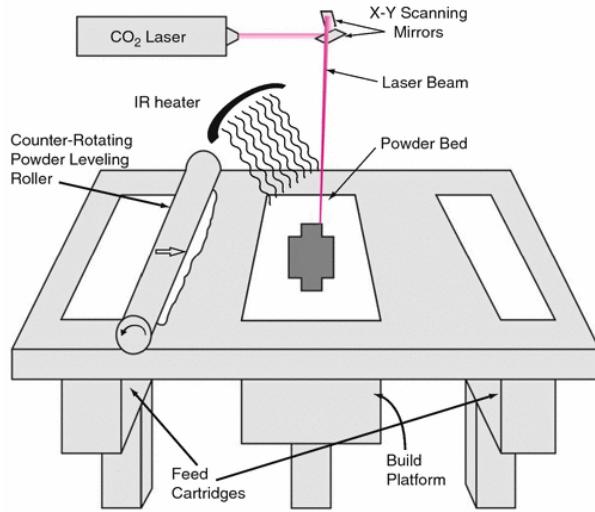


ILUSTRACIÓN 4. PROCESO POWDER BED FUSION

Una de las ventajas principales es que no es necesario ningún material de soporte para construir formas complejas, ya que el material que no ha sido fundido sirve como soporte. De igual modo no es necesario ningún proceso de curado posterior. Una de las principales desventajas es que la pieza final es muy porosa y suele tener una textura rugosa.

1.2.4 Directed Energy Deposition

Esta tecnología basa su funcionamiento en la deposición de material que es fundido al tiempo que es depositado con un láser u otra fuente de energía. Estas máquinas tienen un funcionamiento similar a las máquinas de deposición fundida que se tratarán en próximos apartados. Sin embargo, en deposición fundida el material es fundido en un inyector y en esta tecnología el polvo es fundido a medida que se deposita en la pieza como se observa en la Ilustración 5.

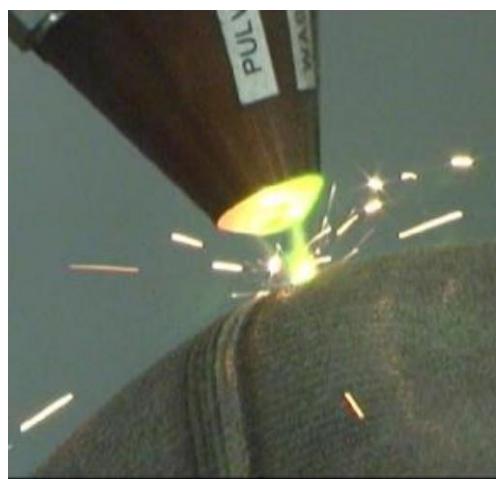


ILUSTRACIÓN 5. DETALLE DE UN PROCESO DE DIRECTED ENERGY DEPOSITION

En el caso de la realización de salientes o vanos, estas máquinas requieren un material de soporte o un sistema de 5 ejes que le permita depositar el material en múltiples direcciones. Dada la complejidad, este tipo de procesos no son muy usados para la fabricación de un pieza

completa sino más bien para añadir componentes a una pieza ya fabricada o para reparar partes de una pieza dañada.

1.2.5 Sheet lamination

La pieza resultante de este tipo de procesos es una pieza que nace de la unión de múltiples láminas que ya han sido previamente recortadas y que son unidas mediante un agente ligante. Este proceso queda esquematizado en la Ilustración 5. El agente que ejerce la unión es diferente en función del tipo de material. Para el caso de láminas de papel o de plástico se usa pegamento. Para uniones de polímeros también se usa calor. En el caso de los metales se efectúa una soldadura o unión atornillada.

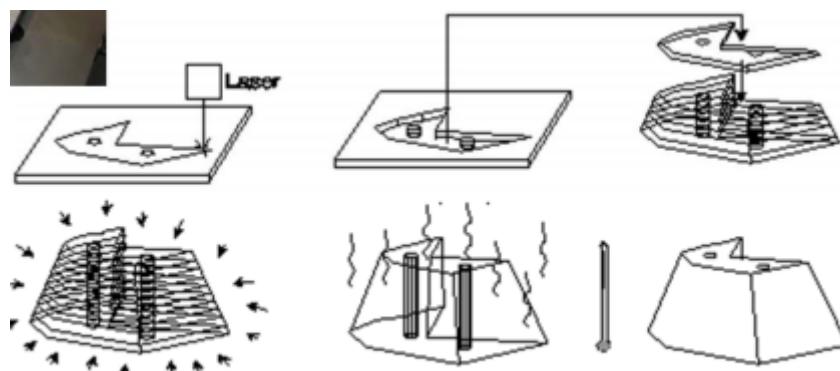


ILUSTRACIÓN 6. PROCESO SHEET LAMINATION

Esta tecnología responde a la creciente demanda de piezas de titanio, piezas bi-métálicas o bialeaciones. De igual modo usando estas técnicas se consigue reducir el tiempo de mecanizado y el tiempo de entrega.

1.2.6 VAT photopolimerization

Este proceso crea la pieza usando luz para de manera selectiva curar ciertas partes del fotopolímero que se encuentra en una cubeta. El material usado es líquido, resinas curables con radiación o fotopolímeros. Aunque la mayoría de los fotopolímeros reaccionan a la radiación ultravioleta también se usan materiales que son sensibles a la luz visible.

En la actualidad, en el mundo industrial se usan máquinas cuya tecnología es muy elevada y que usa diferentes tipos de radiación como puede ser rayos gamma, rayos x, haz de electrones o UV.

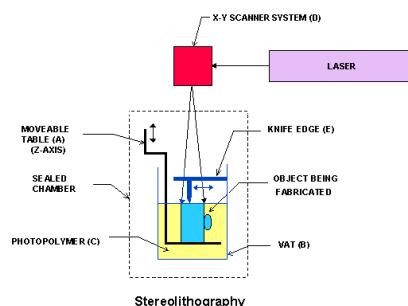


ILUSTRACIÓN 7. PROCESO VAT PHOTOPOLIMERIZATION

El proceso de impresión en este tipo de máquinas comienza con el proceso de curado de la primera capa de material en la zona superior de la cubeta de resina. Una vez terminado el proceso de curación de esa capa, la pieza asciende una cantidad diferencial (la denominada altura de capa) y se vuelve a iniciar el proceso de curado. De este modo, la pieza va emergiendo de una cubeta de material líquido.

1.2.7 Material extrusion

En estos procesos el material que está contenido en un depósito es empujado a través de un inyector para ir depositando capa a capa el material que conformará la pieza. Para que la impresión tenga lugar de una manera efectiva, el material que está siendo extruido debe ser de una consistencia semi-sólida cuando sale del inyector. Del mismo modo, este material tiene que solidificar de una manera más o menos acelerada para que pueda soportar el peso de las capas posteriores y solidificar en conjunto con las capas anteriores. Así se conseguirá que la estructura tenga mucha más consistencia.

La máquina que imprime con esta tecnología debe ser capaz de moverse en el plano horizontal extruyendo el material al tiempo que es capaz de cortar el flujo de material. Una vez que la capa está concluida, la estructura se mueve hacia arriba o abajo la base permitiendo la creación de la nueva capa de material.

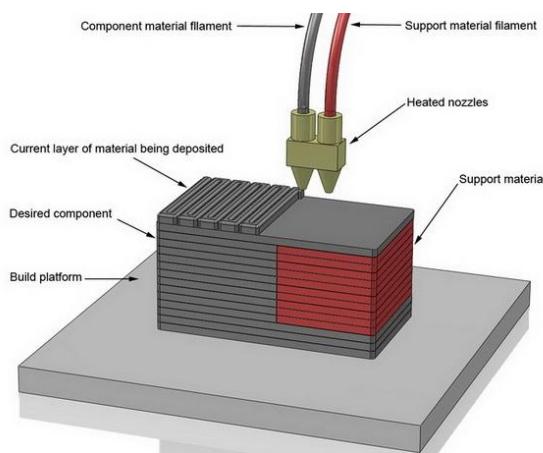


ILUSTRACIÓN 8. PROCESO DE EXTRUSIÓN DE MATERIAL

Dentro de esta tecnología existen dos formas principales de realizar el proceso. La más comúnmente usada es realizar el control del estado del material mediante temperatura. El material reblandecido o fundido por la temperatura es extrudido a través del inyector, uniéndose con el material previamente depositado antes de su endurecimiento.

La otra forma de enfrentarse al proceso de impresión es mediante un cambio químico que genere la solidificación. En estos casos, el proceso común de impresión se ve completado con un agente activador del endurecimiento, una reacción con el aire o simplemente un proceso de secado que permite la unión de las capas entre sí. Esta segunda forma de realizar la impresión es comúnmente usada en casos en los que se requiere de cierta biocompatibilidad.

En el próximo apartado se profundizará en esta tecnología en su uso doméstico así como la revolución que ha supuesto para el mundo de la impresión 3D.

1.3 Extrusión de material: Modelado por deposición fundida. La revolución.

El proceso de impresión por el método de extrusión tiene su origen en 1986, en contra de los que creen que es un sistema creado por la compañía Stratasys. En octubre del 1986 es presentada en EEUU la patente llamada “*Topology Fabrication Apparatus*” y que puede ser considerada como el inicio de la revolución del modelado por deposición fundida. [10] Previamente se habían presentado otras patentes aunque no con tanta definición ni acierto como esta. Ya en 1984 se había presentado el sistema CAMPS (*Computer Automated Manufacturing Process and System*). Este sistema estaba compuesto de una máquina de 3 ejes que depositaba gotas de material sobre una superficie. [11]

Volviendo a la patente de 1986, en ella se define la maquina como un aparato con un cabezal inyector de plástico, el cual va montado sobre un brazo que a su vez se mueve según un carro móvil. El control se realizaba por ordenador y estaban permitidos diferentes movimientos simultáneos. Con ello la máquina se movía en los tres ejes al tiempo que depositaba material con una determinada topografía. Sin embargo, a pesar de que puede parecer prometedor este desarrollo, el éxito llegó con la patente de Scott Crump y su compañía Stratasys.

La patente desarrollada por el ingeniero Crump se centra más en el proceso de impresión de modelado por deposición fundida tal y como lo conocemos hoy día. Con ella no solo crea la máquina, algo que otros previamente habían hecho, sino que introduce también un método. “*Apparatus and Method for creating three-dimensional objects*”, presentada en 1989, define un aparato que incorpora un cabezal dispensador, el cual inyecta material a una determinada temperatura sobre una base, y que es capaz de moverse a lo largo de los ejes “X”, “Y” y “Z” en un patrón específico que crea el objeto en tres dimensiones. [1]. Los objetos en 3 dimensiones son creados depositando y solidificando capa tras capa de material hasta que la forma es construida. Cada capa base queda definida por su capa anterior. El espesor de la capa está controlado y queda definido por la altura que asciende el dispensador de material.

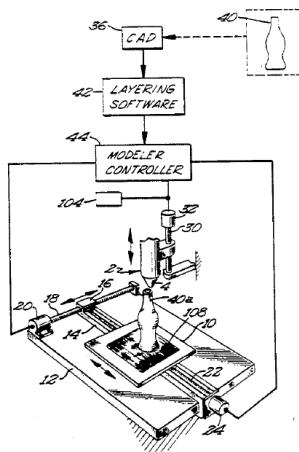


ILUSTRACIÓN 9. DETALLE PATENTE STRATASYS

Dentro del texto de la patente se definen también algunos aspectos característicos de la máquina. El cabezal dispensador, controlado por ordenador, puede ser movido a lo largo del eje “Z” para crear capas tan pequeñas como 0.0001 pulgada. La altura de estas capas puede

ser modificada para tener diferente altura de capa en función de la posición dentro de la pieza. Con respecto a la entrada de material, en la patente establece un sistema de rollos de material plástico que es introducido por el cabezal a través de una guía. Este material entra en el inyector y es calentado por encima de su temperatura de solidificación. Mediante un control por software se mantiene la temperatura de salida en torno a 1°C por encima del punto de solidificación. Esto hace que el nivel de unión entre capas sea más alto porque solidifica sobre la capa anterior.

El hecho de que esta patente y el método de modelado por deposición fundida hayan revolucionado la industria se debe a la expiración de la patente en 2009 y a la creciente oferta de impresoras 3D que usan esta tecnología. Hasta entonces impresoras con este tipo de tecnología no bajaban de los 5000-15000 €. Sin embargo, con la llegada de la liberación de la propiedad intelectual los precios bajaron hasta los 600-1000€. A pesar de que en un principio pueda creerse que la calidad ofrecida por ambas máquinas difiera sobremanera, la calidad resultante es muy similar.

La bajada de precios tuvo lugar debido a la iniciativa RepRap.[12]. Es una iniciativa creada con el propósito de desarrollar una máquina de prototipado rápido libre que fuera capaz de replicarse a sí misma. Esta iniciativa fue creciendo y poco a poco se fue creando comunidad en torno a ella. Al principio los modelos de impresora eran muy artesanales pero con el tiempo se han ido mejorando hasta llegar a un nivel de sofisticación muy alto. Una de las comunidades de impresión basada en impresoras libres más importantes del mundo, Clone Wars, está en España y fue creada por el profesor de robótica Juan González Gómez.[13]. En ella se encuentran más de 1000 usuarios interesados en la impresión 3D, desde arquitectos hasta diseñadores. En su página se puede encontrar una base de datos con las diferentes impresoras que hay en toda España, en el momento actual unas 300. Un punto remarcable de este proyecto es que favorece que unas impresoras creen a otras. Es decir, que las piezas de plástico de la próxima impresora sean impresas por otra del grupo. Detrás de este movimiento está la filosofía “Hazlo tú mismo” lo que crea que poco a poco se vayan introduciendo considerables mejoras en los modelos.

Tras la expiración de la patente surgieron varias compañías en EEUU que comenzaron a comercializar modelos a muy bajo coste y con las mismas funcionalidades. Una de las compañías más exitosas es Makerbot, la cual ha llevado una impresora 3D a la mesa de cada uno de los ingenieros de Ford. En Europa y España, siempre con la habitual demora, también se han creado compañías con la misma filosofía.

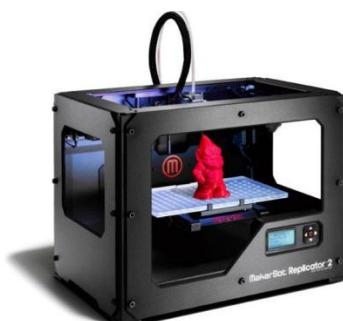


ILUSTRACIÓN 10. IMPRESORA MAKERBOT REPLICATOR 2

1.5 Caracterización de polímeros

Dado que es este trabajo se estudia el proceso de deposición fundida de materiales termoplásticos, en este apartado se va a realizar una breve descriptiva de los polímeros así como de sus principales propiedades y algunos métodos de caracterización que se aplicaron en la consecución del mismo.

Los polímeros están formados por la unión cientos a miles de pequeñas cadenas de moléculas llamadas monómeros. El proceso de unión de estos monómeros se llama polimerización. Más adelante se describirá el proceso de polimerización de los polímeros trabajados en este estudio. Muchos de los polímeros son llamados en base al monómero principal junto con el prefijo poli-; como puede ser el poliestireno que viene de la polimerización del grupo estireno. Existen tres tipos de polímeros en base a su comportamiento mecánico y naturaleza:

- **Termoplástico:** son polímeros lineales, ramificados o no. Al no encontrarse entrecruzados son polímeros solubles en algunos disolventes orgánicos, son capaces de fundir y por lo tanto reciclables. Los polímeros termoplásticos pueden presentar una temperatura de transición vítrea T_g – en caso de ser amorfo- o una temperatura de fusión T_m – para material cristalino- superior a la temperatura ambiente. Generalmente no existen polímeros 100% cristalinos con lo que se registra una T_g de la parte amorfica y una T_m . Lo que les hace interesantes a los termoplásticos es que pueden fundir y solidificar varias veces
- **Termoestables:** son materiales que adquieren un estado final reticulado o entrecruzado, con lo que los hace incapaces de fundir. Requieren métodos de transformación lento y presentan buenas propiedades a altas temperaturas. Una vez curados son muy estables térmicamente y no se pueden reprocesar.
- **Elastómeros:** son generalmente polibutadienos o compuestos que contienen dobles enlaces en la cadena principal. Las cadenas de polímeros se encuentran enrolladas sobre sí mismas y esto les confiere gran flexibilidad. Los elastómeros casi no sufren deformación plástica cuando se les aplica una tensión y en ocasiones pueden deformarse hasta el 400%.

Además de estas tres grandes clasificaciones también se suelen añadir las clasificaciones de: plásticos de altas prestaciones, composites, plásticos espumados y cristales líquidos. En este proyecto se han ensayado diferentes tipos de ABS y de PLA ya que son los más usados en el tipo de impresión FDM. Ambos tipos de plásticos serán estudiados con más detenimiento.

Centrándonos en los termoplásticos, un aspecto a tener en cuenta en los polímeros es el grado de cristalinidad, es decir el grado de orden de su estructura. Así el término cristalino se usa para una estructura ordenada y el término amorfio para una estructura desordenada. En la práctica es muy difícil conseguir un polímero con la estructura perfectamente cristalina. En general los polímeros amorfos dejan pasar la luz de mejor manera y en algunas ocasiones pueden ser transparentes. De igual modo los amorfos suelen tener menor contracción cuando se solidifican, aunque tienen menos resistencia química y peor resistencia a fatiga. En la conformación del material es muy importante el número de monómeros, tipo de monómeros y el peso molecular de éstos, ya que ello afectará a sus propiedades y a la temperatura de fusión.

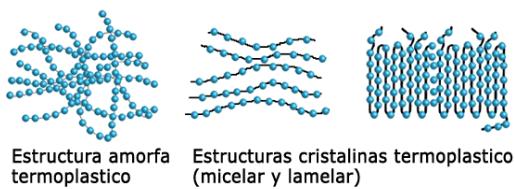


ILUSTRACIÓN 11. ESTRUCTURAS AMORFA Y CRISTALINA

Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

En los polímeros existe una temperatura llamada temperatura de transición vítrea, T_g , por debajo de la cual los polímeros amorfos tienen muchas propiedades asociadas a vidrios inorgánicos ordinarios, como la rigidez, fragilidad o transparencia. Con esta temperatura el material experimenta un gran cambio de propiedades. Por encima de esta temperatura segmentos relativamente grandes de unidades de repetición pueden moverse con libertad, lo que conlleva una modificación de las propiedades.

A veces se malinterpreta la temperatura de transición vítrea con algún tipo de fusión del material. La fusión ocurre en polímeros cristalinos y la transición vítrea en polímeros amorfos. Como se ha comentado anteriormente es muy difícil conseguir un polímero totalmente cristalino, por lo que nos encontraremos con una temperatura de fusión y una temperatura de transición vítrea (T_g).

La diferencia más característica desde el punto de vista térmico para ambas temperaturas es cómo absorbe el calor el material. Cuando calentamos un polímero cristalino a velocidad constante, veremos un incremento de la temperatura a velocidad constante – el calor requerido para aumentar la temperatura es la capacidad calorífica-. Sin embargo al llegar al punto de fusión se mantiene constante la temperatura mientras se sigue suministrando calor ya que la fusión requiere de energía para producirse –calor latente de fusión-. Pasado este punto el necesita más calor para aumentar la temperatura, tiene más capacidad calorífica.

Sin embargo, al tratar con un polímero amorfó y calentarlo a la temperatura T_g no existe un calor latente sino que la temperatura sigue subiendo de manera normal sin detenerse. Conviene notar que pasada la T_g la velocidad de calentamiento no es la misma y se produce un aumento de la capacidad calorífica del material.

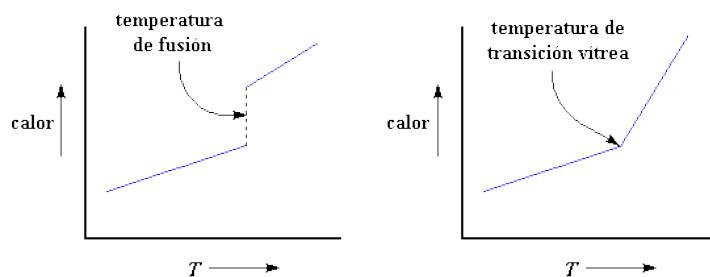


ILUSTRACIÓN 12. CALOR FREnte A TEMPERATURA PARA UN POLÍMERO CRISTALINO (IZQ) Y UNO AMORFO (DCH)

En la Ilustración 12 superior podemos ver cómo para un polímero 100% cristalino (izquierda) al alcanzar la temperatura de fusión se produce un incremento del flujo de calor pero no de temperatura. Por otro lado en la parte de la derecha se puede observar que para el caso de la transición vítrea no hay ruptura de la curva y que se ve incrementada la pendiente de la misma, y por ende la capacidad calorífica.

1.5.1 Acrilonitrilo Butadieno Estireno. ABS

El ABS es un polímero termoplástico compuesto por tres tipos de monómeros. Acrilonitrilo, butadieno y estireno se combinan para dar como resultado una de las sinergias más usadas en mundo de los polímeros comerciales. Su fórmula molecular es $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$

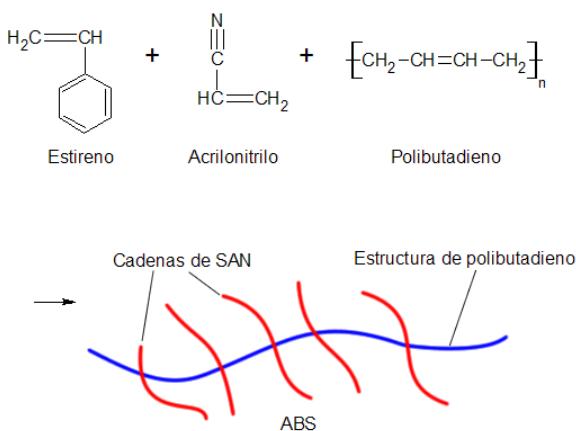


ILUSTRACIÓN 13. MONÓMEROS QUE COMPONEN EL ABS

El polímero resultante es la combinación de las propiedades que le proporciona cada monómero. Así tiene una gran resistencia química, buena resistencia a la fatiga y dureza y rigidez gracias al acrilonitrilo. El butadieno, como componente elastomérico, aporta buena tenacidad y resistencia al impacto. Por otro lado el estireno aporta la resistencia al calor, aumenta su procesabilidad, dureza y rigidez, y permite la adición de color. Las resinas ABS contienen generalmente entre un 21 a 27% de acrilonitrilo, de un 12 a un 25% de butadieno y un 54 a 63% de estireno.

Gracias a esta combinación de propiedades el ABS está cada vez más extendido en sectores cada vez más diversos e introducido en nuestro día a día como un producto más. De hecho el consumo de ABS hoy día sigue creciendo y estas propiedades son de las razones por las que se ha escogido como uno de los materiales principales para la impresión 3D de bajo coste.

Esta resina de ABS es un sistema bifásico constituido por la combinación de una fase matriz de SAN (copolímero de estireno-acrilonitrilo) en la que podemos encontrar las partículas de polibutadieno, a las cuales se le ha injertado una capa de SAN para mejorar la interacción entre ambas fases.[14]

FABRICACION DE ABS

En la fabricación del ABS existen tres modos de llegar al ABS final. Antes se describen, cuáles son los procesos para llegar a cada uno de sus componentes.

- El acrilonitrilo es producido en cantidades comerciales casi exclusivamente por un método desarrollado en fase vapor en el que se produce la oxidación del propileno y amoniaco con catalizador.
- El butadieno es producido primariamente como un subproducto en el vapor del cracking de hidrocarburos para producir etileno.
- La manufactura del Estireno se realiza principalmente por el método de la deshidrogenación del etilbenceno.

Del ABS objeto de estudio no disponemos de la información acerca de la forma de polimerización ya que el fabricante se niega a facilitarla. Los tres tipos de fabricación son:

- **Polimerización en emulsión.** Este proceso involucra dos pasos. Se produce un látex de caucho y luego se polimeriza el estireno y el acrilonitrilo en presencia del caucho para producir un látex de ABS. Este látex luego es procesado para aislar a la resina ABS.

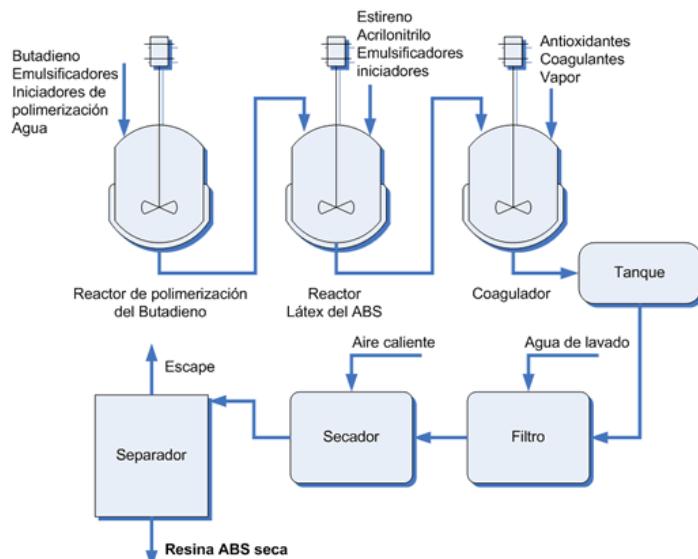


ILUSTRACIÓN 14. PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DEL ABS

- **Polimerización en masa:** Aquí la polimerización es conducida en un monómero. Este proceso usualmente consiste en una serie de dos o más reactores continuos en el cual el caucho usado en este proceso es comúnmente una solución polimerizada de polibutadieno lineal.

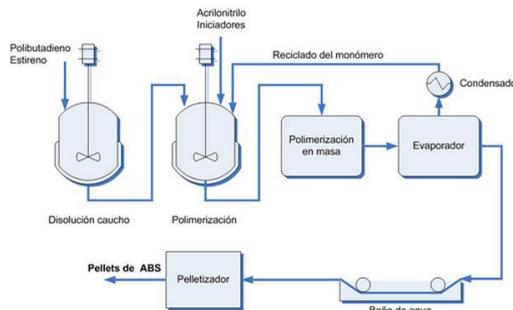


ILUSTRACIÓN 15. PROCESO POLIMERIZACIÓN EN MASA ABS

- **POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN:** El proceso de suspensión utiliza una reacción en masa para producir una mezcla en la que hay material parcialmente convertido en polímero y monómeros y luego emplea una técnica de reacción en suspensión para completar la polimerización.

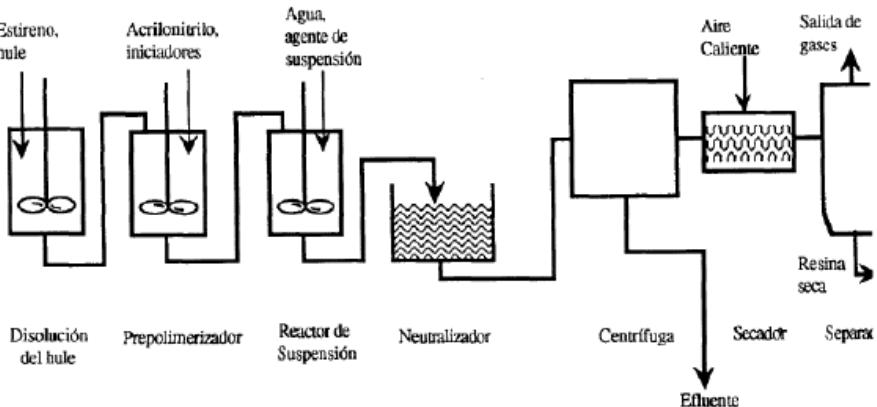


ILUSTRACIÓN 16. PROCESO POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.

Las características de la resina final ABS están principalmente influenciadas por el copolímero estireno/acrilonitrilo que forma la matriz principal. El incremento del peso molecular de este copolímero causa una reducción de la fluidez, un incremento de la resistencia a impacto y una disminución de la fluencia. De igual modo mejora la resistencia de la superficie del polímero frente a sustancias activas. Este copolímero mejora fuertemente sus propiedades frente al poliestireno de partida, sin embargo provoca una coloración amarillenta del material, una mayor absorción de humedad y posee peores propiedades eléctricas.[15]

MERCADO ABS

El mercado del ABS está asociado a múltiples productos, como carcchas de los móviles, juguetes, electrodomésticos y en último, por ahora, lugar la impresión 3D. Basándonos en datos de los proveedores de material para la impresión 3D en España podemos hacer aproximadamente una estimación del consumo de ABS a nivel español destinado a la impresión 3D. Así, y después de haber consultado a las diferentes empresas el consumo queda:

Año	Consumo ABS para impresión 3D en Kg
2012	750
2013 (a septiembre)	1600

TABLA 2. CONSUMO ABS EN ESPAÑA PARA IMPRESIÓN 3D

En cuanto a los precios dependiendo del tipo de ABS toman éstos un valor u otro. En el caso del ABS Rojo, Natural y de cambio de color con la temperatura el precio del kg de filamento es de 22€/kg. En el caso del transparente sube a 25€/kg y para el ABS Fosforecente a 45€ el kg.

1.5.2 Ácido Poliláctico. PLA

El PLA es un poliéster termoplástico alifático que procede de recursos renovables como pueden ser los restos de maíz, las raíces de tapioca, trozos de madera o de caña de azúcar. Su forma molecular es $(C_3H_4O_2)_n$. Es un termoplástico rígido que puede ser semicristalino o

totalmente amorfio. Es en muchas ocasiones comparado con el PET por su comportamiento. EL PLA puede ser usado para fabricar botellas por soplado, comercializarse en fibras o en láminas transparentes como sucede con el más común PET. Por otro lado, el PLA es el llamado “filamento food safe” por sus excelentes características organolépticas y es perfecto para aplicaciones en las que tiene contacto directo con la comida. A pesar de sus buenas características, el mayor coste de producción respecto a otros polímeros ha provocado que no sea uno de los plásticos más usados.[16]

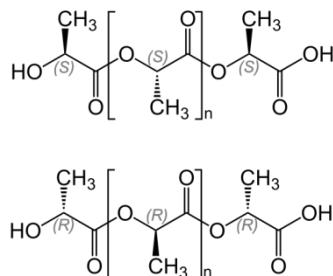


ILUSTRACIÓN 17. ESTRUCTURA ÁCIDO POLILÁCTICO

Una de las características que hacen al PLA único en el mercado es que el material de partida para el polímero final, el ácido láctico, está fabricado por un proceso de fermentación con el 100% de los materiales provenientes de recursos renovables. De igual modo el polímero se degrada fácilmente en el ambiente y los productos resultantes tienen una escasa toxicidad.

Proceso de fabricación del PLA

EL proceso de fabricación de PLA más usado es el desarrollado y patentado por la compañía Cargill Dow. El proceso comienza con ácido láctico producido por la fermentación de la dextrosa, seguido de una reacción de condensación continua de ácido láctico acuoso para producir un prepolímero de peso molecular bajo. El prepolímero se convierte en una mezcla de isómeros de lactida que junto a un catalizador realiza la reacción de ciclo. Esta mezcla de lactida se purifica con destilación en vacío.

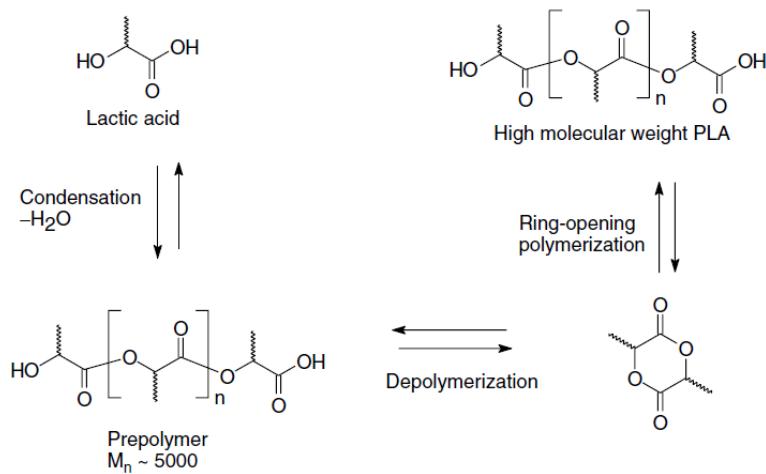


ILUSTRACIÓN 18.ESQUEMA DE LA PRODUCCIÓN DE PLA.

Mercado PLA

Dentro del mercado de los polímeros biodegradables, el PLA y el PHA, copaban en el año 2009 el 90% del consumo mundial con 659000 toneladas. Sin embargo, esta gran cuota no es nada si la comparamos con el global de los plásticos a nivel mundial, ya que solo representa el 1% de todo el consumo global aproximadamente.

Con la impresión 3D se ha abierto una nueva vía de desarrollo y comercialización al PLA. De hecho considerando la creciente tendencia a sustituir nuestros productos por productos más respetuosos con el medio ambiente, esta industria tiene un gran potencial. Este hecho ha provocado que un mercado nuevo se cree en China. De hecho la capacidad del país para producir PLA pasara de 80.000 toneladas en 2007 a 150.000 en 2009. Este crecimiento es debido a la demanda en el resto del mundo ya que en China apenas se consumen 8.000 toneladas. El resto del PLA es exportado a países de Europa y América.[17]

El ácido poliláctico no solo es usado para envases de comida o para la impresión 3D. EL PLA se usa comúnmente en implantes médicos en forma de tornillos, varillas o mallas. Un uso que se está extendiendo cada vez más es en la agricultura para aislar la tierra de la radiación solar y que puedan crecer cierto tipo de plantaciones. Su uso también es común en las bolsas de té.

Dentro del mercado español de la impresión 3D su uso aún no está muy reconocido, pero poco a poco va entrando en un mercado dominado por el ABS. El precio del PLA depende mucho de la compañía a la que sea comprado. En nuestro caso el PLA se compra a 22 €/kg. Según las compañías españolas que venden material de impresión 3D consultadas su consumo es el siguiente:

TABLA 3. CONSUMO PLA IMPRESIÓN 3D ESPAÑA

Año	Consumo PLA para impresión 3D en Kg
2012	150
2013 (a septiembre)	320

Resulta interesante comparar el PLA en cuanto a la energía necesaria para fabricarlo, el agua usada y las emisiones que produce un kilo de material. En el siguiente estudio se ha comparado el PLA con otros plásticos muy usados en la industria como son el PET, el PP o EPS (Poliestireno expandido). En la siguiente tabla se pueden ver los resultados según la asociación World Centric[18]:

TABLA 2.COMPARACIÓN CONSUMO VARIOS PLÁSTICOS VS PLA

Materiales	Agua consumida	Energía	Emisiones CO ₂
PLA	62.67 l	7.39 KWh	240 gr
PP	39 l	9.25 KWH	1530 gr
PET	56.24 l	10.17 KWH	2520 gr
EPS	155.21 l	11.17KWh	2250 gr

De esta tabla podemos extraer por qué muchos abogan por el PLA como sustitutivo al ABS en la impresión 3D.

1.5.3 Estudio térmico.

Es interesante saber cómo se van a comportar los materiales a estudio térmicamente. Primero es conveniente saber qué cambios físicos experimentan con la temperatura, es decir si presentan una temperatura de fusión o cuando ocurre la transición vítrea. Esto es muy importante para el diseño del proceso ya que por debajo de estas temperaturas el material se comportará como un sólido y por encima como un material viscoelástico con capacidad de fluir bajo la acción de una fuerza. Además nos interesa saber cómo de estable es nuestro material térmicamente para saber qué temperatura máxima de trabajo se puede utilizar sin degradar sus propiedades o hasta qué temperatura va a resistir el producto final. En el siguiente apartado se hace una breve descripción de los métodos que se pueden utilizar en el estudio térmico.

Calorimetría de barrido diferencial. DSC

Para llevar a cabo el estudio térmico de las muestras se recurre a una calorimetría de barrido diferencial, o DSC por sus siglas en inglés (Differential scanning calorimetry). DSC es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como función de la temperatura. De este modo podemos observar la diferente absorción de calor de la muestra y la referencia. [19]

Esta técnica nos ofrece la capacidad de analizar las transiciones térmicas del polímero. Para ello hemos de disponer un dispositivo que generalmente se compone de dos cubetas, una en la que poder introducir la muestra y la otra que será usada de referencia (vacía). Ambas cubetas tienen calefactores separados y están aisladas térmicamente entre sí. Ambos dispositivos están conectados a un ordenador que controla que la velocidad de calentamiento sea la misma para ambos.

Al tener dos cámaras separadas, una con una muestra y otra sin ella, el flujo de calor que se absorba será diferente ya que en uno influirá el polímero a medir y en otro no. Por ello en la cámara en la que se encuentra el polímero será necesario introducir más calor para que se mantenga la temperatura. Medimos pues la diferencia de calor que es necesario suministrar de una a otra cámara, calor que será el tomado por nuestra muestra. Del experimento obtenemos el flujo de calor frente a la temperatura, por lo que podemos observar la capacidad calorífica en cualquier punto de la gráfica.

Transición vítrea en una curva DSC

A medida que vamos calentando nuestro polímero llegaremos a un punto en el que la curva dará un salto bruto hacia arriba como el que se muestra en la Ilustración 19. De ello podemos inferir que se ha producido un incremento del flujo de calor y que ha cambiado la capacidad calorífica del material. Como se ha mencionado anteriormente los polímeros amorfos poseen una temperatura llamada de transición vítrea en la que se produce un incremento de la capacidad calorífica. En este cambio de capacidad calorífica que ocurre en la transición vítrea

podemos calcular la T_g . Por lo general la T_g se considera como la temperatura en el punto de inflexión aunque esta transición ocurre en un rango determinado de temperaturas.

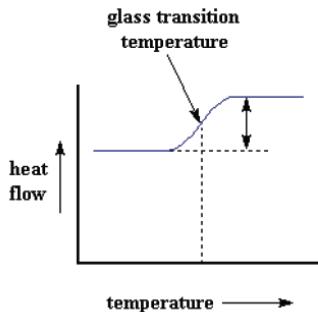


ILUSTRACIÓN 19. DETALLE DE UNA T_g EN UNA CURVA DSC

Cristalización en una curva DSC

Si se continúa aumentando la temperatura puede ser que se llegue a un punto en el que el polímero ha conseguido la suficiente energía como para que las cadenas puedan rotar y moverse libremente y puede que se produzca la cristalización. Durante esta transición las cadenas poliméricas adoptan una forma ordenada que minimiza su energía por lo que es un proceso exotérmico. Por ello en la gráfica se verá representado como una depresión en la curva de flujo de calor frente a temperatura, como se puede observar en la Ilustración 20. De esta depresión podemos obtener la temperatura de cristalización del material, T_c . Como se puede observar se suele considerar esta temperatura como el mínimo en este rango de temperaturas, pero igual que ocurría en la T_g esta transición ocurre en un rango concreto de temperaturas. Esto es así porque el polímero es polidisperso es decir, no presenta un único tamaño o longitud de cadena.

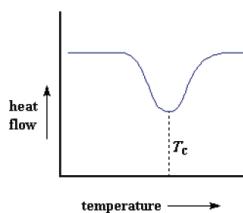


ILUSTRACIÓN 20. DETALLE DE UNA CRISTALIZACIÓN EN UNA CURVA DSC

Fusión en una curva DSC

Al continuar con el aumento de temperatura se producirá la ruptura de los cristales que previamente se habían formado, es decir comenzarán a separarse y fundirse. Con ello se producirá la fusión del polímero. En este instante se absorbe calor para poder romper los cristales poliméricos y por lo tanto en la gráfica DSC aparecerá como un gran pico de absorción de calor. Se produce una transición endotérmica. Con ello podemos medir la temperatura de fusión del polímero, T_m , considerando el máximo como el punto de fusión.

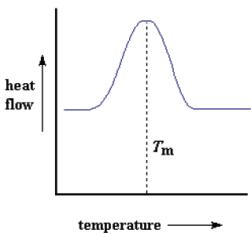


ILUSTRACIÓN 21. DETALLE DE UNA FUSIÓN EN UNA CURVA DSC

Si juntamos los tres puntos característicos mencionados podemos tener la típica curva de un experimento DSC. En primer lugar con la transición vítrea, en la que no se produce ningún pico o depresión de calor latente, ya que no hay calor latente entregado o absorbido. Seguido de la cristalización – proceso exotérmico y con calor latente entregado- y de la fusión –proceso endotérmico y con absorción de calor.

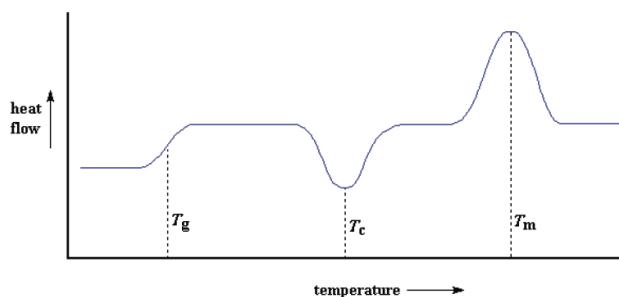


ILUSTRACIÓN 22. DETALLE DE UNA CURVA DSC CON LOS DIFERENTES ESTADOS

Estudios estabilidad térmica

La temperatura inicial de degradación -*initial decomposition temperatura*- (IDT) y la temperatura integral de descomposición (IPDT) se han usado para analizar la estabilidad térmica de las diferentes muestras de PLA y ABS.

La IDT nos muestra la temperatura de inicio de degradación que viene determinada por el inicio de la pérdida de masa en las curvas TGA. La IPDT se, determinada a través de la fracción residual de peso en TGA a lo largo del rango de temperatura de degradación del material. Es un índice de degradación que tiene en cuenta todo el proceso y no sólo se centra en su parte inicial como el IDT. La IPDT es una temperatura que representa de forma muy comprensiva y práctica la estabilidad del material.

El método para calcular la IPDT es el propuesto por Doyle [20, 21] y convierte el área bajo la curva de TGA en un valor que representa aproximadamente la temperatura característica del final de la volatilización T_{a^*} (Ec. 1):

$$T_{a^*} [{}^\circ C] = A^* \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad , \quad (1)$$

Donde A^* es el área bajo la curva de TGA entre un rango de temperaturas determinadas, que queda definido por la temperatura inicial y la temperatura final. Este área bajo la curva es normalizada con respecto al peso residual y a la temperatura. Además, la IPDT toma en cuenta la cantidad de refractarios o de residuos no volátiles a la T_f , introduciendo un coeficiente K^* .

Estos residuos no volátiles son todos aquellos que no les afecta el calor, ya sean cargas que se han añadido o que en la degradación se formen residuos orgánicos muy estables con la temperatura. De este modelo, el método queda definido (Ec. 2).

$$IPDT[{}^0C] = A^* \cdot K^* \cdot (T_f - T_i) + T_i . \quad (2)$$

En la Ilustración 23 podemos ver una representación de las áreas S_1 , S_2 and S_3 que se usarán para calcular el A^* (Ec. 3) y K^* (Ec. 4)

$$A^* = \frac{S_1+S_2}{S_1+S_2+S_3} \quad (3)$$

$$K^* = \frac{S_1+S_2}{S_1} \quad (4)$$

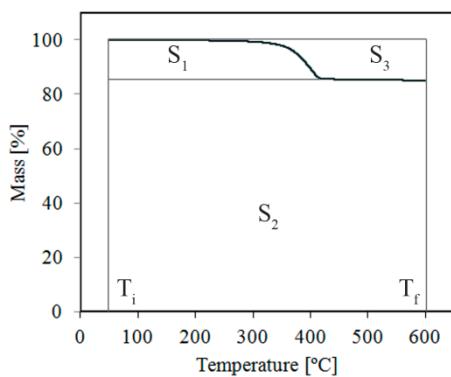


ILUSTRACIÓN 23. ESQUEMA DE LAS ÁREAS S_1 S_2 Y S_3

La IPDT representa la estabilidad térmica de nuestros materiales de estudio (ABS y PLA con diferentes plastificantes) y describe todo el proceso de degradación en función de la descomposición y la vaporización de los diferentes volátiles, teniendo en cuenta la diferencia en el porcentaje de peso. Cuanto mayor es la IPDT, más estable es la muestra que estamos ensayando. Es decir, nuestro polímero, ABS o PLA, resistirá más temperatura antes de que la volatilización completa ocurra.

Como se puede ver en la definición de IPDT, está claro que el valor de esta temperatura se verá influenciada por nuestra selección de temperaturas inicial y final.

Estudios cinéticos de degradación

En los estudios llevados a cabo por Salehi podemos encontrar una discusión acerca de la conveniencia de usar el método isoconvensional libre para analizar la descomposición térmica de la muestra. El método de modelo libre resulta ser la manera más acertada de determinar los parámetros cinéticos de procesos térmicamente activados complejos, ya que no es necesario tener ningún conocimiento de la reacción.[22] Estos métodos están basados en el estudio del grado de conversión con respecto a la temperatura para diferentes velocidades de calentamiento. El grado de conversión para una determinada temperatura α está definido como el ratio entre el valor de masa perdida del total de masa. Según se expresa en Ec. 5:

$$\alpha(T) = \frac{m_0 - m(T)}{m_0 - m_\infty}. \quad (5)$$

Las variables m_0 y m_∞ se corresponden respectivamente con la masa inicial y final. En los métodos de modelo libre, la energía de activación está calculada directamente de las curvas TGA. El término de energía de activación aparente viene de la incertidumbre de los procesos físicos asociados a esta energía de activación. La energía de activación usualmente tiene en cuenta más procesos asociados que ocurren al mismo tiempo. El ratio de degradación depende de la temperatura y el peso de la muestra ya que queda definido por $d\alpha/dt$. Además este hecho hace que la principal ventaja de no necesitar un modelo cinético quede ensombrecido por la influencia de la masa de la muestra y por la distribución del calor a lo largo de la muestra. [12]. Con el objeto de reducir posibles errores debidos al tamaño de la probeta o a la masa de la misma, se usan en el experimento muestras de similares dimensiones y masas.

En la literatura podemos encontrar una extensa variedad de modelos no isotérmicos. El problema en la búsqueda de estos modelos es que no hay un acuerdo sobre el cálculo de los parámetros cinéticos a ser calculados y el estudio de los datos usando diferentes modelos matemáticos puede llegar a ser un caos. La causa de la diferencia en cada uno de los métodos es debida a la naturaleza intrínseca de cada método. En este estudio los métodos que se han seleccionado para calcular la energía de activación corresponden a los trabajos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Akahira-Sunose. Ambos métodos son métodos integrales para el cálculo de la energía de activación aparente. Estos dos están basados en la integral de la siguiente expresión (Ec. 6):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{k_0 \cdot \exp(-E_a/R \cdot T)}{\beta} \right) \cdot dT, \quad (6)$$

En esta expresión el factor K_0 representa el factor pre-exponencial o factor de frecuencia; E_a es la energía aparente de activación; R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y β es la velocidad de calentamiento.

El método FWO [23, 24] está basado en el principio de que la velocidad de una reacción a una conversión constante es solo función de la temperatura. Usando la aproximación de Doyle [25] de la temperatura integral $p(E_a/R \cdot T)$ y aplicando logaritmos, llegamos a la siguiente expresión (Ec. 7):

$$\log(\beta_i) = \log \left[\frac{k_0 \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \cdot \left(\frac{E_a}{R \cdot T_\alpha} \right), \quad (7)$$

Donde $g(\alpha)$ representa la integral de $\frac{d\alpha}{f(\alpha)}$. Considerando una conversión constante, la representación de $\log \beta$ versus $1/T$ debería ser una línea recta con una pendiente definida por $d(\log \beta)/d(1/T) = -0.4567(E_a/R \cdot T)$. De este modo la energía de activación puede ser calculada según Ec. 8:

$$E_a = -\text{slope} \cdot \frac{R}{0.457}. \quad (8)$$

El método KAS [16,17] (Ec. n) está basado en el trabajo de Coats-Redfrern [18] y en su aproximación de la temperatura integral $p(E_a/R \cdot T)$ considerando que $2 \cdot R \cdot T/E_a$ es mucho menos que la unidad. De este modo la relación queda (Ec. 9):

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_\alpha^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{R \cdot T_\alpha}. \quad (9)$$

De este modo, la gráfica de $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T^2$ para valores constantes de α and α_i deberían ser una línea recta con una pendiente que puede ser usada para calcular aparente energía de activación (Ec. 10)

$$E_a = -\text{slope} \cdot R. \quad (10)$$

1.5.3 Caracterización. Tracción

El estudio de las propiedades mecánicas nos permite conocer si un polímero es lo suficientemente resistente como para soportar una solicitudación mecánica de carga en particular o es suficientemente tenaz para aguantar impactos sin romperse. Los polímeros, como grupo de materiales, resultan muy difíciles de clasificar desde el punto de vista de su comportamiento mecánico. Sus propiedades mecánicas difieren mucho de unas familias a otras y además están enormemente influenciadas por las condiciones de ejecución de los ensayos: velocidad de aplicación de la carga (velocidad de deformación), temperatura, magnitud de la deformación impuesta o naturaleza química del medio.

Realizando un estudio sobre polímeros y sus propiedades a tracción los profesores Nason y Carswell realizaron una clasificación de los polímeros en 5 categorías. [26]. En la siguiente ilustración podemos observar los diferentes tipos con su curva característica de esfuerzo deformación. La clase (a) incluye polímeros blandos y débiles, entre ellos el poliisobutileno, que se caracterizan por un bajo módulo de elasticidad, un bajo punto de fluencia y un moderado alargamiento en función del tiempo. El módulo de Poisson, es decir, la relación entre contracción y alargamiento, para polímeros de clase (a) es de 0.5, que es parecido al de los líquidos.

Por otro lado, el módulo de Poisson de los polímeros duros y frágiles de la clase (b), como puede ser el poliestireno, se acerca a 0.3. Los polímeros de clase (b) se caracterizan por un módulo de elasticidad alto, un punto de fluencia poco definido y una deformación pequeña antes de la rotura. Los polímeros de clase (c), como el PVC plastificado, tienen un bajo módulo de elasticidad, gran alargamiento, un módulo de Poisson de alrededor de 0.5-0.6 y un punto de fluencia bien definido. Puesto que los polímeros de clase (c) se alargan después del punto de fluencia, el área bajo la curva de esfuerzo-deformación que representa la tenacidad será mayor que para la clase (b). El PVC rígido es un exponente de los polímeros duros y resistentes de la clase (d). Estos polímeros tienen un alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la fluencia. Por ultimo encontramos los polímeros duros y tenaces, la clase (e) que se corresponde con nuestros copolímeros ABS. Estos experimentan un alargamiento moderado antes del punto de fluencia seguido de una deformación irreversible.

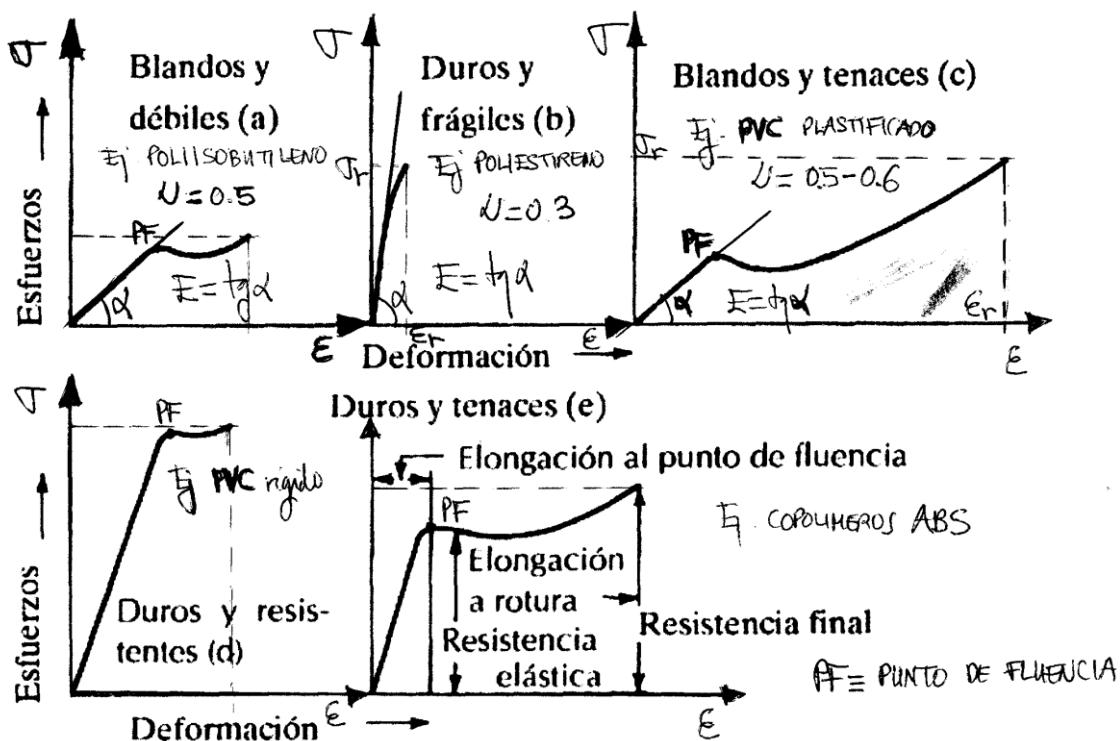


ILUSTRACIÓN 24. CURVAS TENSIÓN-DEFORMACIÓN TÍPICAS DE LOS POLÍMEROS

Como se observa en la ilustración, el comportamiento de las 5 clases mencionadas sigue la ley de Hooke antes de llegar al punto de fluencia. La deformación recuperable reversible antes del punto de fluencia, en el intervalo llamado elástico, es fundamentalmente el resultado de la flexión y “alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero”. Esta parte útil de la curva de esfuerzos - deformaciones puede también comprender el desenmarañamiento recuperable de algunas cadenas del polímero. Después del punto de fluencia, el mecanismo predominante es el deslizamiento irreversible de las cadenas de polímero.[27]

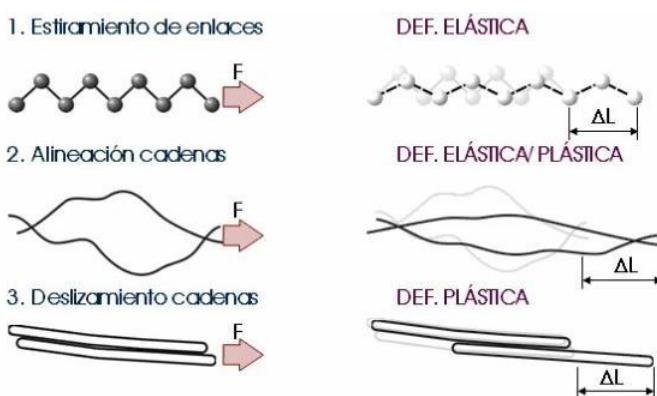


ILUSTRACIÓN 25. MECANISMOS DE DEFORMACIÓN

Los mecanismos de deformación se pueden clasificar en tres tipos: estiramiento de enlaces, alineación de cadenas y deslizamiento de las cadenas. Dependiendo de una u otra estaremos ante deformación plástica u elástica. Por ejemplo, los polímeros lineales presentarán deformaciones elásticas y plásticas (en mayor extensión la plástica), los reticulares (red

tridimensional de enlaces covalentes altamente tupida) elásticas (de baja magnitud) y los entrecruzados elásticas (de alta magnitud).

Es muy importante considerar el efecto temporal y de la temperatura en nuestros estudios dado que las propiedades básicas de tracción de los materiales poliméricos dependen del tiempo y de la temperatura. Así, los polímeros de clase (a) pueden comportarse como los de clase (d) si se aplican los esfuerzos rápidamente, y viceversa. Estas propiedades también dependen de la temperatura; así, las propiedades de los polímeros de clase (c) se parecerán a las de los polímeros de clase (b) cuando disminuye la temperatura. En la gráfica siguiente podemos observar el efecto de la temperatura sobre las curvas tensión – deformación del PMMA (Polimetacrilato de metilo). Se ve que al disminuir la temperatura aumenta el módulo de elasticidad y la tensión de fractura y disminuye el alargamiento (% EL).

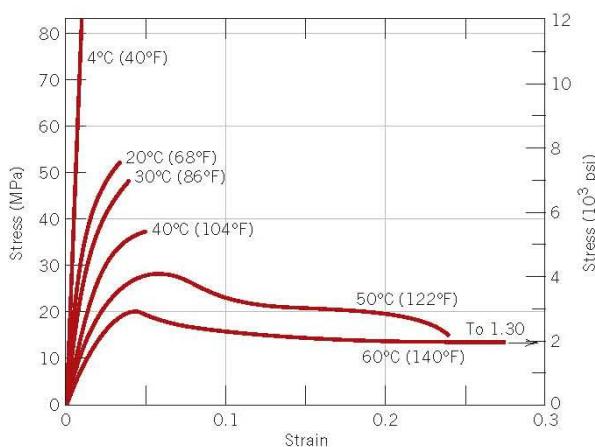


ILUSTRACIÓN 26. DETALLE DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CURVA TENSIÓN DEFORMACIÓN DEL PMMA

En el ensayo de tensión-deformación, cuando se incrementa la deformación, el material recorre una zona elástica en la que si paráramos el estudio y liberáramos la tensión, el material volvería a su estado inicial. Con la pendiente de esta curva podemos calcular el módulo de Young del material. Continuando con la curva, su pendiente disminuye hasta alcanzar un valor máximo relativo de la tensión, que puede ser usado definir el límite elástico, σ_y . El valor de la deformación correspondiente a dicha tensión, ϵ_y , para un polímero es del orden del 5 -10 %. En sentido estricto, el límite elástico del material debería ser descrito como el punto en el cual empieza a tener lugar una deformación permanente. Esto es muy difícil de definir en los polímeros ya que a veces es posible recuperar la deformación plástica aparente más allá del límite elástico incrementando la temperatura del material. Durante el ensayo de tracción-deformación, nuestra probeta experimentará unos cambios visibles en base a la zona en la que se encuentre de la curva. En la siguiente ilustración, se pueden constatar esos cambios en dependiendo de en qué estado se encuentre el proceso. Dado que el policarbonato y el ABS son muy parecidos, cuando analicemos los datos obtenidos en nuestros ensayos, veremos similitudes entre ambas curvas.

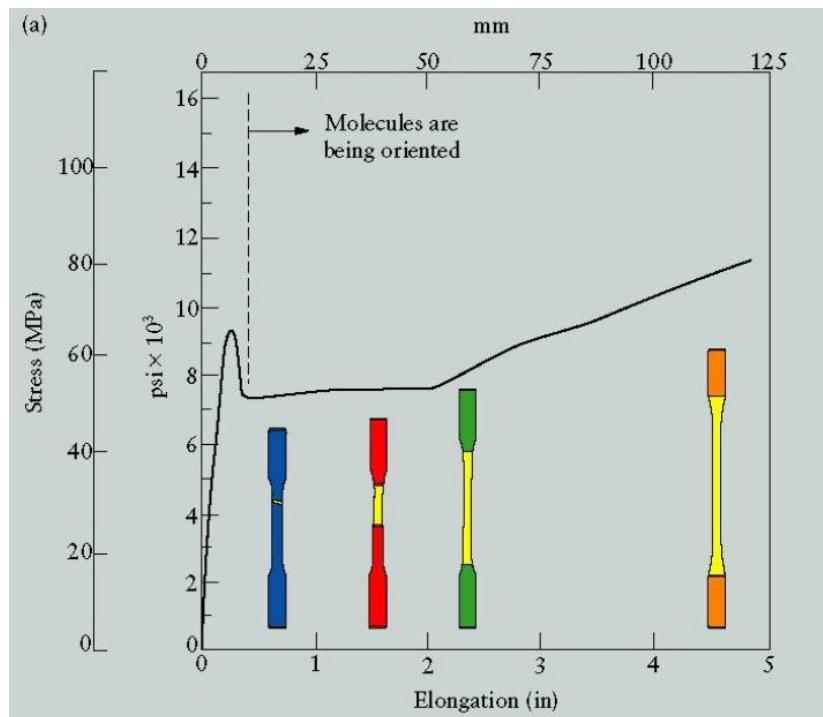


ILUSTRACIÓN 27. CURVA TENSIÓN DEFORMACIÓN DEL POLICARBONATO. DETALLE PROBETA

Como se mencionó en apartados anteriores los polímeros son prácticamente una mezcla entre los estados amorfos y cristalinos, ya que es muy difícil conseguir un polímero totalmente cristalino. Por ello, en cierto modo, sus propiedades y entre ellas su módulo elástico puede ser considerado como el resultado de una combinación del módulo de la parte amorfos y de la parte cristalina. El mecanismo básico de deformación elástica de los polímeros semicristalinos es la elongación (enderezamiento) de las cadenas de moléculas del polímero en la dirección de la tensión aplicada.

La mejor forma de describir el proceso de deformación en los polímeros semicristalinos es comentarlo en base a la interacción entre las zonas cristalinas y amorfos. En la etapa inicial de la deformación las laminillas deslizan unas con respecto de las otras y la región amorfos se extiende. La deformación en la segunda etapa se produce por los cambios en ambas las regiones amorfos y laminar. En la región amorfos las cadenas siguen alineándose y alargándose. Además, hay flexión y estiramiento de los fuertes de enlaces covalentes en las cadenas de los cristales laminares. Estamos aun dentro de la etapa elástica.

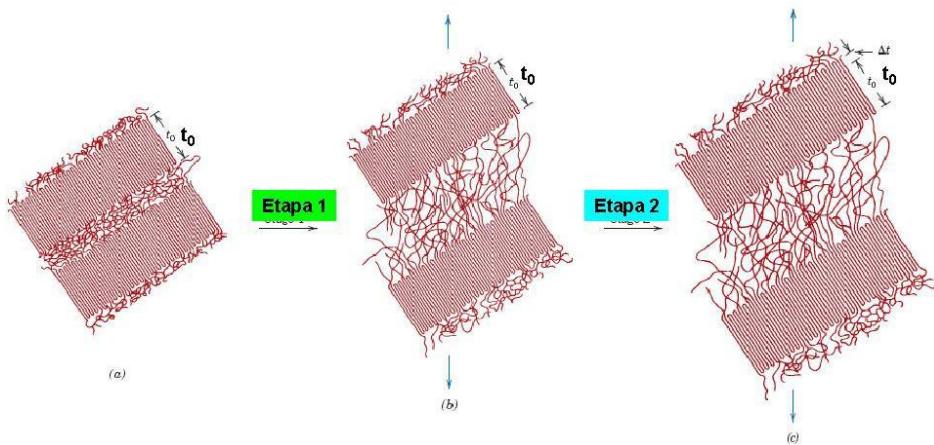


ILUSTRACIÓN 28. DEFORMACIÓN ELÁSTICA EN POLÍMEROS SEMICRISTALINOS.

Pasando a la región plástica de la gráfica, las cadenas adyacentes en las láminas cristalinas deslizan una sobre otra (b), lo que da lugar a una inclinación de las laminillas de tal modo que las cadenas plegadas se alinean cada vez en la dirección de la tensión. Cualquier desplazamiento de la cadena es resistido por los enlaces secundarios o de Van der Waals, que son relativamente débiles. Por ello, en la etapa 4 se produce una separación de segmentos de bloques cristalinos de las láminas, (c), que permanecen unidos entre sí por cadenas de amarre o de unión. En la última etapa, los bloques y las cadenas de amarre se orientan en la dirección de la tensión de tracción aplicada (d). Por lo tanto, la deformación a tracción de los polímeros semicristalinos produce una estructura altamente orientada. Como se puede observar, el proceso se ve afectado por el grado de entrecruzamiento del material. Este hecho hace que un incremento en el entrecruzamiento conlleve un aumento de las propiedades mecánicas del material.

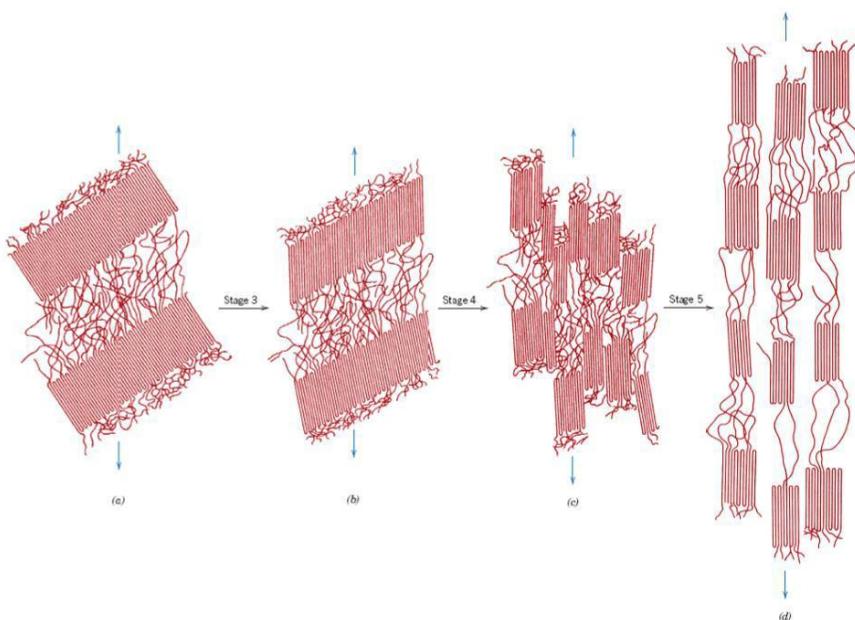


ILUSTRACIÓN 29. DEFORMACIÓN PLÁSTICA DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Uniendo los hechos que arriba se han presentado podemos intuir cuál es el comportamiento de la probeta durante todo el ensayo, tal y como se puede observar en la siguiente ilustración en la que se observa el ensayo tensión-deformación para un polímero semicristalino que en estado inicial se encuentra en reposo son tensión alguna.

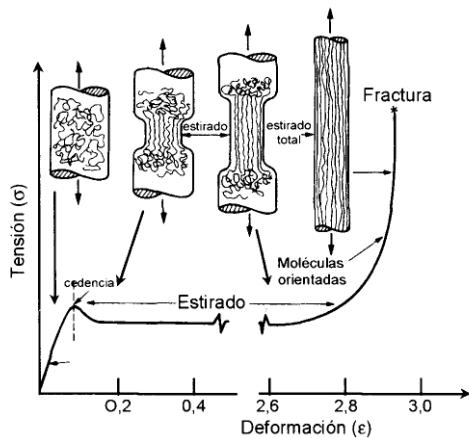


ILUSTRACIÓN 30. ENSAYO TENSIÓN DEFORMACIÓN. DETALLE INTERIOR PROBETA

Los ensayos para calcular la curva de tensión deformación se llevan a cabo en una máquina que sujetla la pieza y la somete a una tracción unidireccional. De esta máquina obtenemos como output la fuerza que ha sido aplicada y la elongación que ha sufrido el material. Con estos datos y teniendo en cuenta las dimensiones de la probeta se puede calcular la deformación y la tensión aplicada al material y con ello graficar la curva tensión-deformación.

A la hora de calcular los parámetros se distingue entre tensión verdadera –aquella que tiene en cuenta en todo momento la sección de la pieza a medida que ésta va cambiando con el estrechamiento de la probeta- y la tensión nominal – aquella que asume que la sección de la pieza es siempre la misma y queda definida por la sección inicial-.

$$\text{Tensión verdadera: } \sigma = \frac{F}{A}$$

$$\text{Tensión nominal: } \sigma = \frac{F}{A_0}$$

En nuestro caso trabajaremos con la tensión nominal. En cuanto al alargamiento, en vez de trabajar con el alargamiento, se utiliza la deformación unitaria, que hace referencia a la cantidad de deformación que ha sufrido el material. Quedando definida como el incremento de la longitud de la probeta (ΔL) dividida por la longitud inicial de la probeta.

$$\text{Deformación: } \varepsilon = \frac{L_f - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o}$$

1.6. Aditivos en polímeros

Dado que los materiales de estudio poseen ciertos aditivos, se procede a comentar ciertas características generales de los mismos. Con la aditivación de los polímeros podemos ver aumentadas las capacidades y propiedades de los diferentes polímeros. Es considerado aditivo

todo aquel material que va disperso en la disperso físicamente en la matriz polímerica sin afectar con ello a la estructura molecular. Los aditivos se clasifican según su función y no en base a su composición química. Todos los aditivos han de cumplir con unas ciertas condiciones para que no cese su efecto pasado el tiempo. El aditivo no debe exudar durante su vida en servicio ya que eso reduciría las propiedades del polímero. La forma de medir la cantidad de aditivo añadido al polímero es en peso respecto a 100gr de polímero o partes por 100 de resina (phr). Pasemos brevemente a describir los aditivos más comunes.[28]

1.6.1. Plastificantes

De acuerdo a la definición de la IUPAC, “un plastificante es una sustancia que se incorpora a un material plástico o un elastómero para aumentar su flexibilidad y facilitar su transformación. Un plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea o disminuir el módulo elástico del fundido.” La eficacia del plastificante se mide como la cantidad de plastificante que es necesario añadir para conseguir la propiedad requerida. Hay veces que si el plastificante es más barato que el polímero en sí, se suele añadir más cantidad de plastificante y así hacer el plástico más económico. Los plastificantes más comunes son el Ftalato, Fosfato, Adipato y el Epoxi.

Resulta fundamental el tipo de molécula que contiene el plastificante. Si el plastificante contiene grupos polares y polarizables, la resistencia a tracción del polímero será grande, pero su flexibilidad solo se verá mejorada de manera parcial debido a los puntos de alta cohesión que habrá en muchas zonas de las cadenas del polímero. Si la molécula está formada por grupos alifáticos no polares y no polarizables, estos grupos separarán los dipolos del polímero sin introducir nuevos puntos de interacción entre las cadenas.

1.6.2 Estabilizantes

Al estar los polímeros sometidos a factores externos que degradan el material, es necesario protegerlos y mejorarlos. Esta es la función de los estabilizantes. Un buen estabilizante ha de controlar los procesos que tienen lugar cuando se descompone un polímero. De igual modo ha de tener una buena compatibilidad con el polímero, efectividad a bajas concentraciones, bajo coste y estar exento de color, olor y toxicidad.

Dentro de los estabilizantes encontramos tres tipos: antioxidantes, estabilizantes ultravioleta y estabilizantes térmicos. Los antioxidantes sirven como protección para aquellos polímeros que, por su composición, tienden a oxidarse al encontrarse en la intemperie. Los estabilizantes ultravioleta se usan para evitar que la radiación ultravioleta que alcanza la superficie del polímero pueda producir la rotura de los enlaces covalentes y con ello el amarilleo de la superficie y pérdida de propiedades. Los estabilizantes ultravioleta absorben energía a una longitud de onda que resultaría perjudicial para los polímeros y la reemiten a una longitud de onda diferente. Por último, los estabilizantes térmicos se emplean para proteger al polímero durante el procesado y se suelen emplear con polímeros halogenados.

1.6.3 Lubricantes

Los lubricantes, son usados para disminuir las fuerzas de fricción y reducir el desgaste que se produce entre los cuerpos al producirse el roce entre sí. Muchos de los procesos para obtención de plástico requieren de fricción que en la mayoría de los casos resulta excesiva. En nuestro caso de estudio conviene recordar que el plástico es extruido y que por lo tanto en la

fase final antes de ser depositado sufre una fuerte fricción con la boquilla del inyector. La solución al problema de la fricción la ofrecen los lubricantes externos e internos. [29]

Los lubricantes externos tienen como misión reducir y controlar la adhesión entre el polímero y las partes metálicas de transformación. Tienen baja solubilidad en el polímero y suficiente polaridad como para que su afinidad sea igual con el polímero y la parte metálica. La forma de funcionamiento de estos grupos polares del lubricante se basa en la orientación de estos hacia las zonas metálicas del equipo, formando así una capa permanente. Puede haber ocasiones en los que la escasa compatibilidad entre polímero y lubricante haga que el lubricante migre junto con partículas a la superficie.

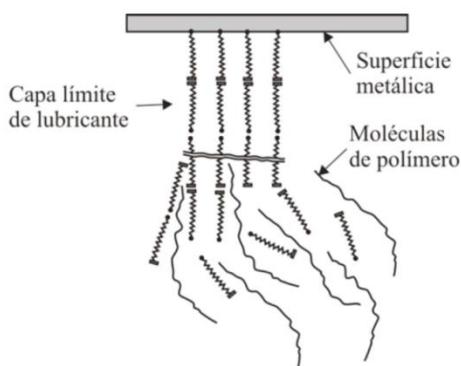


ILUSTRACIÓN 31. CAPA LÍMITE DE LUBRICANTE ENTRE LA SUPERFICIE METÁLICA Y EL POLÍMERO FUNDIDO

Por otro lado se encuentran los lubricantes internos, éstos disminuyen la fricción de las moléculas de polímero entre sí, para que mejore el flujo de material. Los lubricantes internos son muy similares químicamente a los externos aunque son más compatibles con el polímero y es más difícil que migren a la superficie.

1.6.4 Cargas

Se definen las cargas como materiales sólidos que se le añaden a las formulaciones de plásticos para reducir costes. Una carga debería no interferir con las propiedades del polímero y debería dispersarse en el polímero con facilidad, sin embargo esto no se consigue en la práctica. En general, los materiales cargados presentan peores propiedades mecánicas, resistencia a tracción e impacto. Las cargas deben ser baratas para con ello reducir el coste de formulación del plástico.

La naturaleza química de las cargas puede ser muy diversa. Se utilizan desde las sustancias inorgánicas más sencillas como carbonato de calcio, sulfatos de metales alcalinotérreos, silicatos, sílicas y otros óxidos. En cuanto a las cargas orgánicas, se encuentran la celulosa, el almidón o incluso la cáscara de almendra. Sus concentraciones suelen estar entre 5 y 50 phr.

1.6.5 Retardantes de llama

Aunque estos aditivos no son usados en los materiales objeto de estudio conviene comentarlos brevemente. Cuando los polímeros se calientan experimentan rotura térmica de sus enlaces con formación de volátiles, generalmente hidrocarburos de bajo peso molecular, lo que condice a la formación de un residuo poroso. Estas reacciones se originan en el interior del

material y en condiciones de pirolisis con tendencia a autoextingirse. La formación de este residuo poroso facilita la entrada de oxígeno y la reacción de combustión puede tener lugar.

Los retardantes de llama pueden actuar de manera muy diferente, como por ejemplo, por recubrimiento del área expuesta, de modo que reducen la entrada de oxígeno. Otra forma es mediante la adición de compuestos que conduzcan a la formación de gases incombustibles que diluyan la entrada de oxígeno.

1.6.6 Agentes espumantes

La función de los agentes espumantes es la creación de estructuras celulares en los plásticos. Estas estructuras contienen grandes proporciones de celdillas finas que llenas de gas que conforman un material con unas propiedades intermedias entre las del sólido y las del gas. El ejemplo más conocido de aplicación es en el poliestireno expandido que se usa para proteger los productos durante su traslado en cajas.

1.6.7 Modificadores de impacto

El objeto de los modificadores de impacto es la mejora de la resistencia al impacto especialmente a bajas temperaturas. Generalmente se consigue mediante la mezcla de polímeros, un termoplástico rígido y un elastómero, de tal modo que se obtienen plásticos con un amplio espectro de propiedades bien equilibradas. Cuando un material de este tipo es sometido a un impacto, la energía mecánica del impacto es absorbida por la matriz o fase rígida. Si se ha de evitar la fractura frágil, la energía se transmitirá a la fase elastomérica embebida en la matriz. Un plástico usado en la impresión 3D de deposición fundida es el HIPS. En realidad este material es una mezcla de poliestireno junto con caucho.

1.6.8 Pigmentos y colorantes

Los pigmentos son sustancias inorgánicas sólidas inmiscibles y que son empleadas con tamaño de partícula muy fino de modo que se consiga una dispersión lo mejor posible en el polímero. Por otro lado los colorantes son sustancias orgánicas miscibles o relativamente compatibles con el polímero. Los colorantes suelen dar un acabado más brillante y los pigmentos completamente translúcidos. Los colorantes suelen presentar problemas de exudación ya que se degradan más fácilmente.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El mundo de la impresión 3D ha experimentado y está experimentando un crecimiento en los últimos años de manera exponencial. Muchos de los analistas la incluyen dentro de las 10 tendencias para los próximos 10 años. Sin embargo la investigación acerca del proceso de impresión se limita a la parte mecánica y de software sin indagar en profundidad en los materiales y las diferentes configuraciones que se pueden llevar a cabo en la impresión. Uno de los campos en el que más se puede avanzar por la forma de tratar el material es en las impresoras de modelado por deposición fundida.

Con el aumento de las impresoras 3D domésticas, las de modelado de deposición fundida, crece el número de usuarios no especializados que entran a manejar esta tecnología. Las aplicaciones de esta tecnología como se ha presentado anteriormente son muy extensas. Con un kilogramo de ABS de 22€ se pueden realizar múltiples piezas, ya sean finales o no. Pero, ¿entendemos cuán importante es la selección del material y la configuración de creación de la pieza? En la Ilustración 32 se observa la diferencia de uno a otro mallado.

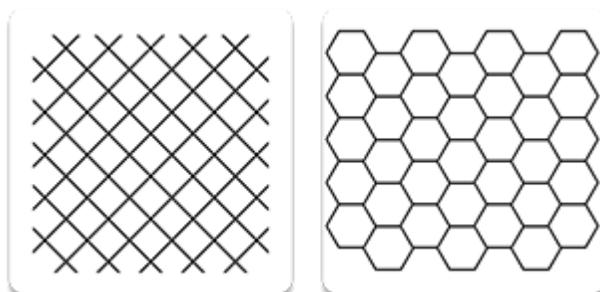


ILUSTRACIÓN 32. MALLADO A 45º VS MALLADO PANEL DE ABEJA (HONEYCOMB)

No se encuentra en la literatura un estudio pormenorizado de diferentes materiales plásticos, en forma de filamento, que se comercialicen en el mercado de la impresión 3D. Este hecho ha propiciado la investigación que aquí se presenta con el fin de esclarecer en entorno de la impresión 3D de modelado por deposición fundida. Se han llevado a cabo los siguientes estudios que nos permitirán esclarecer y dar respuesta a tres interrogantes que le aparecen a cualquier usuario de esta tecnología: ¿cuál es la temperatura óptima de operación?, ¿cuál es el patrón de impresión óptimo? y ¿cuál es la densidad de relleno de material apropiada para mi pieza?:

- **Estudio térmico:** Con el estudio térmico se podrá estudiar la energía de activación del material y la degradación del mismo mediante los estudios DSC y TG. Con ello veremos la ventaja y desventaja de usar uno u otro material.
- **Estudio mecánico:** Con los estudios mecánicos de tracción y con el posterior análisis de rotura de la pieza se busca estudiar la resistencia del material para cada una de las posibles configuraciones de densidad (diferentes porcentajes) y mallado (diferentes patrones de relleno) existentes.

3. PLAN EXPERIMENTAL Y MATERIALES ENSAYADOS

Antes de comenzar el plan experimental y explicar más sobre los materiales usados en la impresión 3D se presenta en Ilustración 33 un esquema del proceso que se seguirá en el plan experimental.

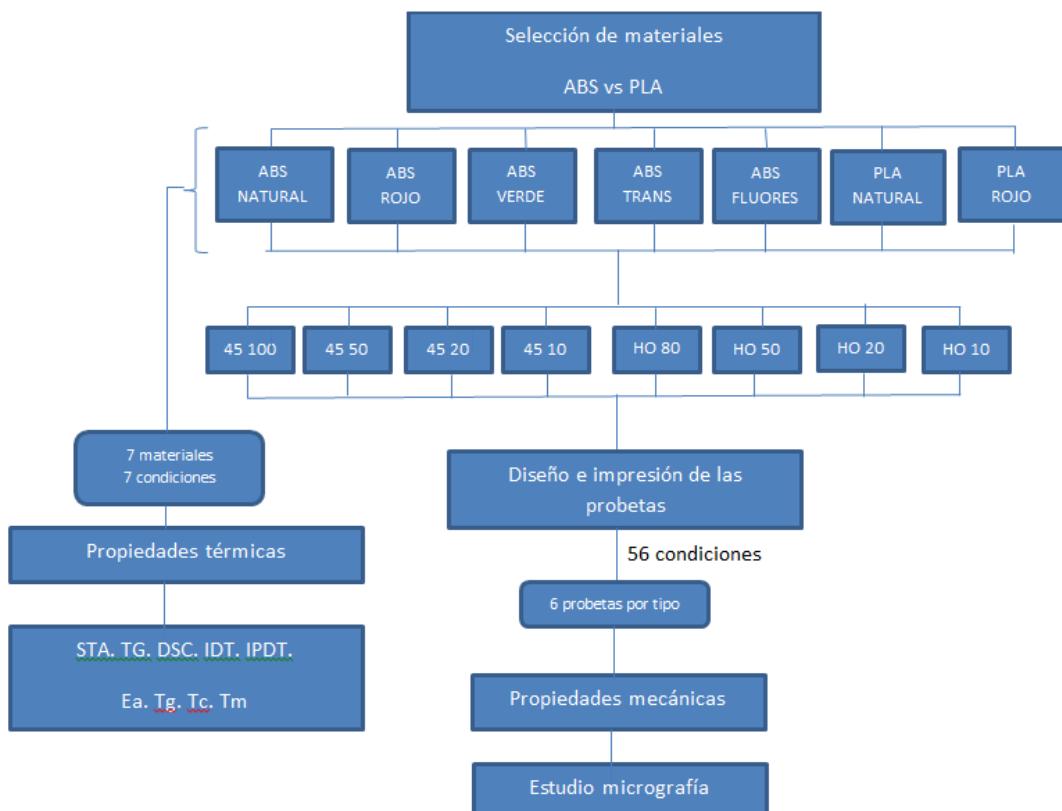


ILUSTRACIÓN 33. PLAN EXPERIMENTAL

3.1 Materiales usados en impresión 3D FDM

Dentro del mundo de la impresión 3D se están usando cada vez más materiales distintos y se encuentra en constante innovación. El material más comúnmente usado es el Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno, ABS. Poco a poco se está empezando a comercializar el Ácido Poliláctico o PLA como material biodegradable dentro de la impresión 3D. El proveedor de ambos materiales es la compañía con sede en Hong Kong Repraper Tech Co. Ltd. Tanto el ABS como el PLA se suministran en bobinas de 1 kg de filamento de 3 mm de diámetro envasado al vacío y con una bolsa desecante.

En este estudio se han realizado pruebas con diferentes tipos de ABS y PLA, cada uno de ellos con diferentes aditivos. En el caso de los materiales que son objeto de estudio y según los datos facilitados por el fabricante, en ellos podemos encontrar colorantes/tintes y lubricantes. En el caso de los polímeros testados con fotoluminiscencia y con cambio de color con la temperatura, no se puede determinar a ciencia cierta la composición aunque según investigaciones de mercado, existen pigmentos que cumplen esta función.

3.1.1. TIPOS DE ABS

- ABS Natural

El ABS natural usado en este estudio y según la información del proveedor, está formado por pellets de ABS comercial sin ningún otro aditivo.



ILUSTRACIÓN 34. ABS NATURAL EN BOBINA

- ABS Rojo

El ABS rojo está compuesto por resina ABS natural, tinte solvent #23 (CH16N4O) y 1-(methylamino)anthraquinone. El ratio de composición de ambos es 1:0.0006 y 1:0.0004 respectivamente. Estos aditivos se le añaden al ABS natural para dotarlo de color.

El solvent #23 (CH16N4O) es muy usado en la industria China dado su bajo precio (70 € los 100gr) y su alta disponibilidad en el país asiático. Es soluble en etanol, acetona y benceno. El color del polvo es rojo brillante amarillo y tiene una buena resistencia al calor a la luz y a la migración. [30]



ILUSTRACIÓN 35. ABS ROJO EN BOBINA

El 1-(methylamino)anthraquinone es un tinte muy común en Europa y es distribuido por múltiples compañías. Su precio es igualmente reducido y se sitúa en torno a los 400€ los 500gr. Su fórmula molecular es C15H11NO2 y no es soluble en agua.[31]

- ABS cambio de color con la temperatura. De verde a amarillo.

El ABS con cambio de color con la temperatura está compuesto de resina de ABS natural y de solvent #157 amarillo (C₁₈H₇Cl₄NO₂) y de un componente termoluminiscente del cual no nos ha querido informar el fabricante.



ILUSTRACIÓN 36. ABS CAMBIO DE COLOR CON LA TEMPERATURA

- ABS fluorescente.

El fabricante se ha mostrado reacio a darnos información de la composición de este ABS. Sin embargo, se ha investigado sobre el tema y existen dos formas de aditivar el material para que sea fotoluminiscente. Uno de los procesos es mediante al adicción de un pigmento, sin embargo esta técnica no tiene mucha duración una vez que la luz está apagada. La técnica más usada es la mezcla de pellets con alto contenido en material fotoluminiscente junto con el ABS. El porcentaje de pellets fotoluminiscentes va del 25 al 50%. [32]



ILUSTRACIÓN 37. ABS FLUORESCENTE CON Y SIN LUZ

En nuestro caso y después de realizar pruebas visuales con el material podemos inferir que el proceso seguido para conferirle fotoluminiscencia es el de adicción de un pigmento, ya que la duración del mismo no es muy extensa. En la sección de ensayos mecánicos veremos que las propiedades de este material no distan en demasiá con las de un ABS natural. Por ello este material no puede haber sido creado de la adicción de pellets de material fotoluminiscente ya

que en ese caso las propiedades se hubieran visto modificadas considerablemente.

- ABS Transparente.

El ABS transparente en realidad es un polímero cuaternario compuesto por butadieno, estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato. Está compuesto por una estructura corteza-núcleo donde el núcleo está compuesto por butadieno o estireno-butadieno y la corteza es un copolímero aleatorio de estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato. Al igual que las propiedades del ABS se obtenía como sinergia de las propiedades de sus componentes por separado, el ABS transparente toma del metil-metacrilato su propiedad óptica. El ABS transparente, a pesar del metil-metacrilato, mantiene las propiedades mecánicas del ABS.



ILUSTRACIÓN 38. ABS TRANSPARENTE

3.1.2 TIPOS DE PLA

- PLA natural

El PLA natural objeto de estudio corresponde a la resina “PLA Natureworks® Ingeo 4032D” sin aditivos de ningún tipo.[33] El polímero desarrollado por Natureworks tiene las propiedades ideales para hacer láminas o para aplicaciones de empaquetado. Esta resina incluye una barrera a los olores y una alta resistencia a la grasa y los aceites. De la compañía productora de la resina podemos obtener las propiedades de la misma.



ILUSTRACIÓN 39. PLA NATURAL

Typical Material & Application Properties ^(1, 2, 3)			
Film Properties	Ingeo 4032D	ASTM Method	
Density	1.24 g/cc	D1505	
Tensile Strength	MD 15 kpsi	D882	
	TD 21 kpsi	D882	
Tensile Modulus	MD 500 kpsi	D882	
	TD 550 kpsi	D882	
Elongation at Break	MD 180%	D882	
	TD 100%	D882	
Elmendorf Tear	MD 17 g/mil	D1922	
	TD 14 g/mil	D1922	
Spencer Impact	2.5 joules		
Transmission Rates	Oxygen 675 cc-mil/m ² -24hr-atm	D1434	
	Carbon Dioxide 2,850 cc-mil/m ² -24hr-atm	Internal	
	Water Vapor 375 g-mil/m ² -24hr-atm	F1249	
Optical Characteristics	Haze 2.1%	D1003	
	Gloss, 20° 90	D1003	
Thermal Characteristics	Melting Point 155-170°C	D3418	

ILUSTRACIÓN 40. PROPIEDADES PLA 4032D NATUREWORKS

- PLA Rojo

El PLA rojo corresponde a la resina arriba mencionada aditivada con los mismos componentes que la muestra de ABS Rojo. Los aditivos son tinte solvent #23 (CH16N4O) y 1-(methylamino)anthraquinone. El ratio de composición de ambos es 1:0.00048 y 1:0.00032 respectivamente. Como se observa, la cantidad de aditivos para añadir color en el ABS es mayor que la del PLA algo que se entiende debido a la naturaleza del PLA, que es más transparente.



ILUSTRACIÓN 41. PLA Rojo

3.2 Proceso de impresión de las probetas

Para el estudio experimental se han llevado a cabo pruebas de tracción basándose en la norma UNE ISO 527-2:2012 ya que no hay ninguna norma al respecto de probetas impresas mediante modelado por deposición fundida. La elección del tipo de probeta idónea para la realización del test se hace en base a las limitaciones constructivas que nos aporta la impresora. Puesto que debido al espacio constructivo no está permitido hacer una tirada de 6 probetas al unísono si las probetas son de la categoría 1A y 1B, se toma la decisión de realizarlas según la categoría 5A. Las probetas podrían haber sido impresas en diferentes tandas de impresión pero se decide realizarlas en una sola tanta por tipología para disminuir con ello posibles errores. La norma establece la siguiente probeta:

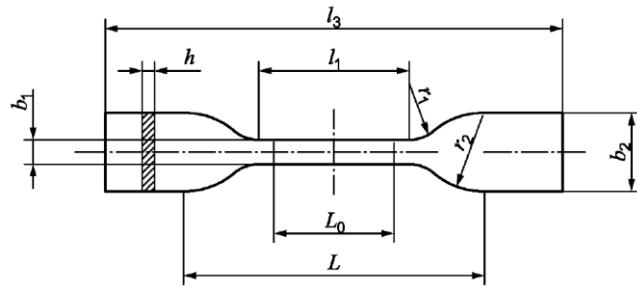


ILUSTRACIÓN 42. PROBETAS TIPO 5A. PROBETAS PEQUEÑAS

Las dimensiones quedan definidas por la norma del mismo modo. La norma establece que el espesor ha de ser de 2 ± 0.2 mm. Sin embargo en el caso concreto de estudio el espesor de la probeta ha sido modificado de 2 mm a 2.6mm. La razón de dicha modificación es que a la hora de la impresión la altura de capa es de 0.1mm y son necesarias 3 capas superiores y tres inferiores para conformar la pieza. Con ello queda una sección central, en la que se variará la densidad del material, de 2 mm de espesor.

	Tipo de probetas	5A
l_3	Longitud total	≥ 75
b_2	Anchura en los extremos	$12,5 \pm 1$
l_1	Longitud de la parte estrecha de caras paralelas	25 ± 1
b_1	Anchura de la parte estrecha	$4 \pm 0,1$
r_1	Radio pequeño	$8 \pm 0,5$
r_2	Radio grande	$12,5 \pm 1$
L	Distancia inicial entre las mordazas	50 ± 2
L_0	Longitud de referencia	$20 \pm 0,5$
h	Espesor	$2,6 \pm 0,1$

TABLA 4. MEDIDAS DE LAS PROBETAS TIPO 5^a

Una vez definidas las dimensiones de la probeta se pasa al diseño de la misma en un programa CAD. En este caso se ha usado el programa de diseño Solidworks 2012. El diseño de la probeta con las dimensiones anteriores quedaría definido del siguiente modo.



ILUSTRACIÓN 43. PROBETA 5A DISEÑADA EN SOLIDWORKS

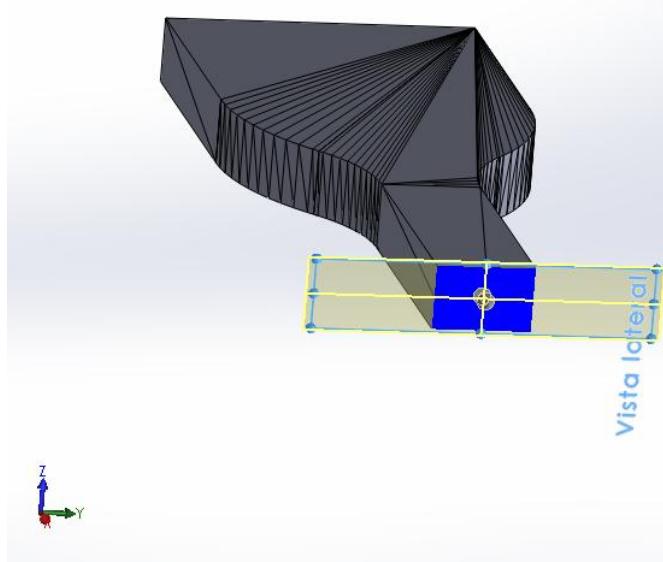


ILUSTRACIÓN 44. DETALLE SECCIÓN CENTRAL PROBETA 5^a

El proceso de impresión una vez realizada la pieza en un programa CAD se divide en dos partes. La primera de ellas es el rebanado del modelo. Como se ha mencionado en los apartados anteriores las piezas impresas están creadas capa a capa por lo que tenemos que crear primero el modelo de la pieza con las diferentes capas. En este momento del proceso es cuando se definen los parámetros de la impresión. Un factor muy importante de la impresión 3D es la ausencia de necesidad de relleno total de la pieza. Con ello se pueden fabricar piezas cuyo relleno interno sea diferente y no completo. Así, se pueden crear piezas llenas al 10% o 90% y con diferente estructura.

El programa en el que se ha realizado este proceso es un software libre denominado Slic3r.[34] Slic3r es una de las herramientas que se usa en el mundo del software libre para convertir el modelo en 3D en instrucciones de impresión para nuestra máquina. Esta herramienta corta el modelo en rebanadas, que luego serán las capas de nuestra pieza, genera el camino a seguir por la impresora y calcula la cantidad de material que será necesario para realizar la impresión correctamente.

Para cada uno de los siete tipos de polímeros se han realizado ocho modelos de probetas diferentes, y de éstas, 6 piezas con las siguientes configuraciones:

- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 100%
- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 50%
- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 20%
- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 10%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 80%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 50%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 20%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 10%

Para la obtención del código que será usado por la impresora, G-Code, se han seguido los siguientes pasos:

- 1º Creación de la placa con las 6 probetas

En esta fase se introduce en el software el modelo de la probeta y se amplía el número de piezas a 6. Con ello tendremos creada nuestra placa de impresión.

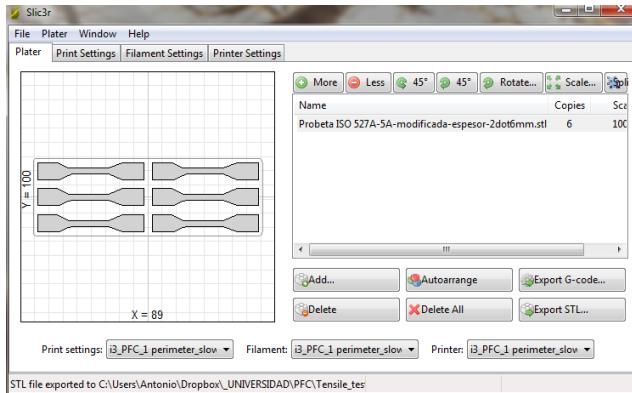


ILUSTRACIÓN 45. VISTA GENERAL SLIC3R CON LA PLACA DE PROBETAS

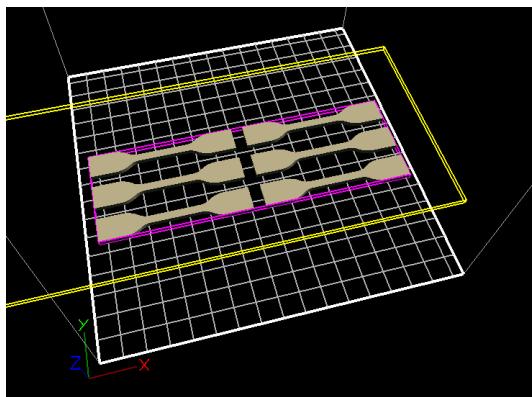


ILUSTRACIÓN 46. VISIÓN 3D DE LA CAMA DE LA IMPRESORA

- 2º Definición de los parámetros de impresión

Pasamos a definir los parámetros con los que nuestras probetas serán impresas. Para ello hemos de ir adaptando los parámetros de las diferentes ventanas de opciones del programa. La primera configuración es la de la impresión. En dicha ventana se encuentran múltiples opciones de configuración. La primera de ellas es “*Layers and perimeters*”, Perímetros y capas.

- *Layer Height* (Altura de capa): nos permite definir cuál va a ser el espesor de cada una de las rebanadas en que vamos a dividir la pieza. En el caso de este proyecto hemos escogido la calidad más alta, 0,1 mm por capa. De este modo garantizamos que en los 2,6 mm de espesor de la probeta tengamos suficientes capas como para que el estudio de tracción sea el adecuado.
- *Vertical shells* (Armazón): con este parámetro controlamos el número de perímetros que crea en cada capa. Es decir, cuantas pasadas -hilos de material- deposita antes de empezar con el relleno propiamente.

- *Horizontal shells* (Caparazón horizontal): se definen el número de capas con relleno completo que cerrarán arriba y abajo la pieza. Como se mencionó en la parte anterior nuestras probetas tienen un espesor de 2.6 mm. Al tener 3 capas superiores y 3 inferiores de 0.1 mm, nos deja una altura en la que podemos modificar la densidad, de 2 mm.

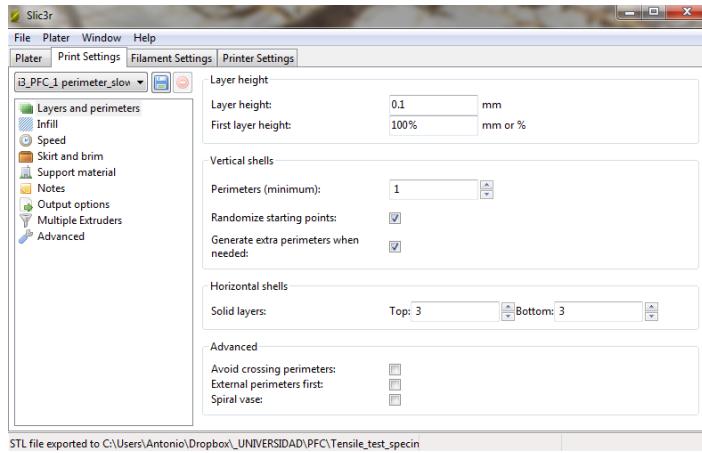


ILUSTRACIÓN 47. DETALLE VENTANA PRINT SETTINGS. LAYERS AND PERIMETERS. SLIC3R

La siguiente pestaña es aquella en la que se definen los parámetros relativos al relleno (*Infill*) de la pieza. En nuestro caso realizamos diferentes probetas con configuraciones variadas. En la Ilustración 48 podemos observar que la configuración actual es para realizar un mallado tipo panel de abeja (*honeycomb*) con mallado rectilíneo en las capas superiores e inferiores. Las capas superiores e inferiores en todas las probetas del estudio llevan un mallado rectilíneo a 45°. En la casilla “*fill density*” seleccionamos el porcentaje de relleno que tendrá la pieza. En este caso un 10%. De igual modo, en la configuración avanzada podemos seleccionar el ángulo que deseamos que tenga nuestro mallado.

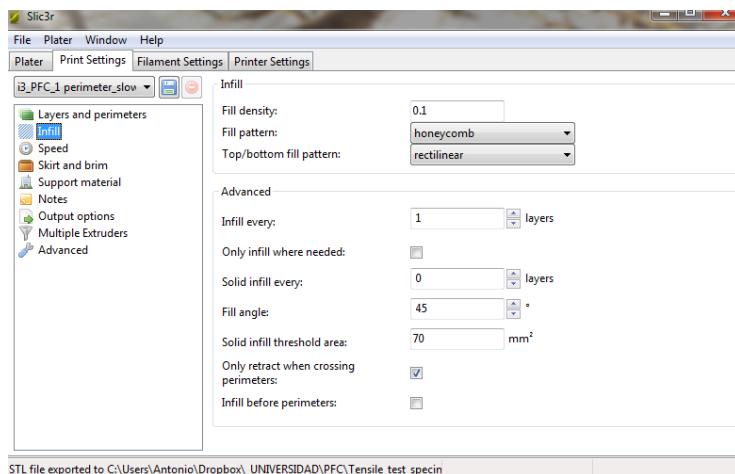


ILUSTRACIÓN 48. DETALLE PESTAÑA DE RELLENO SLIC3R

En la pestaña de velocidad definimos la velocidad a la que se desea que la máquina efectúe las pasadas al depositar el material.

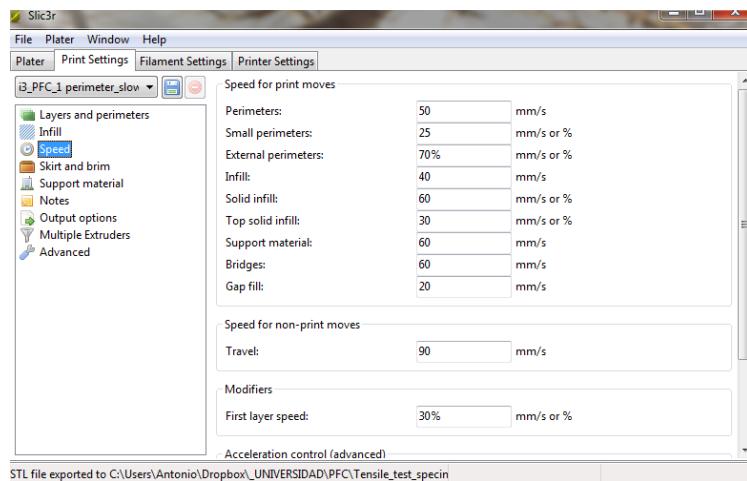


ILUSTRACIÓN 49. DETALLE PESTAÑA DE VELOCIDAD SLIC3R

La pestaña de “*Skirt and brim*” es usada para definir el perímetro de la superficie de impresión. Es decir, la máquina antes de comenzar propiamente la impresión realiza varias pasadas (*loops*) a la distancia del objeto que definamos (*distance from object*) y en el número de capas que se considere adecuado (*skirt height*).

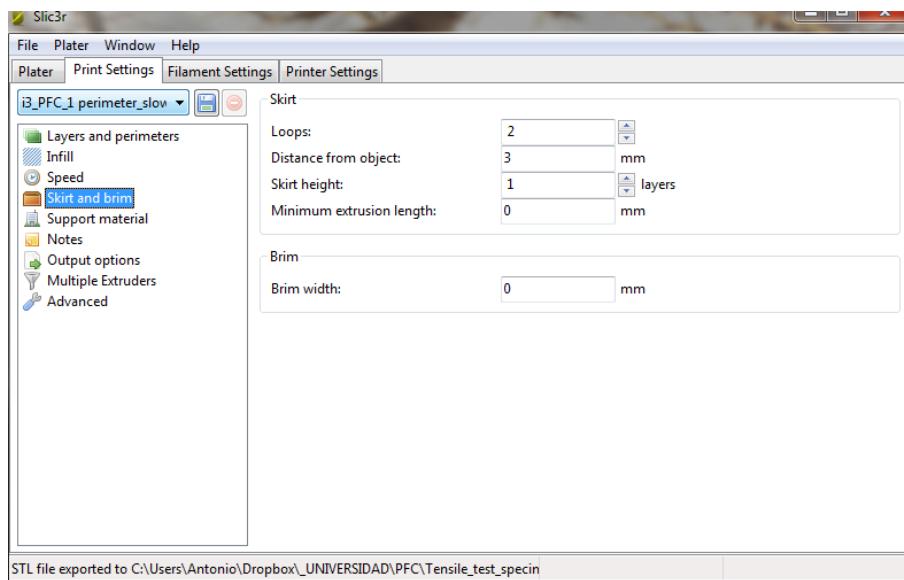


ILUSTRACIÓN 50. DETALLE PESTAÑA RODEO

En la ventana “*Filament Settings*” se define el tipo de material que le es introducido a la máquina. En este caso, filamento de 3 mm de diámetro. Dado que a veces el material no es homogéneo se establece un multiplicador de extrusión (*extruder multiplier*) para que sirva más material. En el apartado de temperatura, se define la temperatura del extrusor (230º para ABS, 195º para PLA) y la temperatura de la base de impresión (110º para ABS y 55º para PLA). La impresión necesita de cierta temperatura en la base para que el material se adhiera mejor.

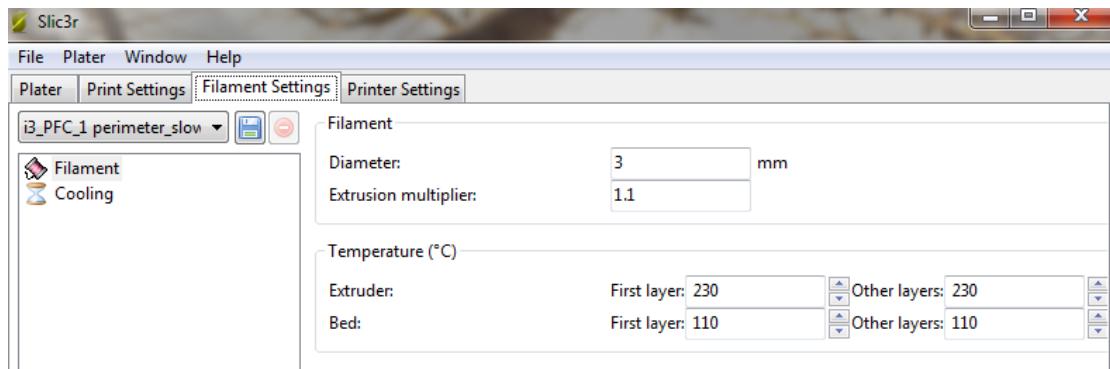


ILUSTRACIÓN 51. DETALLE VENTANA FILAMENTO SLIC3R

Por último se acaban definiendo los parámetros de la impresora y del extrusor con el que se va a realizar la impresión. Esto es, diámetro del agujero del inyector (*Nozzle Diameter*) 0.35 mm, y características a tener en cuenta a la hora de alimentar el material como velocidad o retracción del material mientras está en movimiento.

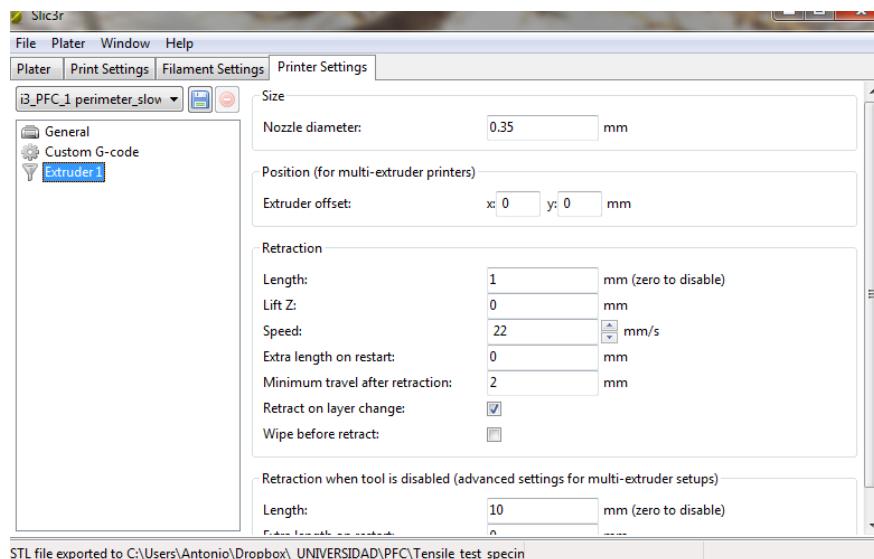


ILUSTRACIÓN 52. DETALLE VENTANA CONFIGURACIÓN DE LA IMPRESORA

Definidos todos los parámetros, se pasa a la creación del archivo que se mandará al software de control de la impresora. El tipo de archivo generado tiene la extensión G-code. El G-Code es el lenguaje de programación más usado en Control Numérico Computarizado. Nació en 1950 en el MIT y aunque con el paso de los años ha llegado a estar en desuso, con la llegada de las impresoras 3D domésticas se ha popularizado. [35]

```

ISO 527A-5A_honey_80.gcode: Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
; generated by slic3r 0.9.8 on 2013-07-20 at 19:41:23
; layer_height = 0.1
; perimeters = 1
; top_solid_layers = 3
; bottom_solid_layers = 3
; fill_density = 0.8
; perimeter_speed = 50
; infill_speed = 40
; travel_speed = 90
; scale = 1
; nozzle_diameter = 0.35
; filament_diameter = 3
; extrusion_multiplier = 1.1
; perimeters extrusion width = 0.50mm
; infill extrusion width = 0.50mm
; first layer extrusion width = 0.56mm

M107
M190 S110 ; wait for bed temperature to be reached
M104 S230 ; set temperature
G28 ; home all axes
M109 S230 ; wait for temperature to be reached
G90 ; use absolute coordinates
G21 ; set units to millimeters
G92 E0
M82 ; use absolute distances for extrusion
G1 F1320.000 E-1.00000
G92 E0
G1 Z0.100 F5400.000
G1 X11.284 Y128.529
G1 F1320.000 E1.00000
G1 X10.640 Y128.479 F900.000 E1.00538
G1 X10.224 Y128.389 E1.00898
G1 X9.820 Y128.259 E1.01250
G1 X9.430 Y128.079 E1.01610
G1 X9.060 Y127.869 E1.01967
G1 X8.880 Y127.749 E1.02348
G1 X8.550 Y127.479 E1.02506
G1 X8.230 Y127.179 E1.02861
G1 X7.980 Y126.849 E1.03219
G1 X7.750 Y126.489 E1.03577
G1 X7.470 Y125.909 E1.04116
G1 X7.340 Y125.509 E1.04469

```

ILUSTRACIÓN 53. DETALLE ARCHIVO G-CODE DE CONTROL DE LA IMPRESORA

Una vez generado el archivo G-Code se procede a abrir el mismo en el software de gestión de la impresora. El programa usado en esta ocasión para gestionar la impresora es también un software libre, llamado “Printrun”.[36]. Este software nos permite controlar la impresora de manera manual para prepararla para la impresión. Antes de comenzar la impresión es necesario calentar el inyector -a 230º en el caso del ABS y a 195º PLA- y calentar la base de impresión – 110º para el ABS y 60º para el PLA-.

Dentro de la pantalla general del programa podemos distinguir tres zonas en la parte izquierda, una central y una ventana de información en la zona derecha. En la zona izquierda superior se encuentran los controles para conectar la impresora, resetearla y añadir el archivo de impresión. En la zona central izquierda se ubican los controles manuales de movimiento de la impresora. Más abajo, la zona de control de la temperatura y de control del extrusor permiten el control de una extrusión manual y el precalentamiento para la impresión. La ventana central del programa muestra el dibujo plano de cada una de las capas que van a ser imprimidas y el camino que seguirá el cabezal de impresión. Por último, la zona de la derecha ofrece información relevante de la impresión. En el caso de la ilustración, muestra de dónde a dónde se va a mover la impresión en cada uno de los ejes y una duración estimada del proceso de impresión.

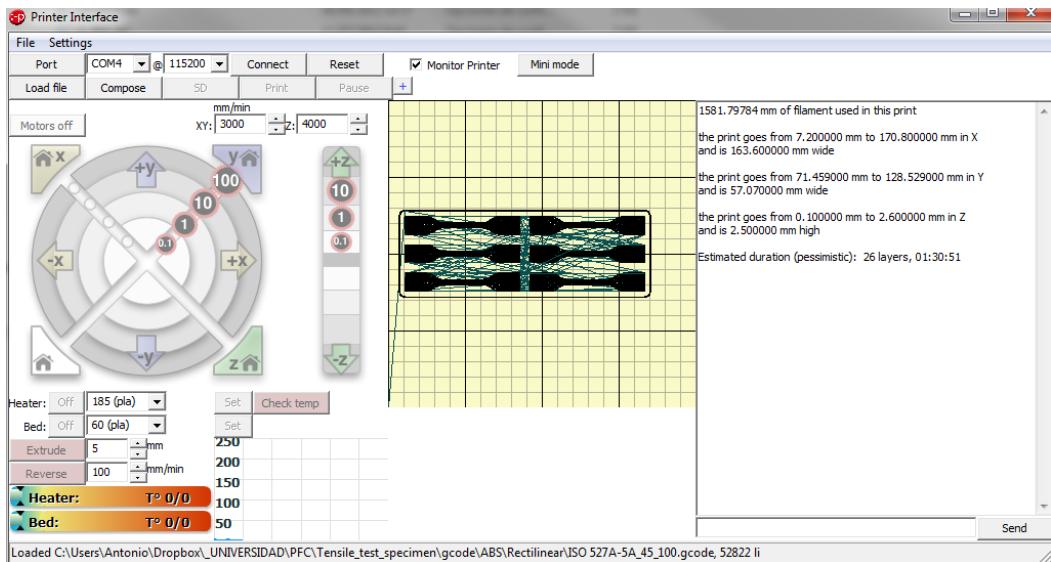


ILUSTRACIÓN 54. DETALLE SOFTWARE DE GESTIÓN DE LA IMPRESORA. PRINTRUN

Por último queda por definir la máquina con la que se ha llevado a cabo la impresión de las probetas. El modelo usado es una Prusa i3 Black Edition. Las razones que han llevado a ello es que es una de las más versátiles del mercado y con mejor relación calidad precio. El modelo es un modelo *DIY (Do it yourself)* adquirido en forma de un kit para su montaje. Su capacidad de impresión es de 20x20x20 cm, es decir 8000 cm³.

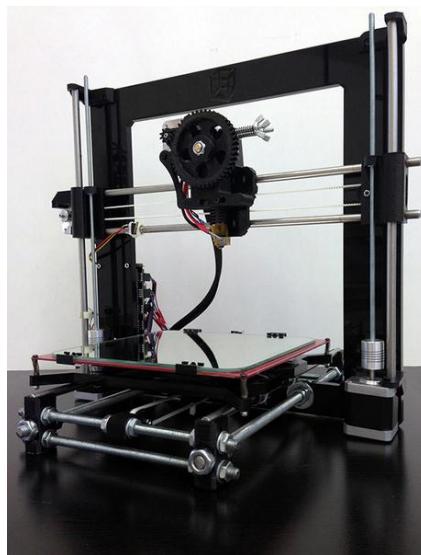


ILUSTRACIÓN 55. MODELO DE IMPRESORA 3D USADA. PRUSA I3 BLACK EDITION

El proceso de impresión de la placa de 6 probetas se realiza sobre un espejo previamente acondicionado con una capa de material adhesivo, en nuestro caso laca, que se encuentra sobre la placa caliente.



ILUSTRACIÓN 56. DETALLE DE IMPRESIÓN DE LA PLACA DE 6 PROBETAS PARA ABS NATURAL MALLADO HO 10% RELLENO

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1 Análisis Termogravimétricos y caloríficos.

Para llevar a cabo el proceso de obtención de datos de las curvas DSC y TGA se ha usado el dispositivo Perkin Elmer STA 6000 (Ilustración 57). Con él se ha podido analizar termodinámicamente la descomposición de nuestro material ABS y PLA. Este dispositivo nos permite la obtención de las curvas termogravimétricas TGA y de las curvas DTA/DSC. El rango de temperaturas usadas para llevar a cabo los ensayos oscila entre los 35°C y los 650°C. Para la calibración termogravimétrica del aparato se usó oxalato de calcio. La calibración de temperatura y de flujo de calor se realizó con el elemento puro Indio (99.999% de pureza). Para el ensayo de comprobación realizado en otro equipo se ha usado un equipo DSC Metler Toledo.

Para realizar un análisis de la cinética de degradación de una manera más efectiva y calcular la energía de activación, se ha llevado a cabo el estudio para tres velocidades de calentamiento: 10°C/min, 20°C/min y 30°C/min. El experimento se ha llevado a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno que era suministrada a un ratio de 40ml/min. Para evitar la introducción de errores en el proceso, las muestras que iban a ser ensayadas tenían la misma morfología y peso. Con ello nos aseguramos que el flujo de calor llega al material de la misma manera. Durante el proceso se intentó que la muestra tuviera la mayor superficie de contacto posible con las paredes del recipiente para asegurar un calentamiento óptimo. La muestra se encontraba entre los 20-22 mg.

Como se comentó en la introducción, la metodología de trabajo de una máquina de calorimetría de barrido diferencial, DSC, necesita de una referencia a la que suministra calor y respecto a la cual realiza la diferencia de flujo de calor. En nuestro caso, este proceso se realiza a dos tiempos. En primer lugar calculamos un “blanco” o ensayo de referencia y este le es aplicado al proceso. Al comienzo de nuestros ensayos realizamos un blanco que ha sido usado para todos los ensayos.

Dado que un aspecto de importancia dentro de los plásticos para impresión 3D es la cantidad de humedad que son capaces de absorber, se llevó a cabo una de las pruebas con una muestra que había permanecido en agua destilada durante 48 horas. Con este experimento pudimos comprobar la cantidad de agua que es capaz de absorber nuestra muestra.

Se realizaron un total de 23 experimentos en el dispositivo que quedan reflejados en la siguiente lista.

- ABS Natural
 - TGA, TG, DSC a 10°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min
 - TGA, TG, DSC a 30°C/min
- ABS Rojo
 - TGA, TG, DSC a 10°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min
 - TGA, TG, DSC a 30°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min de una muestra tras 48 horas en baño de agua destilada
- ABS Con cambio de color con la temperatura (Verde)
 - TGA, TG, DSC a 10°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min
 - TGA, TG, DSC a 30°C/min
- ABS Fluorescente
 - TGA, TG, DSC a 10°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min
 - TGA, TG, DSC a 30°C/min
- ABS Transparente
 - TGA, TG, DSC a 10°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min
 - TGA, TG, DSC a 30°C/min
- PLA Natural
 - TGA, TG, DSC a 10°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min
 - TGA, TG, DSC a 30°C/min
- PLA Rojo
 - TGA, TG, DSC a 10°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min
 - TGA, TG, DSC a 30°C/min
 - TGA, TG, DSC a 20°C/min de una muestra tras 48 horas en baño de agua destilada

La realización de estos experimentos, para el caso del ABS, llevaba asociadas precauciones como la protección de las vías respiratorias para evitar respirar el humo tóxico y cancerígeno procedente de la degradación del material. Para el caso del PLA no se han descrito procesos tóxicos, de hecho la degradación del mismo provoca la emisión de humos con olor a caramelo.



ILUSTRACIÓN 57. DETALLE DE LA EMISIÓN DE HUMOS DE DEGRADACIÓN DE ABS

3.3.2 Ensayos de tracción.

El ensayo de tracción se ha llevado a cabo según la norma ISO 527-2:2012 para la determinación de las propiedades en tracción. La máquina usada para llevar a cabo el ensayo es la SHIMADZOU AG-I.

Como se comentó en apartados anteriores se han realizado, para cada uno de los siete tipos de polímeros ocho modelos de probetas diferentes, y de éstas, 6 piezas con las siguientes configuraciones:

- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 100%
- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 50%
- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 20%
- Mallado rectilíneo a 45º con relleno del 10%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 80%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 50%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 20%
- Mallado en panel de abeja con relleno del 10%

La norma establece la cantidad de 5 probetas por ensayo para obtener unos resultados óptimos en cuanto a la variabilidad que puede introducir el proceso. Las dimensiones de la probeta y las razones que nos han llevado a su elección se pueden consultar en el apartado 3.2 de la presente memoria. Se han ensayado también probetas que han sido mantenidas en agua destilada durante 48 horas. Estas probetas corresponden a ABS y PLA Natural con mallado 45º y 100 de densidad.

En cuanto al proceso de tracción, este se realizó con una fuerza de polaridad estándar hacia arriba y los datos obtenidos se mostraban en kilo Newtons (kN) y en milímetros (mm). El límite de rango de fuerza es de 1kN y el de deformación de 200 mm. La toma de datos por parte del sensor se realiza cada 100 milisegundos. En ensayo se realiza a una velocidad de 0.5 mm/min. De este modo el ensayo no es demasiado extenso en el tiempo ni demasiado corto. La representación de los datos por parte del software se realiza en una gráfica con un máximo de 0.45 kN y 5 mm de elongación. Los parámetros antes mencionados son configurados al inicio de las pruebas y queda definido como nuestro método de ensayo, al que se recurrirá para

realizar todos los test independientemente del material testado. En la Ilustración 58 podemos comprobar el efecto del ensayo.



ILUSTRACIÓN 58. DETALLE RESULTADO FINAL DE UN ENSAYO DE TRACCIÓN

3.3.3. *Caracterización por microscopia.*

Una vez realizadas las pruebas de tracción se realizará una caracterización por microscopia con el microscopio estereoscópico Olympus ayudado de la cámara SC20. Con esta técnica se puede observar la forma de rotura de las fibras de la probeta con el fin de obtener más información sobre el proceso de tracción. Nuestro microscopio, debido a su conexión al ordenador, nos permitirá la extracción de fotos para un análisis posterior. Gracias a su cámara se extraerán fotografías de la sección de corte. El objetivo de este análisis es esclarecer la forma de adherencia entre las capas de la pieza impresa y observar el resultado físico de un proceso de tracción.

Esta herramienta es usada porque nos ofrece una imagen en 2D con la sensación de 3D, o estereoscópica, de nuestro objeto. Este tipo de microscopios permiten realizar observaciones de superficies de fractura ya que no precisan de superficies planas pulidas como en el caso de los microscopios ópticos convencionales. Es una tecnología muy usada para análisis mineralógicos.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Estudio térmico

En el estudio térmico se llevará a cabo un análisis de los datos obtenidos de las pruebas de DSC (Differential Scanning Calorimeter) y del TGA (Thermogravimetrical Analysis).

4.1.1 Temperatura de transición vítreo, cristalización y fusión. Curvas DSC

En el presente apartado presentaremos los datos de la temperatura de transición vítreo (T_g) para los ABS y de la temperatura de cristalización (T_c) y fusión (T_m). Los ensayos realizados en el STA 6000 han sido comprobados para dos de los casos usando un equipo de mayor precisión.

La temperatura de transición vítreo determina el punto de reordenamiento de las cadenas poliméricas del material amorfó. Está ha sido calculada gráficamente mediante el punto de inflexión usando el software del programa de gestión y control del STA. La temperatura de cristalización es la temperatura a la cual el polímero adquiere una forma más ordenada de su estructura y la de fusión es la de cambio de fase, en la que las estructuras se destruyen y se reordenan pasando al material a estado de líquido viscoso. En la Tabla 5 se presentan las temperaturas de cristalización y fusión solo para el PLA ya que el ABS al ser amorfó aparentemente carece de ellas.

A bajas temperaturas las macromoléculas se encuentran ovilladas, con muy limitadas posibilidades de movimiento relativo. Por encima de la temperatura de transición vítreo, existe la suficiente energía térmica y el suficiente volumen libre (debido a la dilatación que se produce al aumentar la temperatura) para que los segmentos de las cadenas moleculares puedan desenmarañarse y rotar con facilidad, permitiendo desplazamientos que se traducen en deformaciones viscoelásticas más de mil veces superiores a las que tienen lugar a baja temperatura. A medida que avanza la subida de temperatura adquieren suficiente energía como para estructurarse y se produce la cristalización. Si esta temperatura sigue aumentando se alcanza la temperatura de fusión.

TABLA 5. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y CAPACIDAD CALORÍFICA PARA LOS DIFERENTES MATERIALES.

	Tg (°C)	Tg inicial (°C)	Tg final (°C)	Cp (Tg)(J/g*°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
ABS NATURAL	110,08	97,09	117,97	0,833	--	--
ABS ROJO	111,14	99,6	120,28	0,501	--	--
ABS VERDE	113,72	109,05	120,87	0,291	--	--
ABS TRANSPARENTE	99,31	83,48	114,08	0,405	--	--
ABS FLUORESCENTE	108,11	101,84	116,27	0,841	--	--
PLA NATURAL	69,63	63,34	69,32	0,195	129	158
PLA ROJO	69,71	65,97	73,5	0,721	127.8	159,25

Antes de comparar los datos de temperatura de transición vítrea conviene mencionar, ya que mucho de los valores están igualados, que el error de medida en el equipo que estamos usando es de aproximadamente un grado centígrado.

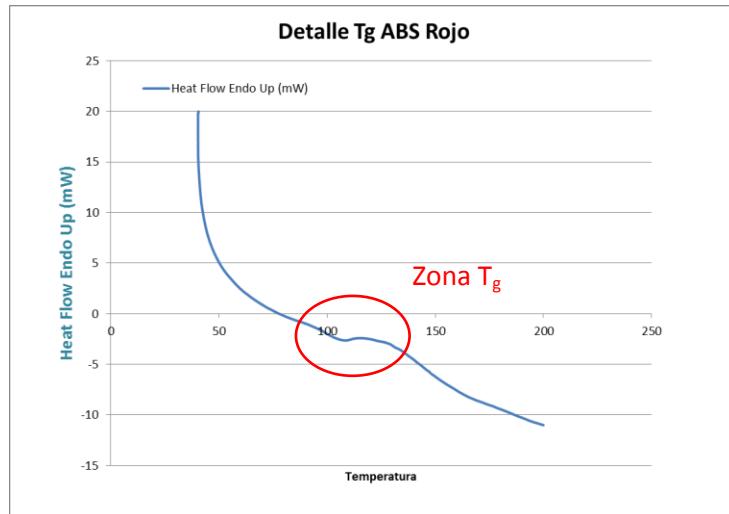


ILUSTRACIÓN 59. DETALLE TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA ABS ROJO

Observamos pues tres grandes grupos de materiales que tienen valores similares. ABS Natural, Rojo, Verde –cambio de color con la temperatura- y fluorescente se encuentran en uno de los grupos de materiales en los que la temperatura de transición vítrea es de en torno a 110°C. En la Ilustración 59 se puede apreciar el cambio de pendiente en la recta, característico de una T_g . El más bajo de los valores de la tabla corresponde al ABS fluorescente, por lo que parece ser que los aditivos que le han sido añadidos aceleran el reordenamiento de las cadenas poliméricas. En el lado opuesto se encuentra el ABS con cambio de color con la temperatura. En éste, los aditivos han provocado que el reordenamiento de las cadenas poliméricas se suceda más tarde, sobre los 113°C.

Se ha realizado un ensayo en otro equipo de mayor precisión, dotado de cámara de referencia, y con refrigeración con nitrógeno líquido, cuyo resultado se presenta en la Ilustración 60, y que nos ha servido para comprobar que los datos ofrecidos por el equipo STA 6000 son correctos. Este ensayo se ha realizado calentando la muestra hasta 200°C para que la muestra se volviera gomosa y la superficie de contacto con las paredes de la probeta fuera mayor. Acto seguido se ha enfriado hasta 10°C y se ha vuelto a realizar el proceso hasta los 200°C de nuevo. La curva representada en la gráfica es la del segundo calentamiento. Este ensayo nos arroja unos datos sobre el ABS Natural que sitúan a la T_g en 109,45°C. Por lo tanto, la diferencia frente al 110,08 °C obtenido anteriormente nos indica que los ensayos realizados en el STA 6000 son correctos.

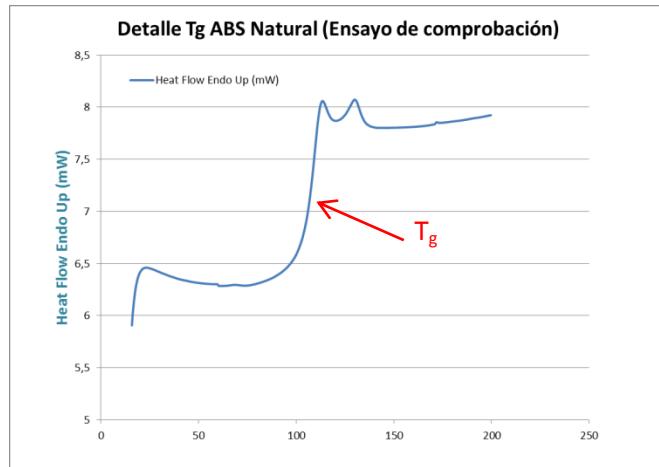


ILUSTRACIÓN 60. DETALLE TG PARA ABS NATURAL (ENSAYO COMPROBACIÓN)

Otro de los grupos de materiales, en este caso de un solo material es el ABS Transparente, que como mencionamos es en realidad MBS. La adición del monómero de metil-metacrilato hace que las cadenas interactúen entre sí, dando mayor libertad de rotación hasta el punto que la diferencia de temperatura de transición vítreo con respecto al grupo de ABS es de unos 10-12°C.

El último de los grupos de materiales está compuesto por los PLA Natural y Rojo. Entre ellos la temperatura apenas varía unas décimas de grado y se sitúa en los 69°C, 40 menos que el grupo de los ABSs. El reordenamiento de las cadenas poliméricas ocurre bastante antes en el PLA que en el ABS. Es decir, la naturaleza de las cadenas del PLA le permite una movilidad más elevada que al ABS. En el PLA encontramos además las zonas de cristalización – proceso exotérmico- y fusión – proceso endotérmico- como se observa en la Ilustración 61.

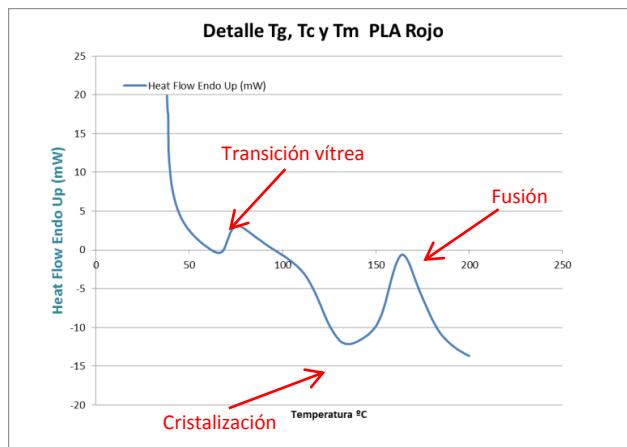


ILUSTRACIÓN 61. DETALLE TG, TC Y TM PARA PLA ROJO

Con las muestras de PLA también se ha llevado a cabo el ensayo de comprobación en el otro equipo (DSC Meltler Toledo), realizándose el ciclo calentamiento-enfriamiento-calentamiento desde los 10°C hasta los 200°C (Ilustración 62). En este caso, los datos adquiridos en uno y otro ensayo varían. Sin embargo, podemos confirmar los procesos observados en STA son primero T_G, luego T_C y luego T_m. Para la T_G nos encontramos con un valor de 64,12°C (vs. 69,63°C), lo cual difiere en 5 grados aproximadamente. En el caso de la cristalización, la temperatura es de

134.84°C (vs. 129°C), con una diferencia de unos 5 grados. Para el punto de fusión la diferencia es de unos 8 grados, 166.23°C (vs. 158°C). Esta diferencia de valores nos muestra que los datos que hemos obtenido para nuestro equipo, usando el blanco de referencia, difieren aunque no podemos valorar su importancia. En el ensayo de comprobación podemos observar como la línea base es horizontal y nos permite identificar mejor los procesos ocurridos.

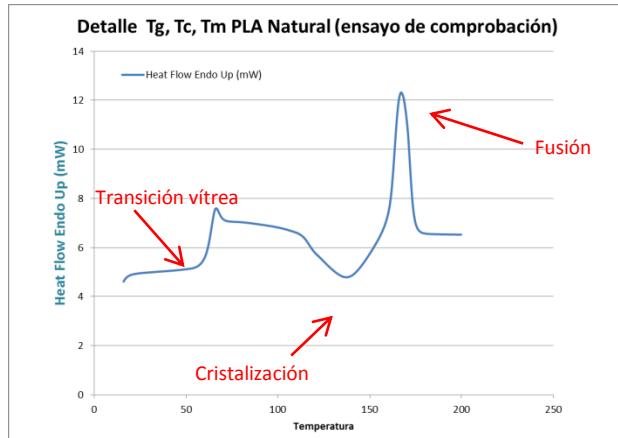


ILUSTRACIÓN 62. ENSAYO COMPROBACIÓN TG, TC, TM PLA NATURAL

Temperatura de transición vítrea en probetas sumergidas en agua durante 48 horas

Se han llevado a cabo los mismos experimentos para dos muestras de PLA y ABS Rojo que han sido mantenidas en agua destilada durante 48 horas. Con ello podemos analizar la influencia del agua en la temperatura de transición vítrea, en la de cristalización y en la de fusión – Ilustración 63-.

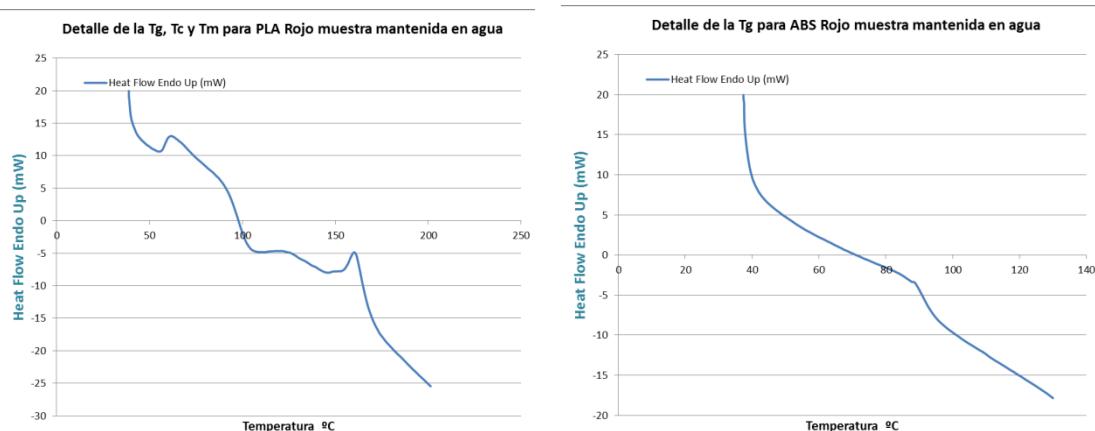


ILUSTRACIÓN 63. DETALLE TG PLA Y ABS ROJO. MUESTRA AGUA

Del ensayo de las muestras, una vez transcurridas las 48 horas, podemos apreciar como la degradación se acelera y la curva se desplaza hacia la izquierda. Así, la T_g del ABS pasa de 114,14 °C a 87,52 °C, adelantando el estado de transición vítreo. En el caso del PLA, como se muestra en la Tabla 6, la T_g también se adelanta y pasa a los 56,65°C. Sin embargo, con la cristalización sucede un efecto significativo ya que elimina el pico de cristalización. El agua y sus moléculas impiden la cristalización. En cuanto a la temperatura de fusión, ésta se adelanta y sucede unos dos grados antes.

TABLA 6. COMPARACIÓN TG, TC Y TM PLA, ABS ROJO MUESTRA CON AGUA

	T _g	T _g (Agua)	T _c	T _c (Agua)	T _m	T _m (agua)
ABS Rojo	114,14	87,52	--	--	--	--
PLA Rojo	69,71	56,65	127,8	??	159,25	157,93

ANÁLISIS DSC

Se realiza a continuación el análisis de las curvas de flujo de calor de la muestra. Con ellas, tal y como se explicó en el apartado 1.5 Caracterización de polímeros, podemos investigar en qué puntos ocurre la cristalización y cómo ha sido el proceso de degradación desde el punto de vista de absorción de calor por parte del material. De nuevo, dada la relativa similitud entre resultados, se presentarán los datos para el grupo de ABSs, de ABS transparente y de PLAs. Las curvas aquí presentadas están realizadas a la velocidad media de 20°C/min. Se presentan curvas DSC y TG al unísono. El principal motivo por el que estas curvas son graficadas al unísono es porque de este modo podemos comprobar la relación entre la pérdida de peso de la muestra y la absorción o no de calor. En esta curva, un proceso endotérmico, por la forma de representar los datos –Heat Flow Endo UP- se verá reflejado con un pico positivo.

ABSs

Dentro de este grupo se incluye el ABS natural, el rojo, el de cambio de color con la temperatura y el fluorescente. En la Ilustración 64 se presentan las curvas DSC y TG para el ABS Rojo. En ella se puede apreciar la zona de transición vítrea en torno a los 100°C. Dado que nuestro polímero es amorfico, no encontramos zonas de cristalización ni de fusión. La gran pendiente que sucede en torno a los 400°C, y que coincide con la reducción del porcentaje de peso, corresponde a una gran absorción de flujo de calor por parte del material para desintegrarse.

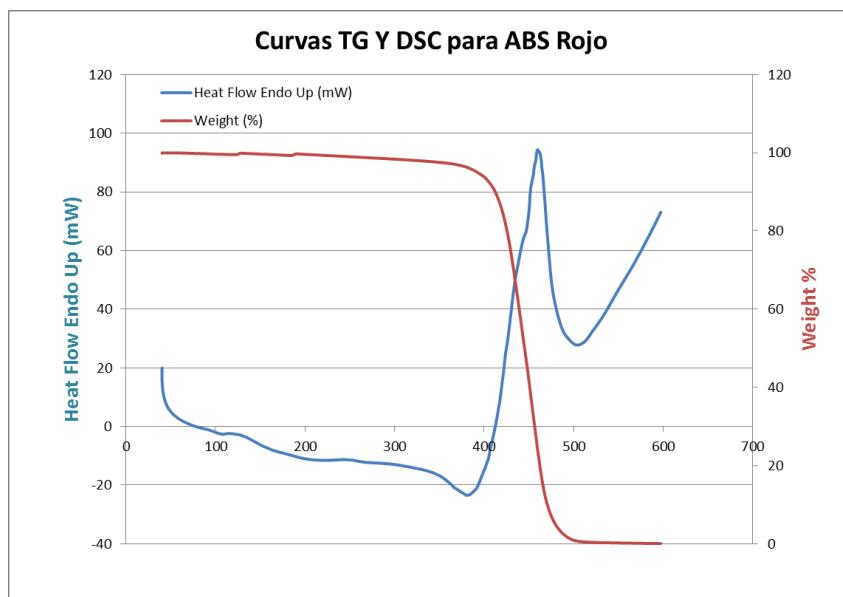


ILUSTRACIÓN 64. CURVA TG Y DSC ABS ROJO

ABS Transparente (MBS)

En el ABS transparente, la degradación ocurre de manera similar al ABS rojo en tanto en cuanto es un ABS, aunque sin embargo tiene una T_g menor. La degradación se sucede con una antelación de unos 10-15 grados. Un hecho reseñable es el pico exotérmico –mayor que para el ABS Rojo- que tiene lugar antes de iniciarse la descomposición. Hecho que puede estar relacionado con la degradación exotérmica de algún plastificante.

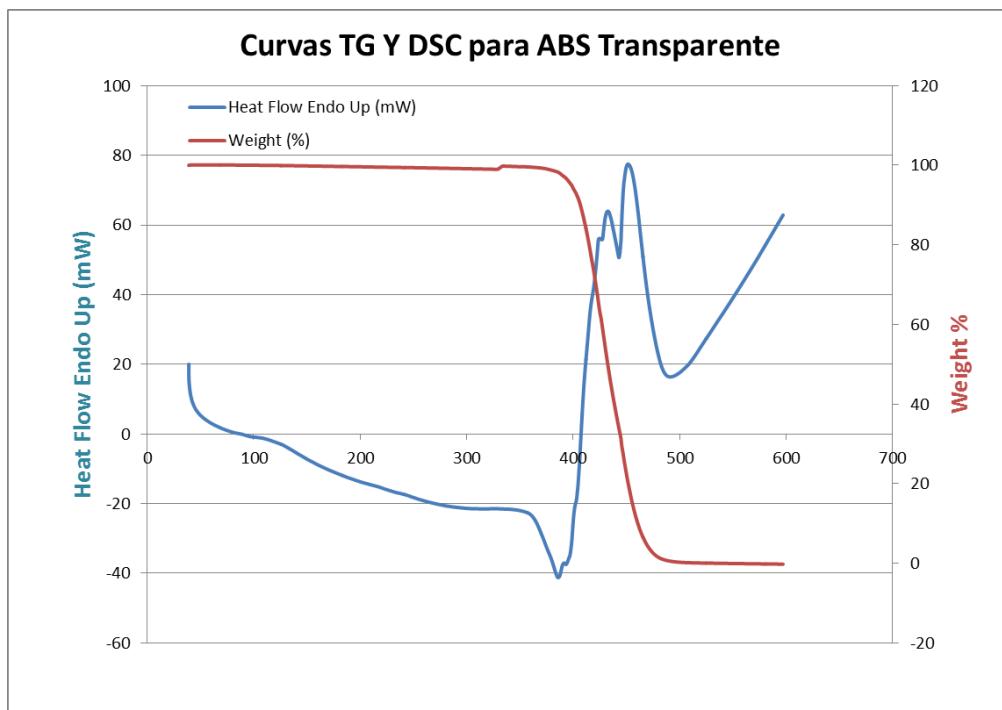


ILUSTRACIÓN 65. CURVA TG Y DSC PARA ABS TRANSPARENTE

PLAs

En el último grupo podemos incluir ambos PLA rojo y natural. En las curvas del PLA encontramos más puntos característicos como el punto de cristalización y el de fusión además del punto de transición vítrea. Como comentamos en la introducción en primer lugar encontramos la zona de transición vítrea alrededor de los 65°C. Cercanos a los 125°C un proceso exotérmico aparece, la cristalización. Finalmente, y antes de la degradación final, se produce la fusión como proceso endotérmico con pico positivo cercano a los 160°C. El proceso de degradación del PLA requiere de mayor energía que cualquiera de los ABS como se puede comprobar por el máximo de la curva DSC.

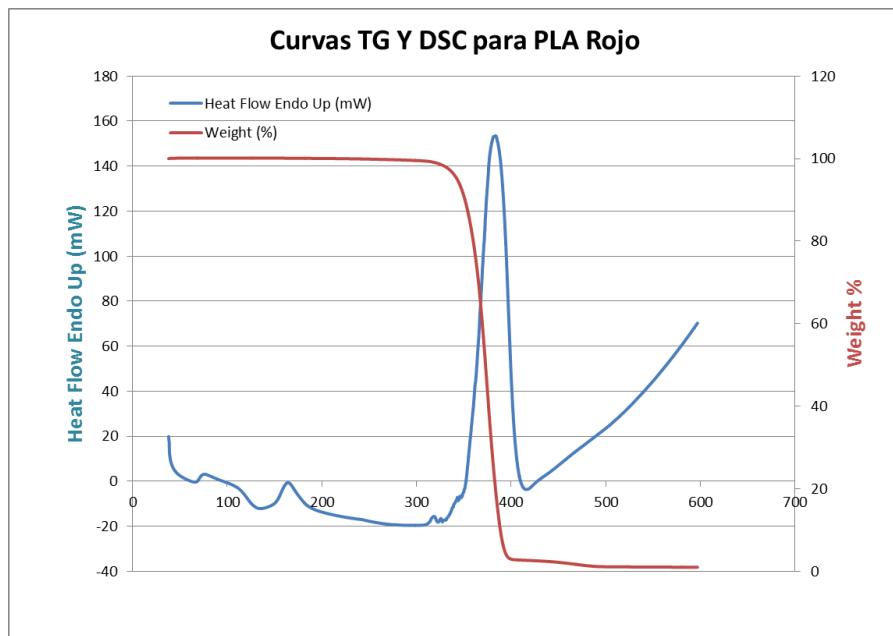


ILUSTRACIÓN 66. CURVA TG Y DSC PLA ROJO

Comparación de los diferentes materiales

En la Ilustración 67 se realiza una comparación de todos los materiales que han sido ensayados durante este proyecto. Como se ha ido comentando en párrafos anteriores, resulta característico el mayor flujo de calor para degradar el PLA, tanto rojo como natural. Los picos de degradación de ambos PLAs se encuentran anteriores en temperatura al ABS. Los ABS del grupo del ABS rojo, tienen similar degradación. Aunque dentro de este grupos hemos incluido el ABS Natural conviene hacer notar que aunque a bajas temperaturas tiene un comportamiento similar, a altas temperaturas se degrada más rápidamente.

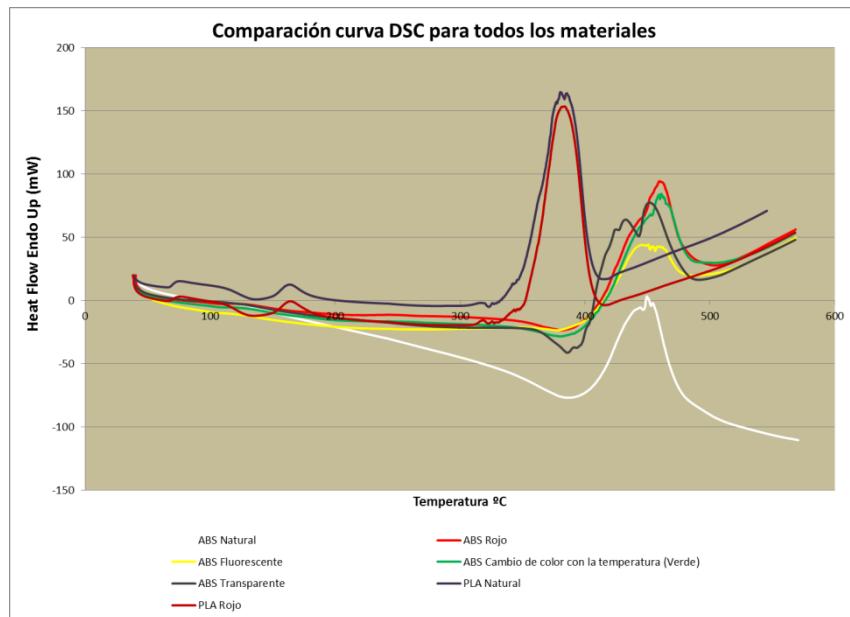


ILUSTRACIÓN 67. CURVA DSC PARA TODOS LOS MATERIALES ENSAYADOS

Otra de las comparaciones que es posible realizar es la de la curva TG. En ella apreciamos a simple vista la degradación de todos los materiales en cuanto a peso. La primera de las degradaciones llega con la degradación del PLA, posteriormente se degrada el ABS Transparente -cuyas cadenas de metil-metacrilato favorecen una anterior degradación- y finalmente encontramos el conjunto de ABS.

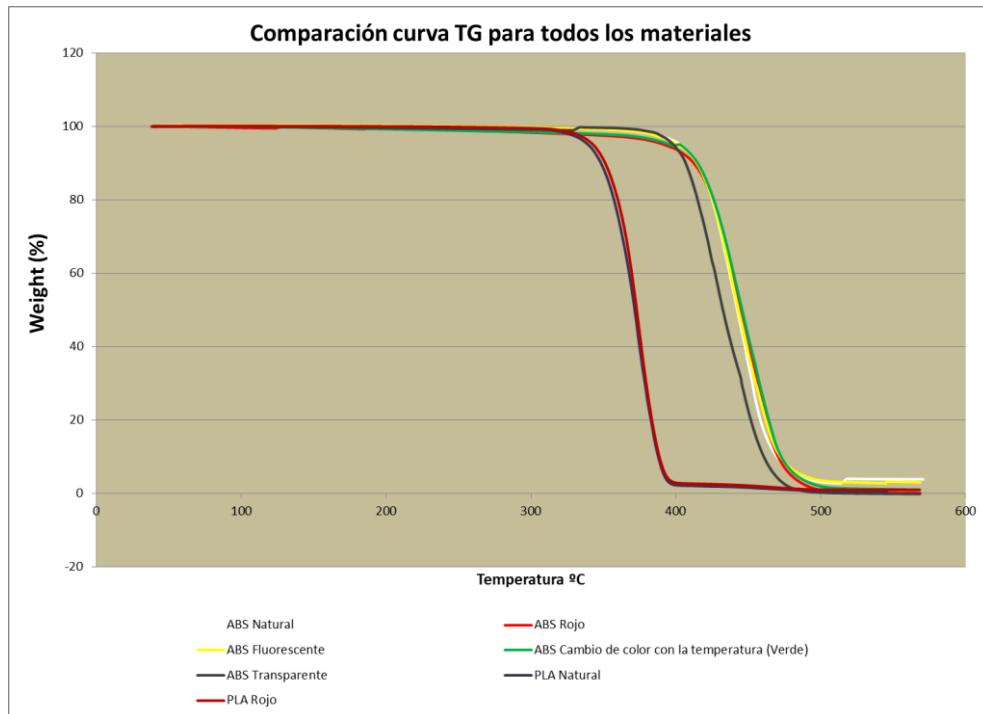


ILUSTRACIÓN 68. CURVA TG PARA TODOS LOS MATERIALES ENSAYADOS

Caso concreto. Muestras ABS y PLA Rojo tras 48 horas en agua

A continuación, en la Ilustración 69 y 74, están representados los datos generales de flujo de calor y degradación para las muestras, de ABS y PLA, que han permanecido en agua destilada durante 48 horas. Como se observa en la gráfica el máximo del flujo de calor para la degradación es mucho menor que para el caso del ABS Rojo sin modificar (de 100mW a 40 mW de diferencia). Por lo tanto la humedad que ha absorbido ha contribuido a disminuir este máximo. En cuanto a la cantidad de humedad absorbida podemos decir que está se encuentra en torno a un 3% ya que el porcentaje de peso para 100°C es del 96.45% en este ensayo y del 99.65% para el ensayo en estado seco. Este 3% ha sido suficiente como para modificar la degradación de nuestra muestra de ABS.

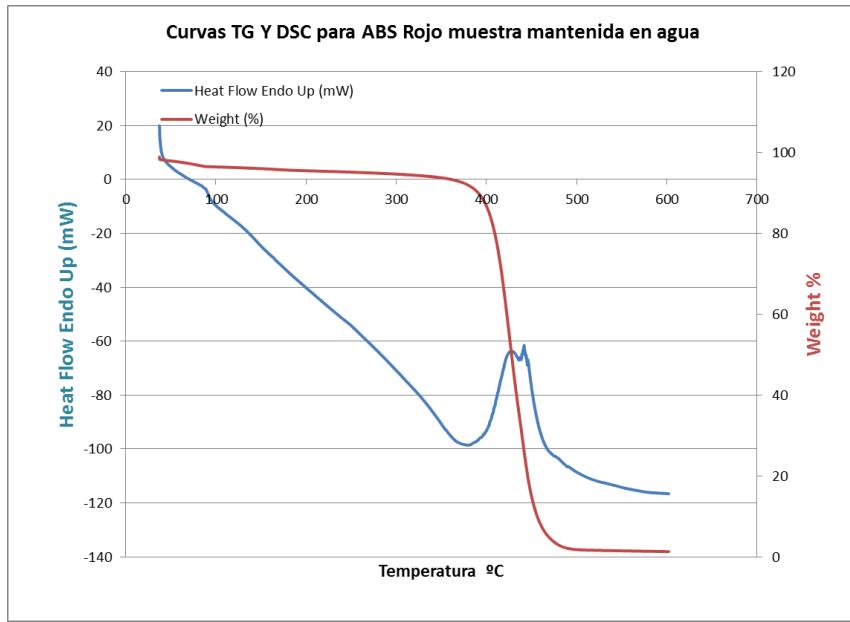


ILUSTRACIÓN 69. CURVA TG Y DSC ABS ROJO MUESTRA EN AGUA

En la Ilustración 70 encontramos que el efecto que ha producido el agua en la muestra de PLA es similar al producido en el ABS rojo. El flujo de calor necesario para realizar la degradación es menor, aunque la diferencia no está alta como en el caso del ABS. En el caso del PLA rojo, la diferencia entre máximo y mínimo se sitúa en 170 mW mientras que para la muestra con humedad absorbida ronda los 135 mW. En el caso del PLA la muestra de agua absorbida es casi despreciable rondando el 1%. De hecho podemos considerar que esta muestra no es como tal cantidad de humedad absorbida sino restos de agua que han quedado adheridos a la superficie de la muestra cuando lo introducimos en nuestro equipo. Esta falta de absorción de agua está íntimamente relacionado con el hecho de que la diferencia de flujo de calor es menor que en el ABS.

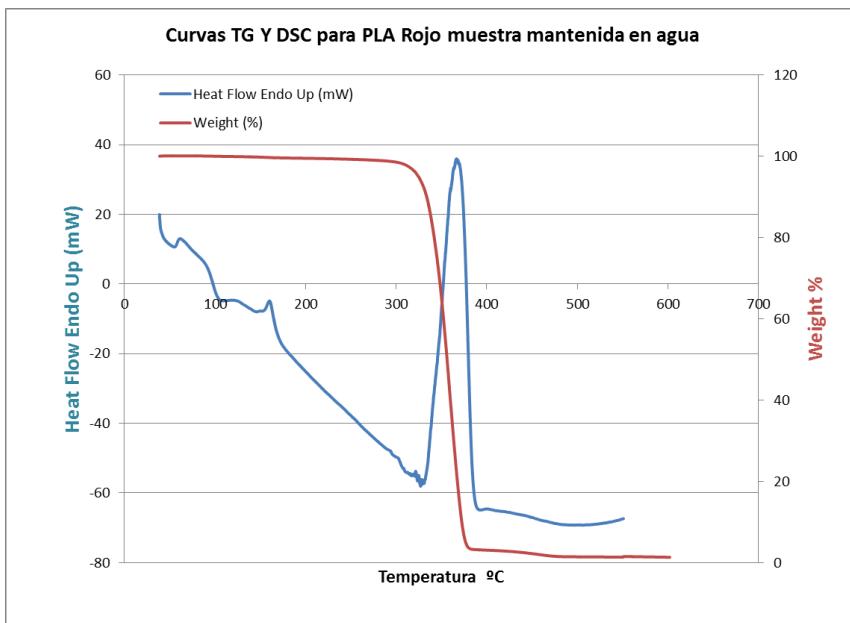


ILUSTRACIÓN 70. CURVA TG Y DSC PLA ROJO MUESTRA EN AGUA

Relación con la temperatura de la cama de impresión. Efecto de la T_g

La temperatura de transición vítrea encontrada en la literatura se sitúa en torno a los 110°C para los ABSs y 60-65 °C para el PLA por lo que nos encontramos dentro de los valores normales. Enlazando estos resultados con los parámetros usados en la impresión 3D observamos que estos valores son valores cercanos a los que se precalienta la base sobre la que se realiza la impresión. Actualmente la impresión se realiza con una temperatura de cama caliente de 50-65°C para el PLA y 105-120°C para el ABS. Estas temperaturas están cercanas a la temperatura de transición vítrea con el fin de que al tocar el filamento la base, una vez que sale del extrusor a mayor temperatura (220°C ABS, 185°C PLA aproximadamente), la temperatura mantenga al material en un estado gomoso que favorezca la adhesión entre las capas de material. Por ello podemos establecer que la temperatura óptima de la base a la hora de realizar la impresión sería de 1 grado más que la T_g . El hecho de aumentar un grado esta temperatura tiene como objeto asegurarnos que la base, a pesar de las pérdidas de calor, se encuentra a la T_g . De este modo nos aseguramos que la unión entre capas sea mejor y más sólida. En la Tabla 7. Temperatura de base caliente recomendada para la impresión de los diferentes materiales. se presentan estos datos, recomendables a la hora de realizar la impresión.

TABLA 7. TEMPERATURA DE BASE CALIENTE RECOMENDADA PARA LA IMPRESIÓN DE LOS DIFERENTES MATERIALES.

	T (°C)
ABS NATURAL	111
ABS ROJO	112
ABS VERDE	115
ABS TRANSPARENTE	100
ABS FLUORESCENTE	109
PLA NATURAL	71
PLA ROJO	71

4.1.2. Análisis TG

Se presenta a continuación un análisis termogravimétrico que nos indicará la pérdida de peso porcentual a medida que la temperatura de nuestra muestra es elevada. Se muestran también las derivadas de la gráfica TG con el fin de conocer el pico de la temperatura de degradación. Este ensayo se ha llevado a cabo para cada una de las muestras de material (ABS natural, rojo, verde, fluorescente, transparente, PLA natural y PLA rojo) y a tres velocidades diferentes. Los resultados muestran valores similares para algunos de ellos por lo que pueden ser englobados en un mismo grupo. Así, tenemos el grupo del ABS Rojo (junto con el natural, verde y fluorescente), el ABS Transparente y el grupo del PLA.

ABSs

Dentro de este grupo se engloban los ABS natural, rojo, cambio de color con la temperatura y fluorescente. En la Ilustración 71. Curva comparación TG ABS Rojo ilustración 71 se encuentran las curvas de pérdida de peso (TG) para cada una de las velocidades de ensayo, en ella podemos apreciar como el aumento de velocidad provoca en la muestra una lenta adaptación

a la temperatura y se ralentiza en cierto modo la degradación. Aparece una diferencia térmica entre las gráficas de unos 25°C para las curvas de 10 y 30°C/min.

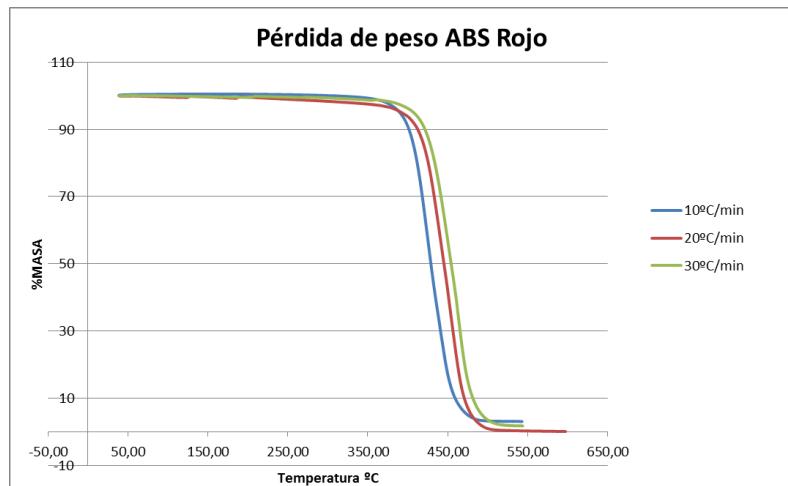


ILUSTRACIÓN 71. CURVA COMPARACIÓN TG ABS Rojo

Se ha realizado también una determinación de la temperatura de degradación para el material, la cual varía según la velocidad del ensayo como podemos apreciar en la Ilustración 72. Esta variación llega a alcanzar los 38 grados. La degradación ocurre antes cuando la velocidad de degradación es menor ya que el polímero se va a adaptando a la temperatura de manera más gradual.

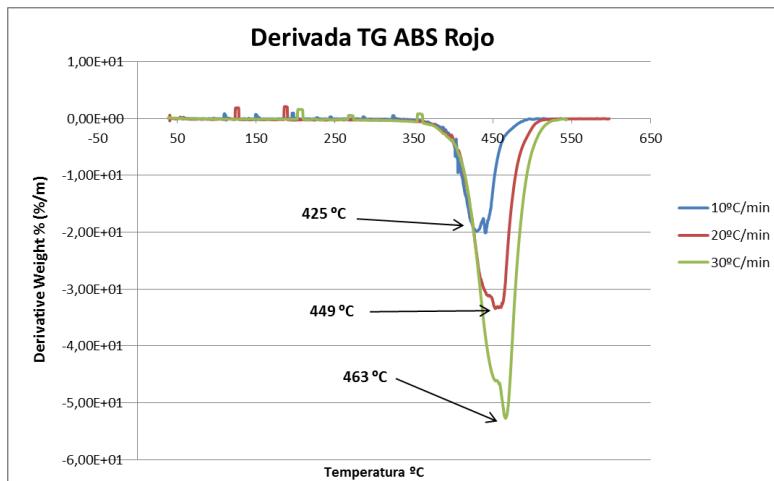


ILUSTRACIÓN 72. COMPARACIÓN DTG PARA ABS Rojo

ABS Transparente

Otro de los grupos es el del ABS transparente. En este caso solo él conforma el grupo ya que su metil-metacrilato lo dota de unas características propias. Este hecho hace que la curva se desplace hacia la izquierda unos 15-20 °C con respecto al ABS Rojo. Es decir, la degradación del ABS transparente ocurre antes que la del grupo anterior. En el caso del ABS Transparente, la adaptación a la subida de temperatura ocurre de manera similar tanto a 20 como a 30°C/min. El polímero no aprecia esta diferencia.

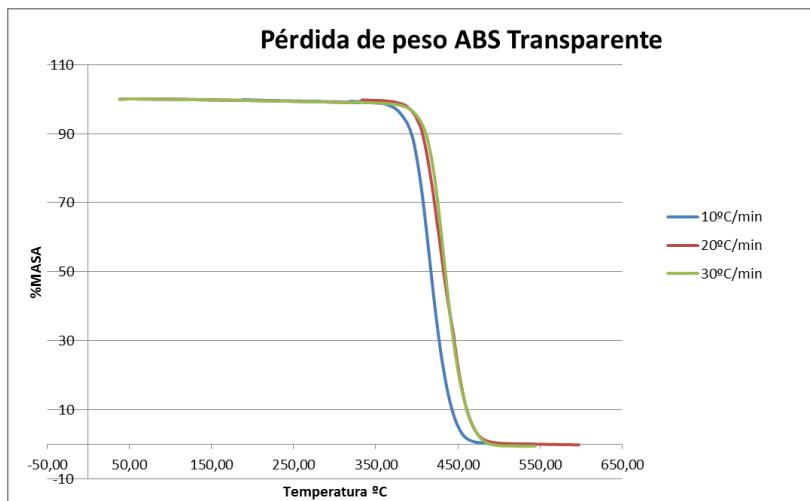


ILUSTRACIÓN 73. CURVA TG ABS TRANSPARENTE

Del mismo modo que en el grupo anterior, se ha realizado la comparación de las derivadas de la curva de masa para localizar la temperatura de degradación. En el ABS transparente estas temperaturas se sitúan en valores más bajos que para el caso del ABS Rojo, Ilustración 74. Comparación DTG para ABS Transparente, en torno a los 409°C para la curva de menor velocidad de calentamiento.

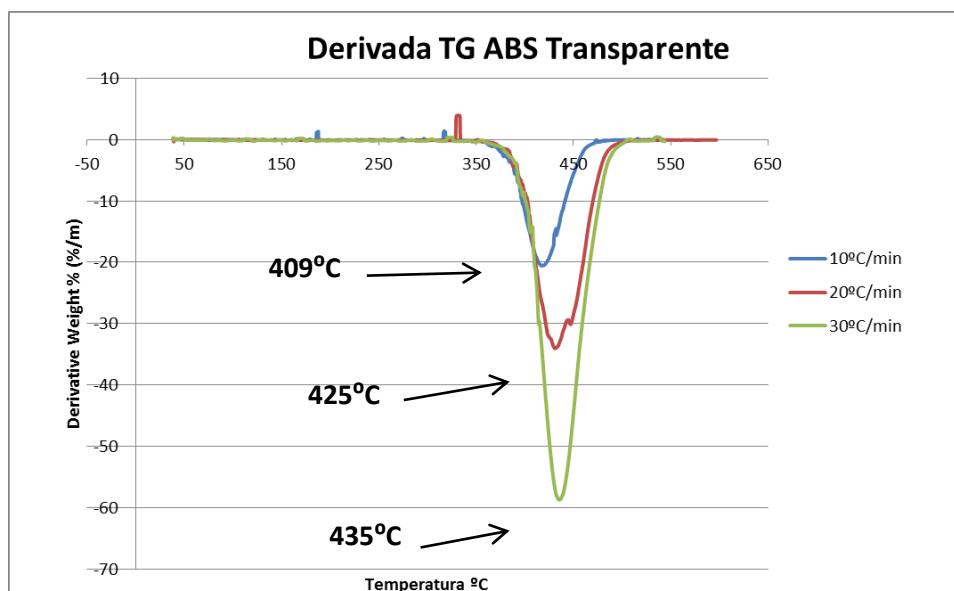


ILUSTRACIÓN 74. COMPARACIÓN DTG PARA ABS TRANSPARENTE

PLAs

Por último nos encontramos con el grupo de los PLAs. Dentro de él podemos englobar al PLA Natural y al PLA Rojo. Por la estructura y la morfología del PLA sabemos que la degradación del mismo ocurrirá antes y que las curvas se encontrarán más desplazadas hacia la derecha que para el grupo del ABS. En las curvas de la Ilustración 75 observamos que lo predicho es cierto y que la degradación ocurre en torno a los 350-370°C. El incremento en la cinética de degradación se ve reflejado con un desplazamiento de la curva a la derecha, hacia una degradación posterior, a temperaturas mayores. Se aprecia, que al igual que en el ABS

Transparente, el polímero se adapta de la misma manera a una velocidad de 20°C/min que de 30°C/min ya que apenas hay diferencia entre ambas curvas.

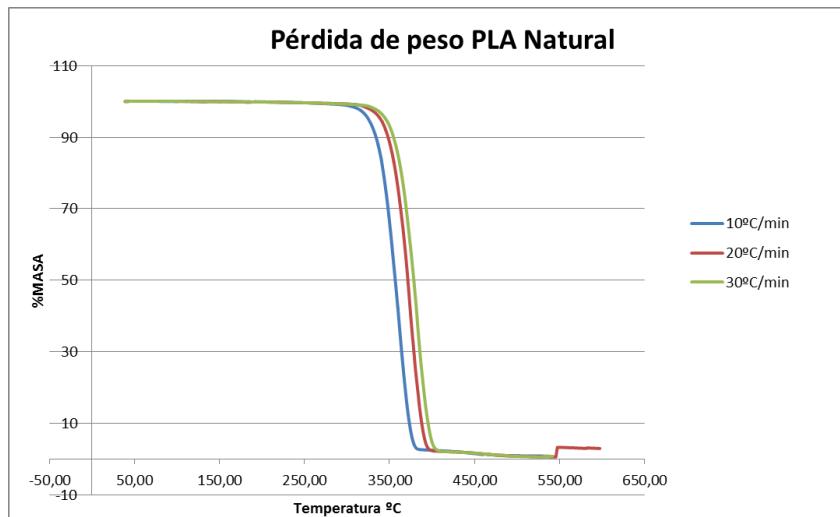


ILUSTRACIÓN 75. CURVA TG PLA NATURAL

Del análisis de los picos de la derivada de la curva peso porcentual, Ilustración 76, constatamos que la degradación del material ocurre mucho antes que en caso del ABS. La temperatura de degradación en este caso se sitúa en torno a los 350-380°C.

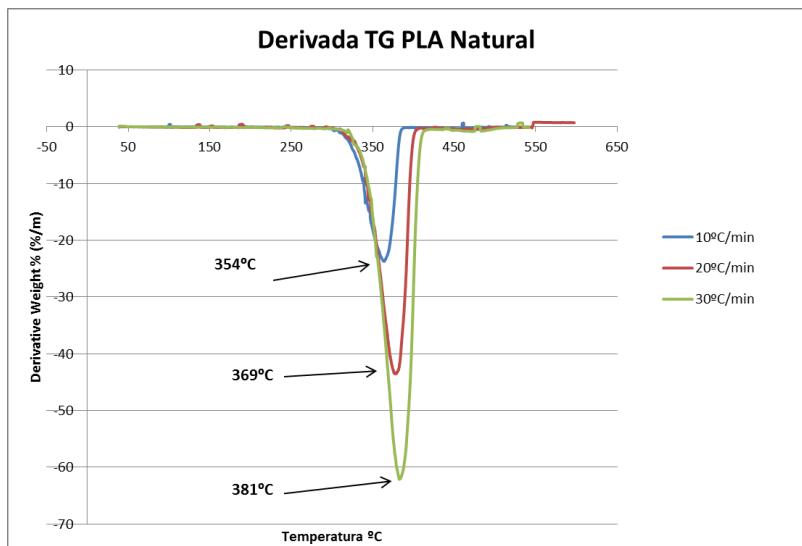


ILUSTRACIÓN 76. COMPARACIÓN DTG PARA PLA NATURAL

Initial Decomposition Temperature (IDT) e Integral Procedure Decomposition Temperature (IPDT)

Los datos obtenidos para la temperatura de degradación mediante procedimientos de integración (IPDT), junto con la temperatura inicial de descomposición se presentan en la Tabla 8. Se han tomado los datos para las diferentes cinéticas de degradación, así podemos

encontrar los datos de IPDT para 10, 20 y 30°C/min. En el caso de la IDT estos datos se han referido a 20°C/min :

TABLA 8. TEMPERATURA IPDT E IDT PARA LOS DIFERENTES MATERIALES IPDT

IPDT en °C	10 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	IDT a 20°C/min
ABS Natural	439,43	442,51	462,91	381,45
ABS Rojo	446,92	441,16	460,03	322,22
ABS Cambio colo con la temp	435,88	447,76	451,45	335,36
ABS Fosforecente	444,28	460,8	461,56	382,08
ABS Transparente	415,87	431,46	429,83	325,85
PLA Natural	360,03	387,57	380,65	324,97
PLA Rojo	363,09	378,49	377,79	330,93

Como sabemos del apartado 3.3.1 Análisis Termogravimétricos y caloríficos., cuanto mayor es la IPDT más estable es la muestra que estamos ensayando. Es decir nuestro polímero resistirá más temperatura antes de que la volatilización ocurra.

Realizando un análisis de la IDT, es decir de la temperatura a la que se ha perdido el 2% del peso de la muestra, observamos que el inicio de la degradación de la mayoría de los polímeros ocurre sobre un mismo rango de temperatura, en torno a 322-335 °C. Por otro lado se encuentran el ABS Natural y el Fosforecente que comienzan la degradación 50°C más tarde. Aunque ninguno de los polímeros va a ser sometido a 320°C durante la impresión, esta temperatura nos indica la temperatura hasta la que podemos someter a nuestro material sin degradar.

De estos datos de IPDT podemos extraer que las muestras que se degradan totalmente antes son las de PLA. La degradación del PLA ocurre a una temperatura menor que la del ABS. La diferencia entre ambos es más que considerable y si sitúa en 80 grados de diferencia si comparamos con respecto al ABS Natural. EL PLA al tener un origen orgánico y de hecho es un material biodegradable, pueden aparecer estructuras poliméricas de rápida volatilización.

Dentro de los diferentes tipos de ABS que hemos ensayado el de menor IPDT es el ABS transparente, el MBS. Es decir, el añadido de metil-metacrilato hace a la muestra más volátil y menos estable. De hecho la diferencia de temperatura se sitúa en torno a los 20-30 grados de diferencia. En este material, a pesar de que la volatilización ocurre antes, encontramos que las propiedades mecánicas son mejores según el apartado

4.2.1 Propiedades mecánicas ABS. Realizando un promedio de las diferentes temperaturas se pueden ordenar de mayor a menor temperatura los materiales del siguiente modo: ABS Fosforecente, ABS Rojo, ABS Natural, ABS de cambio de color con la temperatura, ABS Transparente, PLA Natural y PLA Rojo.

Para los 4 ABS (Natural, Rojo, termoluminiscente y fosforecente) los valores de la IPDT no difieren más que un par de grados por lo que podemos tomarlos como de valores similares. Es decir, la adición de aditivos no influye en la degradación térmica de estos.

La diferencia de valores para las diferentes velocidades de degradación viene determinada por la inercia térmica de la muestra. Así, a la muestra cuanto más rápida es calentada más le cuesta asimilar ese cambio de temperatura.

4.1.3. Energía de activación.

Se ha realizado el proceso de obtención de las curvas de energía de activación por ambos métodos descritos en 1.5.3.

ABS

Definida la energía de activación como la energía necesaria para iniciar la reacción, observamos que la menor de las energías corresponde al ABS sin aditivos, al ABS Natural. Los aditivos, ya sean plastificantes o colorantes, están aumentando la energía de activación del material y por tanto retrasando, en tanto que necesitamos más energía, la degradación del material. Observamos que el valor de la energía de activación, para ambos métodos, difiere para cada una de las conversiones, pero sin embargo la diferencia de valores no supera el 10% que podríamos considerar como límite para tenerlo en cuenta. Observando el método FWO en la Ilustración 77 la modificación que producen en la energía de activación los aditivos va en función de su capacidad. Así, el siguiente con mayor energía de activación es el ABS Rojo, modificado simplemente mediante la adición de un tinte. Este se encuentra 130 puntos superior al natural. Seguido a este se encuentra el ABS de cambio de color con la temperatura (ABS Verde), cuya diferencia no es muy alta con el rojo y a nivel de aditivos requiere de la aditivación con un tinte termoluminiscente. El ABS fosforecente, que requiere de un tinte que absorba la luz durante un periodo de tiempo, se encuentra superior al verde. Por último, y dada su morfología diferente al ABS, se encuentra el ABS transparente cuya diferencia con el ABS natural es de 158 puntos.

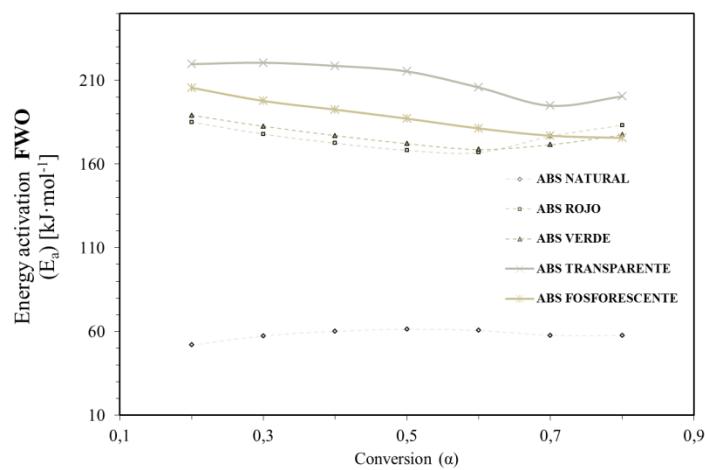


ILUSTRACIÓN 77. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN POR EL MÉTODO FWO PARA EL ABS

El método KAS para el cálculo de la energía de activación de nuestras muestras, representado en la Ilustración 78, nos refleja el mismo orden definido con anterioridad, lo cual era de esperar. Sin embargo, el método KAS nos ofrece unos valores menores que el método FWO, la diferencia se sitúa en torno a 7-10 puntos, por lo que no es muy reseñable.

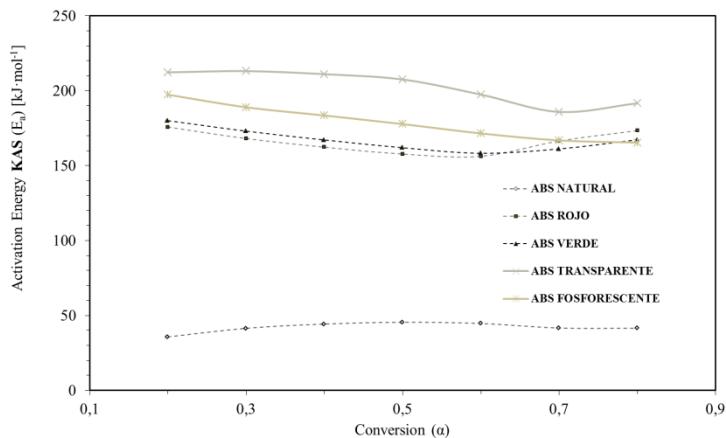


ILUSTRACIÓN 78. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN POR EL MÉTODO KAS DEL ABS

PLA

Para el PLA se ha realizado el mismo proceso para obtener las curvas de la energía de activación por ambos métodos como se refleja en las Ilustración 79 e Ilustración 80. En este caso el polímero que presenta mayor energía de activación es el polímero natural, y no el aditivado con tinte rojo como es el caso del ABS. La influencia del tinte, al igual que la del plastificante usado, tiene el efecto contrario dado la morfología del PLA. Así, iniciar la degradación de un PLA rojo resultará más sencillo que de un PLA sin aditivar.

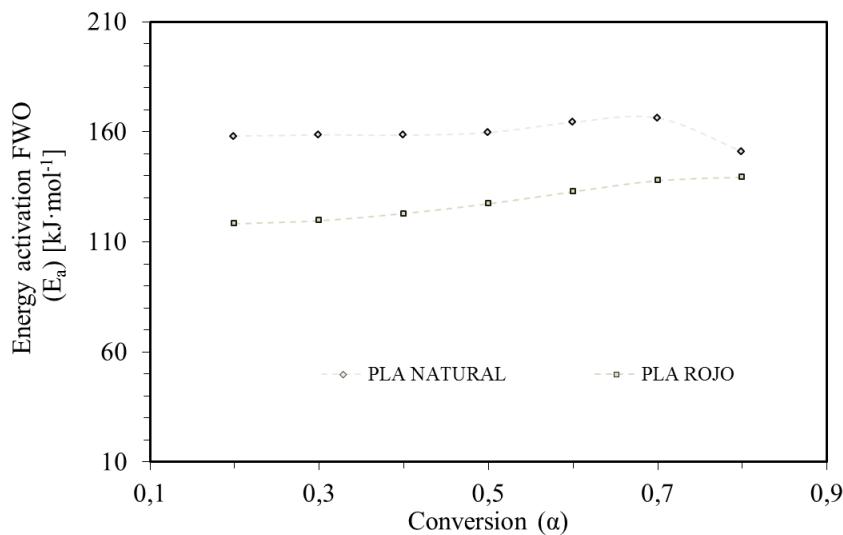


ILUSTRACIÓN 79. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN POR EL MÉTODO FWO PARA EL PLA

En cuanto a la diferencia entre ambos métodos de obtención de las curvas de energía de activación para el PLA, el método KAS continúa ofreciendo unos valores más reducidos en comparación con el método FWO.

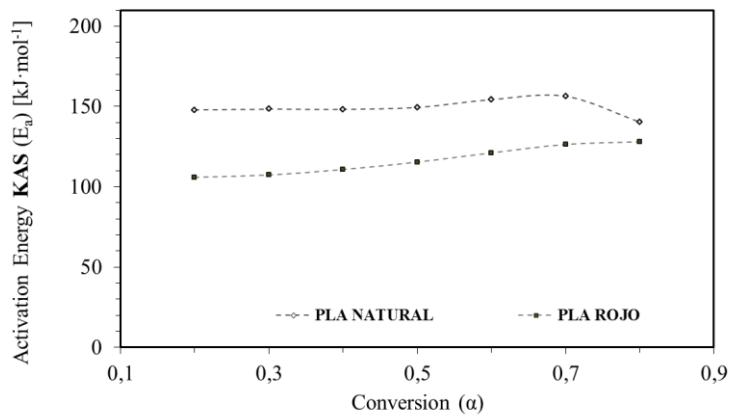


ILUSTRACIÓN 80. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN POR EL MÉTODO KAS PARA EL PLA

4.2 Estudio mecánico. Tracción.

El proceso de tracción nos ha llevado a obtener como resultado de las pruebas las gráficas tensión deformación de los diferentes materiales que estábamos ensayando. En primer lugar se pasará a analizar una de las curvas que hemos obtenido del termoplástico y que nos confirmarán lo expuesto en el apartado 1.5.3 Caracterización. Tracción en cuanto a los copolímeros duros y tenaces como es el caso del ABS. En el proceso experimental se han encontrado casos en los que la ruptura del material no es tan perfecta sino que llega a caer hasta valores cercanos al cero en la tensión. En estos casos la fractura total del material no se lleva a cabo debido al alto entrelazamiento entre las capas y los filamentos dentro de la probeta. Estos hechos serán discutidos en el apartado de microscopía estereoscópica. En la siguiente ilustración podemos observar la curva típica que hemos obtenido en nuestros ensayos, en este caso concreto la del ABS natural con un mallado a 45º y con un relleno del 20% de la pieza. En la gráfica se presenta un punto de fluencia de entorno a un tercio la resistencia máxima. Pasado ese punto las cadenas poliméricas comienzan a estirarse y plastificar hasta llegar a la tensión máxima y la deformación de rotura.

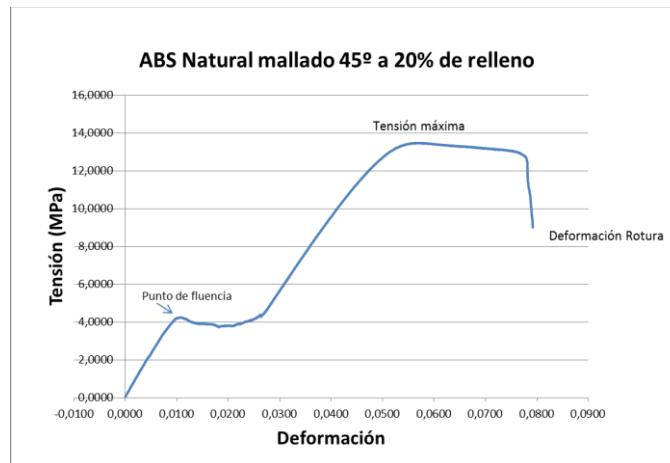
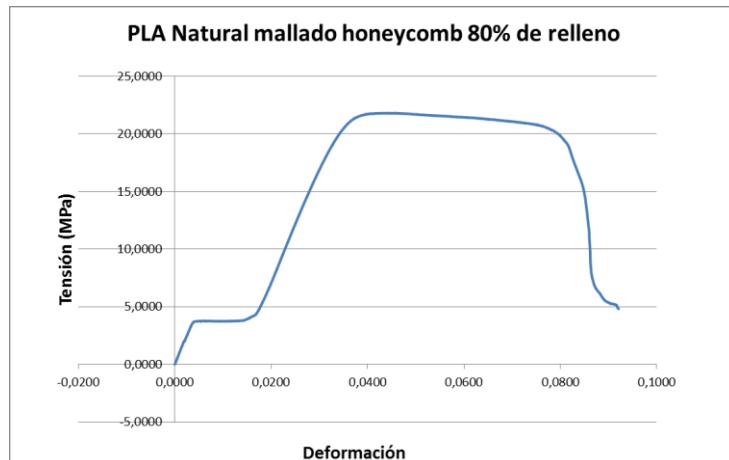


ILUSTRACIÓN 81. CURVA TENSIÓN DEFORMACIÓN ABS NATURAL

En el caso del PLA, el cuál por norma general tiene una resistencia superior a la del ABS, podemos encontrar un tipo de curva diferente. En esta gráfica encontramos que la pendiente de la curva es más pronunciada que en el caso del ABS –el módulo de Young en el PLA es mayor que en el ABS-. También podemos observar una deformación algo mayor de las cadenas poliméricas en plastificación en el caso del PLA.



4.2.1 Propiedades mecánicas ABS

A continuación se detallan los resultados obtenidos para los diferentes ensayos realizados a todas las muestras de ABS en sus diferentes configuraciones. Se realizará una presentación de los resultados obtenidos para los diferentes materiales para luego pasar a realizar una comparación en profundidad de los mismos. Los datos obtenidos experimentalmente con sus errores se encuentran en el Apéndice 2: Datos tracción. Se presentan los resultados en cuanto al módulo de Young, la tensión máxima y la deformación de rotura.

a) ABS NATURAL

Los datos obtenidos representan el módulo de Young, la tensión máxima y la deformación a rotura para las diferentes configuraciones de ABS Natural. Conviene recordar que para cada uno de los materiales, se han ensayado 5 probetas de cada una de las 8 configuraciones posibles. Configuración en mallado 45° -mencionado en las gráficas como "45"- para un relleno del 100%, 50%, 20% y 10% y configuración en mallado panel de abeja –también llamado honeycomb (HO), con rellenos de 80%, 50%, 20% y 10%.

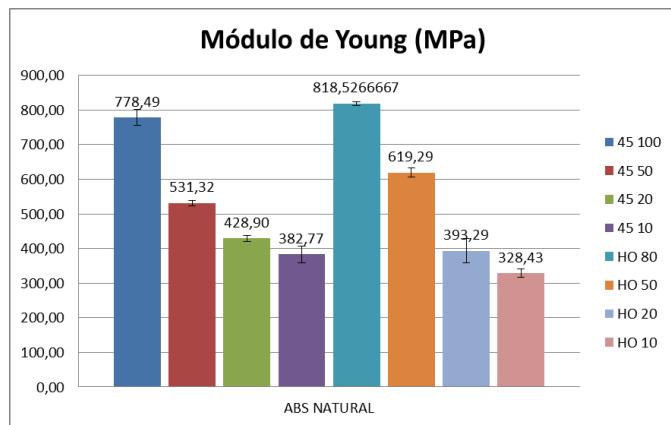


ILUSTRACIÓN 82. MÓDULO DE YOUNG PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS NATURAL

En la Ilustración 82. Módulo de Young para las diferentes configuraciones de ABS Natural se nos presentan todas las configuraciones posibles de mallado y relleno y el resultado del módulo de Young con su desviación estándar. El módulo de Young disminuye a medida que la configuración de relleno tiene una menor densidad. Este hecho es coherente teniendo en cuenta que el módulo está íntimamente relacionado con la capacidad de deformación elástica del material. En este caso, un material con mayor relleno necesita de una mayor tensión para deformarlo y pasar de la zona elástica a la plástica. Así podemos ver cómo se sitúa el valor para la configuración 45 100 en 778 MPa mientras que para 45 10 son 382,77 MPa. Por ello la pendiente de la región elástica será mucho más pronunciada para configuraciones de más densidad. Para el caso concreto 45 100 y HO 80, ambos valores están dentro de unos rasgos similares teniendo en cuenta la desviación por lo que no podemos inferir grandes diferencias.

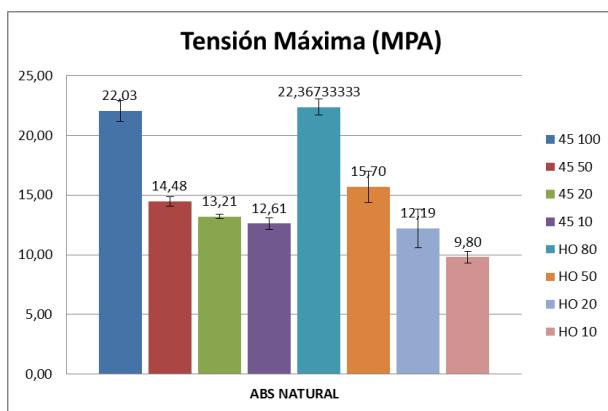


ILUSTRACIÓN 83. TENSIÓN MÁXIMA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS NATURAL

Trasladándonos a un análisis de tensión máxima, Ilustración 83. Tensión Máxima para las diferentes configuraciones de ABS natural, se puede observar de nuevo la tendencia bajista para configuraciones de menor relleno. La causa de esto es que la sección efectiva de material que soporta la carga es menor ya que el mallado interior tiene una menor densidad. Sin embargo, podemos extraer una consecuencia muy importante, en muchos casos no es necesario realizar un mallado del 50% para tener unas propiedades mejores ya que se pueden obtener propiedades similares con un relleno del 20%, ahorrándose con ello material y tiempo. En cuanto al mallado honeycomb, este por defecto tiene una mayor capacidad estructural para soportar más carga. El ejemplo de ello lo tenemos en la comparación entre 45 100% y HO 80%,

tenemos un 20% menos de material aproximadamente y sin embargo las propiedades son similares o incluso superiores.

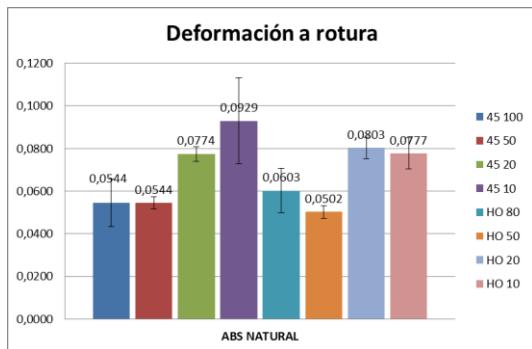


ILUSTRACIÓN 84. DEFORMACIÓN A ROTURA DEL ABS NATURAL PARA SUS DIFERENTES CONFIGURACIONES.

En la gráfica de la deformación a rotura, Ilustración 84, se presenta la tendencia contraria a las dos anteriores. En este caso las configuraciones con mayor deformación son aquellas que menos densidad de material presentan. Al tener una menor densidad de material los pequeños hilos de filamento tienen más libertad para deformarse y no existen tantos puntos de unión entre hilos como en configuraciones de mayor densidad. Resulta patente que la deformación de las configuraciones honeycomb son menores que las de mallado rectilíneo a 45°. Esto sucede porque la morfología del mallado honeycomb tiene más puntos de unión que la del mallado rectilíneo y por ello para las fibras es más difícil estirarse.

b) ABS ROJO

Pasamos a analizar las diferentes configuraciones de ABS Rojo.

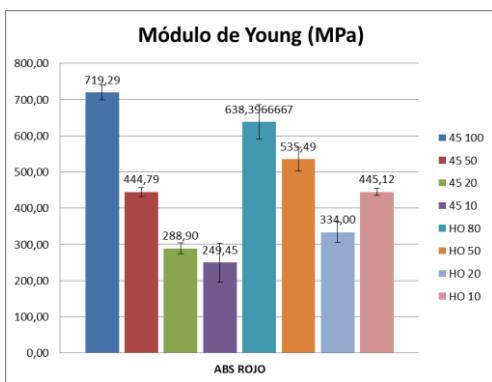


ILUSTRACIÓN 85. MÓDULO DE YOUNG PARA EL ABS ROJO EN SUS DIFERENTES CONFIGURACIONES

Del análisis del módulo de Young, Ilustración 85, obtenemos una tendencia similar a la del ABS Natural para las configuraciones rectilíneas pero, sin embargo, en los mallados panel de abeja esa tendencia se rompe y el módulo de Young del HO 10 pasa a ser mayor que el del HO 20. Este hecho no es reseñable ya que es más propio de la variabilidad de la impresión 3D a la hora de realizar los puntos de unión de la impresión y de la posibilidad de inclusión de imperfecciones en las probetas HO 20 que provocaran una disminución de sus propiedades.

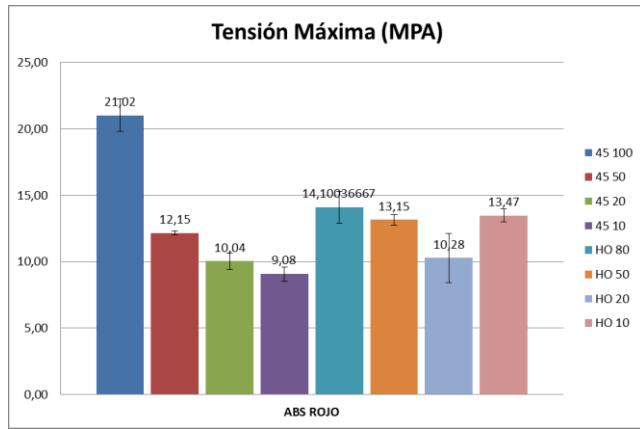


ILUSTRACIÓN 86. TENSIÓN MÁXIMA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS Rojo

Analizando la tensión máxima, Ilustración 86, encontramos la misma anomalía que nos sucedía en el módulo de Young. Las propiedades de HO 10 son mayores que las de HO 20, sin embargo, dada la alta desviación de la muestra HO 20 podemos inferir este hecho como un problema de impresión en la probeta. Observamos que la tensión máxima para HO 80 es de casi 8 MPa menos que la configuración 45 100. La explicación de esta diferencia puede radicar en la temperatura de impresión, ya que para el ABS Rojo hemos usado la misma que la del ABS Natural, sin tener en cuenta las propiedades térmicas. En el caso de HO 80, donde los puntos de unión entre capas son muy abundantes y en algunos casos complejos, puede ser que la falta de temperatura no propiciara una buena fijación entre capas.

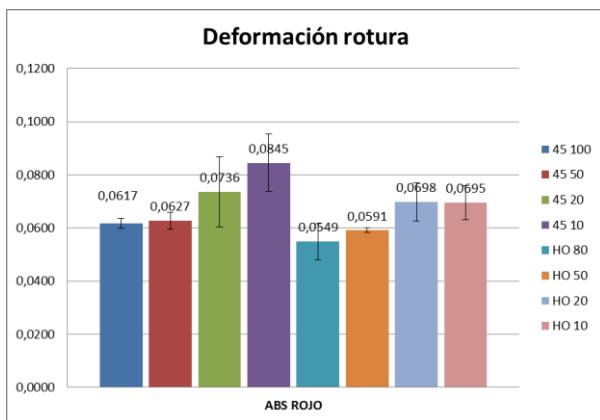


ILUSTRACIÓN 87. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS Rojo

La deformación a rotura, Ilustración 87, sigue la tendencia explicada anteriormente aunque con una disminución para HO 20 y HO 10 que deberían tener una deformación mayor. A rasgos generales esta deformación es menor que la del ABS natural.

c) ABS cambio de color con la temperatura (ABS Verde)

Se realizará ahora el análisis del material termoluminiscente que cambia de color acercarse a una fuente de calor de un verde apagado a un amarillo verdoso.

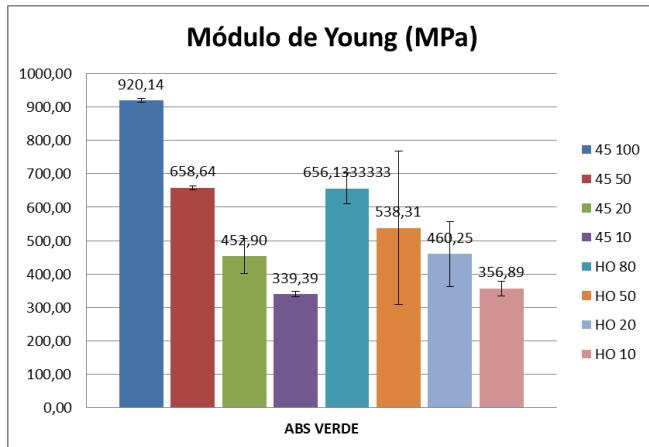


ILUSTRACIÓN 88. MÓDULO DE YOUNG PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS CAMBIO DE COLOR CON LA TEMP

La tendencia seguida por el ABS Verde para el módulo de Young, Ilustración 88, es muy similar a la seguida por anteriores gráficas, bajista a medida que la densidad de material disminuye. En este caso tenemos una alta variabilidad en la configuración HO 50.

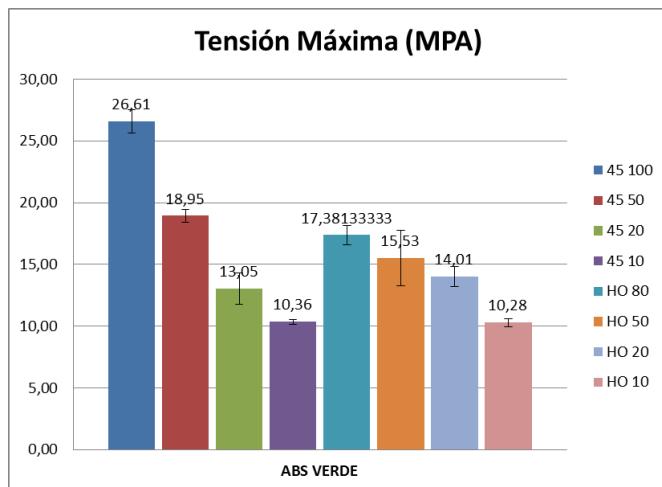


ILUSTRACIÓN 89. TENSIÓN MÁXIMA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS CAMBIO DE COLOR CON LA TEMPERATURA

En la Ilustración 89 podemos observar el patrón que se viene repitiendo en la tensión máxima, con la disminución de la tensión. Aquí observamos también que la diferencia entre el patrón rectilíneo y el panel de abeja para altas densidades es muy amplia y que esta se ve reducida para configuraciones de menor densidad.

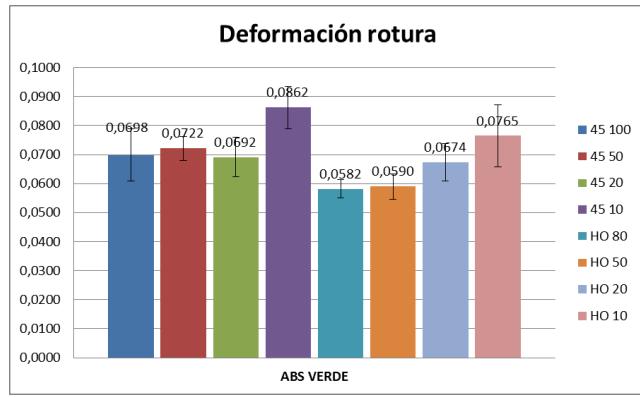


ILUSTRACIÓN 90. DEFORMACIÓN ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DEL ABS CAMBIO DE COLOR CON LA TEMPERATURA

La deformación a rotura para el ABS con cambio de color con la temperatura, Ilustración 90, aunque en configuraciones con 100%, 80% y 50% presenta similares deformaciones continua con una tendencia alcista para configuraciones de menor densidad.

d) ABS Fluorescente

En el caso del ABS fluorescente los patrones estudiados hasta ahora en las gráficas se mantienen tanto para el módulo de Young, Ilustración 91, como para la tensión máxima, Ilustración 92. En el caso del módulo de Young podemos observar diferencia entre 45 20 y 45 10 siendo este último de mayor valor. Sin embargo, la escasa diferencia, en torno a 1 MPa no es apreciable.

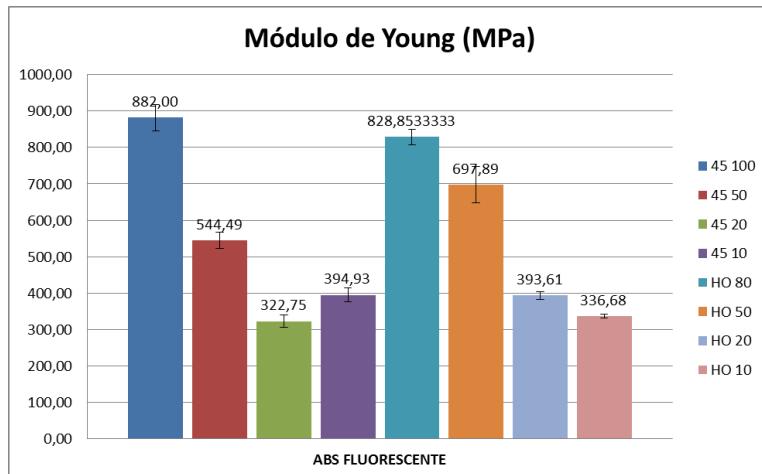


ILUSTRACIÓN 91. MÓDULO DE YOUNG PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DEL ABS FLUORESCENTE

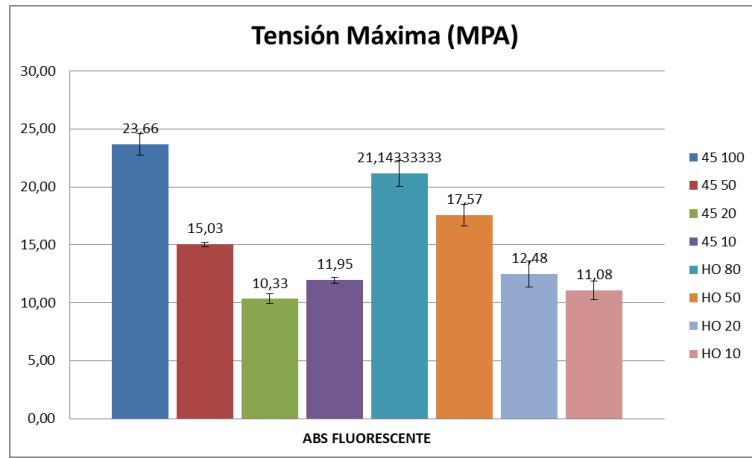


ILUSTRACIÓN 92. TENSIÓN MÁXIMA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS FLUORESCENTE

De la deformación a rotura, Ilustración 93, podemos inferir que el ensayo para el ABS fluorescente ha sido muy diferente en cuanto a alargamiento para las diferentes probetas ya que la variabilidad entre las muestras ha sido alta. Las altas variaciones hacen que valores para diferentes configuraciones se solapen sin poder inferir nada.

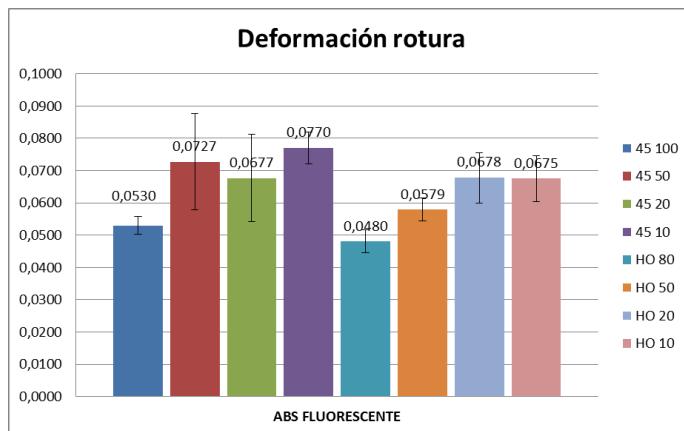


ILUSTRACIÓN 93. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS FLUORESCENTE

e) ABS Transparente. MBS

Llevando a cabo el análisis del ABS Transparente pronto inferimos que efectivamente no es parecido al resto de materiales ABS analizados. Como se comentó en apartados anteriores se trata de un MBS, metil-metacrilato acrilonitrilo butadieno estireno.

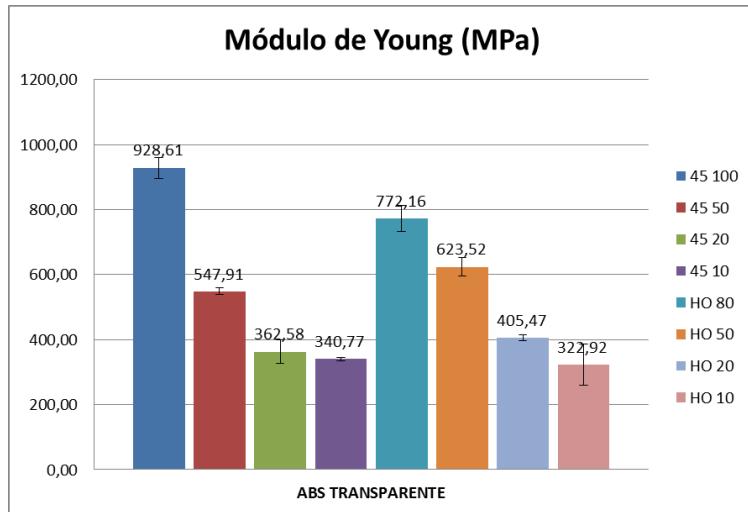


ILUSTRACIÓN 94. MÓDULO DE YOUNG PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS TRANSPARENTE

Realizando en primer lugar el análisis del módulo de Young, Ilustración 94, observamos valores similares a los obtenidos en los análisis del ABS natural sin el añadido de metil metacrilato. Valores que continúan con la tendencia estudiada.

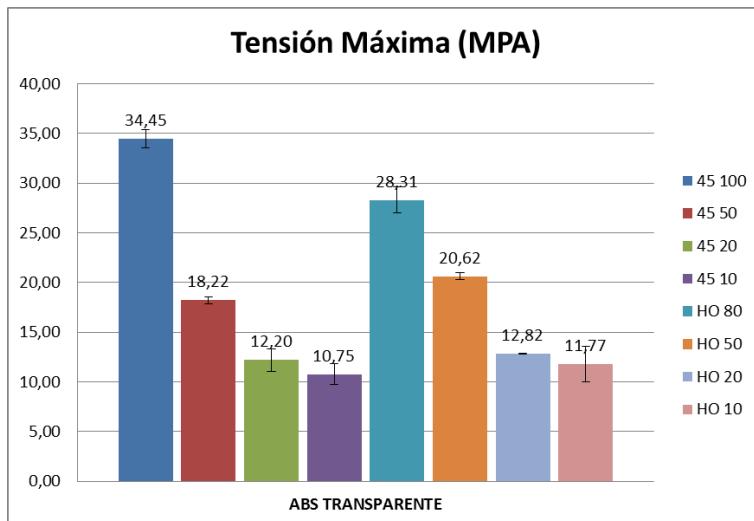


ILUSTRACIÓN 95. TENSIÓN MÁXIMA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS TRANSPARENTE.

En el estudio de la tensión, Ilustración 95, sí apreciamos diferencia con respecto al resto de materiales ensayados ya que la tensión máxima para altos niveles de densidad es muy superior al caso de los diferentes ABS. El entrecruzamiento entre los filamentos y una buena adherencia entre capas puede propiciar este hecho. Hecho que no está tan marcado en otras configuraciones.

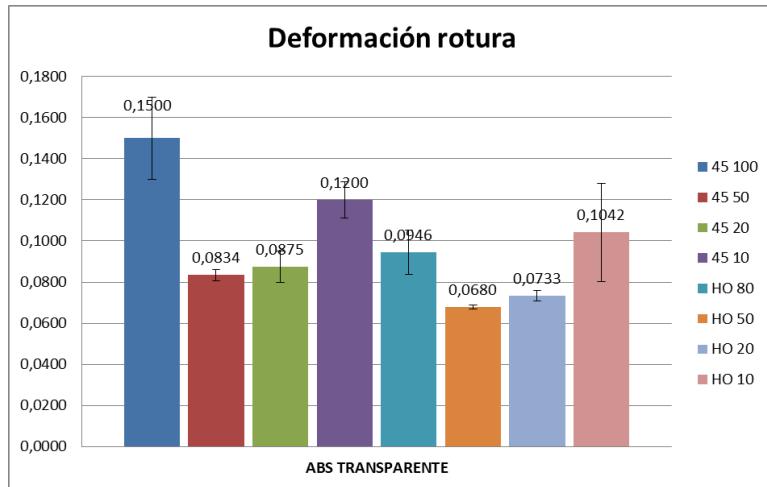


ILUSTRACIÓN 96. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS TRANSPARENTE

En cuanto a la deformación, Ilustración 96, también experimentamos valores fuera de lo normal para la configuración 45 100. Si bien es cierto, que estos valores teniendo en cuenta los valores de la desviación se sitúan en cifras muy cercanas.

Se han presentado anteriormente los datos pormenorizados de cada uno de los ensayos. A continuación se presentan los datos de conjunto con el fin de poder realizar una comparación entre los diferentes materiales para cada configuración.

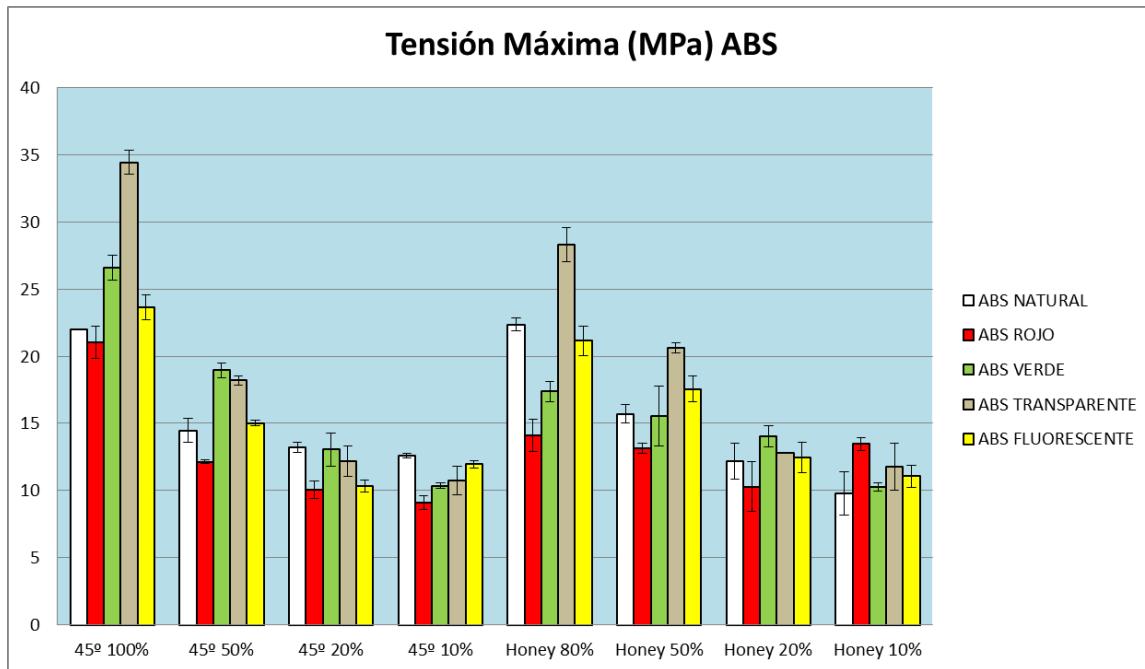


ILUSTRACIÓN 97. COMPARACIÓN PARA TODAS LAS CONFIGURACIONES DE TODOS LOS ABS

Analizando los datos en su conjunto, en la Ilustración 97, podemos apreciar los picos del ABS Transparente con tensiones de 34 y 28 MPa para las configuraciones de mallado rectilíneo al 100% y de mallado honeycomb al 80% respectivamente. El ABS Transparente se sitúa en valores elevados, sin embargo para configuraciones con poca densidad se sitúa del orden de

los otros plásticos ensayados manteniéndose en muchos de los casos en valores superiores al ABS Fluorescente. El hecho que lleve a este plástico a ser más resistente que el resto a valores altos de densidad y de valores similares cuando el mallado es de una densidad menor, puede ser explicado por el mayor entrelazamiento entre los filamentos que componen el material. En el Apéndice 2: Datos tracción se presentan estos mismos datos normalizados en base al ABS Natural con mallado rectilíneo y densidad 100%. Lo cierto es que de cara a decidir un parámetro óptimo de densidad, la diferencia de propiedades entre el 50% y el 20% de relleno no son tan significativas como para justificar un gasto de un 30% más de material. Este hecho tiene que ser siempre contrastado con las solicitudes del material.

En cuanto al material menos resistente, a veces por sólo 1 MPa y en otras ocasiones por varios pares de MPa, podemos decir que es el ABS Rojo. Si tuviéramos que enumerar de mayor a menor la resistencia de estos materiales podemos, usando todos los datos del conjunto, concluir que el orden de resistencia es: transparente, cambio de color con la temperatura (verde), fluorescente, natural y rojo. En la Tabla 9.Tensiones máximas medias para las diferentes configuraciones de ABS se presentan los valores numéricos para su comparación.

Tensión máxima (Mpa)	45° 100%	45° 50%	45° 20%	45° 10%	Honey 80%	Honey 50%	Honey 20%	Honey 10%
ABS NATURAL	22,03	14,48	13,21	12,61	22,37	15,7	12,19	9,8
ABS ROJO	21,02	12,15	10,04	9,08	14,1	13,15	10,28	13,47
ABS VERDE	26,61	18,95	13,05	10,36	17,38	15,53	14,01	10,28
ABS TRANSPARENTE	34,45	18,22	12,2	10,75	28,31	20,62	12,82	11,77
ABS FLUORESCENTE	23,66	15,03	10,33	11,95	21,15	17,57	12,48	11,08

TABLA 9.TENSIONES MÁXIMAS MEDIAS PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE ABS

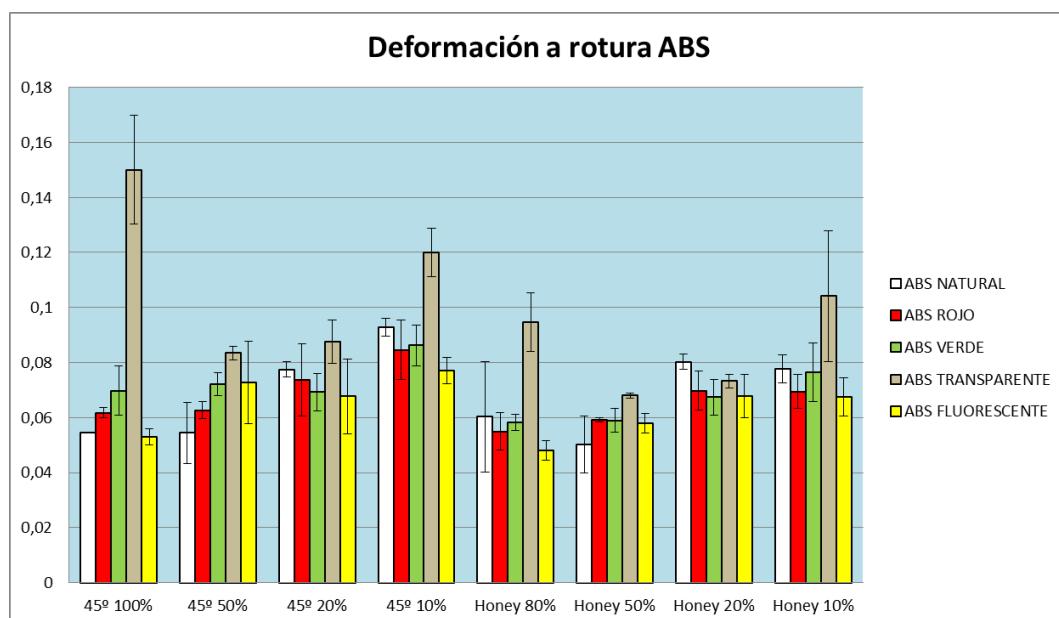


ILUSTRACIÓN 98. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE TODOS LOS ABS ENSAYADOS

En cuanto a la deformación de nuevo encontramos picos correspondientes a una gran deformación para el ABS transparente para 45 100, 45 10, HO 80 y HO 10. Sin embargo, a pesar de que en estos casos es dónde es más representativa la diferencia de deformación, en el resto de los ensayos se mantiene como la mayor o una de las mayores deformaciones. En este caso el ABS que tiene en su conjunto las menores deformaciones es el ABS Fluorescente. Por ello, la clasificación de mayor a menor deformación, tomando todos los datos, quedaría: transparente, cambio de color con la temperatura, natural, rojo y fluorescente. En la Tabla 10 se pueden comprobar los resultados numéricos más pormenorizadamente.

TABLA 10. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE TODOS LOS ABS ENSAYADOS

Tensión máxima (Mpa)	45° 100%	45° 50%	45° 20%	45° 10%	Honey 80%	Honey 50%	Honey 20%	Honey 10%
ABS NATURAL	0,0544	0,0544	0,0774	0,0929	0,0603	0,0502	0,0803	0,0777
ABS ROJO	0,0617	0,0627	0,0736	0,0845	0,0549	0,0591	0,0698	0,0695
ABS VERDE	0,0698	0,0722	0,0692	0,0862	0,0582	0,059	0,0674	0,0765
ABS TRANSPARENTE	0,15	0,0834	0,0875	0,12	0,0946	0,068	0,0733	0,1042
ABS FLUORESCENTE	0,053	0,0727	0,0677	0,077	0,048	0,0579	0,0678	0,0675

Se han analizado los datos de cada uno de los polímeros testados pero sin embargo aún no han sido puestos en el contexto del plástico ABS como plástico usado para múltiples aplicaciones en la industria actual. En la Tabla 11 se encuentran las propiedades del ABS genérico. Como se observa la resistencia a tracción típica del ABS es mucho mayor que la que nos ofrece nuestra parte experimental. El valor máximo obtenido empíricamente se sitúa cercano a los 35 MPa, con entre 6 y 10 MPa de diferencia con los datos generales. Estas diferencias ocurren tomando como referencia el ABS transparente. Si esta comparación la realizamos con el ABS natural las diferencias van desde los 19 MPa a los 23 MPa. Esta diferencia es de suma importancia ya que constata que la adhesión entre las capas de material no es lo suficientemente buena como para alcanzar los valores cercanos al material puro sin mallado alguno.

Del mismo modo la deformación a rotura típica del ABS se ve reducida a más de la mitad con respecto al 45% que nos ofrece la tabla. El hecho por el que el alargamiento a rotura es mucho menor queda demostrado por el entrecruzamiento de los filamentos en el mallado que hace mucho más difícil que se puedan mover con libertad las pequeñas fibras. Este hecho se verá reforzado por el estudio de microscopía estereoscópica que se realiza en este proyecto.

ABS – POLIACRILONITRIL BUTADIENO ESTIRENO
 ABS Polyacrylonitrile butadiene styrene

Propiedades Fisico – Mecánicas Physical & Mechanical Properties	
Alargamiento a la Rotura (%) <i>Elongation at break (%)</i>	45
Coeficiente de Fricción <i>Coefficient of friction</i>	0,5
Módulo de Tracción (GPa) <i>Tensile modulus (GPa)</i>	2,1-2,4
Resistencia a la Tracción (MPa) <i>Tensile strength (MPa)</i>	41-45
Resistencia al Impacto Izod (J m ⁻¹) <i>Izod impact strength (J m⁻¹)</i>	200-400
Absorción de Agua - en 24 horas (%) <i>Water absorption - over 24 hours (%)</i>	0,3-0,7
Densidad (g cm ⁻³) <i>Density (g cm⁻³)</i>	1,05
Resistencia a la Radiación <i>Radiation resistance</i>	Aceptable <i>Fair</i>
Resistencia a los Ultra-violetas <i>Resistance to Ultra-violet</i>	Mala <i>Poor</i>

TABLA 11. PROPIEDADES GENÉRICAS DEL ABS

4.2.2 Propiedades mecánicas PLA

En este apartado presentaremos las propiedades mecánicas del PLA al igual que se ha realizado con el ABS.

a) PLA Natural

Se presenta a continuación el análisis para el PLA natural, PLA sin aditivos colorantes.

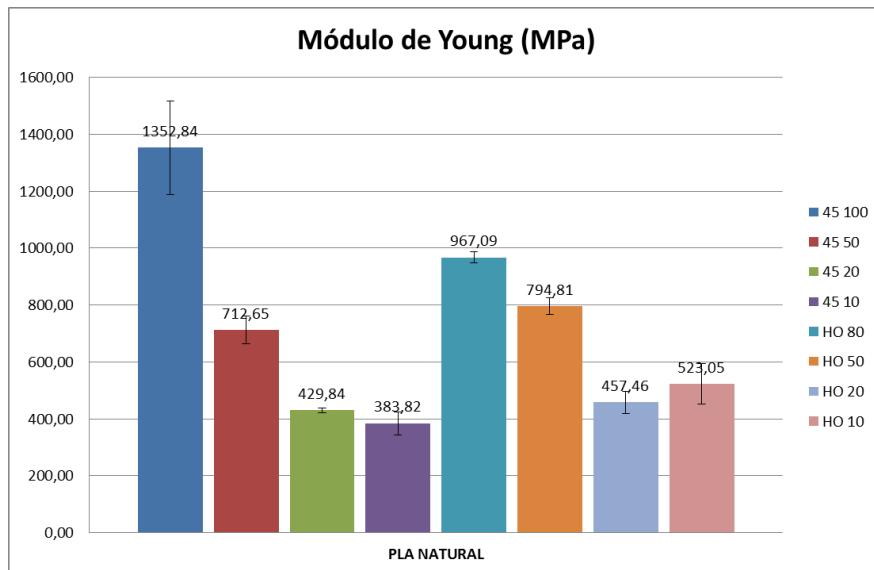


ILUSTRACIÓN 99. MÓDULO DE YOUNG PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA NATURAL

En la Ilustración 99 se presentan los diferentes módulos de Young para las configuraciones de PLA natural. Observamos que por lo general estos valores son más elevados que los valores obtenidos para el ABS. Al igual que en los otros ensayos y debido a las diferentes configuraciones, el módulo de elasticidad decrece a medida que decrece la densidad de

material usado. En este caso, en contra a lo que sucede con el ABS, la diferencia entre la configuración 45 100% y HO 80% es más notable.

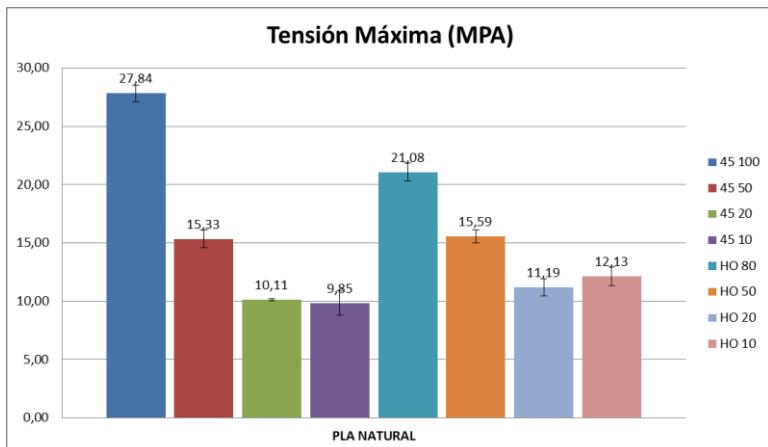


ILUSTRACIÓN 100. TENSIÓN MÁXIMA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA NATURAL

En cuanto a la tensión máxima, representada en la Ilustración 100, vemos que el valor más elevado, el de la configuración 45 100, se asemeja al valor que en las anteriores obteníamos para el ABS transparente. La tensión máxima continúa disminuyendo con la reducción de densidad hasta situarse en casi un tercio de la máxima para la configuración 45 10. En general las tensiones soportadas por la configuración panel de abeja son mayores que para natural. De nuevo los valores de HO 80 son menores, y en este caso casi 7 MPa, con respecto a la máxima en 45 100%.

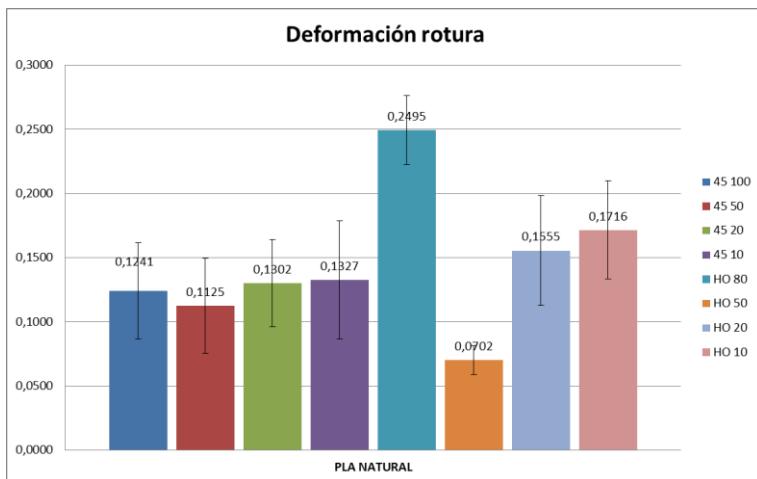


ILUSTRACIÓN 101. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA NATURAL

De la deformación a rotura, Ilustración 101, poco podemos extraer en cuanto a las configuraciones rectilíneas ya que la variabilidad es muy alta. Las desviaciones con respecto a la media son debidas a las que las probetas presentaban interiormente problemas de laminación que generaban un alargamiento no similar en todas las probetas. Por otro lado, en el caso HO 80, la deformación llega incluso al 25%, 10 puntos más que los valores del resto de pruebas.

b) PLA ROJO

Pasamos a describir y estudiar las gráficas obtenidas del PLA Rojo.

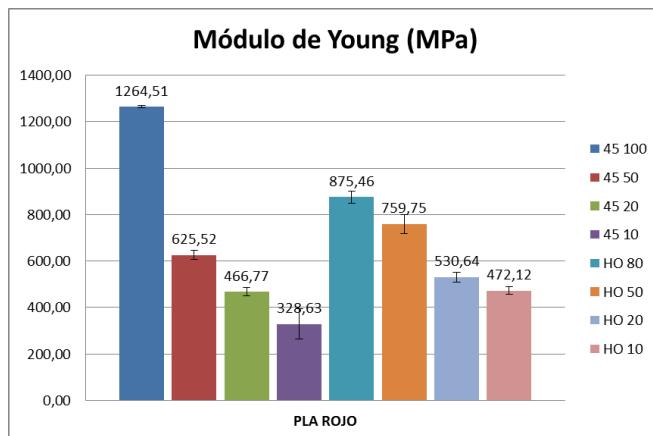


ILUSTRACIÓN 102. MÓDULO DE YOUNG PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA Rojo

De nuevo, en la Ilustración 102, podemos distinguir la tendencia del módulo de Young que venimos experimentando en los diferentes ensayos. Un módulo de Young con valor máximo para la configuración 45 100%, seguido del máximo en honeycomb 80. La tendencia bajista con la densidad confirma lo que hemos expuesto con anterioridad.

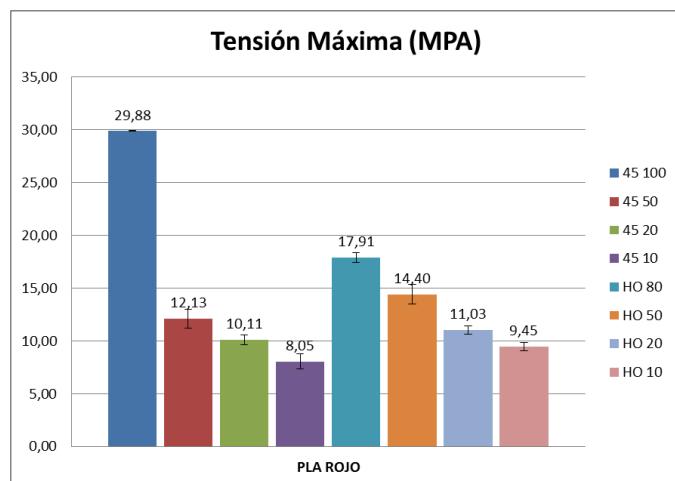


ILUSTRACIÓN 103. TENSIÓN MÁXIMA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA Rojo

Analizando la tensión máxima para el PLA Rojo, Ilustración 103, encontramos, no solo que la tensión máxima disminuye con la bajada de densidad sino que para iguales tensiones por debajo de 80% de densidad, el mallado panel de abeja resiste en mayor medida que el mallado rectilíneo.

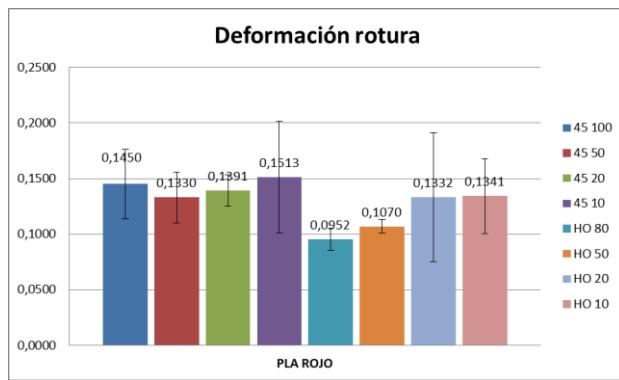


ILUSTRACIÓN 104. DEFORMACIÓN A ROTURA DE LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA Rojo

De nuevo nos encontramos con una deformación a rotura cuyas desviaciones entran dentro de los valores de configuraciones anexas por lo que no podemos estimar la variación de una a otra configuración. Podemos observar como para mallados HO80 y HO 50 los valores son más reducidos ya que el mallado con una alta densidad no favorece la deformación porque existen mayor número de uniones.

De igual modo que se ha realizado para la sección del ABS se presentan a continuación los datos para ambos materiales PLA Natural y Rojo en comparación.

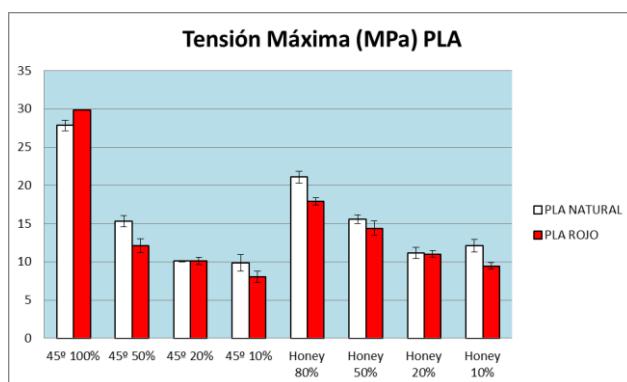


ILUSTRACIÓN 105. TENSIONES MÁXIMAS PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA NATURAL Y ROJO

De la comparación entre los PLA Natural y PLA Rojo, Ilustración 105, podemos deducir que el más resistente es el PLA natural y que los componentes con los que el PLA es aditivado favorecen una reducción de la tensión máxima que es capaz de soportar el material. Como caso especial está la diferencia de tensión entre el natural y el rojo para la configuración 45 100%. En la Tabla 12 se presentan los diferentes valores obtenidos.

TABLA 12. TENSIONES MÁXIMAS PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA NATURAL Y ROJO

Tensión máxima (MPa)	45° 100%	45° 50%	45° 20%	45° 10%	Honey 80%	Honey 50%	Honey 20%	Honey 10%
PLA NATURAL	27,84	15,33	10,11	9,85	21,08	15,59	11,19	12,13
PLA ROJO	29,88	12,13	10,11	8,05	17,91	14,4	11,03	9,45

Una vez estudiada la comparación entre PLA natural y PLA rojo, pasamos a estudiar la deformación a rotura de ambos tipos.

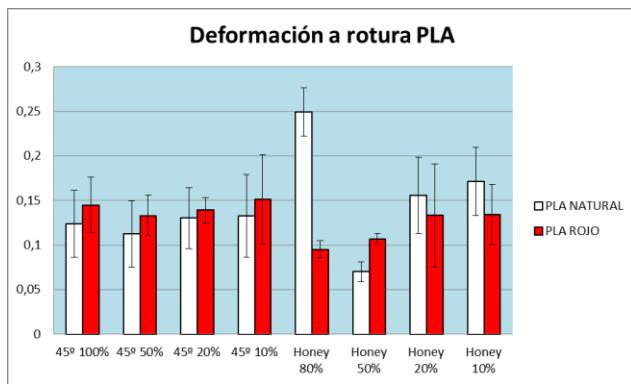


ILUSTRACIÓN 106. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA NATURAL Y ROJO

Si en el caso de la comparación de la tensión máxima veíamos que el material que más tensión soportaba era el PLA natural en el caso de la deformación a rotura no podemos establecer una generalidad. Si bien teniendo en cuenta las medias podemos establecer que en mallado 45º se deforma más el PLA rojo; para el mallado panel de abeja sucede, en la mayoría de los casos, lo contrario. Por ello, y teniendo en cuenta el alto nivel de variación no podemos determinar cuál tendrá una mayor deformación a rotura.

TABLA 13. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE PLA NATURAL Y ROJO

Tensión máxima (Mpa)	45º 100%	45º 50%	45º 20%	45º 10%	Honey 80%	Honey 50%	Honey 20%	Honey 10%
PLA NATURAL	0,1241 5	0,112 2	0,130 7	0,132	0,2495	0,0702	0,1555	0,1716
PLA ROJO	0,145 1	0,133 3	0,139	0,151	0,0952	0,107	0,1332	0,1341

Realizando una comparación con los datos originales de la resina de la que procede el PLA natural vemos que los resultados obtenidos distan mucho de los 103 MPa (15 ksi) de la Tabla 14. Observamos de nuevo que los datos reales de los experimentales distan mucho debido a la debilitación de la pieza al imprimir y a la falta de adhesión de las capas. Por otro lado, la elongación a rotura para la resina de PLA natural está establecida en torno al 180%, sin embargo en nuestros ensayos a lo máximo que hemos conseguido alcanzar es el 25%.

Typical Material & Application Properties ^(1,4-9)		
Film Properties	Ingeo 4032D	ASTM Method
Density	1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD 15 ksi TD 21 ksi	D882 D882
Tensile Modulus	MD 500 ksi TD 550 ksi	D882 D882
Elongation at Break	MD 180% TD 100%	D882 D882
Elmendorf Tear	MD 17 g/mil TD 14 g/mil	D1922 D1922
Spencer Impact	2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen 675 cc-mil/m ² -24hr-atm Carbon Dioxide 2,850 cc-mil/m ² -24hr-atm Water Vapor 375 g-mil/m ² -24hr-atm	D1434 Internal F1249
Optical Characteristics	Haze 2.1% Gloss, 20° 90	D1003 D1003
Thermal Characteristics	Melting Point 155-170°C	D3418

TABLA 14. PROPIEDADES DEL PLA NATURAL

4.2.3 Casos concretos

En apartados anteriores hemos llevado a cabo un análisis pormenorizado de cada uno de los materiales para sus diferentes configuraciones, sin embargo no los hemos puesto en un contexto de uso del día a día en la impresión 3D. A continuación se presentan casos concretos que tienen como finalidad esclarecer las diferencias y orientar a los usuarios de este tipo de materiales.

- **COMPARACIÓN MALLADO 45º 100% VS MALLADO HONEYCOMB 80%**

Una de las grandes incógnitas que se le presentan a un usuario cuando decide ponerse a imprimir es con qué patrón de impresión debe realizar la pieza. El software de creación de la pieza no nos permite realizar la pieza con un relleno del 100% cuando el mallado es panel de abeja, por lo que el mayor valor que podemos establecer es de 80%. Con ello estamos reduciendo el uso del material para relleno en un 20%, pero ¿y las propiedades?. Vamos a realizar una comparación para aquellos que desean llenar al 100% las piezas pero no saben discernir entre uno u otro patrón.

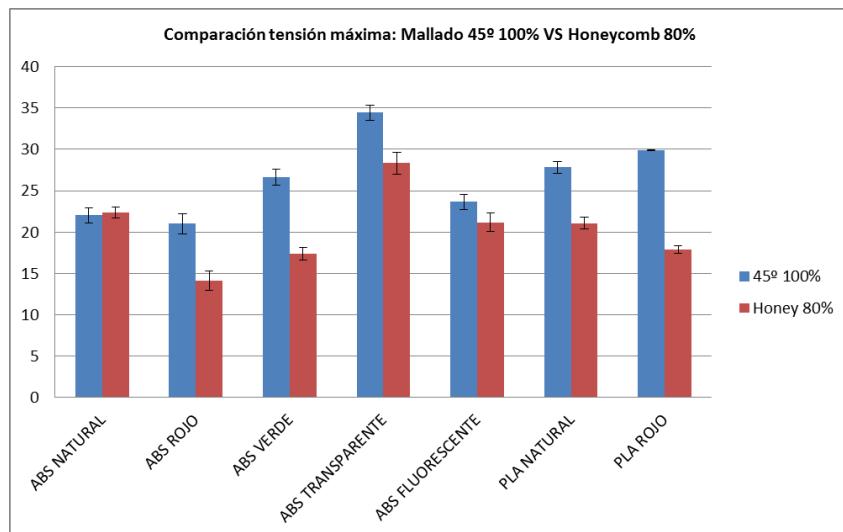


ILUSTRACIÓN 107. TENSIÓN MÁXIMA MALLADO 45º 100% VS HO 80%

La primera de las comparaciones llevada a cabo es sobre la tensión máxima. En la Ilustración 107 se presentan los datos reales con los correspondientes errores y en la Ilustración 108 los datos normalizados a una configuración mallado rectilíneo 45º con 100% de relleno. Se ha realizado la comparación para todos los materiales que hemos usado en este proyecto. Así podemos inferir que la más resistente de las configuraciones, entre 45 100% y HO 80, tanto para ABS como para PLA, es el mallado rectilíneo a 45º con 100% de relleno. Aunque por norma general el PLA es más resistente que el ABS en este caso concreto sucede al revés, con una diferencia de unos 5 MPa. Dentro de las diferentes configuraciones la que menos resistencia soporta es la de ABS Rojo con HO 80.

Aunque a priori se puede pensar que la diferencia entre configuraciones debe ser similar para cada uno de los materiales, al haberse realizado estas pruebas con la misma temperatura de impresión unos materiales habrán realizado mejor la adhesión entre sus capas que otros, ya

que la temperatura necesaria para ello difiere. Como vimos la energía de activación es diferente para cada uno de los materiales.

En la Ilustración 108 podemos ver estos datos normalizados con respecto al material más usado en la impresión 3D, el ABS natural, con 45° 100%. Así, observamos que el ABS Rojo en configuración honeycomb 80% tan solo soporta el 64% de la tensión que soporta el blanco. Trasladándonos al material más resistente, el ABS transparente es un 56% más resistente que el ABS natural. En cuanto a variaciones dentro de un mismo material el caso con mayor amplitud es el del PLA Rojo. La configuración en panel de abeja es un 56% menos resistente que en mallado 45° al 100%.

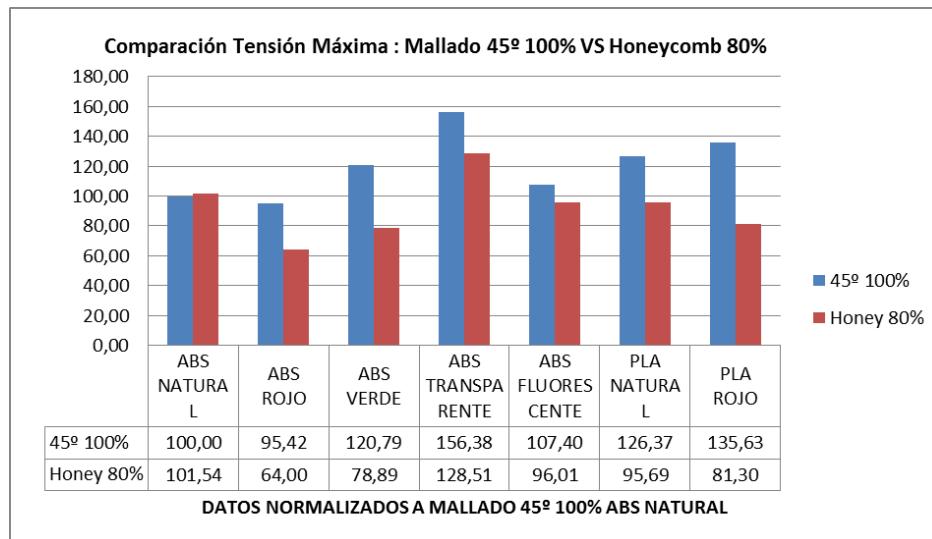


ILUSTRACIÓN 108. TENSIÓN MÁXIMA MALLADO 45° 100% VS HO 80%. NORMALIZADO

Pasando a realizar la comparación de la deformación, de cara a evaluar cuánto se deformará una pieza en base al tipo de mallado, podemos obtener información para seleccionar el material que más se deforme antes de romperse.

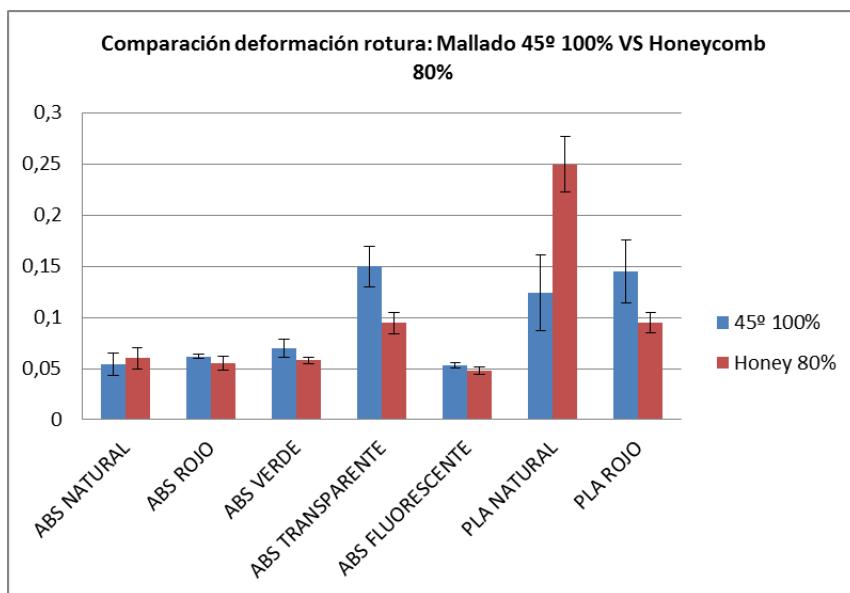


ILUSTRACIÓN 109. DEFRAZ. A ROTURA 45° 100% VS HONEYCOMB 80%

De la Ilustración 109 vemos que el valor máximo de deformación de rotura viene determinado por el PLA Natural con casi el 25% de deformación en mallado panel de abeja 80%. La diferencia de deformación de este mismo material con mallado 45º 100% es de casi un 12% de deformación. De los diferentes materiales vemos que exceptuando el ABS transparente y los PLAs, todos se mantienen en el mismo rango de deformación para ambos casos, por lo que hacer la distinción entre estos no tendría mucho sentido.

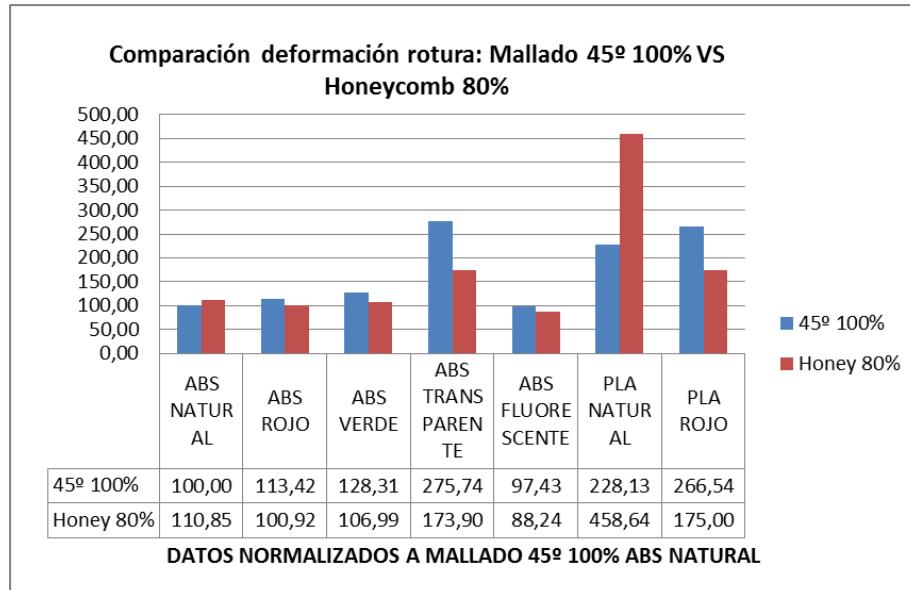


ILUSTRACIÓN 110. MALLADO 45º 100% VS HONEYCOMB 80%. NORMALIZADO

Estos datos toman más relevancia si decimos, como se observa en la Ilustración 110, que la diferencia de deformación a rotura del ABS Natural 45 100% con respecto al PLA Natural en mallado panel de abeja es del 458%. Por otro lado el que menos deformación experimenta, un 12% menos es el fluorescente con mallado 80%. Con estas comparaciones podemos discernir que material y configuración usar para obtener una pieza que se deforme en mayor medida antes de romperse.

- COMPARACIÓN MALLADO 45º 100% VS MALLADO 45º 20%**

Los usuarios de impresoras 3D que realizan impresiones con mucha asiduidad suelen configurar los parámetros de su impresora a un mallado rectilíneo de 45º y 20% de densidad cuando desean que la pieza les salga barata, rápida y que no va a estar muy solicitada estructuralmente. Por el contrario, cuando desean que la pieza tenga un acabado perfecto y ésta va a tener una solicitud estructural alta, los parámetros elegidos son el 45º mallado 100% relleno. La razón por la que no eligen una densidad del 10% es porque puede provocar que algunas zonas de la pieza no se rellenen adecuadamente al haber demasiada luz entre los puntos de unión. Aunque se puede tender a pensar que el ahorro de material entre una probeta al 100% y otra al 20% de densidad es del 80%, esto no es del todo cierto ya que las capas superiores e inferiores de la pieza, por definición, se rellenan al 100%. Por lo tanto ese ahorro irá directamente relacionado con la topología de la pieza impresa.

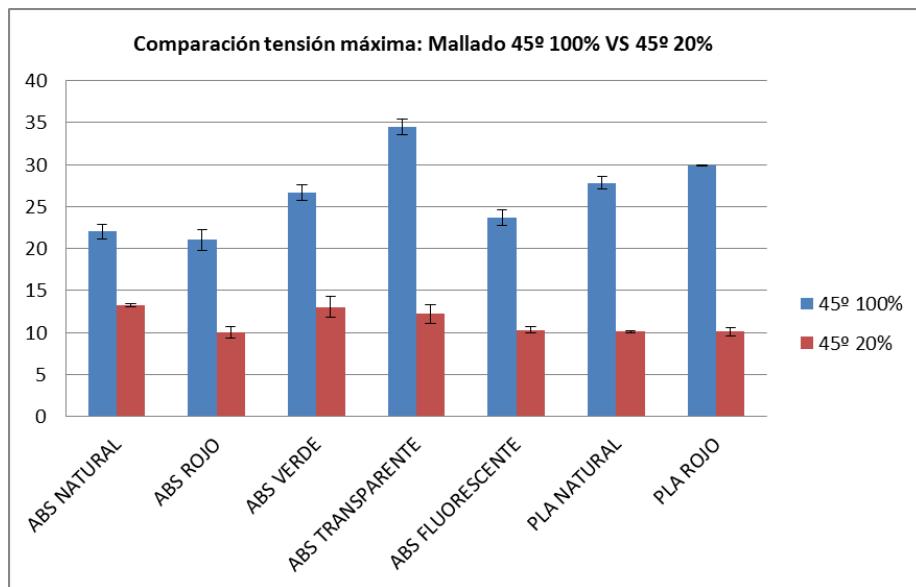


ILUSTRACIÓN 111. TENSIÓN MÁXIMA PARA LOS DIFERENTES MATERIALES. MALLADO 45º 100% VS 45º 20%

Un hecho que constatamos al realizar esta comparación de tensiones, Ilustración 111, es que en el caso de la configuración 45º 20% las tensiones rondan siempre los mismos valores, entre 10-13 MPa. Sin embargo, para 45º 100% el rango de valores es más extenso. Este hecho puede ser debido a la unión no homogénea de los filamentos que componen la probeta. Si estas uniones no son lo suficientemente fuertes la probeta se ve debilitada y la tensión máxima para todos los materiales será muy parecida. Cuando se realiza una impresión al 20%, en el caso más extremo del ABS transparente, la tensión máxima baja desde los casi 35 MPa a los 12 MPa. Con ello con la reducción de aproximadamente un 80% de material, obtenemos una reducción de la tensión de 23 MPa. Dependiendo de para qué puede ser una solución constructiva óptima.

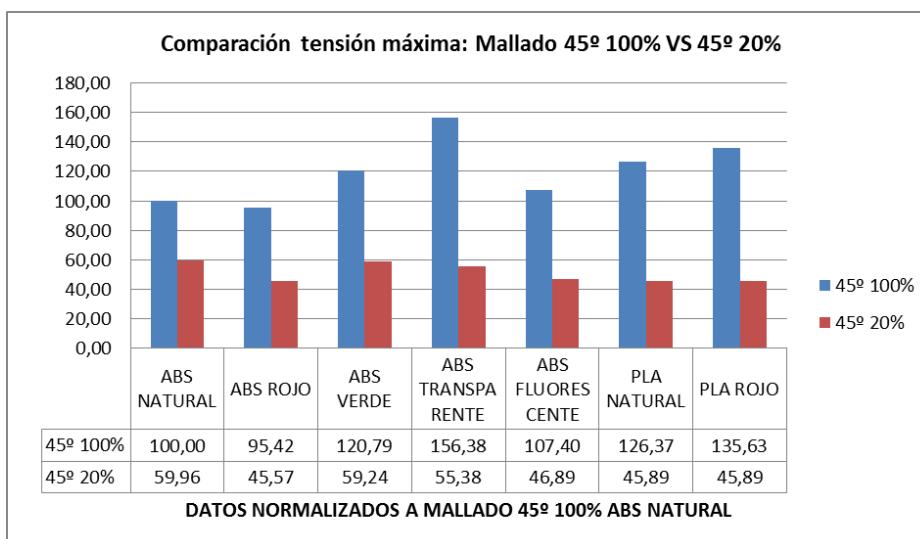
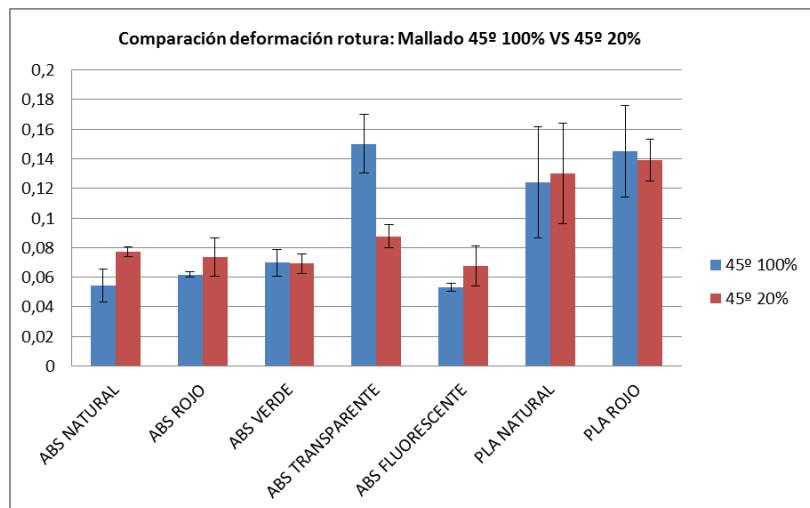


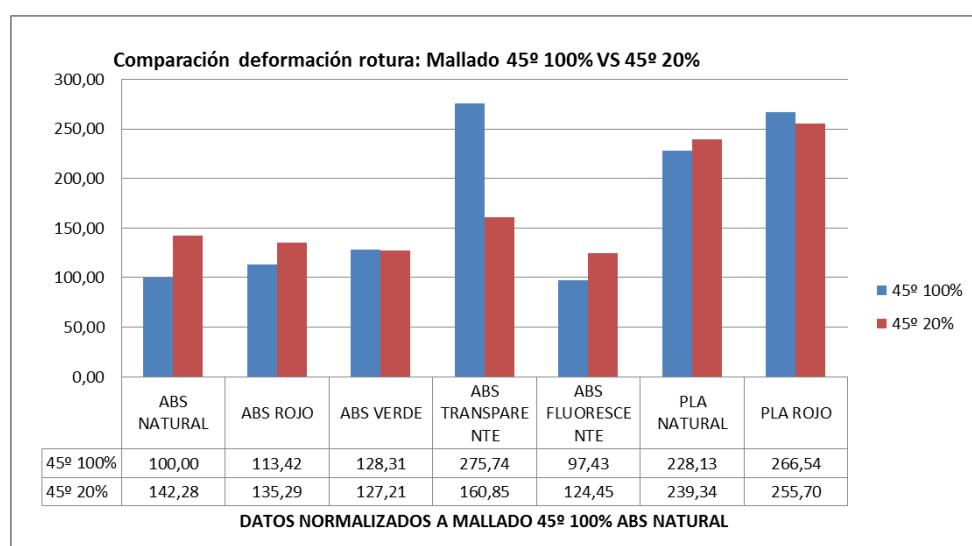
ILUSTRACIÓN 112. TENSIÓN MÁXIMA PARA LOS DIFERENTES MATERIALES. MALLADO 45º 100% VS 45º 20%. NORMALIZADO

Tomando los datos normalizados de la Ilustración 112, podemos ver cómo para el caso del ABS natural al pasar de una a otra configuración la tensión máxima se reduce solo en un 40%, con un ahorro de material cercano al 80%. Para el PLA la diferencia entre ambas probetas puede llegar a ser de un 90% de resistencia menos.



ILUSTACIÓN 113. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LOS DIFERENTES MATERIALES. MALLADO 45º 100% VS 45º 20%

Centrándonos en la deformación a rotura, Ilustración 113, y como se ha venido comentando en los análisis anteriores, por norma general un mallado de menor densidad tiene una mayor deformación. Este hecho se corrobora para todos los materiales excepto para el ABS transparente (su diferente morfología con el metil metacrilato lo justifica) y para los PLAs. EN el caso del transparente porque su deformación al 100% es mucho mayor y en caso del PLA porque esta es similar para todas las configuraciones.



ILUSTACIÓN 114. DEFORMACIÓN A ROTURA PARA LOS DIFERENTES MATERIALES. MALLADO 45º 100% VS 45º 20. NORMALIZADO

En el caso del ABS natural, que hemos tomado como referencia, la diferencia de deformación para ambos es de un 42% a favor de la probeta con un 20% de densidad. La diferencia en el caso del ABS transparente es de un 115%.

- **COMPARACIÓN ABS VS PLA**

Se realiza ahora una comparación entre el ABS y el PLA para el caso específico de los colores Natural y Rojo ya que son los que han sido testados en ambos casos. Esta comparación tiene especial importancia para aquellos usuarios que queriendo imprimir en color natural o blanco no saben qué material usar.

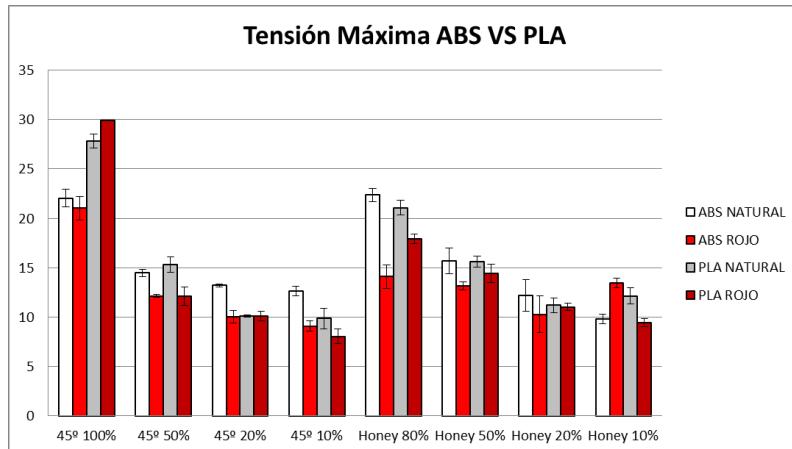


ILUSTRACIÓN 115. COMPARACIÓN TENSIÓN MÁXIMA ABS VS PLA. NATURAL Y ROJO

De la comparación de ambos materiales, podemos inferir que para piezas con altas solicitudes es idónea una configuración basada en el PLA y de ser una configuración al 100% mejor hacerlo en PLA rojo que en Natural. Para configuraciones de menor densidad, ambos materiales se encuentran en similares rangos aunque en algunas de las configuraciones el PLA se encuentra superior al ABS.

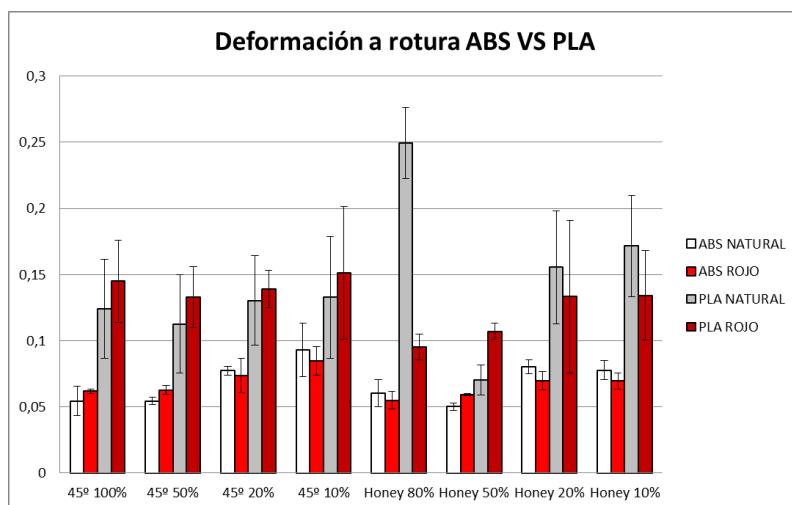


ILUSTRACIÓN 116. COMPARACIÓN DE LA DEFORMACIÓN A ROTURA PARA ABS Y PLA NATURAL Y ROJO

Por lo que respecta a la deformación a rotura, después de analizar la gráfica de la Ilustración 116, podemos asegurar que sin lugar a dudas el material óptimo para una mayor deformación

a rotura, comparando entre ABS y PLA natural y rojo, es el PLA. Y dentro de éste encontramos el PLA Natural con configuración panel de abeja 80% como el de mayor deformación.

- **Probetas con absorción de humedad**

Se han mantenido en un recipiente con agua destilada probetas de ABS y PLA natural con mallado 45º y densidad 100 para ser ensayadas después de 48 horas, con el fin de observar el efecto del agua en las propiedades mecánicas. En la Tabla 15. Comparación Propiedades mecánicas ABS y PLA muestras agua se muestran los resultados obtenidos.

Como se ha comprobado en el ensayo térmico el agua absorbida por el ABS se sitúa en torno al 3%. Este hecho sin embargo no ha provocado que las propiedades mecánicas varíen considerablemente ya que la diferencia de tensiones apenas llega 2 MPa y la deformación unitaria se mantiene 0,05. En el caso del PLA, donde la absorción de humedad es prácticamente nula, las propiedades mecánicas no se ven modificadas tampoco. De hecho, los valores son muy semejantes para la tensión. Por ello podemos afirmar que la absorción de humedad no tiene ningún efecto en las propiedades mecánicas del material.

TABLA 15. COMPARACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS ABS Y PLA MUESTRAS AGUA

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura	PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria	45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	778,49	22,03	0,0544	Media	1352,84	27,84	0,1241
Desviación	22,26	0,90	0,0111	Desviación	164,5157205	0,719652694	0,0374210 3

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura	PLA NAT AGUA	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100 AGUA	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria	45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	795,565	24,2825	0,0518	Media	1107,28	27,97	0,10195
Desviación	5,48007755	3,192587117	0,00452548 3	Desviación	78,693	0,664680374	0,0113844 2

4.2.4. Estudio económico de las propiedades mecánicas.

Un estudio a tener en cuenta es el estudio económico de los diferentes materiales ya que los precios difieren entre sí. De este modo podemos establecer cuál es el material más resistente a la par que económico.

Para llevar a cabo esta comparación se ha estimado el consumo de la impresora en funcionamiento en 130 W. El coste eléctrico se sitúa en 15 c€/KWh. El precio de los materiales usados se expresa en coste por cada metro de material con diámetro 3mm. Así, el precio del ABS Transparente es de 18,65 c€/m, el del ABS Fluorescente 45 c€/m y por último el del PLA y el resto de ABS a 16,42 c€/m. Para realizar los cálculos del coste se ha tenido en cuenta la impresión de 6 probetas como las ensayadas en nuestro estudio. La cantidad de material y de tiempo invertido en su impresión no es muy elevado, por ello los precios han sido establecido en céntimos de Euro. En la Tabla 16. Datos relativos al coste de la impresión se encuentran los datos relativos a los costes de electricidad y material para cada uno de los materiales ensayados así como para las diferentes densidades y mallados empleados. Los metros de

filamento usados para la impresión no decrecen linealmente con la densidad ya que las capas exteriores de la pieza, las capas visibles, siempre están llenas al 100%.

TABLA 16. DATOS RELATIVOS AL COSTE DE LA IMPRESIÓN

	45º 100%	45º 50%	45º 20%	45º 10%	Honey 80%	Honey 50%	Honey 20%	Honey 10%
Tiempo de impresión (min)	90	63	52	46	100	80	58	50
Metros de filamento	1,7	1,2	0,88	0,78	1,53	1,2	0,88	0,78
Coste electricidad c€	2,92	2,05	1,69	1,5	3,25	2,6	1,88	1,63
Coste ABS/PLA c€	27,91	19,7	14,45	12,81	25,12	19,70	14,45	12,80
Coste ABS Transparente c€	31,70	22,38	16,41	14,54	28,53	22,38	16,41	14,55
Coste ABS Fluorescente c€	76,5	54	39,6	35,1	68,85	54	39,6	35,1

Realizando pues un análisis de los datos obtenidos en cuanto a coste de impresión de las 6 probetas, Tabla 17, vemos que la más cara de ellas resulta ser la impresión de ABS Fluorescente para mallado 45 100%. En cuanto a la más barata, podría ser cualquiera de las del grupo de los ABSs para un mallado 45 y 10% de relleno.

TABLA 17. COSTE TOTAL DE IMPRESIÓN DE LAS 6 PROBETAS EN FUNCIÓN DEL MATERIAL

Precio c€	45º 100%	45º 50%	45º 20%	45º 10%	Honey 80%	Honey 50%	Honey 20%	Honey 10%
ABS NATURAL	30,84	21,75	16,14	14,30	28,37	22,30	16,33	14,43
ABS ROJO	30,84	21,75	16,14	14,30	28,37	22,30	16,33	14,43
ABS VERDE	30,84	21,75	16,14	14,30	28,37	22,30	16,33	14,43
ABS TRANSPARENTE	34,63	24,43	18,10	16,04	31,78	24,98	18,30	16,17
ABS FLUORESCENTE	79,43	56,05	41,29	36,60	72,10	56,60	41,49	36,73
PLA NATURAL	30,84	21,75	16,14	14,30	28,37	22,30	16,33	14,43
PLA ROJO	30,84	21,75	16,14	14,30	28,37	22,30	16,33	14,43

Estos datos carecen de significado si no los situamos en el contexto de la tensión máxima que soportan las probetas con el fin de determinar qué configuración y material es el que resulta más barato a la par que resistente. Por ello se presentan en la Tabla 18 los diferentes valores de tensiones medias para cada una de las configuraciones. A priori el más barato a la par que resistente es el PLA Rojo, ya que con un coste por cada 6 probetas de 30,84 c€ se pueden conseguir probetas con una media de 29,88 MPa para una configuración 45 100%. La elección del PLA no sólo puede ser favorecida por el precio sino también por el aspecto

medioambiental que comentamos en 3.1.2 TIPOS DE PLA. Sin embargo, la elección más acertada en cuanto a la mejor relación tensión-precio es el ABS Transparente, ya que por poca cantidad de precio adicional podemos conseguir superiores resistencias mecánicas. Una diferencia de apenas 4c€ por cada 6 probetas nos aportaría una probeta con una resistencia casi 5 MPa superior.

TABLA 18. TENSIONES MEDIAS DE LAS DIFERENTES PROBETAS

Tensión máxima (Mpa)	45º 100%	45º 50%	45º 20%	45º 10%	Honey 80%	Honey 50%	Honey 20%	Honey 10%
ABS NATURAL	22,03	14,48	13,21	12,61	22,37	15,7	12,19	9,8
ABS ROJO	21,02	12,15	10,04	9,08	14,1	13,15	10,28	13,47
ABS VERDE	26,61	18,95	13,05	10,36	17,38	15,53	14,01	10,28
ABS TRANSPARENTE	34,45	18,22	12,2	10,75	28,31	20,62	12,82	11,77
ABS FLUORESCENTE	23,66	15,03	10,33	11,95	21,15	17,57	12,48	11,08
PLA NATURAL	27,84	15,33	10,11	9,85	21,08	15,59	11,19	12,13
PLA ROJO	29,88	12,13	10,11	8,05	17,91	14,4	11,03	9,45

4.3 Estudio por microscopia estereoscópica

Se ha llevado a cabo un estudio de la sección del corte de la probeta y del estado en que queda la probeta una vez llevado a cabo el ensayo de tracción. Los ensayos han sido realizados sobre las distintas configuraciones de mallado y relleno para ABS Rojo y PLA Rojo. La elección de estos dos materiales tiene su origen en los resultados del estudio de tracción. Como observamos en

4.2 Estudio mecánico. Tracción. el ABS Rojo era el menos resistente de los diferentes materiales y el PLA Rojo uno de los más resistentes. Por ello conviene analizar cómo se ha producido la rotura de las fibras y la deformación de sus probetas.

4.3.1. ABS Rojo

Una de los interrogantes que se plantean los usuarios de la impresión 3D es cómo se produce la unión entre las capas del material y cómo puede afectar esto a las propiedades mecánicas. Del estudio de tracción sabemos que la resistencia máxima se experimenta para la configuración 45 100% densidad. En la Ilustración 117 observamos la sección de corte de esta probeta. En ella apreciamos la unión de las capas más externas (zona izquierda de la ilustración) y como esta unión se ha visto seccionada en el ensayo en la parte de la derecha. A pesar de que la probeta tiene un 100% de relleno, la sección de corte no es totalmente rellena ya que se ha producido un alargamiento no uniforme de las fibras. De igual modo podemos observar también errores en la impresión con algunas zonas sin filamento, como en la zona central. La gran parte de las fotografías tomadas, excepto las de las secciones, han sido tomadas con la probeta horizontalmente, por lo que la línea de acción de la fuerza quedaría a derecha e izquierda de la foto.

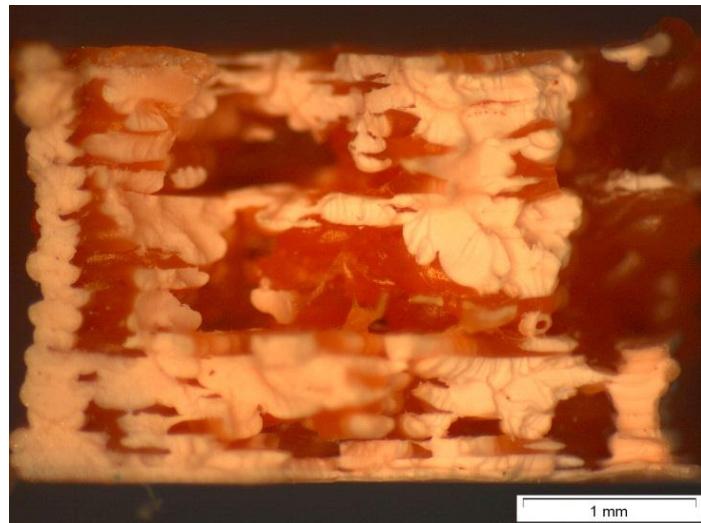


ILUSTRACIÓN 117. SECCIÓN DE CORTE PROBETA ABS 45 100%

A continuación se presentan las secciones de corte de las configuraciones 50%, 20% y 10%. En la Ilustración 118 podemos apreciar los puntos de rotura del material, caracterizados por esos cortes blancos en el material. La sección resistente, y la que se ha alargado antes de romperse está integrada por los perímetros y por los contactos puntuales entre fibras en el interior.

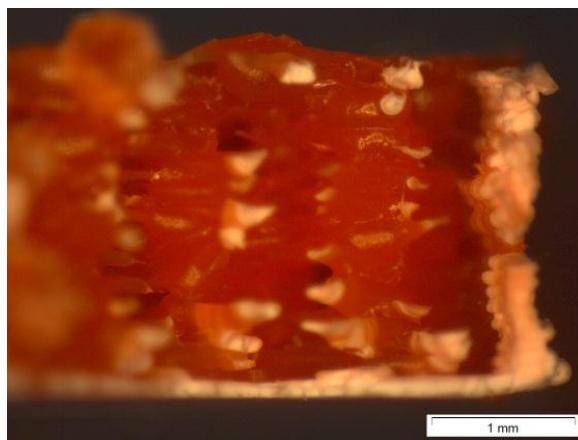


ILUSTRACIÓN 118. CORTE PROBETA 45 50% ABS ROJO

En la Ilustración 119 se presentan diferentes enfoques del corte de la probeta 45 20%. En la zona central de la imagen de la izquierda podemos encontrar el grueso del material, es decir el patrón de relleno recorría de izquierda a derecha la pieza y fue seccionado cuando se encontraba en la zona central. En la imagen de la derecha se ve en detalle cómo se encuentran adheridas una capa a otra dentro del material.

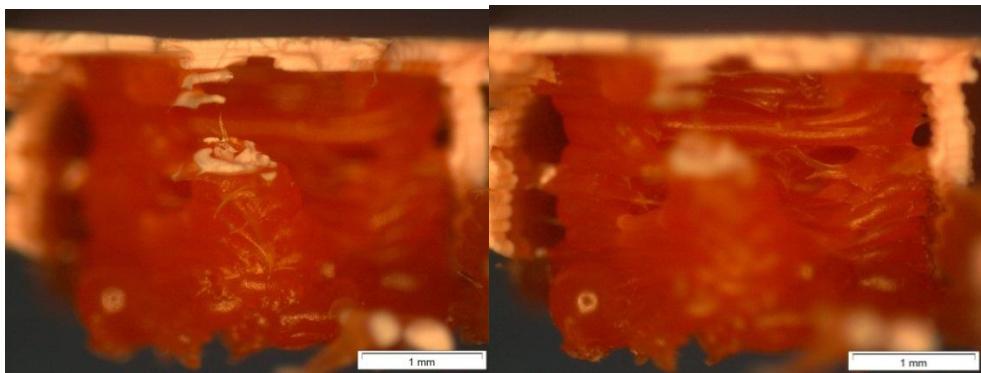


ILUSTRACIÓN 119. CORTE 45 20% ABS Rojo. DETALLE DEL PUNTO DE UNIÓN CENTRAL (IZQ) Y DEL MALLADO INTERNO (DCHA)

Si continuamos con la reducción de la densidad nos encontramos el caso extremo representado en la Ilustración 120 en el que el 90% de la pieza se encuentra vacía y la tensión es absorbida por los perímetros y por la pequeña sección de relleno de la pieza, que en este instante está a la derecha.

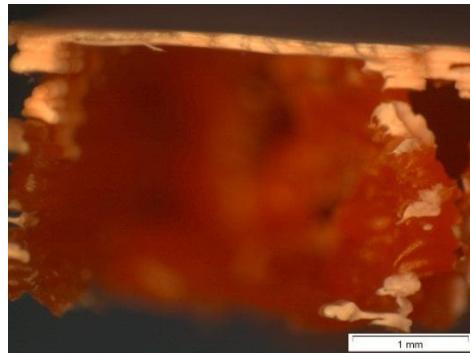


ILUSTRACIÓN 120. CORTE ABS 45 10%. DETALLE CORTE EN LA IZQ

Conviene también observar la superficie de la probeta para ver cuál ha sido el efecto de la tensión. En la Ilustración 121 se distinguen líneas a 45 grados en el centro de la probeta. La tensión se ha canalizado por esas líneas y ha provocado el alargamiento de las cadenas poliméricas y su consiguiente cambio de color a blanquecino, algo característico en el alargamiento de polímeros. Este hecho es debido a que la reordenación de las cadenas interfiere en las propiedades ópticas.

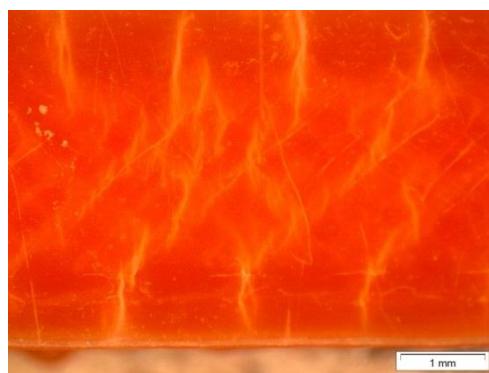


ILUSTRACIÓN 121. BASE DE LA PROBETA 45 100 ABS Rojo

Las líneas de tensión mencionadas se vuelven más intensas e importantes a medida que la densidad del material se ve reducida. Así, en la Ilustración 122 y en la Ilustración 123 podemos apreciar la intensidad de estas líneas para 50% y 20% de densidad respectivamente. Las zonas blanquecinas, representan no solo las zonas en las que se ha deformado el polímero sino también una posible zona de corte por su debilitación. En la Ilustración 122 se puede también observar el patrón de impresión a 45°.



ILUSTRACIÓN 122. BASE PROBETA 45 50% ABS ROJO

Estas zonas de deformación de color blanco se ven incrementadas con la reducción de la densidad ya que la deformación a rotura del polímero aumenta con la reducción de densidad. De igual modo el polímero a baja densidad tiene la capacidad de alargar sus fibras en mayor medida puesto que la unión entre ellas no es tan fuerte como para una densidad completa.



ILUSTRACIÓN 123. BASE PROBETA 45 20% ABS ROJO

Esta deformación se ve incrementada si nos acercamos a la zona de corte de la pieza y observamos la base de la probeta. En la Ilustración 124 se observa como la deformación llega a su máximo, el color de la probeta pasa a ser blanco, y la probeta rompe.

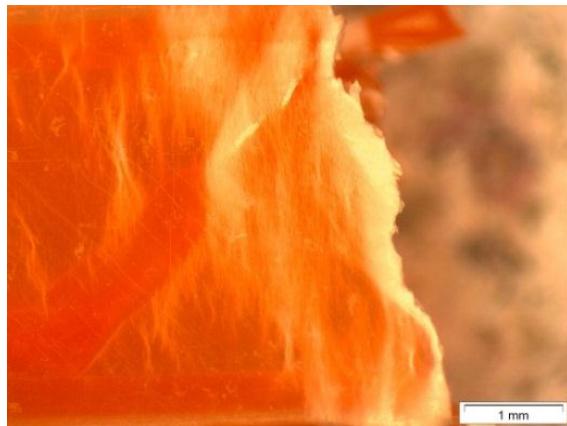


ILUSTRACIÓN 124. DETALLE CORTE PROBETA 45 10% ABS Rojo.

Pasando a analizar el corte de las probetas en mallado panel de abeja nos percatamos del origen de la bajada de tensión máxima en la probeta honeycomb 80%. Si para 45 100% era de 21 MPa, para HO 80% la tensión máxima se reduce a 14 MPa. Analizando el corte de la Ilustración 125, observamos que la adhesión entre las capas de material es pobre, incluso llegando a tener imperfecciones. Estas imperfecciones han provocado que la resistencia de la probeta no sea tan elevada. De hecho se llega a apreciar una falta de material en la zona central.

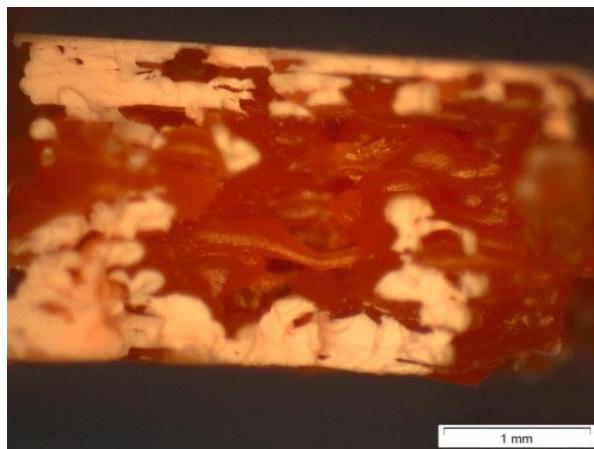


ILUSTRACIÓN 125. CORTE HO 80%. ABS ROJO

Tal llega a ser la falta de adhesión de la probeta para un 80% de densidad que la diferencia con la probeta del 50% de densidad es de tan solo 1 MPa. En la Ilustración 126 vemos un corte perfecto del mallado panel de abeja. No solo el corte ha tenido lugar cuando el mallado se encontraba en el centro de la pieza sino que podemos observar una muy buena adherencia de las capas.

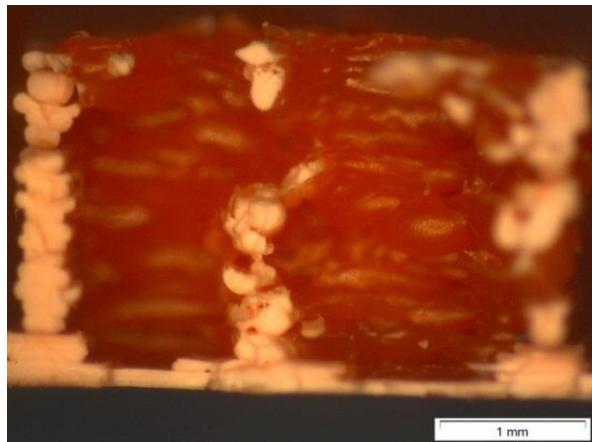


ILUSTRACIÓN 126. CORTE PROBETA HO 50% ABS ROJO

Este corte de la probeta con 50% de mallado puede ser analizado observando la base del corte de la probeta en la Ilustración 127. El corte ha sido toralmente perpendicular y en la zona anterior de la base se puede observar el mallado interno de la pieza.



ILUSTRACIÓN 127. BASE DEL CORTE DE LA PROBETA HO 50% DE ABS ROJO.

Yéndonos a densidades menores del mallado panel de abeja encontramos las densidades al 20% y al 10% de la Ilustración 128. En la de la derecha, correspondiente al 10%, podemos constatar la falta de material en el interior de la probeta en la zona de corte. Sin embargo, en los resultados de tracción la probeta del 20% de densidad soportaba 2 MPa menos que la del 10%. La razón de esta diferencia radica en la zona de corte. Si bien la probeta del 20% tiene más material, en la zona de corte sólo han intervenido parcialmente los perímetros (quizás por defectos en la impresión). Por el contrario, en la del 10% de densidad los perímetros se han seccionado perfectamente, permitiendo ese aumento de 3 MPa.

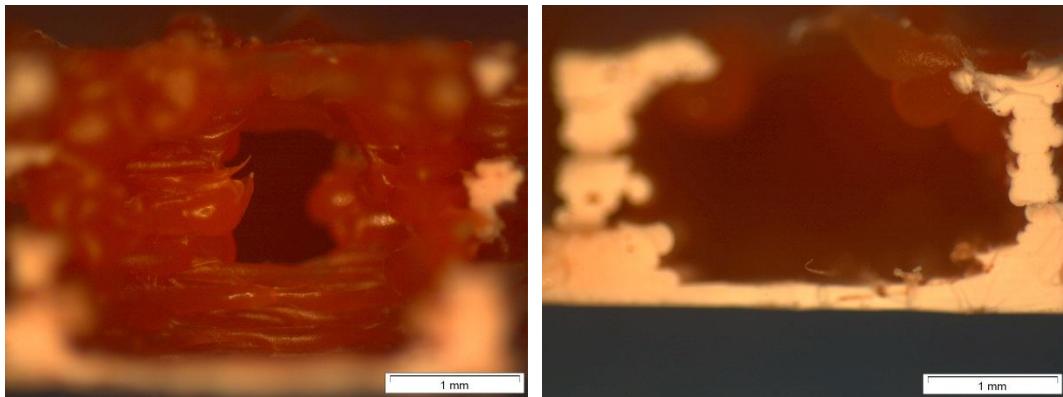


ILUSTRACIÓN 128. CORTES DE LAS PROBETAS HO 20% (Izq) Y HO 10% (Dcha) ABS Rojo

4.3.2 PLA Rojo

Una de las características más reseñables del PLA es su mayor alargamiento con respecto al ABS y ello marcará el análisis de las fotografías de las probetas ya que muchas de ellas no llegan a seccionarse totalmente sino que experimentan una gran deformación.

La base del corte puede ser apreciada en la Ilustración 129, en dos zonas de la probeta, en una zona alejada del corte y en el corte mismo. Dentro de las fibras de filamento que se han impreso vemos como se van produciendo microdeformaciones, zonas blanquecinas, tanto en las líneas de impresión a 45 grados como en los perímetros. La alternancia de deformación-no deformación en los perímetros viene condicionada a la forma de impresión de la pieza y la densidad. Si nos fijamos en la imagen de la izquierda, en los perímetros de la pieza, podemos observar que las zonas de menor deformación (color más rojizo) coinciden con la unión del perímetro con la fibra a 45 grados. En este punto la tensión se distribuye de una mejor manera por las fibras de la pieza y no consigue deformar ese punto sino transmitir la fuerza a las fibras a 45 grados. Sin embargo, antes y después de ese punto la deformación es mayor puesto que no hay contacto directo con una línea de 45°.

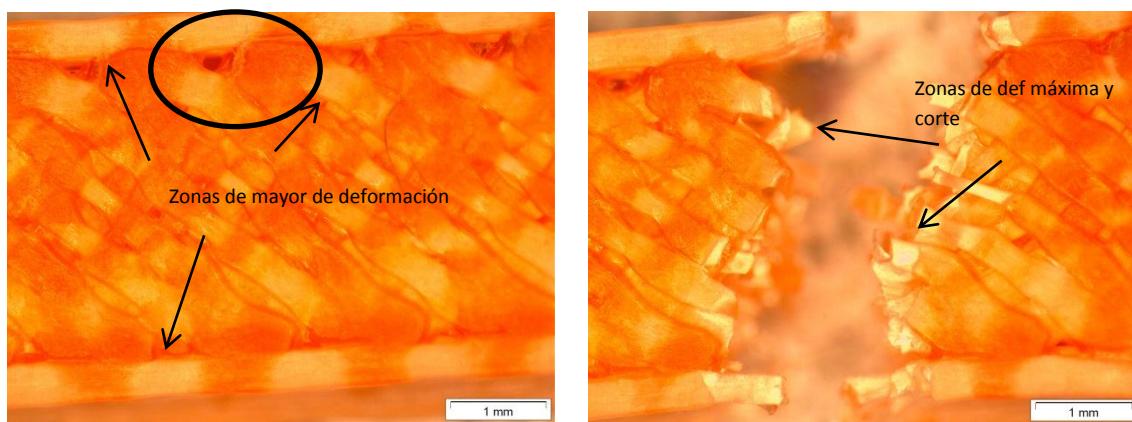


ILUSTRACIÓN 129. SUPERFICIE DE LA PROBETA 45 100% DE PLA ROJO EN LA ZONA DE ROTURA (DCHA) Y EN OTRA ZONA ALEJADA DEL CORTE (IZQ)

Siguiendo el análisis de la base de la probeta podemos analizar el corte de las probetas 45 50% (izq) y 45 20% (dcha) en la Ilustración 130. Las zonas de micro-deformaciones se vuelven a suceder a lo largo de toda la base de la probeta y sobre las líneas de impresión a 45 grados. De

nuevo, la tracción que soportan los perímetros es transmitida a la pieza por medio de esas líneas a 45 grados.

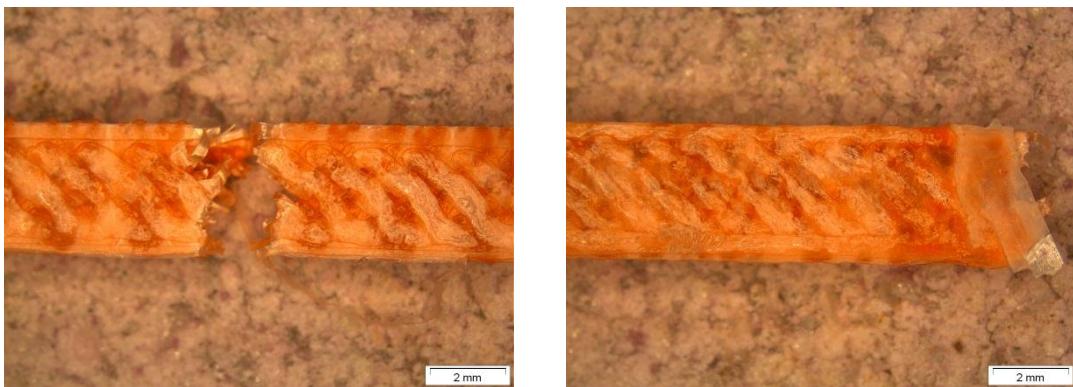


ILUSTRACIÓN 130. CORTE DE LA PROBETA 45 50% (IZQ) Y DE 45 20% (DCHA) PARA EL PLA ROJO

Las deformaciones en los perímetros arriba comentadas se ven apoyadas por la Ilustración 131 en la que observamos el lateral de una pieza en mallado rectilíneo al 100% de relleno, izquierda, y una al 50% de relleno, derecha. En la probeta del 100% de relleno, los puntos de unión del mallado con los perímetros son más frecuentes, por ello la cantidad de bandas de deformación y de no deformación es mayor. Por el contrario, en la probeta de densidad 50% los puntos de unión están más espaciados. En ambas probetas podemos observar como el punto de corte se produce en una de las zonas débiles, las que se han deformado.

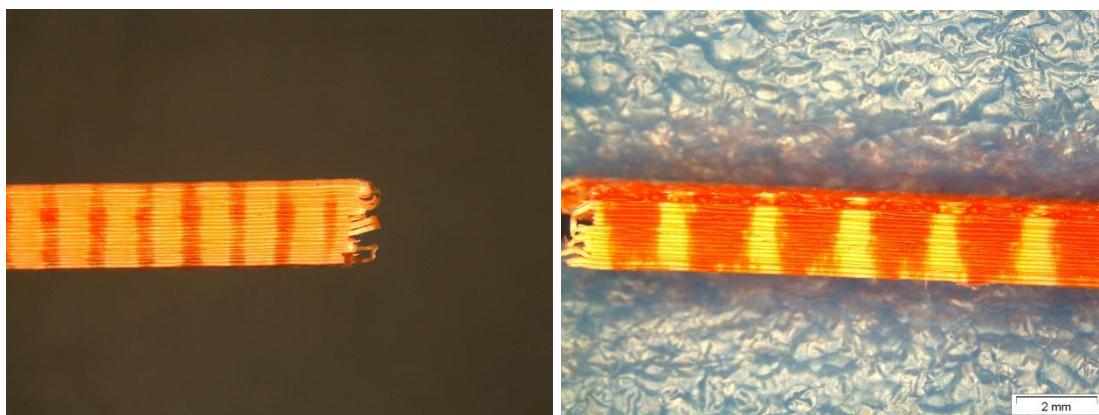


ILUSTRACIÓN 131. VISTA LATERAL 45 100% (IZQ) Y 45 50% (DCHA) DE PLA Rojo

En la Ilustración 132, observamos el corte para un mallado rectilíneo al 100% (izquierda) y para un mallado panel de abeja al 80% (derecha). En ellos la fusión entre las capas es bastante alta, llegando incluso a fusionarse en una sola como ocurre con el 45 100% en la zona inferior derecha. En el caso del mallado panel de abeja, la tensión se distribuye muy bien entre los diferentes hilos, los cuales son seccionados al unísono prácticamente. Esta buena adhesión entre capas hace que las propiedades mecánicas se vean incrementadas y así tengamos 29 MPa para el caso 45 100% y casi 18 MPa para el HO 80%.

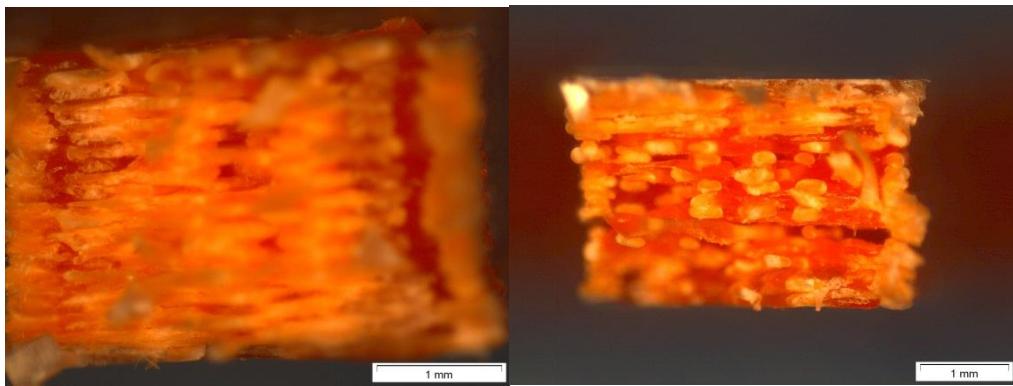


ILUSTRACIÓN 132. PROBETAS 45 100% (IZQ) Y HO 80% (DCHA) DE PLA Rojo

De los diferentes ensayos realizados, la configuración que mayor deformación a rotura tenía era la configuración mallado rectilíneo 45 10% densidad. En la Ilustración 133 aparece el estado de la probeta después del ensayo. La deformación se ha producido en la zona de debilidad de mayor deformación. El ensayo finalizó sin llegar a romper la pieza totalmente. Sin embargo se pueden analizar las grandes deformaciones que tiene lugar en las zonas comprendidas entre los puntos de unión mallado-perímetro.



ILUSTRACIÓN 133. VISTA LATERAL DE LA PROBETA 45 10% DE PLA Rojo

Analizando el corte con detenimiento en la Ilustración 134 observamos la aparición de un cuello de estricción en algunas de las fibras. Podemos decir que cada una de las fibras actúa a modo de probeta única de tracción y soportan la tracción como si de las fibras de un material compuesto se tratara. Algunas de las fibras no han soportado la tracción y por eso se encuentran también zonas de rotura de fibras como en el extremo inferior izquierdo. Con el aumento de la tensión se produce también el fenómeno de deslaminación de las capas del material. Otro hecho que podemos observar en la figura es la sucesión de zonas de mayor y menor deformación en el extremo inferior derecho.

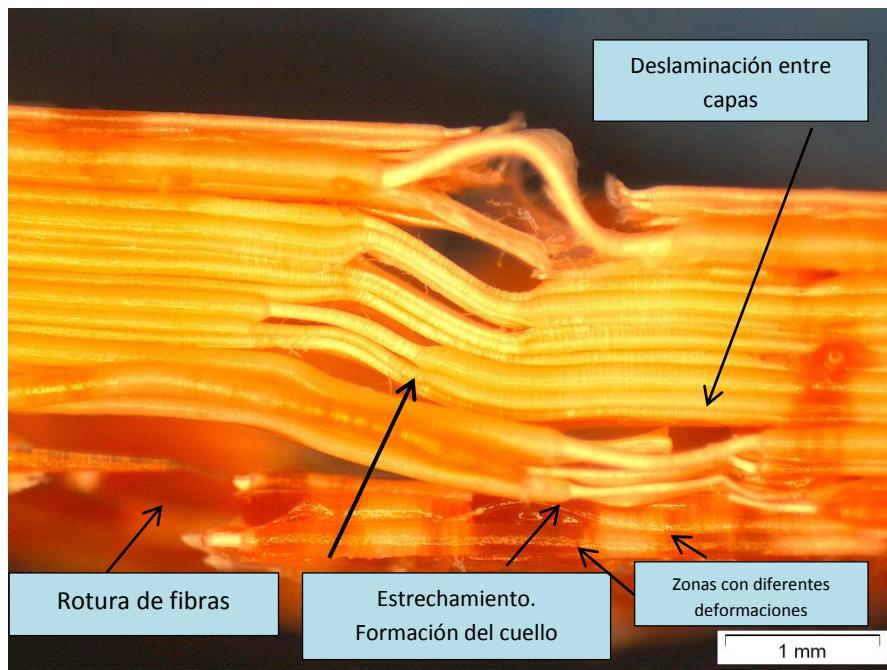


ILUSTRACIÓN 134. DETALLE VISTA DEL CORTE DE LA PROBETA 45 10% DE PLA Rojo

En la Ilustración 135 se puede apreciar cual es la vista lateral de la probeta antes de someterse al ensayo. En ella se pueden apreciar las diferentes imperfecciones que tiene la superficie y la diferente adhesión entre las capas. En el Apéndice 3, se pueden encontrar algunas fotos adicionales a las expuestas en este apartado con el fin de complementar la visión de las zonas de corte y de la probeta en sí.

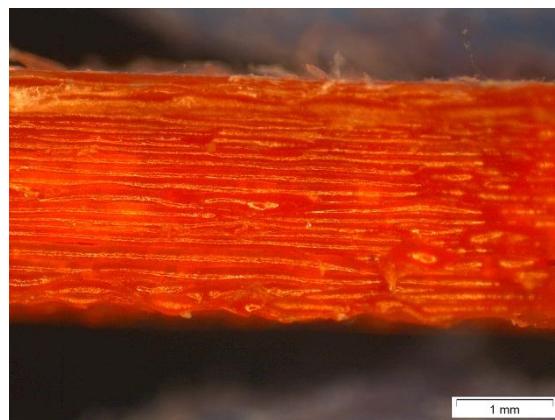


ILUSTRACIÓN 135. VISTA LATERAL DE UNA PROBETA SIN ROMPER DE HO 50% PLA Rojo

5. CONCLUSIONES

Se ha presentado un estudio pormenorizado para los 7 materiales escogidos dentro de la variedad de materiales usados en la impresión 3D de modelado por deposición fundida. La elección de este tipo de impresión viene provocada por la enorme expansión que ha sufrido en los últimos meses. Los ensayos llevados a cabo incluyen no solo un estudio mecánico sino un estudio térmico y de micrografía con el fin de caracterizar de una mejor manera estos materiales, que son cada vez más usados por usuarios sin conocimientos técnicos. Esta falta de conocimientos técnicos puede ser completada con el presente estudio con el fin de configurar la impresión de la manera más adecuada para el uso final de la pieza en cuestión. De igual modo se ha considerado el caso en el que la pieza impresa estuviera sometida a una absorción de agua durante 48 horas. De esta manera podemos asemejar un caso práctico de uso de una pieza impresa y la variación de sus propiedades.

Aunque los materiales ensayados son 7, en el caso de las pruebas térmicas hemos podido encontrar un patrón que ha permitido crear tres grupos: ABS's, ABS Transparente (MBS) y PLAs. Una de las determinaciones llevadas a cabo es la de la temperatura de transición vítrea para los diferentes materiales y de temperatura de cristalización y fusión para el PLA. Así, hemos obtenidos unos valores más reducidos de T_g para los PLAs, en torno a 65°C. Esta es seguida por el ABS transparente (99°C) y por último por los ABSs (110°C). Estos datos han sido contrastados con otro ensayo de mayor precisión. Con estos datos hemos podido estimar una temperatura óptima para la superficie de impresión.

Se han realizado también sendos ensayos DSC y TG. Con ellos se ha podido estudiar cuál es la temperatura de degradación de los diferentes materiales y cuál es la forma de degradación. Se ha analizado la absorción de agua, que se sitúa en un 3% para el ABS y nula para el PLA. La primera de las degradaciones ocurre con los PLA. El PLA es seguido en la degradación por el ABS Transparente, el MBS, y por último el grueso de ABSs. El estudio de la energía de activación nos ha demostrado que la menor de las E_a corresponde al ABS Natural, los ABS con aditivos-tintes y los PLAs se encuentran en un mismo rango y por último la mayor de las E_a corresponde al ABS transparente.

En el estudio mecánico se ha analizado tanto el módulo de Young como la tensión máxima y la deformación a rotura. Se han vertido diferentes conclusiones pero la más importante de ellas es la mayor resistencia a tracción del ABS transparente (MBS) y la mayor deformación del PLA. Las muestras con un alto grado de humedad no modifican las propiedades de una manera considerable.

En cuanto al ensayo de micrografía, nos ha permitido esclarecer cómo se produce la rotura de la pieza a nivel macroscópico. Hemos podido comprobar la actuación de una sucesión de fibras que trabajan como si estuvieran sometidas a un ensayo de tracción individual, así algunas de ellas se rompen y otras permiten la formación de los cuellos de estricción.

6. FUTUROS TRABAJOS

Dado el amplio campo que se abre con la impresión 3D en los próximos años, muchos trabajos futuros pueden ampliar este estudio. A continuación se presentan algunos de ellos.

- **Reología:** realización de un estudio reológico de los diferentes materiales con el fin de estudiar la viscosidad y el flujo del material a través del inyector.
- **Adición de cargas metálicas:** creación de un material que incluya pequeñas partículas que no influyan en el proceso de impresión pero que mejoren considerablemente las propiedades del material. Uno de los posibles estudios puede ser la introducción de partículas metálicas o magnéticas con el fin de conseguir un híbrido entre ambos materiales.
- **Nuevos materiales:** realización de pruebas con nuevos materiales poliméricos. Actualmente pocos polímeros son usados en la impresión 3D de la gran cantidad de termoplásticos que existen.

APÉNDICE 1: DATOS ENSAYOS TÉRMICOS

ABS Cambio de color con la temperatura

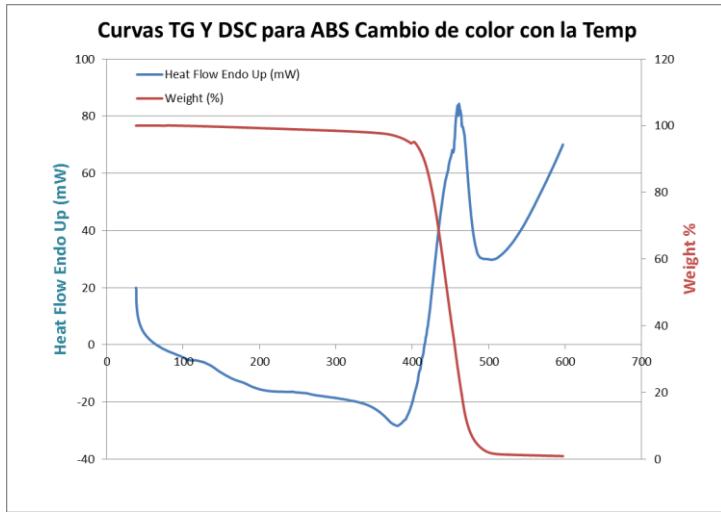


ILUSTRACIÓN 136. CURVA TG Y DSC CAMBIO DE COLOR CON LA TEMPERATURA

ABS Fluorescente

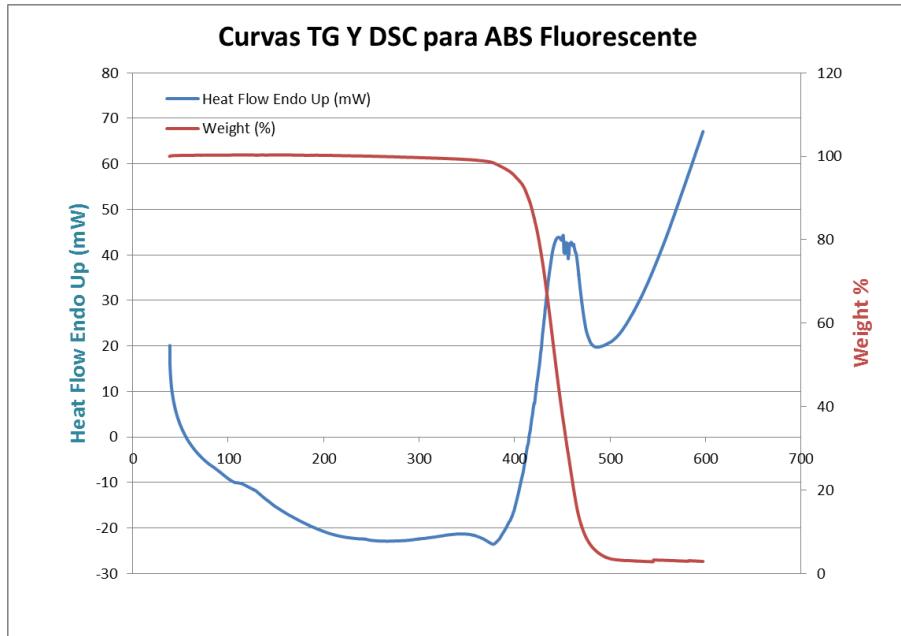


ILUSTRACIÓN 137. CURVA TG Y DSC ABS FLUORESCENTE

APÉNDICE 2: DATOS TRACCIÓN

A continuación se ofrecen los datos obtenidos en los ensayos de tracción para cada una de las configuraciones y materiales. En la tabla se encuentra la media de las 5 probetas y la desviación estándar.

CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 100% RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	778,49	22,03	0,0544
Desviación	22,26	0,90	0,0111

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	719,29	21,02	0,0617
Desviación	21,05487355	1,207034935	0,00198578

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	920,14	26,61	0,0698
Desviación	5,333632283	0,94026592	0,00900722

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria

Media	928,61	34,45	0,1500
Desviación	32,72117714	0,907432275	0,01987888

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	882,00	23,66	0,0530
Desviación	36,53163059	0,920018116	0,00282135

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	1352,84	27,84	0,1241
Desviación	164,5157205	0,719652694	0,03742103

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 100	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	1264,51	29,88	0,1450
Desviación	4,25979264	0,04	0,03109024

CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 50% RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	531,32	14,48	0,0544
Desviación	7,522054241	0,378989886	0,00285832

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	444,79	12,15	0,0627
Desviación	12,25685251	0,145492268	0,0032187

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria

Media	658,64	18,95	0,0722
Desviación	5,556566686	0,53582211	0,00412593

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	547,91	18,22	0,0834
Desviación	10,40454388	0,336065276	0,00262107

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	544,49	15,03	0,0727
Desviación	22,7333023	0,199565436	0,01490805

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	712,65	15,33	0,1125
Desviación	49,59507544	0,765658758	0,0371097

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	625,52	12,13	0,1330
Desviación	19,44795448	0,902791966	2

CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 20% DE RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	428,90	13,21	0,0774
Desviación	8,722707913	0,171168932	2

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	288,90	10,04	0,0736
Desviación	14,93221462	0,642806347	1

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	452,90	13,05	0,0692
Desviación	51,94230678	1,263105401	9

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria

Media	362,58	12,20	0,0875
Desviación	35,69358906	1,142103323	0,0078015

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	322,75	10,33	0,0677
Desviación	17,40072508	0,418688428	2

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	429,84	10,11	0,1302
Desviación	7,840210456	0,086216781	6

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	466,77	10,11	0,1391
Desviación	18,32501114	0,470641672	4

CONFIGURACIÓN MALLADO 45º 10% DE RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	382,77	12,61	0,0929
Desviación	24,03220184	0,478359697	6

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	249,45	9,08	0,0845
Desviación	53,28370889	0,534540301	0,0108302

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
-----------	--------------	-------------	-------------

45 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	339,39	10,36	0,0862
Desviación	8,367120174	0,193132079	0,0073146

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	340,77	10,75	0,1200
Desviación	5,361504764	1,046756896	6

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
45 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria

Media	394,93	11,95	0,0770
Desviación	19,41266275	0,278018441	1

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	383,82	9,85	0,1327

Desviación	40,62457179	1,064534327	0,04622708
------------	-------------	-------------	------------

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	328,63	8,05	0,1513
Desviación	64,82039365	0,727671934	0,05004811

CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 80% DE RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 80	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	818,5266667	22,36733333	0,0603
Desviación	5,83	0,69	5

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 80	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	638,3966667	14,10036667	0,0549
Desviación	46,60	1,20	7

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 80	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	656,1333333	17,38133333	0,0582
Desviación	46,54	0,77	9

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 80	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria

Media	772,16	28,31	0,0946
Desviación	39,43	1,29	0,01073918

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 80	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	828,8533333	21,14333333	0,0480
Desviación	20,67	1,12	0,00358515

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 80	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	967,09	21,08	0,2495
Desviación	19,70	0,75	0,2775619

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 80	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	875,46	17,91	0,0952
Desviación	26,68	0,47	0,00986053

CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 50% DE RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	619,29	15,70	0,0502
Desviación	13,22	1,31	4

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	535,49	13,15	0,0591
Desviación	31,96	0,38	9

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	538,31	15,53	0,0590
Desviación	229,05	2,23	0,00434051

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	623,52	20,62	0,0680
Desviación	28,24	0,36	0,001

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	697,89	17,57	0,0579
Desviación	50,44	0,93	1

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	759,75	14,40	0,1070
Desviación	40,36	0,92	5

Media	794,81	15,59	0,0702
Desviación	29,19	0,57	9

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 50	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	405,47	12,82	0,0733
Desviación	8,54	0,02	2

CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 20% DE RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	393,29	12,19	0,0803
Desviación	35,13	1,62	5

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	334,00	10,28	0,0698
Desviación	27,65	1,85	8

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	460,25	14,01	0,0674
Desviación	97,63	0,79	5

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	530,64	11,03	0,1332
Desviación	21,51	0,40	8

Media	405,47	12,82	0,0733
Desviación	8,54	0,02	2

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	393,61	12,48	0,0678
Desviación	10,54	1,14	8

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	457,46	11,19	0,1555
Desviación	39,36	0,75	9

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 20	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	530,64	11,03	0,1332
Desviación	21,51	0,40	8

CONFIGURACIÓN MALLADO PANEL DE ABEJA 10% DE RELLENO

ABS NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	328,43	9,80	0,0777
Desviación	12,33	0,48	2

ABS ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	445,12	13,47	0,0695
Desviación	10,15	0,48	3

ABS VERDE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	356,89	10,28	0,0765
Desviación	22,46	0,32	6

ABS TRANSPARENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	322,92	11,77	0,1042
Desviación	22,46	0,32	6

Desviación	63,84	1,78	0,02388186 2
-------------------	-------	------	-----------------

ABS FLUORESCENTE	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	336,68	11,08	0,0675
Desviación	4,95	0,82	9

PLA NATURAL	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
--------------------	---------------------	--------------------	--------------------

HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	523,05	12,13	0,1716
Desviación	71,00	0,81	0,03836096 1

PLA ROJO	Módulo Young	Tensión máx	Defo rotura
HO 10	E (MPa)	Sigma r (MPa)	Unitaria
Media	472,12	9,45	0,1341
Desviación	16,84	0,42	0,03383080 5

APÉNDICE 3: MICROGRAFÍA ESTEROSCÓPICA

A continuación se presentan las micrografías que no han sido presentadas en la discusión de resultados.

ABS Rojo

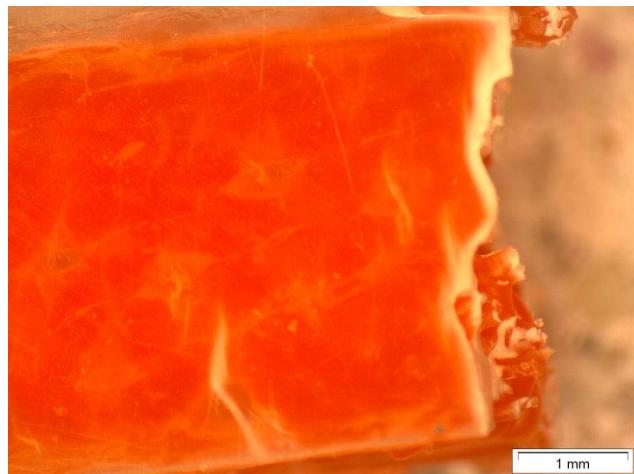


ILUSTRACIÓN 138. CORTE PROBETA ABS ROJO MALLADO HONEY 80%



ILUSTRACIÓN 139. CORTE ABS ROJO MALLADO 45º 10%

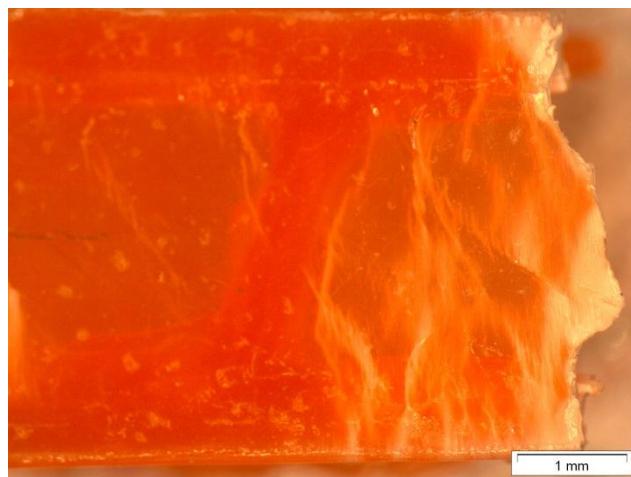


ILUSTRACIÓN 140. CORTE PROBETA ABS Rojo MALLADO HONEY 20%



ILUSTRACIÓN 141. DETALLE PROBETA MALLADO HONEYCOMB 10% SIN TESTEAR



ILUSTRACIÓN 142. DETALLE EN EL CORTE PROBETA MALLADO HONEYCOMB 10%

PLA Rojo

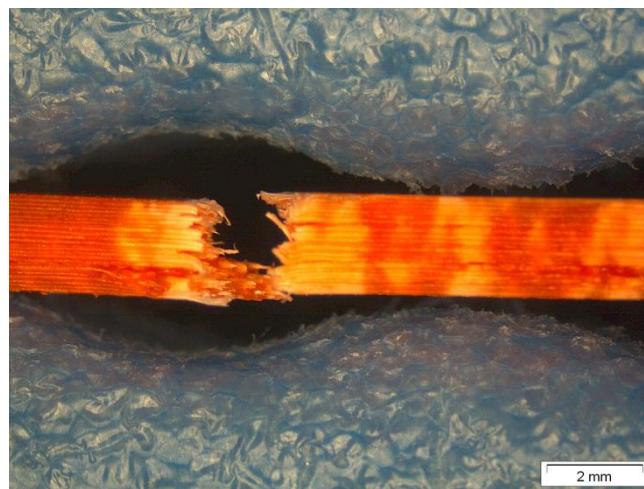


ILUSTRACIÓN 143. DETALLE CORTE LATERAL PLA Rojo MALLADO HO 80%

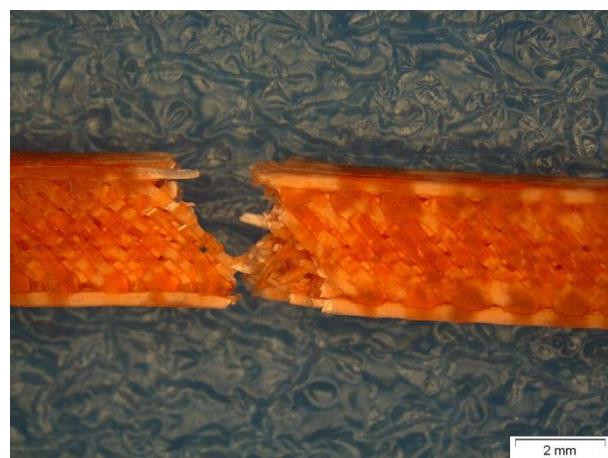


ILUSTRACIÓN 144. CORTE FRONTEL PROBETA PLA Rojo HO 80%

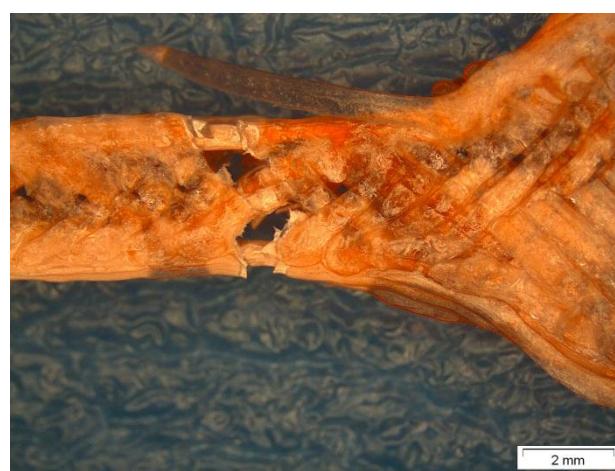


ILUSTRACIÓN 145. DETALLE CORTE PROBETA PLA Rojo MALLADO 45 10%

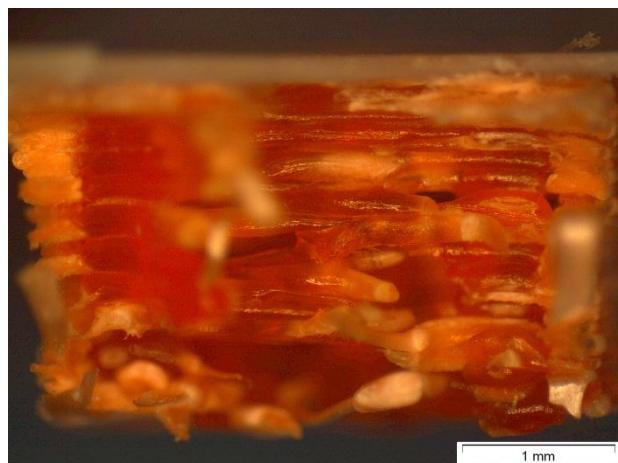


ILUSTRACIÓN 146. DETALLE SECCIÓN DE CORTE PROBETA PLA RoJO MALLADO 45 20%

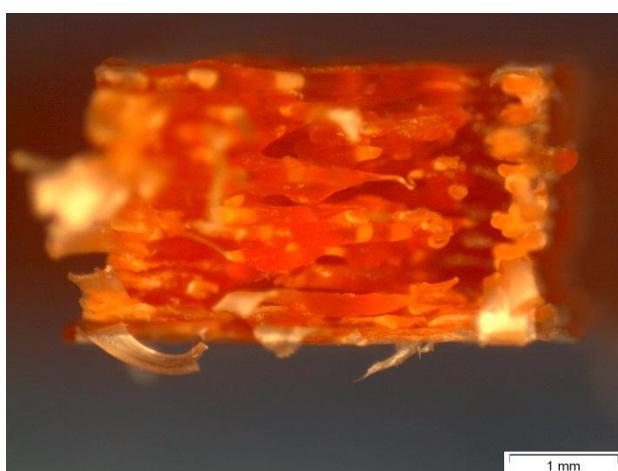


ILUSTRACIÓN 147. DETALLE SECCIÓN DE CORTE PLA RoJO MALLADO 45 50%

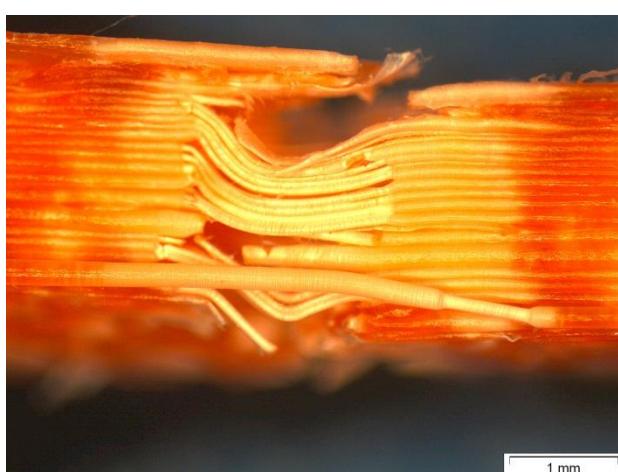


ILUSTRACIÓN 148. VISTA LATERAL DE LA DEFORMACIÓN DE UNA PROBETA DE PLA RoJO MALLADO HO
50

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Fabricación aditiva.....	11
Ilustración 2. Proceso de impresión por Binder Jetting.	12
Ilustración 3. Piezas fabricadas mediante Material Jetting.....	13
Ilustración 4. Proceso Powder Bed Fusion	14
Ilustración 5. Detalle de un proceso de Directed Energy Deposition	14
Ilustración 6. Proceso Sheet Lamination.....	15
Ilustración 7. Proceso VAT Photopolimerization.....	15
Ilustración 8. Proceso de extrusión de material	16
Ilustración 9. Detalle Patente Stratasys	17
Ilustración 10. Impresora Makerbot Replicator 2	18
Ilustración 11. Estructuras amorfía y cristalina.....	20
Ilustración 12.Calor frente a temperatura para un polímero cristalino (izq) y uno amorfó (dch)	
.....	20
Ilustración 13. Monómeros que componen el ABS.....	21
Ilustración 14. Proceso de Polimerización en Emulsión del ABS.....	22
Ilustración 15. Proceso polimerización en masa ABS.....	22
Ilustración 16. Proceso polimerización en suspensión.	23
Ilustración 17. Estructura Ácido Poliláctico.....	24
Ilustración 18.Esquema de la producción de PLA	24
Ilustración 19. Detalle de una T_g en una curva DSC	27
Ilustración 20. Detalle de una cristalización en una curva DSC.....	27
Ilustración 21.Detalle de una fusión en una curva DSC	28
Ilustración 22. Detalle de una curva DSC con los diferentes estados	28
Ilustración 23. Esquema de las Áreas S1 S2 y S3	29
Ilustración 24. Curvas Tensión-Deformación típicas de los polímeros	32
Ilustración 25. Mecanismos de deformación	32
Ilustración 26. Detalle del efecto de la temperatura en la curva tensión deformación del PMMA	
.....	33
Ilustración 27. Curva tensión deformación del policarbonato. Detalle Probeta	34
Ilustración 28. Deformación Elástica en Polímeros Semicristalinos.	35
Ilustración 29. Deformación plástica de polímeros semicristalinos.....	35
Ilustración 30. Ensayo tensión deformación. Detalle interior probeta.....	36
Ilustración 31.Capa Límite de lubricante entre la superficie metálica y el polímero fundido	38
Ilustración 32. Mallado a 45° vs Mallado Panel de Abeja (Honeycomb)	41
Ilustración 33. Plan experimental	43
Ilustración 34. ABS Natural en bobina	44
Ilustración 35. ABS Rojo en bobina	44
Ilustración 36. ABS Cambio de color con la temperatura	45
Ilustración 37. ABS fluorescente con y sin Luz	45
Ilustración 38. ABS Transparente	46
Ilustración 39. PLA Natural.....	46
Ilustración 40. Propiedades PLA 4032D NatureWorks.....	47

Ilustración 41. PLA Rojo.....	47
Ilustración 42. Probetas tipo 5A. Probetas pequeñas.....	48
Ilustración 43. Probeta 5A diseñada en SolidWorks	48
Ilustración 44. Detalle sección central probeta 5 ^a	49
Ilustración 45. Vista General Slic3r con la placa de probetas	50
Ilustración 46. Visión 3D de la cama de la impresora	50
Ilustración 47. Detalle Ventana Print Settings. Layers and Perimeters. Slic3r.....	51
Ilustración 48. Detalle pestaña de Relleno Slic3r.....	51
Ilustración 49. detalle pestaña de velocidad Slic3r.....	52
Ilustración 50. Detalle pestaña Rodeo	52
Ilustración 51. Detalle ventana Filamento Slic3r	53
Ilustración 52. Detalle ventana Configuración de la impresora.....	53
Ilustración 53. Detalle Archivo G-Code de control de la impresora.....	54
Ilustración 54. Detalle Software de Gestión de la impresora. Prinrun	55
Ilustración 55. Modelo de impresora 3D usada. Prusa I3 BLACK edition.....	55
Ilustración 56. Detalle de impresión de la placa de 6 probetas para ABS Natural Mallado HO 10% Relleno.....	56
Ilustración 57. Detalle de la emisión de humos de degradación de ABS	58
Ilustración 58. detalle resultado final de un ensayo de tracción	59
Ilustración 59. Detalle Temperatura de transición vitrea ABS Rojo.....	62
Ilustración 60. Detalle Tg para ABS Natural (ensayo comprobación)	63
Ilustración 61. Detalle Tg, Tc y Tm para PLA Rojo	63
Ilustración 62. Ensayo comprobación Tg, Tc, Tm PLA Natural	64
Ilustración 63. Detalle Tg PLA Y ABS rojo. Muestra agua	64
Ilustración 64. Curva TG y DSC ABS Rojo.....	65
Ilustración 65. Curva TG y DSC para ABS Transparente	66
Ilustración 66. Curva TG y DSC PLA Rojo	67
Ilustración 67. Curva DSC para todos los materiales ensayados.....	67
Ilustración 68. Curva TG para todos los Materiales ensayados	68
Ilustración 69. Curva TG y DSC ABS Rojo muestra en agua.....	69
Ilustración 70. Curva TG y DSC PLA Rojo muestra en agua	69
Ilustración 71. Curva comparación TG ABS Rojo.....	71
Ilustración 72. Comparación DTG para ABS Rojo	71
Ilustración 73. Curva TG ABS Transparente	72
Ilustración 74. Comparación DTG para ABS Transparente.....	72
Ilustración 75. Curva TG PLA Natural	73
Ilustración 76. Comparación DTG para PLA Natural	73
Ilustración 77. Energía de Activación por el método FWO para el ABS	75
Ilustración 78. Energía de Activación por el método KAS del ABS	76
Ilustración 79. Energía de Activación por el método FWO para el PLA	76
Ilustración 80. Energía de Activación por el método KAS para el PLA	77
Ilustración 81. Curva Tensión Deformación ABS Natural.....	77
Ilustración 82. Módulo de Young para las diferentes configuraciones de ABS Natural	79
Ilustración 83. Tensión Máxima para las diferentes configuraciones de ABS natural	79
Ilustración 84. Deformación a rotura del ABS natural para sus diferentes configuraciones.....	80

Ilustración 85. Módulo de Young para el ABS Rojo en sus Diferentes configuraciones	80
Ilustración 86. Tensión máxima para las diferentes configuraciones de ABS Rojo.....	81
Ilustración 87. Deformación a rotura para las diferentes configuraciones de ABS Rojo	81
Ilustración 88. Módulo de Young para las diferentes configuraciones de ABS cambio de color con la temp.....	82
Ilustración 89. Tensión Máxima para las diferentes configuraciones de ABS cambio de color con la temperatura	82
Ilustración 90. Deformación rotura para las diferentes configuraciones del ABS cambio de color con la temperatura.....	83
Ilustración 91. Módulo de Young para las diferentes configuraciones del ABS Fluorescente....	83
Ilustración 92. Tensión Máxima para las diferentes configuraciones de ABS Fluorescente.....	84
Ilustración 93. Deformación a rotura para las diferentes configuraciones de ABS Fluorescente	84
Ilustración 94. Módulo de Young para las diferentes configuraciones de ABS Transparente	85
Ilustración 95. Tensión Máxima para las diferentes configuraciones de ABS Transparente.	85
Ilustración 96. Deformación a rotura para las diferentes configuraciones de ABS Transparente	86
Ilustración 97. Comparación para todas las configuraciones de todos los ABS.....	86
Ilustración 98. Deformación a rotura para las diferentes configuraciones de todos los ABS ensayados.....	87
Ilustración 99. Módulo de Young para las diferentes configuraciones de PLA Natural.....	89
Ilustración 100. Tensión máxima para las diferentes configuraciones de PLA natural	90
Ilustración 101. Deformación a Rotura para las diferentes configuraciones de PLA Natural.....	90
Ilustración 102. Módulo de Young para las diferentes configuraciones de PLA Rojo	91
Ilustración 103. Tensión Máxima para las diferentes configuraciones de PLA Rojo.....	91
Ilustración 104. Deformación a rotura de las diferentes configuraciones de PLA Rojo	92
Ilustración 105. Tensiones Máximas para las diferentes configuraciones de PLA Natural y Rojo	92
Ilustración 106. Deformación a rotura para las diferentes configuraciones de PLA Natural y Rojo	93
Ilustración 107. Tensión máxima Mallado 45º 100% VS HO 80%	94
Ilustración 108. Tensión Máxima mallado 45º 100% VS HO 80%. Normalizado.....	95
Ilustración 109. Defr. a rotura 45º 100% VS Honeycomb 80%	95
Ilustración 110. Mallado 45º 100% VS Honeycomb 80%. Normalizado	96
Ilustración 111. Tensión Máxima para los diferentes materiales. Mallado 45º 100% VS 45º 20%	97
Ilustración 112. Tensión máxima para los diferentes materiales. Mallado 45º 100% vs 45º 20%. Normalizado	97
Ilustración 113. Deformación a rotura para los diferentes materiales. Mallado 45º 100% VS 45º 20%.....	98
Ilustración 114. Deformación a Rotura para los diferentes materiales. Mallado 45º 100% VS 45º 20%. Normalizado	98
Ilustración 115. Comparación Tensión Máxima ABS VS PLA. Natural y Rojo.....	99
Ilustración 116. Comparación de la deformación a rotura para ABS y PLA Natural y Rojo	99
Ilustración 117. Sección de corte probeta ABS 45 100%	103

Ilustración 118. Corte probeta 45 50% ABS Rojo	103
Ilustración 119. Corte 45 20% ABS Rojo. Detalle del punto de unión central (Izq) y del mallado interno (Dcha)	104
Ilustración 120. Corte ABS 45 10%. Detalle corte en la Izq	104
Ilustración 121. Base de la probeta 45 100 ABS Rojo	104
Ilustración 122. Base probeta 45 50% ABS Rojo	105
Ilustración 123. Base probeta 45 20% ABS Rojo	105
Ilustración 124. Detalle corte probeta 45 10% ABS Rojo.	106
Ilustración 125. Corte HO 80%. ABS Rojo.....	106
Ilustración 126. Corte Probeta HO 50% ABS Rojo.....	107
Ilustración 127. Base del corte de la probeta HO 50% de ABS Rojo.	107
Ilustración 128. Cortes de las Probetas HO 20% (Izq) y HO 10% (Dcha) ABS Rojo.....	108
Ilustración 129. Superficie de la probeta 45 100% de PLA Rojo en la zona de rotura (Dcha) y en otra zona alejada del corte (Izq).....	108
Ilustración 130. Corte de la probeta 45 50% (Izq) y de 45 20% (Dcha) para el PLA rojo	109
Ilustración 131. Vista Lateral 45 100% (Izq) y 45 50% (Dcha) de PLA Rojo	109
Ilustración 132. Probetas 45 100% (Izq) y HO 80% (Dcha) de PLA Rojo.....	110
Ilustración 133. Vista lateral de la probeta 45 10% de PLA Rojo	110
Ilustración 134. Detalle vista del corte de la probeta 45 10% de PLA Rojo	111
Ilustración 135. Vista lateral de una probeta sin romper de HO 50% PLA Rojo	111
Ilustración 136. Curva TG y DSC Cambio de color con la temperatura.....	117
Ilustración 137. Curva TG y DSC ABS Fluorescente	117
Ilustración 138. Corte probeta ABS Rojo mallado Honey 80%.....	125
Ilustración 139. Corte ABS Rojo mallado 45º 10%	125
Ilustración 140. Corte Probeta ABS Rojo Mallado Honey 20%	126
Ilustración 141. Detalle Probeta mallado Honeycomb 10% sin testear.....	126
Ilustración 142. Detalle en el corte probeta mallado honeycomb 10%.....	126
Ilustración 143. Detalle corte lateral PLA Rojo Mallado HO 80%.....	127
Ilustración 144. Corte Frontal probeta PLA Rojo HO 80%.....	127
Ilustración 145. Detalle corte probeta PLA Rojo Mallado 45 10%	127
Ilustración 146. Detalle Sección de corte Probeta PLA Rojo mallado 45 20%	128
Ilustración 147. Detalle sección de corte PLA Rojo mallado 45 50%	128
Ilustración 148. Vista lateral de la deformación de una probeta de PLA Rojo mallado HO 50	128

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Categorías de fabricación aditiva definidas por la astm.....	11
Tabla 2. Consumo ABS en España para impresión 3D.....	23
Tabla 3. Consumo PLA impresión 3D España	25
Tabla 4. Medidas de las probetas tipo 5 ^a	48
Tabla 5. Temperatura de transición vítreo y capacidad calorífica para los diferentes materiales.	61
Tabla 6. Comparación Tg, Tc y Tm PLA, ABS Rojo muestra con agua	65
Tabla 7. Temperatura de base caliente recomendada para la impresión de los diferentes materiales.....	70
Tabla 8. Temperatura IPDT e IDT para los diferentes materiales IPDT	74
Tabla 9.Tensiones máximas medias para las diferentes configuraciones de ABS	87
Tabla 10. Deformación a rotura para las diferentes configuraciones de todos los ABS ensayados	88
Tabla 11. Propiedades genéricas del ABS.....	89
Tabla 12. Tensiones máximas para las diferentes configuraciones de PLA Natural y Rojo	92
Tabla 13.Deformación a rotura para las diferentes configuraciones de PLA natural y rojo.....	93
Tabla 14. Propiedades del PLA Natural	93
Tabla 15. Comparación Propiedades mecánicas ABS y PLA muestras agua	100
Tabla 16. Datos relativos al coste de la impresión.....	101
Tabla 17. Coste total de impresión de las 6 probetas en función del material	101
Tabla 18. Tensiones medias de las diferentes probetas	102

REFERENCIAS

1. Crump, S.S., *Apparatus and Method for creating Three-Dimensional Objects*, in *United State Patent Office*1989, Stratasys Inc: United States of America. p. 15.
2. Ian Gibson, D.W.R., Brent Stucker, *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. 2009 ed2009: Springer. 460.
3. Neil Hopkinson, R.H., Philip Dickens, *Rapid Manufacturing: an industrial revolution for the Digital Age*. 2006 ed2006: John Wiley & Sons, Ltd.
4. ASTM, *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*, in *Active Standard ASTM F2792 12a2012*, ASTM International.
5. *Solid Print: Making Things with a 3D Printer Changes the Rules of Manufacturing*, in *The Economist*2012, The Economist Newspaper Limited: London.
6. *3D printing: The printed world*, in *The Economist*2011, The Economist Newspaper Ltd: London.
7. Zopf, D.A., et al., *Bioresorbable Airway Splint Created with a Three-Dimensional Printer*. New England Journal of Medicine, 2013. **368**(21): p. 2043-2045.
8. Chaput, C.a.L., J.B., *3-D Printing Methods*. Ceramic Industry, 2011: p. 15-16.
9. Stratasys. *How PolyJet 3D Printing Works*. 2013; Available from: <http://www.stratasys.com/3d-printers/technology/polyjet-technology>.
10. Valavaara, V., *Topology Fabrication Apparatus*, in *United States Patent Office*1986: EEUU. p. 9.
11. Masters, W.E., *Computer Automated Manufacturing System*, in *United States Patent Office*1984: EEUU. p. 10.
12. RepRap. *RepRap Project definition*. 2013; Available from: http://reprap.org/wiki/Main_Page.
13. Gomez, J.G. *Proyecto Clone Wars*. 2013; Available from: http://www.reprap.org/wiki/Clone_wars.
14. Domininghaus, H., *Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications*2000: Hanser Gardner Publications.
15. Margolis, J.M., *Engineering Plastics Handbook*2006: McGraw-Hill.
16. Auras, R.A., et al., *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*2011: Wiley.
17. Plastemart. *Starch-based plastic accounted for 90% of global consumption of biodegradable*. 2009; Available from: http://www.plastemart.com/plastic-facts-information.asp?news_id=19315&news=Starchbased-plastic-accounted-for-90-of-global-consumption-of-biodegradable-plastics-in-2009.
18. Centric, W., *Reducing Resources: From Earth To Resin. PLA vs PLASTICS*, 2009.
19. Höhne, G., W. Hemminger, and H.J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*2003: Springer.
20. Jin F-L, P.S.-J., *Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. Polymer Degradation and Stability*. 2012.
21. CD, D., *Estimating Thermal Stability of experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis*. Analytical Chemistry, 1961.
22. Vyazovkin, *Model-free kinetics - Staying free of multiplying entities without necessity*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006.
23. Flynn JH, W.L., *A Quick Direct Method for Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data*. Journal of Polymer Science, 1966.
24. Ozawa, *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965.
25. Doyle, *Series Approximations to Equation of Thermogravimetric Data*. Nature, 1965.

26. Chenier, P.J., *Survey of Industrial Chemistry* 2002: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
27. Materiales, U.d.O.D.d., *Asignatura: Materiales no metálicos. Tema 14: Resistencia Polímeros.* p. 80.
28. Gomis, A.M., *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades* 2012: Publicaciones de la Universidad de Alicante.
29. Crawford, R.J., *Plastics Engineering* 1998: Butterworth-Heinemann.
30. ChemNET. *Solvent 23HRR RED.* 2013; Available from:
<http://china.chemnet.com/trade/detail--12547787.html>.
31. technology, S.C.B. *DataSheet for 1-(methylamino)anthraquinone* 2013; Available from:
<http://www.scbt.com/es/datasheet-206112-1-methylaminoanthraquinone.html>.
32. LTD, L.C. *Phosphorescent Plastic.* Available from:
http://www.lightlead.com/Photoluminescent_Products/Phosphorescent_Plastic.htm.
33. NatureWorksLLC. *Ingeo Biopolymer 4032D. Biaxially Oriented Films- High Heat.* 2013; Available from:
http://www.natureworksllc.com/~/media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4032D_films_pdf.pdf.
34. Ranellucci, A. *Slic3r G-code generator for 3D printers.* 2013; Available from:
<http://slic3r.org/about>.
35. Forum, R. *G-Code programming language.* 2013; Available from:
<http://reprap.org/wiki/G-code>.
36. Kliment. *G-Code sending applications. Printron.* 2013; Available from:
<http://reprap.org/wiki/Printron>.

