



# MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

## FABRICACIÓN BAJO DEMANDA POR EXTRUSIÓN DE FILAMENTO A MEDIDA PARA IMPRESIÓN 3D POR FDM DE COMPONENTES MECÁNICOS DE ALTA RESISTENCIA

Autor: Jaime Guerrero Duque

Directora: Eva Paz Jiménez

Madrid

Junio de 2021

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título  
Fabricación bajo demanda por extrusión de filamento a medida para impresión 3D por  
FDM de componentes mecánicos de alta resistencia  
en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el  
curso académico 2020/2021 es de mi autoría, original e inédito y  
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos.  
El Proyecto no es plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido  
tomada de otros documentos está debidamente referenciada.



Fdo.: Jaime Guerrero Duque

Fecha: 28/06/2021

Autorizada la entrega del proyecto  
EL DIRECTOR DEL PROYECTO



Fdo.: Eva Paz Jiménez

Fecha: 28/06/2021





**COMILLAS**

UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

TRABAJO FIN DE MÁSTER

FABRICACIÓN BAJO DEMANDA POR EXTRUSIÓN  
DE FILAMENTO A MEDIDA PARA IMPRESIÓN 3D  
POR FDM DE COMPONENTES MECÁNICOS DE  
ALTA RESISTENCIA

Autor: Jaime Guerrero Duque

Directora: Eva Paz Jiménez

Madrid

# FABRICACIÓN BAJO DEMANDA POR EXTRUSIÓN DE FILAMENTO A MEDIDA PARA IMPRESIÓN 3D POR FDM DE COMPONENTES MECÁNICOS DE ALTA RESISTENCIA

**Autor: Guerrero Duque, Jaime.**

Director: Paz Jiménez, Eva.

Entidad Colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

## RESUMEN DEL PROYECTO

**Palabras clave:** impresión 3D, FDM, PLA, propiedades mecánicas, grafeno

### 1. Introducción

La impresión 3D es una de las tendencias actuales en fabricación. Gracias a la bajada del precio de las impresoras, se ha producido un aumento del interés en ella. Algunas de las principales ventajas de la impresión 3D son que permite realizar prototipos de manera rápida a un coste muy bajo y la libertad de diseño que permite. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes resulta ser las propiedades mecánicas de los productos fabricados mediante este método. Este aspecto será una de las partes fundamentales del proyecto.

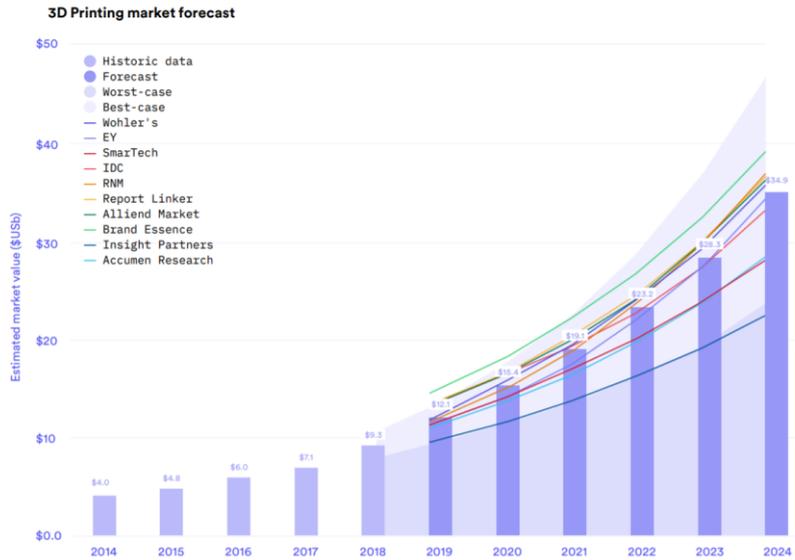
Este proyecto se centrará en la fabricación bajo demanda por extrusión de filamento de polímero a medida, para impresión 3D, con el método FDM (Fused Deposition Modeling). El objetivo de producción está centrado en componentes mecánicos de alta resistencia. Para ello, se realizará un estudio de los diferentes métodos de fabricación aditiva, centrado sobre todo en el FDM. Después, una investigación sobre materiales con propiedades interesantes para nuestro propósito. Una vez se haya elegido el material más interesante, para poder extruirlo a medida, se utilizará la extrusora de la escuela para crear hilo, a partir de granza comercial. Finalmente, se aplicará un endurecedor en forma de grafeno para poder aplicarlo a componentes de alta resistencia.

Una vez se tengan los tres filamentos, se realizarán diferentes ensayos al filamento para tratar de predecir el comportamiento frente a la impresión. Para ello, se realizarán ensayos de degradación, de DSC (Differential Scanning Calorimetry) y de tracción. Una vez realizado esto, se realizarán ensayos de tracción al material impreso mediante FDM para conocer el resultado de mezclar el material elegido con grafeno.

### 2. Estado del arte

La impresión 3D, en inglés *Additive Manufacturing*, consiste en el proceso por el que se crean objetos físicos mediante la colocación de materiales en capas según un modelo digital. La impresión 3D, se puede utilizar tanto para realizar prototipos rápidos a un coste reducido, como para productos finales que necesiten altos niveles de tecnología.

Esta tecnología de fabricación es muy moderna, ya que se inventó en el 1983 de la mano de Charles W. Hull, el cual es el primero en imprimir una pieza en 3D mediante la estereolitografía.

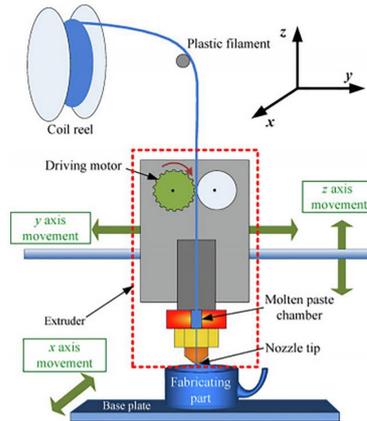


*Ilustración 1: Previsión de mercado de la impresión 3D [5]*

En cuanto a las tendencias del mercado, se observa un claro crecimiento año tras año, del 25% aproximadamente, tal y como se puede observar en la Ilustración 1. En este gráfico se incluyen beneficios no solo de la impresión 3D como tal, sino también de software relacionado, servicios y materiales.

De entre todas las tecnologías de fabricación 3D que existen, una de las más utilizadas es el FDM (Fused Deposition Modeling. Inventado por Scott Crump, el fundador de Stratasys, FDM es el método más utilizado hoy en día, debido a su facilidad de uso y la capacidad para crear geometrías complejas.

Primero se coloca una bobina de filamento termoplástico en la impresora. Una vez que la boquilla ha alcanzado la temperatura deseada, el filamento pasa a la boquilla donde se funde. Después, el material fundido se extruye en forma de hilo mediante el extrusor y se va depositando capa por capa en lugares predeterminados, donde se enfría y solidifica. Para llenar un área, numerosas pasadas son necesarias. Este proceso se repite hasta que se completa la pieza. En el caso de que se necesite utilizar un soporte, este se realizará de otro material.



*Ilustración 2: ejemplo esquemático del trabajo de una máquina FDM [20]*

En cuanto a sus principales ventajas, destacan su reducido coste del proceso y su velocidad de impresión. Sin embargo, los numerosos parámetros de los que depende la impresión son la principal limitación.

Existen diversos materiales poliméricos termoplásticos que se utilizan para FDM, entre ellos los más utilizados son ABS, Nylon o PLA. En este proyecto, se va a utilizar PLA por sus buenas propiedades mecánicas, su facilidad de extrusión y por ser un material compostable de origen natural.

### **Grafeno como agente de refuerzo de materiales poliméricos**

El grafeno está compuesto principalmente por carbono. Cuando los átomos de carbono presentan una hibridación  $sp^2$ , se dice que el carbono se encuentra en forma de grafito, aunque también puede presentar una disposición  $sp^3$ , que lo haría presentarse como diamante. El grafito es una estructura de enlaces covalentes de láminas de carbono. Si se consigue separar una lámina de átomos de carbono, se obtiene el grafeno.

Respecto a sus propiedades mecánicas, se estima que tiene un módulo de Young de unos 1000 GPa y una resistencia mecánica de 130 GPa, valores del orden de 1000 veces mayor que el de un polímero.

En este proyecto, se va a utilizar grafeno como agente de refuerzo para modificar las propiedades de un filamento de PLA.

### **3. Metodología**

Para el proyecto se utilizaron tres materiales: PLA Basic (filament2print, Nigrán, España), PLA Granulate (3D Evo, Utrech, The Netherlands), granza comercializada por 3D Evo, a partir de la cual se creará filamento mediante la extrusora; y el PLA reforzado con grafeno (Graphene Supermarket, Ronkonkoma, New York, EEUU), el cual se realizó también a partir de una granza. El dato clave que aporta esta granza es que tiene un contenido en carbono del 16%.

Para el ensayo de tracción de filamento se utilizaron segmentos de filamento de 100 mm de longitud, haciendo marcas a 20 mm de los extremos para colocar ahí las mordazas y que la longitud inicial de ensayo fuera 60 mm. Para realizar los ensayos se utilizó un dinamómetro digital IMADA ZP-200N con unas mordazas especiales para ensayos a tracción, a la vez que un micrómetro digital que medía la carrera.

Se ha estudiado el proceso de degradación del PLA mediante ensayos de envejecimiento sumergiendo el filamento en agua destilada a 60°C durante 1, 3 y 7 días, tras lo cual se determinó el agua absorbida, la masa perdida tras secar las muestras y se realizaron ensayos mecánicos y de DSC.

Para determinar las propiedades mecánicas se han realizado ensayos de DSC o calorimetría diferencial de barrido consiste en un análisis centrado en las características térmicas del material. En él se observarán los efectos de la temperatura en el caso que varíe la capacidad calorífica de la muestra. Con este ensayo se determinaron la temperatura de transición vítrea (Tg), la temperatura y entalpía de fusión de los filamentos, y su % de cristalinidad. Para ello, se realizó un ensayo dinámico llevando la muestra de 25°C a 250°C a una velocidad de 20°C/min. Tras este primer ciclo, la muestra se enfrió a una velocidad controlada de 20°C/min de nuevo hasta 25°C consiguiendo un segundo barrido.

Los ensayos de tracción a las probetas impresas se realizaron de acuerdo a la norma española UNE 116005, la cual hace referencia a ensayos de tracción para productos realizados mediante fabricación aditiva.

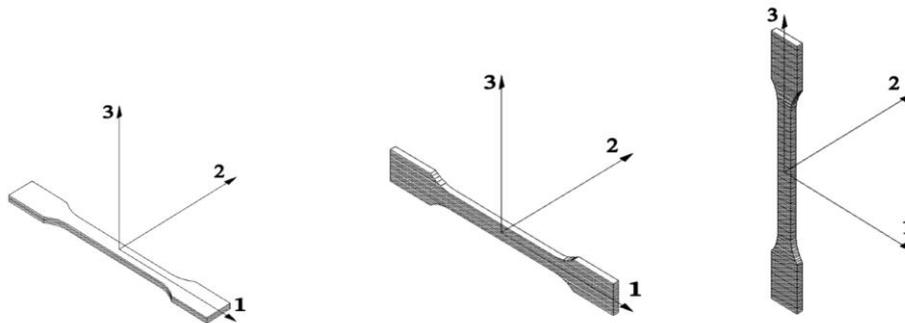
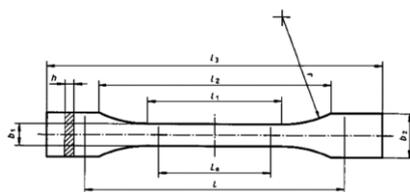


Ilustración 3: disposición de probetas en los ejes 123 para el ensayo de tracción

Para cada material, se imprimieron 5 probetas con las características que se muestran arriba, cada una con su cara perpendicular a un eje. De izquierda a derecha, se define cada probeta como probeta 1A-H, probeta 1A-C y 1AV-V. El último tipo no se ensayó debido a que era muy difícil realizar su impresión, y tras mucho intentos, se acabó por descartar. A partir de ahora cada probeta será referida con ese nombre.



Tipo de probeta	Medidas en milímetros	
	1A	1AV
$l_1$ Longitud de la zona paralela estrecha	$80 \pm 2$	
$l_2$ Distancia entre zonas paralelas anchas	$104 \text{ a } 113$	$74 \text{ a } 83$
$l_3$ Longitud total	$\geq 150$	$\geq 120$
r Radio	$20 \text{ a } 25$	
$b_1$ Anchura en la zona estrecha	$10 \pm 0,2$	
$b_2$ Anchura en los extremos	$20 \pm 0,2$	
h Espesor recomendado	$4 \pm 0,2$	$5 \pm 0,2$
$L_0$ Distancia entre marcas	$50 \pm 0,5$	$20 \pm 0,5$
L Distancia inicial entre mordazas	$115 \pm 1$	$85 \pm 1$

Ilustración 4: probeta de tracción tipo 1A y dimensiones

## 4. Resultados

## Resultados del ensayo de tracción de filamento

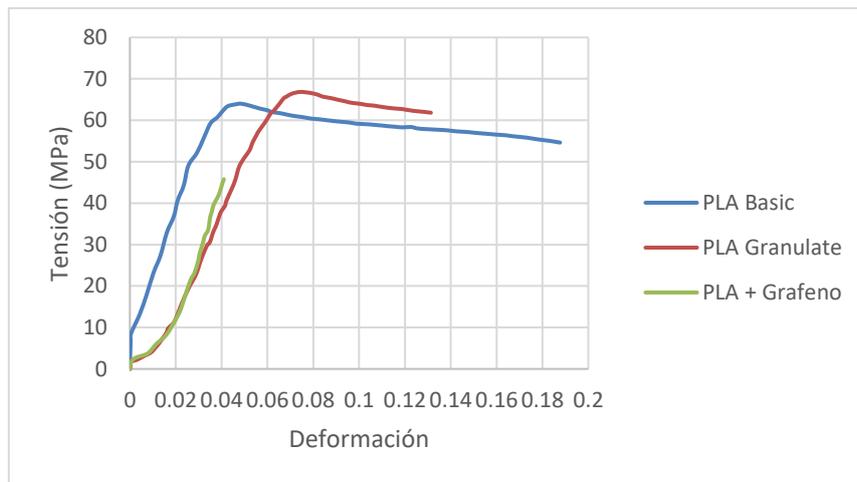


Ilustración 5: resultados del ensayo de tracción de filamento

Al comparar los ensayos de tracción de los 3 materiales, se puede observar cómo el filamento comercial (PLA Basic) es el material más dúctil de los 3, con una buena resistencia máxima y una gran capacidad de deformación plástica. En el caso del filamento preparado con granza (PLA Granulate), en comparación con el anterior, tiene una mayor resistencia, pero una menor capacidad de deformación plástica. Por último, se observa que el PLA con grafeno ha sido el material con peores resultados de los 3, obteniéndose la menor resistencia de rotura y demostrando una nula capacidad de deformarse plásticamente.

## Resultados del ensayo DSC

El estudio de las propiedades térmicas del filamento es muy importante ya que son propiedades fundamentales para la impresión 3D por FDM y para las propiedades mecánicas finales de las piezas impresas. Además, es necesario comprender el efecto que la adición del grafeno puede tener tanto en la fusión del material como en sus propiedades finales tras enfriarse y volver a solidificar.

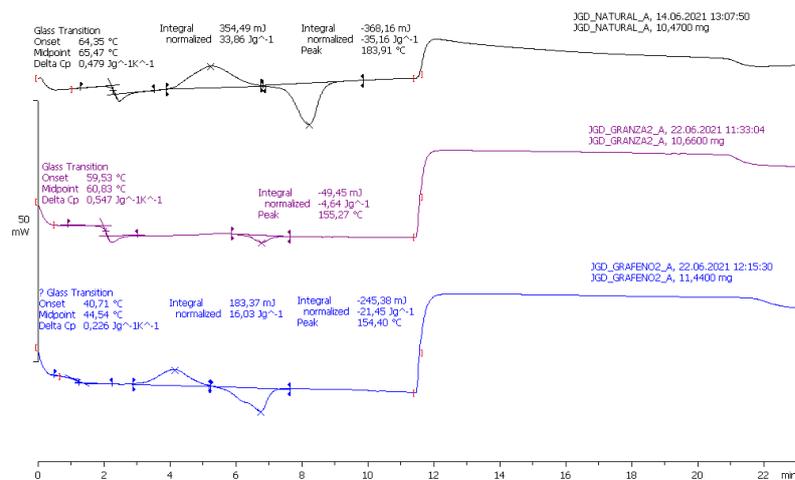


Ilustración 6: resultados del ensayo DSC sin degradación

Se ha determinado el grado de cristalización de las estructuras poliméricas de cada uno de los tres materiales después de la extrusión. Los resultados obtenidos sugieren que el filamento de PLA reforzado con grafeno y de PLA Granulate son más cristalinos que el

filamento de PLA Basic, pero aun así en todos los casos, se puede observar un bajo grado de cristalinidad.

Estos resultados parecen concordar con lo esperado por su aspecto exterior, ya que tanto el PLA Basic como el Granulate tienen un aspecto transparente, típico de materiales amorfos. Además, en el caso de la comparación de los dos tipos de PLA sin grafeno, los resultados obtenidos también concuerdan con los ensayos mecánicos, donde se puede observar que el PLA Granulate tiene mayor cristalinidad que el PLA Basic, lo que concuerda con que también tenga mayor resistencia mecánica pero menor ductilidad. En el caso del grafeno, la cristalinidad no puede correlacionarse directamente con las propiedades mecánicas debido a que la presencia de nanopartículas dentro del polímero altera el comportamiento esperado.

En cuanto a la temperatura de transición vítrea (TG), se ha observado que el PLA con grafeno tiene una menor TG que los otros dos materiales. Esta bajada de la TG con la presencia del grafeno puede ser debida a que las nanopartículas de grafeno provoquen que los enlaces que se forman entre las macromoléculas de la zona amorfa del polímero sean más débiles y estos requieran menos energía para romperse y realizar la transición vítrea.

## Resultados del ensayo de degradación

### PLA Basic

*Tabla 1: variación de masa tras degradación del PLA Basic*

	<b>Agua absorbida (%)</b>	<b>Variación de masa tras degradación (%)</b>
<b>PLA Basic degradado 1 día</b>	1.16	0.001
<b>PLA Basic degradado 3 días</b>	1.12	-0.037
<b>PLA Basic degradado 7 días</b>	1.18	0.121

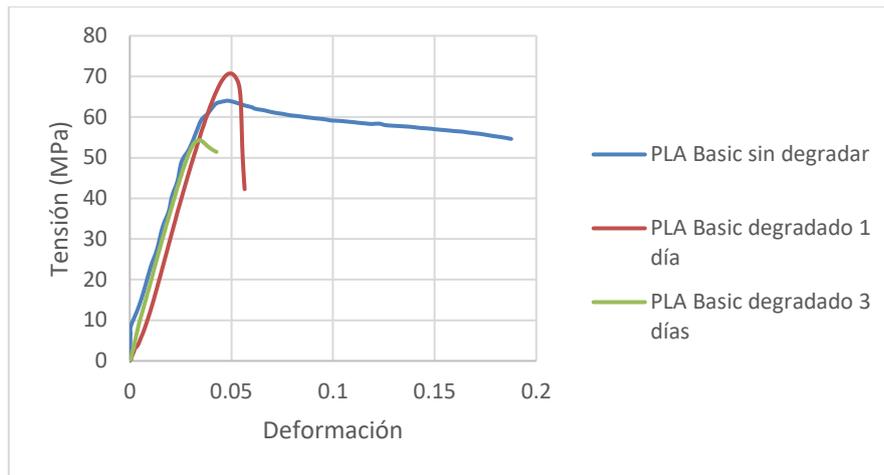


Ilustración 7: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Basic

La variación de masa tras encontrarse sumergido un día es menor que el 1%, por lo que se asume que para ese espacio de tiempo el material apenas sufre cambios estructurales. Respecto a las propiedades mecánicas, el proceso de degradación de un día hace que mejore el módulo elástico y la tensión máxima considerablemente, en un 7% para este último, por lo que puede que haya ocurrido una reorganización parcial de las moléculas que hacen que en ese sentido sea más difícil romper el material. Esto sugiere que se ha podido producir un ligero efecto de plastificación sin haber tenido lugar aún la degradación del material, lo que se corrobora al ver cómo tras un día el material sí que ha absorbido agua, pero tras eliminar el agua absorbida apenas ha habido una variación de la masa, indicando que no se ha producido degradación.

Respecto a los tres días de degradación, la tensión máxima disminuye considerablemente respecto a los valores anteriores, mientras que el módulo de elasticidad aumenta su valor, pero en poca cantidad. Esto podría estar relacionado con que la presencia continuada en humedad debilita las cadenas del PLA, pero que se puedan reorganizar para que resista bien un comportamiento elástico.

## PLA Granulate

Tabla 2: variación de masa tras degradación del PLA Granulate

	Agua absorbida (%)	Variación de masa tras degradación (%)
<b>PLA Granulate degradado 1 día</b>	1.27	0.05
<b>PLA Granulate degradado 3 días</b>	0.86	-0.24
<b>PLA Granulate degradado 7 días</b>	1.52	0.18

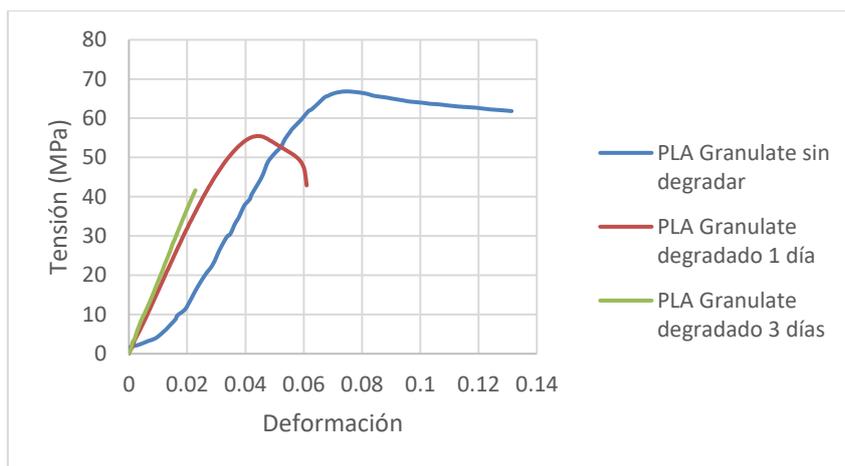


Ilustración 8: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Granulate

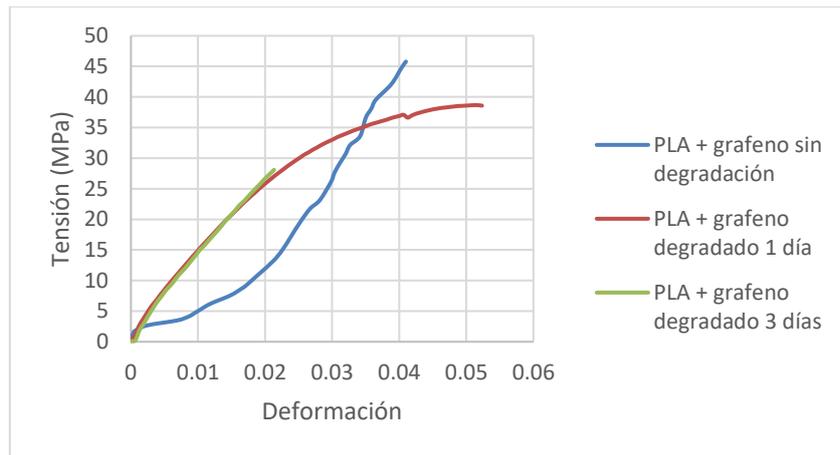
Para el PLA Granulate la tensión máxima continúa cayendo, al igual que la deformación. Por el contrario, el módulo elástico sigue subiendo. En cuanto a las gráficas, la ductilidad presente en anteriores ensayos comienza a ser inexistente. Estos resultados corroboran que el efecto de la degradación es mucho mayor en el PLA Granulate que el PLA Basic. La degradación hace que las moléculas del polímero tengan mucha menos capacidad de deformarse plásticamente, volviéndose más rígidas y con menos capacidad de movimiento.

Este comportamiento es algo contrario a lo que cabría esperar según la bibliografía, ya que una mayor cristalinidad debería de conllevar una mayor dificultad para degradarse. Sin embargo, aparte de la cristalinidad afectan otra serie de factores, por lo que es posible que las cadenas poliméricas del PLA Granulate tengan una mayor movilidad y que esta mayor movilidad sea a la vez la causa de su mayor capacidad de cristalización, pero también hagan que el polímero sea capaz de absorber mayor cantidad de agua (1.27% tras un día en comparación con 1.16% para el PLA Basic) y al absorber más agua, la degradación sea más rápida.

### PLA reforzado con grafeno

Tabla 3: variación de masa tras degradación del PLA reforzado con grafeno

	Agua absorbida (%)	Variación de masa tras degradación (%)
<b>PLA + grafeno degradado 1 día</b>	0.6	-0.24
<b>PLA + grafeno degradado 3 días</b>	0.6	-0.4
<b>PLA + grafeno degradado 7 días</b>	0.44	-0.62



*Ilustración 9: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA reforzado con grafeno*

El PLA reforzado con grafeno pierde más masa, a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento. Esto puede estar relacionado con que el grafeno es más higroscópico, por lo que pierde masa. Esto podría tener que ver con que sus cadenas son menos reticuladas y es más difícil que almacenen moléculas de agua en su interior.

Respecto a la deformación, la acción de envejecimiento hace que vaya reduciendo su ductilidad, lo que no permite que sufra grandes deformaciones plásticas sin llevar a rotura. Por otro lado, la tensión máxima se ve reducida. Esto puede estar ligado a la pérdida de masa que presenta el PLA reforzado con grafeno, pues tendrá menos moléculas que puedan resistir a una tensión aplicada.

Parece que el grafeno es capaz de absorber menos agua que el resto de los polímeros y sin embargo de degradarse más. Esto puede ser debido a que el grafeno esté entremetido entre las moléculas de polímero amorfo disminuyendo el volumen libre y generando tensiones dentro de estas estructuras poliméricas, y por lo tanto al no tener volumen libre no tiene capacidad de absorber moléculas de agua. Por eso, al no absorber agua, las moléculas se rompen y el polímero se degrada con mucha mayor facilidad.

Por tanto, se puede comprobar que el grafeno no solo afecta a las propiedades mecánicas, sino que también afecta a la degradación del material, aspecto muy importante a considerar en la vida útil de las piezas fabricadas con este material. No obstante, esto también podría tener un aspecto positivo, debido a que en muchas aplicaciones lo que se busca con el PLA es utilizar un material fácilmente compostable, y la presencia del grafeno podría facilitar su compostaje en aquellas aplicaciones que la durabilidad durante su vida útil no sea un problema.

### **Ensayo DSC tras degradación**

En la siguiente gráfica se observan los DSC de los tres filamentos estudiados. Los valores obtenidos de fusión son muy similares a los obtenidos sin degradación, siendo otra vez la mayor para el PLA Basic y la menor para el reforzado con grafeno.

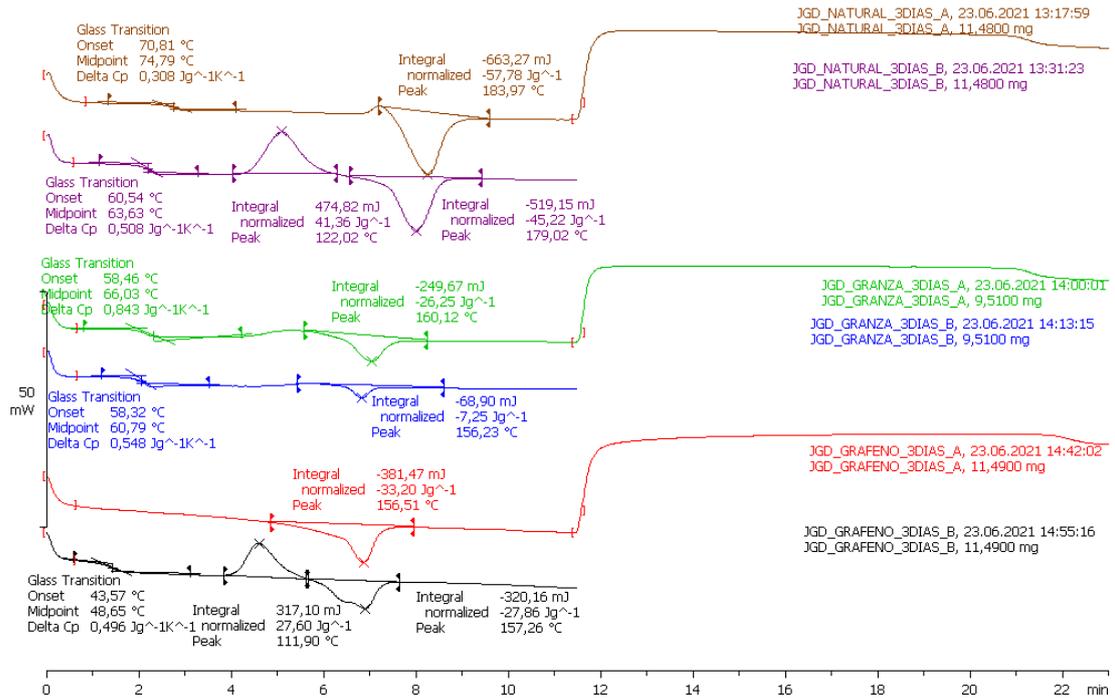


Ilustración 10: resultados del ensayo DSC tras degradación

Los resultados obtenidos en el ensayo DSC con degradación sugieren que el filamento de PLA reforzado con grafeno es el menos cristalino, mientras que tanto el PLA Basic como el Granulate son más cristalinos, lo que concordaría con los ensayos del filamento, donde las propiedades mecánicas eran mayores para los Basic y Granulate. También se podría relacionar con su aspecto exterior, siendo el PLA reforzado con grafeno casi opaco, mientras que el PLA Basic y el Granulate son transparentes.

Para los tres casos, el envejecimiento provoca la desaparición del pico del pico de cristalización. Por tanto, se supone que, durante este tiempo, por la presencia de agua y la temperatura se fomenta la cristalización, y al realizar el primer barrido, se borraría la historia térmica, eliminando esa cristalización previa, y ya volvería a cristalizar, como se observa en los picos de cristalización de las curvas B.

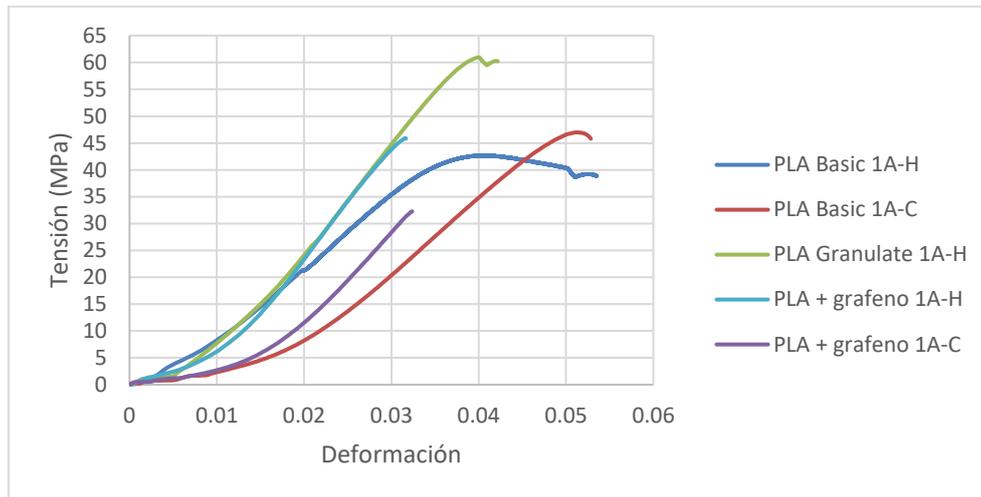
Respecto a la temperatura de transición vítrea, continua la tendencia observada en el primer ensayo. El PLA Basic y el Granulate tienen la mayor, en torno a los 60 °C, mientras que el reforzado con grafeno la menor, manteniéndose en los 40 °C. Esta bajada de la temperatura puede estar relacionada con que el grafeno, al ocupar mucha superficie por su forma laminar, hace que los enlaces sean más débiles, y así se necesite menor energía, y por tanto, menor temperatura de transición vítrea.

### Resultados del ensayo de probetas

Tabla 4: comparación de resultados del ensayo de probetas

	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación máxima (%)
PLA Basic 1A-H	1489 ± 43	45.95 ± 2.30	8.26 ± 1.73
PLA Basic 1A-C	1392 ± 36	45.87 ± 1.27	5.05 ± 0.50

<b>PLA Granulate 1A-H</b>	2172 ± 59	66.2 ± 3.23	4.37 ± 0.30
<b>PLA + grafeno 1A-H</b>	2195 ± 27	48.91 ± 2.63	3.47 ± 0.38
<b>PLA + grafeno 1A-C</b>	1824 ± 114	36.02 ± 3.18	3.13 ± 0.14



*Ilustración 11: gráfica comparativa del ensayo de probetas*

En relación a las gráficas, se observa como la probeta 1A-H (horizontal) tiene mejores características que la 1A-V, algo similar a lo que ha ido ocurriendo a lo largo de los ensayos. Es bastante probable que esto tenga relación con la anisotropía que aporta el FDM.

Comparando los valores obtenidos para el PLA reforzado con grafeno con el resto de los materiales de probetas se observa un aumento del módulo de Young y una reducción de la deformación. Algo que era de esperar, ya que el grafeno aporta fragilidad, y por ello para una menor deformación soporta una mayor tensión. La tensión máxima también concuerda con ello, ya que solo habrá deformación plástica.

Respecto a la comparación de gráficas, si se comparan las probetas 1A-H, se observa que el PLA Granulate parte con mucha ventaja respecto a los demás en cuanto a sus propiedades mecánicas. Sin embargo, cabe destacar que las probetas de Granulate eran de distinta área, lo que probablemente tenga que ver. Obviando este resultado, el PLA reforzado con grafeno mejora tanto el módulo de Young como la tensión máxima, a pesar de presentar mayor fragilidad que el PLA Basic.

La mejora de las propiedades mecánicas del PLA reforzado con grafeno, en contraposición a las propiedades del filamento, podría estar relacionada con que el grafeno es en teoría el más cristalino. Para este caso, si se puede correlacionar la cristalinidad con las propiedades mecánicas, aportando mayor resistencia a rotura y menor ductilidad.

## 5. Conclusiones

En el proyecto se ha tratado de estudiar y valorar la presencia del grafeno en materiales típicamente utilizados en la fabricación aditiva, como es el PLA. El objetivo es concluir si las propiedades mecánicas mejoran con el grafeno, ya que uno de los inconvenientes de los materiales termoplásticos es sus pobres propiedades respecto a los ensayos mecánicos.

Una de las dificultades del proyecto ha sido el uso de la extrusora 3D Evo, ya que obtener un hilo de calidad dependía de numerosos parámetros, que hacía muy difícil llegar a un filamento de calidad, lo que se vio reflejado en muchos intentos fallidos y, sobre todo, mucho tiempo invertido para conseguir pocos resultados fiables.

A pesar de no obtener grandes mejoras respecto a las propiedades del estudio, se han obtenido resultados que podrían ser útiles si se enfocan de manera correcta. Respecto a la degradación, el hecho de que el PLA reforzado con grafeno haya sido el más afectado por la degradación podría ser relacionarse con el reciclaje de materiales y la economía circular, ya que su presencia podría facilitar el compostaje.

Aunque la presencia del grafeno mejore mecánicamente al PLA, estudiar el factor económico se antoja imprescindible para la industria hoy en día. Por ello, podría ser objeto de futuros proyectos el estudiar el coste de mejorar las propiedades mecánicas, no solo relacionado con la adquisición de grafeno, sino también de productos que soporten bien su presencia, ya que es un material con el que es muy complicado trabajar, ya que por ejemplo para fabricación aditiva no todos los equipos lo soportan, como se ha podido aprender a lo largo del proyecto.

Como posible continuación o ampliación del proyecto, podría ser interesante variar la cantidad de grafeno añadida al PLA, ya que el 16% se parece demasiado para las aplicaciones mecánicas, y por ello las propiedades mecánicas mejoran levemente. También, el realizar el estudio para diferentes cantidades de grafeno podría llevar a la conclusión de un tipo de relación donde se podría observar cuánto aumento de tensión se necesita y aumentar o reducir la cantidad de grafeno añadido.

# **ON-DEMAND MANUFACTURING BY EXTRUSION OF CUSTOM FILAMENT OF HIGH STRENGTH MECHANICAL COMPONENTS USING FDM 3D PRINTING**

**Author: Guerrero Duque, Jaime.**

Supervisor: Paz Jiménez, Eva.

Collaborating Entity: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

## **ABSTRACT**

**Keywords:** 3D printing, FDM, PLA, mechanical properties, graphene

### **1. Introduction**

3D printing is one of the current trends in manufacturing. Thanks to the drop in the price of printers, there has been an increase in interest in 3D printing. Some of the main advantages of 3D printing are that it allows rapid prototyping at a very low cost and the design freedom it allows. However, one of the main drawbacks turns out to be the mechanical properties of the products manufactured by this method. This aspect will be one of the fundamental parts of the project.

This project will focus on the on-demand manufacturing by extrusion of customized polymer filament for 3D printing, using the FDM (Fused Deposition Modeling) method. The production target is focused on high strength mechanical components. For this purpose, a study of the different additive manufacturing methods will be carried out, focusing mainly on FDM. Then, an investigation on materials with interesting properties for our purpose. Once the most interesting material has been chosen, to be able to extrude it to size, the school extruder will be used to create yarn from commercial pellets. Finally, a hardener in graphene form will be applied so that it can be applied to high strength components.

Once the three filaments are available, different tests will be carried out on the filament to try to predict its behavior during printing. For this, degradation, DSC (Differential Scanning Calorimetry) and tensile tests will be performed. Once this is done, tensile tests will be performed on the FDM printed material to know the result of mixing the chosen material with graphene.

### **2. State of the art**

3D printing, or Additive Manufacturing, is the process by which physical objects are created by layering materials according to a digital model. 3D printing can be used both for rapid prototyping at a reduced cost, and for final products that require high levels of technology.

This manufacturing technology is very modern, since it was invented in 1983 by Charles W. Hull, who was the first to print a 3D part using stereolithography.

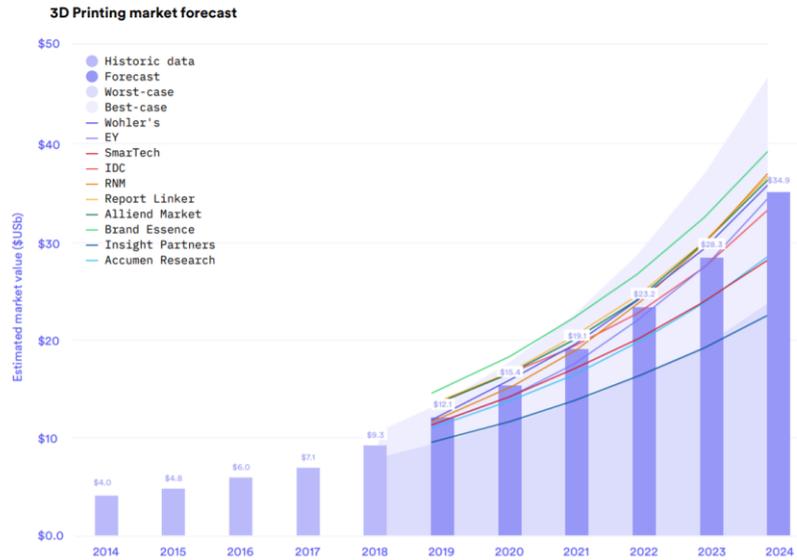


Figure 1: 3D printing market forecast

In terms of market trends, there is a clear year-on-year growth of approximately 25%, as can be seen in Illustration 1. This graph includes benefits not only from 3D printing as such, but also from related software, services and materials.

Among all existing 3D manufacturing technologies, one of the most widely used is FDM (Fused Deposition Modeling). Invented by Scott Crump, the founder of Stratasys, FDM is the most widely used method today, due to its ease of use and the ability to create complex geometries.

A spool of thermoplastic filament is first placed in the printer. Once the nozzle has reached the desired temperature, the filament passes into the nozzle where it is melted. The molten material is then extruded into yarn by the extruder and deposited layer by layer at predetermined locations, where it cools and solidifies. To fill an area, numerous passes are necessary. This process is repeated until the part is completed. If a support is needed, it is made of another material.

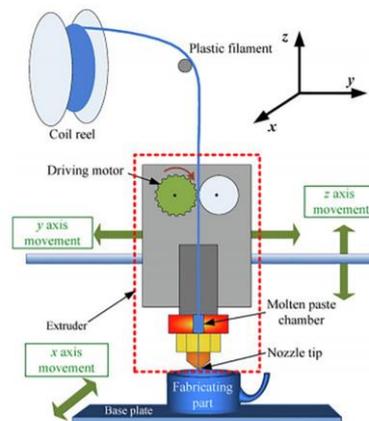


Figure 2: schematic example of FDM machine operation

In terms of its main advantages, its reduced process cost and printing speed stand out. However, the numerous parameters on which printing depends are the main limitation.

There are several thermoplastic polymeric materials that are used for FDM, among them the most used are ABS, Nylon or PLA. In this project, PLA will be used because of its good

mechanical properties, its ease of extrusion and because it is a compostable material of natural origin.

### **Graphene as a reinforcing agent for polymeric materials**

Graphene is composed mainly of carbon. When the carbon atoms have  $sp^2$  hybridization, the carbon is said to be in the form of graphite, although it can also have a  $sp^3$  arrangement, which would make it appear as a diamond. Graphite is a covalent bond structure of carbon sheets. If a sheet of carbon atoms can be separated, graphene is obtained.

Regarding its mechanical properties, it is estimated to have a Young's modulus of about 1000 GPa and a mechanical strength of 130 GPa, values of the order of 1000 times higher than that of a polymer.

In this project, graphene will be used as a reinforcing agent to modify the properties of a PLA filament.

### **3. Methodology**

Three materials were used for the project: PLA Basic (filament2print, Nigrán, Spain), PLA Granulate (3D Evo, Utrecht, The Netherlands), a pellet marketed by 3D Evo, from which filament will be created by the extruder; and graphene-reinforced PLA (Graphene Supermarket, Ronkonkoma, New York, USA), which was also made from a pellet. The key data provided by this pellet is that it has a carbon content of 16%.

For the filament tensile test, filament segments of 100 mm in length were used, making marks 20 mm from the ends to place the grips there, so that the initial test length was 60 mm. An IMADA ZP-200N digital dynamometer with special grips for tensile tests was used to perform the tests, together with a digital micrometer to measure the stretch.

The PLA degradation process has been studied by means of aging tests by immersing the filament in distilled water at 60°C for 1, 3 and 7 days, after which the water absorbed, the mass lost after drying the samples and mechanical and DSC tests were determined.

To determine the mechanical properties, DSC or differential scanning calorimetry tests were carried out, which consists of an analysis focused on the thermal characteristics of the material. In this test, the effects of temperature will be observed in the case that the heat capacity of the sample varies. With this test, the glass transition temperature ( $T_g$ ), the temperature and enthalpy of fusion of the filaments, and their % crystallinity were determined. For this purpose, a dynamic test was carried out by taking the sample from 25°C to 250°C at a speed of 20°C/min. After this first cycle, the sample was cooled at a controlled rate of 20°C/min again to 25°C to obtain a second sweep.

Tensile tests on the printed specimens were performed according to the Spanish standard UNE 116005, which refers to tensile tests for products made by additive manufacturing.

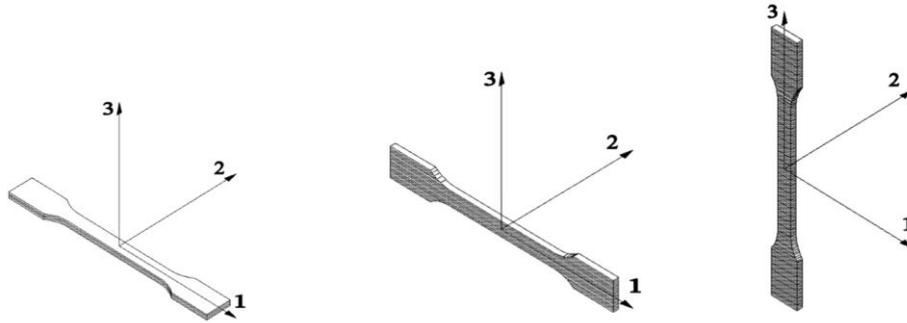


Figure 3: specimen arrangement on axes 123 for tensile test

For each material, 5 specimens were printed with the characteristics shown above, each with its face perpendicular to an axis. From left to right, each specimen is defined as specimen 1A-H, specimen 1A-C and 1AV-V. The last type was not tested because it was very difficult to print, and after many attempts, it was finally discarded. From now on each specimen will be referred to by that name.

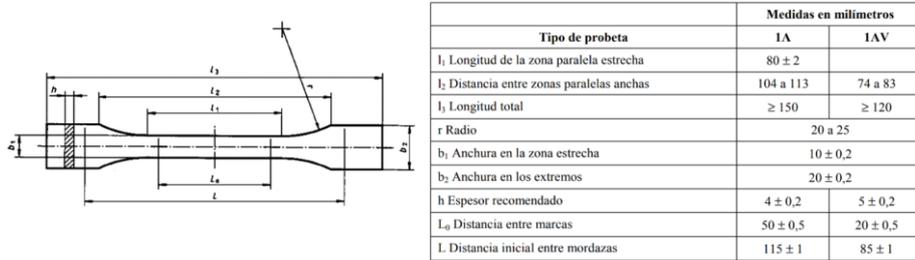


Figure 4: tensile specimen type 1A and dimensions

## 4. Results

### Filament tensile test results

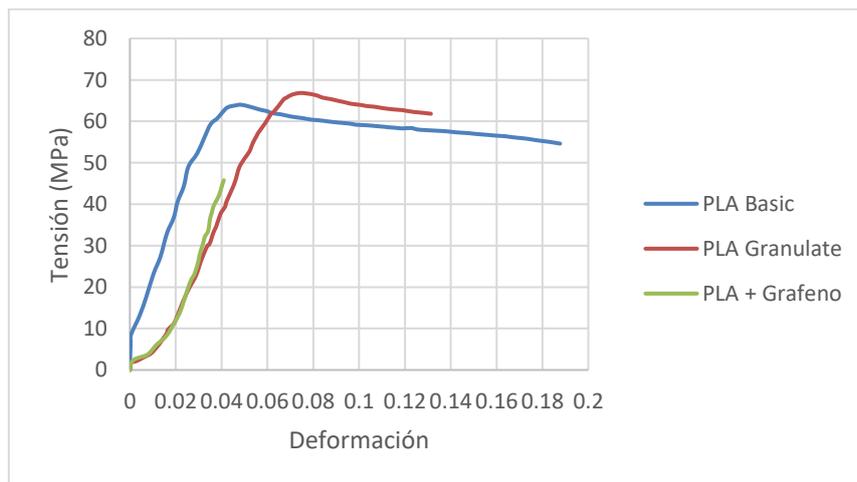


Figure 5: filament tensile test results

When comparing the tensile tests of the three materials, it can be seen how the commercial filament (PLA Basic) is the most ductile material of the ones compared, with a good maximum strength and a high capacity for plastic deformation. In the case of the filament prepared with pellets (PLA Granulate), compared to the previous one, it has a higher strength, but a lower plastic deformation capacity. Finally, it is observed that the PLA with

graphene has been the material with the worst results of them, obtaining the lowest breaking strength and demonstrating a null capacity to deform plastically.

## DSC test results

The study of the thermal properties of the filament is very important since they are fundamental properties for FDM 3D printing and for the final mechanical properties of the printed parts. In addition, it is necessary to understand the effect that the addition of graphene can have both on the melting of the material and on its final properties after cooling and re-solidification.

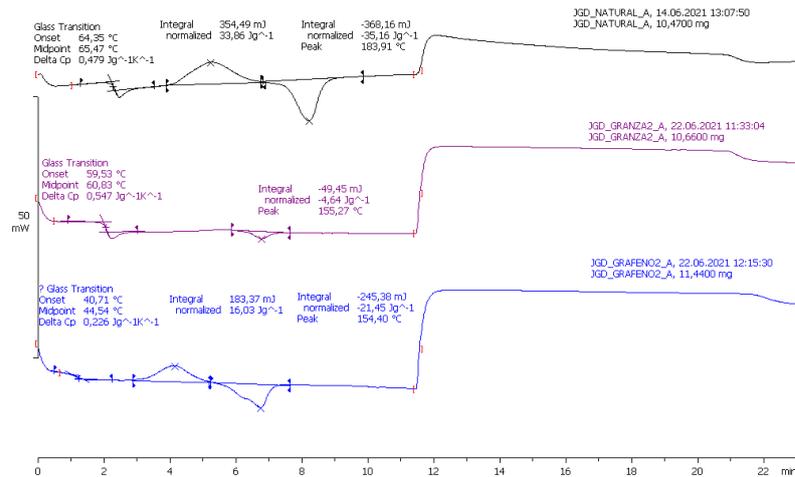


Figure 6: DSC test results without degradation

The degree of crystallization of the polymeric structures of each of the three materials after extrusion has been determined. The results obtained suggest that the graphene reinforced PLA and PLA Granulate filament are more crystalline than the PLA Basic filament, but even so, in all cases, a low degree of crystallinity can be observed.

These results seem to agree with what is expected from their external appearance, since both PLA Basic and Granulate have a transparent appearance, typical of amorphous materials. Furthermore, in the case of the comparison of the two types of PLA without graphene, the results obtained also agree with the mechanical tests, where it can be observed that PLA Granulate has higher crystallinity than PLA Basic, which is consistent with it also having higher mechanical strength but lower ductility. In the case of graphene, crystallinity cannot be directly correlated with mechanical properties because the presence of nanoparticles within the polymer alters the expected behavior.

As for the glass transition temperature (TG), it has been observed that PLA with graphene has a lower TG than the other two materials. This lower TG with the presence of graphene may be since the graphene nanoparticles cause the bonds formed between the macromolecules in the amorphous zone of the polymer to be weaker and these require less energy to break and make the glass transition.

## Degradation test results

### PLA Basic

Table 1: mass variation after PLA Basic degradation

	Agua absorbida (%)	Variación de masa tras degradación (%)
<b>PLA Basic degradado 1 día</b>	1.16	0.001
<b>PLA Basic degradado 3 días</b>	1.12	-0.037
<b>PLA Basic degradado 7 días</b>	1.18	0.121

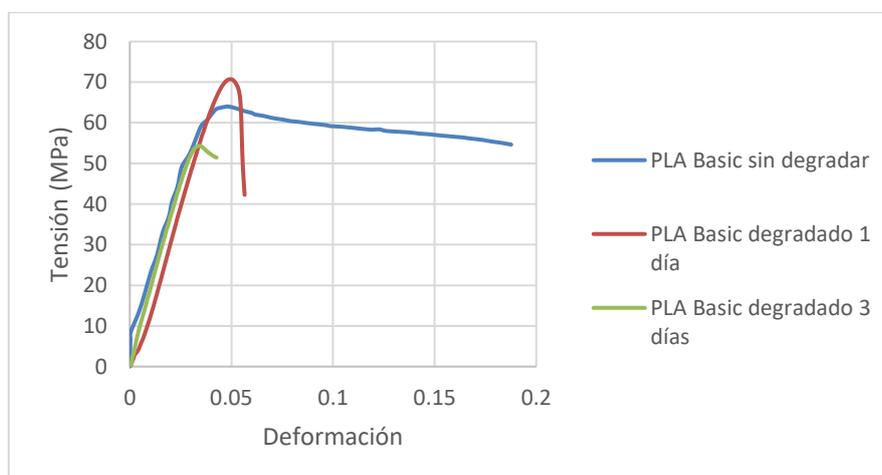


Figure 7: results of filament tensile test after degradation of PLA Basic

The mass variation after being submerged for one day is less than 1%, so it is assumed that for that period of time the material undergoes hardly any structural changes. Regarding the mechanical properties, the one-day degradation process improves the elastic modulus and the maximum stress considerably, by 7% for the latter, so that a partial reorganization of the molecules may have occurred, making it more difficult to break the material in this sense. This suggests that a slight plasticization effect may have occurred without the degradation of the material having yet taken place, which is corroborated by the fact that after one day the material has absorbed water, but after eliminating the absorbed water there has been hardly any variation in mass, indicating that no degradation has occurred.

In relation to the three days of degradation, the maximum stress decreases considerably with respect to the previous values, while the modulus of elasticity increases its value, but by a small amount. This could be related to the fact that the continued presence of moisture weakens the PLA chains, but they can be reorganized to resist elastic behavior well.

## PLA Granulate

Table 2: mass variation after PLA Granulate degradation

	Agua absorbida (%)	Variación de masa tras degradación (%)
<b>PLA Granulate degradado 1 día</b>	1.27	0.05
<b>PLA Granulate degradado 3 días</b>	0.86	-0.24
<b>PLA Granulate degradado 7 días</b>	1.52	0.18

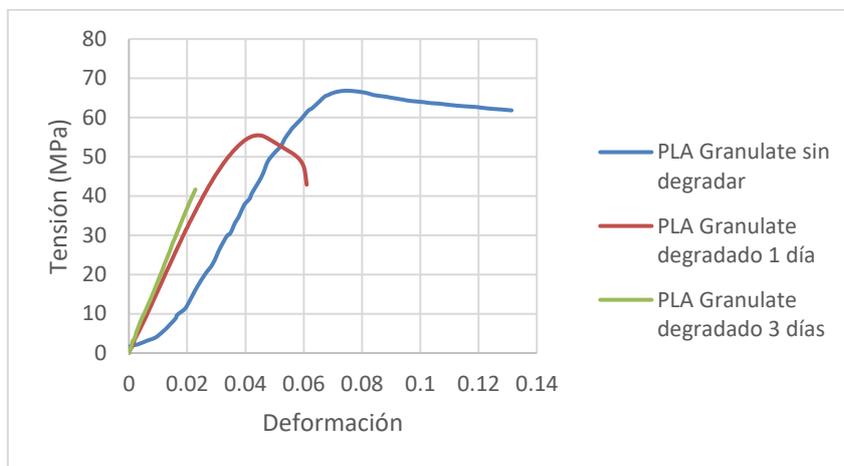


Figure 8: results of filament tensile test after degradation of PLA Granulate

For PLA Granulate the maximum stress continues to fall, as does the strain. In contrast, the elastic modulus continues to rise. As for the graphs, the ductility present in previous tests begins to be non-existent. These results corroborate that the effect of degradation is much greater in PLA Granulate than PLA Basic. Degradation makes the polymer molecules much less able to deform plastically, becoming more rigid and less able to move.

This behavior is somewhat contrary to what would be expected from the literature, since higher crystallinity should make it more difficult to degrade. However, apart from crystallinity, another series of factors affect the polymer chains of PLA Granulate, so it is possible that they have greater mobility, and that this greater mobility is also the cause of its greater crystallization capacity, but also makes the polymer capable of absorbing a greater amount of water (1.27% after one day compared to 1.16% for PLA Basic) and, by absorbing more water, degradation is faster.

### Graphene-reinforced PLA

Table 3: mass variation after degradation of graphene-reinforced PLA

	Agua absorbida (%)	Variación de masa tras degradación (%)

<b>PLA + grafeno degradado 1 día</b>	0.6	-0.24
<b>PLA + grafeno degradado 3 días</b>	0.6	-0.4
<b>PLA + grafeno degradado 7 días</b>	0.44	-0.62

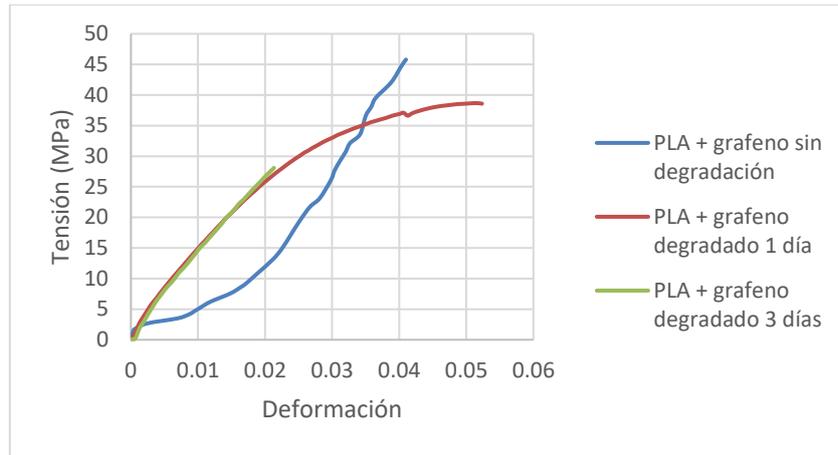


Figure 9: filament tensile test results after degradation of graphene-reinforced PLA

Graphene reinforced PLA loses more mass as aging time increases. This may be related to the fact that graphene is more hygroscopic, so it loses mass. This could have to do with the fact that its chains are less cross-linked, and it is more difficult for them to store water molecules inside.

With respect to deformation, the aging action reduces its ductility, which does not allow it to undergo large plastic deformations without leading to breakage. On the other hand, the maximum stress is reduced. This may be linked to the loss of mass that graphene-reinforced PLA presents, since it will have fewer molecules that can withstand an applied stress.

It appears that graphene is able to absorb less water than other polymers and yet degrade more. This may be due to the fact that graphene is sandwiched between amorphous polymer molecules decreasing the free volume and generating stresses within these polymeric structures, and therefore having no free volume it has no capacity to absorb water molecules. Therefore, since it does not absorb water, the molecules break, and the polymer degrades much more easily.

Therefore, graphene not only affects the mechanical properties, but also affects the degradation of the material, a very important aspect to consider in the useful life of parts made with this material. However, this could also have a positive aspect, because in many applications what is sought with PLA is to use an easily compostable material, and the presence of graphene could facilitate its composting in those applications where durability during its useful life is not a problem.

### DSC test after degradation

The following graph shows the DSC of the three filaments studied. The melting values obtained are very similar to those obtained without degradation, being again the highest for PLA Basic and the lowest for graphene reinforced.

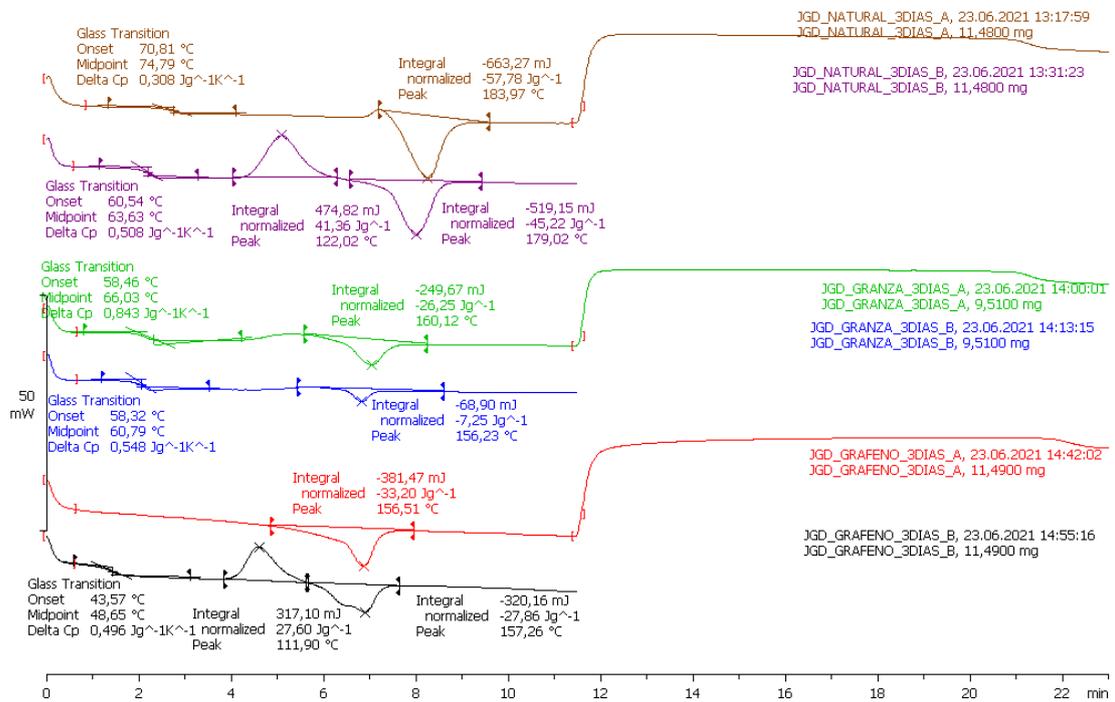


Figure 10: DSC test results after degradation

The results obtained in the DSC test with degradation suggest that the graphene-reinforced PLA filament is the least crystalline, while both PLA Basic and Granulate are more crystalline, which would agree with the filament tests, where the mechanical properties were higher for Basic and Granulate. It could also be related to their external appearance, with graphene-reinforced PLA being almost opaque, while PLA Basic and Granulate are transparent.

For all three cases, aging causes the disappearance of the crystallization peak. Therefore, it is assumed that, during this time, due to the presence of water and the temperature, crystallization is promoted, and when the first sweep is performed, the thermal history would be erased, eliminating that previous crystallization, and it would already crystallize again, as observed in the crystallization peaks of the B curves.

Regarding the glass transition temperature, the trend observed in the first test continues. PLA Basic and Granulate have the highest, around 60 °C, while the graphene-reinforced PLA has the lowest, remaining at 40 °C. This drop in temperature may be related to the fact that graphene, because it occupies a large surface area due to its laminar shape, makes the bonds weaker, thus requiring less energy and, therefore, a lower glass transition temperature.

### Specimen test results

Table 4: comparison of specimen test results

	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación máxima (%)

<b>PLA Basic 1A-H</b>	1489 ± 43	45.95 ± 2.30	8.26 ± 1.73
<b>PLA Basic 1A-C</b>	1392 ± 36	45.87 ± 1.27	5.05 ± 0.50
<b>PLA Granulate 1A-H</b>	2172 ± 59	66.2 ± 3.23	4.37 ± 0.30
<b>PLA + grafeno 1A-H</b>	2195 ± 27	48.91 ± 2.63	3.47 ± 0.38
<b>PLA + grafeno 1A-C</b>	1824 ± 114	36.02 ± 3.18	3.13 ± 0.14

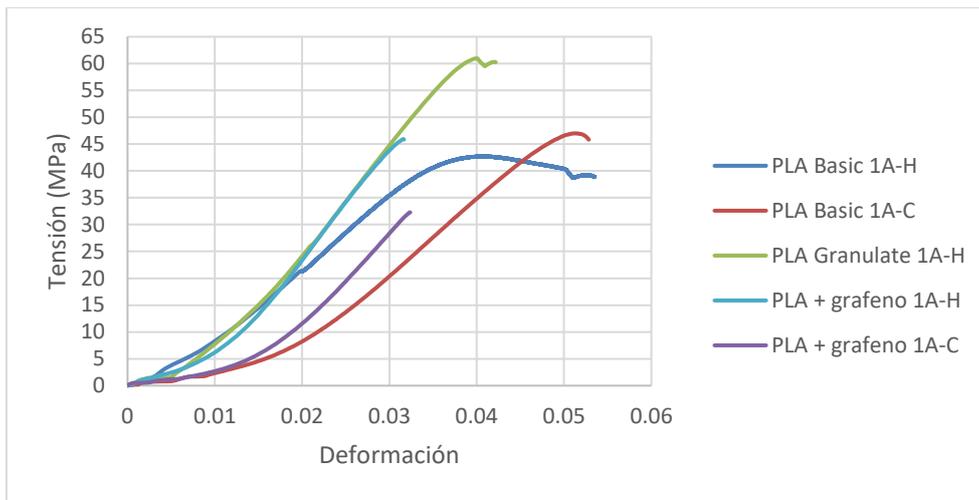


Figure 11: comparative test specimen test chart

In relation to the graphs, it is observed that specimen 1A-H (horizontal) has better characteristics than 1A-V, something similar to what has been occurring throughout the tests. It is quite likely that this is related to the anisotropy provided by the FDM.

Comparing the values obtained for the graphene-reinforced PLA with the rest of the specimen materials, an increase in Young's modulus and a reduction in deformation are observed. This is to be expected, since graphene provides brittleness, and therefore for a lower deformation it supports a higher stress. The maximum stress also agrees with this, since there will only be plastic deformation.

With respect to the comparison of graphs, if the specimens 1A-H are compared, it can be seen that the Granulate PLA has a great advantage over the others in terms of its mechanical properties. However, it should be noted that the Granulate specimens were of different area, which probably has something to do with it. Despite this result, the graphene-reinforced PLA improves both Young's modulus and maximum stress, even though it is more brittle than PLA Basic.

The improvement in the mechanical properties of graphene-reinforced PLA, as opposed to the properties of the filament, could be related to the fact that graphene is theoretically the most crystalline. In this case, crystallinity can be correlated with mechanical properties, providing higher breaking strength and lower ductility.

## 5. Conclusions

The project has tried to study and evaluate the presence of graphene in materials typically used in additive manufacturing, such as PLA. The objective is to conclude if the mechanical properties improve with graphene, since one of the disadvantages of thermoplastic materials is their poor properties with respect to mechanical tests.

One of the difficulties of the project has been the use of the 3D Evo extruder, since obtaining a quality yarn depended on numerous parameters, which made it very difficult to reach a quality filament, which was reflected in many failed attempts and, above all, a lot of time invested to achieve few reliable results.

Despite not obtaining great improvements with respect to the properties of the study, results have been obtained that could be useful if approached in the right way. Regarding degradation, the fact that graphene-reinforced PLA was the most affected by degradation could be related to material recycling and circular economy, since its presence could facilitate composting.

Although the presence of graphene improves PLA mechanically, studying the economic factor seems essential for the industry today. Therefore, it could be the subject of future projects to study the cost of improving the mechanical properties, not only related to the acquisition of graphene, but also of products that support its presence well, since it is a material that is very complicated to work with, since for example for additive manufacturing not all equipment supports it, as has been learned throughout the project.

As a possible continuation or extension of the project, it could be interesting to vary the amount of graphene added to PLA, since 16% seems too much for mechanical applications, and therefore the mechanical properties improve slightly. Also, performing the study for different amounts of graphene could lead to the conclusion of a type of relationship where one could observe how much stress increase is needed and increase or decrease the amount of graphene added.

## *Índice de la memoria*

<i>Índice de la memoria</i> .....	<b>I</b>
<i>Índice de figuras</i> .....	<b>III</b>
<i>Índice de tablas</i> .....	<b>VII</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>8</b>
<b>Capítulo 2. Estado de la cuestión</b> .....	<b>9</b>
2.1 Técnicas de impresión 3D .....	10
2.2 Metodología de la fabricación aditiva .....	14
2.2.1 FDM .....	15
2.3 Materiales altamente resistentes para FDM .....	19
2.3.1 ABS .....	19
2.3.2 FACILAN .....	19
2.3.3 NYLON .....	19
2.3.4 PLA .....	20
2.4 Grafeno como agente de refuerzo de materiales poliméricos .....	21
2.5 Reciclaje de polímeros .....	23
<b>Capítulo 3. Objetivos</b> .....	<b>25</b>
3.1 Objetivos secundarios .....	25
<b>Capítulo 4. Alineación con los ODS</b> .....	<b>26</b>
<b>Capítulo 5. Metodología de trabajo</b> .....	<b>27</b>
5.1 Fabricación del filamento e impresión .....	27
5.1.1 Equipos empleados .....	27
5.1.2 Materiales empleados .....	30
5.2 Ensayo de tracción de filamento .....	31
5.3 Ensayo DSC .....	33
5.4 Ensayo de degradación .....	34
5.5 Ensayo de tracción de probetas .....	35
5.5.1 Equipos empleados .....	37
<b>Capítulo 6. Resultados</b> .....	<b>39</b>
6.1 Elección del material a estudiar .....	39

6.2	Optimización de parámetros de extrusión .....	41
6.2.1	<i>Control de calidad del filamento extruido</i> .....	42
6.3	Resultados del ensayo de tracción de filamento.....	43
6.4	Resultados del ensayo DSC.....	46
6.5	Resultados del ensayo de degradación .....	48
6.5.1	<i>PLA Basic</i> .....	48
6.5.2	<i>PLA Granulate</i> .....	51
6.5.3	<i>PLA reforzado con grafeno</i> .....	54
6.5.4	<i>Resultados del ensayo DSC tras degradación</i> .....	57
6.6	Resultados del ensayo de tracción en probetas.....	59
6.6.1	<i>Resultados de tracción del PLA Basic</i> .....	59
6.6.2	<i>Resultados de tracción del PLA Granulate</i> .....	62
6.6.3	<i>Resultados de tracción del PLA reforzado con grafeno</i> .....	63
<b>Capítulo 7. Conclusiones</b> .....		<b>66</b>
<b>Capítulo 8. Bibliografía</b> .....		<b>68</b>
<b>Capítulo 9. Anexos</b> .....		<b>73</b>
9.1	Resultados del ensayo de tracción de filamento.....	73
9.1.1	<i>Ensayo de tracción de filamento de PLA Basic</i> .....	73
9.1.2	<i>Ensayo de tracción de filamento de PLA Granulate</i> .....	79
9.1.3	<i>Ensayo de tracción de filamento de PLA reforzado con grafeno</i> .....	84
9.2	Resultados del ensayo de tracción de probetas.....	90
9.2.1	<i>Ensayo de tracción de probetas de PLA Basic</i> .....	90
9.2.2	<i>Ensayo de tracción de probetas de PLA Granulate</i> .....	97
9.2.3	<i>Ensayo de tracción de probetas de PLA reforzado con grafeno</i> .....	99

## *Índice de figuras*

Ilustración 1: Previsión de mercado de la impresión 3D [5] .....	6
Ilustración 2: ejemplo esquemático del trabajo de una máquina FDM [20] .....	7
Ilustración 3: disposición de probetas en los ejes 123 para el ensayo de tracción .....	8
Ilustración 4: probeta de tracción tipo 1A y dimensiones .....	8
Ilustración 5: resultados del ensayo de tracción de filamento .....	9
Ilustración 6: resultados del ensayo DSC sin degradación .....	9
Ilustración 7: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Basic .....	11
Ilustración 8: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Granulate .....	12
Ilustración 9: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA reforzado con grafeno .....	13
Ilustración 10: resultados del ensayo DSC tras degradación .....	14
Ilustración 11: gráfica comparativa del ensayo de probetas .....	15
Ilustración 12: Previsión de mercado de la impresión 3D [5] .....	9
Ilustración 13: Demanda online de impresión 3D en Europa [5] .....	10
Ilustración 14: ejemplo de impresión por SLA [6] .....	11
Ilustración 15: ejemplo de impresión por inyección de material [7] .....	11
Ilustración 16: ejemplo de impresión por inyección de aglutinante [9] .....	12
Ilustración 17: ejemplo de impresión por fusión de lecho de polvo [10] .....	13
Ilustración 18: ejemplo de impresión por deposición de energía directa [12] .....	13
Ilustración 19: ejemplo de impresión por laminación de hojas [15] .....	14
Ilustración 20: ejemplo de fabricación aditiva en odontología [17] .....	15
Ilustración 21: ejemplo esquemático del trabajo de una máquina FDM [20] .....	16
Ilustración 22: esquema de los modelos Voigt y Reuss .....	17
Ilustración 23: representación del ángulo de trama [22] .....	18
Ilustración 24: disposición atómica del grafeno, grafito y diamante [33] .....	21
Ilustración 25: microscopio de fuerza atómica sobre lámina de grafeno [36] .....	22
Ilustración 26: diagrama del proceso de pirólisis de polímeros [39] .....	24
Ilustración 27: impresora Prusa i3 MK3s [43] .....	28
Ilustración 28: impresora Geeetech A10M [44] .....	28
Ilustración 29: extrusora 3D Evo Composer 350 [45] .....	29
Ilustración 30: trituradora 3D Evo Shred IT [45] .....	30
Ilustración 31: ejemplo de ensayo de tracción de filamento con la máquina IMADA .....	32
Ilustración 32: ejemplo de crisol perforado .....	33
Ilustración 33: ejemplo de termograma DSC [49] .....	34
Ilustración 34: disposición de probetas en los ejes 123 para el ensayo de tracción [46] .....	35
Ilustración 35: probeta tipo 1A [46] .....	36
Ilustración 36: ejemplo de probetas ensayadas a tracción .....	37
Ilustración 37: máquina de ensayos Ibertest Eurotest 200 [47] .....	37
Ilustración 38: perfil del PLA [24] .....	40
Ilustración 39: tornillo mezclador de la extrusora 3D Evo [45] .....	41

Ilustración 40: grosor del hilo extruido en función del tiempo .....	42
Ilustración 41: sistema de control de calidad en funcionamiento.....	43
Ilustración 42: resultados del ensayo de tracción de filamento .....	44
Ilustración 43: filamento de PLA Basic tras ensayo .....	45
Ilustración 44: DSC del filamento sin degradación.....	47
Ilustración 45: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Basic .....	50
Ilustración 46: rotura elástica del filamento 2 PLA Basic.....	51
Ilustración 47: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Granulate .....	53
Ilustración 48: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA reforzado con grafeno .....	56
Ilustración 49: resultados del ensayo DSC tras degradación.....	58
Ilustración 50: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA Basic .....	59
Ilustración 51: Ensayo de tracción 1A-C.4 PLA Basic .....	60
Ilustración 52: mordazas utilizadas en el primer ensayo de tracción .....	61
Ilustración 53: probetas con magulladuras en los extremos .....	61
Ilustración 54: ensayo de tracción 1A-H.1 PLA Granulate.....	62
Ilustración 55: ensayo de tracción 1A-H.2 PLA reforzado con grafeno .....	63
Ilustración 56: ensayo de tracción 1A-C.5 PLA reforzado con grafeno .....	64
Ilustración 57: comparación de resultados del ensayo de probetas .....	65
Ilustración 58: ensayo de tracción de filamento PLA Basic sin degradación 2 .....	73
Ilustración 59: ensayo de tracción de filamento PLA Basic sin degradación 3 .....	74
Ilustración 60: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 1 .....	74
Ilustración 61: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 2.....	75
Ilustración 62: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 3 .....	75
Ilustración 63: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 4.....	76
Ilustración 64: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 5.....	76
Ilustración 65: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 1.....	77
Ilustración 66: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 2.....	77
Ilustración 67: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 3.....	78
Ilustración 68: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 4.....	78
Ilustración 69: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 5.....	79
Ilustración 70: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate sin degradación 4.....	79
Ilustración 71: : ensayo de tracción de filamento PLA Granulate sin degradación 5 .....	80
Ilustración 72: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 1 .....	80
Ilustración 73: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 2 .....	81
Ilustración 74: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 3 .....	81
Ilustración 75: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 4 .....	82
Ilustración 76: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 5 .....	82
Ilustración 77: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 2.....	83
Ilustración 78: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 3.....	83
Ilustración 79: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 4.....	84
Ilustración 80: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 5.....	84

Ilustración 81: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno sin degradación	
1 .....	85
Ilustración 82: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno sin degradación	
2 .....	85
Ilustración 83: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día	
1 .....	86
Ilustración 84: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día	
2 .....	86
Ilustración 85: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día	
3 .....	87
Ilustración 86: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día	
4 .....	87
Ilustración 87: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día	
5 .....	88
Ilustración 88: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días	
1 .....	88
Ilustración 89: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días	
2 .....	89
Ilustración 90: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días	
3 .....	89
Ilustración 91: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días	
4 .....	90
Ilustración 92: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días	
5 .....	90
Ilustración 93: Ensayo de tracción 1A-H.1 PLA Basic .....	91
Ilustración 94: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA Basic .....	91
Ilustración 95: Ensayo de tracción 1A-H.3 PLA Basic .....	92
Ilustración 96: Ensayo de tracción 1A-H.4 PLA Basic .....	92
Ilustración 97: Ensayo de tracción 1A-H.5 PLA Basic .....	93
Ilustración 98: Ensayo de tracción 1A-H.6 PLA Basic .....	93
Ilustración 99: Ensayo de tracción 1A-C.1 PLA Basic .....	94
Ilustración 100: Ensayo de tracción 1A-C.2 PLA Basic .....	94
Ilustración 101: Ensayo de tracción 1A-C.3 PLA Basic .....	95
Ilustración 102: Ensayo de tracción 1A-C.4 PLA Basic .....	95
Ilustración 103: Ensayo de tracción 1A-C.5 PLA Basic .....	96
Ilustración 104: Ensayo de tracción 1A-C.6 PLA Basic .....	96
Ilustración 105: Ensayo de tracción 1A-H.1 PLA Granulate .....	97
Ilustración 106: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA Granulate .....	98
Ilustración 107: Ensayo de tracción 1A-H.3 PLA Granulate .....	98
Ilustración 108: Ensayo de tracción 1A-H.4 PLA Granulate .....	99
Ilustración 109: Ensayo de tracción 1A-H.5 PLA Granulate .....	99
Ilustración 110: Ensayo de tracción 1A-H.1 PLA reforzado con grafeno.....	100
Ilustración 111: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA reforzado con grafeno.....	100
Ilustración 112: Ensayo de tracción 1A-H.3 PLA reforzado con grafeno.....	101
Ilustración 113: Ensayo de tracción 1A-C.1 PLA reforzado con grafeno.....	101

Ilustración 114: Ensayo de tracción 1A-C.2 PLA reforzado con grafeno.....	102
Ilustración 115: Ensayo de tracción 1A-C.3 PLA reforzado con grafeno.....	102
Ilustración 116: Ensayo de tracción 1A-C.4 PLA reforzado con grafeno.....	103
Ilustración 117: Ensayo de tracción 1A-C.5 PLA reforzado con grafeno.....	103

## *Índice de tablas*

Tabla 1: variación de masa tras degradación del PLA Basic .....	10
Tabla 2: variación de masa tras degradación del PLA Granulate.....	11
Tabla 3: variación de masa tras degradación del PLA reforzado con grafeno .....	12
Tabla 4: comparación de resultados del ensayo de probetas .....	14
Tabla 5: propiedades mecánicas del grafeno .....	23
Tabla 6: propiedades del PLA Basic .....	30
Tabla 7: dimensiones de las probetas de tracción tipo 1A [46].....	36
Tabla 8: propiedades mecánicas de los materiales comercializados en Filament2print [50] .....	39
Tabla 9: parámetros de extrusión para el PLA Granulate .....	41
Tabla 10: comparación de resultados del ensayo de filamento .....	44
Tabla 11: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Basic.....	48
Tabla 12: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Basic.....	48
Tabla 13: comparación de resultados del ensayo de filamento tras degradación del PLA Basic .....	50
Tabla 14: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Granulate.....	51
Tabla 15: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Granulate.....	52
Tabla 16: comparación de resultados del ensayo de filamento tras degradación del PLA Granulate .....	53
Tabla 17: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA reforzado con grafeno .....	54
Tabla 18: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA reforzado con grafeno .....	55
Tabla 19: comparación de resultados del ensayo de filamento tras degradación del PLA reforzado con grafeno .....	56
Tabla 20: comparación de resultados del ensayo PLA Basic .....	60
Tabla 21: comparación de resultados del PLA Granulate .....	62
Tabla 22: comparación de resultados del ensayo de probetas del PLA reforzado con grafeno .....	64

## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

La impresión 3D es una de las tendencias actuales, en cuanto a temas de fabricación. Gracias a la bajada del precio de las impresoras, se ha producido un aumento del interés en ella, no solo en la industria, sino también para temas de investigación, sobre todo a niveles universitarios. Algunas de las principales ventajas de la impresión 3D son que permite realizar prototipos de manera rápida a un coste muy bajo y la libertad de diseño que permite. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes resulta ser las propiedades mecánicas de los productos fabricados mediante este método. Este aspecto será una de las partes fundamentales del proyecto.

Dentro de este tipo de fabricación destaca el FDM (*Fused Deposition Modeling*). El material entra en la máquina en forma de hilo. Después se funde y se extruye para formar una capa. El objeto se va formando capa a capa. Aunque el FDM permite fabricar productos metálicos, donde más ventajoso resulta es para crear productos de base polimérica. Es por eso que el estudio del proyecto se enfocará principalmente en polímeros.

Por tanto, el proyecto se centrará en la fabricación bajo demanda por extrusión de filamento a medida, para impresión 3D, con el método FDM. El objetivo de producción está centrado en componentes mecánicos de alta resistencia. Para ello, se realizará un estudio de los diferentes métodos de fabricación aditiva, centrado sobre todo en el FDM. Después, una investigación sobre materiales con propiedades interesantes para nuestro propósito. Una vez se haya elegido el material más interesante, para poder extruirlo a medida, se utilizará la extrusora de la escuela para crear hilo, a partir de granza comercial. Finalmente, se aplicará un endurecedor en forma de grafeno para poder aplicarlo a componentes de alta resistencia.

Una vez se tengan los tres filamentos, se realizarán diferentes ensayos al filamento para tratar de predecir el comportamiento frente a la impresión. Para ello, se realizarán ensayos de degradación, de DSC (Differential Scanning Calorimetry) y de tracción. Una vez realizado esto, se realizarán ensayos de tracción al material impreso mediante FDM para conocer el resultado de mezclar el material elegido con grafeno.

## Capítulo 2. ESTADO DE LA CUESTIÓN

La impresión 3D, en inglés *Additive Manufacturing*, consiste en el proceso por el que se crean objetos físicos mediante la colocación de materiales en capas según un modelo digital [1]. La impresión 3D, se puede utilizar tanto para realizar prototipos rápidos a un coste reducido, como para productos finales que necesiten altos niveles de tecnología.

Esta tecnología de fabricación es muy moderna, ya que se inventó en el 1983 de la mano de Charles W. Hull, el cual es el primero en imprimir una pieza en 3D mediante la estereolitografía, proceso que se definirá más adelante. Unos años después, creó su propia empresa de impresión, 3D Systems, y al poco tiempo surgieron otras como Stratasys, la cual es muy importante hoy en día y cuyos documentos serán de gran ayuda a lo largo del proyecto [2].

Durante el año 2019, se observaron cambios destacables relacionados con la impresión 3D en empresas u organizaciones muy importantes, como por ejemplo, BMW comenzó un proyecto para la impresión 3D de piezas de coche en serie [3], o Renault F1 Team, el cual anunció una asociación con Jabil (compañía estadounidense de servicios de fabricación) para producir piezas del coche mediante fabricación aditiva [4].

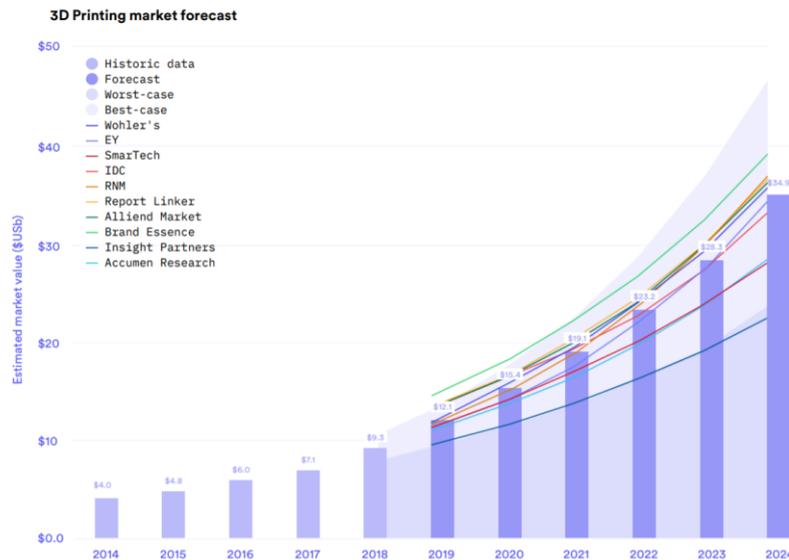
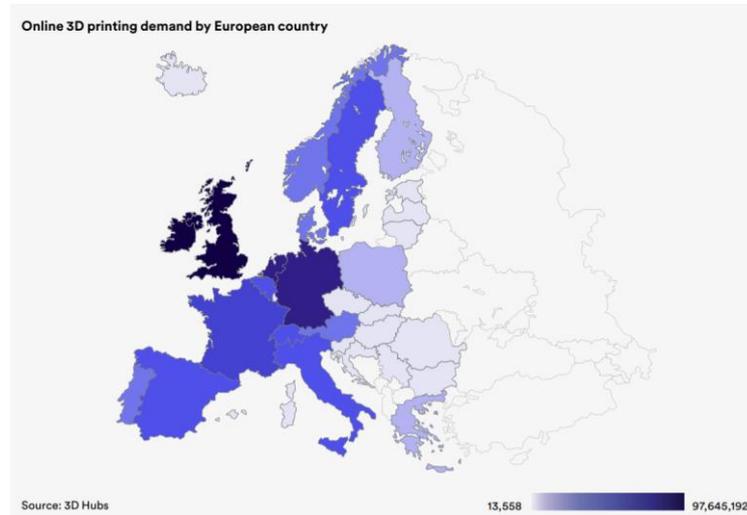


Ilustración 12: Previsión de mercado de la impresión 3D [5]

En cuanto a las tendencias del mercado, se observa un claro crecimiento año tras año, del 25% aproximadamente, tal y como se puede observar en la Ilustración 1. En este gráfico se incluyen beneficios no solo de la impresión 3D como tal, sino también de software relacionado, servicios y materiales. A pesar de que esta estimación no ha tenido en cuenta la crisis del COVID-19, una buena aproximación sería centrarse en las líneas de peor escenario mostrado en el gráfico, donde se llegaría a un valor de mercado de unos 25\$USb en 2024.

Por tanto, es una tecnología que es y será determinante en la mayoría de los ámbitos de la industria.



*Ilustración 13: Demanda online de impresión 3D en Europa [5]*

La demanda en Europa durante el 2019 fue elevada y aunque los principales clientes hayan sido Reino Unido, seguido de Alemania y Holanda, España se encontraría entre los 10 primeros. Estos países tienen esta alta demanda debido a que se enfocan y dan mucha importancia a la industria y su mejora. Por tanto, España debería aumentar sus inversiones en industria y fabricación, ya que la impresión 3D tiene un elevado potencial, como se observa en *Ilustración 12: Previsión de mercado de la impresión 3D*.

## **2.1 TÉCNICAS DE IMPRESIÓN 3D**

A continuación, se presentarán las tecnologías que se utilizan en la fabricación aditiva, centrándose en las más aplicadas en la industria hoy en día.

- **Extrusión de material:** como el proyecto se va a centrar en esta tecnología, se pasará a definir más adelante.
- **Fotopolimerización:** una resina en estado líquido se cura exponiéndola a la luz, lo que hace que se realice la polimerización, y dicha resina se solidifique. Esta tecnología es el tipo de fabricación aditiva que primero se inventó. Dentro de este tipo, el proceso más utilizado es el SLA, o estereolitografía, donde se utiliza como fuente de iluminación la luz ultravioleta. Para conseguir luz UV, se suelen utilizar bombillas LED o laser. La principal virtud de la impresión SLA es que tiene una alta resolución, ya que las capas son muy finas. Sin embargo, no es sencillo trabajar con el líquido curable y es un proceso lento, por lo que es complicado que llegue a ser utilizado en producción industrial [6].



*Ilustración 14: ejemplo de impresión por SLA [6]*

- Inyección de material: su funcionamiento es similar al SLA. En este caso, se van dispensando gotas de un material fotosensible que se solidifica bajo la luz ultravioleta, construyendo capa por capa el producto. Al contrario que en la fotopolimerización, no hace falta que haya un curado de cada capa o del producto final, lo que le hace más rápido [7].

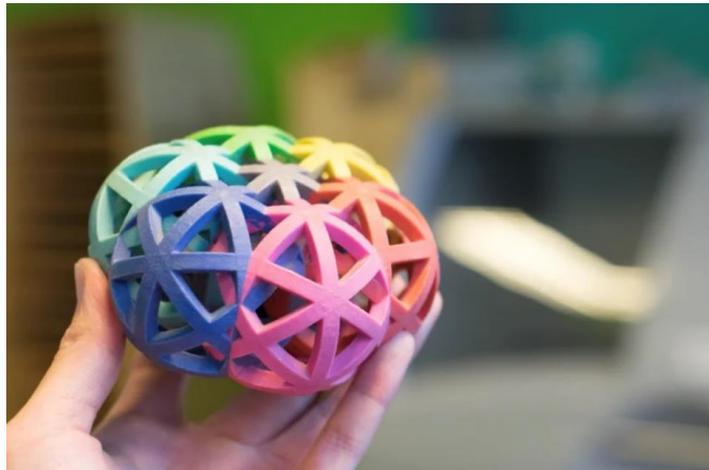
Respecto a sus características, puede imprimir tanto en mate como en brillo, lo que le hace muy versátil, tiene un alto grado de precisión y, además, las propiedades mecánicas y térmicas son homogéneas en todo el producto. Sin embargo, es una tecnología cara, y las partes que imprime suelen tener malas propiedades mecánicas, así como que estas propiedades se pueden degradar con el tiempo [7].



*Ilustración 15: ejemplo de impresión por inyección de material [7]*

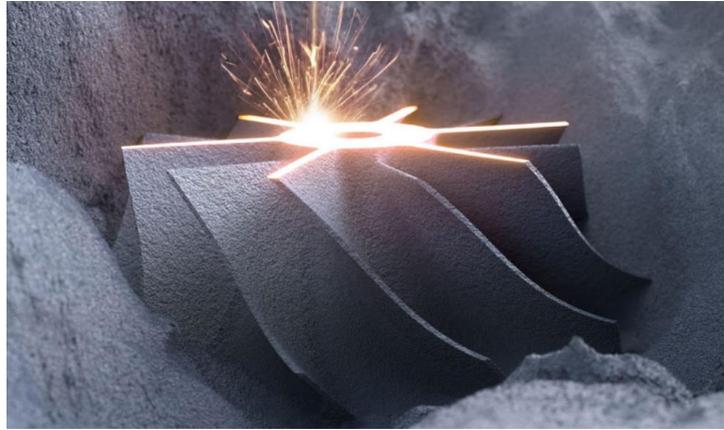
- Inyección de aglutinante: consiste en pulverizar un aglutinante líquido sobre una base de polvo, el cual se solidifica. Esto se va haciendo capa a capa. Una vez impresa la pieza, hay que curarlas y quitar los restos de polvo que queden. Los

materiales utilizados son muy variados, desde arena hasta metales o polímeros, pero se utiliza principalmente para imprimir materiales cerámicos. [8]. Este método de impresión es más barato que la inyección de material, por ejemplo, también puede ser utilizado para crear productos cuyas geometrías sería muy complicado crear en con otra técnica. En cuanto a las propiedades mecánicas, su alta porosidad hace que estas sean peores que si se hubieran impreso con otro método. A pesar de poder crear geometrías complejas, no se pueden imprimir detalles muy finos porque durante el post procesado podrían romperse [9].



*Ilustración 16: ejemplo de impresión por inyección de aglutinante [9]*

- **Fusión de lecho de polvo:** se utiliza una fuente de calor (por ejemplo, un láser) para solidificar el material que en principio está en forma de polvo. Esta fuente de calor hace que el polvo se vaya uniendo a medida que se completa cada capa. Una vez terminada la capa, se esparce nuevo polvo sobre el área de construcción. La fusión de lecho de polvo (PBF en inglés) comparten los principios básicos de todas las técnicas de impresión 3D. Sin embargo, una clara ventaja que tienen sobre la mayoría de las técnicas es que no necesitan material de soporte, ya que el lecho de polvo alrededor de la pieza actúa como apoyo. Además de ahorrar material, esto permite realizar geometrías complejas [10]. Además de la ausencia de soporte, destacan como ventajas la variedad de materiales que se pueden utilizar, así como que el polvo que no se imprime se puede llegar a reciclar. Por otro lado, es un proceso lento, las propiedades mecánicas son débiles y el polvo necesario para la impresión es caro.



*Ilustración 17: ejemplo de impresión por fusión de lecho de polvo [10]*

- **Deposición de energía directa:** esta técnica se utiliza generalmente para reparar en lugar de crear objetos, aunque también se pueden hacer productos de cero. En cuanto a su funcionamiento, es similar al PBF, ya que también utiliza un foco de energía, generalmente laser. En lo que se diferencia de cualquier otra técnica es que el material se funde a la vez que lo deposita la boquilla de extrusión. Este método se centra sobre todo en metales que sean soldables, ya que el funcionamiento es muy parecido a una soldadura convencional, aunque también se pueden utilizar polímeros y cerámicos [11]. Su velocidad de impresión y su capacidad para crear productos metálicos de gran calidad son sus principales virtudes, mientras que entre sus limitaciones destacan un coste elevado y un acabado superficial pobre.



*Ilustración 18: ejemplo de impresión por deposición de energía directa [12]*

- **Laminación de hojas:** este proceso utiliza láminas, generalmente metálicas como materia prima. En cuanto a la fuente de energía, se suelen utilizar ultrasonidos y en algunos casos laser. Aplicando ondas ultrasónicas y presión mecánica sobre las láminas metálicas, estas se unen por difusión en lugar de fundirse. Para conseguir este enlace, se aplica una vibración de alta frecuencia. Para evitar que haya tensiones residuales, ente capa y capa, el tiempo de enfriamiento es corto [13].

En cuanto a sus ventajas, destaca que se pueden introducir componentes a la pieza cuando se está fabricando, como cables o sensores, y no necesita material de soporte. Sin embargo, el desperdicio de material es alto, ya que se necesita una lámina de material por capa, y este proceso de eliminar material sobrante puede ser complicado. Además, las uniones entre capas no son muy fuertes, lo que repercute negativamente en sus propiedades mecánicas [14].



*Ilustración 19: ejemplo de impresión por laminación de hojas [15]*

## **2.2 METODOLOGÍA DE LA FABRICACIÓN ADITIVA**

Las principales fases de desarrollo de un producto son el predesarrollo, el desarrollo y el post desarrollo [16]. La fabricación aditiva entra especialmente en la fase de prototipado, aunque desde hace unos años también ha entrado en la parte de los productos finales, con unas características que cada vez son mejores.

Los principales campos de aplicación de la fabricación aditiva son los componentes de bajo coste, que también podrían ser prototipos; los componentes a medida, muy importantes en la industria médica, y en especial la odontología, donde su uso está extendido desde hace años; y componentes complejos, llegándose a imprimir productos que hasta hace poco no había manera de producir sin realizar uniones.



*Ilustración 20: ejemplo de fabricación aditiva en odontología [17]*

El proceso de trabajo por lo general se compone de una serie de pasos que deben cumplirse en todo proceso de fabricación [16]: primero, se debe realizar un modelo 3D en un programa de diseño como SolidWorks o CREO; después, crear un fichero stl, donde el producto diseñado se divide en formas triangulares, que cuanto más pequeños sean estos polígonos, mayor precisión tendrá la pieza cuando sea impresa; en tercer lugar, este fichero se debe transformar a un archivo de comandos, donde la impresora tenga las coordenadas hacia las que se debe mover para crear el fichero ; después se van creando las capas propiamente dichas ejecutando la impresión 3d; y finalmente, se realiza un post procesado, que son las actividades necesarias para obtener el producto final, como la eliminación del material de soporte, o actividades tales como lijado o barnizado.

Para conseguir que la impresión sea lo más parecida posible a su modelo digital, existen dos aspectos críticos. Por un lado, la altura de capa. Cuanto menor sea, mayor precisión tendrá, pero también aumentará el tiempo de impresión. Por tanto, aquí se debe saber el objetivo del producto a fabricar, para saber qué tiene más prioridad. Por lo general, se suele dar prioridad a la precisión.

Por otro lado, dos factores que determinan la calidad de la impresión, la tolerancia de cuerda y la tolerancia angular. El primer aspecto se refiere a la mínima unidad de impresión, no se podrá realizar una parte en el producto menor que esa tolerancia. El segundo, será el ángulo menor que podrán tener los triángulos que forman parte del stl antes descritos. Actualmente, se utilizan como valores comunes 0.01 de tolerancia de cuerda y 3° de tolerancia de ángulo.

### **2.2.1 FDM**

El FDM (Fused Deposition Modeling) es un proceso que pertenece al grupo de extrusión de material. Inventado por Scott Crump, el fundador de Stratasys, FDM es el método más utilizado hoy en día, debido a su facilidad de uso y la capacidad para crear geometrías complejas [18].

Primero se coloca una bobina de filamento termoplástico en la impresora. Una vez que la boquilla ha alcanzado la temperatura deseada, el filamento pasa a la boquilla donde se funde.

Después, el material fundido se extruye en forma de hilo mediante el extrusor y se va depositando capa por capa en lugares predeterminados, donde se enfría y solidifica. Para llenar un área, numerosas pasadas son necesarias. Este proceso se repite hasta que se completa la pieza. En el caso de que se necesite utilizar un soporte, este se realizará de otro material [19].

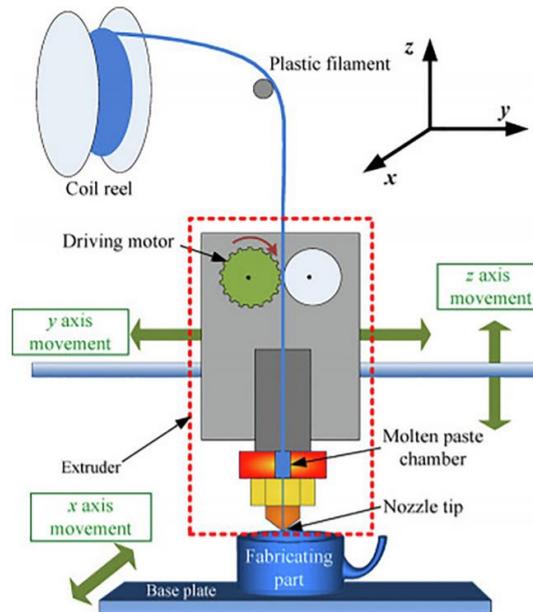


Ilustración 21: ejemplo esquemático del trabajo de una máquina FDM [20]

En cuanto a sus principales ventajas, destacan su reducido coste del proceso y su velocidad de impresión. Sin embargo, los numerosos parámetros de los que depende la impresión son la principal limitación. Por ello, se definirán los más importantes para que se tengan en cuenta a lo largo de todo el proyecto:

- **Orientación de la construcción:** se define como la manera en que está dispuesto el objeto con respecto a los ejes X, Y y Z de la máquina de FDM. Como el material se forma añadiendo capas de manera perpendicular a la base, el comportamiento a tensiones en diferentes direcciones no será el mismo. Para explicar este concepto, se utilizará el ejemplo de los modelos Voigt y Reuss, los cuales, aunque estén centrados en materiales compuestos, son muy representativos.

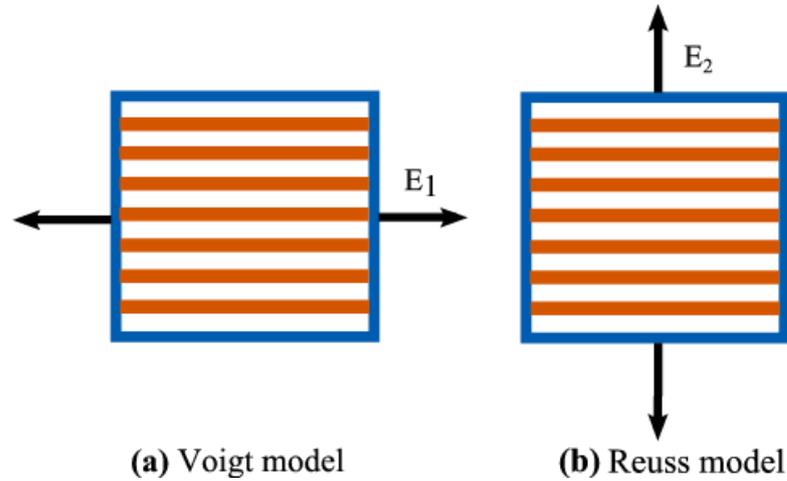


Ilustración 22: esquema de los modelos Voigt y Reuss

$$E_c = v_m * E_m + v_f * E_f$$

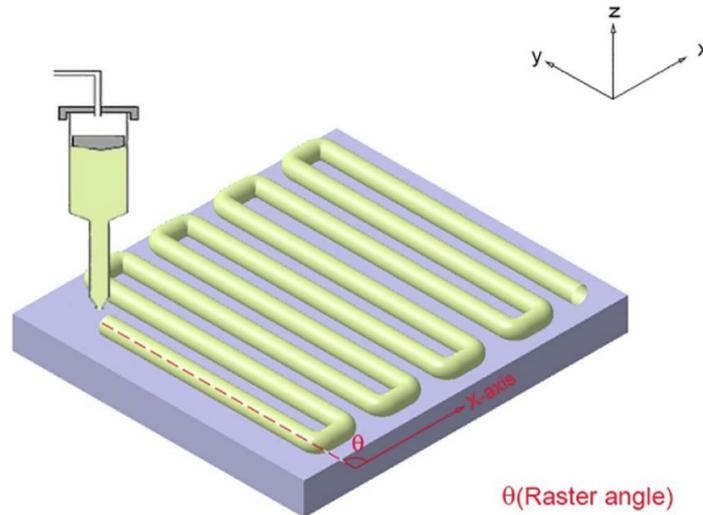
Ecuación 1: módulo de Young según el modelo Voigt

$$E_c = \frac{E_f * E_m}{v_m * E_f + v_f * E_m}$$

Ecuación 2: módulo de Young según el modelo Reuss

El modelo Voigt se centra en el caso en que las fibras son paralelas a la carga, y por tanto, sufren la misma elongación. En el caso Reuss, las fibras son perpendiculares a la carga y en este caso, soportan la misma tensión. Por ello, el módulo elástico y cualquier otra propiedad será menor en el caso Reuss que en el caso Voigt. Esto concuerda con un estudio en el cual se observó que para el ABS, variaciones en el ángulo de carga, llevaban a reducciones de la resistencia a tracción de hasta un 60% [21].

- **Altura de capa:** está referida a la cantidad de material que se deposita en el producto en una sola pasada. Esta dimensión está estrechamente ligada con el extrusor. Cuantas menos capas haya, más bordes de capa existirán, en los cuales hay que tener en cuenta factores como la rugosidad o el grado de adhesión. Por ello, parece lógico que cuanto mayor sea la capa, mejores propiedades tendrá el producto.
- **Ángulo de trama (*raster angle*):** se define como el ángulo que forma la extrusión del material respecto del eje X. Según un estudio centrado en el ABS, en el que se variaba este ángulo y se estudiaban las propiedades mecánicas, se llegó a la conclusión que el mejor resultado era en el que el material extruido era paralelo al eje X, debido principalmente a que las moléculas estaban orientadas al eje de tensión. El caso más desfavorable se encontraría entre los 45° y 90° grados respecto a X, en el que la débil unión entre capas podría provocar una delaminación. Estos resultados concuerdan con las conclusiones conseguidas en el primer apartado [22].



*Ilustración 23: representación del ángulo de trama [22]*

- Huevo de aire (air gap): representa el intervalo en el que no existe material entre dos tiras de material. Este intervalo puede ser positivo, cero o negativo, siendo este el caso en que las tiras se encontrarían superpuestas. Para el caso en que el hueco es mayor que cero, el producto será mucho menos resistente. Sin embargo, esta técnica se utiliza cuando la construcción debe ser muy rápida. Pasa al contrario con el intervalo negativo, el producto será mucho más denso y con mejores propiedades mecánicas, pero el tiempo de impresión no debe ser un factor determinante.
- Temperatura de extrusión: es la temperatura que mantiene la boquilla justo antes de que se extruya el material. Este es uno de los parámetros más importantes dentro del FDM y que más fácil es variar. La temperatura de extrusión afecta a la viscosidad del material, ya que, a mayor temperatura, más cercano al estado líquido se encontrará. Sobre este tema se ha investigado mucho y por lo general, los fabricantes de filamento adjuntan una ficha técnica en la que se explica la temperatura óptima. El alejarse de esta temperatura podría dar lugar a tensiones internas, las cuales podrían crear deformaciones dentro de las capas, lo que empeoraría sus propiedades mecánicas.
- Diámetro de la boquilla: se observa que el diámetro tiene una estrecha relación con el tiempo de extrusión, ya que cuanto mayor es este diámetro, menor es el tiempo de extrusión, manteniendo todos los demás parámetros fijos. Por otro lado, según un estudio, la relación entre longitud y diámetro de extrusión es determinante en la caída de presión. Se llegó a la conclusión que a menor diámetro, la presión aumenta [20].

## 2.3 MATERIALES ALTAMENTE RESISTENTES PARA FDM

La impresión 3D ha evolucionado mucho respecto a sus inicios, hasta el punto de llegar a imprimir metales incluso, algo inconcebible hace algunos años. Actualmente, se está comenzando a investigar si existe la posibilidad de que productos realizados mediante impresión 3D a partir de nuevos materiales, puedan tener mejores características que los producidos con otros métodos. Para tratar de encontrar dicho material, se presentarán los más interesantes que se encuentran actualmente en el mercado.

### 2.3.1 ABS

Uno de los materiales más utilizados hoy en día en la fabricación aditiva es el ABS o acrilonitrilo estireno de butadieno. Al estar formado por tres compuestos, se le denomina terpolímero. Estos componentes le aportan una alta resistencia mecánica y al impacto. Además, también tiene un gran módulo de elasticidad, lo que le permite elongarse sin llegar a fracturarse [23].

En cuanto a sus propiedades térmicas, se trata de un material termoplástico. Esto significa que se puede fundir a altas temperaturas, para luego solidificarse, algo básico si nos centramos en la impresión por extrusión. Aísla bien la corriente eléctrica, por lo que una de sus principales aplicaciones son la electrónica. Otra de sus virtudes es que puede ser pintado con acrílicos, muy utilizados en la industria y que resiste muy bien a la abrasión. En cuanto a sus inconvenientes, destacan las emisiones de humo potenciales y que es sensible a los rayos UV [24].

### 2.3.2 FACILAN

El Facilan es un material muy novedoso. Se presentó por primera vez en noviembre de 2017, creado por la asociación de las grandes empresas de impresión 3D, Perstorp y 3D4makers. Estas dos empresas anunciaron la creación de una empresa de materiales llamada ElogioAM, la cual se proponía crear un material con unas propiedades que mejorara a los existentes, como se afirma en la web. Podemos leer afirmaciones como *Facilan™ C8 has the best surface quality of any FDM material* o *Facilan™ C8 has the best layer adhesion properties of any 3D printing material* [25].

Por tanto, en cuanto a propiedades, se podría decir que presenta facilidad para ser impreso, y además mejora la resistencia a tracción o a impacto del ABS. Otra virtud sería el mejor acabado, ya que lo que buscaba ElogioAM era tratar de eliminar las líneas de las capas. Incluso acepta lijado. Respecto a sus inconvenientes, toda esta mejora de propiedades respecto a los materiales de impresión comunes hace que su precio sea más elevado, por lo que según la aplicación habría que estudiar si compensa [26].

### 2.3.3 NYLON

Nylon es el nombre comercial que se le da a un tipo de poliamida termoplástica, la cual tiene una gran variedad de usos. El químico Wallace H. Carothers de la compañía Dupont fue uno

de los principales desarrolladores de la fibra de nylon [27]. Este descubrió unas fibras que llegaban a alargarse hasta 4 veces su tamaño sin volver a su estado primitivo. Estas nuevas fibras, a pesar de haber sido estiradas, tenían una gran resistencia. Esto ocurría porque las fibras, al sufrir tensión, se colocaban todas de forma paralela [28].

Respecto a sus propiedades mecánicas, destaca que tiene una muy buena resistencia a la fatiga, por lo que es idóneo para piezas en constante movimiento, y además tiene una alta resistencia a la abrasión, es decir, que es complicado dañar su superficie. En cuanto a las propiedades térmicas, es bastante resistente ya que tiene un punto de fusión cercano a los 300°C. Sin embargo, como inconvenientes, suele tener problemas con la adhesión de capas y absorbe humedad, lo que repercute en sus propiedades mecánicas [29].

### **2.3.4 PLA**

PLA son las siglas de ácido poliláctico, el cual es un polímero derivado del ácido láctico. Wallace H. Carothers, descubridor del Nylon, consiguió un nuevo producto al calentar ácido láctico al vacío, en los años 30. Sin embargo, no fue hasta finales del siglo XX cuando se comenzó a utilizar en industria, ya que su coste de producción era muy elevado hasta entonces [30].

Una de sus características más importantes es que se puede hacer a partir de recursos orgánicos, como el maíz o el trigo, ya que tienen almidón, con el que se puede conseguir el ácido láctico, y que según mucha gente es biodegradable. La primera afirmación es positiva, ya que se reduce el uso de combustibles fósiles, pero surge la duda de cuanto afectaría a la población mundial, sobre todo de países pobres, que se redujera la cantidad de maíz o trigo. Para hacer 1 kg de PLA, se necesitan 2,65 kg de maíz [31]. En cuanto a la biodegradabilidad, es un término muy amplio que, si no se especifica, se podría pensar que simplemente se degrada a la intemperie en poco tiempo. Lo que ocurre realmente con el PLA es que es compostable, es decir, que puede ser degradado en unas condiciones determinadas [31]. Además, si se descomponen sus monómeros mediante hidrólisis, se podría volver a producir PLA sin perder la calidad.

Como ventajas, destacan que se amolda muy bien a la impresión por extrusión, y que se comporta de manera similar a los plásticos petroquímicos, como el PET o el ABS, mecánicamente hablando. Dentro de estas propiedades, destaca su módulo elástico. Además, es resistente químicamente y también soporta la abrasión [32]. También destaca que cuando se realiza una incineración al PLA, los gases producidos no son tóxicos.

Respecto a sus debilidades, su elongación a rotura es pequeña, lo que le hace ser frágil, y muestra dificultades para ser pegado. Su baja temperatura de fusión en algunos casos puede ser una ventaja, pero hace que no se pueda utilizar en aplicaciones de alta temperatura, o incluso que sus características se vean afectadas si las temperaturas son cercanas a los 50°C. Finalmente, también se han observado deficiencias en la permeabilidad de este material, algo que penaliza su aplicación en la industria alimentaria.

## 2.4 GRAFENO COMO AGENTE DE REFUERZO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Para mejorar las propiedades de los materiales anteriormente descritos y poder solventar algunas de sus limitaciones, cada vez más se utilizan materiales compuestos para preparar los filamentos de extrusión, incluyendo diferentes agentes de refuerzo tales como partículas, nanopartículas o fibras. Entre estos materiales de refuerzo, un candidato interesante es el grafeno debido por ejemplo a que es capaz de actuar como agente de refuerzo mejorando las propiedades mecánicas o de aumentar la conductividad eléctrica y térmica de materiales poliméricos que no poseen estas propiedades.

Mención aparte merece el grafeno (G), ya que, a pesar de ser un material altamente resistente, no se utilizará como matriz principal, como ocurre con los cuatro materiales mencionados anteriormente, sino que se utilizará como endurecedor del material elegido, y se observará el cambio de las características de este nuevo material compuesto. En principio se espera que mejore sus propiedades mecánicas, pero se desconoce cómo funcionará esta mezcla, por problemas de unión de partículas, por ejemplo.

El grafeno está compuesto principalmente por carbono. Cuando los átomos de carbono presentan una hibridación  $sp^2$ , se dice que el carbono se encuentra en forma de grafito, aunque también puede presentar una disposición  $sp^3$ , que lo haría presentarse como diamante. El grafito es una estructura de enlaces covalentes de láminas de carbono. Si se consigue separar una lámina de átomos de carbono, se obtiene el grafeno, el cual es un material compuesto por una red de panal de abeja y de un átomo de espesor [33].

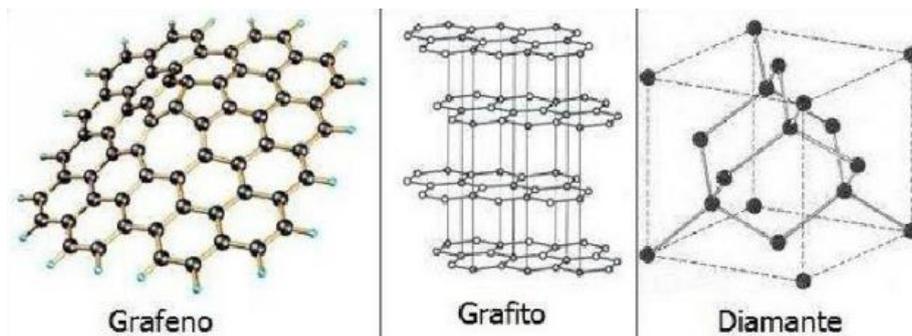


Ilustración 24: disposición atómica del grafeno, grafito y diamante [33]

Respecto a sus propiedades, el grafeno es un material muy ligero, su densidad es  $0,77 \cdot 10^{-3}$  g/m<sup>2</sup>. Además, es un muy buen conductor eléctrico. Debido a su forma bidimensional, resulta que, por cada átomo de carbono, un electrón queda libre, lo que provoca una gran nube electrónica, que le concede una mayor capacidad conductora que el cobre [34]. Ligado a esta característica, resulta que el grafeno no eleva mucho su temperatura cuando la conduce electricidad. Esto es debido principalmente a que los electrones chocan poco con los átomos de carbono [33].

Sin embargo, a pesar de no calentarse en demasía cuando conduce la electricidad, es un gran conductor calorífico. En este caso, se produce principalmente por la estructura interna del grafeno, que al ser cristalina, hace que los átomos de carbono puedan moverse con mayor facilidad [35].

Por último, tiene muchas propiedades que hacen que sea un material muy interesante para la industria sanitaria, ya que el grafeno es capaz de resistir la radiación ionizante, es decir, que un átomo no llegue a perder su electrón porque se le aplique luz. También, se ha observado que no permite el desarrollo de organismos típicamente infecciosos como bacterias u hongos, pudiendo actuar como agente antibacteriano, y que no presenta toxicidad en concentraciones bajas para células propias de los animales [35].

#### **2.4.1.1 Propiedades mecánicas del grafeno**

Respecto a las propiedades mecánicas, el grafeno tiene una de las mayores resistencias mecánicas de todos los materiales conocidos por la naturaleza. Para demostrar estas características, se debería realizar un ensayo de tracción. Sin embargo, esto no se puede realizar debido al pequeño grosor de lámina del grafeno. Debido a esto, se crea el concepto de módulo de Young bidimensional (y la respectiva resistencia mecánica bidimensional):

$$E = \frac{E_{2D}}{h}$$

*Ecuación 3: relación entre el módulo de Young bidimensional y convencional*

Siendo  $E$  el módulo de Young teórico,  $E_{2D}$  el módulo de Young bidimensional y  $h$  la distancia entre capas del grafito, que se encuentra en unos 0,35 nm.

Para obtener el módulo bidimensional se realiza un ensayo con un microscopio de fuerza atómica, el cual presiona la lámina de grafeno para poder calcular el límite elástico. Como los movimientos necesarios para este ensayo son muy pequeños y deben ser muy precisos, el movimiento de la palanca, perpendicular a la lámina, es producido mediante laser.



*Ilustración 25: microscopio de fuerza atómica sobre lámina de grafeno [36]*

Los resultados obtenidos con este ensayo son de unos 340 N/m, lo que conlleva un módulo de Young tridimensional de unos 1000 GPa. No hay acero con un valor similar a este,

solamente tienen valores similares el diamante y los nanotubos, los cuales tienen en común con el grafeno que son sólidos de red covalente formados por carbono [34].

En cuanto a la tensión de rotura, que también se hablara de ella como tensión bidimensional, según experimentos, se obtienen valores cercanos a los 42 N/m, lo que implicaría un valor  $\sigma_{\max} = 130$  GPa. Este valor es extremadamente alto, ya que, por ejemplo, los materiales plásticos que se estudiarán durante todo el proyecto tienen unos valores del orden de MPa. Relacionado con la resistencia a tracción, la deformación  $\varepsilon$  es del 20% y del tipo elástica durante todo el ensayo y la rotura es frágil [33].

*Tabla 5: propiedades mecánicas del grafeno*

<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Resistencia mecánica (GPa)</b>	<b>Coefficiente de Poisson</b>
1000	130	0,165

Por tanto, estamos ante un material con unas propiedades muy poco comunes. Ahora lo interesante será observar si tanto su aplicación en el FDM como su aplicación con otro material resulta en una mejora de las propiedades mecánicas del nuevo compuesto formado.

## **2.5 RECICLAJE DE POLÍMEROS**

El concepto de reciclaje es una parte fundamental para el desarrollo del proyecto, ya que la idea es utilizar filamento u otras formas del material elegido para alimentar la extrusora y formar un nuevo hilo. Con esto, se fomenta la economía circular, aunque también se estudiará si las propiedades mecánicas de las probetas se ven afectadas por esta nueva vida.

Las técnicas de reciclaje se dividen en cuatro tipos: el primario o la re-extrusión, el secundario o mecánico, el terciario o químico, y finalmente, el cuaternario o recuperación de energía [37].

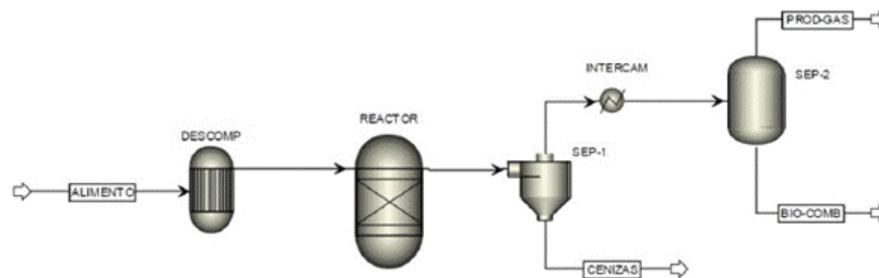
Respecto a la técnica primaria, su característica principal es que solo se incluye un tipo de polímero en el proceso. Esto es debido principalmente a que se piden especificaciones de calidad muy altas. Por lo general, para crear un producto a partir de la re-extrusión, se suelen utilizar productos desechados antes de comercializar por alguna tara, por lo que acota bastante el proceso. Este tipo de reciclaje es el que se realizará en el proyecto, ya que el producto reciclado se obtendrá a partir de filamento comercial del material elegido, el cual se triturará para poder crear otro filamento [37].

En cuanto a la técnica secundaria o mecánica, las propiedades de los productos producidos a partir de esta técnica serán menos que la del original, ya que se incluyen polímeros de diferentes tipos, además de que podrían llegar otro tipo de materiales. El punto a favor es que es un proceso más sencillo se utilizan plásticos ya utilizados. Para este proceso, primero

se realiza un lavado y separación de contaminante [38]. Después, se centrifuga y se seca para que el producto que más homogéneo. Una vez se tiene el producto molido o la granza, se funde en una extrusora, para obtener el polímero buscado.

El reciclado terciario es muy interesante ya que se produce una degradación de los plásticos a moléculas químicas que por lo general pueden ser combustibles. Esto hace que mejore la eficiencia de los otros tipos de reciclado, los cuales no son tan sostenibles energéticamente hablando. Además, en los procesos anteriores, es importante eliminar contaminantes que pudieran empeorar las propiedades mecánicas de los compuestos [37].

Algunos ejemplos de procesos de reciclaje terciario son la pirólisis, proceso que permite transformar residuos plásticos en carburante. Para ello, los polímeros son calentados a temperaturas cercanas a los 400°C, donde se producen una evaporación. Cuando se condensa, se produce gasóleo si se condensa a altas temperaturas y gasolina si se condensa a bajas. Otro sería la solvólisis, enfocado a poliuretanos y poliésteres, o la glicólisis, que se realiza con etilenglicol y es utilizado principalmente para reciclar polietileno.



*Ilustración 26: diagrama del proceso de pirólisis de polímeros [39]*

Finalmente, el reciclado cuaternario o recuperación de energía. Este está enfocado para polímeros que ya han sufrido varios ciclos de reciclaje y sus características no son las suficientes. Para recuperar la energía, el proceso utilizado es la incineración del material, ya que numerosos polímeros tienen un poder calorífico muy alto. A pesar de esto, hay algunos inconvenientes relacionados con este tipo de reciclaje, puesto que se emiten muchas sustancias contaminantes, aunque para ello se intentan aplicar métodos como filtraciones o aplicar carbono activado.

## Capítulo 3. OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es encontrar una nueva combinación de materiales para componentes de alta resistencia que puedan utilizarse para la fabricación de piezas mediante impresión 3D por FDM.

Dentro de los posibles materiales, el estudio se centrará en materiales termoplásticos. Para ello, se fabricará un filamento de extrusión hecho a medida para las sollicitaciones necesarias, con las características más adecuadas. Por tanto, el objetivo principal es encontrar dicha configuración.

### **3.1 OBJETIVOS SECUNDARIOS**

Para alcanzar el objetivo principal del proyecto, se plantean los siguientes objetivos secundarios:

1. Estudio y búsqueda de posibles materiales con alta resistencia, que tengan características interesantes y con un potencial de mejora en diferentes aspectos como pueda ser la fragilidad o tenacidad. Para ello, estas comparaciones se realizarán en base a las propiedades definidas por la norma.
2. Puesta en marcha y configuración de la extrusora de filamento necesaria para fabricar un filamento de material compuesto. La extrusora a emplear es de nueva adquisición y es por ello por lo que esta puesta a punto y el manejo de la misma se marcará como uno de los objetivos secundarios del proyecto. El uso de las impresoras de fabricación aditiva no se incluye como objetivo ya que es más intuitivo y cualquier persona que pertenezca al sector lo conoce.
3. Extrusión del material y optimización de los parámetros de extrusión.
4. Caracterización mecánica, térmica y degradación del filamento extruido.
5. Impresión con el material extruido y estudio de sus propiedades mecánicas.

## Capítulo 4. ALINEACIÓN CON LOS ODS

En relación a los Objetivos de Desarrollo Sostenible, este proyecto se encuentra en sintonía con el noveno objetivo (*Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación*) [40], puesto que el proceso de fabricación que será utilizado no necesita grandes infraestructuras, y permite que la inversión inicial sea muy baja, en comparación con otras industrias. En zonas subdesarrolladas, las limitaciones en materia de infraestructura influyen en la productividad en torno a un 40%. Esto debe ser modificado.

La posible fabricación de componentes de alta resistencia permitiría reducir numerosos costes de producción en ámbitos como la construcción, y que se crearían numerosos puestos de trabajo, ya que, según las Naciones Unidas, cada trabajo en la industria crea 2,2 empleos en otros sectores [40].

Este fomento de la innovación podría estar relacionado con un aumento de inversión de los gobiernos de países subdesarrollados, debido a que los precios son menores y a que este método de fabricación es muy versátil, ya que permite fabricar desde plásticos, hasta metales o cerámicas. Además, este amplio rango de posibilidades permitiría no solo enfocarse en la producción, si no poder realizar trabajos de investigación. En este campo, los valores de inversión son inferiores al 1% del PIB [40] y cambios como este podrían aumentarlo.

En relación con todo lo dicho, parece posible encontrar otra vía de cambio, enfocado en el objetivo decimotercero (*Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos*) [41]. Según un estudio, [42] la producción 3D a baja escala resulta mucho menos contaminante que la inyección por moldeo y también se produce un ahorro ya que no es necesario fabricar los moldes que se suelen utilizar en varios modos de fabricación. Esta producción sería más acorde a lo que se podría esperar de un país subdesarrollado.

Además, la impresión 3D permite reutilizar los residuos o restos generados durante el proceso (en mayor medida para la fabricación de productos metálicos, pero también es posible para polímeros, aunque bajan algo sus prestaciones) [42], lo que ayudaría a reducir las emisiones de gases contaminantes.

## Capítulo 5. METODOLOGÍA DE TRABAJO

### 5.1 FABRICACIÓN DEL FILAMENTO E IMPRESIÓN

La fabricación de las probetas a ensayar se realizó en el laboratorio de fabricación aditiva de ICAI. Respecto a las impresoras a utilizar, en un principio se iba a utilizar la Dynamic Tools DT600, pero como tiene una capacidad muy grande (volumen de trabajo de 600 x 450 x 450), no sería muy eficiente usarla para la impresión de las probetas. Por eso se decidió utilizar tanto la Prusa i3 MK3s como la Geeetech A10M, las cuales tienen características muy similares.

En cuanto a los materiales, se ha utilizado un filamento de PLA comercial, PLA Basic (filament2print), una granza de PLA para fabricar filamento de PLA, PLA Granulate (3D Evo) y un PLA reforzado con grafeno para el resto de los ensayos (Graphene Supermarket).

Tanto la caracterización del filamento, como la caracterización del material impreso se ha realizado de los tres materiales distintos.

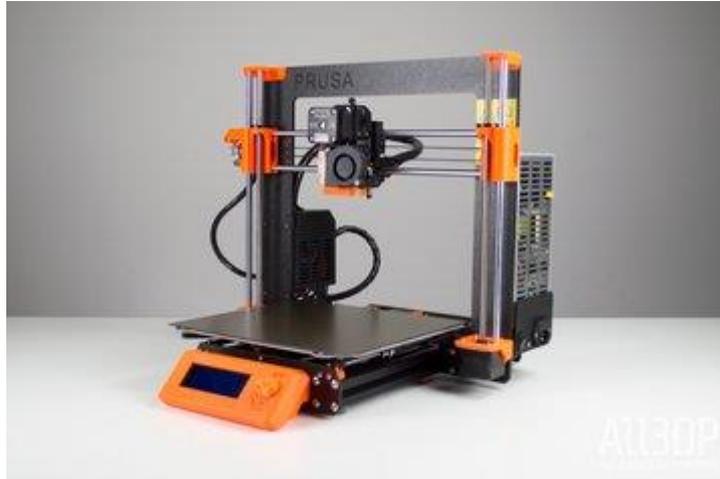
Las propiedades y características de cada uno de los equipos y materiales se detallarán a continuación.

#### 5.1.1 EQUIPOS EMPLEADOS

Tras estudiar los materiales a emplear, las impresoras Prusa y Geeetech aportaban las prestaciones necesarias para conseguir imprimir los diseños necesarios. Cabe mencionar que se utilizó más la impresora Geeetech que la Prusa debido a que estuvo averiada durante varias semanas, coincidiendo con varias fases de impresión. Para fabricar el filamento, también fueron necesarias tanto la extrusora como la trituradora, ambas de 3D Evo.

##### 5.1.1.1 Prusa i3 MK3s

Una impresora muy premiada por diferentes instituciones de renombre en la fabricación aditiva como son *all3dp.com* o la revista *Make*. Como características principales destaca su cama caliente desmontable, un eje Y hecho de aluminio que mejora la exactitud de la impresión, además de aportar estabilidad estructural. También tiene nuevos drivers y ventiladores que hacen que la impresión sea silenciosa, aun imprimiendo a unos 200 mm/s. Por último, destacar una opción que detecta la pérdida de electricidad y desconecta tanto la cama caliente como el extrusor, protegiendo la máquina y pudiendo recuperar la impresión.



*Ilustración 27: impresora Prusa i3 MK3s [43]*

#### **5.1.1.2 Geeetech A10M**

Esta impresora es similar a la Prusa en cuanto a aspecto, pero sus características difieren bastante. Sobre todo, su precio es mucho menor, y se puede imprimir con varios colores a la vez porque tiene entrada de dos hilos FDM. Tiene un volumen de impresión de 220 x 220 x 260 mm<sup>3</sup> y una velocidad de impresión 120 mm/s. a pesar de su reducido precio, tiene una precisión de 0.1 mm en la impresión, además de un acabado considerablemente bueno.



*Ilustración 28: impresora Geeetech A10M [44]*

#### **5.1.1.3 3D Evo Composer 350**

La extrusora utilizada para la impresión de la granza durante todo el proyecto es la 3D Evo Composer 350 (3D Evo, Utrecht, The Netherlands). En principio se iba a utilizar una Filafab, pero dio muchos problemas y finalmente la universidad compró esta otra extrusora.



*Ilustración 29: extrusora 3D Evo Composer 350 [45]*

El funcionamiento de la extrusora para cualquier material es similar. En el tubo de la parte superior se coloca la granza, es decir, el material machacado. Después en el interior, se tienen cuatro zonas de diferente temperatura, para controlar la fusión del material y aportarle las características pertinentes. Tras esto, el material empieza a salir por la parte de arriba del compartimento derecho, donde hay unos ventiladores que hacen que se enfríe rápidamente. El usuario debe colocar el hilo rápidamente en la bobina y a partir de ahí esperar hasta que se llene la bobina o se acabe la granza.

Para crear filamento, la extrusora tiene prefijadas las temperaturas que se deben emplear para fabricar filamento de PLA, ABS, PET, PETG, TPU y TPE. Si se quiere extruir otros materiales, se debe experimentar con las temperaturas, aunque en la página oficial existen numerosos tutoriales para ello. Además de la temperatura, para la impresión de otros materiales son predefinidos es necesario optimizar otros parámetros de extrusión tales como: la velocidad de giro del extrusor y la potencia de los ventiladores

#### **5.1.1.4 Trituradora 3D Evo**

Para poder usar PLA ya utilizado en otras impresiones y poder fomentar la economía circular, era necesaria una trituradora. Se optó por la de la misma marca que la extrusora para poder garantizar de esta manera una buena granza para las diferentes extrusiones de filamento.



*Ilustración 30: trituradora 3D Evo Shred IT [45]*

A pesar de sus pequeñas dimensiones (65 x 37 x 65 cm), la trituradora Shred IT (3D Evo, Utrecht, The Netherlands) posee muy buenas características técnicas, como un reciclado a 5.1 kg/hora, un peso de 35 kg y numerosas cuchillas trituradoras reversibles. Su uso fue muy sencillo, con la única excepción de que fue necesario cortar en trozos los restos de PLA reciclado lo suficientemente pequeños como para que entraran por la parte superior, lo que requirió más esfuerzo del esperado.

## **5.1.2 MATERIALES EMPLEADOS**

A continuación, se presentan los materiales empleados. Todos ellos comparten el PLA, que fue el material elegido debido a sus buenas propiedades y a su menor impacto medioambiental.

### **5.1.2.1 PLA Basic**

El filamento PLA Basic (filament2print, Nigrán, España) es un biopolímero fabricado en Europa, a partir de recursos renovables. El PLA Basic es un polímero permanente, cuyo diámetro es de 1,75 mm. Por lo tanto, es compatible con las impresoras Prusa y Geetech de las que se disponen en el laboratorio de fabricación.

El filamento PLA Basic está hecho a base de INGENIO 3D850 PLA sin la adición de material recuperado. Como resultado, el PLA Basic es un material de alta resolución, alta rigidez y baja contracción. Tiene una buena adhesión a las superficies de impresión, una característica que minimiza el riesgo de deformación.

*Tabla 6: propiedades del PLA Basic*

<b>Propiedades de impresión</b>	
Temperatura de impresión	190-220 °C
Temperatura de base/cama	20-60 °C

<b>Propiedades mecánicas</b>	
Alargamiento a rotura	3.31 %
Resistencia a tracción	50 MPa
Módulo de tracción	2315 MPa
<b>Propiedades térmicas</b>	
Temperatura reblandecimiento	80-90 °C
Temperatura de fusión	175 °C

### **5.1.2.2 PLA Granulate**

Dentro de la página web de 3D Evo, comercializan granza de diferentes materiales. En este caso se usará de PLA. La principal ventaja que aporta es que se puede convertir en filamento con las temperaturas pregrabadas en la memoria de la extrusora, sin necesidad de ensayos previos. Además de esta facilidad de uso, este material se caracteriza por una impresión final de calidad

### **5.1.2.3 PLA reforzado con grafeno**

El PLA reforzado con grafeno (Graphene Supermarket, Ronkonkoma, New York, EEUU) se realizó a partir de una granza, comprada a la empresa Graphene Supermarket. La idea es conocer el comportamiento del PLA en presencia del grafeno, sin entrar en cambios de cantidades de grafeno debido a la falta de tiempo para realizar los ensayos.

El dato clave que aporta esta granza es que tiene un contenido en carbono del 16%. Este filamento suele ser utilizado para necesidades de alta conductividad eléctrica, llegando a alcanzar una resistividad volumétrica de  $1 \Omega/\text{cm}$ , por lo que es muy utilizado para construir sensores o pistas conductoras. Por otro lado, su conductividad térmica también es elevada de  $0.28 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  También se aplica para partes que necesiten una alta resistencia mecánica, que es para lo que se aplicará en el proyecto.

## **5.2 ENSAYO DE TRACCIÓN DE FILAMENTO**

La extrusión del filamento y los parámetros utilizados en la misma, afectan a las propiedades del material extruido. Antes de realizar la impresión, y debido a la complejidad del proceso de extrusión, se optó por caracterizar primero en detalle el filamento extruido antes de pasar a su impresión.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento mecánico del filamento extruido se realizaron ensayos de tracción con el filamento. Para ello, se cortaron segmentos de filamento de 100

mm de longitud, haciendo marcas a 20 mm de los extremos para colocar ahí las mordazas y que la longitud inicial de ensayo fuera 60 mm.

Para realizar los ensayos se utilizó un dinamómetro digital IMADA (IMADA, Northbrook, Illinois, EEUU) ZP-200N con unas mordazas especiales para ensayos a tracción. Respecto al dinamómetro IMADA, el modelo utilizado es capaz de procesar hasta 1000 datos por segundo, y una capacidad máxima de carga de unos 1000 N, más que suficiente para los ensayos que se plantearon.



*Ilustración 31: ejemplo de ensayo de tracción de filamento con la máquina IMADA*

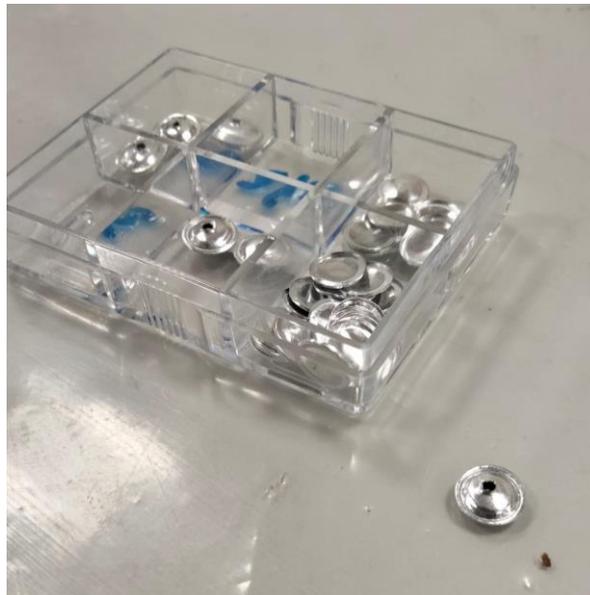
Para poder determinar la tensión de rotura, se midió el diámetro del filamento 10 veces y después se calculó la media. Tras esto, se colocaba el segmento entre las mordazas y el dinamómetro IMADA comenzaba a medir la fuerza ejercida, mientras que con un micrómetro digital se medía la carrera realizada. Al ser dispositivos distintos y no estar sincronizados, cada medida se debía hacer de forma manual.

La tensión de rotura se determinó como la media de los 5 ensayos, pero para el módulo y la deformación a rotura, debido a que el proceso de representación de la gráfica es tedioso, solo se usaron dos ensayos significativos.

### 5.3 ENSAYO DSC

El ensayo DSC o la calorimetría diferencial de barrido consiste en un análisis centrado en las características térmicas del material. En él se observarán los efectos de la temperatura en el caso que varíe la capacidad calorífica de la muestra. Este ensayo permitirá cuantificar características como los cambios de fase, los puntos de fusión o el punto de transición vítrea [48].

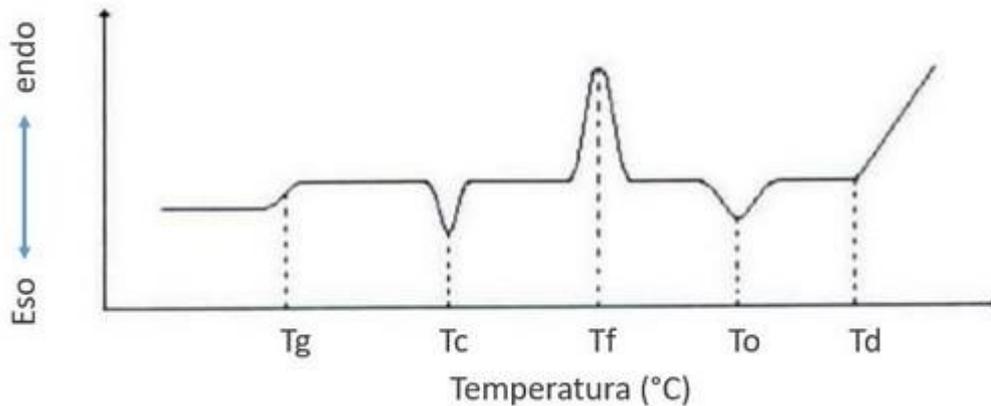
El procedimiento para la realización de este ensayo consiste en tomar una muestra de masa conocida, de entre unos 8 y 12 mg de peso, y colocarlo dentro de un crisol perforado. Además de este crisol, se colocará otro de iguales características, pero sin material al lado del primero para que la máquina pueda comparar entre ellas y sacar resultados más exactos.



*Ilustración 32: ejemplo de crisol perforado*

La máquina utilizada será la Mettler Toledo DSC822e, la cual, a pesar de estar descatalogada por la empresa desde hace tiempo, continúa dando buenos resultados. También cabe mencionar que se necesita de una bombona de nitrógeno para la realización del ensayo, debido a las grandes variaciones de temperatura que sufre el material.

Con este ensayo se determinaron la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura y entalpía de fusión de los filamentos, y su % de cristalinidad. Para ello, se realizó un ensayo dinámico llevando la muestra de 25°C a 250°C a una velocidad de 20°C/min. Tras este primer ciclo, la muestra se enfrió a una velocidad controlada de 20°C/min de nuevo hasta 25°C consiguiendo un segundo barrido.



*Ilustración 33: ejemplo de termograma DSC [49]*

## **5.4 ENSAYO DE DEGRADACIÓN**

Ya que una de las grandes ventajas del PLA es que es compostable y puede biodegradarse, se ha querido estudiar si el proceso de extrusión y la incorporación del grafeno en el filamento afecta al proceso de degradación.

El ensayo de degradación se realizó para observar cómo afectaba este proceso tanto al filamento de PLA comercial, como al PLA en forma de granza y al PLA reforzado con grafeno. Para ello, los filamentos se sumergieron en agua desionizada a 60 °C durante diferentes etapas de tiempo, para observar cómo afectaba en la masa, pero también en sus propiedades mecánicas mediante un ensayo a tracción. Es muy importante destacar que el material a ensayar debe mantenerse totalmente sumergido durante toda la duración del ensayo.

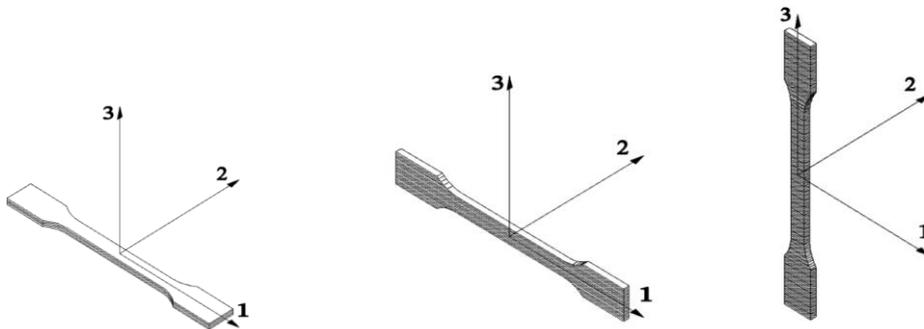
Se ha elegido realizar este ensayo porque la presencia de agentes abrasivos en el filamento podría conllevar reacciones como la absorción de líquido o posibles reacciones químicas, que pueden variar las condiciones iniciales del filamento. Como tiempos de envejecimiento, se eligieron 1 día, 3 días y 7 días, para conocer las reacciones a corto y medio plazo. Debido a problemas de calendario, no se pudieron realizar ensayos a largo plazo.

Respecto al procedimiento para el ensayo de masa, primero había que desecar el filamento durante un día entero y realizar un primer pesaje ( $m_0$ ), después sumergirlo en el agua durante el tiempo de envejecimiento establecido (1, 3 o 7 días). Una vez transcurrido el tiempo, se saca el filamento y se seca bien con papel absorbente para eliminar el exceso de humedad, tras lo cual, el filamento se pesa para determinar el agua absorbida durante el tiempo de inmersión ( $m_1$ ). A continuación, se introduce el filamento de nuevo en un desecador a 50°C y pasadas otras 24 horas se volvía a pesar para conocer la pérdida de más con la degradación ( $m_2$ ).

Tras estos pasos, con el filamento envejecido pero seco, se procedía a realizar el ensayo de tracción con la máquina IMADA para conocer los cambios en sus propiedades mecánicas.

## 5.5 ENSAYO DE TRACCIÓN DE PROBETAS

El ensayo mecánico que se ha realizado principalmente es el ensayo de tracción, ya que nos da una gran idea de su límite elástico, la cual es la propiedad determinante para lo que se define hoy día como “material resistente” y además es uno de los ensayos normalizados más utilizados para caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales. Estos ensayos se realizaron de acuerdo a la norma española UNE 116005, la cual hace referencia a ensayos de tracción para productos realizados mediante fabricación aditiva.



*Ilustración 34: disposición de probetas en los ejes 123 para el ensayo de tracción [46]*

Para cada material, se imprimieron 5 probetas con las características que se muestran arriba, cada una con su cara perpendicular a un eje. De izquierda a derecha, se define cada probeta como probeta 1A-H, probeta 1A-C y 1AV-V. El último tipo no se ensayó debido a que era muy difícil realizar su impresión, y tras mucho intentos, se acabó por descartar. A partir de ahora cada probeta será referida con ese nombre. La importancia de ejecutar la norma perfectamente es clave, ya que la anisotropía propia de los materiales es más determinante si cabe que en otros procesos de fabricación.

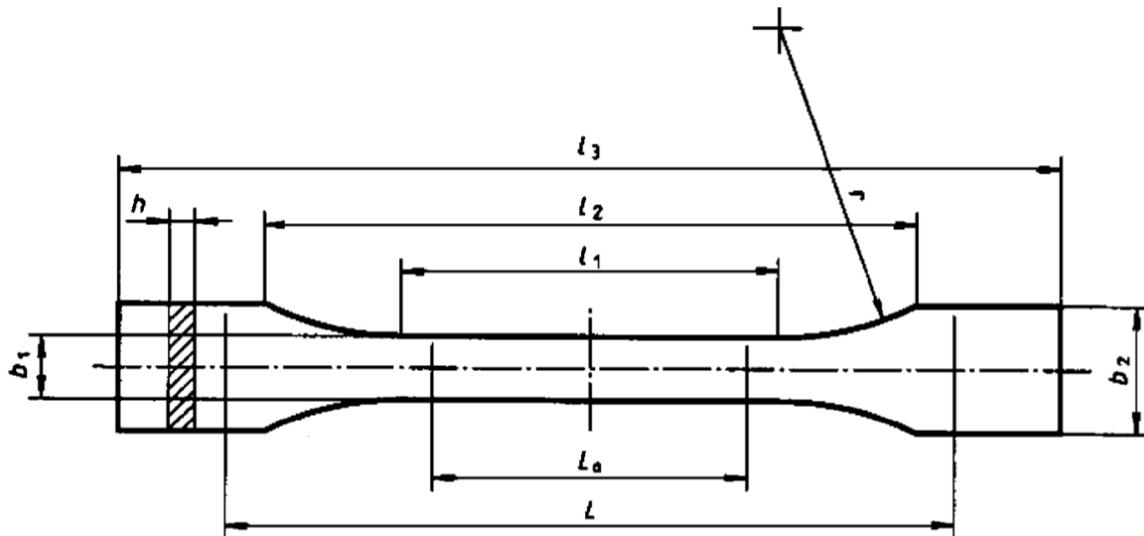


Ilustración 35: probeta tipo 1A [46]

Tabla 7: dimensiones de las probetas de tracción tipo 1A [46]

Tipo de probeta	Medidas en milímetros	
	1A	1AV
$l_1$ Longitud de la zona paralela estrecha	$80 \pm 2$	
$l_2$ Distancia entre zonas paralelas anchas	104 a 113	74 a 83
$l_3$ Longitud total	$\geq 150$	$\geq 120$
r Radio	20 a 25	
$b_1$ Anchura en la zona estrecha	$10 \pm 0,2$	
$b_2$ Anchura en los extremos	$20 \pm 0,2$	
h Espesor recomendado	$4 \pm 0,2$	$5 \pm 0,2$
$L_0$ Distancia entre marcas	$50 \pm 0,5$	$20 \pm 0,5$
L Distancia inicial entre mordazas	$115 \pm 1$	$85 \pm 1$

De acuerdo a la norma, se deben desechar los resultados de las probetas que rompan fuera del tercio central de la distancia entre apoyos. Para ello, las probetas se marcaron en la parte central, para saber el punto de rotura.



*Ilustración 36: ejemplo de probetas ensayadas a tracción*

### 5.5.1 EQUIPOS EMPLEADOS

La máquina utilizada para realizar los ensayos de tracción es la Ibertest ELIB 20 (Ibertest, Madrid, España). Sin embargo, al ser algo antigua, la empresa Ibertest ha modernizado algunos de sus modelos y actualmente no muestran información de este modelo. Aun así, tras realizar una investigación sobre los distintos modelos que tienen en el mercado, se llegó a la conclusión que la máquina Eurotest 200 tiene unas características muy similares, con la única diferencia que el nuevo modelo posee una pantalla y teclado de ordenador integrados en el cuerpo, mientras que la ELIB 20 funciona con un ordenador externo, el cual recoge los valores de los ensayos.



*Ilustración 37: máquina de ensayos Ibertest Eurotest 200 [47]*

En cuanto a sus características técnicas, destaca sobre todo su polivalencia, ya que permite realizar ensayos de tracción, de compresión y de flexión. También calcula con una alta

precisión valores muy importantes para la caracterización de materiales, como puede ser el límite elástico, la carga máxima de rotura o el alargamiento máximo. Puede ejercer una fuerza máxima de 200 kN y aplicar una velocidad de desplazamiento desde 0.001 mm/min hasta 500 mm/min [47].

El ensayo de tracción es una de las maneras más representativas para obtener información sobre las propiedades mecánicas de los materiales. En este caso se realizaron ensayos con PLA Basic o comercial, con PLA Granulate o granza comercial y con PLA reforzado con grafeno.

Realizando los ensayos de tracción los cuales se realizaron a 10 mm/s, se obtienen las curvas de tensión deformación, a partir de las cuales se obtendrá la tensión máxima, la deformación máxima y el módulo elástico. La máquina de ensayos Ibertest registraba los datos de tiempo, fuerza y carrera, y a partir de estos se obtuvieron tanto la tensión como la deformación en cada caso, aplicando las siguientes fórmulas:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

*Ecuación 4: tensión para el ensayo de tracción*

Siendo  $\sigma$  la tensión, F la fuerza y A el área, que para este caso sería el área del estrechamiento de la probeta. Como se quiere obtener la tensión máxima, se buscó el mayor valor de la columna de Excel mediante el comando MAX.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

*Ecuación 5: deformación para el ensayo de tracción*

Siendo  $\varepsilon$  la deformación, L la longitud final y  $L_0$  la longitud inicial. La máquina aportaba directamente el valor L- $L_0$ , por lo que solo había que dividir entre la distancia inicial entre mordazas, que era siempre 115 mm. Al igual que en el caso anterior, se buscó el mayor valor mediante el comando MAX.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

*Ecuación 6: módulo de elasticidad para el ensayo de tracción*

Siendo E el módulo de elasticidad,  $\sigma_2$  y  $\sigma_1$  dos valores de tensión, con sus respectivos valores de deformación,  $\varepsilon_2$  y  $\varepsilon_1$ . Para cada ensayo, se eligió la zona en que la relación era lineal para realizar este cálculo.

## Capítulo 6. RESULTADOS

### 6.1 ELECCIÓN DEL MATERIAL A ESTUDIAR

Una vez definido el método que se va a utilizar en el proyecto, se va a realizar una investigación acerca de los materiales. La elección se basará principalmente en la colección de materiales utilizados para impresión por la máquina Prusa i3 MK3S. Para diferenciarlos, la clasificación se basará en sus propiedades mecánicas. Estas propiedades se obtendrán del portal Filament2print, ya que es de donde se compran la mayoría de los filamentos para las impresoras de la escuela. Se realizará una primera criba de los materiales, donde se buscarán las propiedades de los materiales principales comercializados. De cada propiedad se especificará la norma a la que se ha determinado su propiedad.

Tabla 8: propiedades mecánicas de los materiales comercializados en Filament2print [50]

Material	Módulo de Young (ASTM D638) (MPa)	Resistencia a tracción (ASTM D638) (MPa)	Resistencia a flexión (ASTM D638) (MPa)	Resistencia a impacto Izod (ASTM D256) (J/m)	Alargamiento a rotura (ASTM D638) (%)	Dureza Rockwell (ASTM D785)
ABS Basic	2255	42	68	442	40	110
ASA	1726	40	62	441	35	92
<i>FACILAN C8</i>	<i>3000</i>	<i>45</i>	<i>67</i>		<i>4</i>	
HIPS Extrafill	2000	26	40	180	40	
NYLON PA6.6	2223	66.2	97		9.9	
NYLON PA-12	1400	42				
PLA Basic	2315	50		118	3.31	
PETG		47	71		150	115
PP	444	20.98	63.54			80
TPU		49			600	

Cabe destacar que el Facilan 8 se ha dejado en cursiva ya que Filament2print no lo comercializa. Sus propiedades han sido extraídas de la web *3d4makers.com*. Ahora se pasará a comparar los materiales para encontrar los más resistentes. Primero de todo se definirá el módulo elástico, que es la razón de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación unitaria. Por tanto, la rigidez de un material se define gracias al módulo de Young [51]. Esto significa que es un parámetro que podremos utilizar en la comparación.

Observando la Tabla 8: propiedades mecánicas de los materiales comercializados en Filament2print centrados en el módulo elástico, tanto el Nylon PA6.6 como el Nylon PA12 tienen un módulo de Young menor que ABS, Facilan C8 y PLA. Además, su uso no está muy extendido en fabricación aditiva enfocado a componentes de alta resistencia. Por tanto, los más rígidos en cuanto a módulo de Young son el Facilan, el PLA y el ABS, por este

orden, los cuales coinciden con los explicados anteriormente por tener buenas propiedades mecánicas.

Una vez presentados unos datos más amplios, se compararán otras características relacionadas con la resistencia. En cuanto a la resistencia a flexión en la dirección más favorable, el PLA es el más fuerte. Respecto a la elongación a rotura, tanto el PLA (3,3%), como el Facilan (4%) tienen valores muy bajos, mientras que el ABS se encuentran en valores en torno al 30%, lo que significa que es mucho más dúctil, es decir, que puede deformarse sin romper, mientras que los otros dos son muy frágiles.

La dureza IZOD consiste en realizar un ensayo en donde una probeta se impacta con un péndulo. Lo que se trata de medir con esto es la energía que absorbe el material antes de romper. Al igual que ocurría en el caso anterior, el PLA (118 J/m), que es un material más frágil, absorbe mucha menos energía que el más dúctil (ABS = 442 J/m).

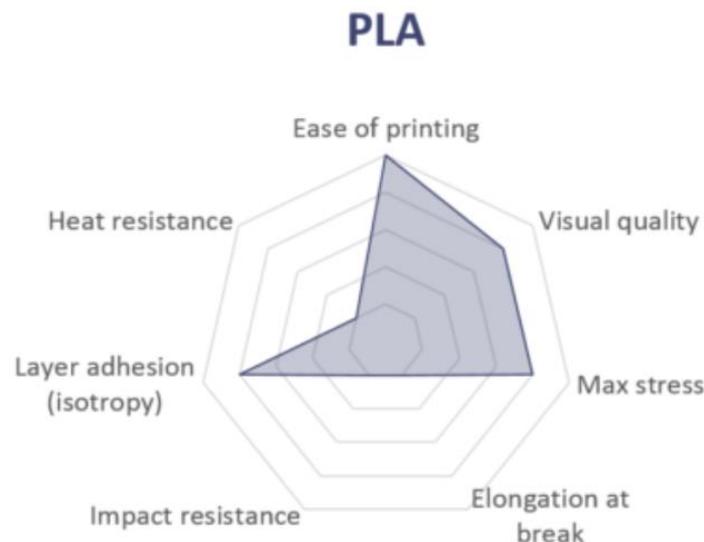


Ilustración 38: perfil del PLA [24]

El PLA tiene, en general, valores que indican que su resistencia es algo mayor que el Facilan. Además, es mucho más común y su uso está más extendido que el Facilan, lo que conlleva que haya más bibliografía. También queda reflejado que el ABS no es tan resistente como los otros dos, pero sí más dúctil. Por ello, quedaría descartado, ya que se buscan materiales resistentes.

Además de soportar una tensión máxima elevada, se pueden apreciar otras virtudes del PLA, como la adhesión de capas o la facilidad de impresión. A pesar de todo esto, también se observa su mala elongación y absorción de impactos.

Por todo esto, se elegirá el PLA como material a investigar durante el proyecto, y una vez se hayan extraído conclusiones de este, se estudiará el material creado por la extrusora, y finalmente, se le añadirá un endurecedor para mejorar sus propiedades.

## 6.2 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE EXTRUSIÓN

Para poder crear filamento, se utilizó la extrusora 3D Evo Composer. La máquina posee una pantalla en la que se puede elegir el material que se pretende extruir con la granza introducida, y la extrusora, a partir de su base de datos, asigna valores a diferentes variables. Las principales son las cuatro temperaturas a las que se calienta la granza durante todo el tubo; la intensidad de los ventiladores, que se aplica al hilo fundido para ayudarle a solidificarse más rápido; y la velocidad de giro del tornillo mezclador, en base a la cual saldrá más cantidad o menos de material.



Ilustración 39: tornillo mezclador de la extrusora 3D Evo [45]

Para estas 5 variables, la extrusora ya tenía valores asignados para algunas granzas comercializadas por la marca 3D Evo, como es el PLA Granulate que se utilizó en el segundo ensayo. Sin embargo, para el caso del PLA mezclado con grafeno, los valores no se encontraban definidos, y esto fue un cometido al cual se le tuvo que dedicar bastante tiempo.

Tabla 9: parámetros de extrusión para el PLA Granulate

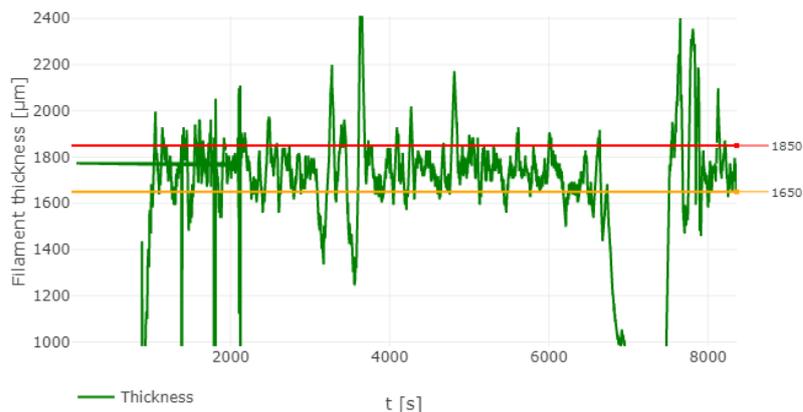
Temperatura del calentador 1 (°C)	Temperatura del calentador 2 (°C)	Temperatura del calentador 3 (°C)	Temperatura del calentador 4 (°C)	Velocidad de giro del extrusor (rpm)	Velocidad del ventilador (%)
170	190	185	170	3.5	80

La metodología consistía en prueba y error, ya que, al haber seis variables, el efecto de cada una en la calidad del filamento no es fácil de predecir ya que entre ellas tienen efectos sinérgicos. Tras consultar con los fabricantes, los consejos que nos aportaron fueron principalmente tratar de modificar las temperaturas más cercanas a la boquilla de la extrusora. Fueron muy útiles ya que permitió acotar la búsqueda.

El objetivo de este proceso era que el diámetro del hilo fuera como máximo de 1,75 mm y que se mantuviera constante. Esto era una parte fundamental para poder imprimir en 3D debido a que, si el hilo era muy fino, podía romperse y cortar la impresión y si el hilo era muy grueso, obstruir alguno de los conductos de la impresora e incluso llegar a averiarla. A

esa conclusión se llegó tras mandar una primera impresión, en la que aparecieron irregularidades considerables, que produjeron un atasco en la impresora y que estuviera varios días sin poder imprimir.

Para poder controlar el diámetro del hilo, se podía conectar un ordenador a la extrusora, y gracias a unos sensores, se podía conocer el tamaño del hilo en tiempo real.

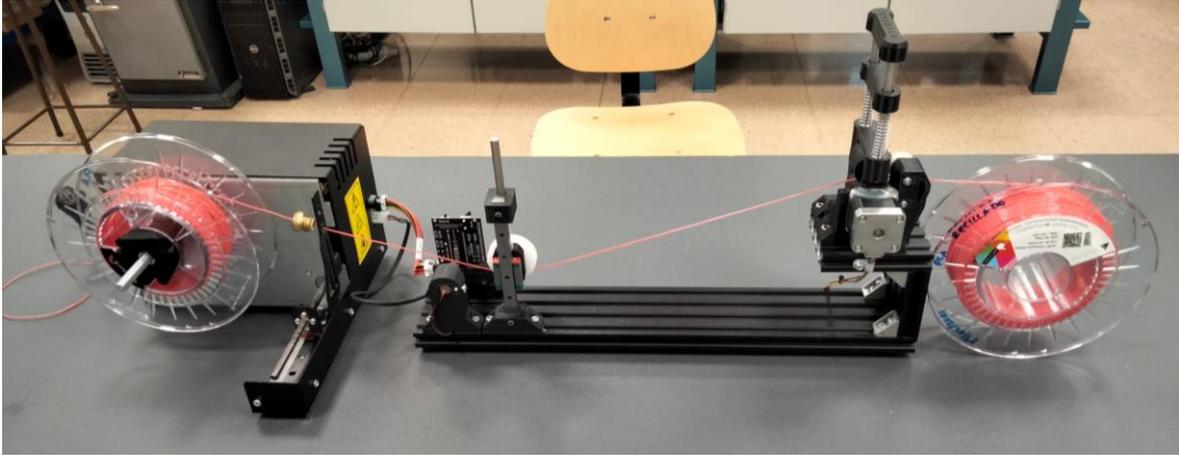


*Ilustración 40: grosor del hilo extruido en función del tiempo*

Este es el resultado la segunda extrusión, la cual era bastante irregular como se puede observar, llegando incluso a valores que superaban los 2 mm, con lo que eso no podría utilizarse para la fabricación aditiva. Tras muchas repeticiones, se consiguió reducir de tamaño las salidas de las líneas de 1,85 mm y 1,65 mm, utilizando los mismos valores que para el PLA comercial, pero realizando antes un desecado de la granza para que no tuviera burbujas.

### 6.2.1 CONTROL DE CALIDAD DEL FILAMENTO EXTRUIDO

Una vez que se redujo el tamaño del hilo, se pasó a realizar un control de calidad para la bobina. Esta parte consistió en reutilizar partes de la extrusora FilaFab, que no se pudo utilizar para extruir, para desbobinar el hilo y volverlo a bobinar tras un control de calidad del diámetro haciendo pasar por un agujero de diámetro fijo.



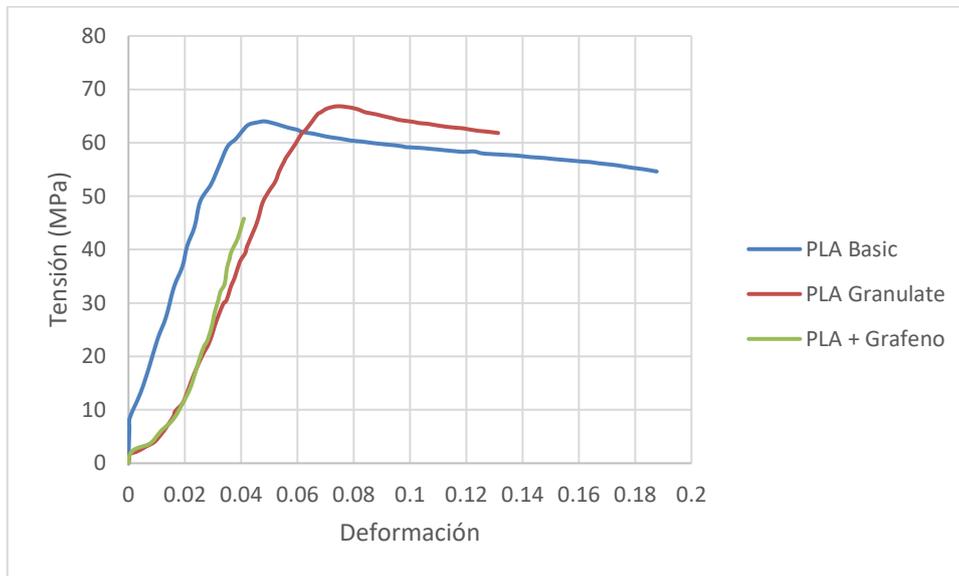
*Ilustración 41: sistema de control de calidad en funcionamiento*

El mecanismo comenzaba a la izquierda, que era la bobina creada por la extrusora. Pasaba por dos rodillos, los cuales iban empujando el hilo, después pasaba por una polea de color blanco, y entonces el hilo era movido mediante una pieza metálica que se iba moviendo de izquierda a derecha para que la disposición del hilo quedara homogénea. Tras esto, en la foto se observa una pieza dorada, que es una boquilla de impresora 3D. Esta parte era el llamado control de calidad, ya que, si el hilo no pasaba por ahí con facilidad, significaba que era posible que la impresora no consiguiera trabajar con ese filamento. Finalmente, el hilo que había pasado por todas las partes se enrollaba en la bobina gracias al movimiento de un motor, cuya velocidad se podía regular, así como la de los rodillos del principio.

En el caso de que el hilo no atravesara la boquilla, se limaba hasta que pasara. En algunos casos era un trabajo muy lento ya que las irregularidades podían llegar a ser muy considerables. También había que tener cuidado con el proceso de limado, ya que, si se realizaba muy intensamente, se podía deformar el hilo e incluso romper, como ocurrió en algunos casos. En otros casos, al ser la discontinuidad tan grande, no se podía limar y se tuvo que cortar y volver a empezar.

### **6.3 RESULTADOS DEL ENSAYO DE TRACCIÓN DE FILAMENTO**

Para el caso del filamento, se volverán a utilizar las ecuaciones descritas en el apartado de probetas para representar los valores de tensiones, deformaciones y módulos a rotura.



*Ilustración 42: resultados del ensayo de tracción de filamento*

*Tabla 10: comparación de resultados del ensayo de filamento*

	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Deformación máxima (%)</b>
<b>PLA Basic</b>	1634 ± 48	64.17 ± 0.22	18.82 ± 1.50
<b>PLA Granulate</b>	1429 ± 193	67.61 ± 1.09	10.78 ± 3.30
<b>PLA + grafeno</b>	1054 ± 532	45.9 ± 0.15	4.10 ± 0.01

En la Ilustración 42: resultados del ensayo de tracción de filamento se muestran tres ensayos representativos de tensión-deformación y los valores medios del módulo elástico, tensión máxima y alargamiento a rotura. Los aspectos más destacables son los primeros puntos en los que la gráfica avanza en posición vertical, por lo que no aumenta la carrera, pero si la fuerza. Esto debe estar relacionado con la forma curva de los segmentos, que no son totalmente rectos ya que provienen de la bobina de filamento. Al tener esta curvatura, es probable que necesiten una especie de precarga para poder comenzar el ensayo. Por otro lado, la forma de la gráfica invita a pensar que este PLA es bastante dúctil (observándose una considerable deformación plástica durante los ensayos).



*Ilustración 43: filamento de PLA Basic tras ensayo*

También es importante destacar que las roturas de la mayoría de los ensayos no fueron centradas, si no cerca de los extremos. Esto puede estar provocado por diversos motivos. El primero puede ser por la fuerza que ejercen las mordazas en el filamento que, al apretar tanto, al área del hilo podría verse reducido, y con ello aumentar la tensión en ese punto. Otra razón que se plantea es la aparición de momentos en los extremos debido a que las mordazas están algo sueltas. Por último, también es probable que la curvatura del hilo provoque fuerzas internas que deriven en una rotura esquinada.

Se puede observar cómo el PLA Basic es el material con mayor módulo de Young, siendo inferior tanto para el PLA Granulate como para el reforzado con grafeno. También se puede comprobar cómo el PLA Basic es el más dúctil, siendo el material que tiene mayor deformación plástica.

En cuanto al PLA Granulate, la forma de la gráfica es similar a la presentada por el PLA Basic. Sin embargo, la parte lineal está mucho menos inclinada hacia arriba, lo que se ve reflejado en un módulo elástico menor. La reducción de la deformación plástica es considerable, lo que demuestra que tiene una menor ductilidad que el PLA Basic. Esta reducción de ductilidad debe estar relacionada con que las interacciones entre moléculas son menores, y por ello el material soporta menos fuerza. Algo similar ocurriría con el módulo de elasticidad. Sin embargo, la tensión máxima aumenta, lo que invita a pensar que el material extruido a partir del PLA en granza es más resistente que el filamento comercial y aun que tenga menor ductilidad que el comercial, también presenta cierta deformación plástica.

Respecto al PLA reforzado con grafeno, la presencia del endurecedor aporta una gran fragilidad, como se ve en la forma de la gráfica, donde solo se aprecia deformación elástica siendo frágil. Además, se observa una especie de curvatura en la zona línea de la gráfica, por lo que será complicado definir con exactitud el módulo de Young. Otro problema que se

encontró fue la gran variación de datos, como se puede observar en la desviación típica. Esto está relacionado con que solo se tomaron datos de dos ensayos por la falta de tiempo.

La reducción del módulo elástico de este material con respecto a los otros ensayos es importante, del orden del 36% con el PLA Basic. La tensión máxima a rotura se ve drásticamente reducida, al igual que la deformación máxima. A la vista de los resultados, la adición de grafeno aporta fragilidad y no mejora las propiedades mecánicas.

Por tanto, se puede extraer que el filamento que mejor soporta la tracción es el obtenido a partir de la granza. Aunque tiene una menor ductilidad y absorción de energía durante el proceso, el hecho que soporte la tensión máxima de los tres es muy interesante. Por otro lado, los resultados del PLA reforzado con grafeno contradicen en parte la idea inicial que se tenía, en la que sus increíbles características deberían mejorar las prestaciones de cualquier material, cuando vemos que mezclado con un termoplástico no es así.

La granza utilizada para la realización de los estudios tiene una muy elevada cantidad de grafeno para poder aportarle al polímero propiedades conductoras térmicas y eléctricas. El estudio de dichas propiedades queda fuera del alcance de este proyecto, pero es importante a la hora de utilizar el material para la fabricación de piezas poliméricas con estas propiedades, que además cumpla con ciertas características mecánicas y es por ello que en este proyecto su estudio se ha considerado interesante. El motivo por el cual el grafeno no esté siendo capaz de ejercer su efecto reforzante en el material, puede ser debido a que la cantidad que contiene es muy elevada y por lo tanto no está bien disperso dentro de la matriz del PLA, formando aglomerados o grupos que pueden perjudicar las propiedades del material, tanto creando defectos internos como impidiendo la correcta organización de las estructuras de las cadenas poliméricas y resultando en un material más rígido, con menos capacidad de deformación tanto elástica como plástica y con menos resistencia mecánica.

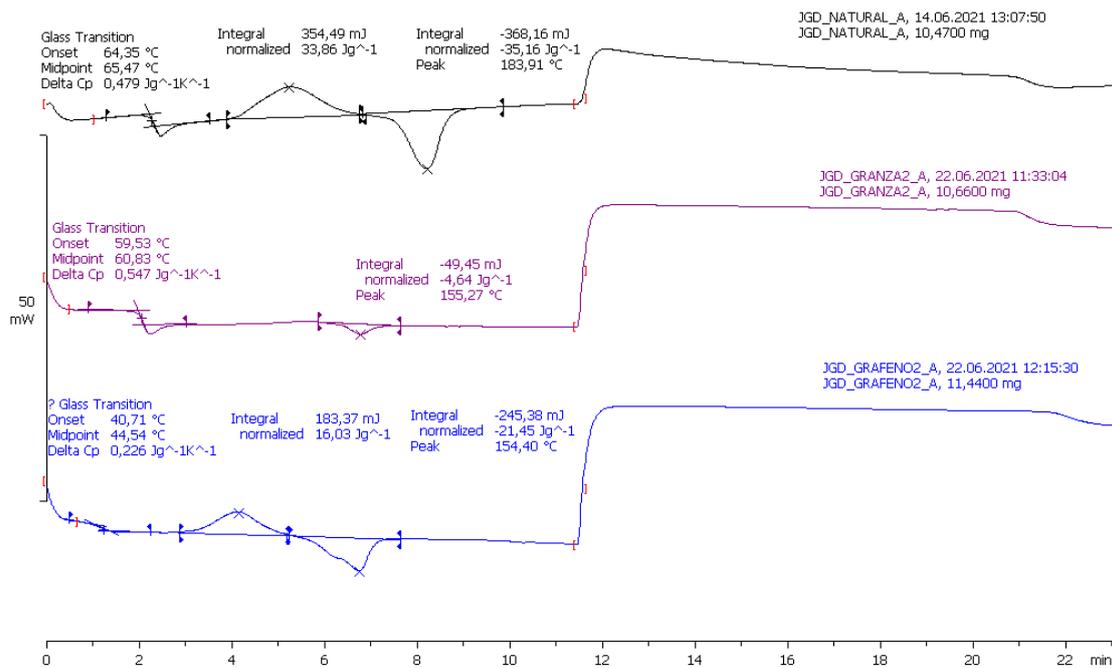
En estudios futuros, sería interesante estudiar el reducir la cantidad de grafeno del filamento para poder evitar este efecto negativo, buscando un equilibrio entre conseguir buenas propiedades mecánicas ya demás aportarle las deseadas propiedades eléctricas y térmicas.

## **6.4 RESULTADOS DEL ENSAYO DSC**

El estudio de las propiedades térmicas del filamento es muy importante ya que son propiedades fundamentales para la impresión 3D por FDM y para las propiedades mecánicas finales de las piezas impresas. Además, es necesario comprender el efecto que la adición del grafeno puede tener tanto en la fusión del material como en sus propiedades finales tras enfriarse y volver a solidificar.

En la siguiente gráfica se observan los DSC de los tres filamentos estudiados. Se nombran como 2 porque se repitieron para realizar comprobaciones. Se puede comprobar que la temperatura de fusión es de 183.9 °C para el PLA Basic, 155.3 °C para el PLA Granulate y de 154 °C para el PLA con grafeno. Lo que muestra que el filamento comercial tiene una

temperatura de fusión mayor pero que la diferencia entre el filamento preparando a partir de granza de PLA y de PLA con grafeno tienen una temperatura de fusión muy similar



*Ilustración 44: DSC del filamento sin degradación*

Se ha determinado el grado de cristalización de las estructuras poliméricas de cada uno de los tres materiales después de la extrusión. Al realizar el calentamiento del material, se puede observar cómo antes de la temperatura de fusión, aparece un pico exotérmico que corresponde con la cristalización fría del PLA. Cuanto menor es este pico, quiere decir que el material de partida más cristalino era, siendo el porcentaje de cristalinidad proporcional a la diferencia entre el área del pico de fusión y el área del pico de cristalización fría. Se puede observar que la diferencia de estos valores en cada caso es de -1.3 J/g para el PLA Basic, -4.64 J/g para el PLA Granulate y -5.42 J/g para PLA reforzado con grafeno. Lo que sugiere que el filamento de PLA reforzado con grafeno y de PLA Granulate son más cristalinos que el filamento de PLA Basic, pero aun así en todos los casos, se puede observar un bajo grado de cristalinidad.

Estos resultados parecen concordar con lo esperado por su aspecto exterior, ya que tanto el PLA Basic como el Granulate tienen un aspecto transparente, típico de materiales amorfos. Además, en el caso de la comparación de los dos tipos de PLA sin grafeno, los resultados obtenidos también concuerdan con los ensayos mecánicos, donde se puede observar que el PLA Granulate tiene mayor cristalinidad que el PLA Basic, lo que concuerda con que también tenga mayor resistencia mecánica pero menor ductilidad. En el caso del grafeno, la cristalinidad no puede correlacionarse directamente con las propiedades mecánicas debido a que la presencia de nanopartículas dentro del polímero altera el comportamiento esperado.

Respecto a la temperatura de transición vítrea, se observa que el PLA tiene la mayor, mientras que el reforzado con grafeno la menor, al igual que ocurría con la cristalización. Esto puede significar que la cadena polimérica del PLA Basic se mueva mucho menos que el del PLA reforzado con grafeno.

Otra información que aporta la transición vítrea (TG) es la energía necesaria para llegar a esta temperatura. Mientras que, tanto para el PLA Basic como para el Granulate, los valores son similares en torno a los 60 °C, el PLA reforzado con grafeno se encuentra en torno a los 40 °C. Esto hace que sea muy importante controlar las temperaturas de trabajo con este material, ya que, si se supera esta temperatura, podría pasar del comportamiento rígido y frágil que caracteriza al grafeno a uno más blando y flexible, perdiendo así propiedades mecánicas. Esta bajada de la TG con la presencia del grafeno puede ser debida a que las nanopartículas de grafeno provoquen que los enlaces que se forman entre las macromoléculas de la zona amorfa del polímero sean más débiles y estos requieran menos energía para romperse y realizar la transición vítrea.

## 6.5 RESULTADOS DEL ENSAYO DE DEGRADACIÓN

Para el ensayo de degradación, se presentarán para cada tipo de filamento los resultados de variación de masa y la comparación del comportamiento del filamento sin degradar en el ensayo de tracción respecto al degradado un día, 3 días y 7 días traccionado.

### 6.5.1 PLA BASIC

#### 6.5.1.1 Variación de masa del PLA Basic

Tabla 11: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Basic

	<b>Pesaje en seco (mg)</b>	<b>Pesaje al acabar la degradación (mg)</b>	<b>Pesaje en seco tras degradación (mg)</b>
<b>PLA Basic degradado 1 día</b>	295.30 ± 7.50	298.73 ± 7.57	295.30 ± 7.60
<b>PLA Basic degradado 3 días</b>	290.05 ± 4.14	293.32 ± 4.50	289.94 ± 4.19
<b>PLA Basic degradado 7 días</b>	289.62 ± 2.18	293.04 ± 2.25	289.97 ± 2.20

Tabla 12: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Basic

	<b>Agua absorbida (%)</b>	<b>Variación de masa tras degradación (%)</b>

<b>PLA Basic degradado 1 día</b>	1.16	0.001
<b>PLA Basic degradado 3 días</b>	1.12	-0.037
<b>PLA Basic degradado 7 días</b>	1.18	0.121

La variación de masa tras encontrarse sumergido un día es menor que el 1%, por lo que se asume que para ese espacio de tiempo el material apenas sufre cambios estructurales. En relación a los 3 días, se observa como disminuye la desviación típica, lo que representa que los valores están más centrados respecto a su media. Esto puede estar relacionado con que los segmentos del primer análisis no eran lo suficientemente exactos en cuanto a dimensiones. Respecto al envejecimiento de 7 días, se esperaba un aumento de la degradación. Este resultado puede estar relacionado con que el proceso de secado no se realizó de manera óptima.

### 6.5.1.2 Variación de propiedades mecánicas del PLA Basic

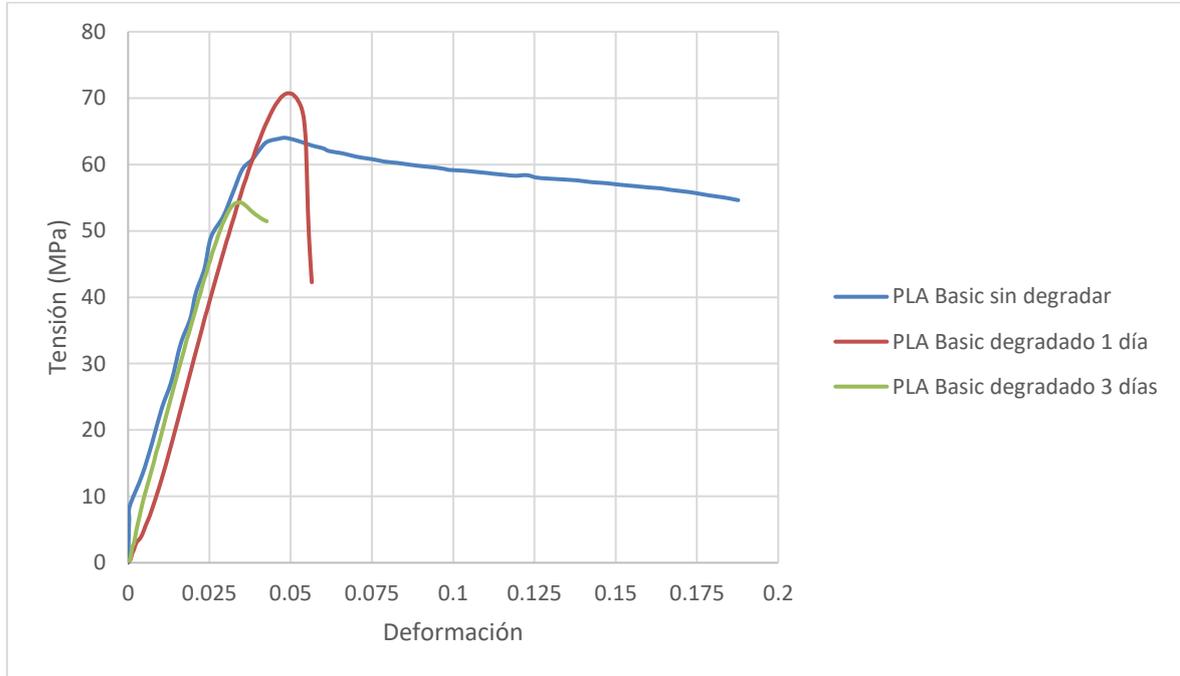


Ilustración 45: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Basic

Tabla 13: comparación de resultados del ensayo de filamento tras degradación del PLA Basic

	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Deformación máxima (%)</b>
<b>PLA Basic sin degradar</b>	1634 ± 48	64.17 ± 0.22	18.82 ± 1.5
<b>PLA Basic degradado 1 día</b>	1643 ± 48	68.89 ± 4.43	5.5 ± 0.24
<b>PLA Basic degradado 3 días</b>	1684 ± 80	53.46 ± 1.92	4.09 ± 0.01

Ante la degradación de un día, se reduce en gran parte la ductilidad y la energía absorbida, pero aumenta la tensión máxima, por lo que mejoraría sus propiedades mecánicas. También es importante destacar que se descartó un ensayo debido a que sufrió una rotura demasiado elástica, y esto podría convertir los resultados en poco fiables. Para la degradación de 7 días, no se pudieron realizar ensayos de tracción con ninguno de los tres tipos de filamento, ya que al colocar las mordazas ya rompía.



*Ilustración 46: rotura elástica del filamento 2 PLA Basic*

Para la degradación de un día, los valores de deformación vuelven algunos más acordes a lo esperado, además de ser más positivos para la resistencia mecánica. El proceso de degradación de un día hace que mejore el módulo elástico y la tensión máxima considerablemente, en un 7% para este último, por lo que puede que haya ocurrido una reorganización parcial de las moléculas que hacen que en ese sentido sea más difícil romper el material. Esto sugiere que se ha podido producir un ligero efecto de plastificación sin haber tenido lugar aún la degradación del material, lo que se corrobora al ver cómo tras un día el material sí que ha absorbido agua, pero tras eliminar el agua absorbida apenas ha habido una variación de la masa, indicando que no se ha producido degradación.

Respecto a los tres días de degradación, la tensión máxima disminuye considerablemente respecto a los valores anteriores, mientras que el módulo de elasticidad aumenta su valor, pero en poca cantidad. Esto podría estar relacionado con que la presencia continuada en humedad debilita las cadenas del PLA y comienza ya a producirse la degradación del PLA, pero que se puedan reorganizar para que resista bien un comportamiento elástico. Esta degradación se corrobora al observar que tras eliminar del material el agua absorbida, sí que se produce una ligera variación en su masa, perdiendo material como consecuencia de ese proceso de degradación.

## 6.5.2 PLA GRANULATE

### 6.5.2.1 Variación de masa del PLA Granulate

*Tabla 14: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Granulate*

	<b>Pesaje en seco (mg)</b>	<b>Pesaje al acabar la degradación (mg)</b>	<b>Pesaje en seco tras degradación (mg)</b>
<b>PLA Granulate degradado 1 día</b>	273.15 ± 4.01	276.64 ± 4.03	273.31 ± 3.94
<b>PLA Granulate degradado 3 días</b>	247.21 ± 4.09	249.35 ± 4.98	246.59 ± 4.04

<b>PLA Granulate degradado 7 días</b>	252.73 ± 3.23	256.57 ± 3.23	253.20 ± 3.21
---------------------------------------	---------------	---------------	---------------

Tabla 15: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA Granulate

	<b>Agua absorbida (%)</b>	<b>Variación de masa tras degradación (%)</b>
<b>PLA Granulate degradado 1 día</b>	1.27	0.05
<b>PLA Granulate degradado 3 días</b>	0.86	-0.24
<b>PLA Granulate degradado 7 días</b>	1.52	0.18

Como ocurría con el PLA Basic, se puede observar que la tendencia es muy similar. Para un día el material absorbe un 1.27% de humedad, pero tras eliminar el agua absorbida se puede ver que no pierde más lo que indica que el material no se ha degradado. Sin embargo, tras 3 días de envejecimiento, sí que se observa que, tras eliminar el agua absorbida por el material, se produce una pérdida de masa lo que indica que ya se ha iniciado la degradación del polímero. Al igual que en el PLA Basic, aumenta la masa y también aumenta el agua absorbida, lo que se traduce en unas peores propiedades mecánicas.

### 6.5.2.2 Variación de propiedades mecánicas del PLA Granulate

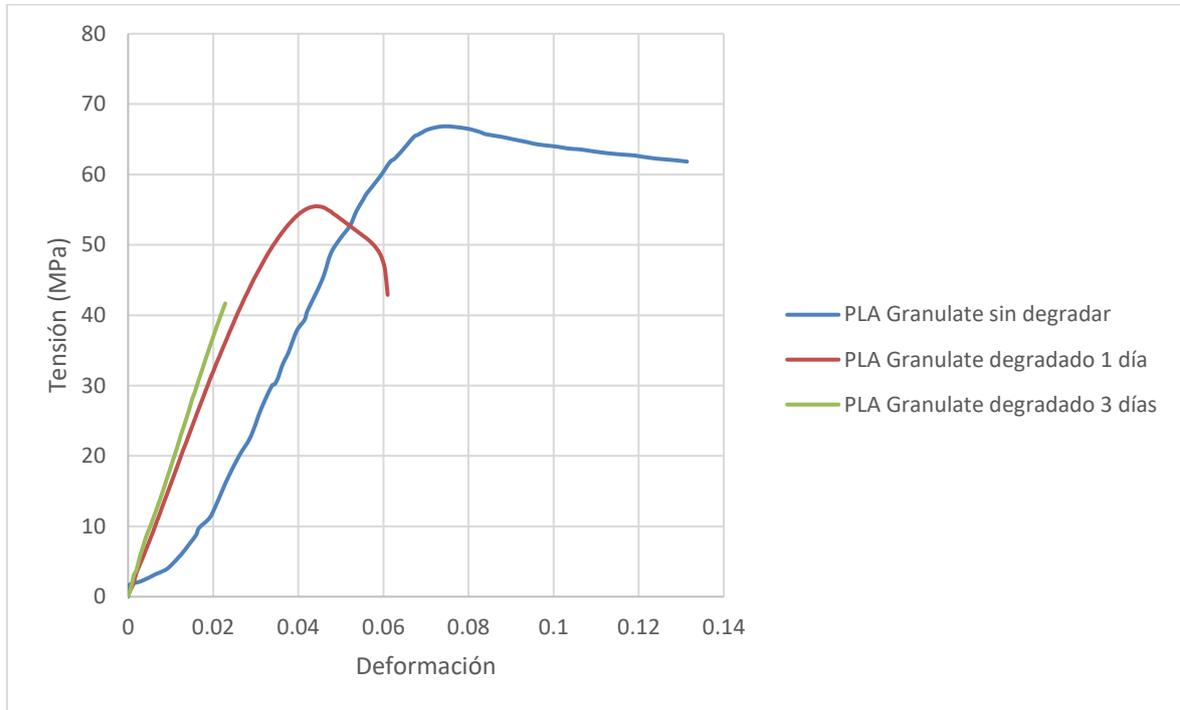


Ilustración 47: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA Granulate

Tabla 16: comparación de resultados del ensayo de filamento tras degradación del PLA Granulate

	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Deformación máxima (%)</b>
<b>PLA Granulate sin degradar</b>	1429 ± 193	67.61 ± 1.09	10.78 ± 3.3
<b>PLA Granulate degradado 1 día</b>	1599 ± 48	54.65 ± 2.06	5.57 ± 1.29
<b>PLA Granulate degradado 3 días</b>	1797 ± 55	45.5 ± 9.18	2.65 ± 0.73

A pesar de que el cambio de masa es casi despreciable al envejecer durante un día, las propiedades empeoran de manera considerable tras la degradación, viéndose reducida tanto la tensión que soporta como la energía que absorbe el filamento. Como punto a favor, conserva la forma de rotura dúctil.

Las propiedades tras la degradación de un día son algo confusas. Por un lado, aumenta el módulo elástico, por otro lado, la tensión se ve reducida de manera considerable, por lo que

sería más débil. Por tanto, la degradación tras un día se comprueba que es más perjudicial en este material que el caso del PLA Basic.

Respecto al envejecimiento de tres días, cabe destacar que un ensayo no se pudo realizar ya que el segmento de filamento se partió cuando se estaba realizando la pretensión. Este mal comportamiento queda reflejado en los resultados que se obtienen, donde la tensión máxima continúa cayendo, al igual que la deformación. Por el contrario, el módulo elástico sigue subiendo. Esto concordaría con la explicación dada en 6.5.1.2. En cuanto a las gráficas, la ductilidad presente en anteriores ensayos comienza a ser inexistente. Estos resultados corroboran que el efecto de la degradación es mucho mayor en el PLA Granulate que el PLA Basic. La degradación hace que las moléculas del polímero tengan mucha menos capacidad de deformarse plásticamente, volviéndose más rígidas y con menos capacidad de movimiento.

Este comportamiento es algo contrario a lo que cabría esperar según la bibliografía, ya que una mayor cristalinidad debería de conllevar una mayor dificultad para degradarse, ya que la parte de la estructura polimérica que antes se degrada es la amorfa. Sin embargo, aparte de la cristalinidad afectan otra serie de factores, es posible que las cadenas poliméricas del PLA Granulate tengan una mayor movilidad y que esta mayor movilidad sea a la vez la causa de su mayor capacidad de cristalización, pero también hagan que el polímero sea capaz de absorber mayor cantidad de agua (1.27% tras un día en comparación con 1.16% para el PLA Basic) y al absorber más agua, la degradación sea más rápida.

### 6.5.3 PLA REFORZADO CON GRAFENO

#### 6.5.3.1 Variación de masa del PLA reforzado con grafeno

Tabla 17: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA reforzado con grafeno

	<b>Pesaje en seco (mg)</b>	<b>Pesaje al acabar la degradación (mg)</b>	<b>Pesaje en seco tras degradación (mg)</b>
<b>PLA + grafeno degradado 1 día</b>	329.64 ± 21.61	331.63 ± 21.46	328.83 ± 21.29
<b>PLA + grafeno degradado 3 días</b>	321.58 ± 11.60	323.53 ± 11.65	320.27 ± 11.60
<b>PLA + grafeno degradado 7 días</b>	317.46 ± 15.92	318.85 ± 16.11	315.49 ± 15.93

Tabla 18: variación de la masa tras el ensayo de degradación del PLA reforzado con grafeno

	Agua absorbida (%)	Variación de masa tras degradación (%)
<b>PLA + grafeno degradado 1 día</b>	0.60	-0.24
<b>PLA + grafeno degradado 3 días</b>	0.60	-0.40
<b>PLA + grafeno degradado 7 días</b>	0.44	-0.62

Al contrario que en los anteriores casos, el grafeno se degrada perdiendo masa, en lugar de absorbiendo agua. De todas maneras, las variaciones continúan siendo pequeñas, aunque mayores que para los casos de PLA Basic y Granulate. También vuelve a ocurrir lo mismo que con el PLA Basic, el ensayo de un día tiene una desviación mucho mayor. Por otro lado, para los 3 días, pierde aún más masa. Esto puede estar relacionado con que el grafeno es más higroscópico, por lo que pierde masa. Este comportamiento continua para los 7 días. Que el grafeno pierda masa puede estar relacionado con que sus cadenas son menos reticuladas y es más difícil que almacenen moléculas de agua en su interior.

### 6.5.3.2 Variación de propiedades mecánicas del PLA reforzado con grafeno

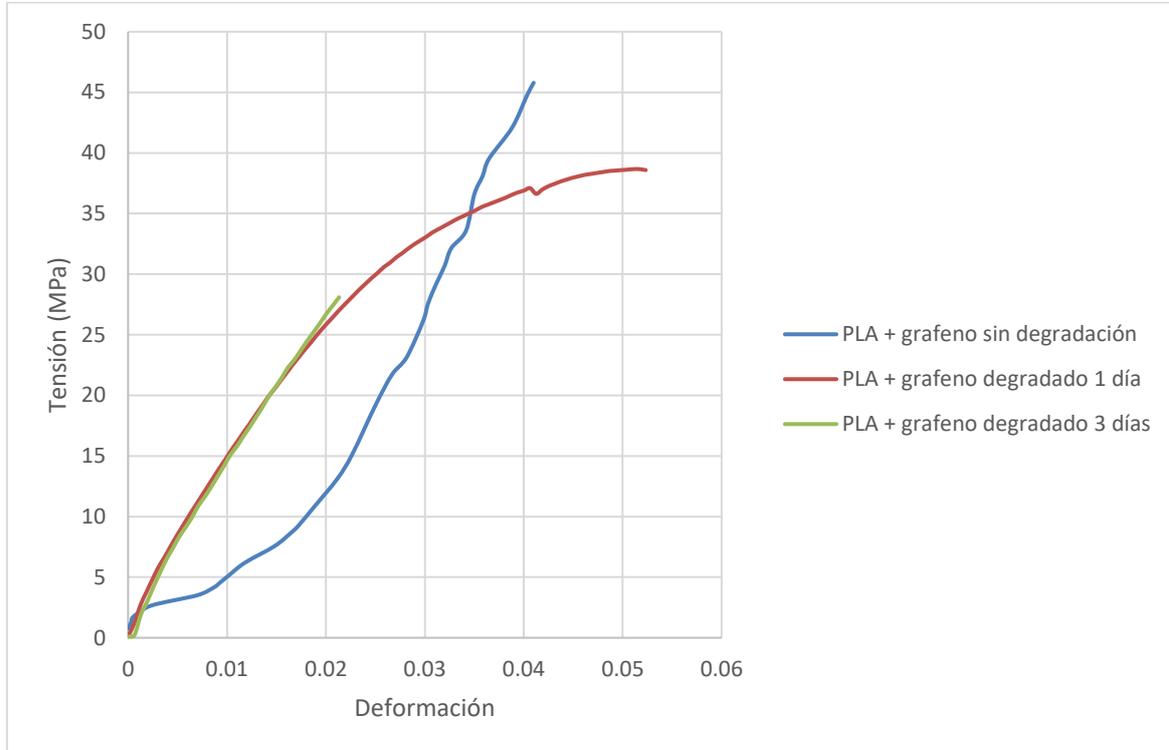


Ilustración 48: resultados del ensayo de tracción de filamento tras degradación del PLA reforzado con grafeno

Tabla 19: comparación de resultados del ensayo de filamento tras degradación del PLA reforzado con grafeno

	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación máxima (%)
<b>PLA + grafeno sin degradar</b>	1054 ± 532	45.90 ± 0.15	4.10 ± 0.01
<b>PLA + grafeno degradado 1 día</b>	1175 ± 125	36.30 ± 2.58	4.30 ± 1.13
<b>PLA + grafeno degradado 3 días</b>	1346 ± 128	28.44 ± 4.95	2.29 ± 0.63

La presencia del grafeno frente a la degradación hace que los resultados varíen mucho más que en anteriores casos, llegando a variar hasta la curvatura de la gráfica. Esta nueva

curvatura puede invitar a concluir que la inmersión en agua aumenta su ductilidad. Sin embargo, reduce su tensión máxima y con ello las propiedades mecánicas buscadas.

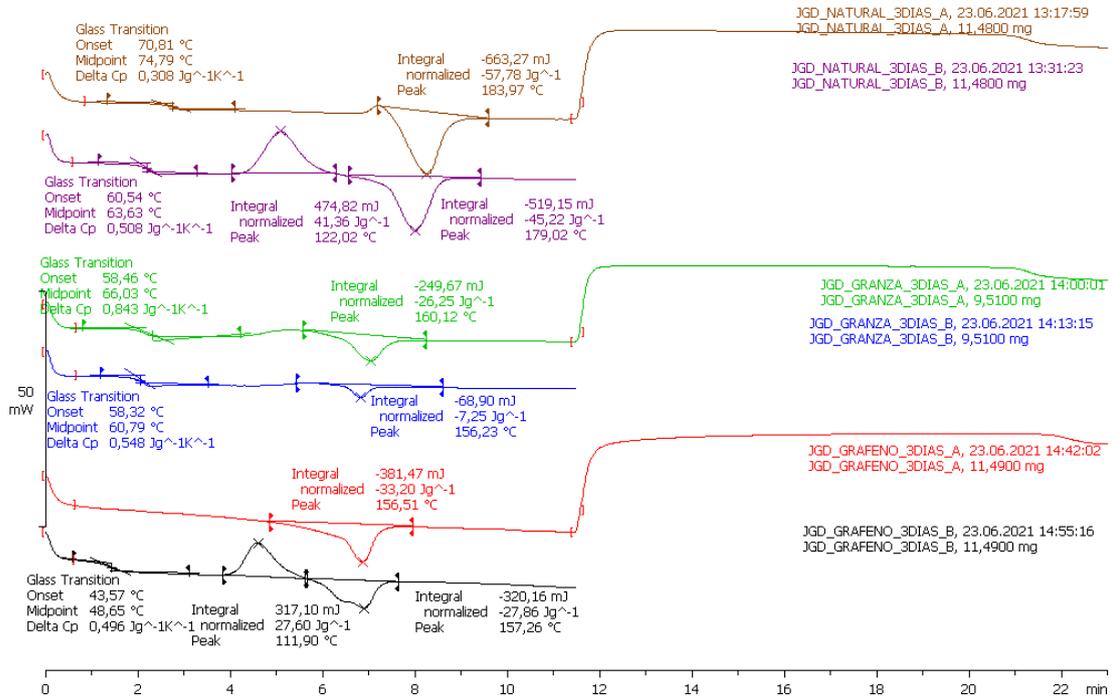
A pesar de aumentar el módulo elástico, este parámetro no debe ser el enfoque del estudio debido a la curvatura que presenta, lo cual hace que el resultado varíe mucho según la posición de la gráfica en la que se aplique la ecuación. Respecto a la deformación, la acción de envejecimiento hace que vaya reduciendo su ductilidad, lo que no permite que sufra grandes deformaciones plásticas sin llevar a rotura. Por otro lado, la tensión máxima se ve reducida. Esto puede estar ligado a la pérdida de masa que presenta el PLA reforzado con grafeno, pues tendrá menos moléculas que puedan resistir a una tensión aplicada.

Parece que el grafeno es capaz de absorber menos agua que el resto de los polímeros y sin embargo de degradarse más. Esto puede ser debido a que el grafeno esté entremetido entre las moléculas de polímero amorfo disminuyendo el volumen libre y generando tensiones dentro de estas estructuras poliméricas, y por lo tanto al no tener volumen libre no tiene capacidad de absorber moléculas de agua. Por eso, al no absorber agua, las moléculas se rompen y el polímero se degrada con mucha mayor facilidad.

Como conclusión, se puede comprobar que el grafeno no solo afecta a las propiedades mecánicas, sino que también afecta a la degradación del material, aspecto muy importante a considerar en la vida útil de las piezas fabricadas con este material. No obstante, esto también podría tener un aspecto positivo, debido a que en muchas aplicaciones lo que se busca con el PLA es utilizar un material fácilmente compostable, y la presencia del grafeno podría facilitar su compostaje en aquellas aplicaciones que la durabilidad durante su vida útil no sea un problema.

#### **6.5.4 RESULTADOS DEL ENSAYO DSC TRAS DEGRADACIÓN**

En la siguiente gráfica se observan los DSC de los tres filamentos estudiados, tras una degradación de tres días. Se puede comprobar que la temperatura de fusión es de 183.37 °C para el PLA Basic, 160.12 °C para el PLA Granulate y de 156 °C para el PLA con grafeno, valores muy similares a los obtenidos sin degradación, continuando siendo la mayor para el PLA Basic y la menor para el reforzado con grafeno.



*Ilustración 49: resultados del ensayo DSC tras degradación*

Al igual que en el ensayo DSC sin degradación, se puede observar cómo antes de la temperatura de fusión, aparece el pico de la cristalización fría del PLA. Para este caso, los valores son de -3.86 J/g para el PLA Basic, -7.25 J/g para el PLA Granulate y -0.26 J/g para PLA reforzado con grafeno. Estos tres valores se obtienen del segundo barrido, para poder comparar con el ensayo anterior.

Esto sugiere que el filamento de PLA reforzado con grafeno es el menos cristalino, mientras que tanto el PLA Basic como el Granulate son más cristalinos, lo que concordaría con los ensayos del filamento, donde las propiedades mecánicas eran mayores para los Basic y Granulate. También se podría relacionar con su aspecto exterior, siendo el PLA reforzado con grafeno casi opaco, mientras que el PLA Basic y el Granulate son transparentes.

Para los tres casos, el envejecimiento provoca la desaparición del pico de cristalización. Por tanto, se supone que durante este tiempo, por la presencia de agua y la temperatura se fomenta la cristalización, y al realizar el primer barrido, se borraría la historia térmica, eliminando esa cristalización previa, y ya volvería a cristalizar, como se observa en los picos de cristalización de las curvas B.

Respecto a la temperatura de transición vítrea, continúa la tendencia observada en el primer ensayo. El PLA Basic y el Granulate tienen la mayor, en torno a los 60°C, mientras que el reforzado con grafeno la menor, manteniéndose en los 40°C. Esta bajada de la temperatura puede estar relacionada con que el grafeno, al ocupar mucha superficie por su forma laminar, hace que los enlaces sean más débiles, y así se necesite menor energía, y por tanto, menor temperatura de transición vítrea.

## 6.6 RESULTADOS DEL ENSAYO DE TRACCIÓN EN PROBETAS

Debido a que el proceso de extrusión es complejo y puede alterar mucho las propiedades del filamento, primero se caracterizó el filamento, y una vez conocidos los parámetros necesarios, se comenzó a utilizar la impresora 3D.

### 6.6.1 RESULTADOS DE TRACCIÓN DEL PLA BASIC

Para el primer ensayo, con filamento comercial, se realizaron ensayos tanto para la probeta 1A-H (orientación horizontal durante la impresión) y 1A-C (orientación 90° girada respecto de su mayor longitud), como se explica en la Ilustración 34: disposición de probetas en los ejes 123 para el ensayo de tracción [46]. Para cada tipo de probeta se realizaron 6 ensayos. Se mostrará la gráfica más representativa de cada tipo, aunque el resto de los resultados se encuentran en el Capítulo 9.

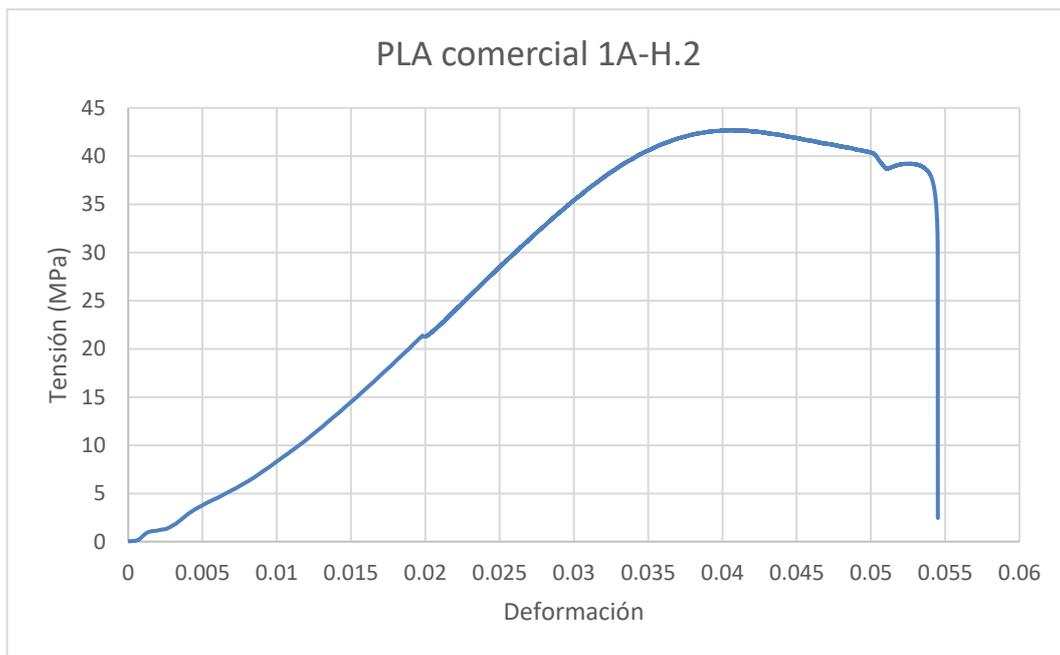


Ilustración 50: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA Basic



Ilustración 51: Ensayo de tracción 1A-C.4 PLA Basic

Tabla 20: comparación de resultados del ensayo PLA Basic

	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Deformación máxima (%)</b>
<b>PLA Basic 1A-H</b>	1489 ± 43	45.95 ± 2.30	8.26 ± 1.73
<b>PLA Basic 1A-C</b>	1392 ± 36	45.87 ± 1.27	5.05 ± 0.50

Al principio de la gráfica se muestran irregularidades. Esto puede estar vinculado a que en este primer ensayo se utilizaron unas mordazas que no estaban en perfecto estado, por lo que, al aplicar una fuerza elevada, podían presentar una sujeción que no era suficiente. En la siguiente imagen se presentará con mayor detalle.



*Ilustración 52: mordazas utilizadas en el primer ensayo de tracción*



*Ilustración 53: probetas con magulladuras en los extremos*

Para el cálculo de los valores de que se compararán, se desecharon los resultados del primer ensayo de la probeta 1A-H, ya que eran poco representativos y presentaba numerosas irregularidades en la gráfica.

En la Tabla 20: comparación de resultados del ensayo PLA Basic se presentan los valores medios obtenidos en los ensayos. En general, las diferencias en los valores de módulo y desplazamiento pueden deberse a errores de precisión en la medida del desplazamiento en la máquina de ensayos utilizadas debido a que no se utilizó un extensómetro. También puede ser debido a que los parámetros de impresión pueden afectar a las propiedades mecánicas de las probetas impresas finales, y lo mismo la impresora utilizada, lo cual no se recoge en la ficha técnica.

Al comparar los resultados obtenidos para las probetas de tipo 1A-H y 1A-C se puede observar que la resistencia a rotura no cambia demasiado, pero sí que se observa que la deformación es mucho mayor en el caso de la 1A-H. Es bastante probable que esto esté relacionado con la anisotropía que aporta el método de fabricación FDM, donde la orientación tiene un efecto elevado.

### 6.6.2 RESULTADOS DE TRACCIÓN DEL PLA GRANULATE

Para el segundo ensayo, solo se realizaron ensayos de la probeta tipo 1A-H, debido a limitaciones de tiempo y disponibilidad del equipo.

Por otro lado, al haber poco hilo, las probetas no llegaron al grosor que dicta la norma de 5 mm. Sin embargo, los resultados se consideraron como válidos, y se modificó el valor de área pertinente.

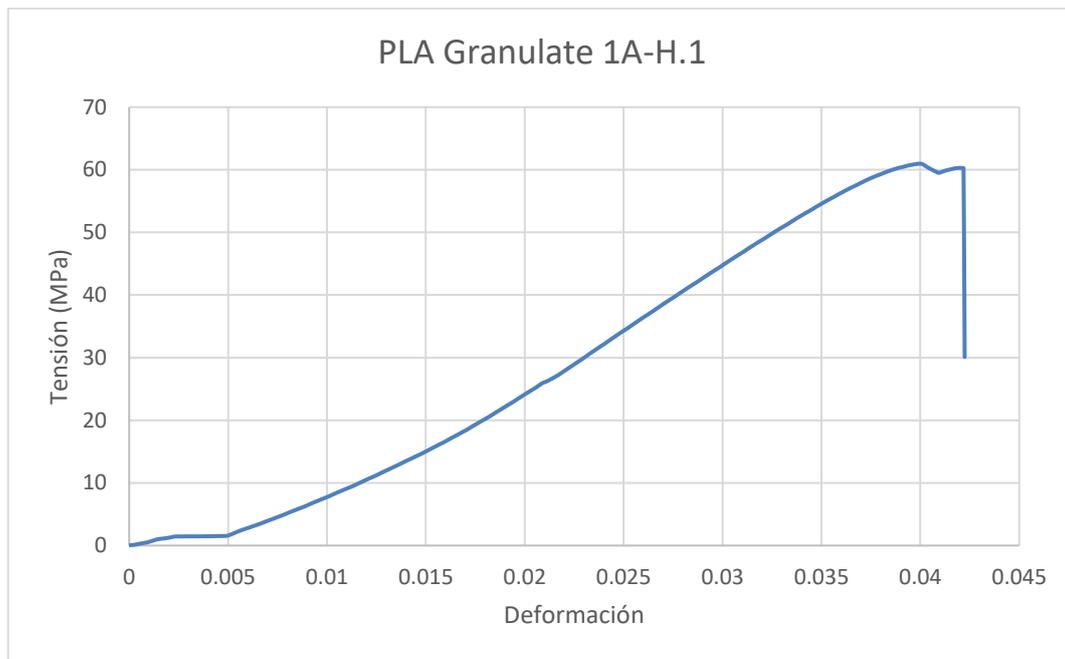


Ilustración 54: ensayo de tracción 1A-H.1 PLA Granulate

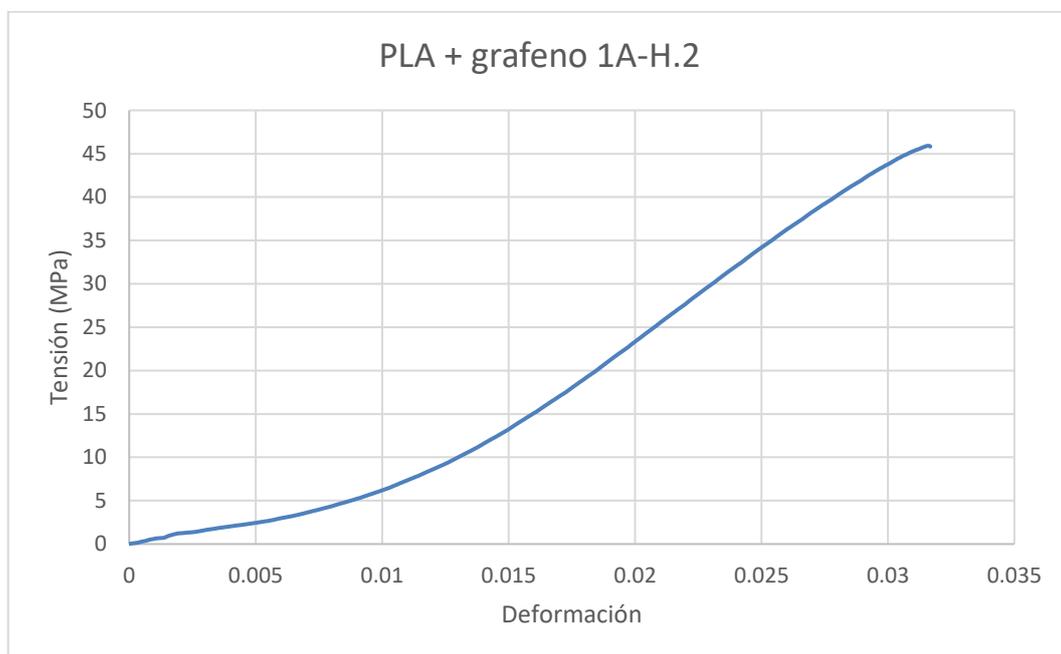
Tabla 21: comparación de resultados del PLA Granulate

	Módulo de Young (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Deformación máxima (%)
<b>PLA Basic 1A-H</b>	1489 ± 43	45.95 ± 2.30	8.26 ± 1.73
<b>PLA Basic 1A-C</b>	1392 ± 36	45.87 ± 1.27	5.05 ± 0.50
<b>PLA Granulate 1A-H</b>	2171 ± 59	66.20 ± 3.23	4.37 ± 0.30

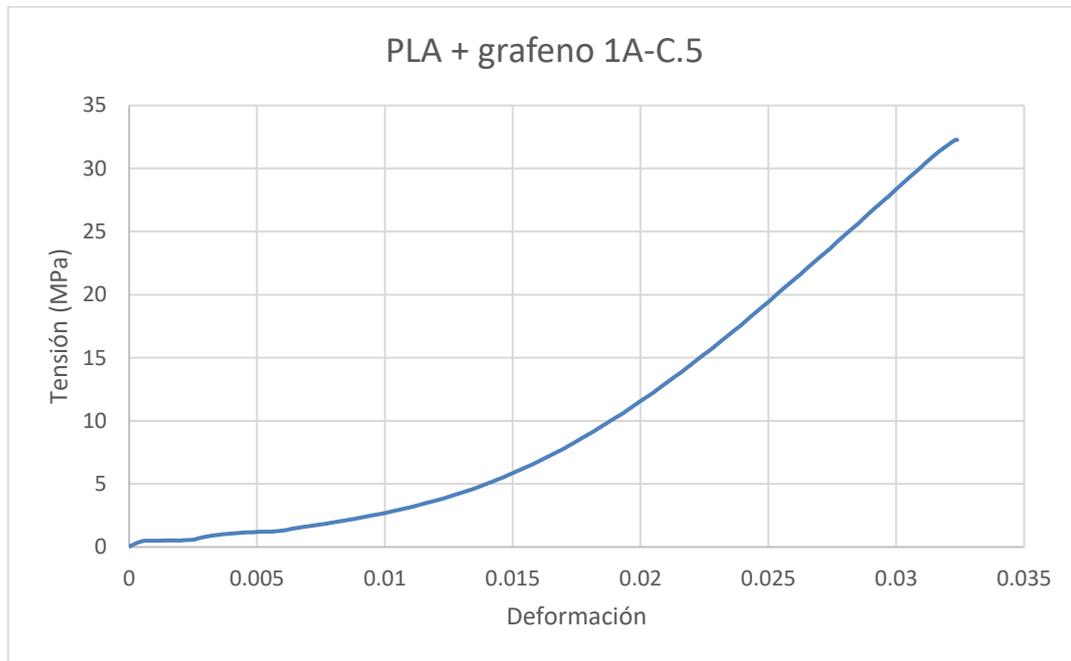
Se presentan tanto la gráfica tensión-deformación, como los valores medios de las propiedades mecánicas más destacadas del ensayo del PLA Granulate, en comparación con el resto de los ensayos. En los demás ensayos de este material, se observan discontinuidades según aumenta la deformación, es decir, hay pequeños tramos horizontales, donde la deformación aumenta, pero la tensión se mantiene constante. Esto podría estar relacionado con la aparición de fuerzas internas entre las fibras o algún tipo de anisotropía.

Para este caso, los valores obtenidos para el módulo de Young son mucho mayores que para el PLA comercial. En el caso de la deformación es algo más mayor, pero con valores que siguen siendo lógicos para un material como el PLA. Lo realmente interesante se encuentra en relación con la tensión máxima. Con este hilo extruido en la 3D Evo, se obtiene un aumento del 30% respecto a la tensión máxima. Este resultado es una muy buena noticia, ya que se acerca al objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del PLA. El reto que se plantea aquí es mantener estos valores para los siguientes ensayos, ya que a pesar de que, aunque varíe el área de un cuerpo, el módulo de Young no debería variar, se han observado casos prácticos en los que sí se han visto cambios.

### 6.6.3 RESULTADOS DE TRACCIÓN DEL PLA REFORZADO CON GRAFENO



*Ilustración 55: ensayo de tracción 1A-H.2 PLA reforzado con grafeno*



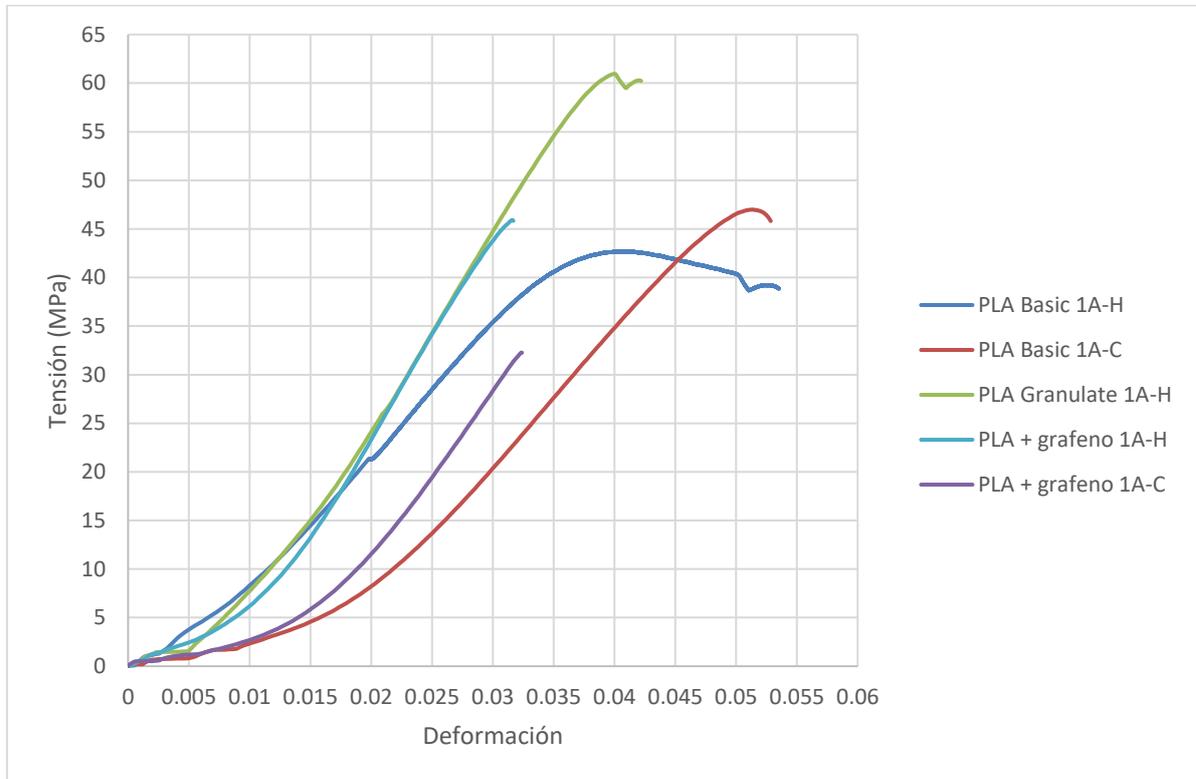
*Ilustración 56: ensayo de tracción 1A-C.5 PLA reforzado con grafeno*

*Tabla 22: comparación de resultados del ensayo de probetas del PLA reforzado con grafeno*

	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Deformación máxima (%)</b>
<b>PLA Basic 1A-H</b>	1489 ± 43	45.95 ± 2.3	8.26 ± 1.73
<b>PLA Basic 1A-C</b>	1392 ± 36	45.87 ± 1.27	5.05 ± 0.50
<b>PLA Granulate 1A-H</b>	2172 ± 59	66.2 ± 3.23	4.37 ± 0.30
<b>PLA + grafeno 1A-H</b>	2195 ± 27	48.91 ± 2.63	3.47 ± 0.38
<b>PLA + grafeno 1A-C</b>	1824 ± 114	36.02 ± 3.18	3.13 ± 0.14

En relación a las gráficas, se observa como la probeta 1A-H (horizontal) tiene mejores características que la 1A-V, algo similar a lo que ha ido ocurriendo a lo largo de los ensayos. Es bastante probable que esto tenga relación con la anisotropía que aporta el FDM.

Comparando los valores obtenidos para el PLA reforzado con grafeno con el resto de los materiales de probetas se observa un aumento del módulo de Young y una reducción de la deformación. Algo que era de esperar, ya que el grafeno aporta fragilidad, y por ello para una menor deformación soporta una mayor tensión. La tensión máxima también concuerda con ello, ya que solo habrá deformación plástica.



*Ilustración 57: comparación de resultados del ensayo de probetas*

Respecto a la comparación de gráficas, si se comparan las probetas 1A-H, se observa que el PLA Granulate parte con mucha ventaja respecto a los demás en cuanto a sus propiedades mecánicas. Sin embargo, cabe destacar que las probetas de Granulate eran de distinta área, lo que probablemente tenga que ver. Obviando este resultado, el PLA reforzado con grafeno mejora tanto el módulo de Young como la tensión máxima, a pesar de presentar mayor fragilidad que el PLA Basic.

La mejora de las propiedades mecánicas del PLA reforzado con grafeno, en contraposición a las propiedades del filamento, podría estar relacionada con que el grafeno es en teoría el más cristalino. Por esto, puede calentarse más que los demás y le permitiría reordenar sus cadenas de una forma que soporte más tensiones.

A pesar de la mejora que aporta el grafeno al PLA, habría que considerar el factor económico, ya que el grafeno es un material muy caro. Por tanto, se debería estudiar si tal aumento del presupuesto es posible y si compensa en la mejora de propiedades mecánicas.

## Capítulo 7. CONCLUSIONES

En el proyecto se ha tratado de estudiar y valorar la presencia del grafeno en materiales típicamente utilizados en la fabricación aditiva, como es el PLA. El objetivo es concluir si las propiedades mecánicas mejoran con el grafeno, ya que uno de los inconvenientes de los materiales termoplásticos es sus pobres propiedades respecto a los ensayos mecánicos.

Una de las dificultades del proyecto ha sido el uso de la extrusora 3D Evo, ya que obtener un hilo de calidad dependía de numerosos parámetros, que hacía muy difícil llegar a un filamento de calidad, lo que se vio reflejado en muchos intentos fallidos y, sobre todo, mucho tiempo invertido para conseguir pocos resultados fiables.

Por otro lado, durante gran parte del proyecto se intentó imprimir en la impresora Geetech, pero no se conseguía por diferentes motivos. La razón principal que se planteó es que el hilo no era de la suficiente calidad, por lo que se realizaron diferentes controles de calidad para garantizar el diámetro, puesto que se realizaron atascos en la impresora. También se intentaron cambiar algunos parámetros de impresión diferentes los marcados por el fabricante, debido a que se trataba de un filamento creado manualmente y no de manera industrial, lo que podía conllevar cambios en sus propiedades. Finalmente, se realizó una última prueba con un filamento comercial y tampoco funcionó por lo que se llegó a la conclusión que el problema era de la impresora. Al intentar imprimir en la impresora Prusa, no hubo ningún problema, por lo que se concluye que se había llegado a la calidad necesaria mucho antes de lo esperado, pero por problemas externos, en este caso la Geetech, se plantearon retrasos, lo que provocó la reducción de los tipos de ensayo.

A pesar de no obtener grandes mejoras respecto a las propiedades del estudio, se han obtenido resultados que podrían ser útiles si se enfocan de manera correcta. Respecto a la degradación, el hecho de que el PLA reforzado con grafeno haya sido el más afectado por la degradación podría ser relacionarse con el reciclaje de materiales y la economía circular, ya que su presencia podría facilitar el compostaje.

A pesar de la mejora mecánica que aporta el grafeno al PLA, estudiar el factor económico se antoja imprescindible para la industria hoy en día. Por ello, podría ser objeto de futuros proyectos el estudiar el coste de mejorar las propiedades mecánicas, no solo relacionado con la adquisición de grafeno, sino también de productos que soporten bien su presencia, ya que es un material con el que es muy complicado trabajar, ya que por ejemplo para fabricación aditiva no todos los equipos lo soportan, como se ha podido aprender a lo largo del proyecto.

Como posible continuación o ampliación del proyecto, podría ser interesante variar la cantidad de grafeno añadida al PLA, ya que el 16% se parece demasiado para las aplicaciones mecánicas, y por ello las propiedades mecánicas mejoran levemente. También, el realizar el estudio para diferentes cantidades de grafeno podría llevar a la conclusión de un tipo de

relación donde se podría observar cuánto aumento de tensión se necesita y aumentar o reducir la cantidad de grafeno añadido.

También resultaría interesante realizar más tipos de ensayo, como el impacto o el flexión. Sin embargo, el número de ensayos realizados y la distinta información que aporta cada uno es más que suficiente para extraer unas conclusiones sólidas. También podría ser interesante realizar un ensayo de degradación, pero en lugar de agua con agentes químicos o incluso gasolina, si fueran compuestos que se plantearan usar en la industria de la automoción. Otros ensayos que también aportarían mucho valor serían tanto la propagación de grietas como un ensayo de fatiga.

## Capítulo 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Ramírez, “¿Qué es la impresión 3D? | Tecnología de impresión 3D | Autodesk.” <https://www.autodesk.es/solutions/3d-printing> (accessed Sep. 30, 2020).
- [2] J. M. López, “El nacimiento de la impresora 3D moderna: convirtiendo píxeles en materia,” Apr. 28, 2019. <https://hipertextual.com/2019/04/primera-impresora-3d> (accessed Sep. 30, 2020).
- [3] B. Jackson, “BMW Group kicks off project for serial automotive additive manufacturing - 3D Printing Industry,” Apr. 17, 2019. <https://3dprintingindustry.com/news/bmw-group-kicks-off-project-for-serial-automotive-additive-manufacturing-153665/> (accessed Sep. 30, 2020).
- [4] J. Colyer, “Jabil partners with Renault F1 Team to manufacture F1 car parts - 3D Printing Industry,” May 28, 2019. <https://3dprintingindustry.com/news/jabil-partners-with-renault-f1-team-to-manufacture-f1-car-parts-156147/> (accessed Sep. 30, 2020).
- [5] N. Bukholt, “3D printing trends 2020,” *3D Hubs*, vol. 76, no. 8, p. 78, 2020.
- [6] T. Finnes and T. Letcher, “High Definition 3D Printing-Comparing SLA and FDM Printing Technologies,” 2015. Accessed: Oct. 11, 2020. [Online]. Available: <http://openprairie.sdstate.edu/jurhttp://openprairie.sdstate.edu/jur/vol13/iss1/3HIGHDEFINITION3DPRINTING>.
- [7] A. Bournias, “Introduction to material jetting 3D printing | 3D Hubs,” 2018. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-material-jetting-3d-printing/> (accessed Oct. 11, 2020).
- [8] L. Contreras, “Guía completa: Binder Jetting o Inyección Aglutinante, te lo contamos todo! - 3Dnatives,” Jul. 29, 2019. <https://www.3dnatives.com/es/inyeccion-aglutinante-te-lo-contamos-23032016/#!> (accessed Sep. 30, 2020).
- [9] A. Bournias, “Introduction to binder jetting 3D printing | 3D Hubs,” 2018. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-binder-jetting-3d-printing/> (accessed Oct. 12, 2020).
- [10] R. Goodridge and S. Ziegelmeier, “Powder bed fusion of polymers,” in *Laser Additive Manufacturing: Materials, Design, Technologies, and Applications*, Elsevier Inc., 2017, pp. 181–204.
- [11] L. Contreras, “Guía completa: Deposición de energía directa - 3Dnatives,” 2019.

- <https://www.3dnatives.com/es/guia-deposicion-de-energia-directa-100920192/>  
(accessed Sep. 30, 2020).
- [12] J. Hart, "Directed Energy Deposition." <https://www.johnhart.com.au/software/hypermill-software/hypermill-additive-manufacturing/directed-energy-deposition> (accessed Jun. 21, 2021).
- [13] Y. Zhang, W. Jarosinski, Y. G. Jung, and J. Zhang, "Additive manufacturing processes and equipment," in *Additive Manufacturing: Materials, Processes, Quantifications and Applications*, Elsevier, 2018, pp. 39–51.
- [14] C. Silbernagel, "Additive Manufacturing 101-6: What is sheet lamination? - Canada Makes," 2018. <http://canadamakes.ca/what-is-sheet-lamination/> (accessed Oct. 12, 2020).
- [15] "What is Sheet Lamination, its types and application." <https://engineeringproductdesign.com/knowledge-base/sheet-lamination/>  
(accessed Jun. 21, 2021).
- [16] M. Jimenez Calzado, "Fabricación aditiva - Tecnologías actuales y tendencias," 2021.
- [17] L. Contreras, "El mercado de la impresión 3D dental en pleno boom - 3Dnatives." <https://www.3dnatives.com/es/impresion-3d-dental-boom-150120182/#!>  
(accessed Jun. 21, 2021).
- [18] J. Brown, "¿Qué es la tecnología de impresión 3D FDM? | StratasyS," 2018. <https://www.stratasyS.com/es/fdm-technology> (accessed Oct. 01, 2020).
- [19] A. Bournias, "Introduction to FDM 3D printing | 3D Hubs," 2019. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-fdm-3d-printing/>  
(accessed Oct. 01, 2020).
- [20] I. J. Solomon, P. Sevel, and J. Gunasekaran, "A review on the various processing parameters in FDM," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, pp. 10–15, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.484.
- [21] K. M. Ashtankar, A. M. Kuthe, and B. S. Rathour, "Effect of build orientation on mechanical properties of rapid prototyping (fused deposition modelling) made acrylonitrile butadiene styrene (ABS) parts," in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)*, Apr. 2013, vol. 11, doi: 10.1115/IMECE2013-63146.
- [22] O. S. Es-Said, J. Foyos, R. Noorani, M. Mendelson, R. Marloth, and B. A. Pregger, "Effect of layer orientation on mechanical properties of rapid prototyped samples,"

- Mater. Manuf. Process.*, vol. 15, no. 1, pp. 107–122, 2000, doi: 10.1080/10426910008912976.
- [23] M. M. Padzi, M. M. Bazin, and W. M. W. Muhama, “Fatigue Characteristics of 3D Printed Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Related content,” 2017, doi: 10.1088/1757-899X/269/1/012060.
- [24] 3d Matter, “FDM 3D printing materials compared | 3D Hubs,” 2018. <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/fdm-3d-printing-materials-compared/#methodology> (accessed Oct. 02, 2020).
- [25] 3D4makers, “Facilan™ C8 Filament | 3D4Makers | 3D Printing,” 2020. <https://www.3d4makers.com/products/facilan-c8-filament> (accessed Oct. 07, 2020).
- [26] D. Norée, “Facilan C8, the ultimate 3D printing filament?,” Mar. 06, 2019. <https://danielnoree.com/facilan-c8-the-ultimate-3d-printing-filament/> (accessed Oct. 07, 2020).
- [27] D. Christensen, “Nylon’s Properties & Uses,” Apr. 16, 2018. <https://sciencing.com/nylons-properties-uses-8627049.html> (accessed Oct. 08, 2020).
- [28] F. J. Carrión, “MATERIALS PEL DISSENY DE PRODUCTES TÈXTILS,” 2014.
- [29] J. Flagel, “Polyamide Nylon: Properties, Production and Applications,” 2017. <https://matmatch.com/learn/material/polyamide-nylon> (accessed Oct. 10, 2020).
- [30] A. Herrera, “PLA,” *Universidad de Valladolid*, 2007. <http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/alberto/pla.htm> (accessed Oct. 10, 2020).
- [31] L. Contreras, “PLA: ¿Es realmente ecológico el filamento? - 3Dnatives,” Jul. 23, 2019. <https://www.3dnatives.com/es/ecologico-realmente-filamento-pla-230720192/> (accessed Oct. 10, 2020).
- [32] A. J. Del Medico, “PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPONENTES FABRICADOS MEDIANTE MODELADO POR DEPOSICIÓN FUNDIDA,” 2017.
- [33] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [34] A. Rodríguez Villalón, “GRAFENO: SÍNTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES BIOMÉDICAS,” 2016.

- [35] Graphenano, “El grafeno: propiedades y aplicaciones,” 2017. Accessed: May 31, 2021. [Online]. Available: [www.graphenano.com](http://www.graphenano.com).
- [36] H. Rodriguez, “Propiedades y Aplicaciones del Grafeno.” <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn119.html> (accessed Jun. 21, 2021).
- [37] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, and F. Fraternali, “Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 115, pp. 409–422, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.09.013.
- [38] C. E. Nones Faria, “Gestión y técnicas de reciclaje polimérico: estudio del escenario actual, aplicaciones y nuevas tendencias,” Barcelona, 2019.
- [39] S. Amar Gil, A. N. Ardila Arias, and R. Barrera Zapata, “Simulation and obtaining of synthetic fuels from the pyrolysis of plastic wastes,” *Ing. y Desarro.*, vol. 37, no. 2, pp. 306–326, Mar. 2020, doi: 10.14482/inde.37.2.1285.
- [40] Naciones Unidas, “Infraestructura – Desarrollo Sostenible.” <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/infrastructure/> (accessed Nov. 14, 2020).
- [41] Naciones Unidas, “Cambio climático – Desarrollo Sostenible.” <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/climate-change-2/> (accessed Nov. 14, 2020).
- [42] Cuboyo, “Una revisión al impacto ambiental de la impresión 3D.” <https://impresiontresde.com/una-nueva-revision-al-impacto-ambiental-de-la-impresion-3d/> (accessed Nov. 14, 2020).
- [43] “All3DP | World’s #1 3D Printing Magazine.” <https://all3dp.com/> (accessed Jun. 21, 2021).
- [44] “Geeetech A10M Impresora 3D con Impresión en Color Mezclado\_assembly Modular\_220x220x260mm Tamaño de Impresión | Gearbest España.” [https://es.gearbest.com/3d-printers--3d-printer-kits/pp\\_3007214044357304.html](https://es.gearbest.com/3d-printers--3d-printer-kits/pp_3007214044357304.html) (accessed Jun. 21, 2021).
- [45] “Composer 350 | 3devo.” <https://3devo.com/product/composer-350/> (accessed Jun. 21, 2021).
- [46] AENOR, *Fabricación por adición de capas en materiales plásticos*. 2012.
- [47] Ibertest, “Máquinas de ensayo electromecánicas Serie EUROTTEST,” 2019. Accessed:

- Jun. 02, 2021. [Online]. Available: [www.ibertest.comDesde1970](http://www.ibertest.comDesde1970).
- [48] P. Elmer, “Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ,” 2018. <https://www.guialab.com.ar/notas-tecnicas/calorimetria-diferencial-de-barrido-dsc/> (accessed Jun. 17, 2021).
- [49] “DSC - Polímeros termoplásticos, elastómeros y aditivos.” <https://www.mexpolimeros.com/dsc.html> (accessed Jun. 21, 2021).
- [50] “La mayor variedad de filamentos para tu impresora 3D - Filament2Print.” <https://filament2print.com/es/179-filamentos> (accessed Jun. 21, 2021).
- [51] M. Navarro, “Elasticidad,” Almería, 2016. Accessed: Oct. 02, 2020. [Online]. Available: [https://w3.ual.es/~mnavarro/Tema6 Elasticidad.pdf](https://w3.ual.es/~mnavarro/Tema6Elasticidad.pdf).

## Capítulo 9. ANEXOS

### 9.1 RESULTADOS DEL ENSAYO DE TRACCIÓN DE FILAMENTO

#### 9.1.1 ENSAYO DE TRACCIÓN DE FILAMENTO DE PLA BASIC

##### 9.1.1.1 PLA Basic sin degradación

Para los ensayos sin degradación solo se pintaron dos gráficas debido a que se realizaban de forma manual y era muy tedioso. Después de esto, se instaló un programa que permitió sacar los valores de manera exacta y de manera sencilla, por ello para las demás hay 5 gráficas por ensayo.

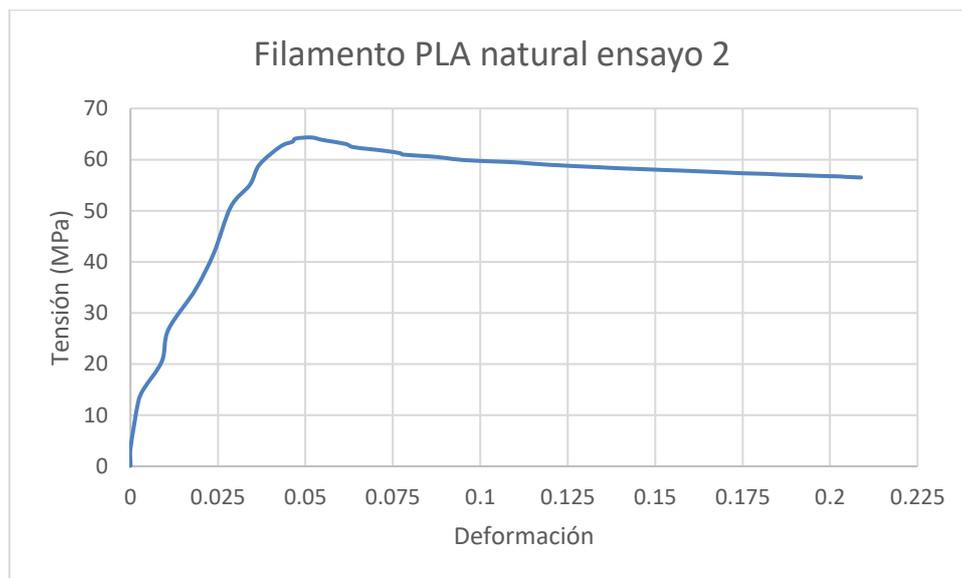
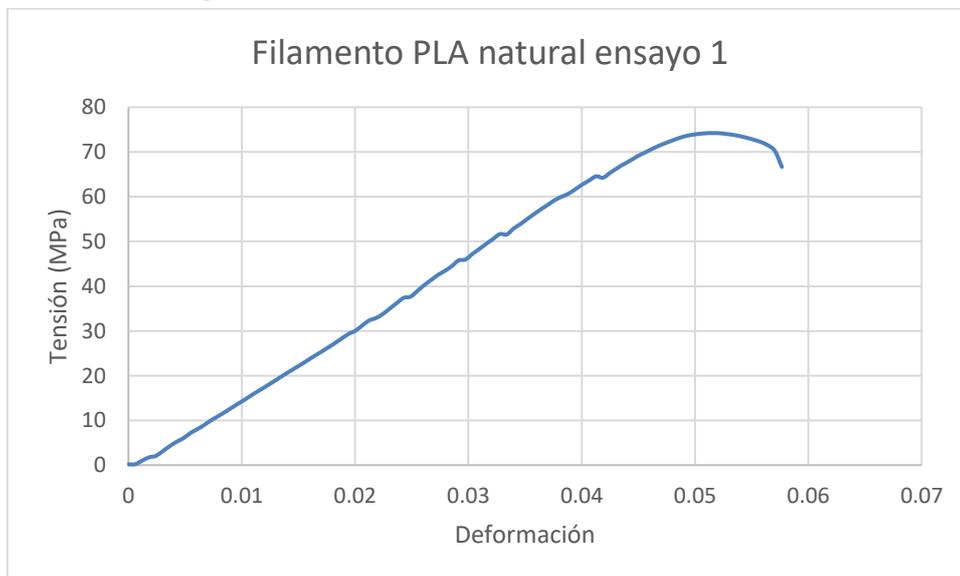


Ilustración 58: ensayo de tracción de filamento PLA Basic sin degradación 2

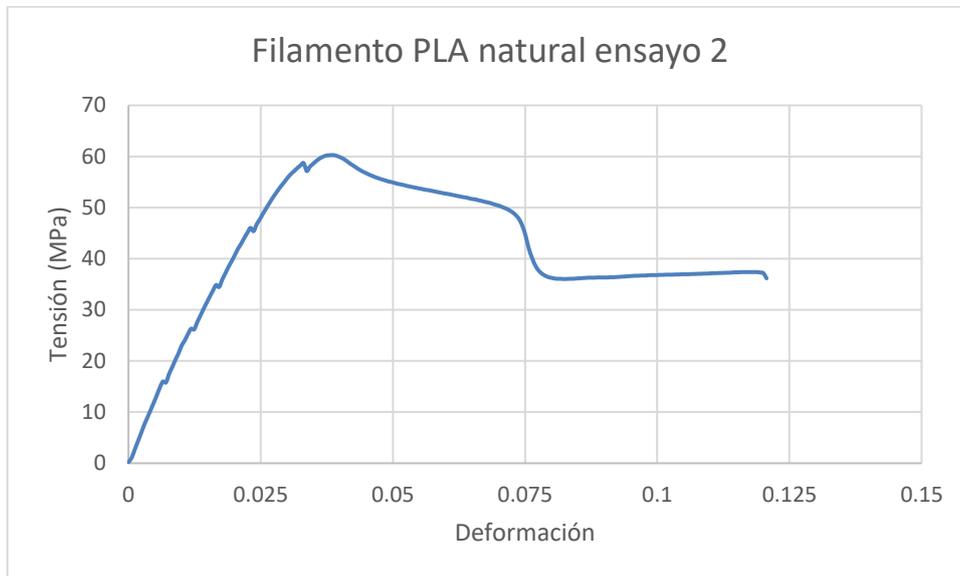


*Ilustración 59: ensayo de tracción de filamento PLA Basic sin degradación 3*

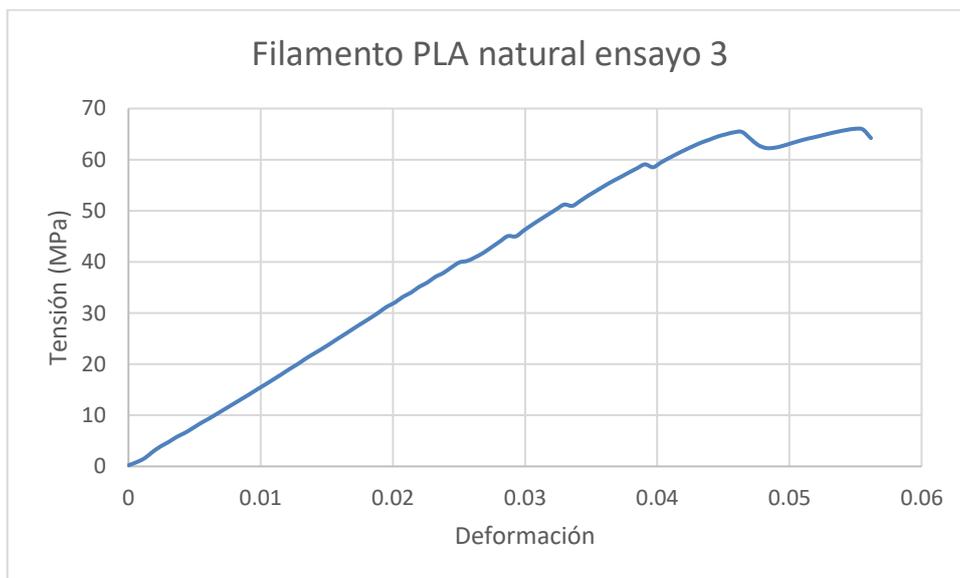
### 9.1.1.2 PLA Basic degradado 1 día



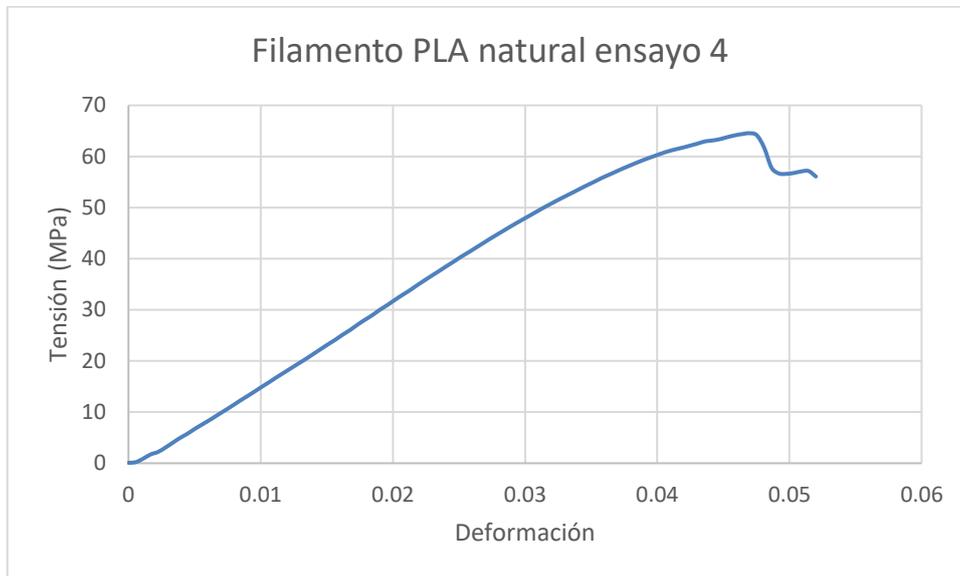
*Ilustración 60: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 1*



*Ilustración 61: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 2*



*Ilustración 62: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 3*



*Ilustración 63: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 4*



*Ilustración 64: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 1 día 5*

### 9.1.1.3 PLA Basic degradado 3 días

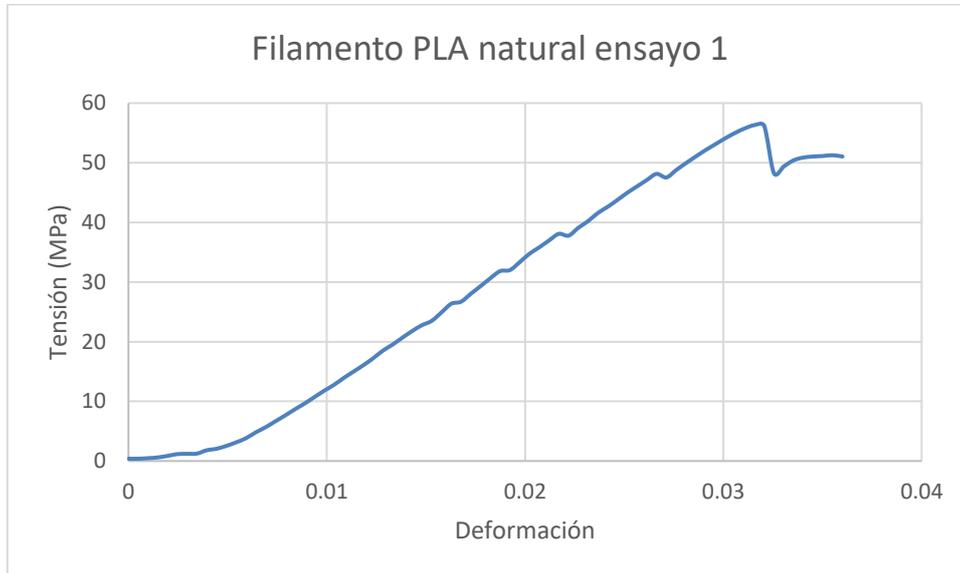


Ilustración 65: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 1

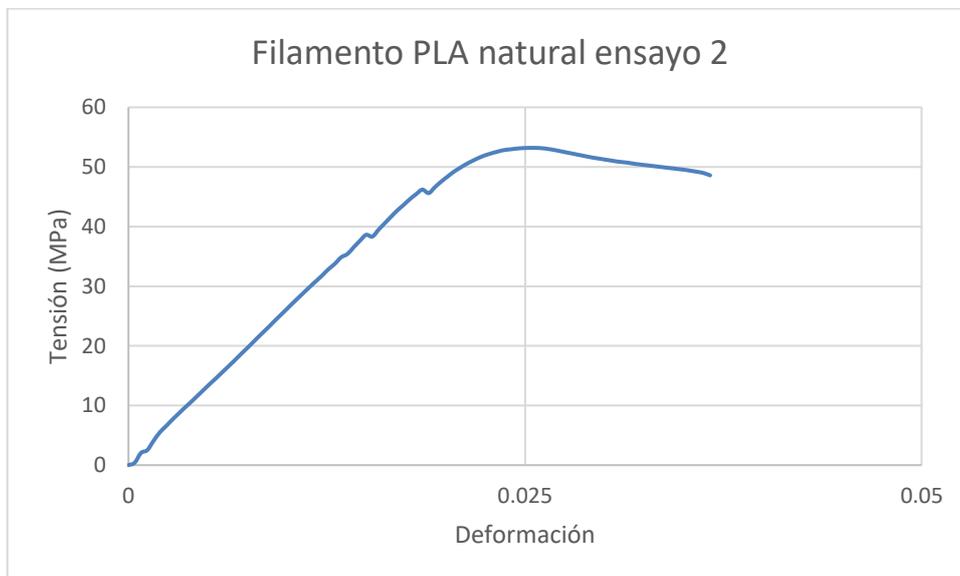
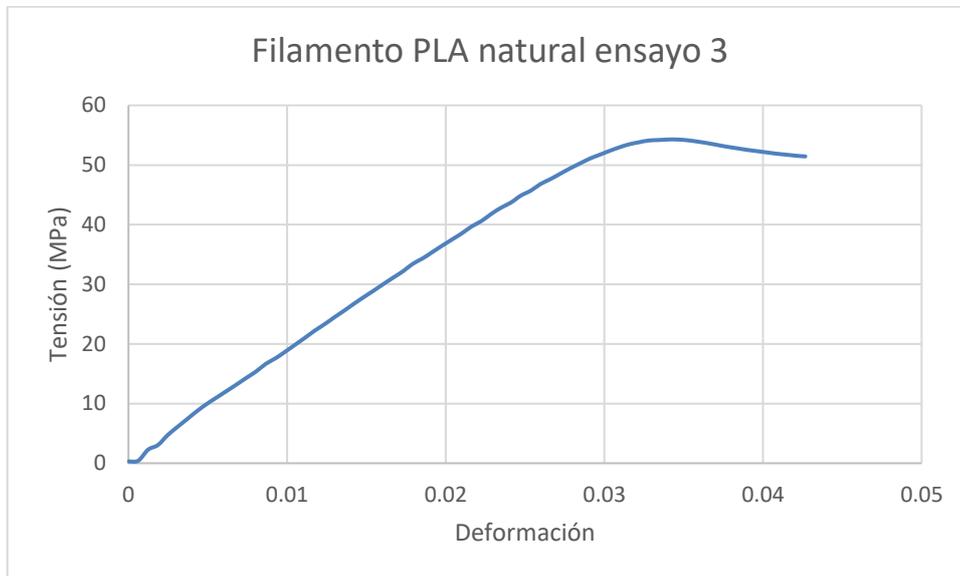
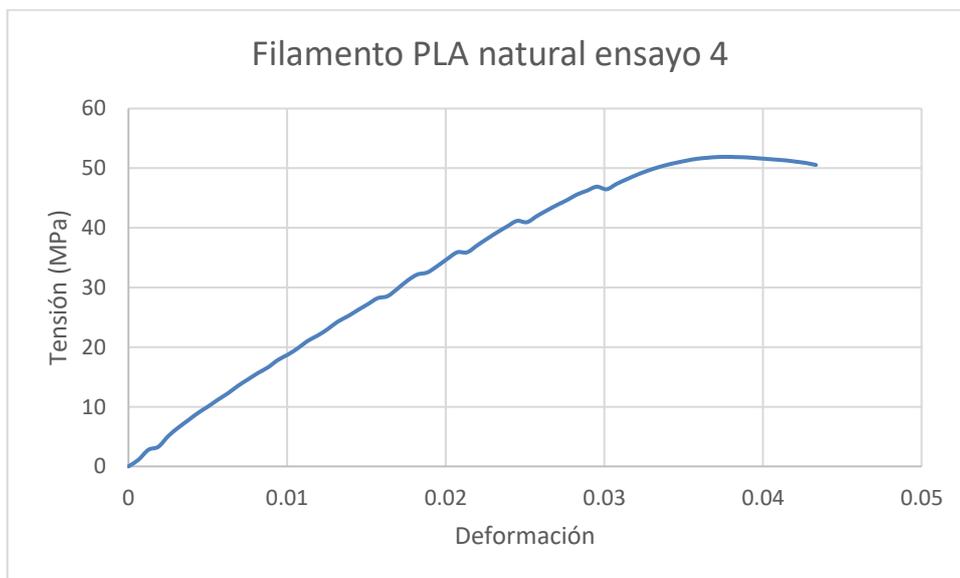


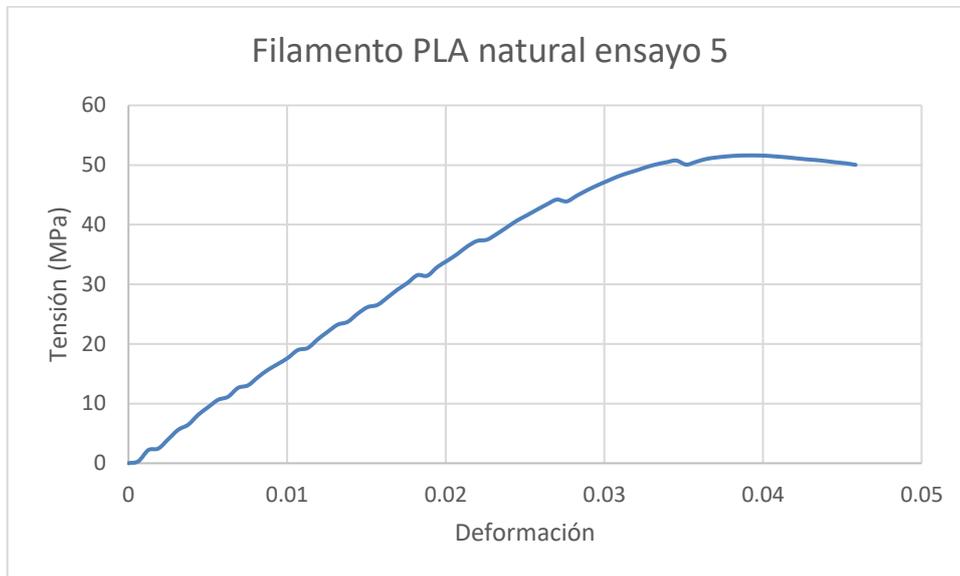
Ilustración 66: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 2



*Ilustración 67: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 3*



*Ilustración 68: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 4*



*Ilustración 69: ensayo de tracción de filamento PLA Basic degradado 3 días 5*

## 9.1.2 ENSAYO DE TRACCIÓN DE FILAMENTO DE PLA GRANULATE

### 9.1.2.1 PLA Granulate sin degradación



*Ilustración 70: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate sin degradación 4*

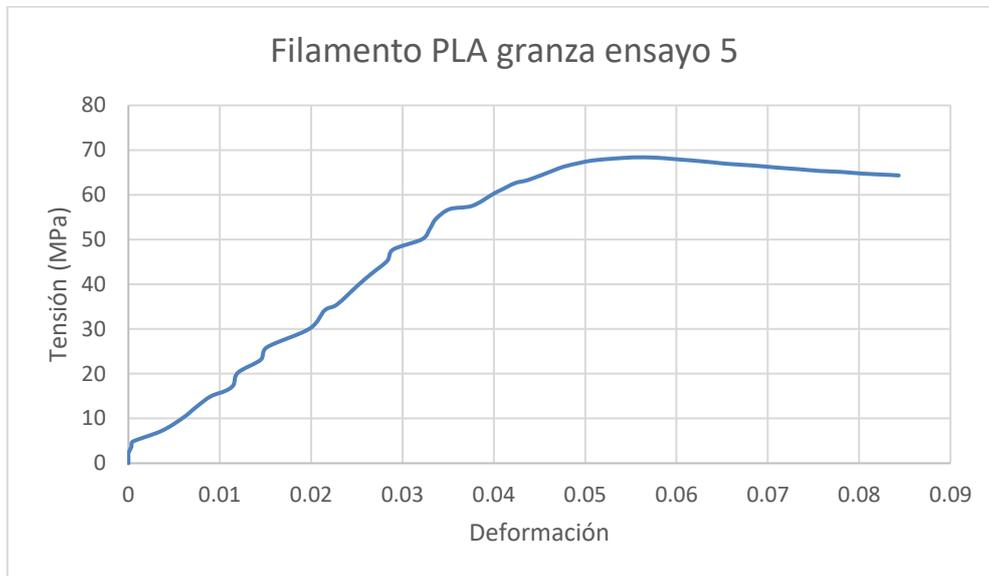


Ilustración 71: : ensayo de tracción de filamento PLA Granulate sin degradación 5

### 9.1.2.2 PLA Granulate degradado 1 día

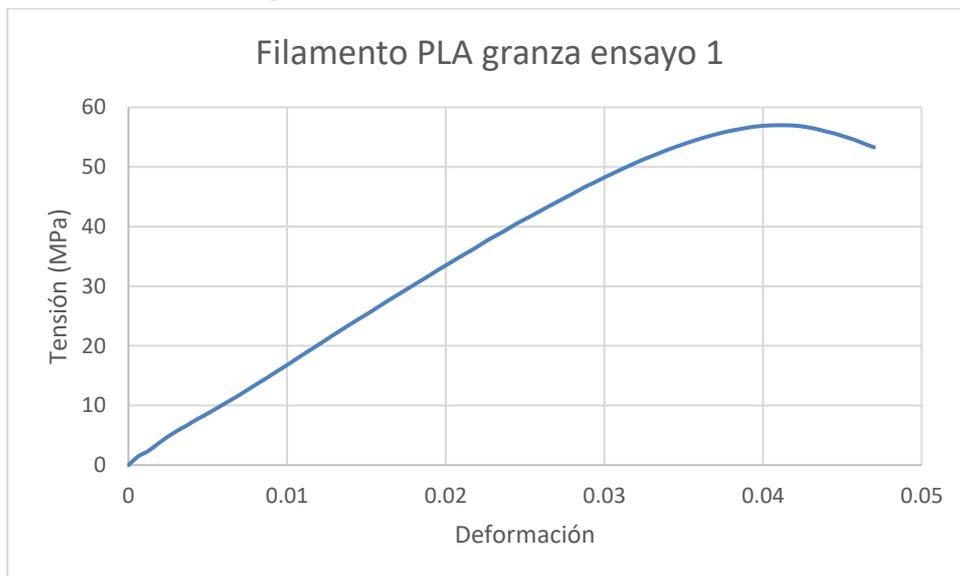


Ilustración 72: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 1

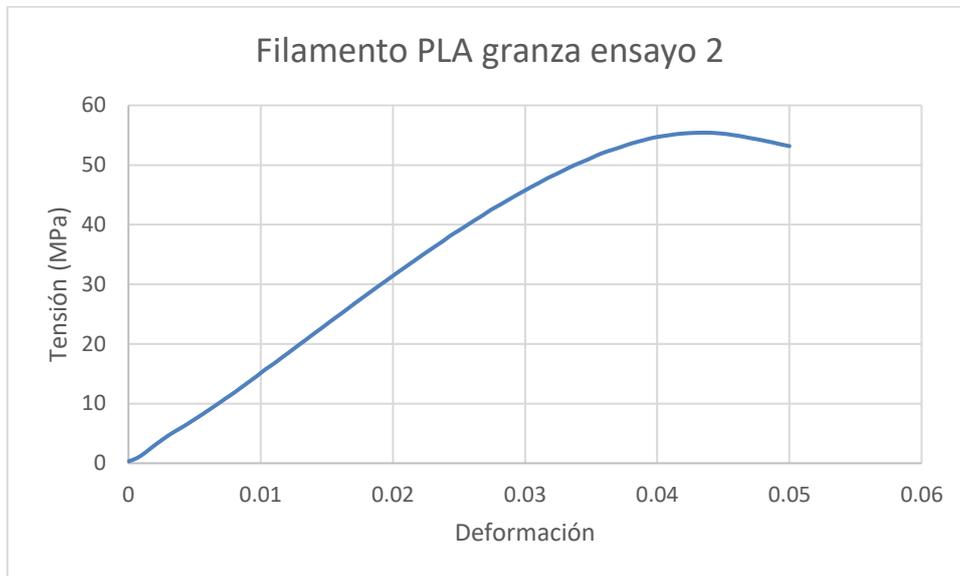


Ilustración 73: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 2



Ilustración 74: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 3

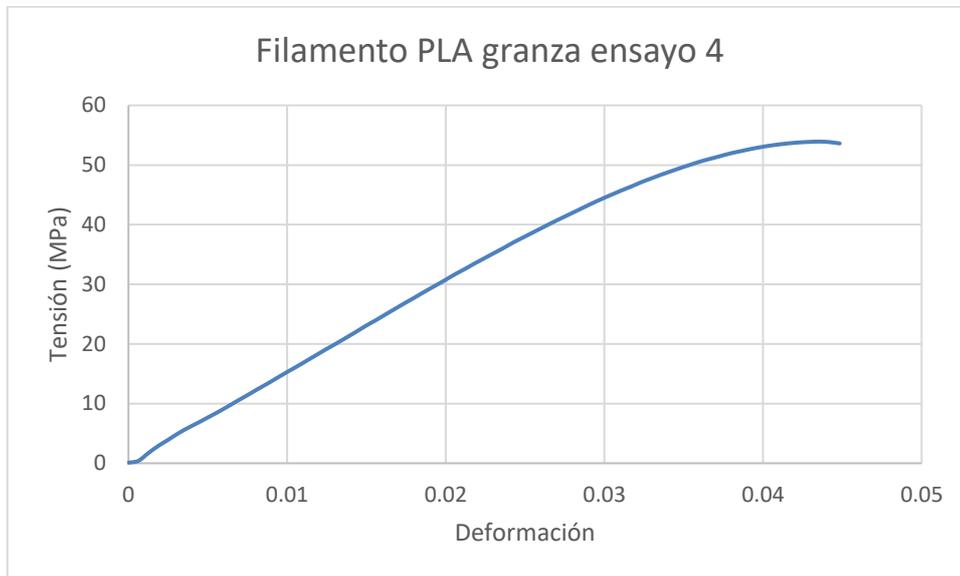


Ilustración 75: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 4

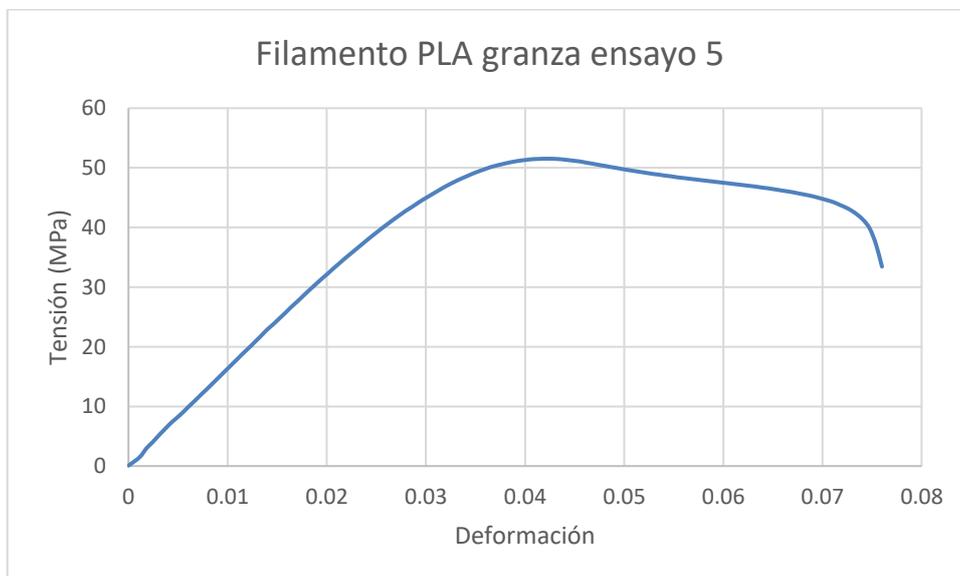


Ilustración 76: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 1 día 5

### 9.1.2.3 PLA Granulate degradado 3 días

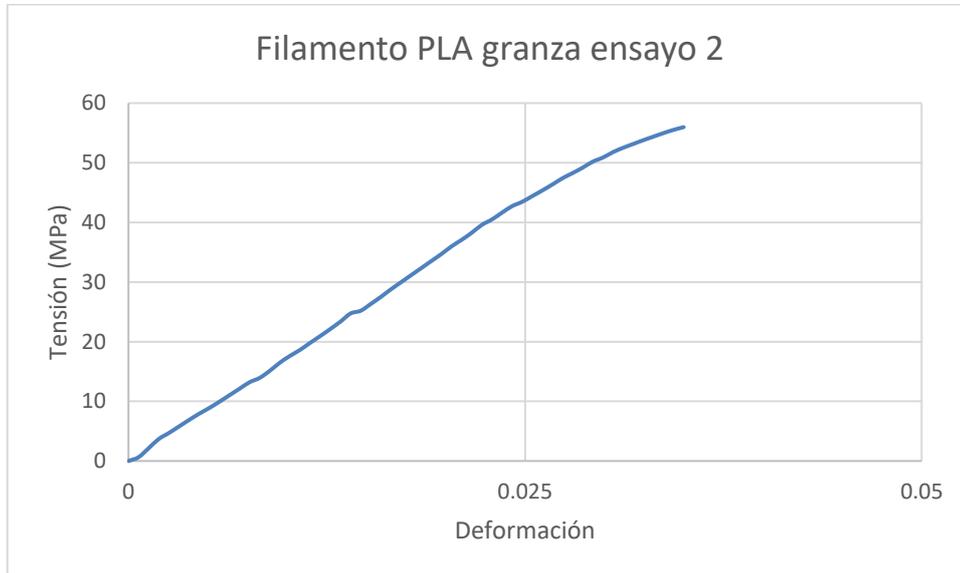


Ilustración 77: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 2

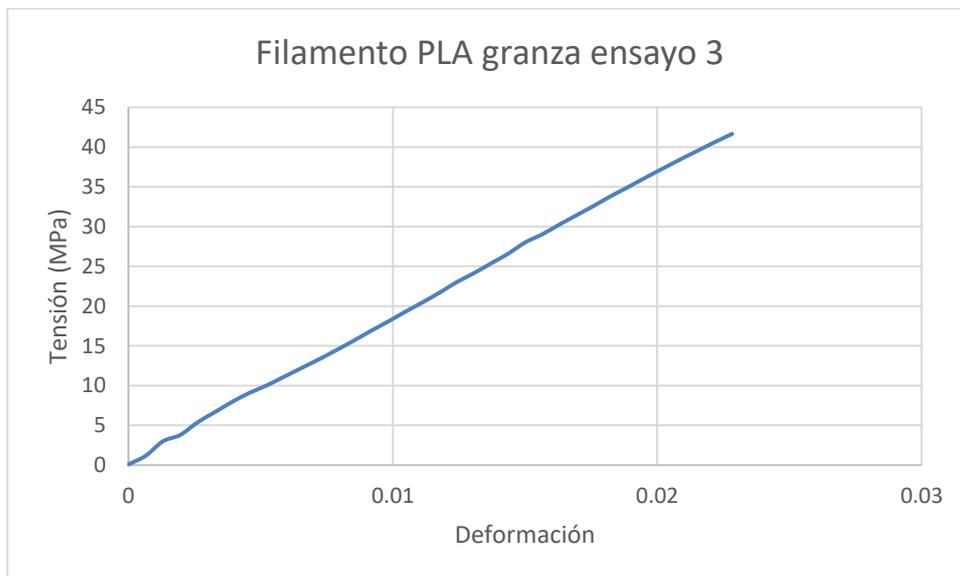
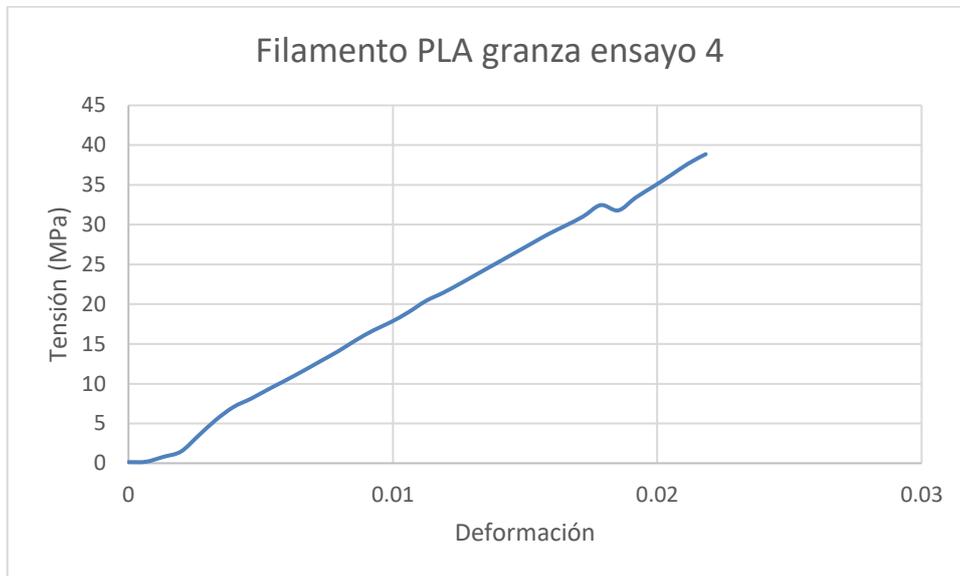
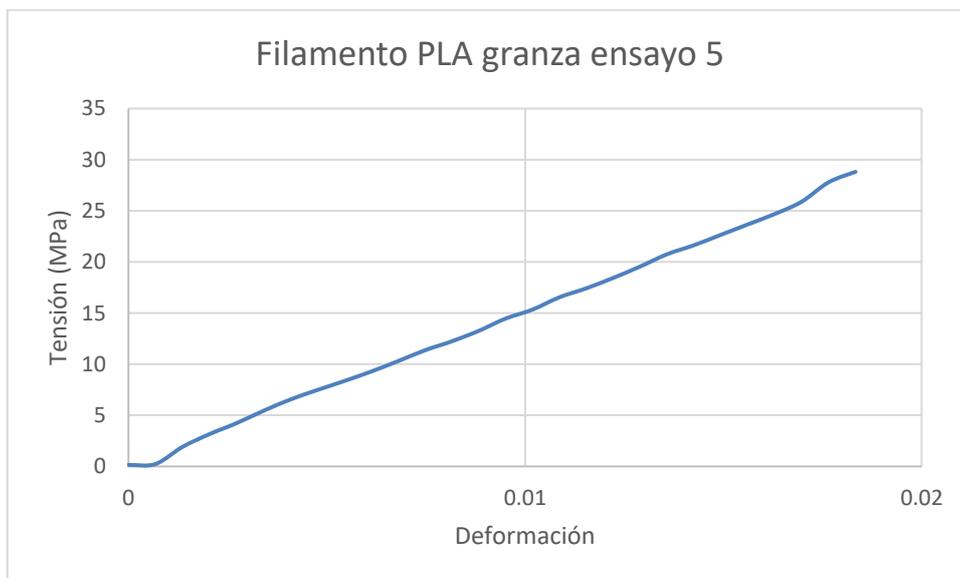


Ilustración 78: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 3



*Ilustración 79: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 4*



*Ilustración 80: ensayo de tracción de filamento PLA Granulate degradado 3 días 5*

### **9.1.3 ENSAYO DE TRACCIÓN DE FILAMENTO DE PLA REFORZADO CON GRAFENO**

#### ***9.1.3.1 PLA reforzado con grafeno sin degradación***

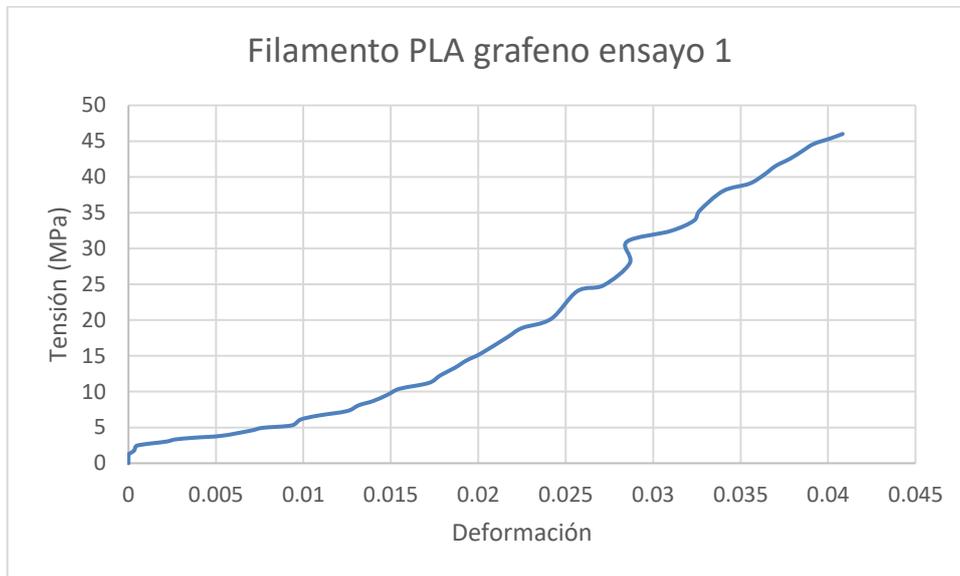


Ilustración 81: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno sin degradación 1



Ilustración 82: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno sin degradación 2

### 9.1.3.2 PLA reforzado con grafeno degradado 1 día

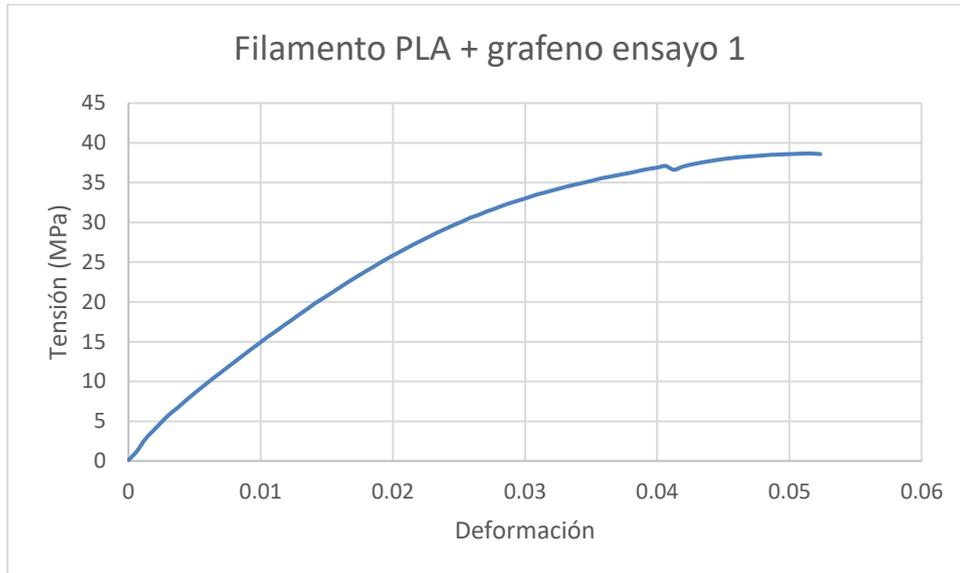


Ilustración 83: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día 1

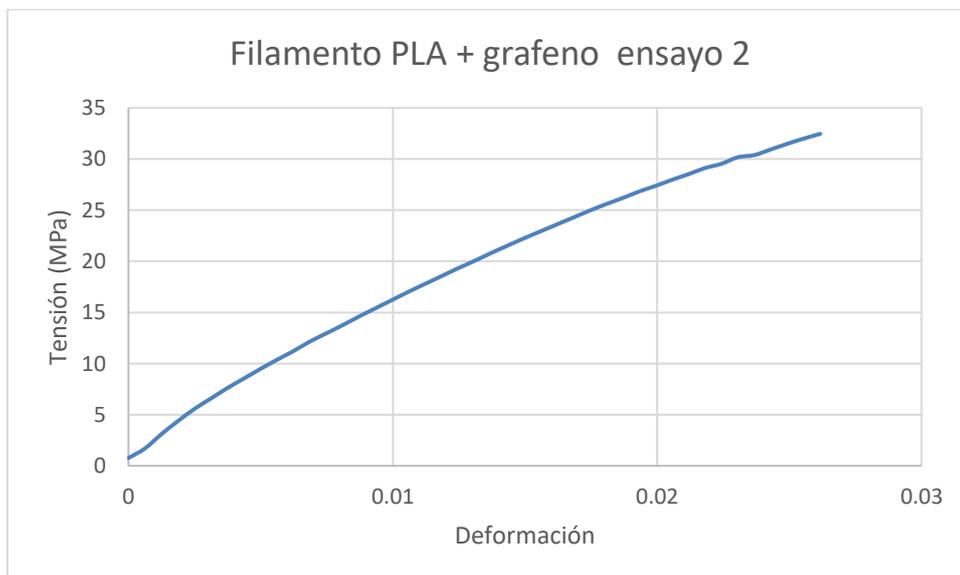


Ilustración 84: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día 2

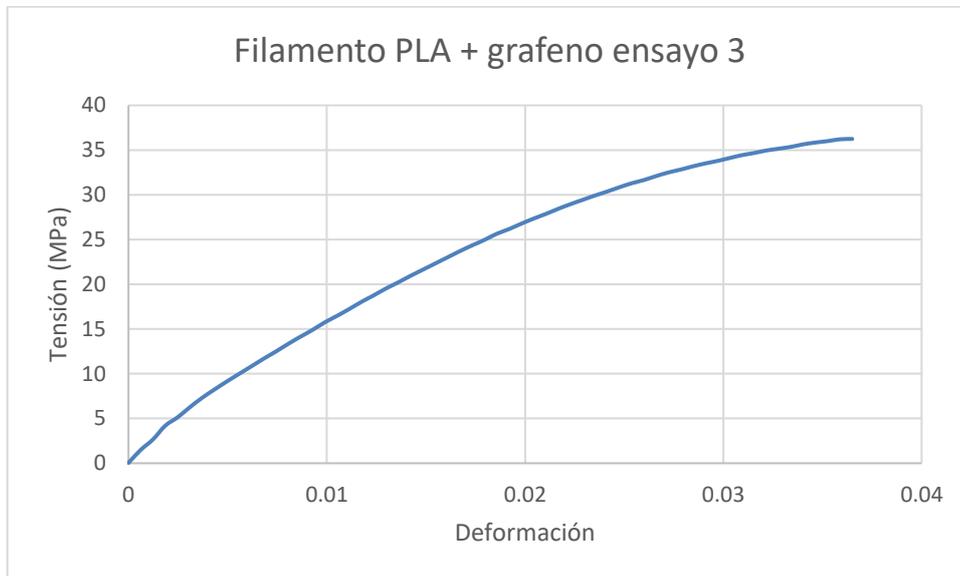


Ilustración 85: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día 3

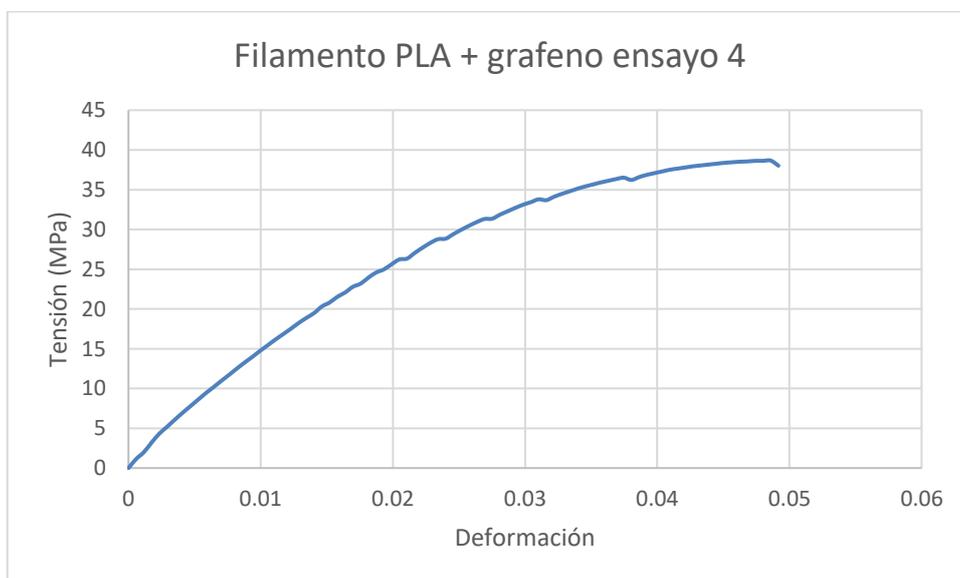


Ilustración 86: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día 4

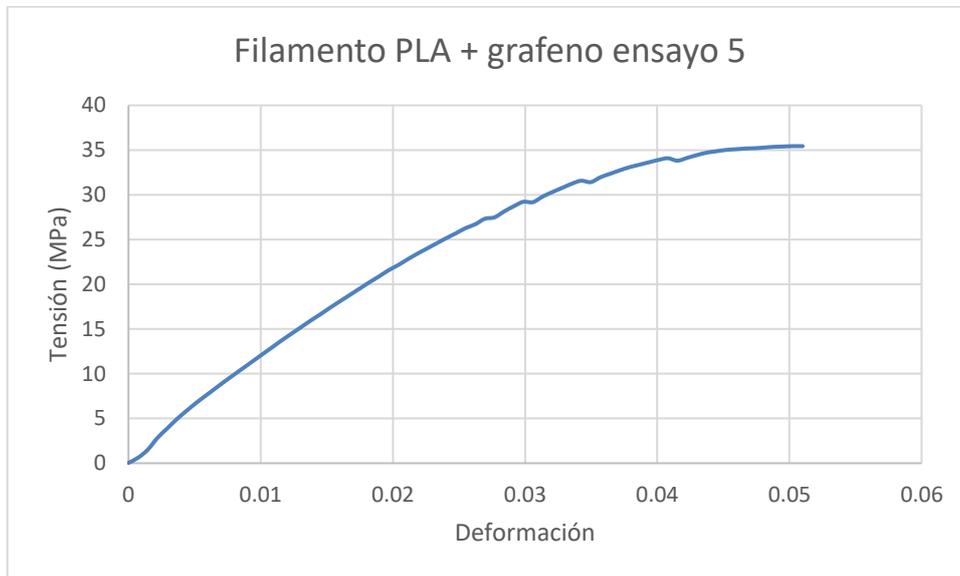


Ilustración 87: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 1 día 5

### 9.1.3.3 PLA reforzado con grafeno degradado 3 días

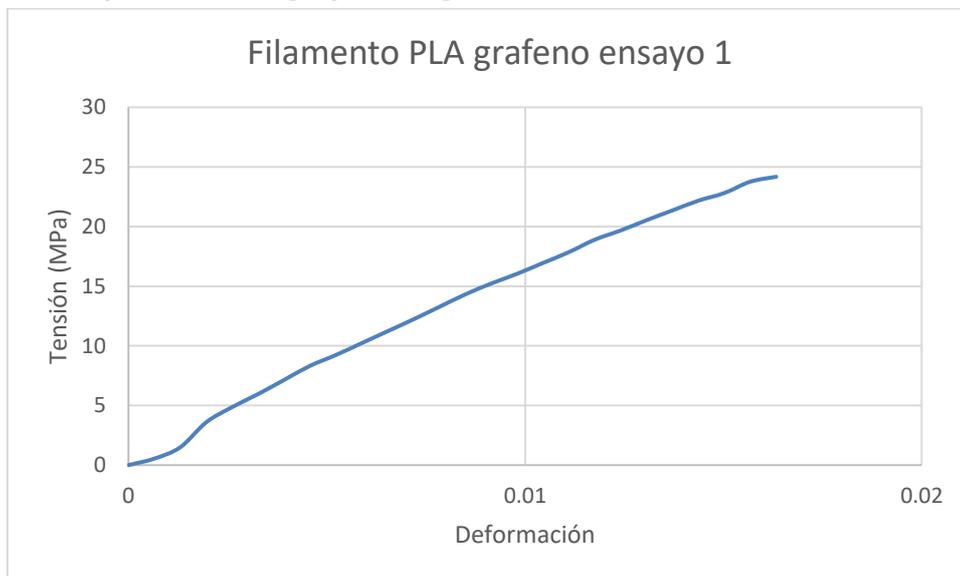


Ilustración 88: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días 1

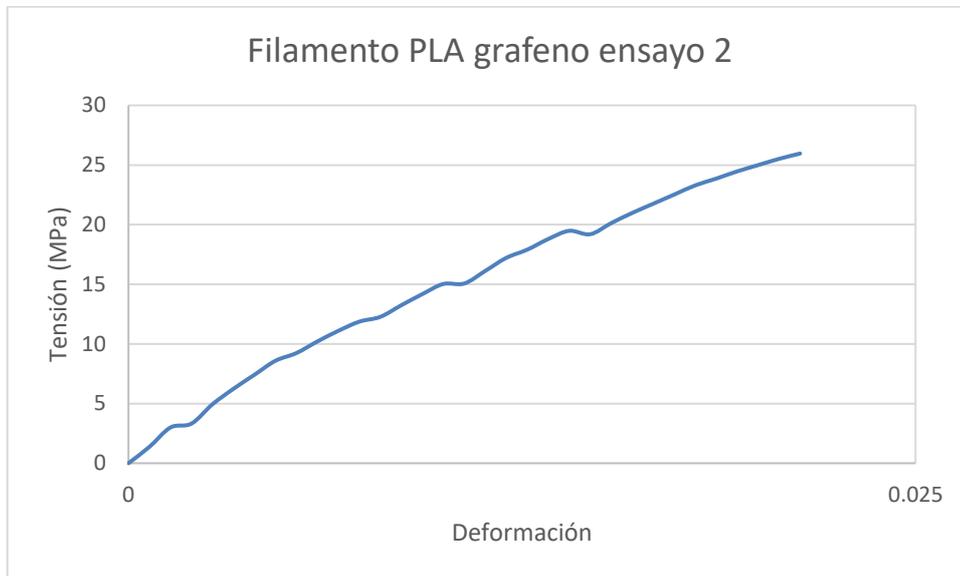


Ilustración 89: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días 2

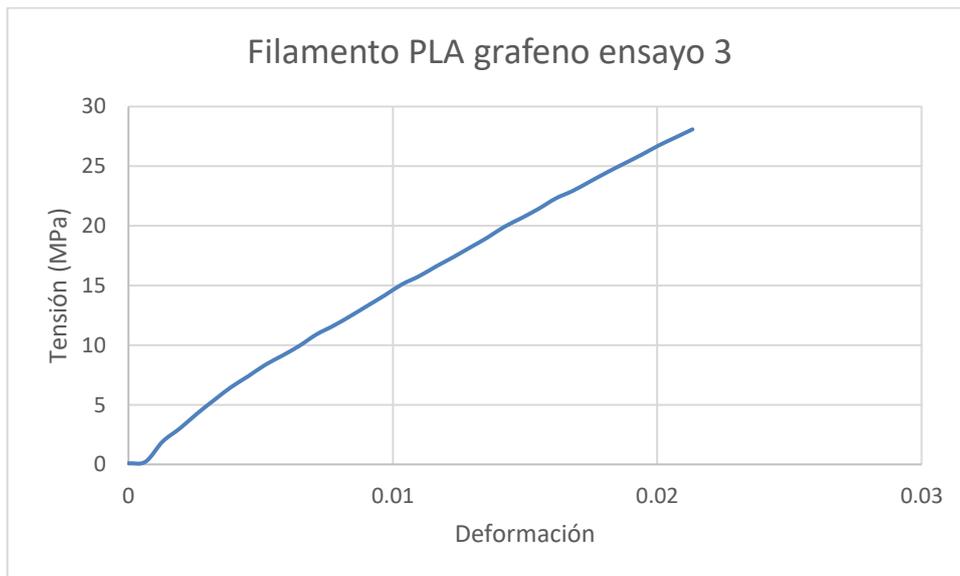


Ilustración 90: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días 3

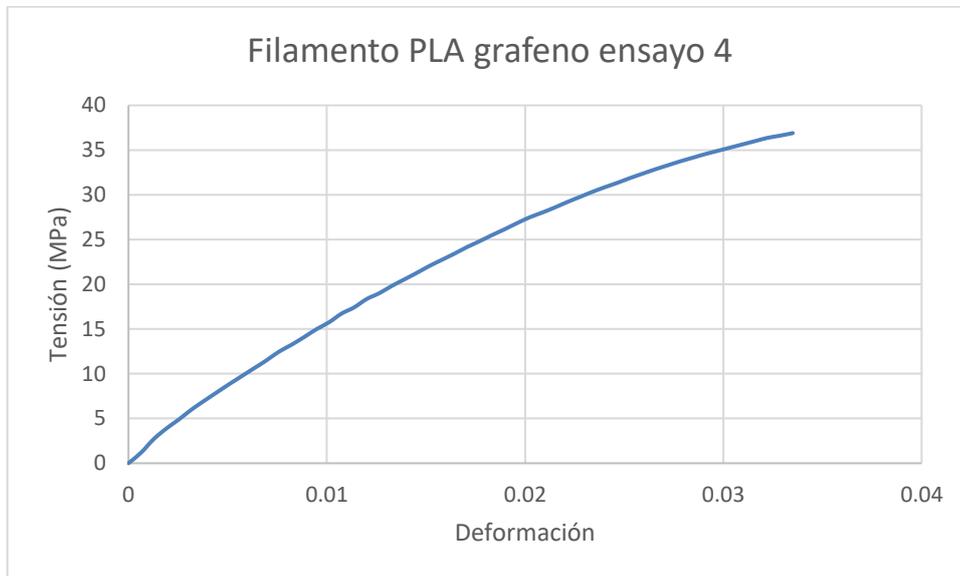


Ilustración 91: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días 4

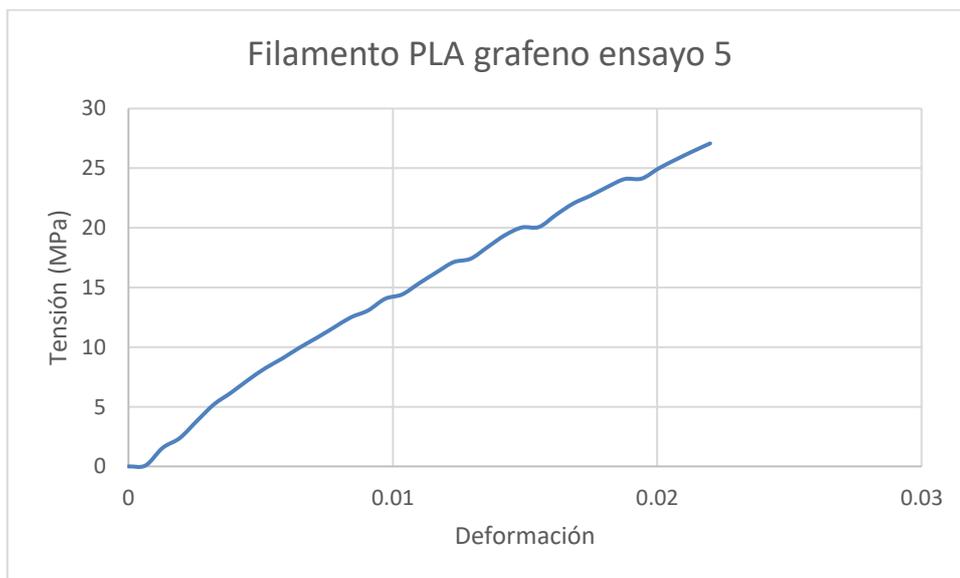


Ilustración 92: ensayo de tracción de filamento PLA reforzado con grafeno degradado 3 días 5

## 9.2 RESULTADOS DEL ENSAYO DE TRACCIÓN DE PROBETAS

### 9.2.1 ENSAYO DE TRACCIÓN DE PROBETAS DE PLA BASIC

Aquí se adjuntan todos los ensayos de tracción realizados con el PLA Basic. Para el caso del PLA Basic se tienen probetas del tipo 1A-H y del tipo 1A-C. Del tipo 1AV-V no se realizaron ensayos ya que es poco común aplicar la fabricación aditiva en esta orientación, además de que resulta complicado debido a la altura y delgadez de la pieza.

### 9.2.1.1 Ensayo de tracción 1A-H

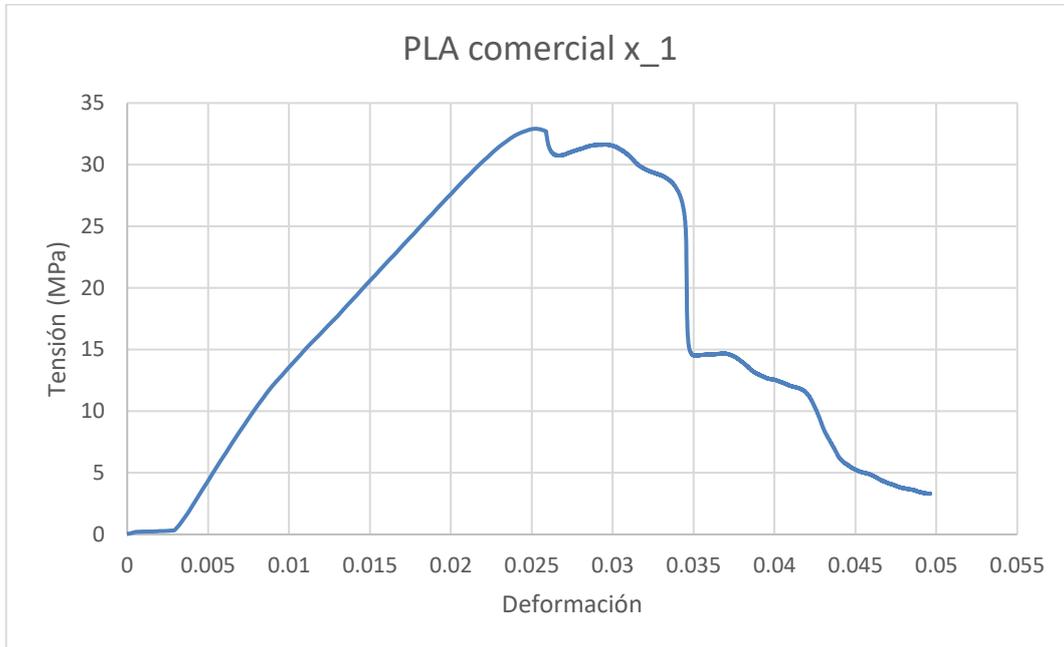


Ilustración 93: Ensayo de tracción 1A-H.1 PLA Basic

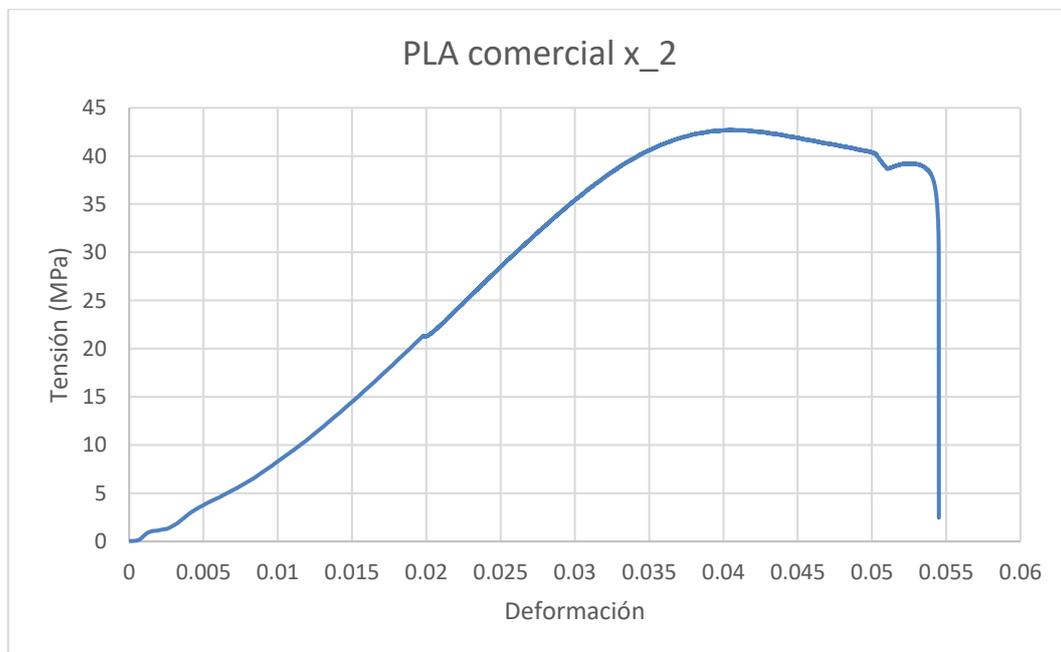
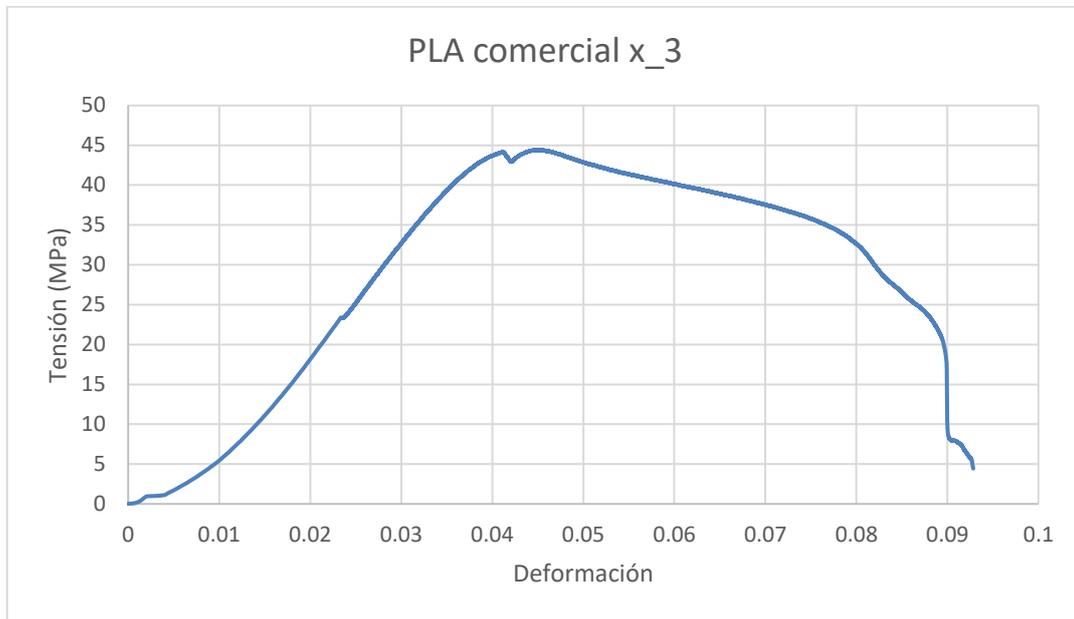
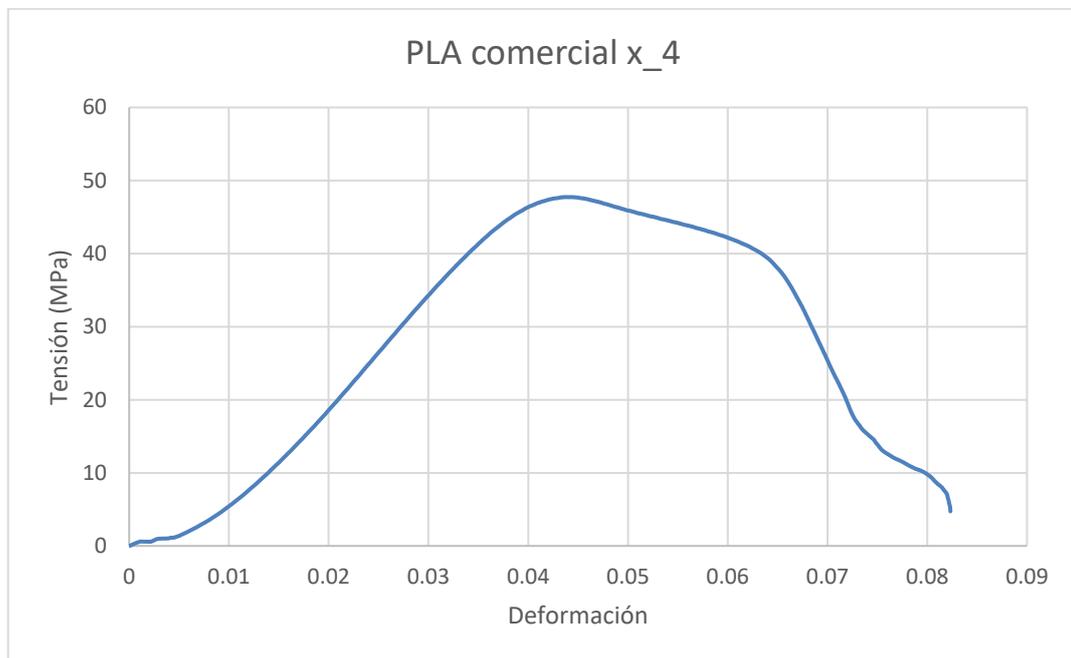


Ilustración 94: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA Basic



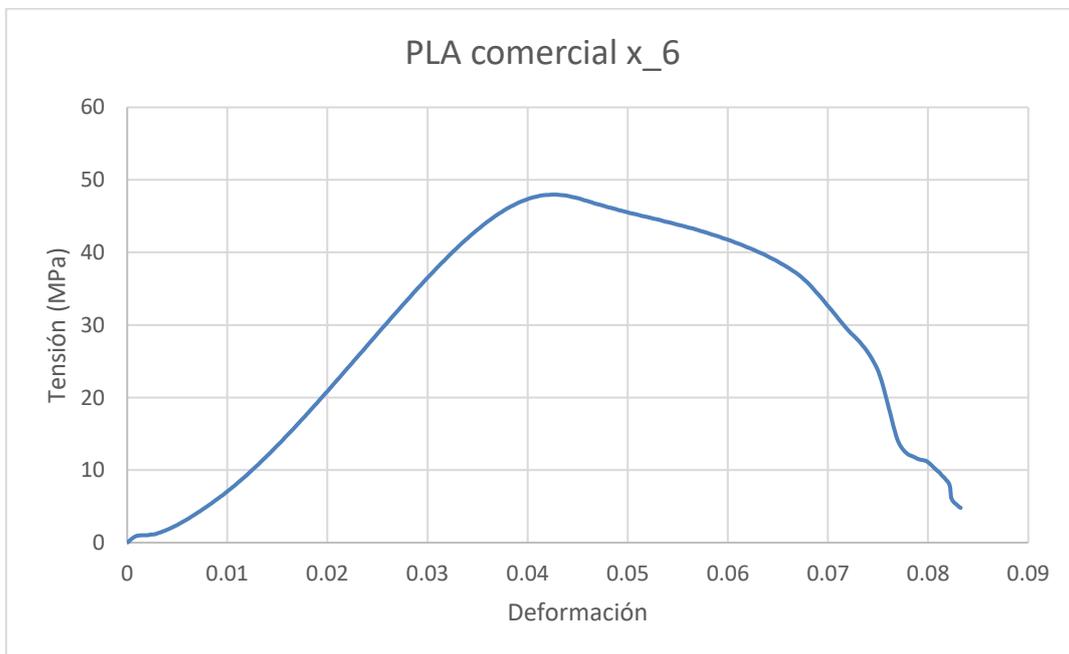
*Ilustración 95: Ensayo de tracción 1A-H.3 PLA Basic*



*Ilustración 96: Ensayo de tracción 1A-H.4 PLA Basic*

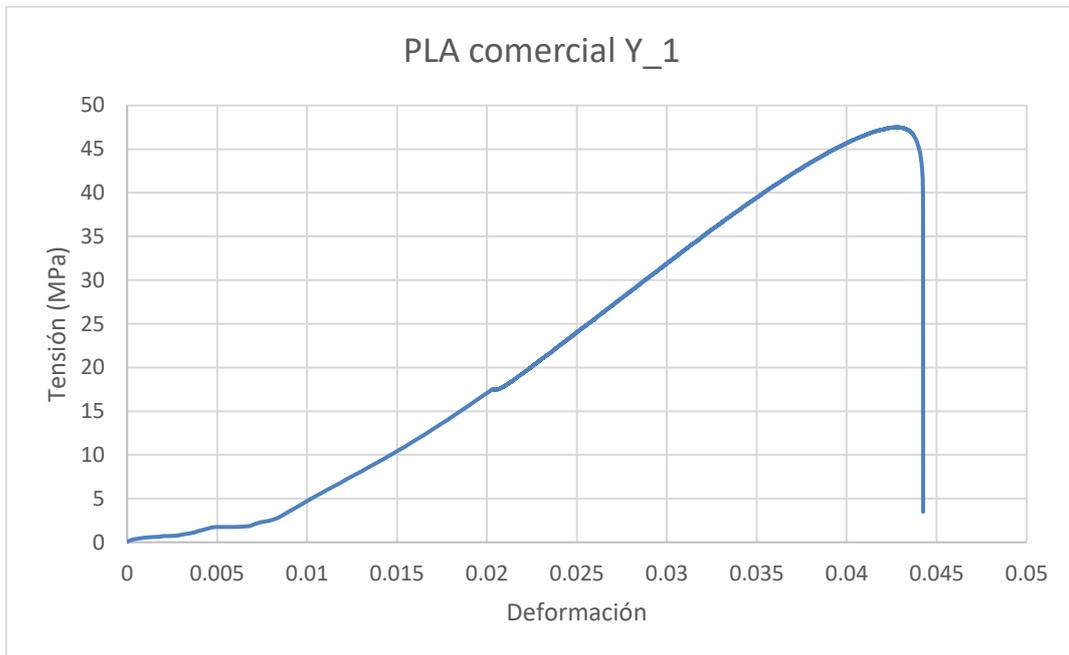


*Ilustración 97: Ensayo de tracción 1A-H.5 PLA Basic*



*Ilustración 98: Ensayo de tracción 1A-H.6 PLA Basic*

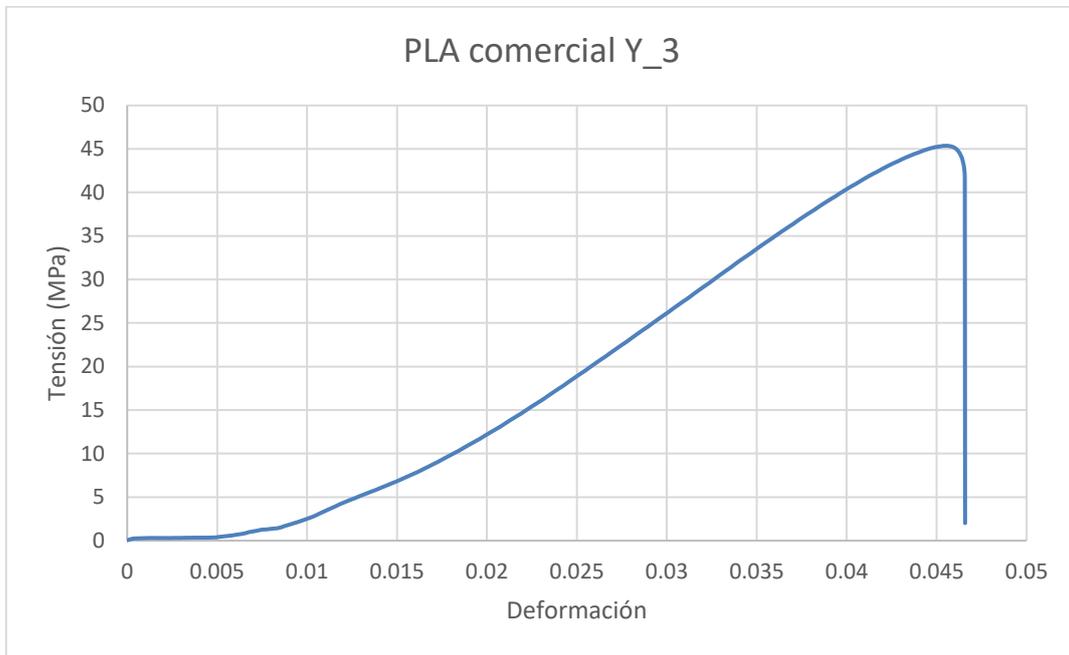
### 9.2.1.2 Ensayo de tracción 1A-C



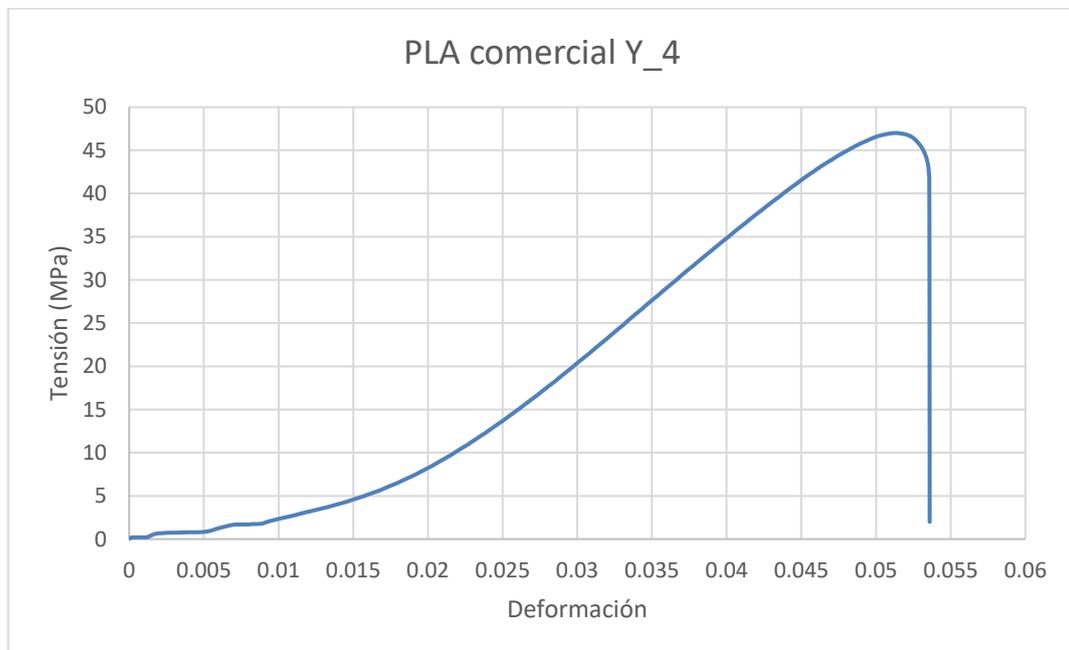
*Ilustración 99: Ensayo de tracción 1A-C.1 PLA Basic*



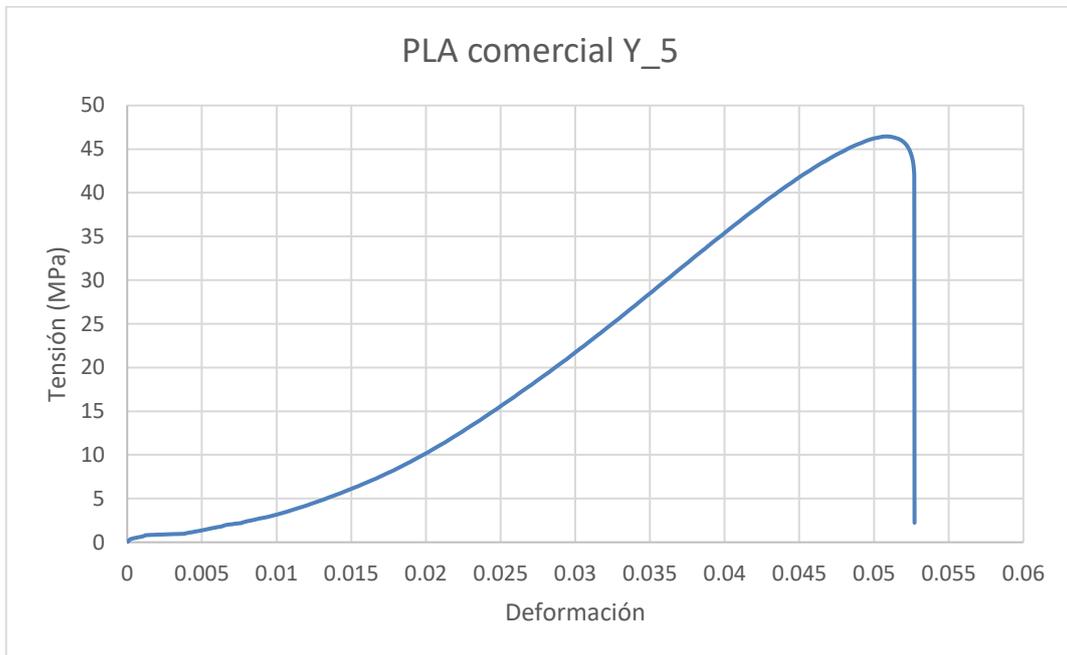
*Ilustración 100: Ensayo de tracción 1A-C.2 PLA Basic*



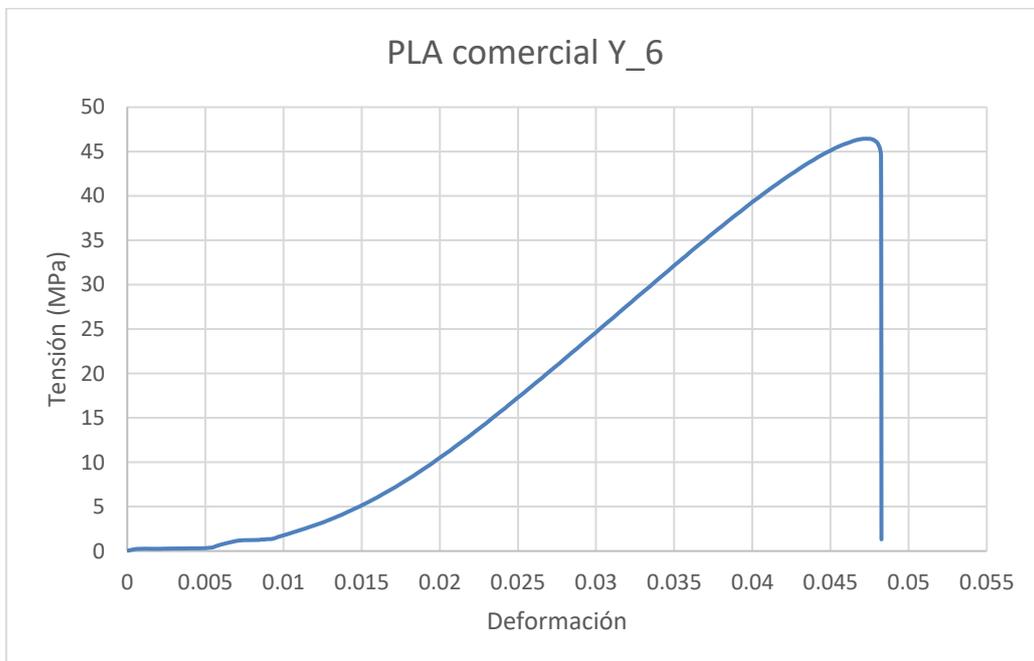
*Ilustración 101: Ensayo de tracción 1A-C.3 PLA Basic*



*Ilustración 102: Ensayo de tracción 1A-C.4 PLA Basic*



*Ilustración 103: Ensayo de tracción 1A-C.5 PLA Basic*



*Ilustración 104: Ensayo de tracción 1A-C.6 PLA Basic*

## 9.2.2 ENSAYO DE TRACCIÓN DE PROBETAS DE PLA GRANULATE

Aquí se adjuntan todos los ensayos de tracción realizados con el PLA Granulate. Para este caso solo existen probetas del tipo 1A-H, debido a que había menos hilo del esperado y que para este caso ya se dispone de los valores teóricos. Para este caso hay 5 ensayos en vez de 6 debido a que la máquina no pudo realizar medidas correctamente durante uno de los ensayos.



*Ilustración 105: Ensayo de tracción 1A-H.1 PLA Granulate*

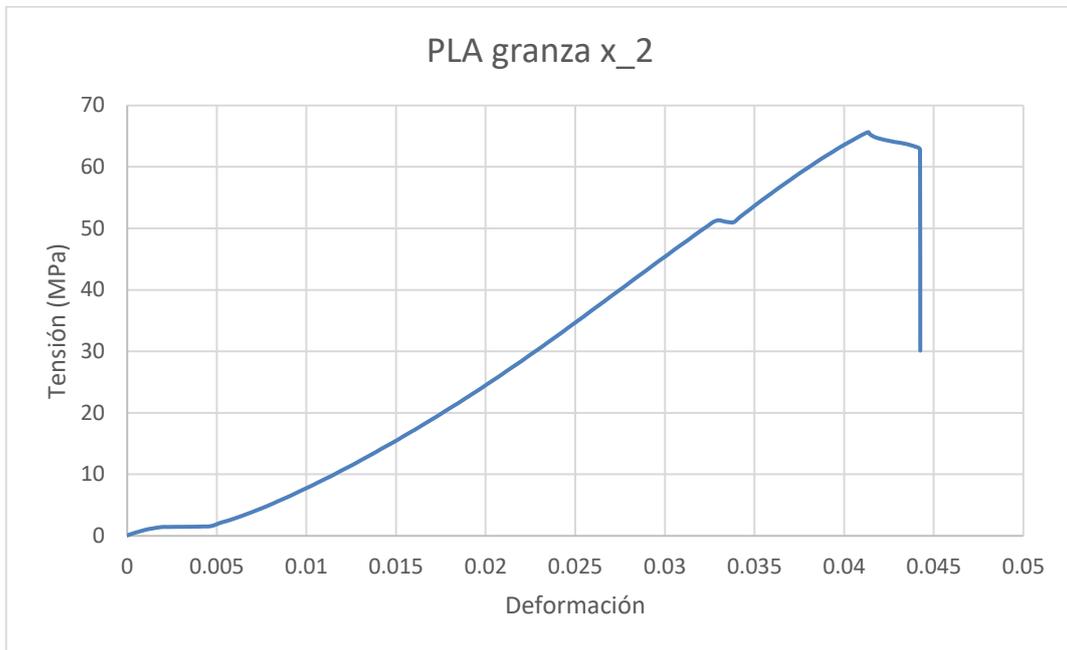
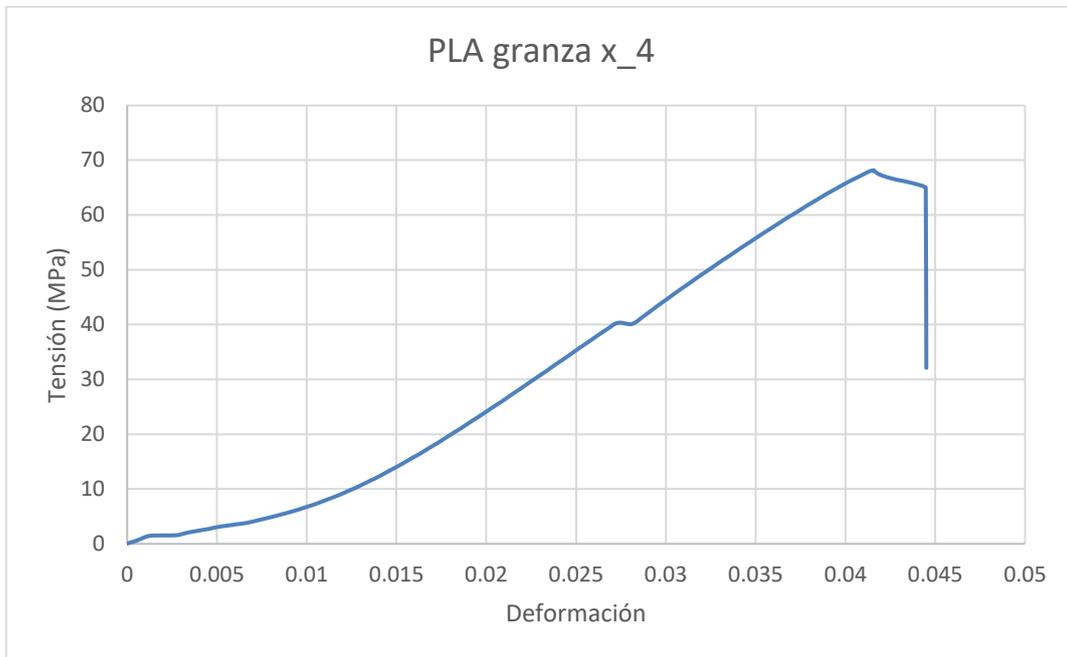


Ilustración 106: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA Granulate



Ilustración 107: Ensayo de tracción 1A-H.3 PLA Granulate



*Ilustración 108: Ensayo de tracción 1A-H.4 PLA Granulate*



*Ilustración 109: Ensayo de tracción 1A-H.5 PLA Granulate*

## 9.2.3 ENSAYO DE TRACCIÓN DE PROBETAS DE PLA REFORZADO CON GRAFENO

### 9.2.3.1 Ensayo de tracción 1A-H



*Ilustración 110: Ensayo de tracción 1A-H.1 PLA reforzado con grafeno*



*Ilustración 111: Ensayo de tracción 1A-H.2 PLA reforzado con grafeno*

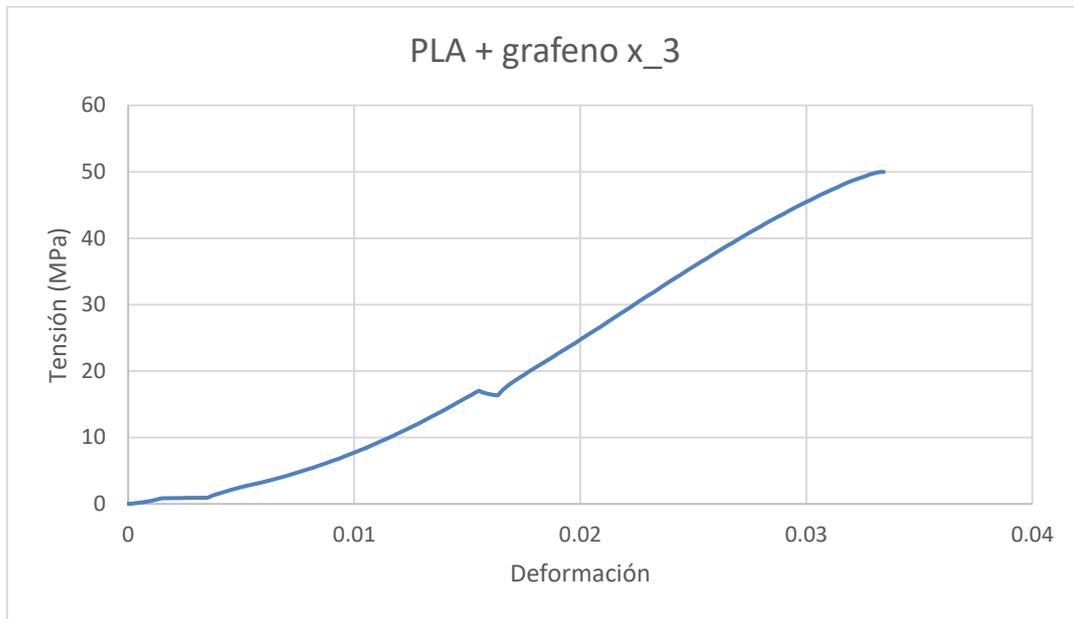


Ilustración 112: Ensayo de tracción 1A-H.3 PLA reforzado con grafeno

### 9.2.3.2 Ensayo de tracción 1A-C

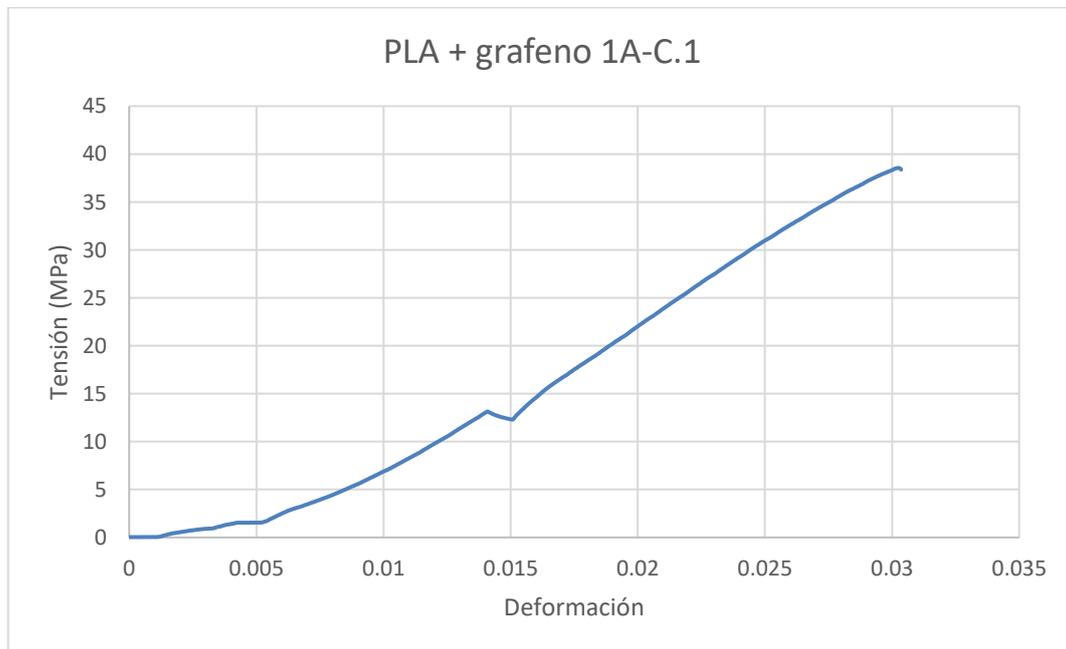
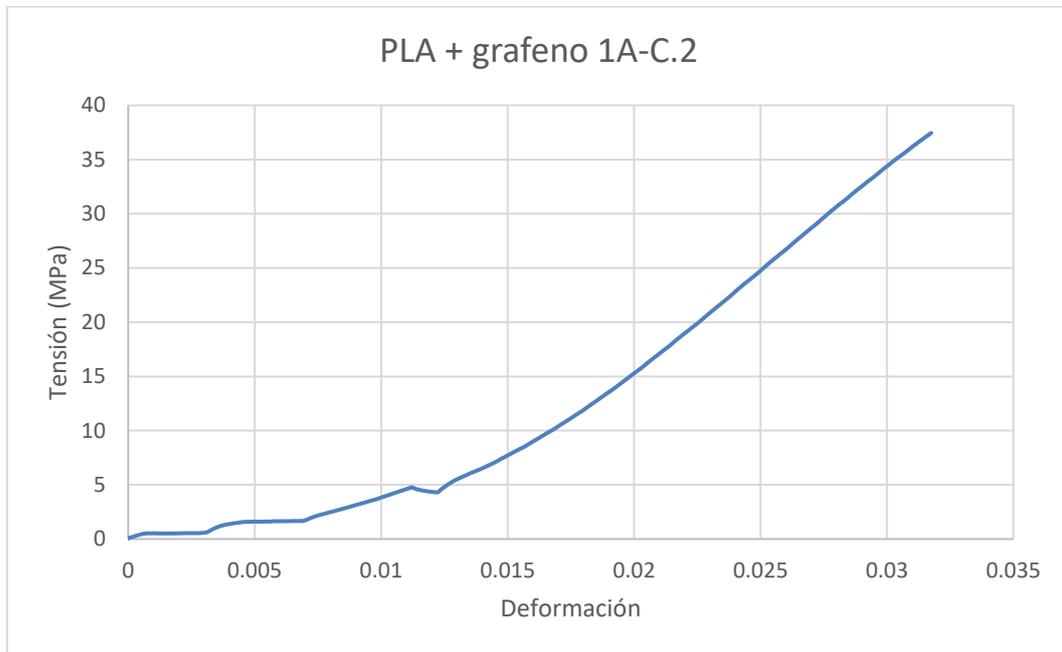


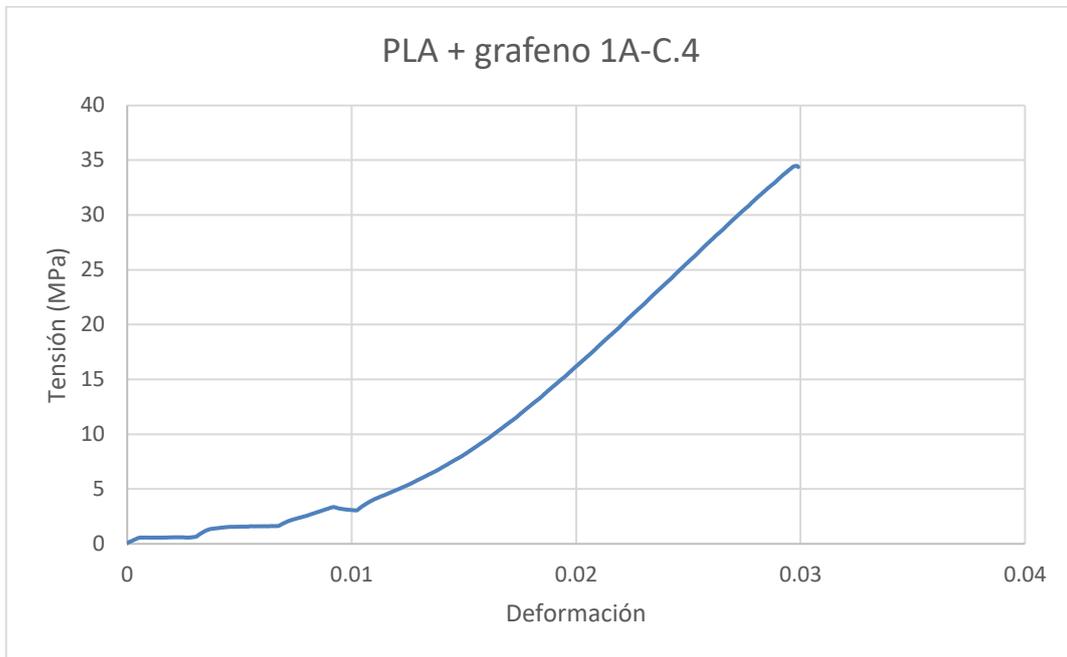
Ilustración 113: Ensayo de tracción 1A-C.1 PLA reforzado con grafeno



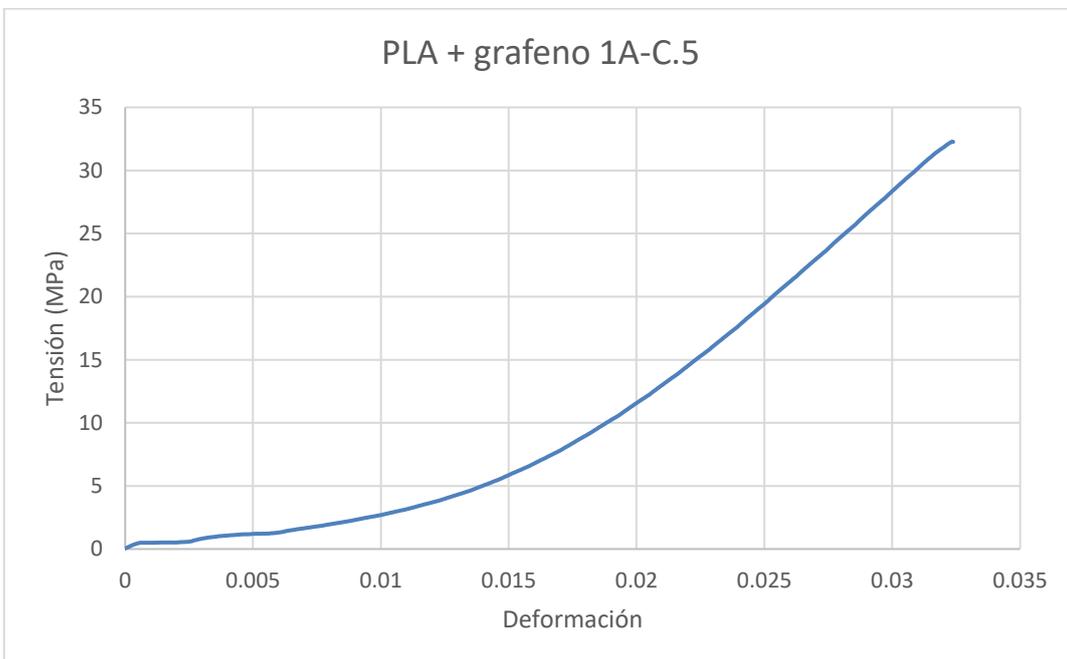
*Ilustración 114: Ensayo de tracción 1A-C.2 PLA reforzado con grafeno*



*Ilustración 115: Ensayo de tracción 1A-C.3 PLA reforzado con grafeno*



*Ilustración 116: Ensayo de tracción 1A-C.4 PLA reforzado con grafeno*



*Ilustración 117: Ensayo de tracción 1A-C.5 PLA reforzado con grafeno*