



# GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

DETERMINACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES EN PIEZAS  
FABRICADAS DE NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS  
FABRICADAS MEDIANTE SLA Y DLP

Autor: Arturo Bernárdez Álvarez

Director: Juan Carlos del Real Romero

Co-director: Eva Paz Jiménez

Madrid



Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título

**Determinación de tensiones residuales en piezas fabricadas de nanocomposites poliméricos fabricadas mediante SLA y DLP**

en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el

curso académico 2021/2022 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.: Arturo Bernárdez Álvarez

Fecha: 22/08/2022



Autorizada la entrega del proyecto

LOS DIRECTORES DEL PROYECTO



Fdo.: Juan Carlos del Real Romero Fecha: 28. 8. 2022



Fdo. Eva Paz Jiménez Fecha: 28/8/2022





**COMILLAS**

UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

# GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE GRADO

**DETERMINACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES EN PIEZAS  
FABRICADAS DE NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS  
FABRICADAS MEDIANTE SLA Y DLP**

Autor: Arturo Bernárdez Álvarez

Director: Juan Carlos del Real Romero

Co-Director: Eva Paz Jiménez

Madrid



# Agradecimientos

En toda obra, por pequeña que sea, hay siempre terceros involucrados. Esta no es para menos, y la relevancia de estos es capital. Empezando por Juan Carlos del Real Romero, director de este TFG y que ha ido mucho más allá de lo estrictamente necesario en cuanto a asesoramiento, ayuda y consejos. Sin su dedicación, hubiera sido imposible que esta obra acabara como lo ha hecho. Agradezco también a Sara López de Armentia González y a Eva Paz Jiménez su tiempo y pasión, gracias a la que no sólo recabé ingente información sobre las técnicas de fabricación aditiva implicadas en este trabajo, sino que redescubrí el valor del trabajo de laboratorio. Es preciso agradecer también a Eva Arenas Pinilla y a José Ignacio Linares Hurtado por su labor de orientación inicial, sin la cual no hubiera sido posible que me decidiera por este tema de trabajo. Finalmente, agradezco a todos los implicados que, de soslayo e indirectamente, siendo amigos, familia, técnicos de laboratorio o profesores, he recurrido con inquietudes, dudas o discrepancias. Sin ellos, este trabajo tampoco habría llegado a término. Especial mención a Antonio Juan Manjón-Cabeza Sánchez, Paula Rodríguez Angulo y Sara Ruiz Asurmendi, por estar siempre ahí.





# DETERMINACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES EN PIEZAS FABRICADAS DE NANOCOMPOSITES POLIMÉRICOS FABRICADAS MEDIANTE SLA Y DLP

**Autor: Bernárdez Álvarez, Arturo.**

Director: Del Real Romero, Juan Carlos.

Co-Director: Paz Jiménez, Eva

Entidad Colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

## RESUMEN DEL PROYECTO

El siguiente trabajo versa sobre la determinación de tensiones residuales en resinas curables mediante ultravioleta por tecnología SLA mediante el método del taladro según la norma ASTM E-837 01, sus efectos y la correlación que tienen sobre las propiedades mecánicas. Se analizan materiales como la resina de serie y ésta con adiciones de grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno en nanoplaquetas.

**Palabras clave:** Tensiones residuales, SLA, extensometría, resinas acrílicas fotocurables

### 1. Introducción

Con el auge de la impresión 3D, nace la necesidad de caracterizar los materiales que se emplean en la fabricación de piezas a partir de los modelos informáticos. Las resinas usadas en la estereolitografía (SLA) precisan de diferentes etapas para conseguir las propiedades deseadas, como los curados, recocidos y postcurados. En este contexto, también se pueden realizar adiciones de otros materiales que puedan modificar dichas propiedades. Asimismo, en estas operaciones de fabricación, el material experimenta cambios internos que pueden comprometer su integridad y que condicionan su comportamiento, como porosidades, grietas, o la aparición de tensiones residuales. Un análisis que contemple las diversas realidades de estas influencias en el material podrá relacionar tales fenómenos, y garantizar una correcta caracterización del mismo.

### 2. Definición del Proyecto

El Proyecto, pues, se enmarca entre las diferentes necesidades de caracterización mecánica, de acabados y propiedades tensionales de las diferentes probetas estudiadas. Para ello se cuenta con ensayos de flexión, tracción, dureza Shore-D, estabilidad dimensional mediante Matlab e imágenes obtenidas a partir de un microscopio digital y ensayos de tensiones residuales mediante el método del *Hole Drilling* gracias a la extensometría óhmica.

### 3. Descripción del proyecto

Todos los ensayos se realizaron sobre piezas hechas en SLA con resina BioClear sin aditivos, con MMA, grafeno, óxido de grafeno y nanoplaquetas de óxido de grafeno, con concentraciones de grafenos de 0,05% y 0,025%.

Los ensayos de tracción se realizaron con una célula de 5kN, llevando las probetas de hueso de perro a rotura a una velocidad de 3 mm/min. La elongación se evaluó mediante un extensómetro de 10 mm de longitud inicial. Los datos, al igual que los del ensayo de flexión, realizado con los mismos parámetros y en la misma máquina, fueron posteriormente tratados en Excel, exportándose como fichero XLSX desde el PC con la licencia de Ibertest. En el caso de flexión, el deflectómetro era un Epsilon 12 que permitía un rango de medida de unos pocos grados sexagesimales, con lo que no se ensayó los materiales a fractura, finalizando los ensayos al llegar al rango máximo.

Para los ensayos de dureza se empleó el método de Shore-D, analizando las probetas del tipo RClear, que posteriormente se emplearían para la determinación de tensiones residuales. Las probetas de los ensayos de Estabilidad dimensional eran cubos con perforaciones cuadradas y circulares, que permitían hacer un análisis de proximidad a un patrón mediante un programa hecho en Matlab, pudiendo establecer empíricamente la cercanía al patrón de los diferentes ejemplares impresos. Finalmente, se realizaron los ensayos de determinación de tensiones residuales, de acuerdo con el esquema ilustrado en la Figura 1.1.

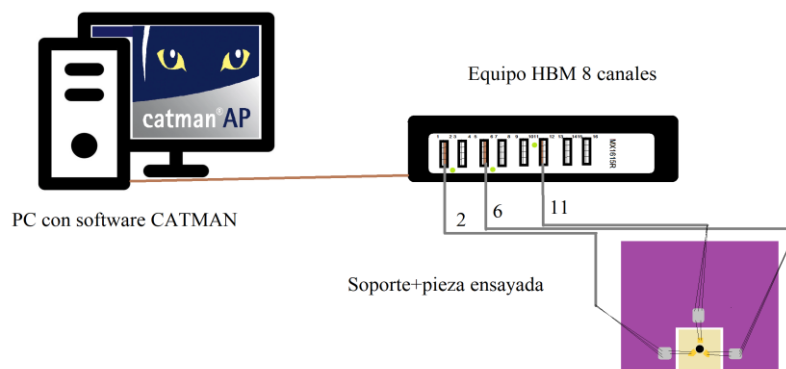


Figura 1.1: Esquema del montaje para ensayos Hole Drilling

Según este, las bandas extensométricas, colocadas alrededor del centro de taladrado están conectadas al equipo de 8 canales HBM MX1615R de adquisición de datos, desde el que se envían al PC vía ethernet y, gracias al Software Catman, se trabaja con ellos en un entorno numérico y gráfico, tanto simultáneamente como de manera diferida.

#### 4. Resultados

De acuerdo con la Figura 1.2, se puede constatar que los diferentes tratamientos alteran las tensiones residuales dentro de los especímenes. Los postcurados reducen las tensiones netas, mientras que, si tras el postcurado se recuece, estas tensiones aumentan. Es notable la influencia del postcurado en la aparición de anisotropías en las tensiones internas, efecto que se reduce tras el recocido.

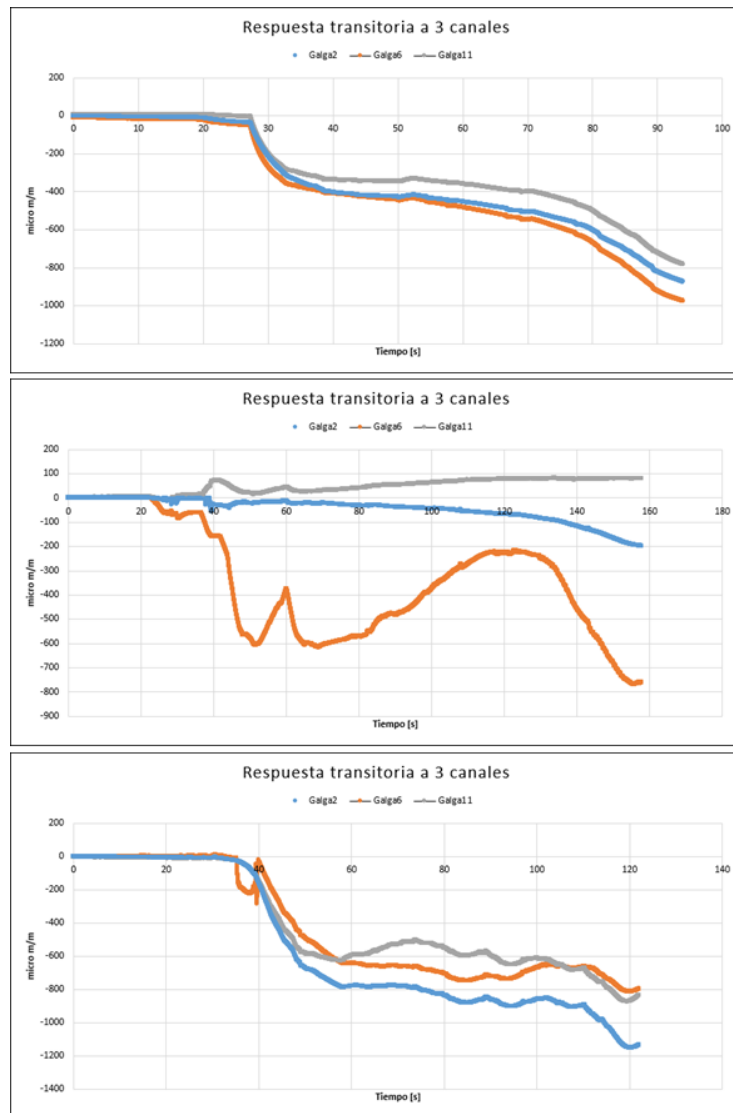


Figura 1.2: Resultados de ensayo de determinación de tensiones residuales para la resina sin tratar, post curada y postcurada recocida.

En los ensayos de tracción y flexión, los resultados para módulo de elasticidad y tensión máxima señalan una mejoría de la rigidez tras el recocido, que se acentúa si en lugar de recocido se postcura. La mejoría, sin embargo, de aplicar postcurado y recocido es mínima en cuanto a estos parámetros. En probetas con aditivos, esta mejora es mucho más sustancial, especialmente en el caso de probetas con nanoplaquetas con óxido de grafeno. En cuanto a la dureza, esta escala de manera pareja a la rigidez. Los ensayos de estabilidad dimensional no muestran diferencias sustanciales dependiendo del tipo de probeta, pero sí dependiendo del tipo de perforación con que contarán: las probetas con agujeros cuadrados presentaban peores calidades de impresión.

## 5. Conclusiones

Los ensayos realizados y el trasfondo científico considerado en este trabajo sugieren que los tratamientos de postcurado son necesarios para mejorar las propiedades mecánicas de las resinas. Este postcurado ayuda a completar la polimerización de las zonas que no llegaron a

ser afectadas por los ultravioleta durante el curado, y, si bien los resultados extensométricos indican que el postcurado aumenta las heterogeneidades en cuanto a tensiones internas, este efecto se puede mitigar -si bien el valor de las tensiones residuales aumenta ligeramente- con tratamientos de recocido. Esta mejoría se constata no sólo en los ensayos de tracción y flexión, sino también en los de dureza. Además, el recocido ayuda a evitar fragilidades extremas en la ruptura, suceso bastante frecuente en probetas con grafeno y nanoplaquetas de óxido de grafeno, derivado de la falta de curado por absorción de UV por parte de estos agregados.

La bajada del valor de las tensiones residuales-con un aumento de las heterogeneidades-tras el postcurado puede explicarse debido a la solidificación de zonas no curadas completamente, que implicaba la existencia de regiones amorfas entre capas de curado. La aparición de mayores defectos en las piezas fabricadas con geometrías menos circulares se explica por la existencia de bordes, zonas de acumulación de tensiones que bajan la calidad de impresión.

# **DETERMINATION OF RESIDUAL STRESSES IN POLYMERIC NANOCOMPOSITES PARTS MANUFACTURED BY MEANS OF SLA AND DLP**

**Author: Bernárdez Álvarez, Arturo.**

Director: Del Real Romero, Juan Carlos.

Co-Director: Paz Jiménez, Eva.

Collaborative entity: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

## **ABSTRACT**

The following work deals with the determination of residual stresses by the Hole Drilling technique, their effects and the correlation they have on the mechanical properties in resins curable by ultraviolet rays, manufactured by SLA technology. Materials such as the series resin and resin with inclusions of graphene, graphene oxide and nanoplatelets of graphene oxide were analyzed.

**Key Words:** Residual stresses, SLA, extensometry, acrylic photocurable resins.

### **1. Introduction**

With the rise of 3D printing, the need arises to characterize the materials that allow generating the computer models of the parts. The resins used in stereolithography (SLA) require different stages to achieve the desired properties, such as curing, annealing and post-curing. In this context, additions of other materials that can modify these properties at the mechanical and molecular level can also be made. Likewise, in these manufacturing operations, the material undergoes internal changes that can compromise its integrity and that condition its behavior, such as porosities, shrinkages and the apparition of residual stresses. An analysis that contemplates the diverse realities of these influences in the material will be able to relate such phenomena and guarantee a correct characterization of the material.

### **2. Project definition**

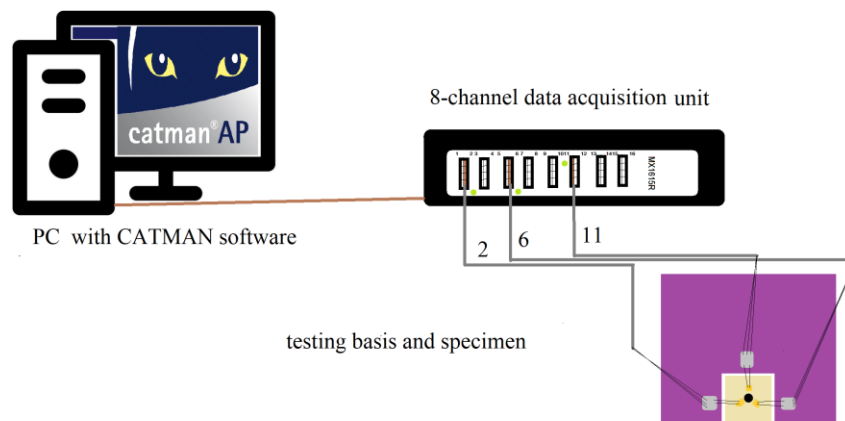
The Project, therefore, is framed between the different needs of mechanical characterization, finishes and tensile properties of the different specimens studied. For this, there are tests of bending, traction, Shore-D hardness, dimensional stability using Matlab and images obtained from a digital microscope and residual stress tests using the Hole Drilling method with extensometry gauges hand-positioned in the test samples.

### **3. Project description**

All the tests were carried out on pieces made using SLA with BioClear resin without additives, with MMA, graphene, graphene oxide and graphene oxide nanoplatelets, with graphene concentrations of 0.05% and 0.025%.

The tensile tests were carried out with a 5kN cell, bringing the dog bone specimens to breakage at a speed of 3 mm/min. The elongation was evaluated by means of an extensometer of 10 mm of initial length. The data, as well as that of the bending test, carried out with the same parameters and on the same machine, were subsequently processed in Excel, exporting it as an XLSX file from the PC with the Ibertest license. In the case of bending testing, the deflectometer was an Epsilon 12 that allowed a measurement range of a few sexagesimal degrees, so the materials were not tested for fracture, ending the tests when the maximum range was reached.

For the hardness tests, the Shore-D method was used, analyzing the RClear-type specimens, which would later be used to determine residual stresses. The specimens of the dimensional stability tests were cubes with square and circular perforations, which allowed an analysis of proximity to a pattern through a program made in Matlab, being able to empirically establish the proximity to the pattern of the different printed copies. Finally, the Hole Drilling tests were carried out, according to the scheme illustrated in Figure 1.3.



*Figure 1.3: Schematics of the Hole Drilling assembly*

According to this, the strain gauges, placed around the drilling center, are connected to the 8-channel HBM MX1615R data acquisition equipment, from which they are sent to the PC via ethernet and, thanks to the Catman Software, they are worked on in a numerical and graphic, both simultaneously and deferred.

#### **4. Results**

According to Figure 1.4, it can be seen that the different treatments alter the residual stresses within the specimens. Post-curing reduces the net stresses, whereas, if post-curing

is annealed, these stresses increase. The influence of post-curing on the appearance of anisotropies in internal stresses is notable; an effect that is reduced after annealing.

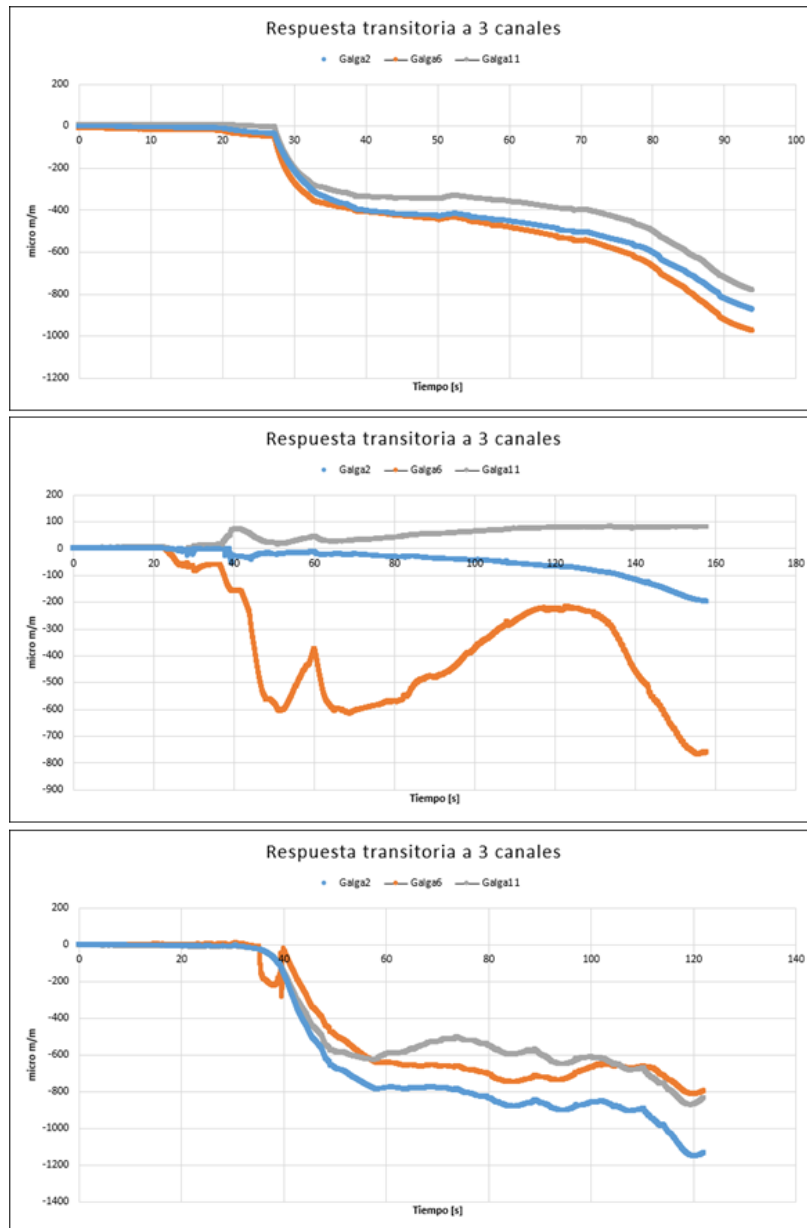


Figure 1.4: Results of the Hole Drilling test for the basic resin, the resin postcured and the resin postcured and annealed.

In the tensile and bending tests, the results for Young's modulus and maximum stress indicate an improvement in stiffness after annealing, which is accentuated if post-curing is used instead of annealing. The improvement, however, of applying post cure and annealing is minimal in terms of these parameters. In test tubes with additives, this improvement is much more substantial, especially in the case of test tubes with nanoplatelets with graphene oxide. As for hardness, it scales evenly with stiffness. The dimensional stability tests do not show substantial differences depending on the type of test piece, but they do show differences depending on the type of perforation they had: the test pieces with square holes presented worse printing qualities.

## 5. Conclusions

The tests carried out and the scientific background considered in this work [1][2] suggest that post-curing treatments are necessary to improve the mechanical properties of the resins. This post-curing helps to stiffen areas that were not affected by ultraviolet during curing, and, although the extensometric results indicate that post-curing increases the heterogeneities in terms of internal stresses, this effect can be mitigated -although the value of Residual stresses increase slightly- with annealing treatments. This improvement is confirmed not only in the tensile and bending tests, but also in the hardness tests. In addition, annealing helps to avoid extreme brittleness at rupture, a fairly frequent event in specimens with graphene and graphene oxide in nanoplatelets, derived from the lack of curing by UV absorption by these aggregates.

The decrease in the value of residual stresses -with an increase in heterogeneities- after post-curing can be explained due to the solidification of areas not completely cured, which implied the existence of amorphous regions between curing layers. The appearance of greater defects in the pieces manufactured with fewer circular geometries is explained by the existence of edges, areas of accumulation of tensions that lower the printing quality.



## *Índice de la memoria*

<i>Índice de la memoria</i> .....	<i>I</i>
<i>Índice de figuras</i> .....	<i>IV</i>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>7</b>
1.1 Motivación del proyecto.....	8
<b>Capítulo 2. Estado de la cuestión</b> .....	<b>10</b>
<b>Capítulo 3. materiales y métodos</b> .....	<b>19</b>
3.1 Materiales .....	20
3.2 Impresión SLA .....	22
3.3 Determinación de tensiones residuales por el método del taladro.....	23
3.4 Ensayos de tracción.....	25
3.5 Ensayos de flexión.....	27
3.6 Ensayos de dureza .....	28
3.7 Determinación de la estabilidad dimensional.....	28
<b>Capítulo 4. Definición del Trabajo</b> .....	<b>31</b>
4.1 Justificación.....	32
4.1.1 Punto 1 .....	32
4.1.2 Punto 2 .....	32
4.1.3 Punto 3 .....	33
4.2 Objetivos .....	33
4.3 Metodología.....	34
4.4 Planificación.....	35
4.4.1 Cronograma .....	35
<b>Capítulo 5. Desarrollo</b> .....	<b>37</b>
5.1 Diseño de utillaje.....	38
5.2 ENSAYOS .....	41

5.2.1 Tracción.....	41
5.2.2 Flexión.....	42
5.2.3 Dureza .....	44
5.2.4 Estabilidad dimensional .....	44
5.2.5 Tensiones residuales mediante Hole Drilling .....	46
<b>Capítulo 6. Análisis de Resultados.....</b>	<b>50</b>
6.1 Tracción.....	51
54	
6.2 Flexión.....	54
6.3 Dureza .....	57
6.4 Estabilidad dimensional .....	58
6.5 Hole Drilling.....	61
<b>Capítulo 7. Conclusiones y Trabajos Futuros.....</b>	<b>66</b>
<b>Capítulo 8. Bibliografía.....</b>	<b>72</b>
<b>Capítulo 9. Presupuesto.....</b>	<b>76</b>
9.1 Ensayos de tracción: .....	76
9.2 Ensayos de flexión: .....	76
9.3 Ensayos de dureza: .....	77
9.4 Ensayos de determinación de tensiones: .....	77
9.5 Ensayos de estabilidad dimensional: .....	77
<b>Capítulo 10. Alineación con los objetivos de desarrollo sostenible .....</b>	<b>78</b>
<b>Capítulo 11. anexos .....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO I: Planos del utillaje y probetas .....</b>	<b>81</b>
<b>ANEXO II: Normas.....</b>	<b>90</b>
<b>Tabla con coeficientes de ponderación E 837-01 .....</b>	<b>94</b>
<b>ANEXO III: Fichas técnicas.....</b>	<b>95</b>



## *Índice de figuras*

Figura 1.1: Esquema del montaje para ensayos Hole Drilling .....	10
Figura 1.2: Resultados de ensayo de determinación de tensiones residuales para la resina sin tratar, post curada y postcurada recocida.....	11
Figure 1.3: Schematics of the Hole Drilling assembly .....	14
Figure 1.4: Results of the Hole Drilling test for the basic resin, the resin postcured and the resin postcured and annealed.....	15
Figura 2.1: Impresora SLA con pieza en proceso. Fuente: 3Dnatives .....	11
Figura 2.2: Esquema de impresora SLA. Fuente: Xometry Europe .....	12
Figura 2.3: Comparativa DLP y SLA. Fuente: Manufactur3D .....	12
Figura 3.1: Nanoplaquetas de óxido de grafeno. Fuente: Researchgate.....	21
Figura 3.2 Composición resina Clear. Extracto de la ficha técnica de Formlabs Clear Safety Data Sheet.....	21
Figura 3.3, Hole Drilling, adaptado de HBM.....	23
Figura 3.4: galga extensométrica sobre material metálico. Fuente: GENERA tecnologías	24
Figura 3.5: equipo Ibertest empleado .....	26
Figura 3.6: Extensómetro Epsilon .....	27
Figura 3.7: Deflectómetro Epsilon 12 .....	27
Figura 3.8: Microscopio Olympus.....	28
Figura 3.9: Menú de tratamiento de fotografías del Olympus.....	29
Figura 3.10: Probeta iluminada de resina sin aditivos.....	29
Figura 5.1: terminales soldados .....	38
Figura 5.2: base y complemento opcional .....	39
Figura 5.3: base montada en columna de ensayos.....	39
Figura 5.4: roseta tipo B .....	40
Figura 5.5: soporte del taladro .....	40
Figura 5.6: Montaje completo listo para ensayo de Hole Drilling .....	41

Figura 5.7: Olympus y probeta de RClear .....	44
Figura 5.8: probeta con agujeros circulares .....	45
Figura 5.9: etapas internas de cálculo de estabilidad dimensional .....	46
Figura 5.10: Configuración de galgas .....	47
Figura 5.11: Extracto de la norma ASTM E 837-01 para determinación de tensiones principales .....	48
Figura 6.1: Gráfica con el módulo elástico para cada tipo de probeta .....	51
Figura 6.2: Arriba: la izquierda, resultados resina base con y sin MMA. A la derecha, con grafeno. Abajo, a la derecha, con óxido de grafeno y, a la derecha, en su variedad con nanoplaquetas .....	52
Figura 6.3: Resultados para tensión máxima.....	53
Figura 6.4: Gráficas de tensión máxima por cada tipo de probeta .....	54
Figura 6.5: Resultados flexión excluyendo RClear.....	55
Figura 6.6: probetas con grafeno, óxido de grafeno y nanoplaquetas de óxido de grafeno a flexión.....	56
Figura 6.7: Gráfica para RClear de ensayos de flexión.....	56
Figura 6.8: orden de canales para Hole Drilling.....	61
Figura 6.9: Resultados de Hole Drilling para probeta RClear sin tratar .....	62
Figura 6.10: Resultados Hole Drilling para RClear postcurada .....	63
Figura 6.11: resultados Hole Drilling para RClear postcurada y recocida.....	65
Figura 7.1: probeta cúbica con problemas de acabado .....	69

## *Índice de tablas*

Tabla 6-1: Módulo de Young para probetas RClear.....	56
Tabla 6-2: dureza Shore D y desviación estándar de las medidas.....	57
Tabla 6-3: Resultados estabilidad dimensional para probetas clear y con MMA .....	58
Tabla 6-4: Resultados estabilidad dimensional para probetas con grafeno.....	59
Tabla 6-5: Resultados estabilidad dimensional para probetas con óxido de grafeno .....	59
Tabla 6-6: Resultados estabilidad dimensional para probetas con nanoplaquetas de óxido de grafeno .....	59
Tabla 6-7: Tensiones residuales calculadas a partir de datos de ensayos de tracción y y Hole Drilling .....	61

# Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

## ***1.1 MOTIVACIÓN DEL PROYECTO***

A finales de los años 70 nacieron los primeros intentos de lo que hoy se engloba dentro de la categoría de “fabricación aditiva”. Desde entonces, en una cruzada que tuviera como máximas la precisión, la calidad, el coste y la comodidad de uso, la tecnología ha ido evolucionando, tratando de ceñirse a dichos objetivos. Si bien hoy en día, la técnica de fabricación aditiva con más público es la de deposición de material fundido, fused deposition modelling (FDM), donde se emplean polímeros termoplásticos que son depositados por capas para confeccionar el modelo, la que se empleará en este trabajo tanto a efectos comparativos como de análisis directo es la estereolitografía, similar al procesamiento digital de luz, en inglés stereolithography (SLA) y digital light processing (DLP). Dada la diferente estrategia de curado presente en ambas tecnologías, las particularidades presentes en las piezas fabricadas por estas diferentes tecnologías diferentes-algo que ya se puede constatar actualmente por extrapolación de estudios en otras técnicas de fabricación aditiva- desde la perspectiva de propiedades mecánicas y acabados generales.

Este trabajo se centra en el estudio de las tensiones residuales en piezas hechas mediante tecnologías de estereolitografía con el objetivo de caracterizar su comportamiento mecánico y la influencia que pueden tener las tensiones residuales en estas . Aparte, empleando el material base como “matriz”, se ha logrado realizar un material compuesto con grafeno y óxido de grafeno en diferentes proporciones y bajo diferentes tratamientos térmicos. Este composite es el sustrato sobre el cual se observarán los efectos de las tensiones residuales, puesto que se espera un comportamiento mecánico determinado, variable con los tratamientos de relajación de tensiones como el recocido. Resulta de interés ya que las tensiones residuales, desde su descubrimiento, han supuesto un campo a tener en cuenta en la fabricación, puesto que implican efectos indeseados no previstos en las piezas, dificultando la estandarización y añadiendo una componente oculta a su comportamiento mecánico.

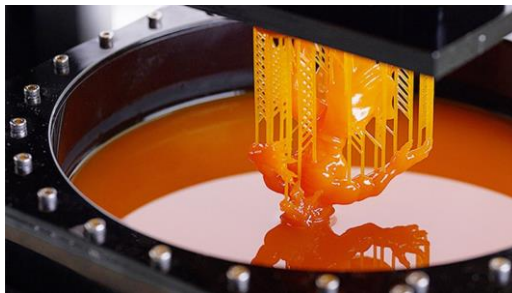


El objeto de este trabajo es, pues, la profundización desde la experimentación en las características mecánicas de las piezas impresas, en este caso siendo el objeto de estudio las tensiones residuales. La escasa bibliografía científica al respecto potencia este interés, ya que, si bien en otras técnicas de lo que se podría englobar como “Impresión 3D” existe investigación que cubra el campo de las tensiones residuales, para las técnicas DLP y SLA esta escasea. El fundamento científico del estudio de las tensiones residuales estriba en ser una característica que, a juzgar por estudios realizados sobre piezas hechas con FDM, parece variar de manera apreciable según los parámetros de impresión y el tratamiento aplicado posteriormente, como postcurados, tratamientos de relajación de tensiones, etc. La utilidad del conocimiento de estas características deriva del hipotético uso que se le vaya a dar a la pieza, y resulta fundamental para garantizar unas propiedades mecánicas predecibles y estandarizables. Resulta de utilidad social ya que la impresión 3D es una técnica de fabricación cada vez más presente en las sociedades modernas, con unos usos médicos e ingenieriles para nada despreciables, que permiten niveles de precisión y calidad de acabados en prototipos o series cortas que superan con creces a los logrados mediante otras técnicas.

## **Capítulo 2. ESTADO DE LA CUESTIÓN**

La fabricación aditiva hace referencia a aquellas técnicas de fabricación basadas en la adición sucesiva de material por capas y de manera localizada. Si bien su uso comenzó hace varias décadas, no ha sido hasta la democratización por abaratamiento y facilidad de uso gracias a software 3D cuando se ha popularizado esta técnica de fabricación, no sólo en campos como la construcción y la medicina [1], sino también a nivel doméstico, con fines recreacionales o como sustituto de encargos a compañías tradicionales [2]. En general, cuando no se precisa de gran precisión o calidades de acabados superficiales, se emplean técnicas de impresión 3D por deposición como el modelado por deposición fundida, *fused deposition modelling* (FDM), que no requieren de curado ni postcurado, y que emplean desde polímeros como el ácido poliláctico (PLA), no tóxicos y fácilmente maleables a altas temperaturas, hasta metales.

En este trabajo se analizará una de las tecnologías de impresión en 3D más habituales: las de curado con luz, es decir, mediante fotopolimerización: DLP y, específicamente, SLA, con las que se realizarán las piezas; ambas tecnologías similares entre sí y diferentes a la FDM. En ambas se usan resinas poliméricas curables mediante la radiación procedente de una fuente lumínica del orden de 250-400 nm. Como se observa en la Figura 2.1, las piezas impresas por estereolitografía se procesan capa a capa curando la resina líquida presente en



*Figura 2.1: Impresora SLA con pieza en proceso. Fuente: 3Dnatives*

un tanque, ascendiendo la plataforma a medida que se van completando las capas. En el esquema de la Figura 2.2 se ilustra cómo es que es el haz el que se desplaza a lo largo de la superficie de impresión.

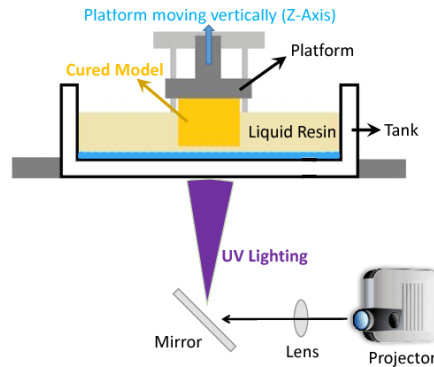


Figura 2.2: Esquema de impresora SLA. Fuente: Xometry Europe

En las impresoras DLP se emplea una pantalla de proyección que permite curar todos los puntos de la capa a la vez, en comparación con el caso de la SLA, donde el curado lo hace un láser guiado mediante un mecanismo de espejos y galvanómetros. Por tanto, el tiempo de curado, la distribución de temperaturas y la transferencia de calor varían dependiendo del método de fabricación y, como corolario de esto, es previsible que fenómenos mecánicos, en cuyas variables independientes se engloban las anteriores, se hallen condicionados por dichas particularidades. Estas diferencias aparecen ilustradas en la Figura 2.3, esquema del funcionamiento de ambos tipos de tecnologías.

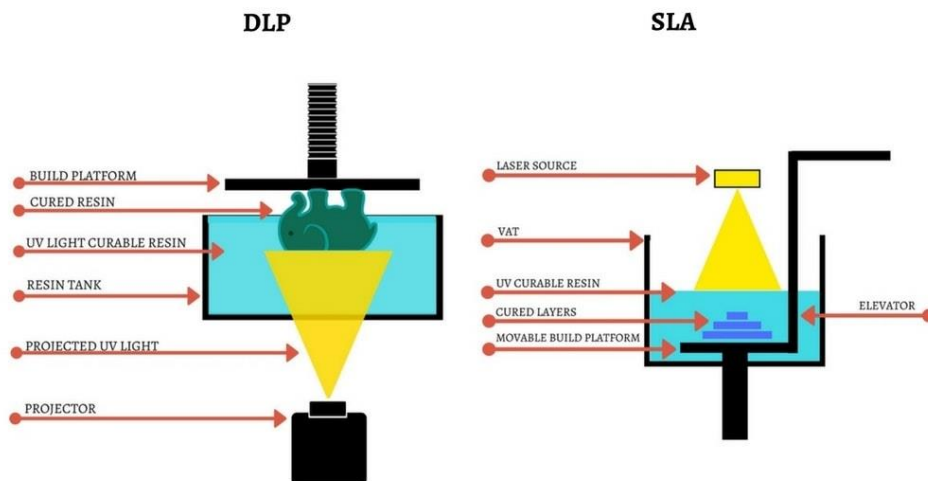


Figura 2.3: Comparativa DLP y SLA. Fuente: Manufactur3D

Las particularidades de estos procesos de fabricación hacen que sea inevitable la aparición de grietas, porosidades o defectos de forma que, de manera inexorable, dan lugar a tensiones internas, como residuo del proceso mismo de fabricación.

Las tensiones residuales son tensiones aparecidas de manera inintencionada desde un punto de vista de fabricación, presentes en el interior del material, que condicionan el comportamiento mecánico de la pieza, y que permanecen en el interior de esta en ausencia de cargas externas, pudiendo ser causantes de grietas o rupturas espontáneas ante cargas que, teóricamente, garantizaban el buen comportamiento de la pieza. [3] Aparte, debido a la distribución de dichas tensiones, ante cargas uniformes, la deformación de la pieza puede no ser uniforme. Estas tensiones internas son inherentes a los procesos de fabricación al existir transformaciones en la estructura interna de los materiales -cambio de tamaño de grano, de fase, entrada en la zona de transición vítrea...-, existiendo tanto en materiales metálicos como en poliméricos, siendo en estos últimos de mayor interés al poder modificar con facilidad variables de fabricación como el tiempo de curado o de postcurado. Para conseguir analizar tensiones residuales en materiales, existen técnicas experimentales de análisis tensional, que permiten, mediante diferentes tecnologías, lograr determinarlas. Entre las más populares se hallan la extensometría óhmica, la fotoelasticidad, los patrones de Moiré y la holografía. En cualquier caso, para poder determinar dichas tensiones es preciso liberarlas para así comparar entre estado de reposo en tensión y estado de reposo sin tensiones.

La extensometría óhmica emplea resistencias eléctricas deformables cuya resistencia varía con la tensión (deformación) a la que esté sometida. Se emplean superficialmente, generalmente mediante el uso de adhesivos, que fijen el elemento extensible de manera que los esfuerzos a los que está sometida la pieza sean transmitidos a la galga. Las disposiciones de las galgas extensométricas pueden variar espacialmente, siendo frecuentes las rosetas con tres o seis de ellas. La extensometría óhmica es empleable hasta altas temperaturas y, como método, permiten conseguir valores precisos y exactos. Debido a la debilidad de la señal, es preciso el uso de amplificadores y equipos de adquisición de datos, que generalmente operan con softwares propios. Su funcionamiento se fundamenta en el efecto piezorresistivo, una propiedad de ciertos materiales que implica variaciones en la resistencia eléctrica al ser

sometidos a tensiones mecánicas. El mecanismo de acción varía dependiendo de la naturaleza del elemento extensible, si bien tanto en conductores como semiconductores el efecto aparece a nivel atómico y generalmente está relacionado con la distancia interatómica o la facilidad de desplazamiento de las cargas contenidas en el material, si bien en el caso de los semiconductores, la variación de resistencia es más acusada que en los metales. Con respecto al análisis de tensiones residuales, suele ser la técnica de análisis tensional de preferencia ya que es relativamente sencilla y rápida, y ofrece resultados precisos.

La fotoelasticidad es una técnica de estudio tensional basada en el análisis de patrones de luz aparecidos en las superficies de piezas iluminadas con haces polarizados, generalmente mediante el uso de polariscopios. Nació a principios del siglo XX, y se fundamenta en la variación del índice de refracción de un material al estar sometido a cargas, bien sean externas o, como en el caso de este trabajo, internas y residuales. Se suele emplear con materiales que presenten, sin necesidad de tratamiento, birrefringencia, siendo esta la propiedad de ciertos materiales de desdoblar un haz lumínico en dos haces polarizados y perpendiculares entre sí. El uso de resinas o láminas adhesivas con esta propiedad, que se adhieran a la superficie del material de estudio, permiten emplear la fotoelasticidad en todo tipo de materiales para la determinación de tensiones ante cargas externas. En el campo de las tensiones residuales esta gama disminuye, y se complica su estudio ya que se trata de un fenómeno de menor magnitud y que precisa de la liberación de estas tensiones. En este método, se analizan los patrones de franjas, secuencias de haces de diferentes longitudes de onda que resultan de las interferencias, constructivas y destructivas, de los rayos de luz que han sufrido retardos de fase al interactuar con el material. De esta forma, dependiendo de la carga a la que esté sometida la pieza, (presente birrefringencia o esté cubierta por una película con esta propiedad), el patrón irá variando según secuencias determinables empíricamente. También se puede emplear la fotoelasticidad como método para determinar la magnitud y dirección de las tensiones principales. Ejemplos del estudio de materiales mediante esta técnica lo son con cristales con birrefringencia propia en la mayoría de casos [4]; gracias a esta técnica, se pudo analizar multitud de especímenes tensionalmente sin causarles daño. En el campo de las tensiones residuales, el análisis de estas mediante

fotoelasticidad se realiza, no de manera frecuente, pero sí con resultados visibles y de fácil comparación gracias a los patrones de franja observados. Es común la evaluación en piezas impresas en 3D, por FDM, de la variación de las tensiones residuales debidas a las diferencias direccionales de impresión, concluyéndose que sí que existe una variación de estas con la dirección de impresión que puede ser optimizada mediante una correcta selección de los procesos de impresión. [5]

Con Moiré se hace referencia a los patrones de Moiré, patrones de interferencia que aparecen cuando se superponen rejillas semejantes con ángulos relativos o diferencias de tamaño entre sí. Dentro del análisis tensional resultan útiles ya que estos patrones se manifiestan al existir ese desfase angular entre rejillas, y dicho desfase tiene lugar cuando existen desplazamientos (y, consecuentemente, tensiones). Uno de los métodos más utilizados es el Moiré de proyección, en el que la superposición se da entre las líneas de una rejilla y las sombras que engendra dicha rejilla, pertinentemente iluminada. Es una técnica barata que cuenta con multitud de usos dentro del campo de la medicina y la odontología, así como en el campo de los materiales. Existen multitud de trabajos al respecto; en uno de ellos, en el que se evaluó la deformación a compresión de probetas de bambú mediante esta técnica, se consiguieron resultados claros y de fácil interpretación. [6]

Interferometría holográfica u holometría: se trata de una técnica que permite medir con altas precisiones desplazamientos superficiales de objetos topográficamente heterogéneos desde un punto de vista óptico, con lo que sirve para determinar deformaciones, tensiones y vibraciones. Como su nombre indica, emplea hologramas, que son “imágenes” que no guardan únicamente el valor de amplitud de los rayos de luz reflejados en los objetos, sino que registran también la fase, permitiendo registrar imágenes tridimensionales sobre películas finas. Esta información se codifica por comparación del sincronismo entre las ondas reflejadas y una de referencia. Por lo tanto, en un único holograma se puede tener la imagen de un objeto tomada desde diferentes direcciones. En la holometría, primero, se genera un holograma de la superficie del objeto, y después un segundo holograma se compara con el de referencia superponiéndolo a este y observando los patrones de interferencia aparecidos. En el primer holograma, el objeto se encuentra en

su estado de equilibrio, mientras que en el segundo se produce una alteración mecánica, con el objetivo de determinar cómo ha afectado a la estructura de este. Comparativamente, la holometría presenta ventajas como la capacidad de analizar el objeto en su totalidad, como un “todo”, ya que es posible generar un holograma de la totalidad superficial del objeto. Es común el uso de láseres para generar los hologramas y, en caso de que se quiera llevar a cabo un análisis vibracional, se pueden pulsar para que, a intervalos críticos, se registren los diferentes estados del objeto de estudio. Uno de los campos donde el análisis de tensiones tiene mayor cabida es el dental, con trabajos como el del departamento de cirugía maxilofacial de la Universidad de São Paulo sobre maxilares de perro mediante interferometría holométrica. [7]. Gracias a esta clase de ensayos, se pueden analizar cargas estáticas o dinámicas con precisiones nanométricas.

Con respecto a las tensiones residuales propiamente dichas, ya que estas tensiones son internas e inherentes a la pieza en tanto en cuanto ésta ha sido fabricada de cierta manera, se emplean métodos como los de relajación de tensiones, con los correspondientes equipos de medida asociados. Métodos como el del taladro con galgas extensiométricas, o *Hole drilling*, pertenecen a este campo. En él, se realiza una pequeña perforación, considerada como no destructiva o semi-destructiva debido a las mínimas dimensiones del agujero en comparación con las dimensiones de la pieza. Esta perforación realizada con un preciso y rápido taladro, de dimensiones normalizadas, libera por retirada de material las tensiones de la zona. Se considera que las variaciones de temperatura, las vibraciones o las tensiones que ocasione este proceso mecánico son despreciables en comparación con las tensiones internas del material, por lo que el resultado medido (generalmente gracias al uso de rosetas extensiométricas acopladas a un equipo de adquisición de datos) se corresponde con la variación tensional sufrida por el material en las inmediaciones de la perforación, que lo llevan de un estado de equilibrio con tensiones residuales a uno sin ellas en las inmediaciones de la deformación ocasionada. [8].

Una vez realizado este análisis de las diferentes tecnologías de determinación de tensiones, es preciso profundizar en las conclusiones que la ciencia ha obtenido,



específicamente en el campo de las tensiones residuales y en la variación que pueden sufrir estas de acuerdo con los aditivos y diferentes tratamientos que reciban las probetas.

En relación con los procesos de producción empleados en este trabajo, hay miríadas de estudios con respecto a las particularidades del SLA y la calidad de las piezas obtenidas mediante esta técnica. Múltiples trabajos analizan de manera detallada la influencia del postcurado en las propiedades de las probetas [9]. Debido a que durante el proceso de curado que rigidiza y configura dimensionalmente las piezas mediante SLA se producen fallos de curado que dejan regiones sin curar o parcialmente curadas. Estas regiones influyen en la pieza ya que ocasionan tensiones residuales en su estructura, aparte de que las propiedades mecánicas del espécimen no son óptimas en este estado inicial, es decir, simplemente tras el primer curado. Aparecen, pues, procedimientos que tratan de subsanar esta problemática como es el caso del postcurado. Con él, se logra curar completamente aquellas zonas no polimerizadas mediante rayos ultravioleta de alta intensidad. Estos UV podrían, en principio, dar lugar a tensiones residuales debido a las heterogeneidades de curado previas al postcurado [10]; sin embargo, parece que el postcurado sí que ayuda a mejorar las propiedades mecánicas de las probetas que se someten a él, con lo que, en caso de darse este efecto, las conclusiones bibliográficas son que resulta, de manera general, beneficioso. Otros trabajos señalan, sin embargo, aumentos en las tensiones internas derivados de postcurados con ultravioletas o meramente a raíz de tratamientos térmicos. [11]

Con respecto a la adición de materiales como el grafeno en pequeñas concentraciones, como se realiza en el presente trabajo, hay trabajos que demuestran una clara influencia en matrices epoxi con fibra de carbono de la adición de nanopartículas de grafeno en concentraciones entre el 0,1% y el 0,5%. [11] La explicación que extraen es que, debido a la variación del coeficiente de expansión térmica, durante el curado, en la transición entre temperatura de curado y temperatura ambiente, la contracción de la matriz es sustancialmente mayor que la que experimentan las fibras, que permanecen con unas dimensiones casi inalterables. Esta adición de nanopartículas de carbono permite añadir a la matriz un material con un coeficiente de expansión térmica negativo, ayudando a acercar las contracciones experimentadas por la matriz y las fibras de carbono. Es gracias a esta

reducción relativa de expansiones que se logró reducir las tensiones residuales hasta en un 16,5%, con la consiguiente mejora del módulo de Young como consecuencia. Otros trabajos del mismo autor de años anteriores (2013) demostraron lo mismo: fracciones másicas del orden de la milésima de nanopartículas de grafeno ayudaban a reducir la presencia de tensiones residuales en las probetas.

## **Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS**

Para la evaluación de tensiones residuales y su relación con las propiedades mecánicas de las probetas fue necesario conseguir especímenes con diferentes características, seleccionar diversos tipos de ensayos a realizar en las probetas y, posteriormente, adecuar a las probetas disponibles los ensayos de determinación de tensiones residuales. Con respecto a lo primero, en este trabajo no se estudia en detalle el proceso de fabricación de las diferentes probetas mediante SLA, si bien se conocen sus detalles ya que resultan determinantes para la posterior caracterización de las probetas.

Los ensayos seleccionados para analizar las propiedades mecánicas son de tracción, flexión, estabilidad dimensional mediante software y fotografías tomadas al microscopio y de dureza Shore-D. Con respecto a este último, dada las dimensiones de las probetas empleadas en el ensayo de dureza, se usarán estas mismas para realizar el análisis de tensiones residuales mediante la técnica del *Hole Drilling*.

A continuación, se describirán los materiales empleados para la fabricación de las diferentes probetas. Se incluirá también un somero resumen de las particularidades de la impresión 3D mediante SLA, y se detallarán los métodos para ensayar las probetas fabricadas mediante esta tecnología.

### **3.1 MATERIALES**

Con respecto a los aditivos se han empleado grafeno, óxido de grafeno y éste en nanoplaquetas, que es una versión conglomerada del óxido de grafeno ilustrada en la Figura 3.1, así como MMA para favorecer la polimerización.

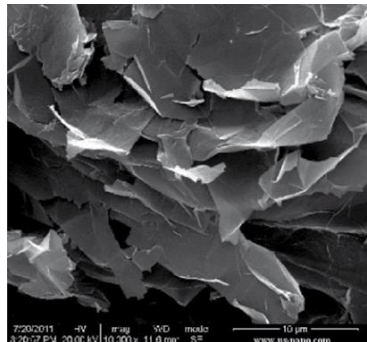


Figura 3.1: Nanoplaquetas de óxido de grafeno. Fuente: Researchgate

Estos han de añadirse antes de meter la resina en el tanque, generalmente midiendo mediante vaso de precipitados el MMA -son cantidades sustanciales en comparación con la resina- y con báscula con resolución de microgramo el resto dadas las fracciones másicas tan pequeñas que se han de emplear -0,025 y 0,05%.

Para los tratamientos de las resinas ya impresas, cuya composición antes de los aditivos se detalla en la Figura 3.2, el postcurado se realizó con rayos UV durante 12 horas, mientras que el *annealing* tuvo lugar en horno a 90 grados durante 3 horas.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.2 Mixtures : Mixture.

Product/ingredient name	Identifiers	%	Classification	
			Regulation (EC) n. 1272/2008 [CLP]	Type
Methacrylated oligomer	-	≥75 - ≤90	Skin Sens. 1, H317	[1]
Methacrylated monomer	-	≥25 - ≤50	Eye Irrit. 2, H319 Skin Sens. 1, H317	[1]
Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide	EC: 278-355-8 CAS: 75980-60-8 Index: 015-203-00-X	<1	Repr. 2, H361f (Fertility, causing atrophy of the testes)	[1]

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment, are PBTs, vPvBs or Substances of equivalent concern, or have been assigned a workplace exposure limit and hence require reporting in this section.

Type

- [1] Substance classified with a health or environmental hazard
- [2] Substance with a workplace exposure limit
- [3] Substance meets the criteria for PBT according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
- [4] Substance meets the criteria for vPvB according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
- [5] Substance of equivalent concern

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

Figura 3.2 Composición resina Clear. Extracto de la ficha técnica de Formlabs Clear Safety Data Sheet

Las fichas técnicas de los materiales empleados se muestran en el apartado Fichas técnicas de la sección Anexos.

### **3.2 IMPRESIÓN SLA**

Antes de comenzar la impresión, el tanque de la impresora es vaciado y escurrido por gravedad para evitar así cualquier tipo de impureza derivada de anteriores ensayos. No se limpia manualmente para evitar la contaminación del tanque con posibles aditivos. Una vez con la resina ya en el tanque, la impresión se ejecuta desde el PC conectado a la impresora, con lo que en unas horas se conseguirán los especímenes. La resina se cura por capas; es un proceso lento y preciso, no exento de imperfecciones; imperfecciones que, en varias ocasiones, hacen que las probetas cuenten con regiones débiles o con problemas de porosidades, zonas sin curar, etc. Aun así, los resultados obtenidos, en general, son bastante satisfactorios. Las probetas de flexión y tracción no postcuradas, especialmente en el caso de aquellas con MMA y Grafeno, eran pegajosas al tacto y, las de óxido de grafeno, contaban con más errores de impresión que el resto, siendo estos errores limitantes a la hora de ensayar las probetas, como grietas transversales que abarcaban la totalidad de la pieza. Sería necesario un análisis más detallado para establecer relaciones de causalidad entre dichos parámetros, si bien se tratará de abordar tales características con el apartado de estabilidad dimensional.

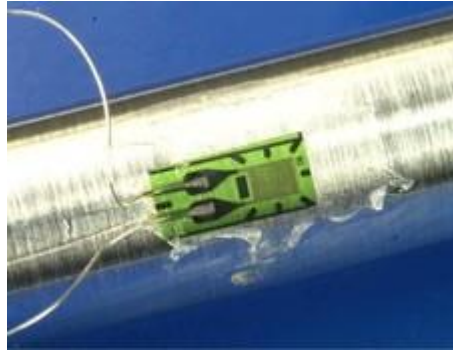
### ***3.3 DETERMINACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES POR EL MÉTODO DEL TALADRO***

Las tensiones residuales de las probetas se liberaron mediante el método del taladro, *Hole drilling method*, empleando para ello un taladro acoplado a un soporte pertinentemente diseñado, que permite precisión y la máxima adecuación a la norma de perforación, a saber, la ASTM E-837 01. Esta técnica, que se puede observar en la Figura 3.3, se caracteriza por la liberación de tensiones residuales debido al arranque de material mediante un pequeño taladro, generalmente neumático y girando a alta velocidad, que, con su giro, elimina funcionalmente una región de la pieza a analizar consiguiendo que, localmente, se evolucione a nivel de tensiones y deformaciones a un nuevo estado de equilibrio.



*Figura 3.3, Hole Drilling, adaptado de HBM*

Esta variación es registrada mientras acaece mediante las diversas técnicas de análisis tensional, siendo la elegida para este trabajo la extensometría óhmica, ilustrada en la Figura 3.4



*Figura 3.4: galga extensométrica sobre material metálico. Fuente: GENERA tecnologías*

El motivo de elección de la extensometría óhmica para determinar dichas tensiones es su facilidad de montaje y de análisis a nivel de resultados, así como de la disponibilidad de equipos de adquisición de datos y de la presencia de software específico para la determinación de estas tensiones. Se descartó el empleo de patrones de Moiré por la poca cercanía del procedimiento. Con respecto a la fotoelasticidad, si bien se planeó en un principio estudiar las propiedades de manera simultánea con las evaluaciones extensométricas, se descartó ya que no sólo conllevaba una carga de trabajo muy superior a la esperable para este tipo de trabajo, sino que probablemente sus resultados no fueran del todo idóneos, puesto que, al no ser birrefringente la resina empleada, se precisaba de la adhesión de una cubierta que sí que lo fuera. Esta adición de pasos extra no sólo añade capas de error; también añade una complejidad innecesaria dada la facilidad de montaje y evaluación mediante galgas extensométricas.

Dado que el equipo comercial de perforación disponible en el laboratorio está incompleto físicamente, el trabajo contempla el estudio de las necesidades y la creación del aparataje pertinente para poder ceñirse de la manera más próxima posible, a la norma de la técnica que se va a emplear.

Las tensiones se medirán empleando galgas extensométricas de diverso tipo, bien sea aisladas o en rosetas comerciales, donde hay un mínimo de tres en una disposición de ángulo conocido, y un equipo de adquisición de datos multicanal conectable por ethernet HBK



1516MX (HBK,Copenhague,Dinamarca) , que opera ligado al software propio de la marca, CATMAN (HBK,Copenhague,Dinamarca), que permite operar los múltiples canales para conectar galgas extensiométricas, cuya disposición variará de acuerdo con las necesidades de información.

Las galgas extensiométricas son pequeñas placas con electrónica integrada que registran, a través de la variación de la longitud del material, cambios en el estado tensional del objeto al que están adheridas. El uso de este equipo implica la familiarización y dominio del software CATMAN, de adquisición de datos, así como unos mínimos conocimientos de electrónica y de filtros de frecuencia.

### **3.4 ENSAYOS DE TRACCIÓN**

Para determinar parámetros como la resistencia máxima y el módulo de Young se realizaron ensayos de tracción y flexión en los materiales poliméricos mediante una máquina universal de ensayos de acuerdo con la norma ASTM D638. Con esta máquina, se llevarán a cabo ensayos de tracción y flexión mediante montajes de tres puntos. La máquina universal de ensayos empleada consiste en una torre de base fija y un cabezal móvil con capacidad para desplazarse de manera controlada ejerciendo fuerzas, en el caso del equipo empleado, de hasta 5000N, a velocidades comprendidas entre 1 y 3 mm/min. En la Figura 3.5 se puede observar el equipo de Ibertest empleado, modelo IBTH500 (Ibertest, Madrid, España). En el



*Figura 3.5: equipo Ibertest empleado*

caso de la imagen, con el puente de flexión montado y con el deflectómetro en el extremo de un brazo articulado.

En el caso del ensayo de tracción, la probeta de hueso de perro, de 5 mm de ancho y 3 mm de espesor en la zona central, se coloca entre mordazas, ubicadas en el cabezal móvil y en la base fija, para poder estirar la probeta. Las deformaciones corresponden con la carrera, o movimiento vertical de la máquina, si bien para mayor precisión se medirán en la región central de la probeta mediante un extensómetro Epsilon (Epsilon, EEUU) como el de la Figura 3.6. Las probetas son medidas en la región central tres veces mediante un calibre digital, para luego emplear dichos datos en Excel para convertir las series de fuerza en series de tensión, y sacar las curvas ingenieriles.

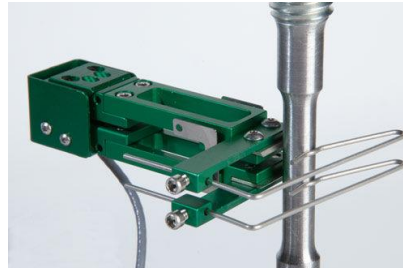


Figura 3.6: Extensómetro Epsilon

Este extensómetro Epsilon cuenta con una longitud inicial de 10 mm, con lo que la extracción de la deformación unitaria resultará de la división de su elongación en mm entre 10. Los datos recogidos por él son gestionados por el equipo SPIDER (HBM, Hottigen, Alemania), y procesados simultáneamente por el PC en que se encuentre la licencia de Ibertest.

### 3.5 ENSAYOS DE FLEXIÓN

En el caso de los ensayos de flexión, se emplea el mismo equipo (Ibertest IBTH500) pero con las especificaciones de flexión. Este modo permite emplear un deflectómetro, que evalúa el grado de flexión mediante un apéndice basculante electrónicamente monitorizado después de haber sido calibrado. El rango del deflectómetro disponible, ilustrado en la Figura 3.7, está limitado a unos pocos milímetros debido a la necesidad de iniciar el ensayo en un estado de precarga.



Figura 3.7: Deflectómetro Epsilon 12

Al igual que en los ensayos de tracción, las probetas fueron medidas una a una en tres puntos a lo largo de su dirección principal -la longitudinal- para luego emplear dichos datos en Excel.

### **3.6 ENSAYOS DE DUREZA**

Para la realización de los ensayos de dureza se emplearon las probetas prismáticas que posteriormente se usarían para la determinación de tensiones residuales mediante el método del taladro; probetas cuyos detalles aparecen en el anexo de planos. La norma pertinente es la ASTM D2240. Para la realización de ensayos, se empleó un durómetro del tipo Shore-D, en el que el indentador está específicamente diseñado para elastómeros, materiales plásticos, vulcanizados y elastómeros termoplásticos.

### **3.7 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL**

Para llevar a cabo las evaluaciones ópticas de las probetas, se empleará el software Matlab, así como el microscopio óptico Olympus DSX10-UZH, ilustrado en la Figura 3.8. Se emplearán diferentes modos de imagen para obtener los máximos contrastes posibles entre el fondo y la pieza fotografiada.



*Figura 3.8: Microscopio Olympus*

Las piezas empleadas siguen un patrón propio, y sus planos se encuentran en el apartado planos de los Anexos, con los códigos 05 y 06, dependiendo de si se trata de una probeta con perforaciones circulares o cuadradas. Son de 10x10 mm de lado, cúbicas, con perforaciones de 2 mm de diámetro/lado.

El programa de procesamiento de fotografías del Olympus, cuyo menú se ilustra en la Figura 3.9 permite ampliar acercando el objetivo, conseguir contrastes elevados con sus diferentes modos y hasta obtener fotografías en 3D mediante un modo recorrido.



Figura 3.9: Menú de tratamiento de fotografías del Olympus

Las probetas se colocan bajo el objetivo buscando la alineación con los bordes de imagen. Si bien la fuente lumínica provoca tonalidades muy claras, las fotografías son tratadas por el mismo programa para conseguir altos contrastes, como se observa en la Figura 3.10.



Figura 3.10: Probeta iluminada de resina sin aditivos

El programa de procesamiento de fotografías del Olympus permite ampliar acercando el objetivo, conseguir contrastes elevados con sus diferentes modos y hasta obtener fotografías en 3D mediante un modo recorrido.

## **Capítulo 4. DEFINICIÓN DEL TRABAJO**

## **4.1 JUSTIFICACIÓN**

### **4.1.1 PUNTO 1**

Ante la creciente popularidad de la impresión 3D con resinas curadas lumínicamente, es necesario contar con un análisis detallado de por qué existen variaciones sustanciales en el comportamiento mecánico para un mismo tipo de material y parámetros de impresión, con o en ausencia de tratamientos posteriores.

#### **4.1.1.1 Variables que pueden condicionar el comportamiento mecánico de las resinas**

Se muestran a continuación las diferentes variables que parecen condicionar las propiedades de las piezas fabricadas con resinas curables:

- Adición de metil metacrilato (MMA) durante la confección de la resina de impresión.
- Tratamiento de envejecimiento posterior al curado (*annealing*)
- Tratamiento de postcurado de resinas con ultravioleta
- Presencia de grafeno en diferentes configuraciones macro moleculares
- Concentración de los diversos aditivos, como el grafeno.
- Tamaño de las inclusiones de partículas no poliméricas. En este trabajo, serán de grafeno, óxido de grafeno y nanoplaquetas de este último.

### **4.1.2 PUNTO 2**

Derivado de la importancia de contar con un estudio correlacional que una los resultados de caracterización de materiales con los de determinación de tensiones internas, con el objetivo de explicar las anisotropías y variaciones en el comportamiento de los materiales tratados se lleva a cabo gran parte de este trabajo, centrado en establecer nexos causales entre los resultados de los ensayos destructivos y las pruebas de determinación tensional.



### **4.1.3 PUNTO 3**

La estabilidad dimensional resulta objeto de interés desde el punto de vista de la satisfacción de los estándares de producción, así como de todo proceso que involucre unas ciertas garantías esperadas. Con esto en mente, se prevé establecer importantes conclusiones sobre la influencia de los diferentes tratamientos y configuraciones en la forma de las piezas fabricadas. La industria de la impresión con SLA tiene la precisión por bandera, y una caracterización de las diferentes variaciones que pueden experimentar las probetas de acuerdo con parámetros que se relacionarán con las tensiones residuales, inherentes a su fabricación, resulta de importancia.

## **4.2 OBJETIVOS**

Con el objetivo de la determinación de tensiones residuales en piezas fabricadas de nanocomposites se realizarán ensayos de evaluación tensional mediante el método del Hole Drilling y se evaluarán las propiedades mecánicas así como la homogeneidad dimensional de las piezas con el fin de dilucidar una relación entre las tensiones residuales y estas variables. La idea es, pues, esclarecer la relación entre zonas localmente tensionadas y comportamientos anómalos, como extrema fragilidad, escasez de resistencia a la elongación, disminución de la tensión de rotura, etc... Todo esto fundamentado sobre múltiples estudios ya existentes sobre tensiones residuales en piezas fabricadas con otras tecnologías.

Considerando esto, se hará uso de una diversa gama de probetas fabricadas en resina para fabricación mediante SLA que cuente con diferentes composiciones -con MMA, grafeno, óxido de grafeno en su forma normal o en nanoplaquetas- y diferentes tratamientos térmicos. El motivo es la esperada relación entre trazas de grafeno de difícil miscibilidad y la aparición de tensiones internas entre la matriz polimérica y estas inclusiones, así como la variación de comportamiento derivada de los tratamientos térmicos como el envejecido, o de tratamientos lumínicos propios del ecosistema del SLA como el postcurado.

Aparte, se buscará establecer relaciones entre dichas tensiones y propiedades con la estabilidad dimensional de fabricación, puesto que se sabe de antemano que existen

apreciables diferencias a la hora de imprimir piezas que cuentan con factores de perturbación, como es el caso de inclusiones de grafeno. A fin de obtener resultados que confirmen esta hipótesis que estriba en las tensiones internas, será necesario analizar con respecto a un patrón las diferentes piezas fabricadas, para así evaluar las desviaciones con respecto a lo teórico.

### **4.3 METODOLOGÍA**

Como corolario, será preciso realizar ensayos destructivos con las probetas de los diferentes tipos con el objetivo de determinar las propiedades mecánicas. Para ello, se contará con ensayos de flexión y tracción, complementando los resultados con los de dureza Shore.

Para la determinación de tensiones residuales se realizará el método del Hole Drilling mediante un taladro eléctrico. El montaje de este precisará del diseñado de un soporte adecuado al material disponible en el laboratorio, y la posterior materialización mediante impresión 3D de este.

Para la caracterización dimensional de adecuación al patrón se contará con el uso de un microscopio digital, que permitirá extraer imágenes cercanas de la superficie de las piezas cúbicas impresas, y un posterior tratamiento de los datos mediante un código hecho *ex profeso* con ese objetivo.

Para el análisis de los resultados se emplearán herramientas como Excel, Matlab y los softwares propios de los equipos de adquisición de datos, tanto de los relativos a las tensiones como a los propios de la máquina de ensayos destructivos o al microscopio óptico. Se recurrirá a fuentes bibliográficas oficiales como la norma ASTM E 837-01, así como a otros estudios de similares características realizados sobre ensayos destructivos, fabricación aditiva, polímeros y polimerización y métodos de determinación de tensiones residuales.

## **4.4 PLANIFICACIÓN**

### **4.4.1 CRONOGRAMA**

El proyecto se divide temporalmente de la siguiente manera:

Semanas del 24-31/1/2022: fabricación de las probetas, acopio de materiales necesarios. Toma de contacto con el software CATMAN mediante la experimentación a flexión de materiales metálicos.

Semana del 7/2/2022: Estudio de las necesidades del taladro para adecuarse la perforación a la norma.

Semana del 14/2/2022: ensayos de soldadura para montaje propio de rosetas. Ensayo de probetas con galgas y rosetas montadas propiamente. Estudio del montaje para la obtención de datos de precisión.

Semana del 28/2/2022: Ensayos destructivos con probetas fabricadas en SLA y DLP de tracción y dureza Shore-D.

Semanas del 7-28/3/2022: Redacción de los resultados logrados hasta la fecha. Evaluación de la posibilidad de incorporación de la evaluación de tensiones residuales mediante fotoelasticidad. Estudio del manual del polariscopio para su posterior uso. Análisis de necesidades de adhesivos birrefringentes.

del 4-25/4/2022: Eliminación de la posibilidad incorporación de resultados de fotoelasticidad por dificultad de análisis. Estudio de la norma de ensayos de flexión. Redacción inicial de memoria: completación del estado del arte, bibliografía detallada e introducción.

Mes de Junio/2022: Compleción de los ensayos a tracción con materiales con MMA y óxido de grafeno en nanoplaquetas. Ensayado de materiales a flexión. Toma de fotografías de cubos con perforaciones y posterior evaluación de la desviación en el software Matlab.

Mes de Julio y principios de Agosto: Determinación de tensiones residuales mediante el método del *Hole drilling*. Incorporación de los resultados del método del *Hole drilling* y finalización de la redacción de la memoria. Comparación en esta de los resultados de los ensayos de flexión y tracción. Revisión y entrega.

## Capítulo 5. DESARROLLO

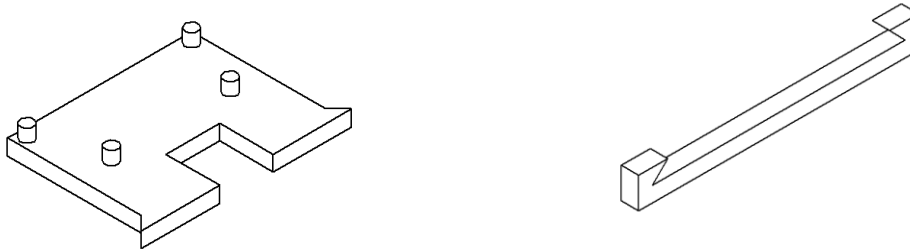
## **5.1 DISEÑO DE UTILLAJE**

Para la realización de los ensayos del *Hole Drilling* fue necesario diseñar en software CAD un soporte para la pieza y uno para el taladro, empleando para ello SolidEdge. El objetivo del diseño del soporte de la pieza era poder contar con una base no intercambiable con todo el cableado anclado. De esta forma, simplemente era necesario montar las galgas extensiométricas en la configuración deseada en la pieza prismática a ensayar, y de los cables salientes de la galga, la conexión se realiza a las placas metálicas de llegada mediante una soldadura con estaño, tal y como se ilustra en la Figura 5.1.



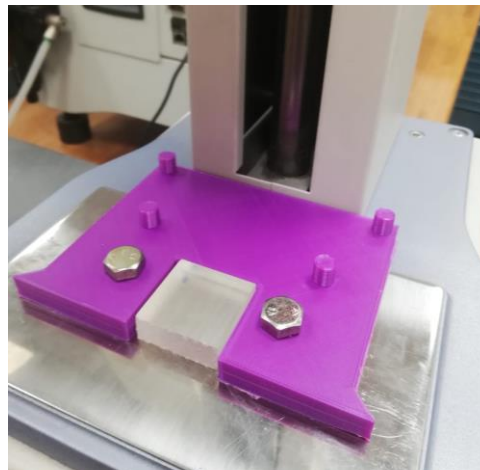
*Figura 5.1: terminales soldados*

Con respecto a la base para las piezas, el diseño en Solid Edge se puede observar en la Figura 5.2. En el ANEXO I se detallan los planos. A la izquierda, la base per se, mientras que, a la derecha, un complemento destinado a hermanarse con la base con el objetivo de, mediante las colas de milano, cerrarla dejando un hueco cuadrado para la probeta a ensayar.



*Figura 5.2: base y complemento opcional*

En la Figura 5.3 se puede observar el montaje final de la base (01), que ha sido impresa en PLA morado mediante una impresora FDM Ender II. Los taladros han permitido el anclaje de la base al soporte de la máquina de ensayos empleada mediante tornillos de cabeza hexagonal de 8mm de diámetro nominal. Esta máquina permite desplazar verticalmente una plataforma móvil de manera precisa, con lo que resulta ideal para la fijación del soporte del taladro.



*Figura 5.3: base montada en columna de ensayos*

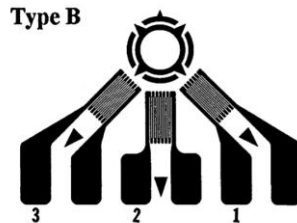
Las protuberancias permiten alinear los cables salientes de los terminales de las galgas extensiométricas, según el código rojo, blanco, negro. Esta configuración estaba inicialmente diseñada para servir de plataforma a una configuración de galgas triaxial del tipo B, como se ilustra en la Figura 5.4; sin embargo, se acabó usando una tipo A, también compatible con la estructura de la base. El hueco de 33 mm de lado permite la inserción del

prisma cuadrado a ensayar. La holgura se solventa con teflón, que aporta adherencia y una mínima presión como para dejar fija la probeta en el hueco.

Con respecto al taladro, el soporte vertical contaba con dos agujeros no roscados. En



*Figura 5.5: soporte del taladro*



*Figura 5.4: roseta tipo B*

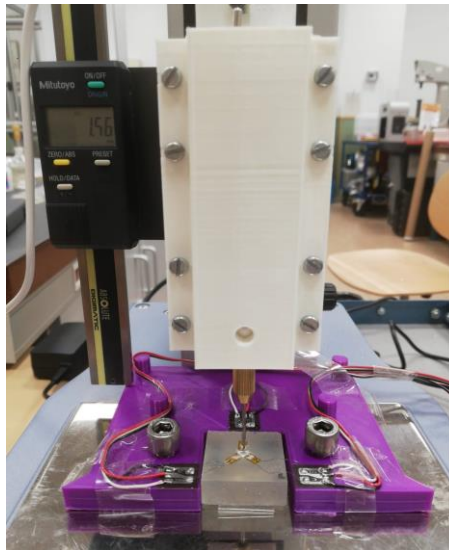
ellos, se pasaban tornillos con tuerca palomilla, que permitían fijar el utillaje estándar. Estos dos agujeros sirven de fijación para la estructura Soporte Taladro (códigos 03 y 04 del ANEXO I). Como se observa, la primera parte del soporte fija verticalmente el taladro a la pieza al contar con una base circular perforada para permitir el paso del taladro. La otra parte (04) se monta después del taladro, y fija este a la pieza 03 mediante tornillos de 3 mm, como se ilustra en la Figura 5.5. De esta manera, el taladro queda completamente inmovilizado y puede regularse la profundidad de perforación como exige la norma E 837.

Se dejó un agujero de 8mm en la parte delantera de la pieza 04 para poder acoplar otra clase de piezas en caso de necesidad. El acabado de ambas piezas del conjunto



SoporteTaladro es en PLA blanco, con un *infill* del 20%, mientras que las piezas 01 y 02 están hechas con un *infill* del 10%.

Todo el montaje ya acabado, con las galgas extensiométricas pegadas a la pieza y soldadas a los terminales se ilustra en la Figura 5.6 .



*Figura 5.6: Montaje completo listo para ensayo de Hole Drilling*

Como se puede observar, el extremo inferior de la guía por donde discurre el elemento de medición se apoya sobre la base, con lo que, añadido al apoyo superior, queda fijada verticalmente.

## **5.2 ENSAYOS**

### **5.2.1 TRACCIÓN**

Con respecto al ensayo per se, se empleó una velocidad de 3mm/min en el módulo de 5kN, contando con mordazas montadas en el soporte fijo y móvil. Esto garantiza que, en los ensayos más lentos, aquellos pertenecientes a resinas muy dúctiles, el tiempo de ejecución no fuera exageradamente elevado. Las mediciones de elongación se realizaron con el extensómetro Épsilon antes detallado, ajustando a cero (semiesfera en el lateral de este) para garantizar que la carrera total del aparato de medida era de 1mm.

En los ensayos se llevó a las probetas a ruptura, para así contar no sólo con datos sobre la zona elástica de interés, sino también los referentes a tensión máxima soportada, y un posible análisis posterior de la zona de tensiones submáximas en aquellos casos en los que no hubiera una ruptura frágil del espécimen, especialmente relevante para las probetas sin tratamientos térmicos o postcurado.

El tratamiento de los datos se realizó en Excel. Los archivos de la máquina de ensayos se guardaron en el formato XLS para poder tratarlos en la hoja de cálculo. Al contar con datos del extensómetro, el campo de carrera fue ignorado, resultando únicamente relevantes los campos de elongación y el de fuerza en kN, Con los datos de la fuerza y el área de la sección de la probeta, calculada a partir de las dimensiones extraídas con el calibre digital, se extrae la tensión. Puesto que la longitud base del extensómetro es de 10 mm, la elongación unitaria,  $\varepsilon$ , resulta de la división de la carrera del extensómetro por esta cifra.

Las gráficas que se analizarán en el apartado de resultados se obtienen, pues, de graficar estas dos series de valores. Tensiones en el eje de ordenadas y deformaciones en el de abscisas. Es importante recalcar que, para la obtención del módulo elástico, o Módulo de Young, se empleó únicamente la zona elástica de las curvas, trazando mediante Excel una recta de regresión que se ciñera ( $R < 0,99$ ) con precisión a los datos. Para esto, para cada serie de probetas se analizó la tendencia de las curvas, para así desechar los primeros valores, correspondientes a los instantes iniciales del ensayo, así como aquellos que se ubicaban cercanos al máximo de tensiones, que resulta estar en la zona de mayor curvatura.

## **5.2.2 FLEXIÓN**

Para el ensayo de flexión se contó con el mismo módulo que para el ensayo de tracción. La velocidad fue también de 3mm, y se empleó un puente de flexión con 68 mm de distancia entre apoyos, ya que la medida estándar de flexión de 100 mm era superior al tamaño de las probetas disponibles.

Las probetas empleadas eran prismáticas y rectangulares, y su plano se puede contemplar en el ANEXO II. Resultan de 4 mm de espesor y 10 mm de ancho, aunque, al igual que en el caso del ensayo de flexión, para recoger las particularidades del material, se realizaron tres medidas a lo largo de la longitud de la probeta para garantizar una medida más realista de las dimensiones, ya que estas influyen de manera relevante en los cálculos de las propiedades mecánicas.

Con respecto a la dinámica de los ensayos, el rango del defleómetro era de unos pocos grados, ya que el software de Ibertest obligaba a precargar el instrumento para así poder ofrecer una medida correcta de la flexión registrada. El final de carrera del defleómetro fue, pues, limitante a la hora de determinar las propiedades del material, no pudiendo llegar a fractura con la mayoría de las probetas, rompiéndose únicamente aquellas que presentaban un comportamiento especialmente frágil.

Para la extracción de datos de valor, se partió del conocimiento de la flecha en el punto de máxima flexión registrada por el defleómetro. De esta manera, conociendo la distancia entre los dos apoyos, el momento de inercia (calculado a partir de las dimensiones de la probeta) y la fuerza aplicada, así como la flecha vertical, el cálculo del E se deriva de:

$$\text{Flecha para } x = \frac{L}{2} = \frac{PL^3}{48EI}$$

Siendo P la carga en N, L la longitud entre apoyos, E el módulo de elasticidad e I el momento de inercia en el eje transversal a la viga, que se calcula como:

$$I = \frac{bh^3}{12}$$

Con esto en mente, los archivos de los ensayos se exportaron como XLS para luego agregar todos los ensayos de un mismo tipo de probeta -con diferentes tratamientos- en un

mismo archivo de Excel. El módulo de Young se extrajo recortando las series de datos del Epsilon 12 para “cribar” valores anómalos, tanto al principio del ensayo como al final, y luego se extrajo un promedio para cada serie de datos, que es el resultado que se toma como E correspondiente a cada probeta.

### 5.2.3 DUREZA

El ensayo de dureza Shore-D permitió obtener datos de dureza de las probetas que luego se usarían en el ensayo del *Hole Drilling*. Estas tienen 9,5 mm de profundidad, y la base es de 30x30 mm. Se realizaron cinco medidas por cada probeta, con entre tres y cinco especímenes por cada tipo de probeta, para poder caracterizar los materiales desde esta perspectiva. En comparación con otros ensayos, el alcance fue mucho menor ya que no se trataron todos los materiales involucrados en el trabajo, contando únicamente con variedades del tipo RClear, es decir, probetas fabricadas con la resina sin adiciones de MMA o grafeno.

### 5.2.4 ESTABILIDAD DIMENSIONAL

Para la estabilidad dimensional, se realizaron fotografías con el microscopio Olympus de las probetas fabricadas expresamente con este objetivo, como se ilustra en la Figura 5.7.



*Figura 5.7: Olympus y probeta de RClear*

El detalle de estas probetas de recoge en el ANEXO I, ya que se trata de un diseño no estándar, particularizado para este tipo de ensayos. El objetivo fotográfico que se empleó era de 1x, y el zoom digital de 25 aumentos. Con estas características, se varió el tipo de modo y el fondo para garantizar el máximo contraste entre el fondo y la probeta, pudiendo parecer oscuras aquellas probetas translúcidas y blanquecinas por la corrección digital que se realiza desde la misma aplicación del microscopio. Las fotografías se tomaron buscando una alineación manual de los marcos de la imagen con los bordes de la pieza, para cubrir el máximo de superficie de la imagen con detalles de la pieza para así facilitar el posterior análisis mediante el código de Matlab destinado a esta tarea.

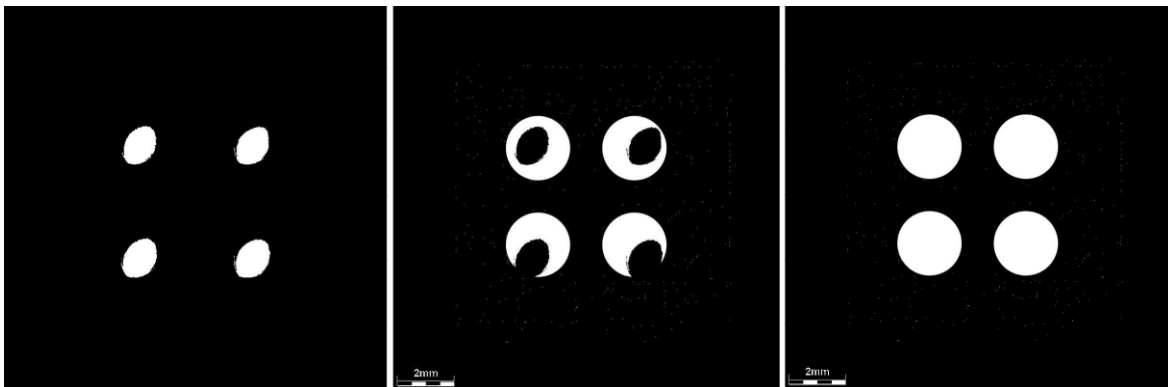
Para conseguir la mayor precisión en la obtención de resultados, se tomaron tres imágenes de cada probeta, habiendo dos tipos de probeta, con perforaciones cuadradas y circulares, para cada subtipo de material (de acuerdo con los tratamientos térmicos y lumínicos a los que se sometiera). Estas imágenes se guardaron en el formato .tiff, cubriendo los tres ejes principales, X, Y, Z, para así cubrir las posibles variaciones de calidad de impresión de acuerdo con la dirección de avance. Para garantizar la máxima rigurosidad en la toma de imágenes, todas las fotografías del eje Z se tomaron de la cara opuesta a los soportes de impresión, y las direcciones X e Y se consiguieron rotando ortogonalmente la probeta según la misma secuencia. Esta particularidad se ha de tener en cuenta ya que, de tomarse imágenes de las caras de los soportes, esto provocaría un ensuciado de los resultados, arrojando niveles de calidad muy inferiores al resto de caras, invalidando el análisis de la estabilidad dimensional. Se ilustra en la Figura 5.8 una imagen de la probeta extraída del microscopio.



*Figura 5.8: probeta con agujeros circulares*

El tratamiento de las imágenes se realizó con Matlab mediante un código de elaboración no propia que analizaba la cercanía de una imagen a un patrón de referencia. En el caso de aquellas con perforaciones cuadradas, este cuenta con cuatro cuadrados cuyo centro geométrico se puede definir en una plantilla, para cuadrar manualmente ambas imágenes, la de la plantilla y la imagen real, para corregir así posibles desviaciones con respecto a los ejes coordenados. El programa devuelve un valor resultante del cálculo del cociente entre superficie común entre patrón e imagen procesada (el programa recrea la imagen en blanco y negro para luego compararla con el patrón) y el área total computada. Todos estos cálculos y procesos intermedios se ilustran en la Figura 5.9.

De derecha a izquierda: patrón, patrón superpuesto a fotografía procesada y convertida a BW, área común (blanco). Dado que el área no perforada es superior a la que sí que lo está, el resultado es del orden del 90% o superior. Este dato es cuantitativamente valioso al permitir comparaciones de proximidad al patrón entre diferentes tipos de probeta, siendo aquellas mejor fabricadas las que cuenten con un resultado más próximo al 100%.



*Figura 5.9: etapas internas de cálculo de estabilidad dimensional*

### **5.2.5 TENSIONES RESIDUALES MEDIANTE *HOLE DRILLING***

La determinación de tensiones residuales precisa del taladrado de un espécimen que cuente con galgas extensiométricas alrededor del centro geométrico del futuro taladro. La norma que regula esta clase de ensayos es la E 837-01, que especifica rangos de dimensiones entre el diámetro de taladrado, la profundidad de este y el diámetro que forman los centros de las galgas empleadas, generalmente pre montadas en estructura de roseta.

Dado que los especímenes a ensayar de resina tienen un espesor de 10 mm, se optó por la perforación en ocho escalones de profundidad  $0,05D$ , siendo el valor  $D$  el del diámetro formado por los centros geométricos de las galgas. Se ilustra en la Figura 5.10 la geometría de la configuración replicada en las probetas ensayadas. Cabe mencionar que las galgas empleadas eran de  $120,2 \pm 0,4$  Ohmios, con un factor de galga 2.08 y una longitud de 2 mm.

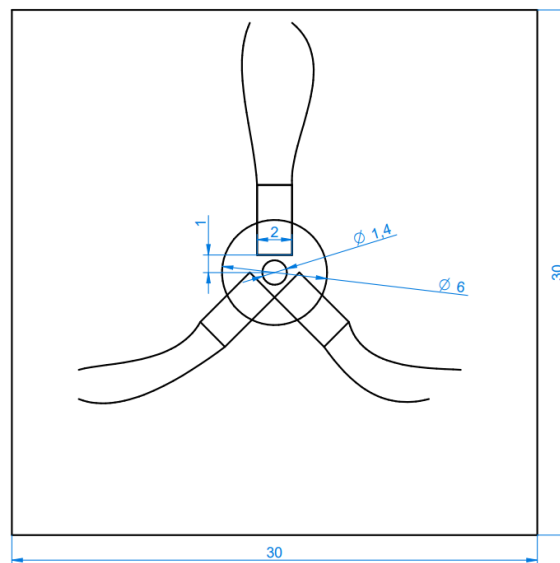


Figura 5.10: Configuración de galgas

Es decir, que del extremo al centro de la zona resistiva hay 2 mm. La norma indica que es necesario dejar 0,3 mm de espacio entre el taladro y el inicio de la galga, por lo que se ha optado por una distancia de 1 mm entre el centro de taladrado y el borde interior de las galgas. Esto permite que, con un taladro de 1,4 mm (medidas experimentales determinaron un diámetro ligeramente inferior al nominal del fabricante, en torno a 1,37 mm), se cumpla la norma de distancia mínima.

Siendo  $D$  el diámetro de centros de galga, 6mm en el caso del trabajo, y  $D_0$  el diámetro de perforación, con respecto a la relación más importante del ensayo, el cociente  $D/D_0$ , los valores empleados se alejan ligeramente de los recomendados por la norma. El último valor para el cual se detallan los coeficientes  $a$  y  $b$ , que permiten extraer tensiones principales a partir de las deformaciones unitarias y la geometría del problema con bastante invariabilidad del material empleado, es de 0,3 para dicho cociente. Considerando que el

taladro es de 1,37 mm y el diámetro de centros, D, es 0,6, el mencionado cociente resulta de 0,23 aproximadamente. Esto pudiera ser condicionante en un estudio preciso de las tensiones residuales, pero como este trabajo asume que el análisis va a ser comparativo y relativo, no absoluto, resulta de ínfima relevancia. Aún así, se calcularon las tensiones principales de acuerdo con las ecuaciones simplificadas -aquellas que no precisan del cálculo iterativo para cada intervalo de perforación- que se detallan en la norma mediante interpolación de los parámetros  $\bar{a}$  y  $\bar{b}$ , de acuerdo con lo detallado en la Figura 5.11, para así acotar el orden de magnitud de dichas tensiones y correlacionarlas con las deformaciones observadas.

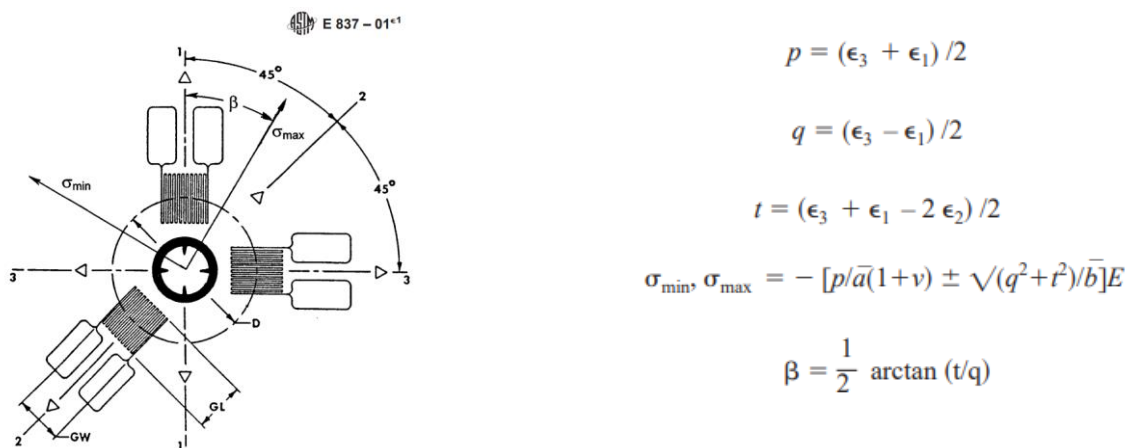


Figura 5.11: Extracto de la norma ASTM E 837-01 para determinación de tensiones principales

El motivo por el cual no se optó por aumentar el diámetro del taladro y de D, considerando que así el factor de 2mm de extremo a centro de galga sería menos condicionante se deriva de una imposibilidad técnica. La broca más grande que admitía el taladro portátil que se usó en este ensayo era de 2,4 mm, pero la punta del taladro que permitía la unión de este con la broca dejaba una pequeña holgura que, a altas velocidades, hacía que se provocaran vibraciones que condicionaban la precisión de la perforación. Este teórico aumento de las dimensiones del D0 se vería comprometido por la excentricidad de perforación debida a esta particularidad mecánica que no se pudo solucionar, con lo que se optó por emplear la broca de 1,4 mm y asumir que, tal y como detallan los manuales de *Hole Drilling*, se perdería intensidad de la señal al encontrarse las galgas más lejos del lugar de



retirada de material. Sin embargo, para esta proporción 1,37/6, esta pérdida no resulta sustancial así que se prefiere antes que la falta de precisión en el perforado.

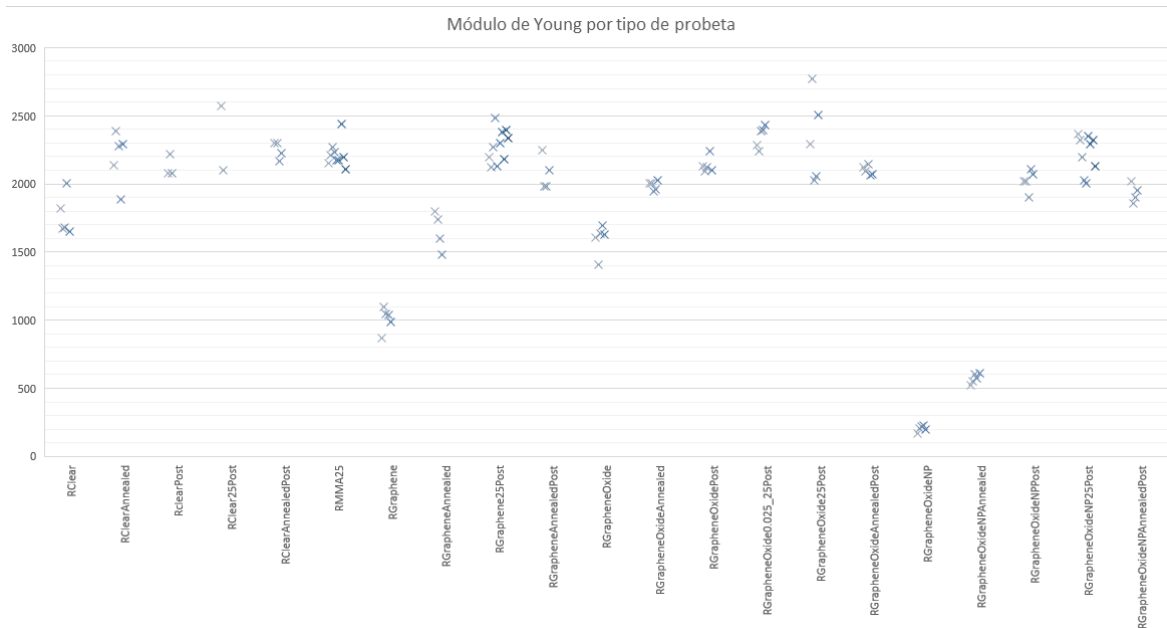
El ensayo se realizó, pues, realizando avances continuos en intervalos discretos de  $6 \times 0.05$  mm, es decir, 0,3 mm de profundidad de cada pasada, para un total de ocho pasadas con el objetivo de perforar el espécimen 2,4 mm, puesto que es la medida recomendada ( $0,4 \times D$ ). Es importante recalcar que el “cero”, es decir, la altura a partir de la que se empezó a contar como perforación el avance del taladro; se trató de ajustar manualmente lo máximo posible, y se estableció una vez se observara una media anómala en las mediciones de las galgas, siendo un orden de magnitud superior al valor del ruido de fondo, que resultaba aproximadamente de  $1,6 \mu\text{m/m}$ .

## **Capítulo 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Para conseguir establecer conclusiones claras entre las diferentes técnicas desarrolladas a lo largo del trabajo, se procederá a subdividir el análisis de los resultados para las diferentes técnicas empleadas.

## 6.1 TRACCIÓN

Empezando por la observación holística de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, se observan con claridad en la Figura 6.1 las variaciones que comportan los diferentes tratamientos.



*Figura 6.1: Gráfica con el módulo elástico para cada tipo de probeta*

Desglosando por campos, se observa la mejoría al recocer y postcurar, siendo el postcurado fundamental para las probetas con nanoplaquetas o grafeno, resultando mucho más necesario que en aquellas sin aditivos, como se puede observar en la Figura 6.2.

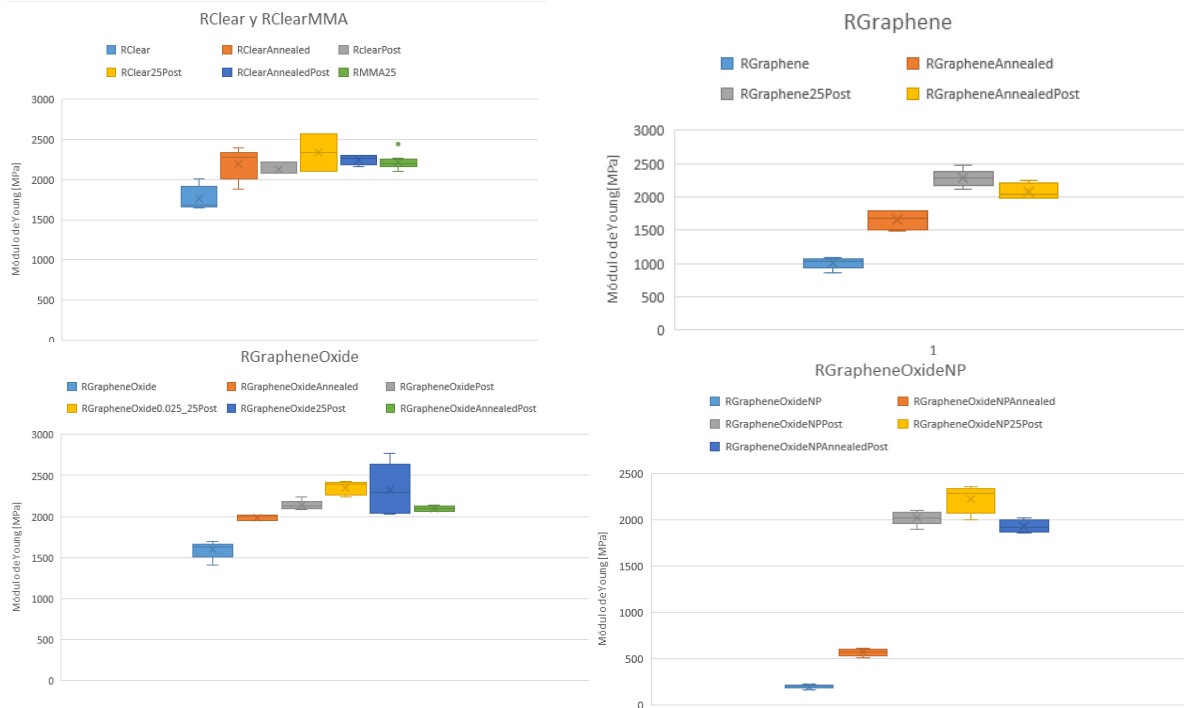


Figura 6.2: Arriba: la izquierda, resultados resina base con y sin MMA. A la derecha, con grafeno. Abajo, a la derecha, con óxido de grafeno y, a la derecha, en su variedad con nanoplaquetas

Contando con un enfoque general, la variedad con las mejores propiedades es de la variedad Graphene Oxide después de ser postcurada, especialmente la variedad de 25 micrómetros. Se acercan en propiedades elásticas (rigidez, ya que se está analizando el módulo de Young) la variedad de resinas normales (Rclear) postcuradas y recocidas así como las RMMA (aquellas que, por contar con metil metacrilato, polimerizan mejor) y Grafeno tanto en su variedad convencional como con nanoplaquetas, siempre después del postcurado. Como se puede observar en las anteriores figuras, las probetas que más mejoría experimentan tras los tratamientos con ultravioletas son aquellas que cuentan con nanoplaquetas de grafeno, probablemente debido a la absorción de UV que impide una completa polimerización de los ejemplares.

Es decir, que más o menos independientemente de la adición de grafeno, óxido de grafeno o este en nanoplaquetas, el resultado permanece en un valor cercano a los  $2200 \pm 200$  MPa en aquellas probetas postcuradas. Esto ejemplifica que, si el objetivo es el de mejorar las propiedades mecánicas, este proceso por el cual se vuelve a irradiar a la probeta con ultravioletas resulta imprescindible. Además, se observa para la variedad estándar que el envejecido (*annealing*) ayuda a lograr, junto con el postcurado, mejores rigideces.

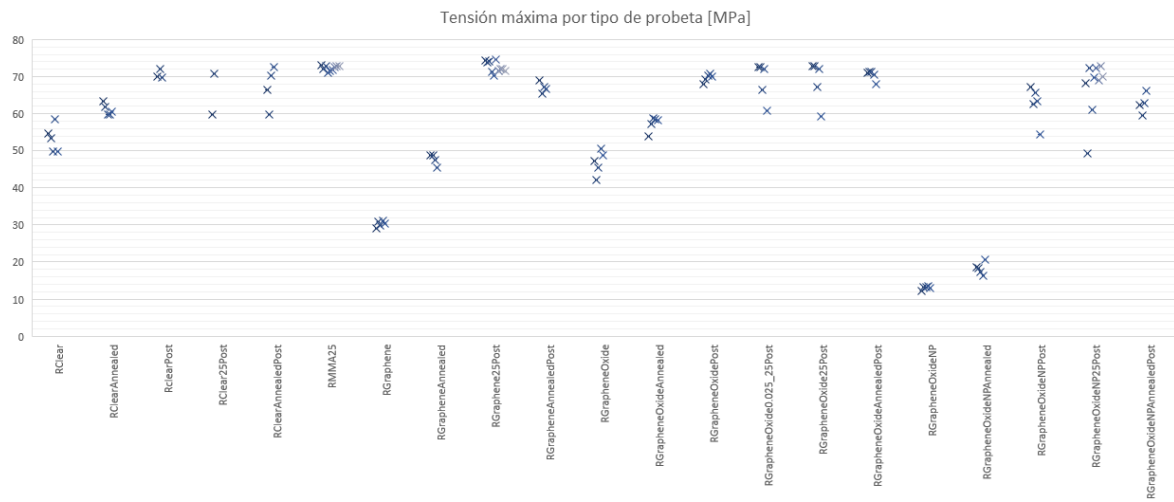


Figura 6.3: Resultados para tensión máxima

No pasa así con el resto de las probetas, donde el proceso de envejecido queda ensombrecido por el postcurado. En detalle, se pueden observar estas diferencias similares a las vistas en las gráficas de Módulo de Young en la Figura 6.4.

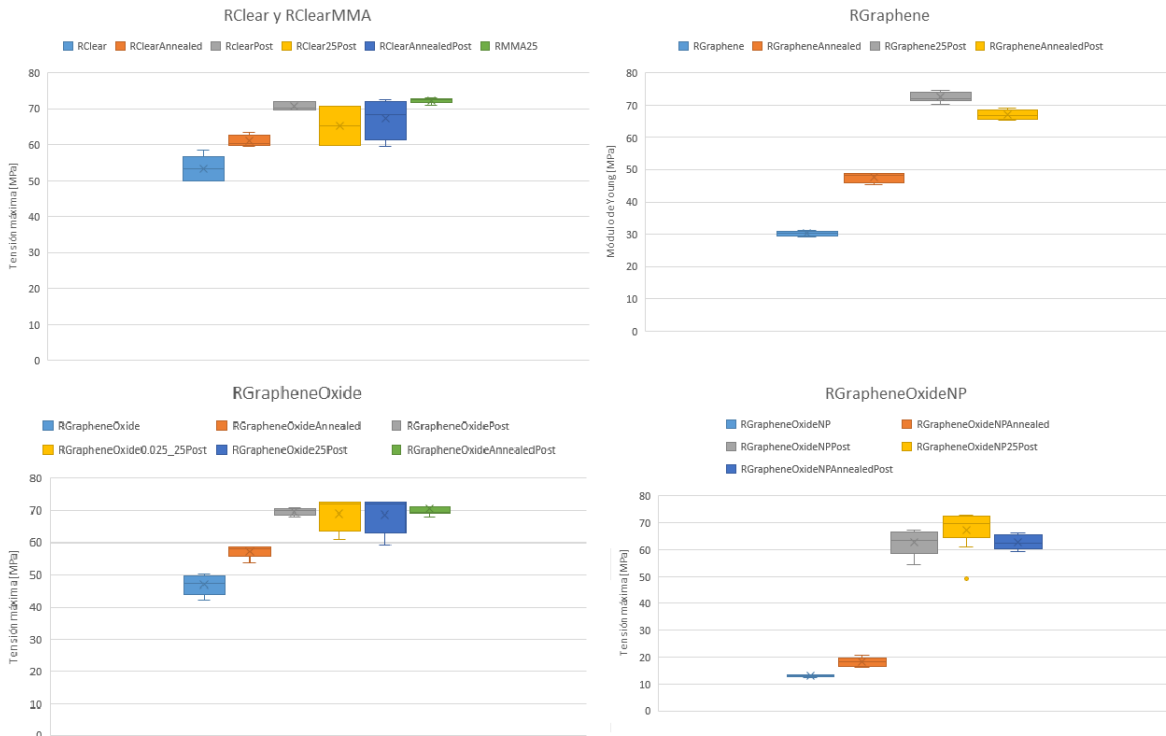


Figura 6.4: Gráficas de tensión máxima por cada tipo de probeta

## 6.2 FLEXIÓN

En la se pueden contemplar los resultados de flexión para las probetas de todos los tipos, exceptuando las RClear, que contarán con su análisis propio. A diferencia de los ensayos de tracción, que arrojan valores del módulo de Young menos variables con los tratamientos térmicos o lumínicos, en este caso, las probetas de todos los tipos (RGraphene, RGrapheneOxide y RGrapheneOxideNP) experimentan una muy notoria mejoría de propiedades mecánicas al experimentar estos tratamientos, pasando de tener módulos inferiores a 1000 MPa a estar en el entorno de los 2800.

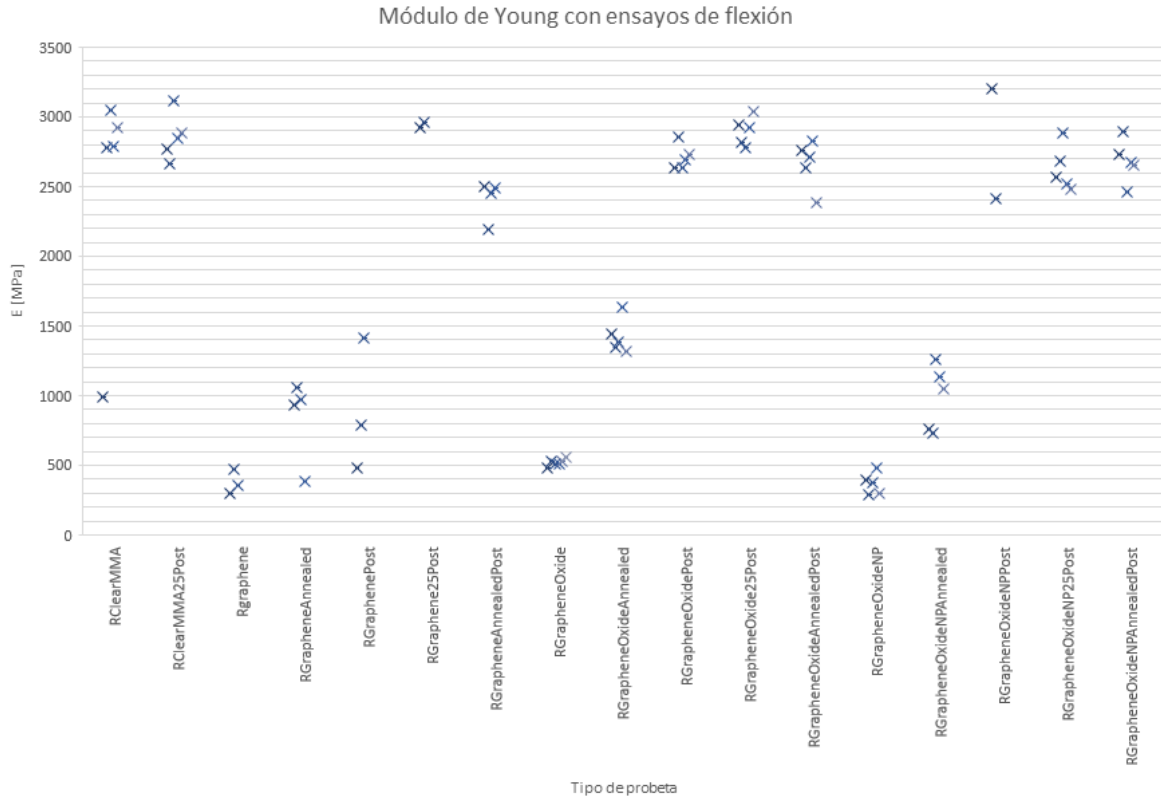
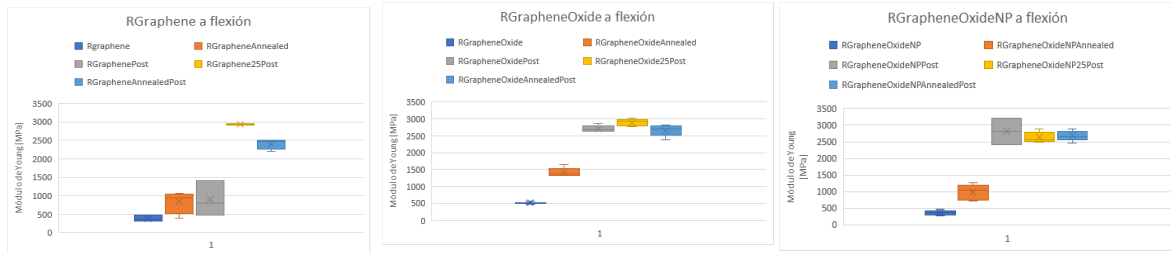


Figura 6.5: Resultados flexión excluyendo RClear

Estos últimos valores de módulo elástico son mejores que los obtenidos en los ensayos de tracción; es decir, las mejores probetas de tracción son peores que las mejores de flexión, si bien deberían arrojar valores parecidos en teoría, como indican los datos de la Figura 6.6.

Aparte de pequeños errores derivados del ensayo de estas, una posible explicación que cuadra con la realidad inversa -que las peores probetas de tracción son mejores que las peores de flexión, en términos generales- es que los volúmenes y geometrías son diferentes. Las probetas de tracción son más esbeltas -3mm de espesor y 5 de ancho- mientras que las de flexión son de mayor espesor y ancho. Aparte, las probetas de hueso de perro cuentan con un estrechamiento en el plano que contiene a su eje principal, con lo que se pueden ocasionar tensiones residuales en el proceso de fabricación debido a diferencias de contracción - recordemos que la resina se cura y se produce un calentamiento localizado del material, con un posterior enfriamiento-.



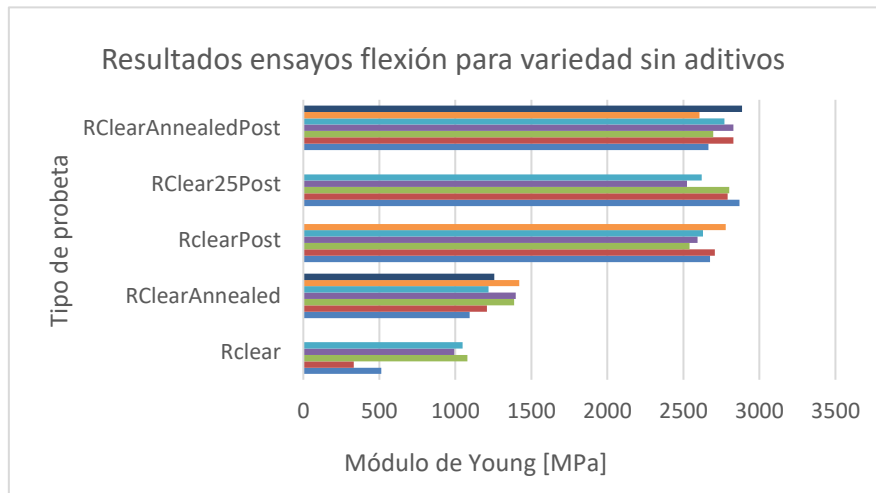
*Figura 6.6: probetas con grafeno, óxido de grafeno y nanoplaquetas de óxido de grafeno a flexión*

Este mayor espesor aumenta el efecto de “capas a medio curar” o directamente mal curadas, con lo que es previsible que dichas probetas se comporten peor desde una perspectiva de flexión, problema que se soluciona tras el postcurado.

Es importante recalcar que, para probetas sin grafeno, el valor superior de módulo de Young ronda los 2,8 GPa, valor que indica el fabricante de la resina como el que debería poseer el material tras el postcurado, como se puede observar en la Tabla 6-1, ilustrada gráficamente en la Figura 6.7, exclusiva para las probetas que únicamente están fabricadas con la resina del fabricante.

*Tabla 6-1: Módulo de Young para probetas RClear*

RClear	513	331	1079	993	1047		
RClearAnnealed	1094	1208	1386	1398	1218	1420	1257
RClearPost	2674	2707	2539	2592	2630	2779	
RClear25Post	2869	2790	2802	2524	2621		
RClearAnnealedPost	2664	2830	2696	2828	2770	2605	2885



*Figura 6.7: Gráfica para RClear de ensayos de flexión*



De los datos generales de las probetas, se puede concluir que tras el postcurado la mayoría de probetas se aproximan de manera cercana a su valor máximo de E, por lo que el envejecido se hace accesorio si el objetivo es mejorar esta propiedad. Sin embargo, para las probetas del tipo RClear, el *annealing* sí que parece añadir un 5% extra de rigidez a estas, con lo que, dependiendo de la aplicación, podría resultar interesante incluirlo en el proceso de fabricación. Aparte, al igual que en el caso de las probetas de flexión, el *annealing* sin postcurado mejora las propiedades mecánicas pero sin llegar a acercarse al potencial de la resina postcurada, siendo la mejora, por los motivos anteriormente aducidos, inferior en cuanto a calidad en el caso de las gruesas y prismáticas probetas de flexión en comparación con las de hueso de perro.

### 6.3 DUREZA

Los datos obtenidos de dureza Shore-D se ilustran en la Tabla 6-2: dureza Shore D y desviación estándar de las medidas por tipo de probeta, para cada serie de cada tipo.

Tabla 6-2: dureza Shore D y desviación estándar de las medidas

RClear							Media	Desviación
1	60	63	64,5	65	65		63,5	2,1
2	65	65	65	65	65		65	0,0
3	65	65	65	65	65,5		65,1	0,2
Media Total							64,53	
RClearPost								
1	71	71	71,5	73	73		71,9	1,0
2	73	74	74	73	72		73,2	0,8
3	73	74	72	74	73		73,2	0,8
4	74	74	73	73,5	74		73,7	0,4
Media Total							73	
RClearAnnealedPost								
1	76	75	74,5	75	78		75,7	1,4
2	78,5	75	74,5	77	75		76	1,7
3	80	75	76,5	76	75		76,5	2,1
4	77	75	75	74,5	81		76,5	2,7
5	75	75	75	77	75		75,4	0,9
Media Total							76,02	

Gracias a los datos de dureza para probetas sin aditivos, del tipo RClear, se puede observar que efectivamente la dureza aumenta conforme la probeta experimenta transformaciones

debido a postcurados y recocidos. El mayor salto se produce con el postcurado, aumentando la dureza casi un 15% con respecto al tipo RClear. Esta mejora se ocasiona también recociendo tras el postcurado, como se observa con la variedad *Annealed Post*, consiguiendo de esta manera valores de hasta 80 Shore, con una media de 76. Este aumento de dureza es fácilmente explicable de acuerdo con el conocimiento adquirido sobre la naturaleza de la resina tras los diferentes tratamientos que puede experimentar: un material que cuente con más capas curadas será más rígido y opondrá mayor resistencia a ser compactado por un indentador. Precisamente es esto lo que hace el postcurado, al dotar de rigidez a las capas parcialmente curadas que en el proceso de fabricación no lograron polimerizarse del todo.

## 6.4 ESTABILIDAD DIMENSIONAL

Como se puede observar, de manera separada por cada grupo de probetas en la Tabla 6-3, la Tabla 6-4, la Tabla 6-5 y la Tabla 6-6, los resultados para cada tipo de probeta en base a la *accuracy* de impresión escasamente difieren en cuanto a “mejora” de calidad derivada de los diferentes tratamientos si se comparan con las series de tracción, flexión y dureza. Es decir, no se aprecian sustanciales incrementos ni mejorías en la estabilidad dimensional al aplicar diferentes tratamientos, si bien existe una calidad ligeramente peor para aquellas probetas fabricadas con adiciones de grafeno.

*Tabla 6-3: Resultados estabilidad dimensional para probetas clear y con MMA*

Circular	Z	X+Y	Cuadrado	Z	X+Y	Media
RClear	97.45	98.48	RClear	96.02	95.53	96.87
RClearAnnealed	94.97	98.26	RClearAnnealed	95.03	93.80	95.51
RClearPost	96.79	96.01	RClearPost	96.11	95.60	96.13
RClear25Post	98.64	97.09	RClear25Post	96.94	97.24	97.48
RClearAnnealedPost	97.35	97.55	RClearAnnealedPost	97.38	93.62	96.47
RClearMMA	99.04	99.01	RClearMMA	97.39	93.74	97.29
RClearMMA25Post	99.21	98.26	RClearMMA25Post	97.67	96.33	97.87

*Tabla 6-4: Resultados estabilidad dimensional para probetas con grafeno*

Circular	Z	X+Y	Cuadrado	Z	X+Y	Media
RGraphene	98.57	99.46	RGraphene	97.45	98.28	98.44
RGrapheneAnnealed	98.68	99.04	RGrapheneAnnealed	94.79	97.39	97.48
RGraphenePost	98.58	99.07	RGraphenePost	96.20	95.67	97.38
RGraphene25Post	96.82	97.01	RGraphene25Post	98.14	97.33	97.32
RGrapheneAnnealedPost	98.12	98.45	RGrapheneAnnealedPost	97.07	98.11	97.94

*Tabla 6-5: Resultados estabilidad dimensional para probetas con óxido de grafeno*

Circular	Z	X+Y	Cuadrado	Z	X+Y	Media
RGrapheneOxide	98.61	99.63	RGrapheneOxide	96.40	95.86	97.62
RGrapheneOxideAnnealed	99.32	99.45	RGrapheneOxideAnnealed	94.44	97.46	97.67
RGrapheneOxidePost	98.90	99.26	RGrapheneOxidePost	97.05	98.70	98.48
RGrapheneOxide25Post	99.18	99.05	RGrapheneOxide25Post	99.67	99.50	99.35
RGrapheneOxideAnnealedPost	98.67	99.53	RGrapheneOxideAnnealedPost	98.86	96.25	98.33

*Tabla 6-6: Resultados estabilidad dimensional para probetas con nanoplaquetas de óxido de grafeno*

Circular	Z	X+Y	Cuadrado	Z	X+Y	Media
RGrapheneOxideNP	98.29	98.87	RGrapheneOxideNP	95.98	95.89	97.26
RGrapheneOxideNPAnnealed	99.49	99.02	RGrapheneOxideNPAnnealed	97.18	94.12	97.45
RGrapheneOxideNPPost	98.11	98.38	RGrapheneOxideNPPost	98.29	89.54	96.08
RGrapheneOxideNP25Post	98.53	99.31	RGrapheneOxideNP25Post	99.36	97.49	98.67
RGrapheneOxideNPAnnealedPost	98.63	99.05	RGrapheneOxideNPAnnealedPost	98.66	93.63	97.49

Sin embargo, estableciendo una comparativa entre las probetas del tipo perforación circular y las del tipo perforación cuadrada, sí que se observa una clara diferencia - especialmente teniendo en cuenta que el valor mínimo de *accuracy* se sitúa alrededor del 90% ya que se calcula en base a un error con respecto al área total, no en base al área de las perforaciones.

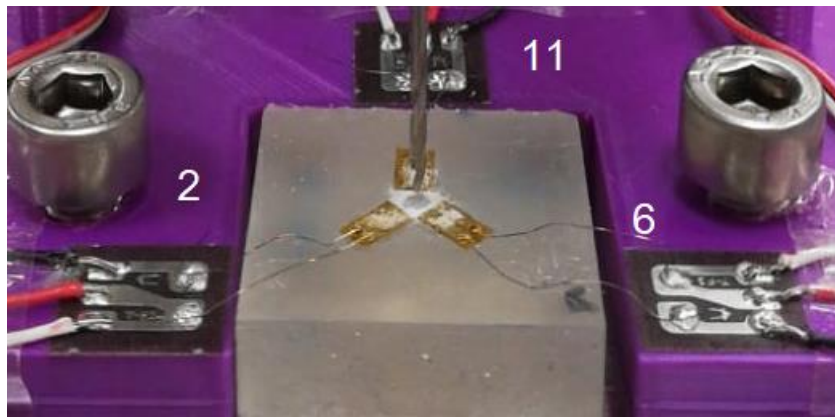
Estos fenómenos tienen una sencilla explicación: la ausencia de sustanciales cambios tras la aplicación de los tratamientos térmicos se debe a que, una vez que la pieza ha sido impresa, consistiendo la mayoría de imperfecciones excesos o faltas de material curado en ciertas zonas, un tratamiento de envejecimiento o postcurado que mejore las propiedades mecánicas no será capaz de eliminar dichas zonas. Es decir, los excedentes no se eliminarán tras el tratamiento térmico, ni se verán afectadas las zonas con carencias de material ya que “la pieza ya estará impresa”. Ciertamente es que por dilataciones y contracciones derivadas de la aparición de tensiones residuales es posible que se acentúen o disminuyan estas anomalías, sería necesario un análisis tridimensional para medir dichos “*shrinkages*” y correlacionarlos adecuadamente con el fenómeno tensional evaluado en este trabajo. La

diferencia entre probetas circulares y cuadradas sí que puede adoptar una perspectiva tensional ya que, como es habitual en el mundo de la ingeniería, los bordes son lugares de acumulación de tensiones, con lo que es previsible -y así se acaba confirmando- que aquellas figuras con perforaciones circulares tengan menos problemas de estabilidad dimensional que aquellas que cuentan con geometrías con aristas. Por este motivo las series cuadradas son peores en cuanto a calidad que aquellas circulares -asumiendo invariabilidad de los parámetros de impresión en ambos tipos de probeta.

Finalmente, otra observación pertinente es la variación de la calidad de las piezas en función de la dirección evaluada. En las probetas con perforaciones circulares, este efecto no se aprecia, pero en las cuadradas sí: en muchas de las probetas con agujeros cuadrados, la calidad era mayor en el eje Z –en la cara opuesta a la base de impresión- que en las caras asociadas a los vectores paralelos a los ejes X e Y. Esto parece indicar que, longitudinalmente, seguramente debido a contracciones del material y a regiones curadas inadecuadamente – con la consiguiente aparición de tensiones residuales- las calidades son inferiores, ya que la sección se compone de diferentes capas de material, mientras que las secciones compuestas de una misma capa de material, es decir, aquellas transversales a la dirección de avance de impresión, tienen una calidad mayor. Este efecto se debe, probablemente, a que las tensiones derivadas de errores de curado son mayores inter capa que intra capa.

## 6.5 HOLE DRILLING

Los ensayos de Hole Drilling se realizaron en tres tipos diferentes de probetas: RClear, RClearPost y RClearAnnealedPost, con el orden de galgas indicado en la Figura 6.8. Los resultados de estas tres probetas se ilustran en las siguientes figuras.



*Figura 6.8: orden de canales para Hole Drilling*

Numéricamente, los resultados del cálculo de las tensiones principales mediante el método simplificado, considerando los coeficientes de ponderación -interpolados linealmente para 0,23- para la profundidad de 2,4 mm (fin de carrera de perforación) se ilustran en la Tabla 6-7.

*Tabla 6-7: Tensiones residuales calculadas a partir de datos de ensayos de tracción y y Hole Drilling*

	RClear	RClearPost	RClearAnnealedPost
$\epsilon_1$	-974,87	-763,95	-798,87
$\epsilon_2$	-783,77	79,30	-835,53
$\epsilon_3$	-873,82	-199,69	-1134,92
$\nu$	0,35	0,35	0,35
$E$	1764,90	2124,23	2248,03
$p$	-924,35	-481,82	-966,90
$t$	-140,58	-561,12	-131,37
$q$	50,53	282,13	-168,03
$a$	0,0508	0,0508	0,0508
$b$	0,171	0,171	0,171
$\beta$	2,80	2,68	-2,23
$\beta_{\text{grados}}$	160,2	153,3	-128,0
$\sigma_{\text{max}}$	25329682,89	22726073,14	34498385,81
$\sigma_{\text{min}}$	22246184,43	7122177,03	28890618,76
$\sigma_{\text{max}}[\text{MPa}]$	25,33	22,73	34,50
$\sigma_{\text{min}}[\text{MPa}]$	22,25	7,12	28,89

Se puede observar en ella que, si bien con valores distintos, las tensiones principales liberadas escalan de manera análoga a las deformaciones ocasionadas con el taladrado, siendo la probeta postcurada recocida aquella con las mayores tensiones residuales y la postcurada la menos tensionada internamente. Este resultado, un oxímoron en apariencia, - los recocidos se suelen emplear, especialmente en la industria metalúrgica, para normalizar el comportamiento del material- concuerda con trabajos similares [12], donde las tensiones residuales eran mayores si el postcurado era térmico, suceso similar al recocido que se analiza en este trabajo. Los valores relativamente elevados de tensiones pueden deberse a elevadas cantidades de errores de curado durante el proceso de fabricación, así como al hecho de trabajar con las limitaciones que imponía el material disponible: de emplear una broca más gruesa, el cociente  $D/D_0$  podría acercarse más al mínimo establecido en la norma, 0,3, evitando así los errores asociados a la interpolación.

Se observa para la probeta RClear que las deformaciones residuales, medidas en micrómetros/metro escalan de manera pareja en cada uno de los tres canales. Esto se puede

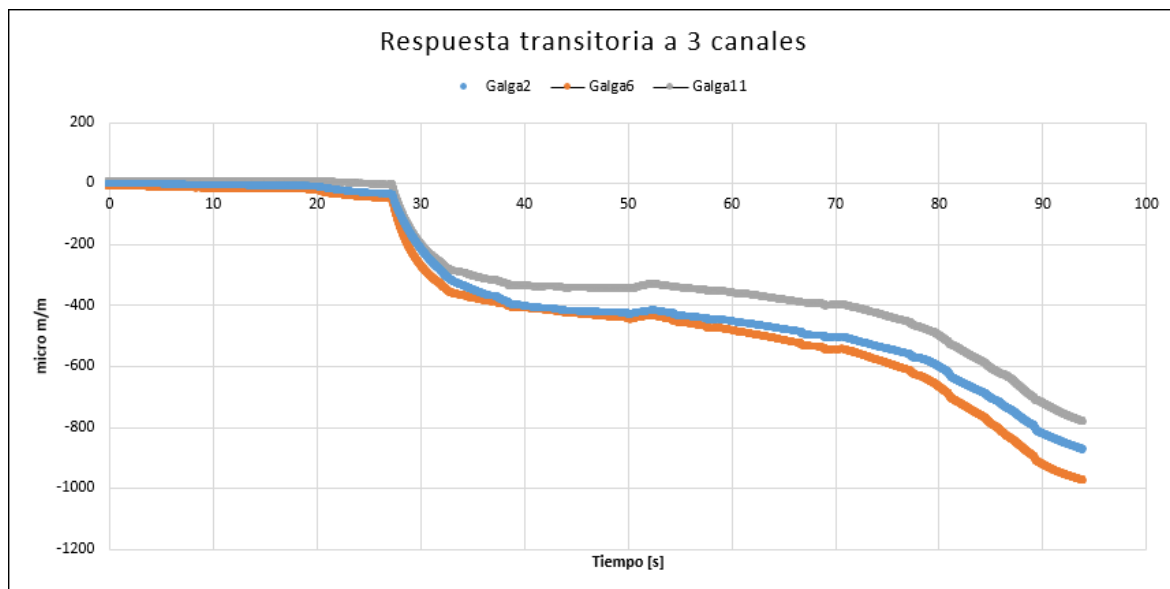
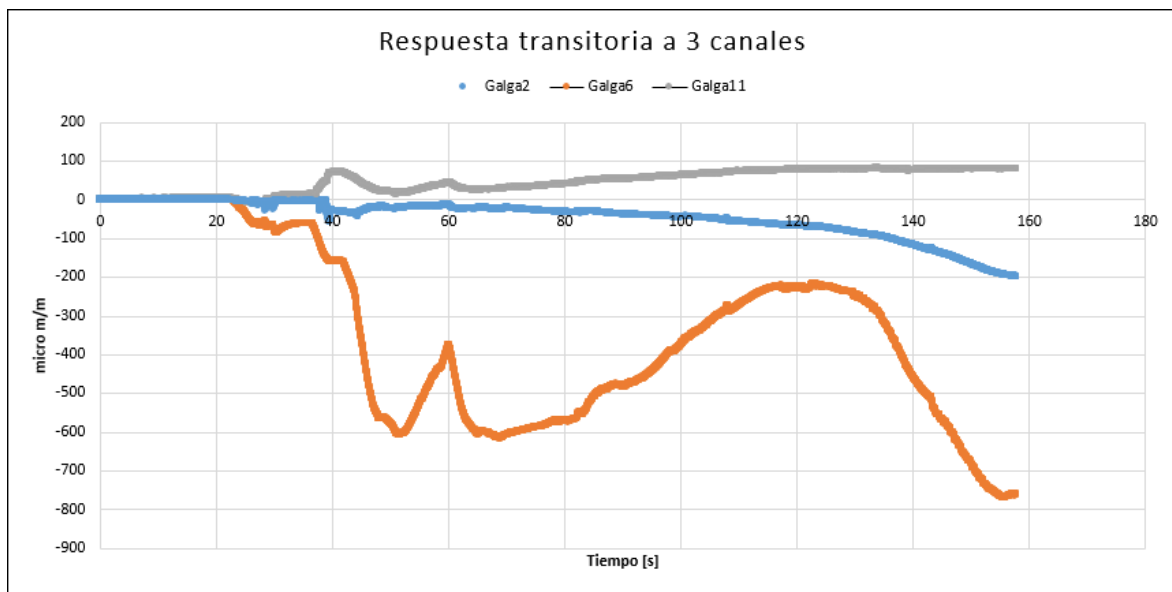


Figura 6.9: Resultados de Hole Drilling para probeta RClear sin tratar

explicar debido a que, ya que la probeta cuenta con un espesor considerable, las posibles heterogeneidades debido a capas no postcuradas serán más o menos homogéneas en el mismo plano; plano en el que están contenidas las tres galgas extensiométricas.

Se observa que la liberación inicial de tensiones es superior a la que se experimenta posteriormente, con una pendiente acusada. Esto se puede explicar por el efecto superficial: las tensiones internas son similares en todas las direcciones al estar rodeadas de material de las mismas características, mientras que las capas más superficiales cuentan con más material “debajo”, pero poco “encima”. Se observan leves socavones en la gráfica, lo que



*Figura 6.10: Resultados Hole Drilling para RClear postcurada*

quiere indicar que el ensayo se realizó de manera adecuada, sin bruscas penetraciones ni grandes variaciones en las tensiones sin explicación.

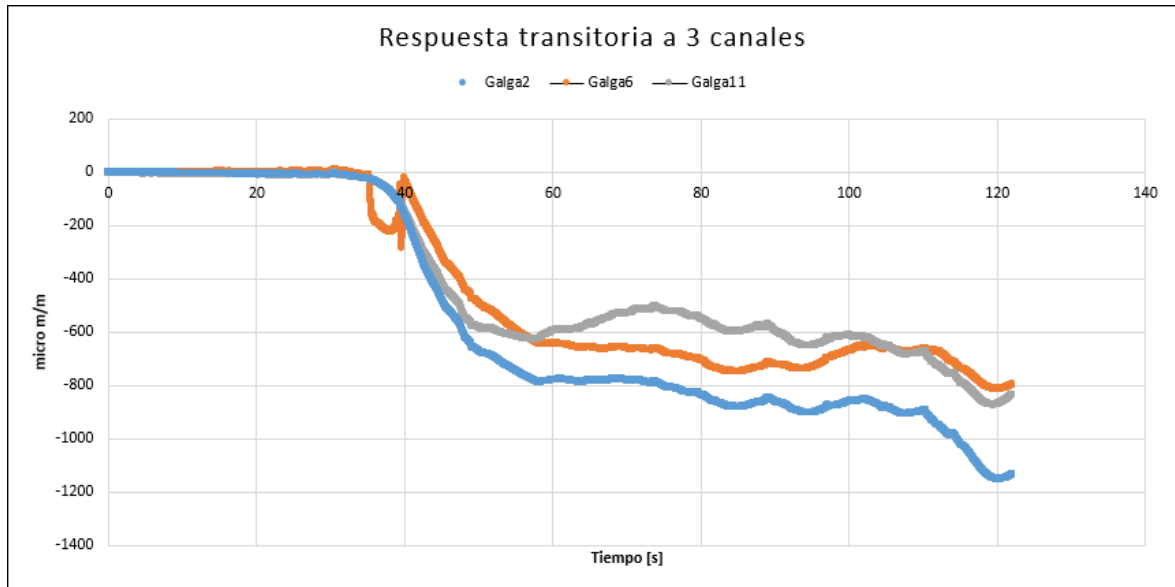
La realidad del ensayo para la probeta RClearPost es bastante diferente. Aparecen varias anomalías en el ensayo ya desde el principio. Para empezar, las galgas a 135 grados 2 y 11 parecen ir en oposición, que se puede explicar si hay una tensión que afecta de manera paralela a la línea que une sus centros, con lo que los efectos contractivos sobre una contrarrestan los de tracción sobre la otra. El grueso de las tensiones residuales es detectado por la galga 6, que está a 90 grados con la 2. Sus grandes variaciones iniciales no son registradas casi por las galgas 2 y 11, lo que indica que esa perturbación es oblicua a estas dos, o que la galga 6 no funciona correctamente. Sin embargo, los análisis previos al ensayo permiten descartar esta hipótesis, con lo que se analizarán los datos asumiendo que

efectivamente la galga 6 está registrando lo que acontece en el interior del material. En esta misma galga, la 6, se observa un pico con un posterior repunte: una explicación posible para este fenómeno, de valor 250 micrómetros/m -un tercio del total de tensiones liberadas- que luego se repite de manera más suave y en forma de “U” invertida en lugar de pico es la liberación inicial de una zona traccionada -con la consiguiente compresión del material que detecta la galga- y una posterior liberación de una zona comprimida, causando el efecto inverso. Este fenómeno ocurriría de manera secuencial en el caso en pico, al observar que la pendiente no se ve disminuida, y que cambia abruptamente de signo, indicando que un fenómeno acabó y, a continuación, empezó el siguiente, mientras que en el caso en “U” invertida, necesariamente habrán tenido lugar de manera simultánea, por ello la inflexión en la tendencia.

De manera absoluta, la liberación de tensiones total es inferior a la experimentada en el caso RCclear. Es decir, el postcurado ha ayudado a eliminar tensiones residuales dentro de la probeta, incluso en el caso de que se asuma que ha habido problemas con la galga 6. Por lo que el postcurado sí que parece ayudar a modificar el estado tensional de las probetas. Otra explicación posible es la influencia del taladrado en las probetas. Si el taladro, por falta de precisión en este, está más próximo a una probeta que a otra, puede inducir tensiones principalmente debido a la acumulación de material. A diferencia de los materiales metálicos, que sueltan virutas helicoidales que generalmente salen despedidas de manera violenta del agujero, en el caso de estas resinas, el residuo era casi polvo, y se acumulaba también en el interior -ya que fue posible retirar cierta cantidad una vez acabado el ensayo. Esta acumulación pudo haber causado diferencias de presiones, con zonas traccionadas a un lado y comprimidas al otro, si bien la magnitud de la influencia del taladro con una ligera desviación del eje con respecto al eje z será mayor al efecto de una acumulación asimétrica de residuo en el agujero.



Las variaciones sufridas por las galgas 2 y 11 son muy inferiores a las experimentadas por las mismas en el caso RClear, con lo que parece que, de manera neta, las tensiones residuales sí que resultan menores, como se concluía anteriormente.



*Figura 6.11: resultados Hole Drilling para RClear postcurada y recocida*

Finalmente, la liberación de tensiones en el caso RClearAnnealedPost es la mayor en términos absolutos de las tres. El recocido parece haber contribuido a aumentar, de manera neta las tensiones internas. Esto no quiere decir que el recocido no haya ayudado a liberar tensiones, sino que, de manera neta, ha prevalecido un efecto sobre otro. Por ejemplo, variaciones en la estructura polimérica de zonas comprimidas puede haber hecho que las zonas tensionadas debido a los efectos del postcurado se hayan acrecentado, explicando entonces ese efecto global. Sin embargo, se observa que el recocido ha ayudado a minorar las anisotropías derivadas del postcurado, consiguiéndose un perfil de tensiones internas mucho más homogéneo, más similar al de la probeta sin tratar.

## **Capítulo 7. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS**

A raíz de los ensayos de tracción, flexión, dureza, estabilidad dimensional y tensiones residuales mediante el método del Hole Drilling se pueden extraer diversas conclusiones sobre la naturaleza de los materiales estudiados. Principalmente, que los procesos de postcurado y recocido sí que ayudan a mejorar las propiedades mecánicas de los materiales. Si bien, en contraposición con el análisis tensional, que indica que las tensiones residuales aumentan con el recocido tras el postcurado, y que disminuyen al ser simplemente postcuradas, pudiera parecer que no tiene sentido; empero, es fácil casar ambos fenómenos: por mucho que haya variaciones en las tensiones internas, el hecho de postcurar la probeta lo que hace es rigidizar aquellas regiones que habían quedado a medio curar en el proceso de fabricación. Esto se observa tanto en los resultados de flexión y tracción como en los de dureza: aumentan drásticamente las propiedades mecánicas al ser sometidas las probetas a este tipo de tratamientos. Si bien es posible que las tensiones residuales inducidas tras el *annealing* sean contraproducentes, el recocido en todos los casos ha brindado mejorías en aquellas probetas que no habían sido postcuradas, y ligeras mejoras en aquellas que sí, con lo que, en ausencia de postcurado, puede resultar de interés.

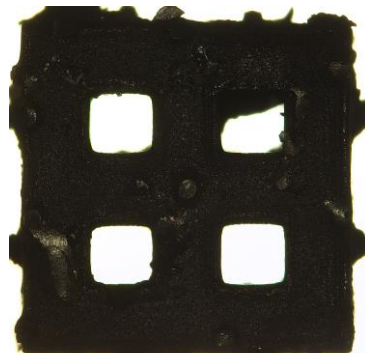
Con respecto al postcurado, el aumento de sección útil debido a la rigidización de zonas sin curar es más que necesario en probetas con grafeno y otro tipo de inclusiones. Varios trabajos al respecto sobre las propiedades del grafeno parecen indicar que el curado en probetas con variedades del material sea peor debido a la tendencia del grafeno y óxido de grafeno de absorber parte de la radiación incidente modificando su estructura interna [13], haciendo necesaria la re irradiación que tiene lugar con el postcurado. En cualquiera de los casos, la mejora del material compensa el posible aumento de tensiones residuales localizadas, si bien se ha visto que el postcurado, al menos en las probetas RClear ayuda a disminuir, de manera neta, las tensiones internas. El postcurado y recocido, sin embargo, presenta mayores conflictos: el gasto de energía derivado puede no compensar la mejoría, y, si los resultados del Hole Drilling son concluyentes, podría no compensar debido a la inducción de tensiones en el material, para una ligera o inexistente mejor de las propiedades mecánicas. Aún así, de los ensayos del método del taladro se infiere que este recocido ayuda a reducir la anisotropía aparecida en el postcurado, con lo que resulta útil para aplicaciones donde la integridad de la pieza se vea comprometida.

Con respecto a la adición de grafeno, óxido de grafeno o este en nanoplaquetas, la realidad es que es una adición que tiene efectos negativos antes del postcurado y que, después de este, rara vez mejora las propiedades del material más allá de lo conseguido con la resina estándar. A nivel de ruptura, ocasiona rupturas más frágiles y explosivas que las conseguidas con las probetas Clear, haciendo que sus usos sean más limitados. Aparte, añaden una componente de heterogeneidad en las propiedades, con muchas probetas impresas mal, con defectos de curado y con acabados superficiales “pegajosos”, que indican un curado exterior deficiente, y dificultan su manipulación.

Empero, las probetas con MMA presentan mejorías con respecto a la variedad Clear, arrojando valores de tensión máxima y módulos de Young superiores antes del postcurado, con lo que se podrían llegar a usar en ausencia de este.

Considerando el método del Hole Drilling de manera particular, mejorías ostensibles se podrían conseguir de contar con un taladro de mayor velocidad y menor excentricidad, ya que se podría hacer así una perforación de mayor diámetro y contar con galgas de mayor tamaño para minimizar las perturbaciones. Con un soporte más rígido y con rosetas en lugar de galgas extensiométricas se podría garantizar una mayor calidad de los resultados ya que, por preciso que sea el ajuste, una desviación de micras afecta a parámetros que varían con el cuadrado o el cubo de las distancias, y a sus proyecciones pertinentes. Sería de interés, también, la adición de otros métodos de análisis tensional para evaluar si los resultados obtenidos concuerdan con los de otros métodos. Ante la dificultad de aprovechar la birrefringencia para observar patrones de franjas en materiales opacos, el uso de patrones de Moiré podría ser una adecuada elección. Otro análisis que queda fuera de este trabajo pero que podría brindar un análisis más profundo sería el fotográfico de secciones de diferente espesor, para comprobar si la trama de impresión es homogénea -aunque no sería tan evidente como en casos de impresión por FDM, donde se ve con claridad el filamento extruido- o existen deformidades como burbujas o zonas sin curar.

De manera aislada, los resultados de estabilidad dimensional son poco concluyentes; aparte de los motivos expuestos en el análisis de resultados, otro factor a considerar eran las irregularidades exteriores, que quedaban fuera del programa empleado -en Matlab. Esto quedará para posteriores trabajos, ya que, durante la selección de las fotografías, se constató que gran parte de las irregularidades presentes en las probetas estaban fuera del campo de acción del software. Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 7.1, se puede observar que particularidades derivadas de un mal curado quedan fuera del alcance del programa, que tilda de correcta una probeta que no pasaría nunca un control de calidad por tener boquetes en su superficie. En la misma imagen se puede observar el fenómeno problemático de inestabilidad dimensional exterior: las probetas tienen protuberancias que quedan fuera del rango de análisis. Un programa capaz de delimitar la superficie exterior -por ejemplo, mediante el mismo sistema conversor en blanco/negro que usa el actual software- sería de utilidad al



*Figura 7.1: probeta cúbica con problemas de acabado*

comparar la planta con un cuadrado de referencia, con centro el centro de las cuatro perforaciones, circulares o cuadradas, que presentan las probetas.

En lo relativo a los ensayos realizados, los de tracción no presentan mejoras sustanciales por hacer, pero sí que las hay en el caso de flexión: un deflectómetro de mayor rango sin las limitaciones a un arco de unos pocos grados sexagesimales. De esta forma, se podría contemplar hacer un análisis detallado hasta la rotura a flexión, en lugar de estar limitados en una gran cantidad materiales a esta particularidad del material de medida.

En cuanto a los materiales estudiados, se podría extender el método de las tensiones residuales *Hole Drilling* a todos los tipos de materiales, si bien la duración de dicho trabajo excede lo que se espera de un Trabajo de Fin de Grado. Un análisis más detallado de las particularidades del grafeno dentro de la matriz polimérica podría ayudar a esclarecer ciertas peculiaridades que, de no ser por las bajas concentraciones que se emplearon en las probetas, podrían haber influido sustancialmente en los resultados obtenidos.

En definitiva, los postcurados son necesarios siempre, los recocidos sólo si no existe la posibilidad de hacer un postcurado o la pieza va a verse mecánicamente sometida a tensiones que comprometan su integridad. La necesidad de este último es elevada en materiales que no curan bien, como aquellos que cuentan con grafeno o variedades de este mismo. Los recocidos parecen aumentar las tensiones residuales de manera neta, aunque por lógica parezcan indicar lo contrario, con lo que posteriores estudios serán necesarios para concretar la causa de este fenómeno. No se observan mejoras sustanciales al añadir grafeno, óxido de grafeno o óxido de grafeno en nanoplaquetas, y el empeoramiento si se carece de operaciones de postcurado es ostensible, aunque sí que hay una ligera mejoría al usar MMA en la mezcla de la resina.



## Capítulo 8. BIBLIOGRAFÍA



- [1] T. Suntharalingam, B. Nagaratnam, P. Kerethan, P. Hackney y J. Ramli, «EVOLUTION OF ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY IN CONSTRUCTION INDUSTRY & CHALLENGES ON IMPLEMENTATION: A REVIEW,» de *3D Printed Concrete Structures with increased Structural and Fire Performance: Experimental and Numerical Study*, 2019.
- [2] J. Bromberger, J. Ilg y A. M. Miranda, «The mainstreaming of additive manufacturing,» *McKinsey*, 2022.
- [3] Á. P. Villalba, «Efecto de las tensiones residuales en el crecimiento de grietas por fatiga,» Sevilla, 2020.
- [4] H. Aben, J. Anton y A. Errapart, «Modern Photoelasticity for Residual Stress Measurement in Glass,» 2008.
- [5] P. Ficzer, L. Borbas y G. Szebenyi, «Reduction possibility of residual stresses from additive manufacturing by photostress method,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, pp. 5797-5802, 2017.
- [6] A. L. Beraldo, D. Albiero, A. J. da Silva Maciel, I. M. Dal Fabbro y S. Rodrigues, «TÉCNICA DE MOIRÉ APLICADA AL ANÁLISIS DE ESFUERZOS DE COMPRESIÓN EN EL BAMBÚ GUADUA,» *Ciencia y tecnología*, vol. 9, nº 3, pp. 309-322, 2007.
- [7] «Holographic Interferometry Method for Assessment of Static Load Stress Distribution in Dog Mandible,» *Braz dent J*, vol. 17, nº 4, pp. 279-284, 2006.
- [8] E. Valentini, L. Bertelli, A. Benincasa y S. Gulisano, «Recent Advancements in the Hole-Drilling Strain-Gage Method for Determining Residual Stresses,» *InTech Open*.

- [9] J. Shung Shim, D. Lee, D. Kim y S.-H. Shin, «Effects of Post-Curing Time on the Mechanical and Color Properties of Three-Dimensional Printed Crown and Bridge Materials,» *Polymers*, vol. 12, nº 11, pp. 1-20, 2020.
- [10] C. M. Cheah y J. Fuh, «Characteristics of photo-polymeric material used in rapid prototypes, part I and II,» *J. Mater. Proc. Tech.*, vol. 67, pp. 41-49, 1997.
- [11] D. Karalekas, D. Rapti, E. E. Gdoutos y A. Aggelopoulos, «Investigation of Shrinkage-induced Stresses in Stereolithography Photo-curable Resins».
- [12] D. Karalekas y D. Rapti, «Investigation of the processing dependence of SL solidification residual stresses,» *Rapid Prototyping Journal*, vol. 8, nº 4, pp. 243-247, 2002.
- [13] W. R. g. Perez, «Effect of UV radiation on the structure of graphene oxide in water and its impact on cytotoxicity and As(III) adsorption,» *Chemosphere*, vol. 249, nº 10, 2020.
- [14] N. Unidas, «Objetivos de desarrollo sostenible,» [En línea]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.
- [15] M. M. Shokrieh y M. Shams Kondori, «Effects of adding graphene nanoparticles in decreasing of residual stresses of carbon/epoxy laminated composites,» *Composite Materials and Engineering*, vol. 2, nº 1, pp. 53-64, 2020.



## **Capítulo 9. PRESUPUESTO**

De acuerdo con el precio de la resina empleada, el coste del PLA y las galgas extensiométricas empleadas, entre otros útiles, el coste material del proyecto, que en total asciende a aproximadamente 160 euros; se desglosa de la siguiente manera: (Lógicamente, no se ha considerado el coste asociado a los equipos empleados, ya que el cálculo de su amortización es harto complejo y poco ilustrativo).

### **9.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN:**

Probetas de tracción: Asumiendo coste de resina de 100 euro/L y considerando un volumen de probetas total del orden de 200 ml de resina, se estima en 20 Euros el coste total de probetas.

Adición de grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno en nanoplaquetas, así como de MMA: Del orden de 10 euros.

### **9.2 ENSAYOS DE FLEXIÓN:**

Probetas de flexión: Asumiendo coste de resina de 100 euro/L y considerando un volumen de probetas total del orden de 400 ml de resina, se estima en 40 Euros el coste total de probetas.

Adición de grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno en nanoplaquetas, así como de MMA: Del orden de 10 euros.

### **9.3 ENSAYOS DE DUREZA:**

Probetas de dureza a ensayar mediante Shore-D: Con las mismas asunciones con respecto al precio de la resina, considerando que únicamente se imprimieron sin grafeno, el coste total ronda los 10 euros.

### **9.4 ENSAYOS DE DETERMINACIÓN DE TENSIONES:**

Coste de las probetas: nulo, ya que son las empleadas para los ensayos de dureza shore D y el coste ya se ha contabilizado.

Coste de las galgas extensiométricas y material auxiliar: alrededor de 60 euros. En caso de haber empleado rosetas pre montadas, el coste habría sido muy superior.

### **9.5 ENSAYOS DE ESTABILIDAD DIMENSIONAL:**

Las probetas de este tipo tienen forma cúbica con perforaciones circulares y cuadradas. Se imprimieron dos especímenes por cada tipo de configuración, y cuentan con un volumen unitario inferior a 1ml, con lo que el coste total se estima del orden de 4 euros.

## **Capítulo 10. ALINEACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE**

El trabajo, dado que su sustrato pertenece al campo de la impresión 3D, campo cuyas virtudes aún se están descubriendo, se alinea de facto en los siguientes objetivos de desarrollo sostenible de Naciones Unidas. [14]

## **8. Trabajo docente y crecimiento económico**

Puesto que la masificación de la impresión 3D por SLA o DLP representa un reto para técnicos y científicos, el estudio experimental en que se basa este trabajo se alinea con los intereses de dicho colectivo, ya que puede arrojar luz sobre las propiedades de las diferentes técnicas de impresión basadas en el curado de resina. Esto resultará en una pequeña aportación empírica al campo, campo que implica un número cada vez mayor de trabajadores, equipos y, en definitiva, movilización de recursos con el consiguiente impacto económico.

## **9. Industria, innovación e infraestructuras**

Ya que, mediante el estudio de las propiedades de las piezas hechas con DLP o SLA se puede determinar para qué usos son más apropiadas, para cuáles usos son preferibles unas u otras técnicas de impresión, sirviendo esto para lograr una mayor eficiencia material, al necesitar de menos cantidad para cumplir con los mismos requisitos mecánicos. Aparte, es probable que las conclusiones a las que se llegue sean extrapolables a otro tipo de resinas aptas para SLA y DLP.

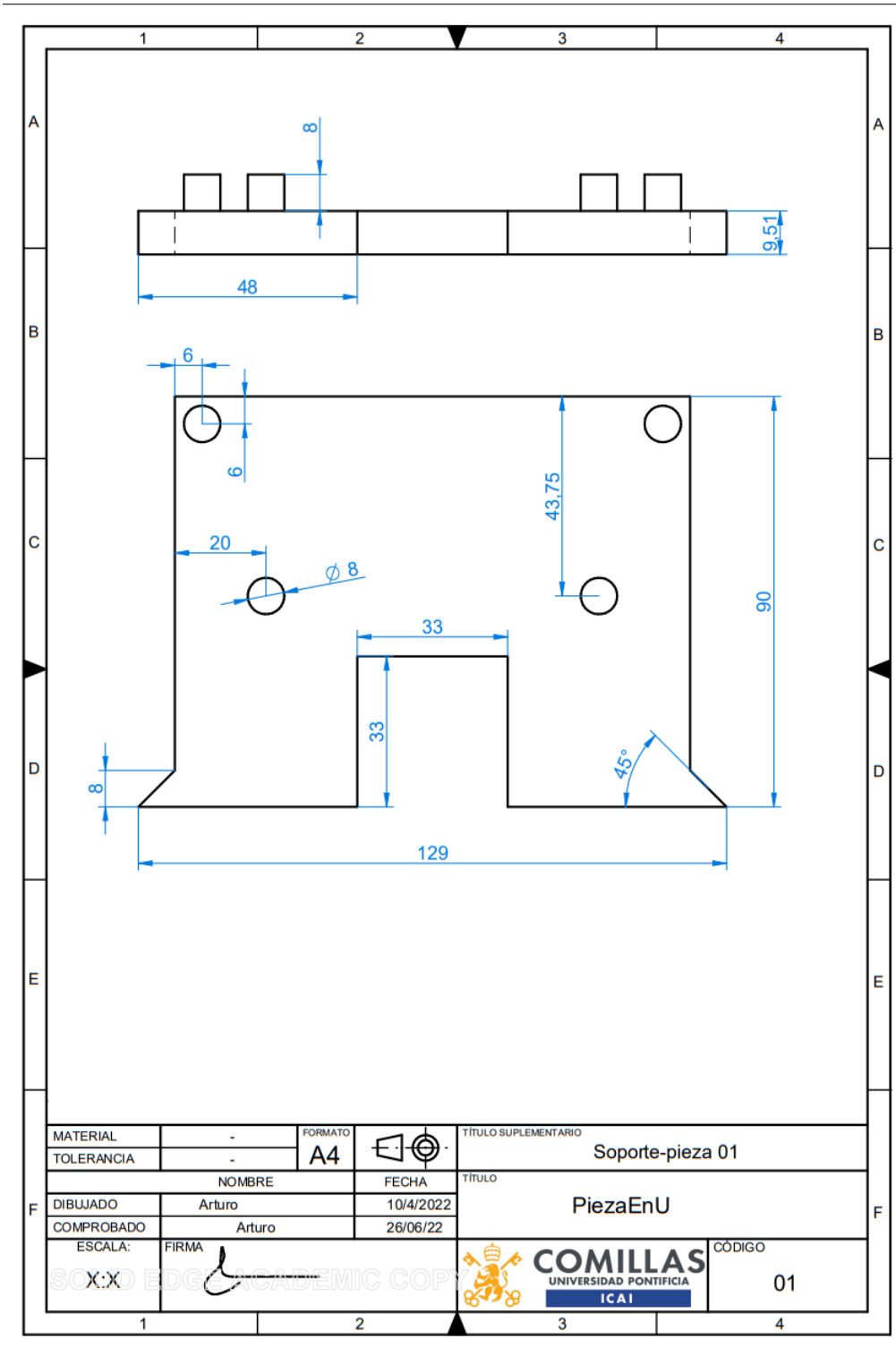
## **13. Acción por el clima**

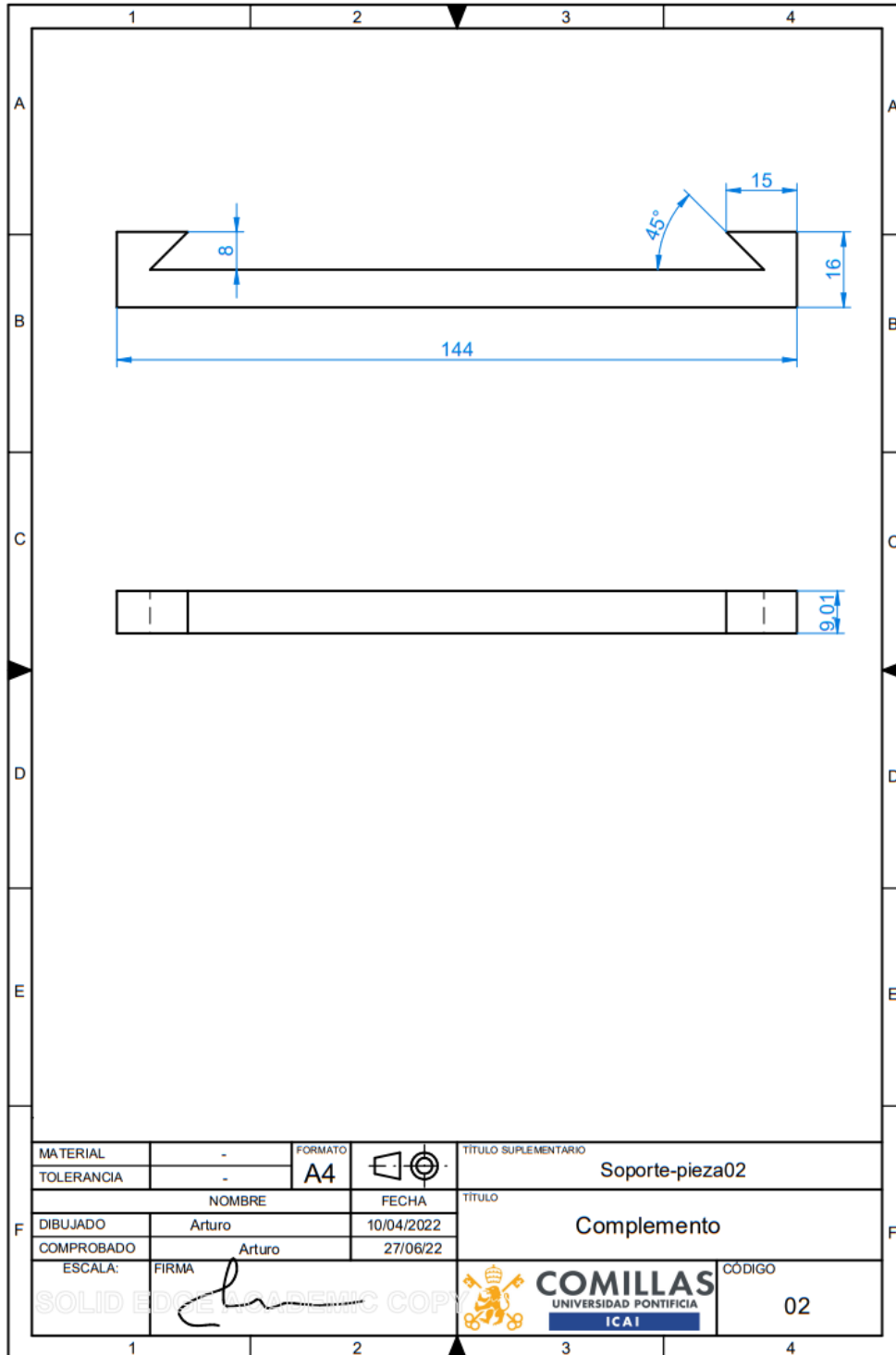
Si bien el impacto previsible de la determinación de la variación de las propiedades mecánicas de las piezas hechas con SLA o DLP es, a juzgar por estudios similares con técnicas de impresión 3D como FDM, pequeño, sí existe un beneficio medioambiental, al poder garantizar mejores calidades de fabricación, menor gasto en sobredimensionamientos, desperdicios de material y un ligero ahorro tanto en capital humano como en recursos (plásticos y energéticos).

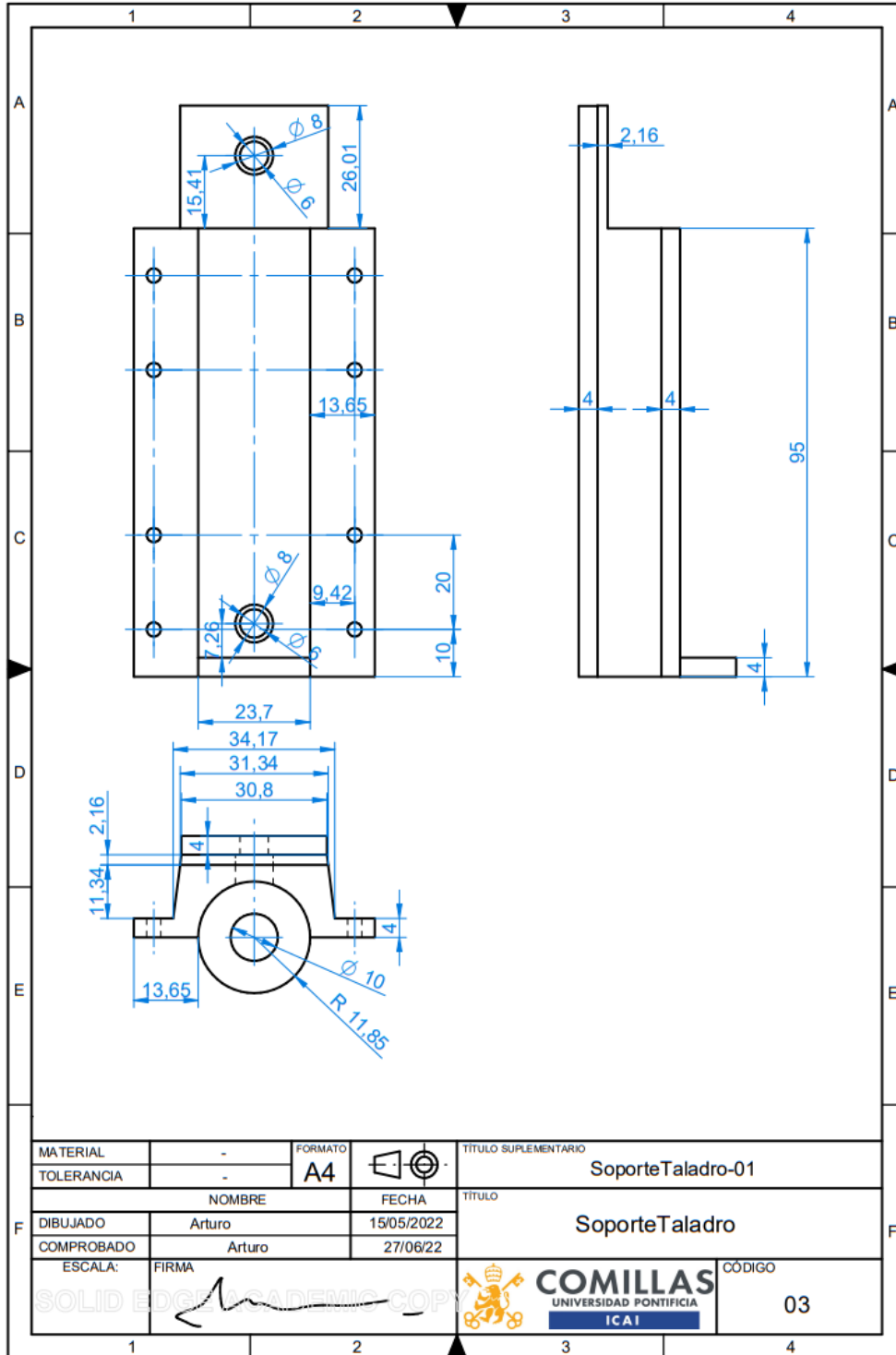
## **Capítulo 11. ANEXOS**

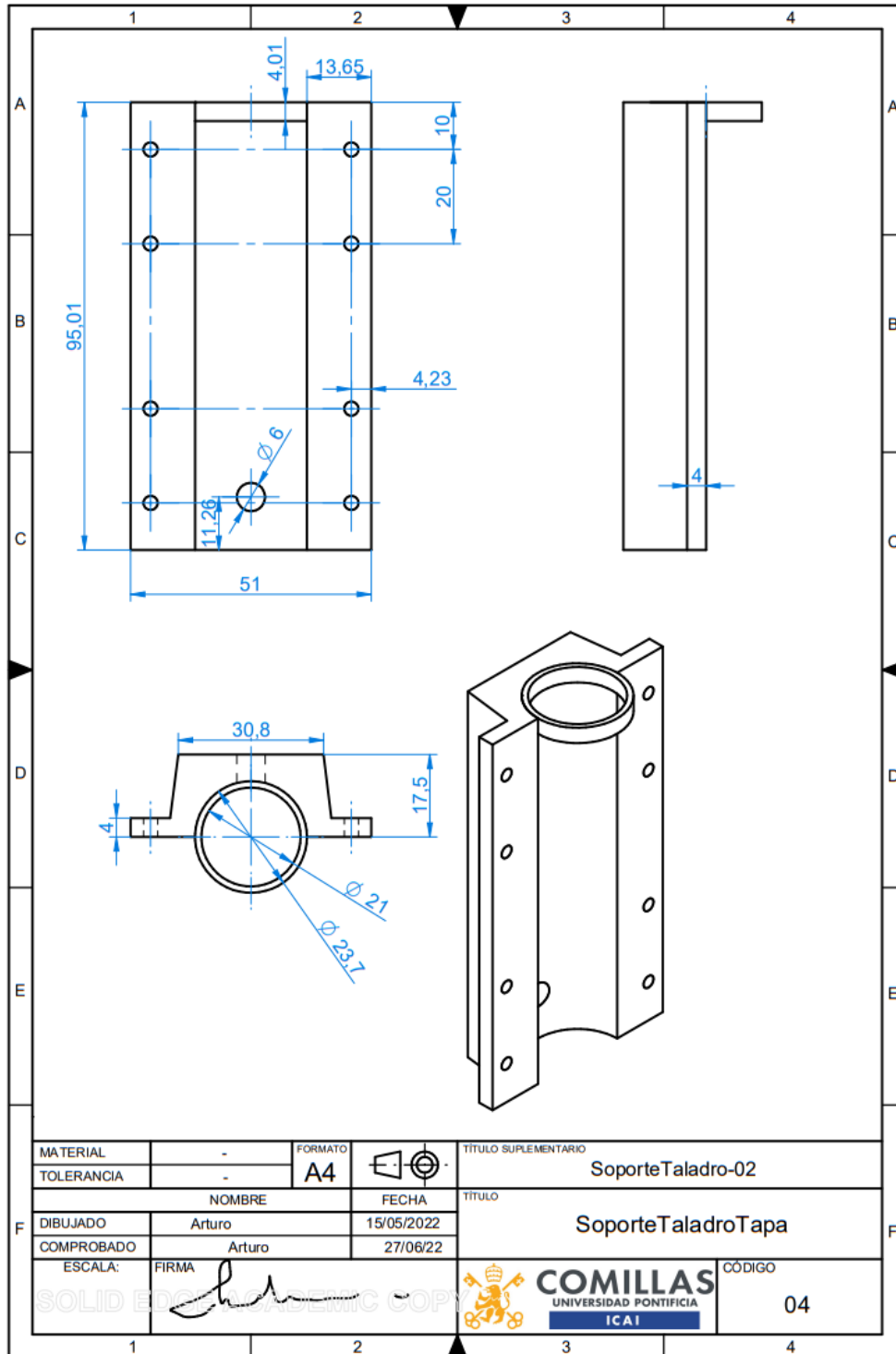


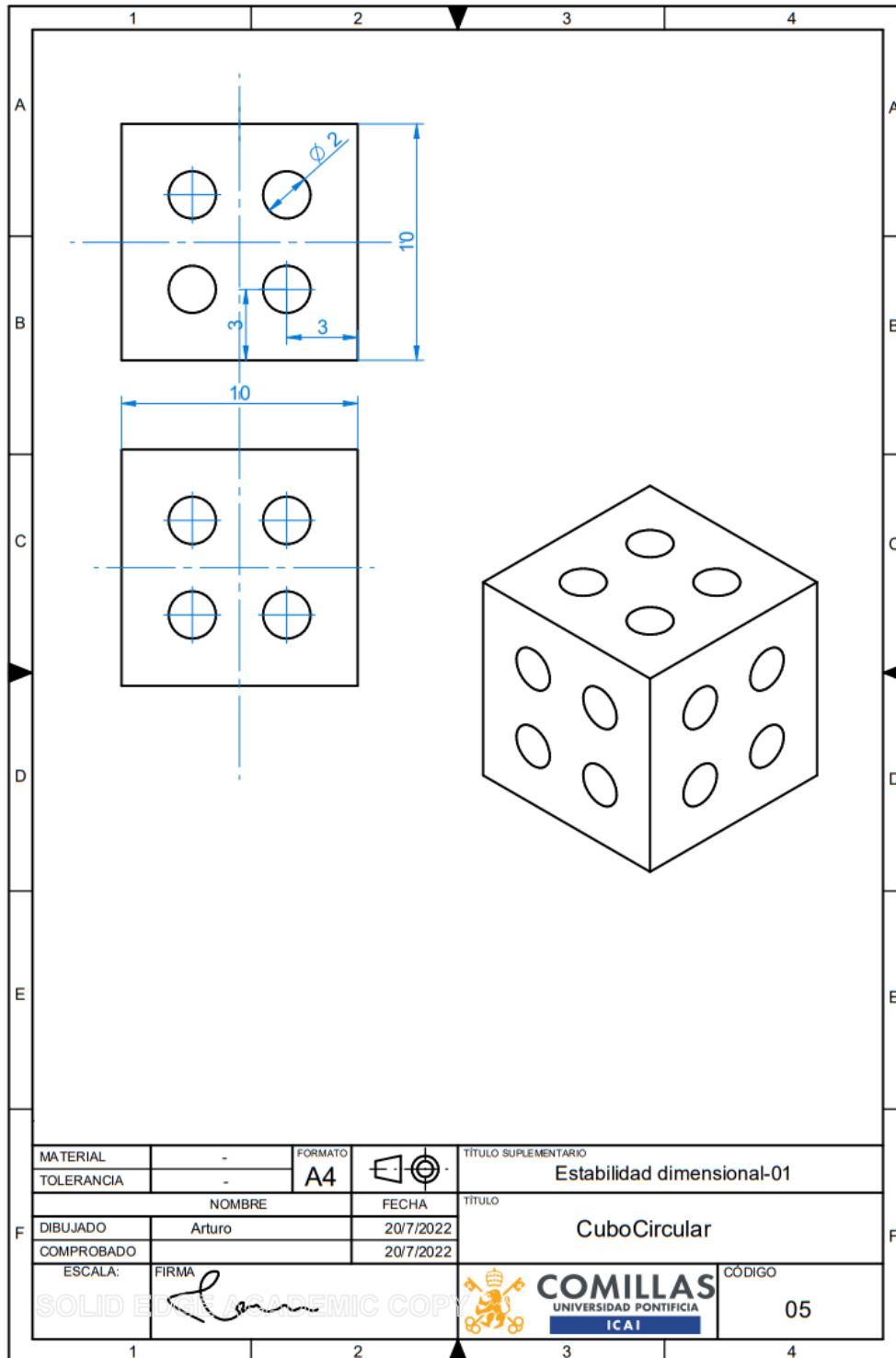
## **ANEXO I: PLANOS DEL UTILLAJE Y PROBETAS**

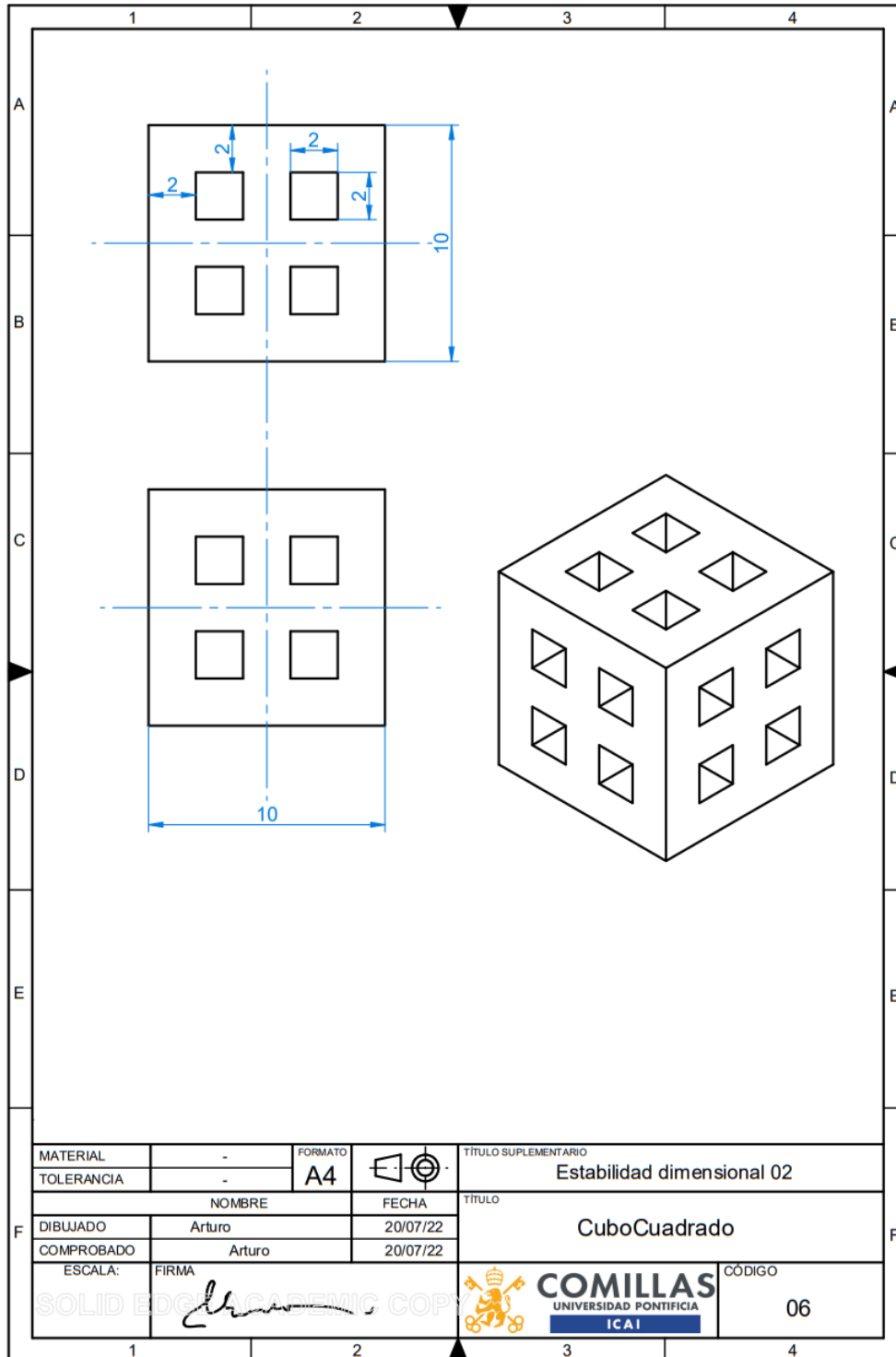


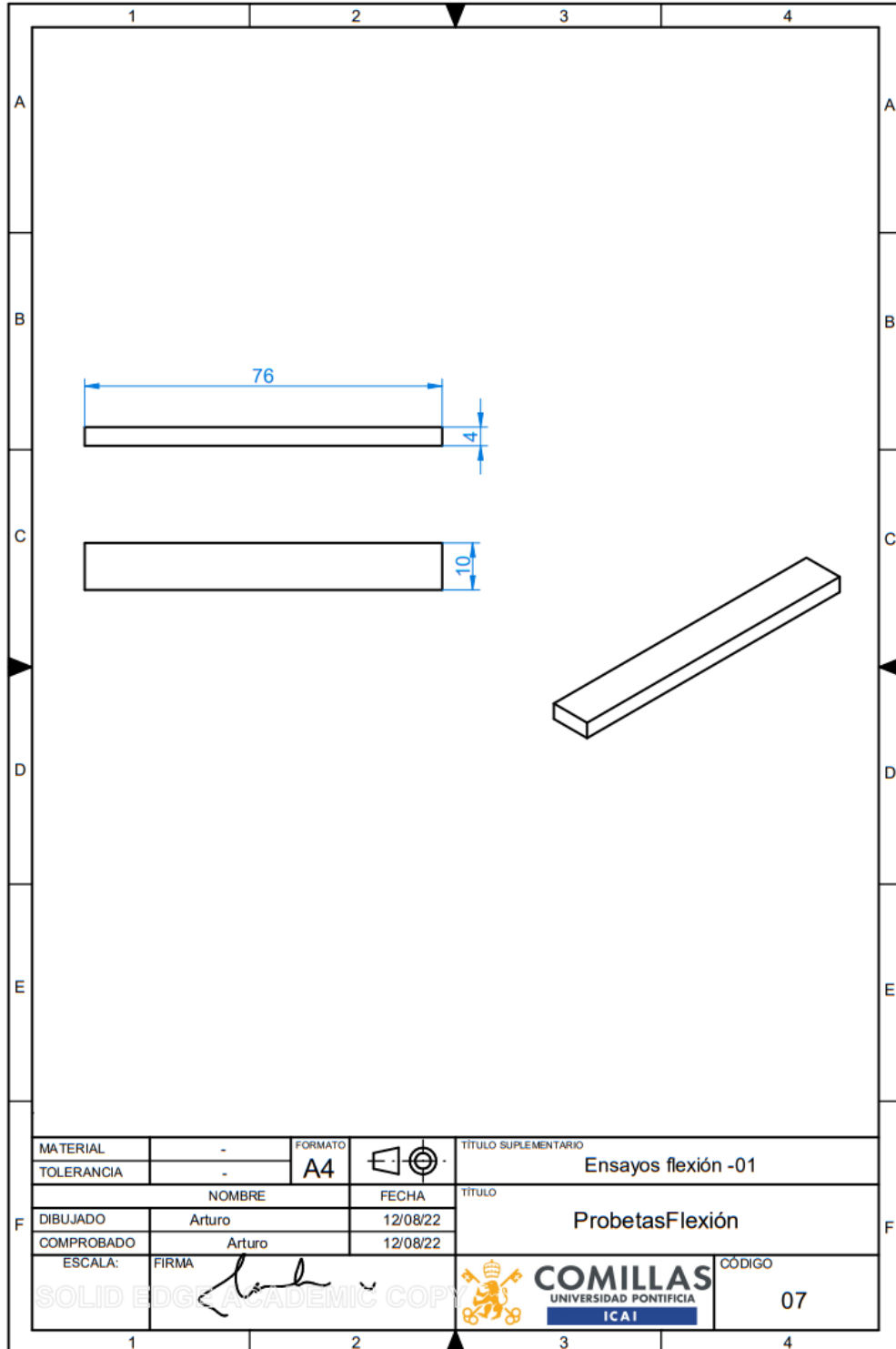





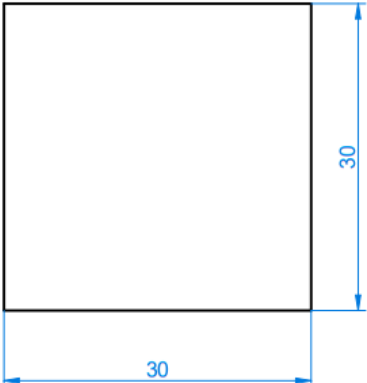
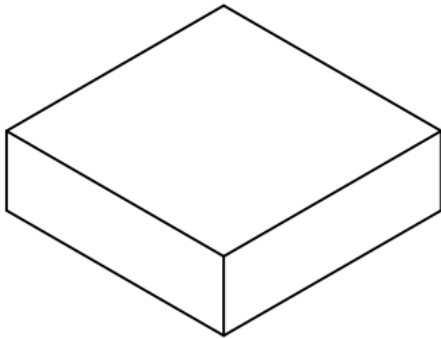














1	2	3	4
A	▼		A
B			B
C			C
D			D
E	▲		E
F	▲		F
MATERIAL	-	FORMATO	A4
TOLERANCIA	-		
NOMBRE		FECHA	TÍTULO SUPLEMENTARIO
DIBUJADO		10/06/22	Ensayo Shore-D y tensiones residuales
COMPROBADO		10/06/22	TÍTULO
ESCALA:		FIRMA	
FIRMA			
			CÓDIGO
1		2	08
1	2	3	4

## **ANEXO II: NORMAS**

## Norma ASTM D638

ASTM D638-22 ①

### Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the tensile properties of unreinforced and reinforced plastics in the form of standard dumbbell-shaped test specimens when tested under defined conditions of pretreatment, temperature, humidity, and testing machine speed.

1.2 This test method is applicable for testing materials of any thickness up to 14 mm (0.55 in.). However, for testing specimens in the form of thin sheeting, including film less than 1.0 mm (0.04 in.) in thickness, ASTM standard D882 is the preferred test method. Materials with a thickness greater than 14 mm (0.55 in.) shall be reduced by machining.

1.3 This test method includes the option of determining Poisson's ratio at room temperature.

NOTE 1: This standard and ISO 527-1 address the same subject matter, but differ in technical content.

NOTE 2: This test method is not intended to cover precise physical procedures. It is recognized that the constant rate of crosshead movement type of test leaves much to be desired from a theoretical standpoint, that wide differences may exist between rate of crosshead movement and rate of strain between gage marks on the specimen, and that the testing speeds specified disguise important effects characteristic of materials in the plastic state. Further, it is realized that variations in the thicknesses of test specimens, which are permitted by these procedures, produce variations in the surface-volume ratios of such specimens, and that these variations may influence the test results. Hence, where directly comparable results are desired, all samples should be of equal thickness. Special additional tests should be used where more precise physical data are needed.

NOTE 3: This test method may be used for testing phenolic molded resin or laminated materials. However, where these materials are used as electrical insulation, such materials should be tested in accordance with Test Methods D229 and Test Method D651.

NOTE 4: For tensile properties of resin-matrix composites reinforced with oriented continuous or discontinuous high modulus >20-GPa ( $>3.0 \times 10^6$ -psi) fibers, tests shall be made in accordance with Test Method D3039/D3039M.

1.4 Test data obtained by this test method have been found to be useful in engineering design. However, it is important to consider the precautions and limitations of this method found in Note 2 and Section 4 before considering these data for engineering design.

1.5 The values stated in SI units are to be regarded as standard. The values given in parentheses are for information only.

1.6 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety, health, and environmental practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

1.7 *This international standard was developed in accordance with internationally recognized principles on standardization established in the Decision on Principles for the Development of International Standards, Guides and Recommendations issued by the World Trade Organization Technical Barriers to Trade (TBT) Committee.*

## Norma E 837-01

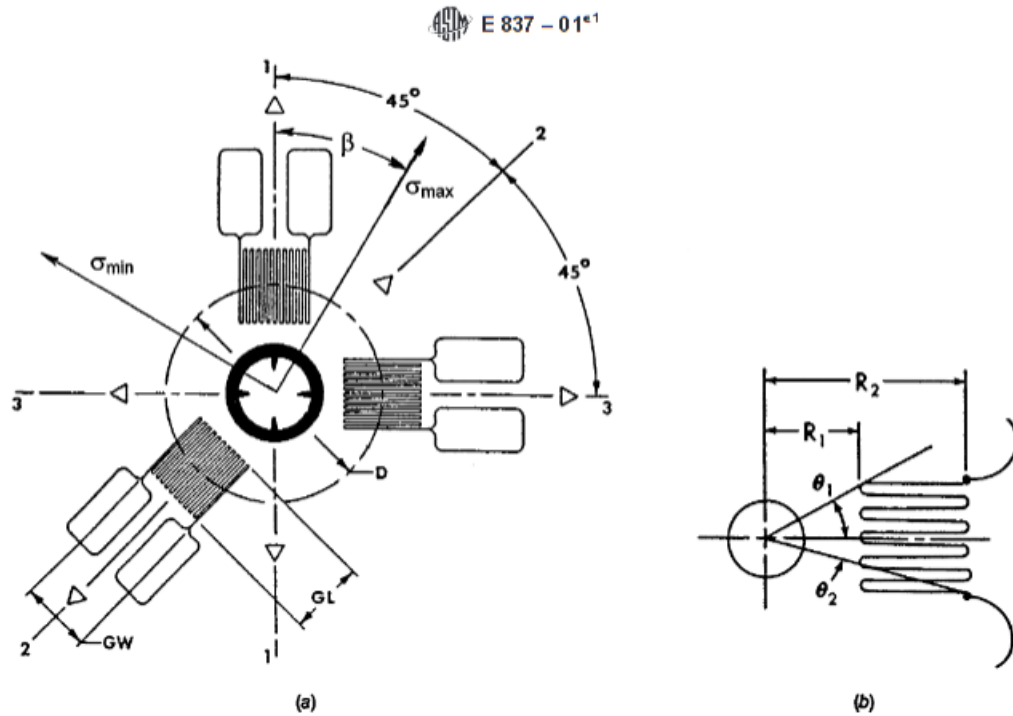


FIG. 1 Schematic Diagram Showing the Geometry of a Typical Three-Element Clockwise (CW) Strain Gage Rosette for the Hole-Drilling Method

3.3 Fig. 2 shows a schematic representation of the residual

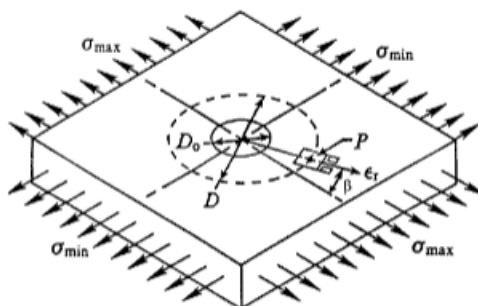


FIG. 2 Definitions of Symbols

stress and a typical surface strain relieved when a hole is drilled into a material specimen. The surface strain relief is related to the relieved principal stresses by the following relationship:

$$\epsilon_r = (\bar{A} - \bar{B} \cos 2\beta)\sigma_{\max} + (\bar{A} + \bar{B} \cos 2\beta)\sigma_{\min} \quad (1)$$

where:

- $\epsilon_r$  = relieved strain measured by a radially aligned strain gage centered at P,
- $\bar{A}, \bar{B}$  = calibration constants,
- $\sigma_{\max}$  = maximum (most tensile) and
- $\sigma_{\min}$  = minimum (most compressive) principal stresses present at the hole location before drilling,
- $\beta$  = angle measured clockwise from the direction of gage 1 to the direction of  $\sigma_{\max}$ ,
- $D$  = diameter of the gage circle,
- $D_0$  = diameter of the drilled hole.

3.3.1 The following equations may be used to evaluate the constants  $\bar{A}$  and  $\bar{B}$  for a material with given elastic properties:

$$\bar{A} = -\bar{a}(1+\nu)/(2E) \quad (2)$$

$$\bar{B} = -\bar{b}/(2E) \quad (3)$$

where:

- $E$  = Young's modulus,

 E 837 - 01\*

as, for example, compressive stresses produced by shot peening. The hole-drilling strain-gage technique is a practical method for determining residual stresses. See Table 1.

### 5. Strain Gages

5.1 A rosette comprising three single or pairs of strain gage grids shall be used.

NOTE 3—It is recommended that the gages be calibrated in accordance with Test Methods E 251.

5.1.1 The gages shall be arranged in a circular pattern, equidistant from the center of the rosette.

5.1.2 The principal gage axes shall be oriented in each of three directions, (1) a reference direction, (2) 45° or 135° to the reference direction, and (3) perpendicular to the reference direction. Direction (2) bisects directions (1) and (3), (see Fig. 1).

5.2 Several different standardized rosettes are available to meet a wide range of residual stress measurement needs.<sup>4</sup> Fig. 3 shows three different rosette types.

5.2.1 Fig. 3 (a) shows the type A rosette, first introduced by Rendleer and Vigness (3). This pattern is available in several different sizes, and is recommended for general-purpose use.

5.2.2 Fig. 3 (b) shows the type B rosette. This pattern has all strain gage grids located on one side. It is useful where measurements need to be made near an obstacle.

5.2.3 Fig. 3 (c) shows the type C rosette. This special-purpose pattern has three pairs of opposite strain gage grids that are to be connected as three half-bridges. It is useful where large strain sensitivity and high thermal stability are required (19).

NOTE 4—Standardized hole-drilling rosette patterns were first proposed by Rendleer and Vigness (3). The use of standardized rosette designs greatly simplifies the calculation of the residual stresses.

5.3 The center of the gage circle shall be clearly identifiable both before and after the drilling operation.

5.4 The application of the strain gage (cementing, wiring, protective coating) shall closely follow the manufacturer's recommendations, and shall ensure the protection of the strain gage grid during the drilling operation.

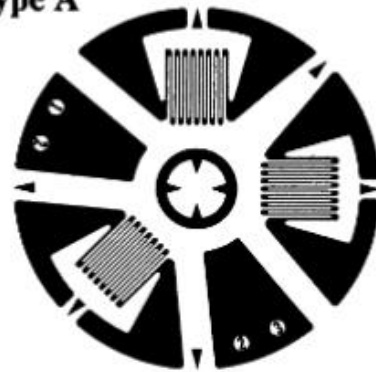
5.5 The strain gages shall remain permanently connected and the stability of the installation shall be verified. A resistance to ground of at least 20 000 MΩ is preferable.

### 6. Instrumentation

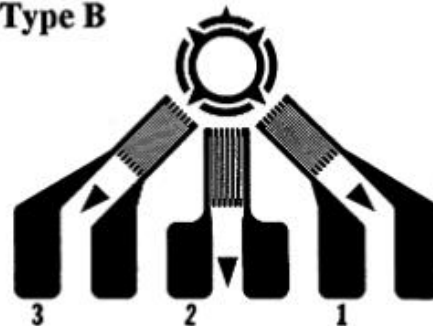
6.1 The instrumentation for recording of strains shall have a strain resolution of  $\pm 2 \times 10^{-6}$ , and stability and repeatability of the measurement shall be at least  $\pm 2 \times 10^{-6}$ . The lead wires from each gage should be as short as practicable and a three-wire temperature-compensating circuit (4) should be used with rosette types A and B. Half-bridge circuits should be used with rosette type C, the resulting outputs of which are designated  $\epsilon_{1T}$ ,  $\epsilon_{2T}$ , and  $\epsilon_{3T}$ .

NOTE 5—In general, surface preparation should be restricted to those

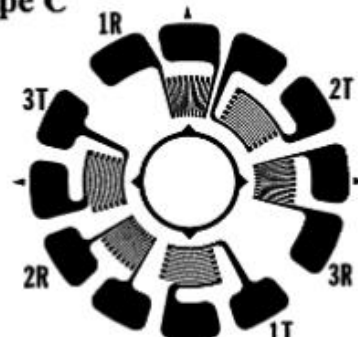
Type A



Type B



Type C





 **E 837 – 01<sup>e1</sup>**

methods which have been demonstrated to induce no significant residual surface stresses.

**7. Specimen Preparation**

7.1 The surface preparation prior to cementing the strain gage shall conform to the recommendations of the manufacturer of the cement used to attach the strain gage.

7.1.1 A thorough cleaning and degreasing is required.

7.1.2 A smooth surface is usually necessary for strain gage application. However, abrading or grinding that could appreciably alter the surface stresses must be avoided.

**8. Procedure**

**8.1 Drilling:**

8.1.1 To protect the strain gage grids, a margin of at least 0.012 in. (0.30 mm) should be allowed between the hole boundary and the end loops of the strain gage grids. The need for this margin limits the maximum allowable diameter,  $D_0$  of the drilled hole. The minimum recommended hole diameter is 60 % of the maximum allowable diameter. Table 2 lists the recommended hole diameter ranges for several common strain gage rosette types.

NOTE 6—As the ratio  $D_0 / D$  increases, the sensitivity of the method increases in approximate proportion to  $(D_0 / D)^2$ . In general, larger holes are recommended because of the increased sensitivity.

8.1.2 The center of the drilled hole shall coincide with the center of the strain gage circle to within either  $\pm 0.004 D$  or  $\pm 0.001$  in. ( $\pm 0.025$  mm), whichever is greater. Errors due to misalignment of the drilled hole could produce significant errors in the calculated stress. To avoid these errors, it is recommended that an optical device be used for centering the tool holder. A device suitable for this is shown in Fig. 4.<sup>3</sup>

8.1.3 Select the drilling operation and tool to minimize or eliminate the introduction of plastic deformation in the area surrounding the drilled hole.

8.1.3.1 Several drilling techniques have been investigated and reported to be suitable for the hole drilling method:

(1) Abrasive jet machining,<sup>6</sup> a method for hole drilling in which a high-velocity stream of air containing fine abrasive particles is directed against the workpiece through a small-diameter nozzle, has been used successfully (5, 6). However, this technique may not be suitable for softer materials such as copper (7).

(2) Drilling at very high speed (up to 400 000 rpm) with an air turbine has also been used successfully in this application (8). This technique is believed to be generally suitable except for extremely hard materials such as stellite (7).

(3) End mills, carbide drills, and modified end mills have been used successfully in a number of studies (3, 9, 10, 11). It appears, however, that low-speed drilling with an end mill may be less suitable than abrasive jet machining or high-speed drilling (7).

Since any residual stress created by the selected drilling method will adversely affect the accuracy of results, a verification of the selected process is recommended when no prior experience is available. Such verification could consist of applying a strain gage rosette, identical to the rosette used in the test, to a stress-free specimen of the same nominal composition, and then drilling a hole. If the drilling method is satisfactory, the stresses produced by drilling will be small.

NOTE 7—The most commonly used approach to obtaining stress-free specimens is the annealing heat treatment method (5, 6, 7, 15, 16). Recent research (18) suggests that electric discharge machining may also merit consideration as a means for removing small stress-free samples from bulk

**TABLA CON COEFICIENTES DE PONDERACIÓN E 837-01**

**TABLE 1 Numerical Values of Coefficients  $\bar{a}$  and  $\bar{b}$**

Rosette A	$\bar{a}$					$\bar{b}$				
	Hole Diameter, $D_0/D$					Hole Diameter, $D_0/D$				
	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
Blind hole										
Depth/D										
0.00	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
0.05	.027	.037	.049	.063	.080	.051	.069	.090	.113	.140
0.10	.059	.081	.108	.138	.176	.118	.159	.206	.255	.317
0.15	.085	.115	.151	.192	.238	.180	.239	.305	.375	.453
0.20	.101	.137	.177	.223	.273	.227	.299	.377	.459	.545
0.25	.110	.147	.190	.238	.288	.259	.339	.425	.513	.603
0.30	.113	.151	.195	.243	.293	.279	.364	.454	.546	.638
0.35	.113	.151	.195	.242	.292	.292	.379	.472	.566	.657
0.40	.111	.149	.192	.239	.289	.297	.387	.482	.576	.668
Through Hole	.090	.122	.160	.203	.249	.288	.377	.470	.562	.651

## **ANEXO III: FICHAS TÉCNICAS**

## RESINA BIOMED CLEAR

**MATERIAL DATA SHEET**

# Standard

Materials for High-Resolution Rapid Prototyping

**High Resolution.** For demanding applications, our carefully-engineered resins capture the finest features in your model.

**Strength and Precision.** Our resins create accurate and robust parts, ideal for rapid prototyping and product development.

**Surface Finish.** Perfectly smooth right out of the printer, parts printed on the Form 2 printer have the polish and finish of a final product.



CLEAR FLGPCLO4	WHITE FLGPWH04	GREY FLGPGR04	BLACK FLGPBL04	COLOR FLGPCB01
-------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------

---

**Prepared** 04 . 19 . 2016  
**Rev** 01 . 04 . 18 . 2017

To the best of our knowledge the information contained herein is accurate. However, Formlabs, Inc. makes no warranty, expressed or implied, regarding the accuracy of these results to be obtained from the use thereof.



## Material Properties Data

The following material properties are comparable for all Formlabs Standard Resins.

	METRIC <sup>1</sup>		IMPERIAL <sup>1</sup>		METHOD
	Green <sup>2</sup>	Post-Cured <sup>3</sup>	Green <sup>2</sup>	Post-Cured <sup>3</sup>	
<b>Tensile Properties</b>					
Ultimate Tensile Strength	38 MPa	65 MPa	5510 psi	9380 psi	ASTM D 638-10
Tensile Modulus	1.6 GPa	2.8 GPa	234 ksi	402 ksi	ASTM D 638-10
Elongation at Failure	12 %	6.2 %	12 %	6.2 %	ASTM D 638-10
<b>Flexural Properties</b>					
Flexural Modulus	125 GPa	2.2 GPa	181 ksi	320 ksi	ASTM C 790-10
<b>Impact Properties</b>					
Notched IZOD	16 J/m	25 J/m	0.3 ft-lb/in	0.46 ft-lb/in	ASTM D 256-10
<b>Temperature Properties</b>					
Heat Deflection Temp. @ 264 psi	42.7 °C	58.4 °C	108.9 °F	137.1 °F	ASTM D 648-07
Heat Deflection Temp. @ 66 psi	49.7 °C	73.1 °C	121.5 °F	163.6 °F	ASTM D 648-07

<sup>1</sup>Material properties can vary with part geometry, print orientation, print settings, and temperature.

<sup>2</sup>Data was obtained from green parts, printed using Form 2, 100 µm, Clear settings, washed and air dried without post cure.

<sup>3</sup>Data was obtained from parts printed using Form 2, 100 µm, Clear settings, and post-cured with 1.25 mW/cm<sup>2</sup> of 405 nm LED light for 60 minutes at 60 °C.

## ÓXIDO DE GRAFENO NANOINNOVA



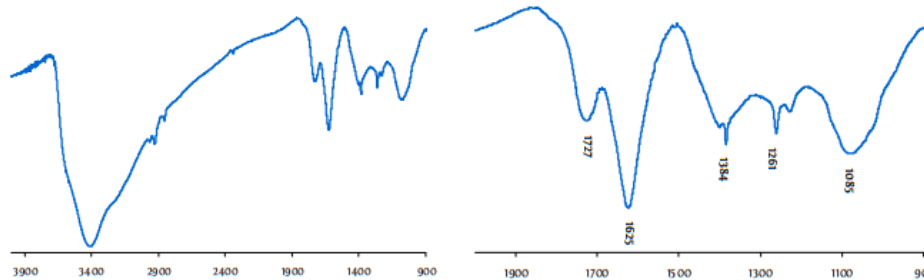
Nanoinnova Technologies SL  
c/ Faraday 7  
28049 Madrid  
Spain  
www.nanoinnova.com

### • Graphene oxide characterisation sheet

Batch: GO.Z.10-1

Reported data: IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), atomic force microscopy (AFM) images and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

### • IR spectroscopy



Left, full spectrum. Right, magnification between 2000 and 400  $\text{cm}^{-1}$  wavenumbers.

Assignment ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1727 C=O (carbonyl/carboxy)

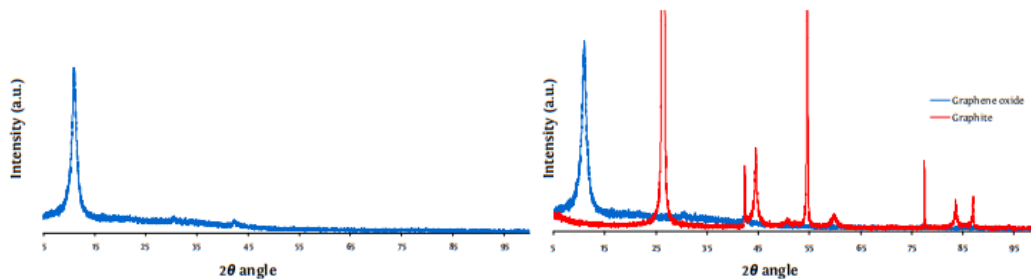
1625 C=C (aromatics)

1384 C-O (carboxy)

1261 C-O (epoxy)

1085 C-O (alkoxy)

### • XRD

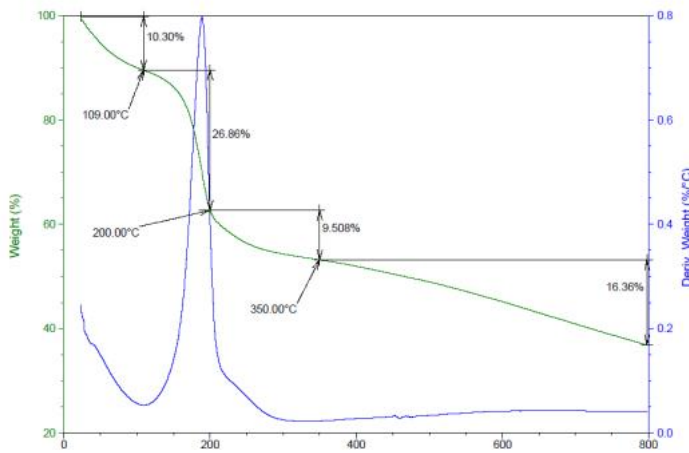


Left, XRD pattern for as-prepared graphene oxide bulk material. Right, comparison between XRD patterns of graphene oxide and graphite starting material evidencing that complete oxidation have occurred.



NanoInnova Technologies SL  
c/ Faraday 7  
28049 Madrid  
Spain  
www.nanoinnovatech.com

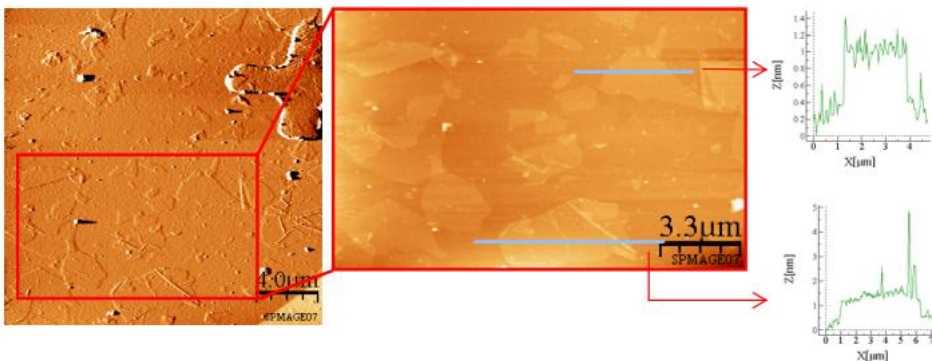
• TGA



The first 10.30% mass loss (approx 109 C) it is due to water solvent molecules absorbed into the GO bulk material, the following 26.86 and 9.51% decreases (approx 200 and 350 C) stand for GO decarboxylation process, further thermal decomposition take place up to 800 C.

Experiment settings: temperature scanning rate: 1 C/min; temperature range 20-800 C; purging inert gas: N<sub>2</sub>.

• AFM



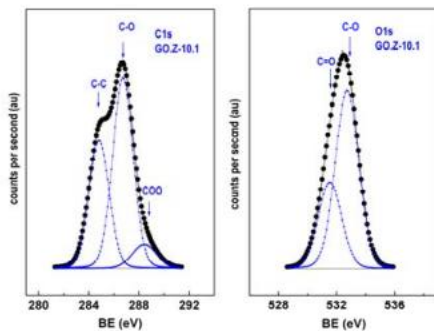
AFM topographic image and magnification of GO deposited onto a NITchip surface. The high profile of the observed GO flakes correlates accordingly calculated values (~0.7-1.2 nm).



Nanoinnova Technologies SL  
c/ Faraday 7  
28049 Madrid  
Spain  
www.nanoinnova.com

• XPS

Batch	C1s	O1s
GO.Z-10.1	284.8 (37%) 286.7 (55%) 288.4 (8%)	531.5 (33%) 532.7 (67%)



Binding energies (eV) and deconvoluted peaks (%) for C1s and O1s core levels.

Assignment (eV): 284.8 C-C 531.5 C=O  
286.2 C-O 532.7 C=O  
287.7 C=O

## GRAFENO AVANGRAPHENE AVANZARE TECHNOLOGY

**avanzare**  
nanotechnology

LOW COST  
multifunctionality

### avanGRAPHENE (1-2 layers)

#### Product Description

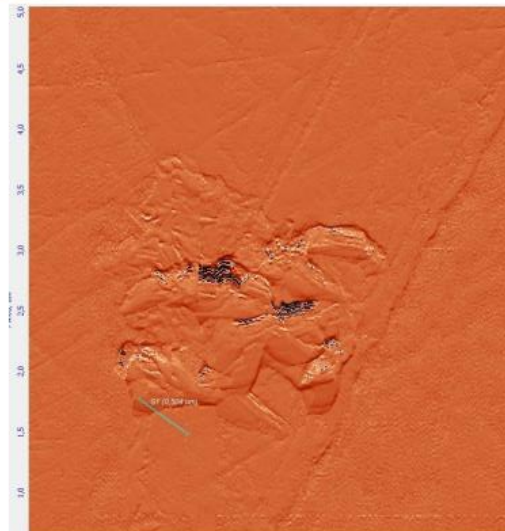
This product consist on 1-2 layers of graphene

These products of graphene with lamellar structural morphology, are design for their use as fillers for conductive polymers as an alternative to carbon nanotubes and conductive blackcarbons and graphites due to its exceptional electrical conductivity.

This material is functionalized for their integration in most of the polymers such as PVC, TPU, polyamides, polypropylene or ABS and also for their incorporation in textiles

High conductivity can be obtained due to the easy to achieve percolation limit

**avanGRAPHENE** can be also use in resins and paints to obtain conductive resins, pains and composites allowing to obtain less than 10 Ohm/cm of surface and volumetric resistance



AFM picture of a single layer of graphene

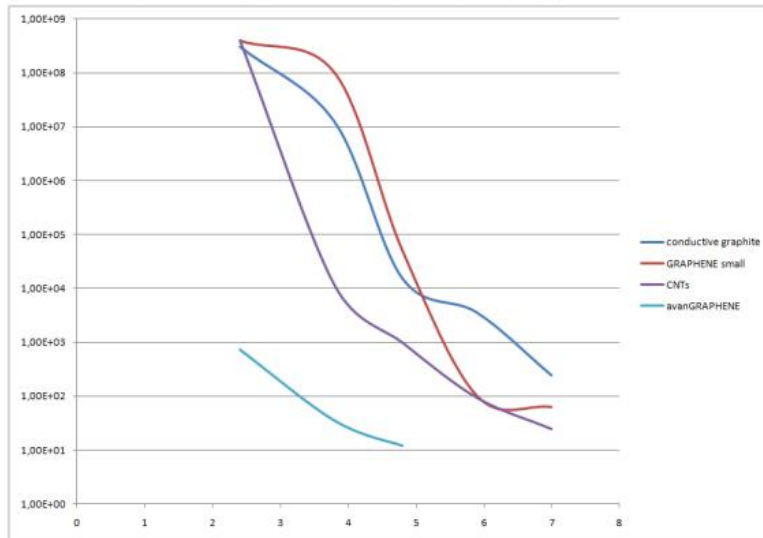
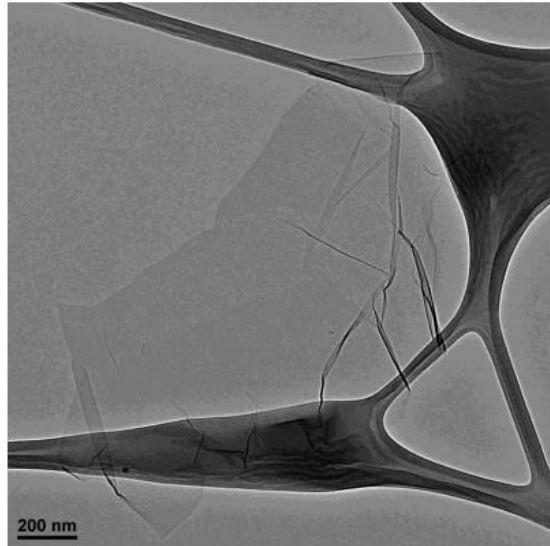
avanGRAPHENE (1-2 layers)

1 - 2

**avanzare**  
nanotechnology

**LOW COST**  
multifunctionality

AVANZARE Innovación Tecnológica SL - C/ Antonio de Nebrija, 8 - 26006 Logroño (La Rioja), Spain - www.avanzare.es - sales@avanzare.es - Tel +34941587027



Percolation curve for a polymer composite

avanGRAPHENE (1-2 layers)

2 - 2