



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Análisis del comportamiento mecánico en probetas impresas
en 3D con ABS y PLA mediante tratamiento térmico y
control de parámetros de impresión

Tesis
Que para obtener el grado en Maestro en Metalurgia e
Ingeniería de Materiales

Presenta:
Cristian Michelle Mata Camarillo

Asesor:
Dr. Francisco Gerardo Pérez Gutiérrez

Co-asesor:
Dra. Sandra Luz Rodríguez Reyna

San Luis Potosí S.L.P. Febrero de 2022



Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mi familia:

Mi papá: Genaro Mata Jiménez
Mi mamá: María Graciela Camarillo

Mis hermanos:

Jonathan
Stephanie
Sarahi

Mi sobrina: Charlotte

Agradecimientos

A mi familia, por el amor incondicional que me han brindado.

A mis amigos, Emmanuel Ramírez, Pedro Guajardo, Jorge Velázquez, Abel Villagrán, Ludwica Sagarminaga, Edgar Palma, Jairo Cibrián, Carlos Galicia, Alain Pacheco y Edgar Armendáriz, por el apoyo que me han brindado durante el tiempo que tengo de conocerlos.

A mis asesores, el Dr. Fráncico Gerardo Pérez Gutiérrez y a la Dra. Sandra Luz Rodríguez Reyna, por la paciencia y tiempo brindado durante la realización del trabajo.

Al Dr. Fidencio Tapia Rodríguez, por su apoyo otorgado durante la impresión de probetas, así como en los ensayos de fatiga realizados.

Al Dr. Héctor Rubén Acevedo Parra, por su apoyo y asistencia en los análisis térmicos obtenidos por DSC.

Al director del Centro de Capacitación en ingeniería de Materiales (CCIM), Dr. Mitsuo Osvaldo Ramos y a los técnicos Adolfo Cuellar, Nicole Frías y Brenda Villegas por las facilidades y asistencia otorgadas durante los ensayos de tensión.

Al personal técnico del instituto de Metalurgia, Ing. Fernando Rodríguez y M.M.IM Rosa Lina Tovar, por su asistencia en la caracterización vía MEB y DRX.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado a través de la beca con número de CVU: 1009641 para el desarrollo del presente trabajo.

Índice

Resumen	i
Introducción.....	iv
Objetivo general	v
Objetivos específicos.....	v
1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida.....	1
1.1. Impresión 3D	2
1.2. Modelado por deposición fundida	5
1.2.1. Parámetros de impresión	6
1.2.2. Porcentaje de relleno y patrón geométrico	8
1.2.3. Orientación y espesor de las capas	9
1.2.4. Temperatura y velocidad de impresión	9
1.3. Materiales utilizados en FDM.....	11
1.3.1. Acrilonitrilo butadieno estireno.....	11
1.3.2. Ácido poliláctico	12
1.3.3. Materiales reforzados con fibra	13
1.4. Problemas comunes en FDM.....	13
1.5. Tratamientos posteriores a la impresión 3D	14
1.5.1. Tratamiento térmico en el proceso FDM.....	15
1.6. Aplicación de impresión 3D en vehículos aéreos no tripulados	16
1.7. Polímeros	17
1.7.1. Síntesis y mecanismos de reacción.....	17
1.7.2. Clasificación de polímeros por su origen	18
1.7.3. Clasificación de polímeros por su estructura molecular.....	19
1.7.4. Clasificación de polímeros por su comportamiento mecánico.....	20
1.8. Cristalinidad.....	20
1.8.1. Grado de cristalinidad.....	22
1.9. Transiciones térmicas	23
1.9.1. Temperatura de transición vítrea	23
1.9.2. Temperatura de fusión	23
1.10. Propiedades de los materiales	23
1.10.1. Propiedades intrínsecas.....	24

1.10.2.	Propiedades de procesamiento.....	24
1.10.3.	Propiedades del producto.....	25
1.11.	Procesamiento de polímeros.....	25
1.11.1.	Procesos convencionales	25
1.12.	Pruebas mecánicas en polímeros.....	26
1.12.1.	Ensayo de tensión	27
1.12.2.	Ensayos de fatiga	28
2.	Caracterización y comportamiento mecánico de piezas impresas en 3D antes y posterior al tratamiento térmico.....	30
2.1.	Análisis de filamentos.....	31
2.2.	Procedimiento experimental	31
2.2.1.	Impresión de probetas.....	32
2.2.2.	Evaluación térmica	34
2.2.3.	Tratamiento térmico	34
2.2.4.	Ensayos de tensión	34
2.2.5.	Ensayos de fatiga	35
2.2.6.	Ensayos de dureza	35
2.2.7.	Técnicas de caracterización	35
3.	Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico.....	37
3.1.	Caracterización de filamentos.....	38
3.2.	Análisis mecánico de probetas impresas de ABS y PLA	39
3.2.1.	Ensayos de tensión a probetas impresas en 3D con variación en porcentaje de relleno y arreglo geométrico	39
3.2.2.	Ensayos de tensión a probetas impresas en 3D con variación en la orientación de deposición y espesor de capa.....	44
3.2.3.	Ensayos de fatiga a probetas impresas en 3D.....	47
3.3.	Análisis térmico	49
3.3.1.	Evaluación mecánica posterior al tratamiento térmico.....	50
3.4.	Ensayos de dureza.....	53
3.5.	Difracción de rayos X para probetas de ABS y PLA antes y posterior al tratamiento térmico	54
3.6.	Microscopia electrónica de barrido para probetas de ABS y PLA	57
	Conclusiones.....	60

Referencias	62
-------------------	----

Resumen

Debido a que las propiedades mecánicas de las piezas impresas en 3D son influenciadas directamente por los parámetros de impresión seleccionados. En el presente trabajo de investigación se fabricaron diversas probetas impresas en 3D mediante la tecnología de modelado por deposición fundida (FDM) utilizando filamentos de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y ácido poliláctico (PLA). El comportamiento mecánico de las probetas fue analizado mediante el control de los parámetros de impresión, al fabricar las probetas variando el patrón geométrico (tridimensional, hexagonal y lineal) porcentaje de relleno (33%, 66% y 100%), orientación de deposición ($0^{\circ}/90^{\circ}$ y $45^{\circ}/-45^{\circ}$) y espesor de capa (0.18mm y 0.14mm). El esfuerzo máximo (σ_{\max}) para las probetas de ABS y PLA es de 35.5 MPa y 46.5 MPa, en ambos materiales estos valores se presentaron al imprimir al 100% de relleno y espesor de capa de 0.18 mm con patrones triangular y hexagonal respectivamente, sin embargo, el σ_{\max} es menor en comparación con la de los filamentos utilizados (49 MPa para ambos materiales), por lo que se decidió reimprimir las probetas depositando el material en capas alternadas a $45^{\circ}/-45^{\circ}$ y $0^{\circ}/90^{\circ}$, con espesor de capa de 0.14 mm y 100% de relleno, en donde se presentó un incremento del σ_{\max} para ambos materiales e incluso superando la del filamento para el caso del PLA. Una vez seleccionados los parámetros con mejor comportamiento a tensión (100% relleno, espesor de capa de 0.14 mm y orientaciones a $0^{\circ}/90^{\circ}$ y $45^{\circ}/-45^{\circ}$), las probetas de ABS y PLA fueron sometidas a ensayos de fatiga, en donde para ambos materiales el número máximo de ciclos se presentó en orientaciones a $45^{\circ}/-45^{\circ}$, siendo para el ABS de 4591 y para el PLA 22874 ciclos. Con la finalidad de mejorar el rendimiento mecánico en condiciones estáticas y dinámicas de las probetas, estas fueron analizadas térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido para determinar las temperaturas de transición vítrea de

los materiales utilizados y posteriormente realizar un tratamiento térmico de recocido y evaluar nuevamente sus propiedades mecánicas. Debido a las distintas propiedades térmicas se utilizaron distintos ciclos térmicos para el ABS (70 °C, 80 °C y 90 °C durante 10 min, 20 min y 30 min) y PLA (75 °C, 90 °C y 105 °C durante 20 min, 30 min y 60 min). En general el efecto del tratamiento térmico para las probetas impresas en 3D es positivo ya que se presentó un aumento en el σ_{\max} obtenido durante los ensayos de tensión. El mayor incremento para las probetas de ABS se presentó a una temperatura de 70 °C y 10 min de tratamiento mientras que para el PLA a 75 °C durante 20 min, donde los valores obtenidos del σ_{\max} son 49 MPa y 64 MPa respectivamente.

La caracterización por medio de rayos X se realizó para los filamentos y probetas impresas en 3D antes y posterior al tratamiento térmico, en donde los difractogramas para el ABS no presentaron cambios en las distintas etapas del proceso, sin embargo, para el caso del PLA los difractogramas presentan un refinamiento de las zonas amorfa con forme se incrementa la temperatura de tratamiento. A pesar de que el porcentaje de cristalinidad llego a valores de 64.5 % a una temperatura de 105 °C, los resultados durante los ensayos de tensión no fueron favorables ya que las probetas presentaron fragilización, sin embargo, a una temperatura de 75 °C la cristalinidad es de 45.21 % donde los resultados a tensión fueron favorables. Al igual que los ensayos de tensión las propiedades de dureza de las probetas de ABS y PLA aumentaron posterior al tratamiento térmico, lo que es atribuido a la eliminación de los huecos internos por el reflujo del material durante el tratamiento térmico, y por el aumento de la cristalinidad.

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se realizó el análisis de la sección transversal de las probetas antes y posterior a los ensayos de tensión y fatiga, donde se demuestra que a pesar de imprimir con un 100 % de relleno existen defectos internos como porosidad y que estos actúan como concentradores de esfuerzo provocando la falla prematura de las probetas. A demás de la porosidad las probetas de PLA muestran marcas de playa posterior a los ensayos de fatiga lo que es un indicativo de una fractura del tipo dúctil.

Introducción

La impresión 3D es una tecnología que permite la producción y diseño de componentes para prototipado y producto final (Gohn, et al, 2021). Actualmente es ampliamente utilizada en distintos sectores como en la industria aeroespacial, automovilística, mecánica, eléctrica, salud y educación (Albar, Chougan , Kheetan, Swash, & Ghaffar, 2020). Esto se debe a que presenta algunas ventajas en comparación con métodos de manufactura convencionales como un menor tiempo de producción y costo, además de la nula cantidad de desperdicio de material (Shahrubudin, Lee, & Ramlan, 2019). Entre las tecnologías de impresión 3D la más ampliamente utilizada es el modelado por deposición fundida o FDM por sus siglas en inglés “*Fused deposition modeling*” que data de la década de los 80’s (Dudek, 2013) y como su nombre lo indica utiliza filamentos de polímeros termoplásticos para la producción de objetos solidos tridimensionales a partir de un diseño digital. Los diferentes modelos de impresoras, materiales utilizados y programas computacionales pueden afectar las propiedades del producto final, no obstante, las investigaciones para el desarrollo de piezas funcionales y de alta resistencia se basan en el estudio de los parámetros de impresión como la densidad de relleno, orientación de deposición, patrón geométrico, espesor de capa, temperatura y velocidad de impresión, que pueden ser modificados para aumentar la resistencia (Venkatesh & Sathya, 2019), sin embargo se han desarrollado otros métodos como la aplicación de calor posterior al conformado para incrementar la resistencia (Hart K, Dunn, Sietins, & Mock, 2018).

Objetivo general

Analizar el comportamiento mecánico de probetas impresas en 3D de ABS y PLA, mediante el control de los parámetros de impresión y por la aplicación de un post tratamiento térmico de recocido para incrementar su rendimiento mecánico.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de impresión apropiadas para aumentar el rendimiento mecánico de probetas impresas en 3D por medio del control de los parámetros de impresión, con la finalidad de igualar o superar las propiedades de los filamentos utilizados.
- Analizar los posibles efectos de la cristalinidad y unión de capas sobre probetas impresas en 3D de ABS y PLA por medio de la implementación de un post tratamiento térmico de recocido para incrementar su rendimiento mecánico.
- Analizar el comportamiento mecánico en condiciones dinámicas para probetas impresas en 3D de ABS y PLA para determinar su límite de fatiga.

1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida

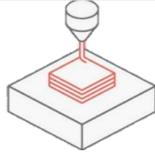
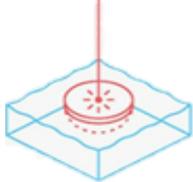
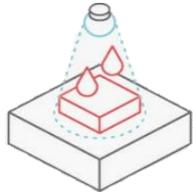
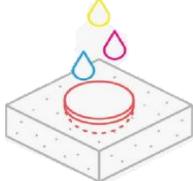
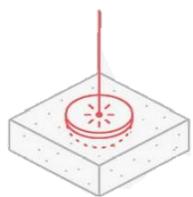
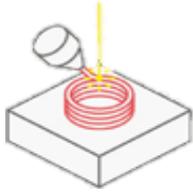
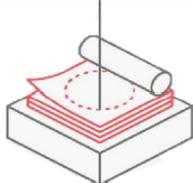
1.1. Impresión 3D

El prototipado rápido (PR), manufactura aditiva (MA) e impresión 3D, son sinónimos utilizados para describir una gama de procesos que permiten fabricar objetos sólidos tridimensionales a través de un proceso por adición de material, es decir; fabricación capa por capa, comenzando desde un diseño asistido por computadora *CAD* por sus siglas en inglés “*computer aided design*”, sin embargo manufactura aditiva es el término que la comunidad científica y técnica prefieren utilizar como término estándar oficial (ISO/ASTM, 2013). En los últimos años la MA, ha despertado un gran interés debido a que puede ser aplicada en distintos sectores, tales como la industria alimenticia, salud, automotriz, aeroespacial y para uso común (Yadav & Sehrawat, 2019).

Debido a la gran variedad de tecnologías en impresión 3D la norma ISO/ASTM 52900 surge en 2015 con la finalidad de estandarizar la terminología de MA, estableciendo distintos procesos entre los que se encuentra la estereolitografía (SLA o SL), Polyjet, sinterizado selectivo por láser (SLS), sinterización directa por láser de metal (DMLS), fusión por haz de electrones (EBM), conformación de red diseñada por láser (LENS), inyección de aglutinante (BJ), fabricación de objetos laminados (LOM), entre otros (Srinivasan, Pridhar, Ramprasath, Sree Charan, & Ruban, 2020), sin embargo, la tecnología más utilizada es el modelado por deposición fundida FDM. En la tabla 1.1 se presenta la descripción de los diferentes procesos utilizados en impresión 3D.

1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida

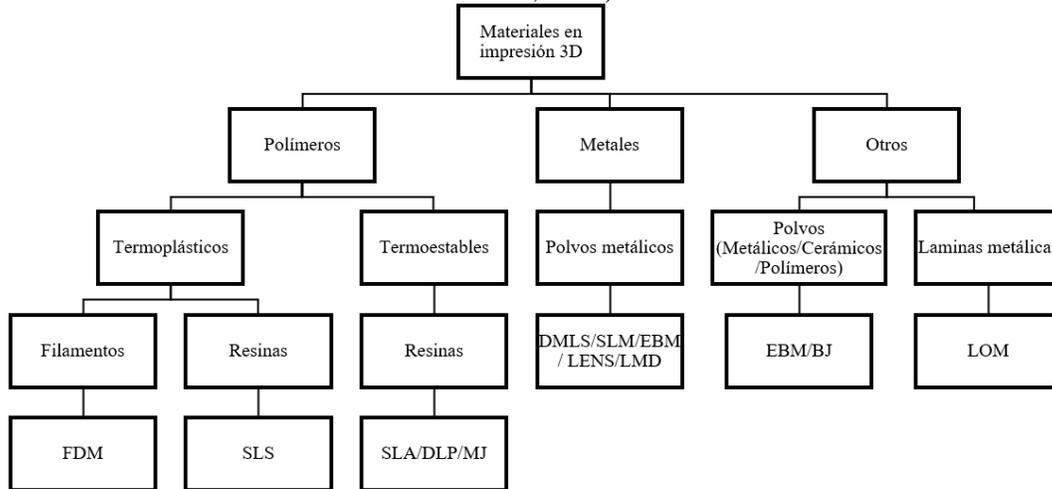
Tabla 1.1. Tecnologías de manufactura aditiva (Ben Redwood, Filemon Schöffner, Brian Garret, 2007)

Tecnología	Materiales	Descripción	Representación esquemática
Modelado por deposición fundida (FDM)	Filamentos poliméricos	El filamento es extruido a través de un cabezal, para depositarlo en capas sobre una plataforma	
Estereolitografía (SLA o SL)	Resina	La resina es colocada en un recipiente para después ser curada por la exposición de una laser	
Procesamiento de luz digital (DLP)	Resina		
Inyección de material (MJ) o Poliyet	Resina	Gotas de resina son inyectadas y solidificadas mediante la exposición de luz ultravioleta	
Inyección de aglutinante (BJ)	Polvos metálicos, cerámicos y poliméricos	Aplicación de agentes aglutinantes a pequeñas capas de material en polvo	
Sinterización directa de metal por láser (DMLS)	Polvos metálicos	Fusión selectiva de material en polvo por una fuente de calor como un láser o rayo de electrones.	
Fusión por haz de electrones (EBM)	Polvos metálicos y cerámicos		
Sinterización selectiva por láser (SLM)	Polvos metálicos		
Conformación de red diseñada por láser (LENS)	Polvos metálicos	Fusión de material por una fuente de energía de alta densidad (láser, haz de electrones o arco eléctrico)	
Deposición de metal por láser (LMD)	Polvos metálicos		
Fabricación de objetos laminados (LOM)	Laminas metálicas	El material es apilado y laminado para conformar el objeto	

1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida

Al igual que las tecnologías de MA los materiales utilizados en impresión 3D pueden ser clasificados en distintas categorías (ver figura 1.1), en los que destacan los polímeros y los materiales metálicos, sin embargo, debido a la constante evolución y surgimiento de nuevas tecnologías actualmente es posible utilizar materiales cerámicos.

Figura 1.1. Clasificación de materiales utilizados en MA (Ben Redwood, Filemon Schöffner, Brian Garret, 2007)



A pesar de la constante evolución de los procesos de MA existe una serie de pasos que estos deben seguir para poder conformar las piezas deseadas (ver figura 1.2);

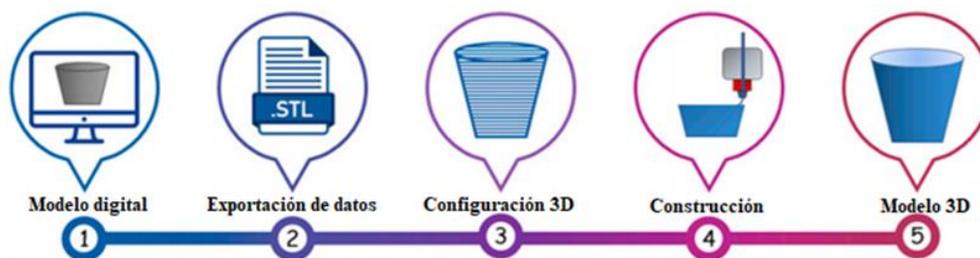


Figura 1.2. Pasos para producir un objeto a través de impresión 3D (Devesh, Srivastava, & Dev, 2020).

1. Creación del modelo digital CAD: se utiliza cualquier paquete CAD como SolidWorks o AutoCAD.
2. Exportación de datos: La impresora 3D no puede leer directamente los archivos CAD, por lo que estos son convertidos a un formato STL (Standard Triangle

Language).

3. Configuración de la impresora 3D: selección de la orientación de la pieza, estructuras de soporte, tamaño de capa, orientación de capa, temperatura, velocidad de impresión, patrones geométricos, porcentaje de relleno.
4. Construcción de la pieza.
5. Eliminación de material residual: Limpieza de material como estructuras de soporte.

1.2. Modelado por deposición fundida

El modelado por deposición fundida es una tecnología de MA que surge en 1992, para la producción de objetos tridimensionales a partir de materiales plásticos (US Patente nº 5121329, 1992). El proceso consiste en cargar un carrete de filamento en la impresora 3D que alimentara al cabezal de extrusión y una vez que la boquilla ha alcanzado la temperatura deseada un motor impulsara el filamento para ser extruido y colocado de manera precisa sobre una plataforma, hasta que se completa una capa y el proceso se repite hasta conformar el objeto diseñado previamente por un modelo CAD (Kumar, Ahuja, & Singh, 2012). El proceso es representado esquemáticamente en la figura 1.3.

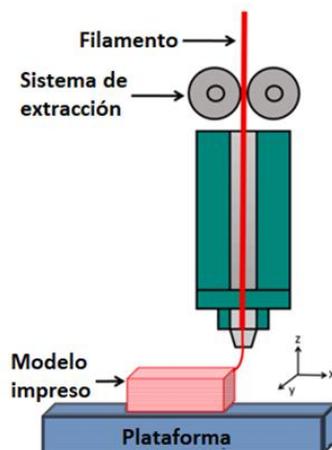


Figura 1.3. Representación esquemática del proceso FDM (Shanmugam, et al, 2021).

Debido al proceso FDM la unión de las capas implica cuatro etapas (ver figura 1.4);

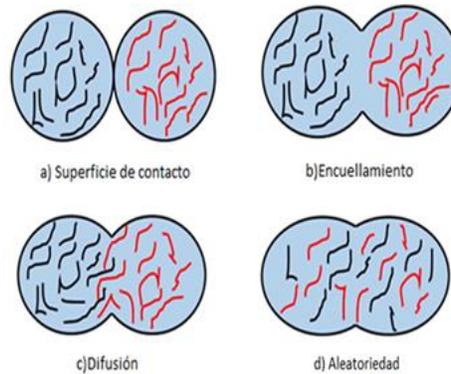


Figura 1.4. Unión de capas en la tecnología FDM (N. Turner, Strong, & A. Gold, 2014).

- Contacto entre el material en estado viscoso.
- Generación del encuellamiento por el estado viscoso del material.
- Difusión de moléculas a través de la interfaz de las capas.
- Unión por enfriamiento y difusión de capas.

1.2.1. Parámetros de impresión

Antes de producir una pieza en 3D es necesario configurar la impresora con una serie de parámetros que afectan la calidad de la pieza final (ver tabla 1.2). La configuración seleccionada es de suma importancia ya que de esto dependerá si la pieza cumple con los requerimientos para lo que fue fabricada, algunas máquinas pueden utilizar ajustes preestablecidos basados en el tipo de material que se está imprimiendo.

Tabla 1.2. Parámetros de impresión.

Parámetro de impresión	Descripción
Porcentaje de relleno	Cantidad de material que ocupa el interior de la pieza
Patrón geométrico	Diseño interno de la pieza
Orientación de deposición	Ángulo en que el material es depositado
Espesor de capa	Medida de los espesores decapa
Temperatura de impresión	Temperatura a la que el material es calentado
Velocidad de impresión	Velocidad a la que es depositado el material

1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida

Existen diversos factores que pueden afectar las propiedades mecánicas y funcionalidad de una pieza conformada mediante impresión 3D, desde la selección del material hasta el diseño de la pieza. Debido a que el proceso FDM es una tecnología prácticamente nueva los parámetros de impresión aún no se encuentran bien definidos ya que existen una gran variedad de modelos de impresoras y programas de computadora que pueden modificar el proceso (Cwikla, Grabowik, Kalinowski, Paprocka, & Ociepka, 2017).

La calidad final de una pieza impresa en 3D puede verse afectada en las distintas etapas de conformado (preparación, impresión y acabado). En la figura 1.5 se muestra la clasificación de casi todos los factores asociados con la calidad y rendimiento de piezas manufacturadas por FDM.

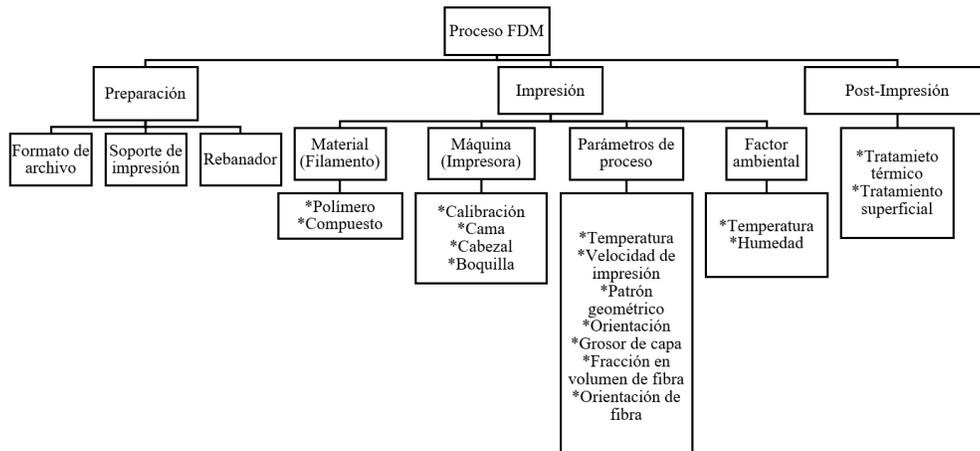


Figura 1.5. Factores que afectan la calidad de las piezas de FDM (Goh, et al, 2019).

Los parámetros de impresión no solo definen la precisión dimensional de las piezas conformadas, sino que también son las encargadas de otorgar las propiedades mecánicas del producto final (Anoop Kumar, Ohdar, & Mahapatra, 2010). La orientación de construcción, grosor de la capa, orientación del arreglo, temperatura de la boquilla y la

velocidad de impresión (Venkatesh & Sathya, 2019), suelen ser las variables más críticas utilizadas para mejorar el desempeño.

1.2.2. Porcentaje de relleno y patrón geométrico

Las piezas conformadas mediante FDM, son impresas con estructuras geométricas internas de baja densidad, por lo que estas suelen ser parcialmente huecas. El porcentaje de relleno es un parámetro que se puede variar en función de la aplicación de la pieza, ya que el control permite configurar la impresión para obtener piezas huecas o completamente sólidas (ver figura 1.6), al aumentar el porcentaje de relleno se aumentará la resistencia, pero se tendrá un mayor tiempo de producción y costo.

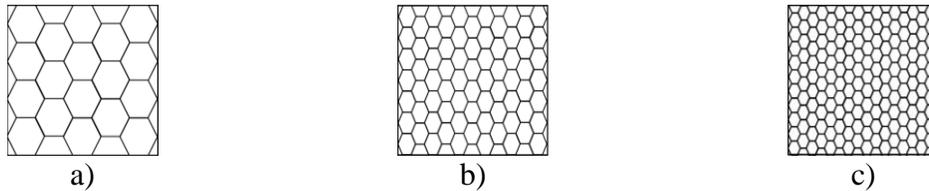


Figura 1.6. Representación gráfica de porcentajes de relleno: a) 20 %, b) 60 % y c) 80 %.

A un mismo porcentaje de relleno, pueden ser aplicados distintos patrones (ver figura 1.7), que dependiendo de su geometría influirán sobre las propiedades mecánicas como la tracción, flexión, compresión e impacto (Quiao, Yang, & Bobaru, 2008). El programa computacional suele tener una gama de patrones determinada, sin embargo, pueden generarse distintos diseños según sea la conveniencia, ya que cada patrón ofrece una combinación única de ahorro de material, resistencia y flexibilidad.

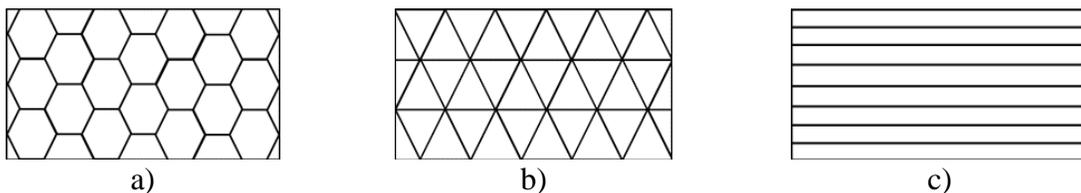


Figura 1.7. Esquema de impresión: a) hexagonal, b) triangular, c) lineal.

1.2.3. Orientación y espesor de las capas

Una forma de determinar la resistencia mecánica de las piezas manufacturadas por FDM, es por medio de ensayos de tensión en donde la orientación de impresión juega un papel muy importante ya que esta puede inducir propiedades anisotrópicas y alterar la resistencia de la pieza final (Fuenmayor & Lyons, 2018). Generalmente se colocan de dos a tres capas de material con alguna de las siguientes orientaciones; longitudinal a lo largo de la probeta 0° , en diagonal a 45° y transversal a 90° , antes de que la pieza sea rellena con el patrón geométrico seleccionado (ver figura 1.8).

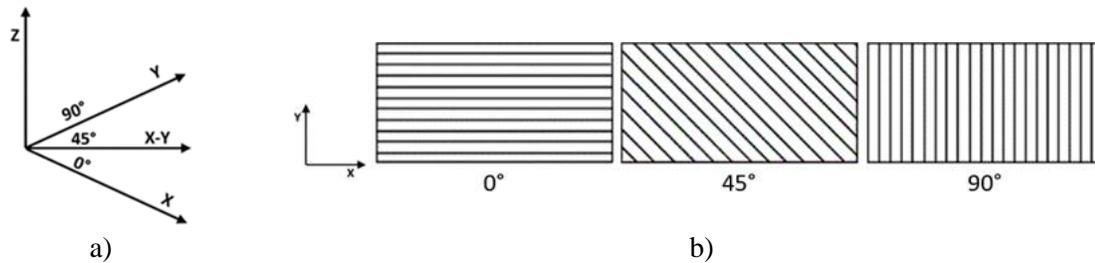


Figura 1.8. Dirección de impresión: a) Plano de construcción y b) orientación de deposición.

El espesor de las capas de material depositado afecta principalmente la resistencia mecánica (Kemar Hibbert, 2019), el uso de capas gruesas mejora la resistencia, pero afecta la calidad superficial. El tipo de impresora determina el espesor de capa que se puede imprimir, más concretamente, la abertura de la boquilla en donde el material es extruido y al control del programa utilizado.

1.2.4. Temperatura y velocidad de impresión

El efecto de la temperatura de operación en el proceso FDM es fundamental para obtener una buena unión entre las capas de material, ya que al utilizar temperaturas muy bajas la adherencia de las capas no será óptima, mientras que temperaturas lo suficientemente altas mejoran la unión al reducir la aparición de defectos, como los

1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida

espacios vacíos (Behzadnasab & Yousefi, 2016), sin embargo, si la temperatura de operación es excesiva provocará la degradación del polímero y por ende la disminución de las propiedades mecánicas.

La velocidad de impresión es clave para obtener un material con mayor calidad, por lo general el uso y manejo de velocidades lentas mejora la unión entre las capas (Ning, Cong, Hu , & Wang, 2016), además de adquirir una mayor precisión, mientras que el uso de velocidades elevadas decrementa el tiempo de producción de la pieza (ver figura 1.9), pero con el riesgo de producir una mayor cantidad de imperfecciones (Geng, et al, 2019).

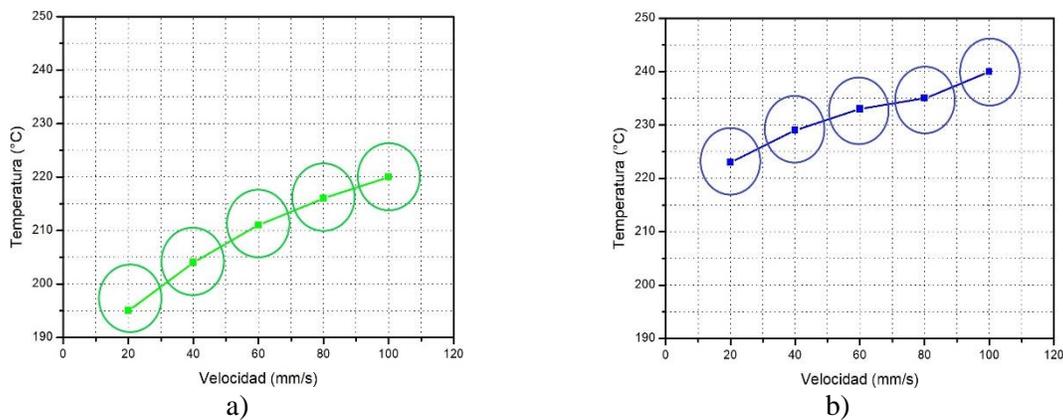


Figura 1.9. Correlación de temperatura de operación y velocidad de impresión: a) ABS y b) PLA (Crear 4D, 2008).

En general es necesario el control óptimo de la temperatura de operación y la velocidad de extrusión para obtener piezas con una buena calidad visual y mecánica. La temperatura de operación depende del material utilizado, por lo que algunos fabricantes de filamentos suelen recomendar rangos de temperatura y velocidades en los que el material presenta buena adherencia, no obstante, debido a que cada impresora es diferente, es necesario que se realicen diversas pruebas para elegir estos parámetros.

1.3. Materiales utilizados en FDM

La tecnología FDM suele utilizar filamentos de polímeros termoplásticos, ya que presentan una amplia gama de usos, buenas propiedades mecánicas y sobre todo bajos costos, entre los filamentos más comunes se encuentran materiales como el politereftalato de etileno (PET), poliestireno de alto impacto (PSAI), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA), ácido poliláctico (PLA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y Nylon, entre otros polímeros reforzados con fibras (Wu, Fahy, Kim, Zhao, & Pilato, 2020), sin embargo, existe una limitación en cuanto a las propiedades mecánicas de los productos manufacturados por el proceso FDM, ya que suelen presentar propiedades menores comparados con otros productos como la inyección de plástico (Makara Lay, Nuur Laila, & Muhammad Khalil, 2019), por lo que se han añadido distintos tipos de microfibras y nanopartículas a los diferentes filamentos, con la finalidad de mejorar sus propiedades (Wang, Jiang, Zhou, Gou, & Hu, 2017).

1.3.1. Acrilonitrilo butadieno estireno

El ABS es un copolímero amorfo de origen petroquímico y de gran importancia comercial, cuenta con un bajo punto de fusión, buena resistencia a la tensión y compresión. Está formado de tres monómeros diferentes que proporcionan diversas características; el acrilonitrilo proporciona resistencia al calor, el butadieno añade la resistencia al impacto y buena flexibilidad, mientras que el estireno le da un aspecto brillante y buena procesabilidad (Ahmad, Gopinath, & Dutta, 2019).

Para aplicaciones típicas, el ABS se puede producir con las propiedades deseadas tomando la cantidad adecuada de monómeros, se utiliza para producir piezas de carrocería, cascos de seguridad, tableros, cubiertas de ruedas, etc. El ABS es un precursor en FDM y

en la tecnología de impresión selectiva por láser, además de ser utilizado en tecnologías de ingeniería de tejidos, para la impresión de cartílagos en el área de ciencias médicas.

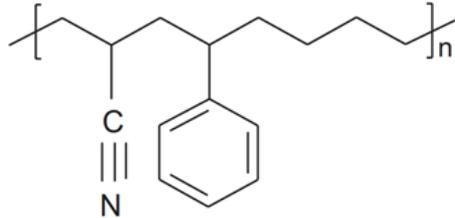


Figura 1.10. Estructura molecular ABS [(C₃H₃N, C₄H₆, C₈H₈) n] (Okada, Faudree, Tsuchikura, & Yoshitake, 2016).

1.3.2. Ácido poliláctico

El PLA es un polímero comercial de base biológica, biodegradable, biocompatible, compostable y no tóxico. Por su bajo costo y sus buenas propiedades mecánicas es considerado en una amplia gama de aplicaciones, como en la construcción de componentes para uso ingenieril, haciéndolo un gran candidato a ser utilizado en la tecnología FDM.

Las propiedades mecánicas del PLA pueden variar, desde ser un material blando y elástico, hasta ser rígido y con una alta resistencia, esto depende de algunos parámetros como la cristalinidad, estructura polimérica, peso molecular y la orientación de las cadenas poliméricas (Tin Sin, Razak Rahmat, & Abdul Rahman, 2012).

Desde el punto de vista de la relación de propiedad de la estructura, la cristalinidad es una característica importante que afecta a las propiedades mecánicas del PLA.

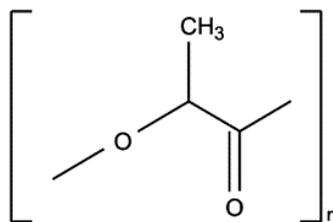


Figura 1.11. Estructura molecular PLA [(C₃H₂O₂) n] (Mahapatro & Singh, 2011).

1.3.3. Materiales reforzados con fibra

El desarrollo de materiales compuestos en la industria 3D tiene como finalidad, mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (Gao, Zhang, Qi, Wen, & Su, 2019). En los materiales compuestos, uno o más materiales actúan como elemento de refuerzo, mientras que otro actúa como matriz. Existen diferentes materiales de refuerzo que pueden ser aplicados para la tecnología FDM, como diferentes tipos de partículas, nanopartículas y fibras.

El material más utilizado como refuerzo son las fibras cortas o continuas, esto se debe a que se tiene una alta relación peso-resistencia, buena rigidez y resistencia a la corrosión (Saroia, et al, 2019), los refuerzos de fibra pueden ser sintéticos, de alto rendimiento, naturales o artificiales. Las fibras de alto rendimiento más utilizadas son de carbono, vidrio y Kevlar, mientras que las fibras naturales son de lino y bambú (Zhong, Li, Zhang, Song, & Li, 2001). Materiales como ABS, PLA y Nylon, son los más utilizados como matriz en compuestos reforzados con fibras, la razón principal es que los filamentos termoplásticos suelen tener un bajo punto de fusión.

1.4. Problemas comunes en FDM

Uno de los problemas típicos en FDM es la velocidad de enfriamiento de las distintas secciones o capas ya que esto genera tensiones internas conduciendo a la deformación o distorsión de la pieza impresa, sin embargo el problema principal radica en la debilidad de la interfaz de las capas impresas, ya que se tiene una reducción en la sección transversal que genera huecos y por ende concentradores de esfuerzo, además de la

reducción de la resistencia por la difusión incompleta entre las capas (Tronvoll, Welo, & Elverum, 2018), ver figura 1.12.

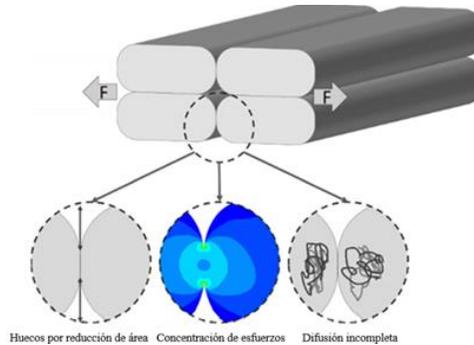


Figura 1.12. Mecanismos de reducción de propiedades entre filamentos (Tronvoll, Welo, & Elverum, 2018).

Las propiedades mecánicas de las piezas conformadas por FDM, no son lo suficiente buenas para su aplicación ingenieril, lo que resulta en que sean utilizadas para requisitos estructurales no críticos, como el prototipado. La debilidad de unión entre las capas puede provocar fallas en una variedad de condiciones de pruebas que incluyen, tensión, flexión e impacto (Hart K, Dunn, Sietins, & Hofmeister Mock, 2018).

1.5. Tratamientos posteriores a la impresión 3D

Con el fin de minimizar los problemas típicos del proceso FDM como: la mala calidad superficial, la porosidad y la débil unión entre capas, se han desarrollado distintos métodos para superar estos inconvenientes, que van desde el uso de soluciones químicas (Hambali, Cheong, & Azizan, 2017), la aplicación de láser (Lambiase, Genna, & Leone, 2020), vibraciones ultrasónicas (Mohamed, Maidin, Mohamed, Muhamad, & Wong, 2016) y calentamiento (Singh & Singh, 2016). Dentro de los métodos más destacados se encuentra el recocido, tratamiento que tiene como base la implementación de calor durante un determinado tiempo a las piezas impresas en 3D (Hart K, Dunn, Sietins, & Mock, 2018)

el cual puede mejorar la resistencia a la tensión y calidad de las piezas conformadas (Wickramasinghe, Do, & Tran, 2020).

1.5.1. Tratamiento térmico en el proceso FDM

Para los materiales metálicos es muy común el uso de la aplicación de un tratamiento térmico, ya sea para inducir transformaciones de fase, producir recristalización, homogeneizar el material o reducir esfuerzos internos (Annealing of Steel, 1991). En el caso particular de los polímeros la aplicación de un tratamiento térmico está dirigido a aliviar los esfuerzos residuales, reducir porosidad después del conformado mediante la aplicación de recocido (Liao, et al, 2019).

El recocido es un tratamiento térmico que consiste en calentar un material durante un tiempo determinado a una temperatura mayor a la de transformación, para después ser enfriado. Para los polímeros la temperatura a la que se lleva a cabo el recocido es por encima de la temperatura de transición vítrea. En la figura 1.13 se encuentra representado esquemáticamente el tratamiento térmico de recocido, que consiste en tres pasos diferentes;

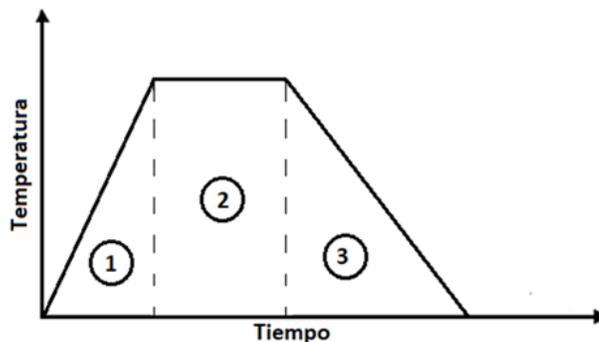


Figura 1.13. Representación esquemática de un tratamiento térmico.

1. Calentamiento del material.
2. Mantenimiento de la temperatura a un tiempo determinado.

3. Enfriamiento.

Para piezas conformadas por FDM el recocido, puede ayudar a producir difusión de cadenas poliméricas a través de la interfaz de las capas, generando estabilidad al producir una mejor unión (Shanmugam, et al, 2021). Al calentar la pieza a la temperatura de transición vítrea, la tensión de la superficie molecular se minimiza, haciendo que el material fluya. El reflujo del material llena las áreas porosas y elimina el efecto escalera, lo que resulta en un acabado superficial más suave y con mejores propiedades mecánicas (Wach, Wolszczak, & Adamus Włodarczyk, 20018).

1.6. Aplicación de impresión 3D en vehículos aéreos no tripulados

Los vehículos aéreos no tripulados o UAV por sus siglas en inglés “*unmanned aerial vehicle*” son aeronaves constituidas por estructuras ligeras que les permite maniobrar y volar a altas velocidades, sin embargo, el constante progreso de la ciencia y tecnología se centra en el desarrollo de materiales que les permita ser utilizados en requisitos de carga, por lo que las pruebas estructurales se basan en la resistencia de la estructura, resistencia a la fatiga y su comportamiento con el medio ambiente (Yu, Li, Yu, & Zu, 2015).

Debido a la versatilidad de los componentes que pueden ser creados por medio de impresión 3D, esta se ha implementado para la producción de carcasas, estructuras de soporte y modelos a escala. Actualmente la compañía israelí Stratasys produjo el primer UAV por medio de la tecnología FDM a partir de Ultem, material utilizado para la producción de componentes de uso final para sectores aeroespacial y automovilístico.

1.7. Polímeros

La palabra polímero viene del griego: poli (muchos), meros (parte), que significa molécula constituida por la unidad de repetición más simple (Ravve A, 2013).

Los polímeros son macromoléculas constituidas por cadenas de cientos de miles de átomos y que se caracterizan por tener una unidad de repetición. Los enlaces suelen ser del tipo covalente ya que el principal elemento es el carbono, no obstante, también pueden contener otros elementos como: oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre y algunos halógenos.

1.7.1. Síntesis y mecanismos de reacción

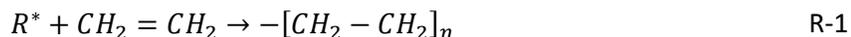
Los mecanismos de reacción durante la polimerización obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan su origen. Existen dos mecanismos de reacción durante el proceso de polimerización. En 1929 Carothers clasificó las polimerizaciones en dos grupos, de acuerdo con la composición o la estructura de los polímeros como polimerización por adición y condensación, sin embargo, en 1953 Flory proporcionó una nueva clasificación de acuerdo con el mecanismo de reacción, definiéndolos como polimerización en cadenas y etapas. Actualmente los términos adición y cadenas, así como condensación y etapas, son usados sinónimamente.

Características generales de la polimerización por adición o en cadenas:

- La polimerización por adición se da en monómeros que contienen al menos un doble enlace.
- La reacción implica que un radical libre (ion o sustancia con un electrón desapareado) que la cadena forme una apertura del doble enlace del monómero y se adicione a él.

- Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero.

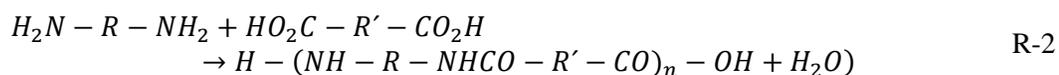
La polimerización por adición es representada en la reacción 1, por el polietileno.



Características generales de la polimerización por condensación o etapas:

- La polimerización por etapas ocurre mediante la reacción entre dos moléculas (grupos funcionales), de distinta naturaleza tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCL), carboxilo (COOH), amina (-NH₂), etc.
- La reacción produce una molécula polifuncional mayor, con la eliminación de una molécula más pequeña como el agua (H₂O).
- La reacción de los monómeros continúa repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de la cadena hasta que uno de los reactivos sea utilizado casi en su totalidad.

La polimerización por condensación es representada en la reacción 2, por la poliamida.



1.7.2. Clasificación de polímeros por su origen

Los polímeros pueden ser clasificados a partir de su origen como naturales y sintéticos. Los que provienen a partir de materias primas vegetales (celulosa, celofán y látex), son conocidos como naturales o biopolímeros (Carraher Jr, 2007), mientras que los sintéticos son elaborados a partir de derivados del petróleo, gas natural o carbón y pueden ser tanto orgánicos como inorgánico.

1.7.3. Clasificación de polímeros por su estructura molecular

Dependiendo de la estructura molecular de los polímeros, estos pueden ser clasificados como; lineales, ramificados y entrecruzados (ver figura 14). Las diferencias entre cada tipo corresponden a diferencias en su conformado (Young & Lovell, 2011).

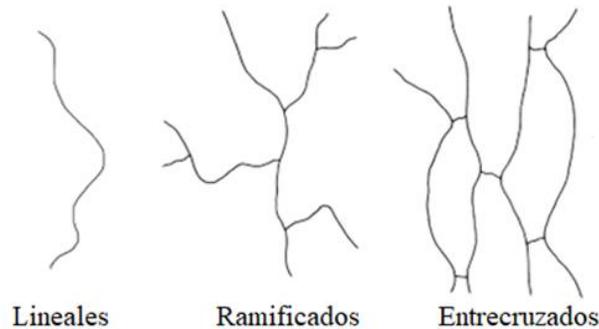


Figura 1.14. Representación esquemática de la estructura molecular de los polímeros.

Los polímeros lineales son aquellos en los que las unidades monoméricas se encuentran a lo largo de una sola dirección, presentan fuerzas de Van der Waals que les otorga propiedades de flexibilidad y tienden a fluir por el movimiento molecular al ser calentados.

Los polímeros ramificados suelen ser obtenidos por procesos de polimerización en cadena o en etapas, en donde a la cadena principal se adhieren cadenas cortas, suelen ser menos flexibles que los lineales y presentan una temperatura de fusión mayor.

El entrecruzamiento en los polímeros puede ocurrir durante el proceso de polimerización o bien después de este por reacciones químicas, por lo general el entrecruzamiento imparte buenas propiedades como estabilidad y rigidez, una de las características más importantes es que las cadenas no fluyen por el calor (O'dian, 2004).

1.7.4. Clasificación de polímeros por su comportamiento mecánico.

Los polímeros pueden ser clasificados dependiendo de su comportamiento mecánico en tres grupos diferentes (ver figura 1.15).

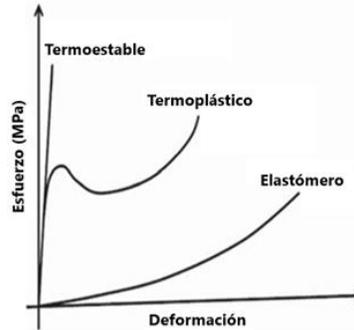


Figura 1.15. Representación esquemática del comportamiento mecánico en polímeros (Balani, Verma, Agarwal, & Narayan, 2014).

Los termoestables suelen soportar grandes cantidades de esfuerzo y poca deformación antes de la fractura, esto se debe a que son compuestos por cadenas reticuladas que restringen el movimiento y tienden a degradarse cuando son expuestos al calor, por lo que no pueden ser reutilizados después de su curado inicial. Los termoplásticos tienen un comportamiento mecánico similar al de los metales en una gráfica esfuerzo vs deformación, suelen tener un comportamiento dúctil debido a que pueden ser amorfos o semicristalinos, cuando son calentados pueden ser fundidos por lo que pueden ser reprocesados y son ampliamente utilizados en técnicas de moldeo. Los elastómeros tienen la capacidad de ser estirados más del doble de su longitud original, con la cualidad de que pueden regresar a su estado inicial cuando el esfuerzo deja de ser aplicado.

1.8. Cristalinidad

Cuando los polímeros se encuentran en estados sólido pueden ser tanto amorfos como cristalinos (Rudin, 1982). Generalmente cuando se habla de materiales cristalinos

(metales y cerámicos), se hace referencia a el ordenamiento de los átomos o moléculas, pero en el caso de polímeros la cristalinidad es una propiedad que está relacionada con el ordenamiento de las cadenas (Carrasquero, 2014).

Las moléculas poliméricas por su tamaño y complejidad generalmente poseen una estructura amorfa (desordenada) como consecuencia del mecanismo de polimerización. Pero por la composición química o el mecanismo de polimerización (condensación), el estado cristalino (ordenamiento molecular) también puede existir, creando así regiones cristalinas dispersas en un material amorfo (ver figura 1.16).

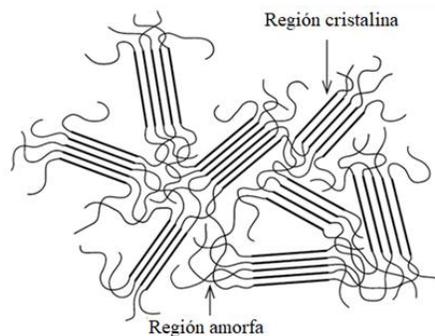


Figura 1.16. Polímero con regiones amorfas y cristalinas (Coreño Alonso & Méndez Bautista, 2010).

Generalmente los polímeros amorfos no exhiben un orden estructural debido a torsiones, pliegues y dobleces que impiden el orden de cada segmento a lo largo de la cadena, las regiones amorfas son asociadas a la flexibilidad y elasticidad del polímero. Las regiones cristalinas en los polímeros pueden ser grandes o pequeños dominios ordenados con una forma esférica (esferulitas) que en ocasiones pueden generar que el polímero sea translucido u opaco, estas zonas cristalinas son responsables de producir la resistencia mecánica del polímero.

1.8.1. Grado de cristalinidad

Los polímeros pueden ser amorfos o semicristalinos, ya que nunca es posible lograr un 100 % de cristalinidad, excepto en el caso especial de los monocristales. Por lo tanto, la densidad de los polímeros cristalinos no puede ser medida directamente, ya que existen zonas cristalinas dispersas en una matriz amorfa (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009), sin embargo, es posible medir el grado de cristalinidad por medio de rayos X, al determinar el sistema de los dominios cristalinos, las dimensiones de unidad de repetición, así como su número de unidades, a partir de estos datos puede ser calculada la densidad cristalina real:

$$\rho_c = \frac{\text{molar de masa de la unidad estructural}}{(N_a) \frac{\text{volumen de la celda unitaria}}{\text{número de unidades por celda}}} \quad 1-1$$

Donde N_a es el número de Avogadro.

Tanto la densidad como el peso molecular de un polímero cristalino es mayor que la de uno amorfo, ya que las cadenas de la estructura cristalina están más empaquetadas, mejorando a si sus propiedades tales como la resistencia mecánica, resistencia a la disolución y estabilidad dimensional (ablandamiento térmico) ya que un polímero semicristiano se compone de zonas cristalinas y amorfas, es posible determinar la cristalinidad a partir del volumen específico (Van Krevelen & Te Nijenhuis, 2009) mediante la siguiente ecuación:

$$V_{sc} = X_c V_c + (1 - X_c) V_a \quad 1-2$$

Donde V_c y V_a son los volúmenes específicos de la sección cristalina y amorfa respectivamente, X_c es la fracción de masa cristalina y $(1-X_c)$ es la amorfa.

1.9. Transiciones térmicas

Una de las propiedades de los polímeros es la cualidad de presentar dos transiciones térmicas: la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión T_g y T_m respectivamente por sus siglas en inglés “*glass temperature*” y “*melting temperature*”, cuya diferencia puede ser considerada a los cambios en la energía de las moléculas de un polímero al ser enfriado.

1.9.1. Temperatura de transición vítrea

En el caso de los polímeros completamente amorfos solo se presenta la T_g , transición termodinámica de segundo orden mientras que los polímeros semicristalinos exhiben ambas transiciones térmicas. A temperaturas considerablemente bajas los polímeros amorfos tienden a tener características vítreas, como dureza, fragilidad, rigidez y un bajo coeficiente de expansión térmica (Wunderlich, 2005). La transición vítrea tiene lugar cuando un polímero es calentado y pequeños segmentos de átomos se empiezan a mover y se alcanza un movimiento viscoso.

1.9.2. Temperatura de fusión

La temperatura de fusión es considerada como una transición de primer orden, es decir ocurre un cambio de fase donde termodinámicamente el equilibrio puede ser representado por la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \quad 1-3$$

1.10. Propiedades de los materiales

Las propiedades de los materiales pueden estar divididos en tres distintos tipos de categorías como: propiedades intrínsecas (materia prima), propiedades de procesamiento

(cambio en las propiedades físicas y químicas otorgadas durante el proceso) y propiedades del producto (tamaño, forma y orientación del producto sólido), que al final guardaran una correlación entre sí (Krevelen, 1967).

1.10.1. Propiedades intrínsecas

Las propiedades reales de un material están directamente relacionadas con su estructura física y química. Los problemas típicos para determinar las propiedades intrínsecas de una muestra son durante su preparación ya que para realizar los ensayos se ha pasado por una serie de etapas de procesamiento que pueden alterar la estructura, sin embargo, es posible sistematizar la preparación y los métodos de medición para que las propiedades no sean afectadas.

1.10.2. Propiedades de procesamiento

Una característica distintiva de los polímeros es que sus propiedades son afectadas por los distintos métodos de fabricación y procesamiento, además que tanto la composición química y la estructura física cambian con el tiempo debido a procesos de degradación. La sensibilidad de los polímeros durante el procesamiento es mucho mayor que las de otros materiales, debido a que la composición química muestra distintas consideraciones en la estructura física como la orientación y grado de cristalinidad. En cada técnica de procesamiento se pueden distinguir cuatro etapas que están sujetas a cambios de temperatura, fuerzas externas e internas y tiempos de detención que contribuyen a la estructura final:

1. Mezcla, fusión y homogeneización (preparación).
2. Extrusión y transporte.
3. Producción (conformado).

4. Acabado (ajuste y refrigeración).

1.10.3. Propiedades del producto

El factor más importante para un producto final es la permanencia del polímero en estado sólido, que se refiere al aspecto físico, propiedades mecánicas y a su interacción con el medio ambiente.

1.11. Procesamiento de polímeros

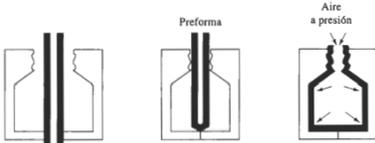
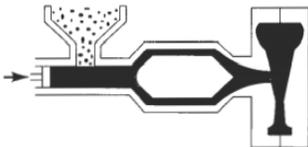
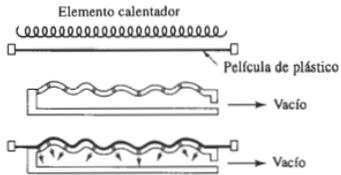
Existe una gran variedad de procesos de conversión en los polímeros, en donde su objetivo principal es obtener un producto con una forma útil. Generalmente se parte de polvos o gránulos poliméricos, que son involucrados en una serie de procesos que cambian sus propiedades físicas y químicas. La mayoría de las técnicas consisten en calentar el polímero unos grados por encima de su temperatura de fusión para que el polímero pase a un estado líquido y se facilite su manipulación, los procesos más comunes de conformado para polímeros termoplásticos y elastómeros incluyen el moldeo, la extrusión, producción de películas y fibras.

1.11.1. Procesos convencionales

Los productos creados a partir de los diferentes métodos de conformado deben de cumplir con el aspecto tecnológico, en el que se incluye el control del proceso, control de las propiedades y reprocesamiento. Los procesos tradicionales de conformado para los polímeros implican la extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, termoformado, calandrado e hilado (ver tabla 1.3).

1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida

Tabla 1.3. Descripción general de los procesos convencionales de formado de plásticos (Askeland, 1998)

Proceso	Descripción	Productos	Representación esquemática
Extrusión	Mecanismo de tornillo que empuja el material caliente a través de un dado abierto para producir formas sólidas	Tubos, perfiles, filamentos y películas.	
Moldeo por soplado	El material con una preforma se coloca dentro de un molde, en donde se utiliza presión de aire para que el material adquiera la forma del molde	Recipientes huecos, Botellas y tanques	
Moldeo por inyección	El material es calentado y empujado por un dado, para forzarlo a pasar a través de un molde cerrado, se pueden generar diversos productos dependiendo de la forma del molde	Artículos para industria y embalaje.	
Termoformado	Se utilizan láminas de polímeros que son calentadas y colocadas sobre un dado en donde se les aplica vacío o presión, para que adquieran la forma	Charolas para la industria automotriz, electrónica, alimentaria y de la industria en general.	
Calandrado	El material es calentado y fundido, para después ser colocado sobre una serie de rodillos que presionan el material y forman una hoja delgada	Recubrimiento, películas y cortinas.	
Hilado	El material fundido es empujado a través de un dado que contiene múltiples perforaciones, los productos suelen ser filamentos e hilos	Filamentos, fibras e hilos.	

1.12. Pruebas mecánicas en polímeros

Las propiedades mecánicas de los polímeros en estado sólido pueden ser medidas a partir de ensayos estandarizados de acuerdo con los procedimientos de la Sociedad

Americana de Materiales de Ensayo (ASTM) o de la Organización Internacional de Normalización (ISO). Los datos obtenidos por ASTM o ISO proporcionan resultados que puedan ser comparados según sean las condiciones de prueba (equipos, velocidades y condiciones específicos). En consecuencia, los datos de los polímeros se pueden utilizar para predecir el rendimiento de las piezas basándose en el diseño asistido por computadora (CAD) y el análisis de elementos finitos (FEA).

1.12.1. Ensayo de tensión

Para polímeros las pruebas de tensión se realizan bajo la norma ASTM D638, que tiene su equivalencia con ISO 527, pruebas para medir la resistencia a la deformación del material. La prueba consiste en crear probetas para después someterlas a una carga uniaxial hasta que la muestra se rompe. En la figura 1.17 se muestra una gráfica de esfuerzo vs deformación, en donde los puntos muestran los puntos de medición importantes.

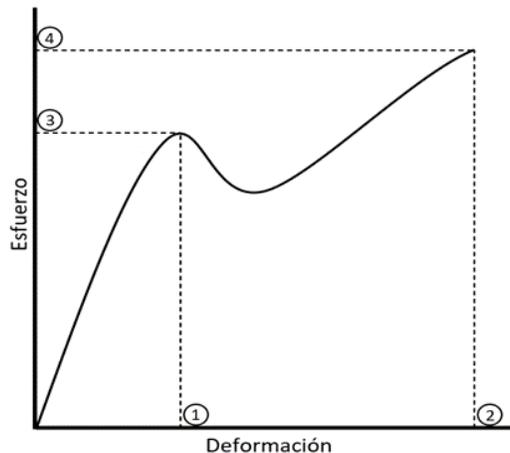


Figura 1.17. Representación esquemática de una gráfica esfuerzo deformación para polímeros.

Los datos obtenidos a partir de un ensayo de tensión es el alargamiento (1), alargamiento a la ruptura (2), esfuerzo de cedencia (3) y esfuerzo a la ruptura (4), además de que la pendiente inicial de la curva se define como el módulo de elasticidad:

$$E = \sigma/\varepsilon \qquad 1-4$$

La región elástica del material está delimitada por el esfuerzo de cedencia, donde en teoría si el esfuerzo aplicado es liberado, el material vuelve a su punto de partida inicial, pero si esta región es excedida el proceso de deformación es irreversible y el material no regresara a sus dimensiones iniciales.

Otro factor importante es la tenacidad del material, que puede ser descrito como la energía absorbida antes de la ruptura (área bajo la curva de la gráfica esfuerzo deformación).

1.12.2. Ensayos de fatiga

Cuando un material es sometido a tensiones cíclicas, se puede presentar la falla antes de alcanzar su esfuerzo máximo debido a que se producen grietas microscópicas en el interior o en la superficie del material que posteriormente tienden a propagarse y causan la falla prematura. En general, la "vida de fatiga" se define como el número de ciclos de deformación necesarios para provocar la ruptura.

Existen dos procesos diferentes, a través de los cuales los polímeros experimentan fallos de fatiga, el primero es por falla térmica, causado por el ablandamiento térmico y el segundo es la falla mecánica. Para polímeros las pruebas de fatiga uniaxial en tensión y compresión son dictadas por el estándar ASTM D7791, el cual no tiene equivalencia con ISO. Los resultados se reportan como el número de ciclos versus el nivel de esfuerzo utilizado (ver figura 1.18). La tensión por debajo del cual el material "nunca" fallará se llama límite de fatiga; para muchos polímeros este límite de fatiga es aproximadamente un tercio de la resistencia a la tensión.

1. Factores críticos en el proceso de impresión 3D por medio de la tecnología de modelado por deposición fundida

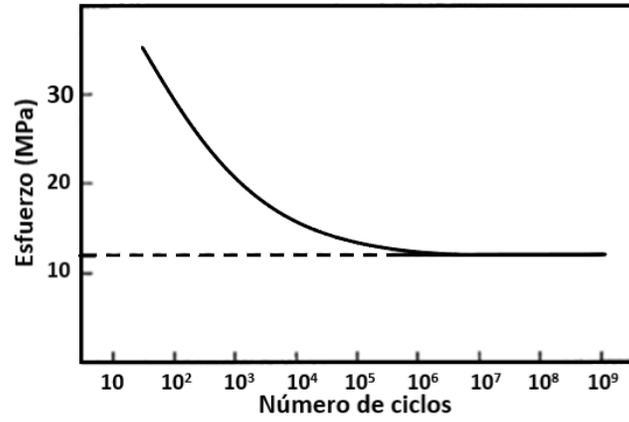


Figura 1.18. Representación esquemática de una gráfica de fatiga para polímeros.

2. Caracterización y comportamiento mecánico de piezas impresas en 3D antes y posterior al tratamiento térmico.

2.1. Análisis de filamentos

Para conformar las probetas por FDM fueron seleccionados dos distintos tipos de polímeros termoplásticos, que fueron donados y/o adquiridos como se dicta a continuación: ABS y PLA, ambos de la marca Hatchbox. Previo al conformado de las probetas por FDM, los filamentos fueron evaluados mecánicamente por ensayos de tensión y caracterizados vía difracción de rayos X (DRX). En la figura 2.1 se encuentra representado esquemáticamente los diferentes análisis aplicados a los filamentos.

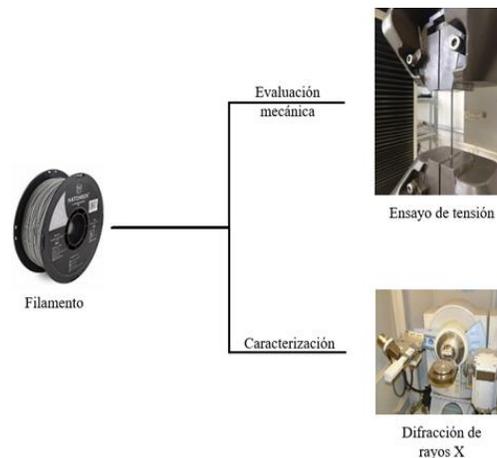


Figura 2.1. Análisis de filamentos.

2.2. Procedimiento experimental

Una vez evaluados los filamentos termoplásticos, se procedió al diseño y producción de probetas impresas en 3D. La impresora fue configurada utilizando distintos parámetros de impresión, para posteriormente realizar ensayos de tensión y evaluar los parámetros con mayor influencia sobre el esfuerzo máximo. Después de elegir la configuración óptima de impresión las probetas se sometieron a ensayos de fatiga y dureza, así como su caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Como última etapa se llevó a cabo la evaluación térmica de las probetas para posteriormente aplicar el tratamiento de recocido y finalmente caracterizar y evaluar

2. Caracterización y comportamiento mecánico de piezas impresas en 3D antes y posterior al tratamiento térmico

mecánicamente por los métodos antes mencionados. En la figura 2.2 se muestra un esquema general del proceso.

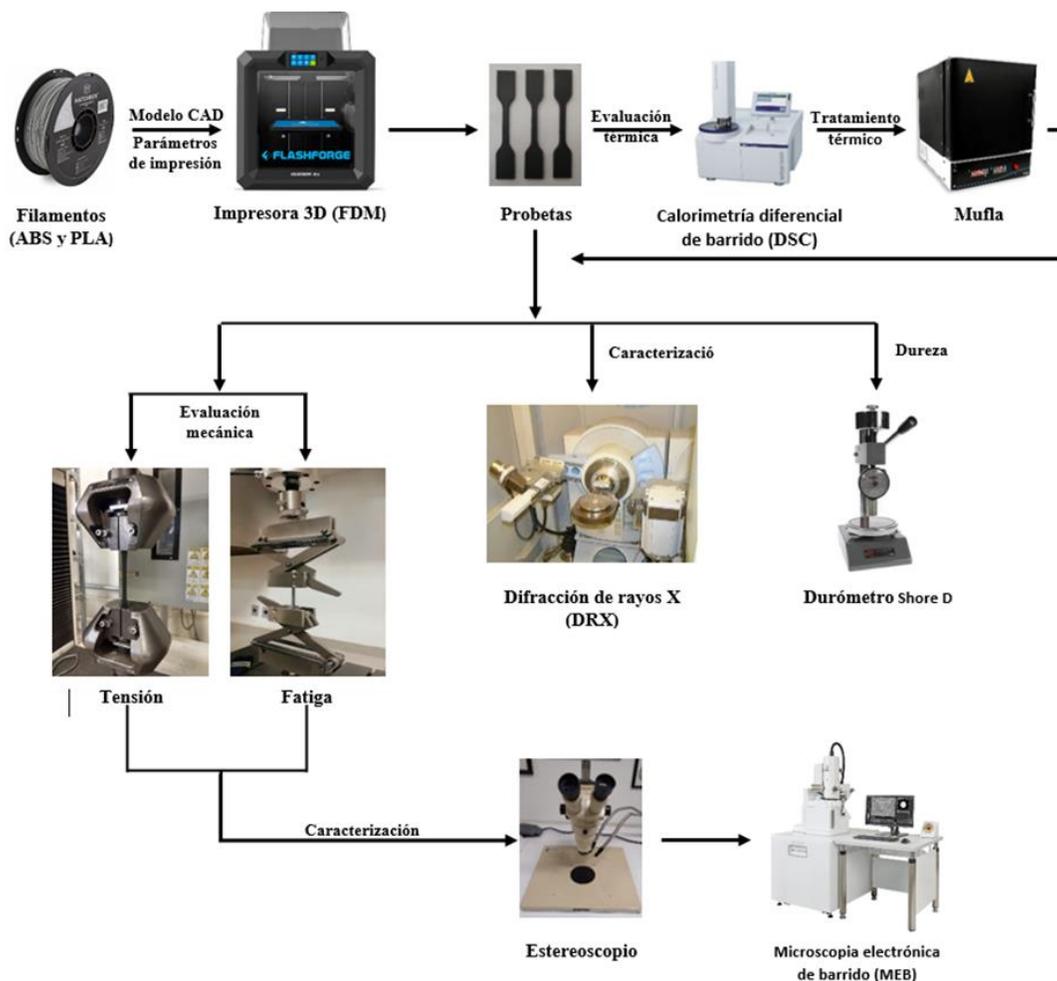


Figura 2.2. Representación esquemática del procedimiento experimental.

2.2.1. Impresión de probetas

Se fabricaron diversas probetas de ABS y PLA para ensayos mecánicos en una impresora 3D, marca Flashforge modelo Guider IIS. En la tabla 2.1 se muestran las características y en la figura 2.3 el modelo de las probetas de acuerdo con la norma ASTM D618-14.

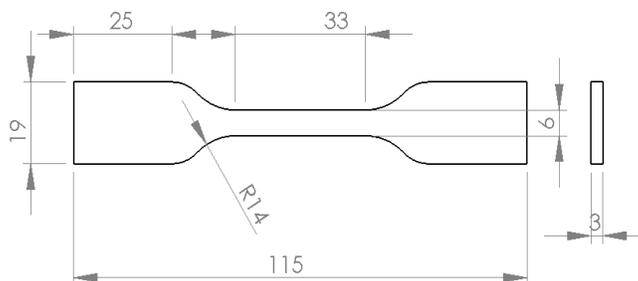


Figura 2.3. Modelo de probetas según la norma ASTM D638-14.

Tabla 2.1. Características de las probetas de acuerdo con la norma ASTM D 638-14

Tipo IV	(mm)
Ancho sección estrecha (W)	6
Longitud sección estrecha (L)	33
Ancho (WO)	19
Longitud total (LO)	115
Longitud calibrada (G)	25
Distancia de agarre (D)	65
Radio (R)	14
Radio (RO)	25

La impresión de probetas se llevó a cabo mediante la selección de diversas configuraciones de los parámetros de impresión (ver tabla 2.2) y de esta manera determinar cuáles son los factores que tienen mayor efecto sobre el rendimiento mecánico. Primero se evaluó los arreglos geométricos a diferentes porcentajes de relleno, posteriormente la orientación de deposición y finalmente los espesores de capa. Para cada ensayo se imprimieron cinco probetas de cada material, en donde se eligieron los parámetros de impresión con mayor influencia sobre las propiedades a tensión.

Tabla 2.2. Variación en parámetros de impresión

Material	ABS	PLA
Temperatura del extrusor (°C)	225	210
Temperatura de cama (°C)	105	60
Velocidad de impresión (mm/s)	35	35
Arreglo geométrico	Triangular/Lineal/Hexagonal	Triangular/Lineal/Hexagonal
Porcentaje de relleno (%)	33/66/100	33/66/100
Orientación de deposición	(45°/-45°)	(45°/-45°)
Espesor de capa (mm)	0.18-0.14	0.18-0.14

2.2.2. Evaluación térmica

La evaluación térmica se realizó en base a la norma ASTM D3418, 2021, por medio de calorimetría diferencial de barrido o DSC por sus siglas en inglés “*differential scanning calorimetry*”, en un calorímetro TA Instruments modelo Q100. Se tomaron aproximadamente 5 mg de las probetas de ABS y PLA para ser sometidas a equilibrio isotérmico a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 minuto y posteriormente pasar energía e incrementar la temperatura a razón de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a los $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, las pruebas se realizaron por duplicado y se tomaron los datos de la segunda corrida. La función principal de la evaluación térmica es determinar las temperaturas críticas T_g y T_m de los materiales empleados para posteriormente diseñar y aplicar un tratamiento térmico adecuado y a si optimizar las propiedades mecánicas de los productos manufacturados por FDM.

2.2.3. Tratamiento térmico

El recocido es un tratamiento térmico que consiste en calentar el material a una temperatura mayor a la de un punto crítico durante un tiempo determinado para después ser enfriado. En el caso de los polímeros la temperatura a la que se lleva a cabo el recocido es por encima de la T_g . El tratamiento térmico fue realizado en una mufla marca NEY modelo M525, la temperatura y tiempo del recocido fueron seleccionados de acuerdo con los resultados obtenidos por el DSC.

2.2.4. Ensayos de tensión

Los ensayos de tensión para los filamentos y las probetas impresas en 3D se realizaron en una máquina universal marca Shimadzu modelo AG-I, con capacidad de 100 kN de acuerdo con la norma ASTM D638-14, diseñada para producir datos de las

propiedades de tensión para el control y la especificación de materiales plásticos, bajo las siguientes condiciones: Separación de mordazas de 40 mm y una velocidad de 5 mm/min. La finalidad de los ensayos de tensión es determinar la resistencia máxima de las probetas de ABS y PLA manufacturadas a diferentes parámetros de impresión.

2.2.5. Ensayos de fatiga

Previo a los ensayos de fatiga es necesario determinar el esfuerzo máximo de los diferentes materiales impresos, para establecer las condiciones de los ensayos. Las pruebas de fatiga uniaxial en tensión fueron realizadas en base a la norma ASTM D7791, a una frecuencia de 5 Hz y diferentes porcentajes del esfuerzo máximo (90%, 80%, 70% y 60%) en una máquina universal de pruebas cíclicas, marca Quotation-modelo UTDS-5.

2.2.6. Ensayos de dureza

Los ensayos de dureza para las probetas impresas se realizaron antes y después del tratamiento térmico bajo la norma ASTM D2240 utilizada para polímeros termoplásticos y cauchos. Las pruebas se realizaron mediante un indentador shore tipo D.

2.2.7. Técnicas de caracterización

Las probetas fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX), después de los ensayos de tensión y fatiga, la caracterización de la fractura fue realizada mediante técnicas de estereoscopio y microscopia electrónica de barrido (MEB).

2.2.7.1. Difracción de rayos x

Se utilizó un equipo de difracción de rayos X, marca Bruker- modelo D8 ADVANCE, para determinar el cambio de cristalinidad por el efecto de la temperatura

durante el conformado y posterior a los tratamientos térmicos de las probetas de ABS y PLA manufacturadas por FDM.

2.2.7.2. Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca PHILIPS- modelo XL-30, equipado con espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX) para obtener análisis químicos, así como también el programa EDX-Imagen. El principal objetivo de la caracterización vía microscopía electrónica de barrido fue obtener imágenes para observar la interfaz de las capas, identificar los defectos internos y determinar el mecanismo de fractura.

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico.

3.1. Caracterización de filamentos

Debido a la gran demanda que el proceso FDM ha tenido en los últimos años, existe una gran variedad de fabricantes de filamentos de polímeros termoplásticos. Aunque el material seleccionado sea el mismo las propiedades físicas y mecánicas pueden variar debido a los diferentes métodos de conformado. Actualmente los filamentos de ABS y PLA son los más ampliamente utilizados por la tecnología FDM, sin embargo, debido a su naturaleza estos presentan distintas propiedades físicas y mecánicas. El ABS es un copolímero amorfo, es decir está compuesto por distintas unidades de repetición (acrilonitrilo, butadieno y estireno) que dependiendo de su combinación producirán variación en sus propiedades. A diferencia del ABS el PLA puede ser semicristalino por lo que sus propiedades mecánicas varían dependiendo de su grado de cristalinidad, ya que estos pueden ser blandos y elásticos o rígidos y de alta resistencia.

Aunque existan diferencias en la composición química y en el procesamiento de los filamentos utilizados en FDM sus propiedades pueden ser determinadas mediante la caracterización y por medio de ensayos mecánicos.

Debido a la escasa información proporcionada por los proveedores de filamentos se procedió a caracterizarlos mediante difracción de rayos X y por medio de ensayos de tensión. Los análisis por medio de la difracción de rayos X de los filamentos de ABS y PLA no mostraron la presencia de alguna fase cristalina. En general los difractogramas presentados en la figura 3.1 muestran zonas amorfas para ambos materiales. Los ensayos de tensión indican que en promedio la resistencia máxima para ambos filamentos es de 49 MPa, la principal diferencia se presenta en el porcentaje de deformación donde para el PLA es aproximadamente tres veces el del ABS (ver figura 3.2). La literatura indica que la

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

resistencia máxima para el ABS puede variar entre 30 a 60 MPa, mientras que la del PLA es de 50 a 70 MPa dependiendo de su porcentaje de cristalinidad (Sodergard & Stolt, 2002).

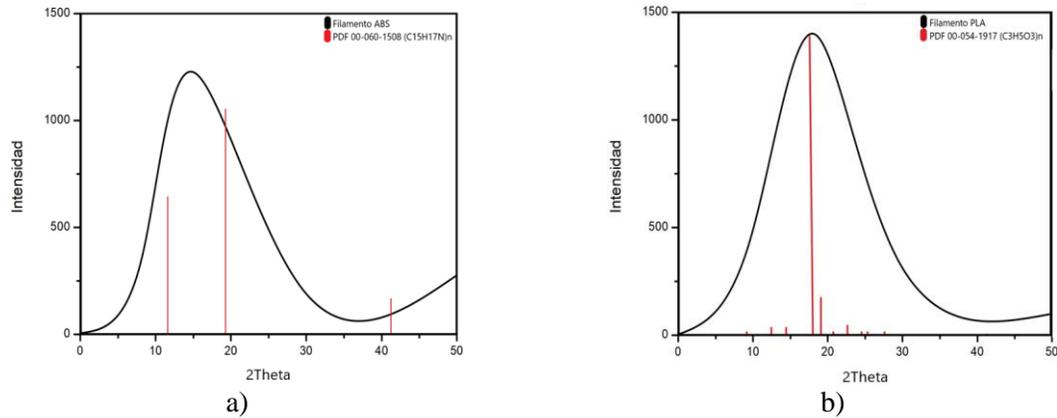


Figura 3.1. Diffractogramas para filamentos termoplásticos: a) ABS y b) PLA

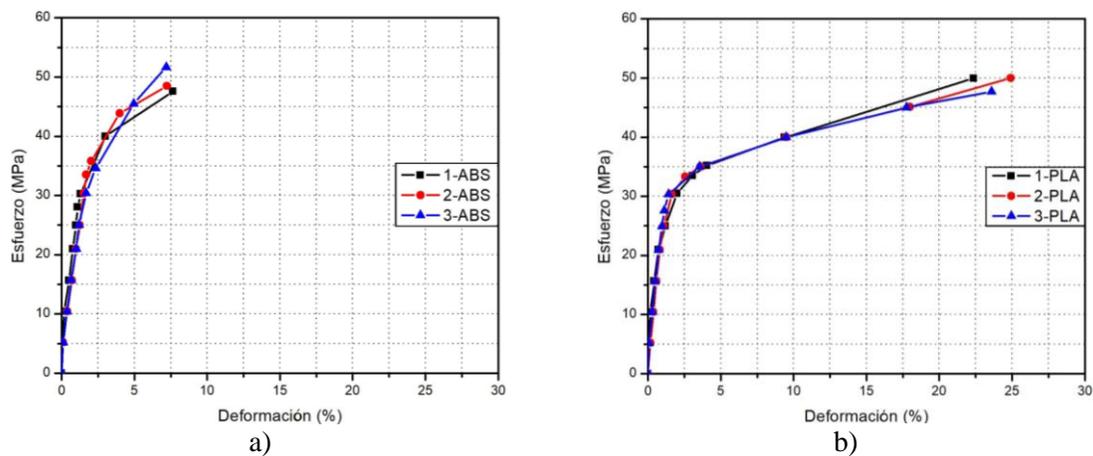


Figura 3.2. Gráficas esfuerzo vs deformación para filamentos termoplásticos: a) ABS y b) PLA.

3.2. Análisis mecánico de probetas impresas de ABS y PLA

3.2.1. Ensayos de tensión a probetas impresas en 3D con variación en porcentaje de relleno y arreglo geométrico

En el presente estudio se conformaron distintas probetas a partir de los filamentos de ABS y PLA para ser sometidas a ensayos de tensión y obtener las mejores condiciones de impresión.

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

Para los estudios iniciales de las propiedades a tensión se imprimieron diversas probetas de ABS y PLA con porcentajes de relleno del 33, 66 y 100 %, aplicado a distintos patrones geométricos (triangular, hexagonal y lineal) y un espesor de capa constante de 0.18 mm. Los resultados experimentales se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Ensayos de tensión a probetas manufacturadas por FDM con diferentes patrones geométricos y porcentaje de relleno.

Probetas	Patrón geométrico	σ_{\max} (MPa)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	E (MPa)
		ABS		PLA	
Espesor de capa 0.18 mm con 33 % de relleno					
1	Triangular	19	637	26	830
2	Triangular	20	586	25	881
3	Hexagonal	17	539	33	636
4	Hexagonal	16	549	35	602
5	Lineal	14	446	31	1056
6	Lineal	12	426	31	981
Espesor de capa 0.18 mm con 66 % de relleno					
7	Triangular	18	602	27	1025
8	Triangular	17	537	26	998
9	Hexagonal	21	673	38	709
10	Hexagonal	21	671	38	689
11	Lineal	22	684	40	1337
12	Lineal	23	682	39	1298
Espesor de capa 0.18 mm con 100 % de relleno					
13	Triangular	36	994	39	1393
14	Triangular	35	995	36	1330
15	Hexagonal	33	951	47	980
16	Hexagonal	32	919	46	919
17	Lineal	35	1004	44	1493
18	Lineal	34	989	43	1230

En general los resultados demuestran que tanto para las probetas de ABS y PLA se presenta un aumento en la resistencia a la tensión cuando se aplica un mayor porcentaje de relleno sobre los patrones geométricos, es decir; a mayor porcentaje, mayor resistencia. El aumento en las propiedades a tensión, así como su comportamiento mecánico puede ser observado en las gráficas esfuerzo vs deformación presentadas en la figura 3.3.

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

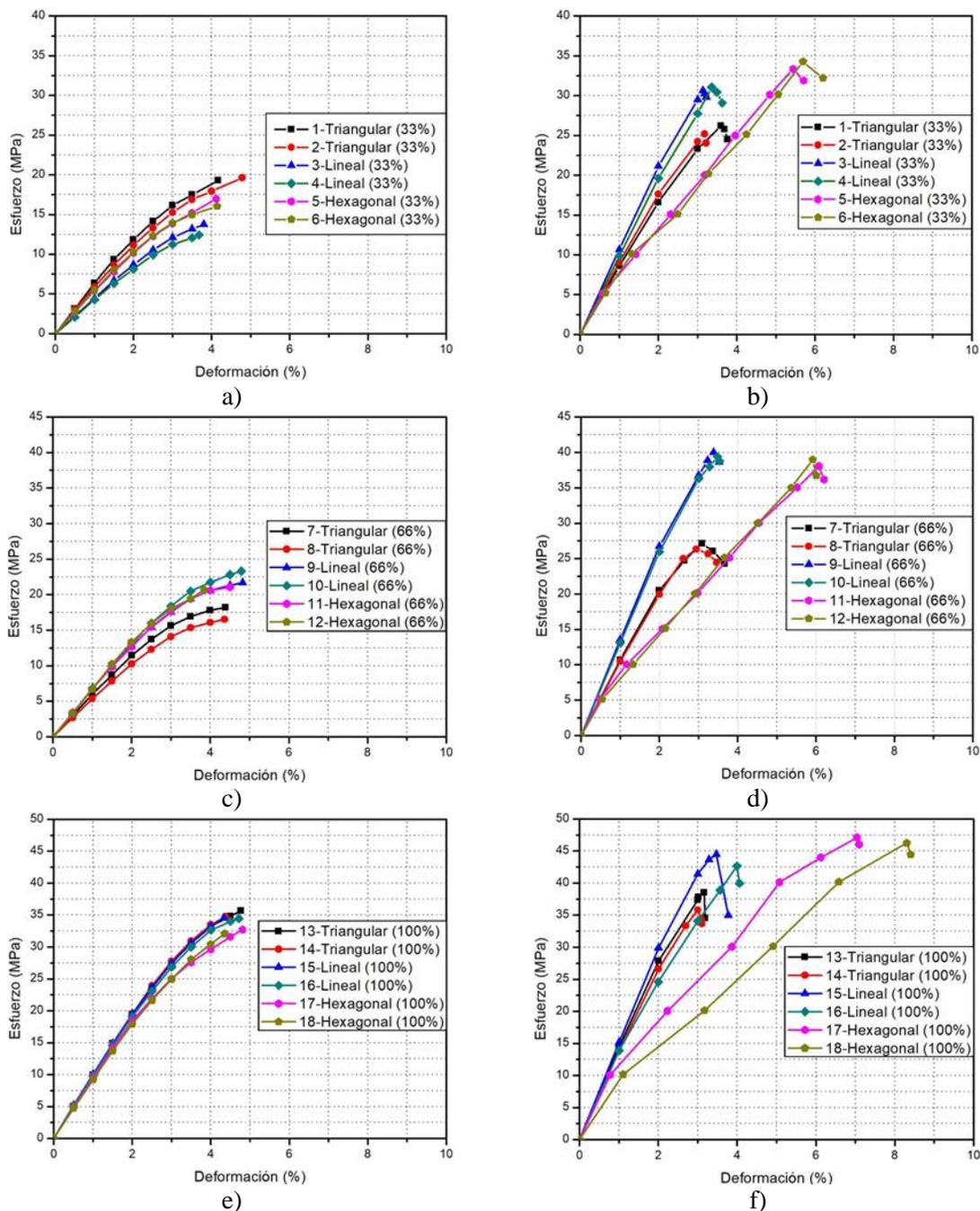


Figura 3.3. Gráficas esfuerzo vs deformación para probetas impresas, con diferente patrón geométrico y porcentaje de relleno: a), c), e) ABS y b), d), f) PLA.

El efecto del porcentaje de relleno en las probetas manufacturadas por la tecnología FDM concuerda con las investigaciones realizadas por Alvarez, et al en 2016 que al variar el porcentaje de relleno del 5 % a 100 % en probetas de ABS, observaron un aumento tanto

en sus propiedades a tensión e impacto. De igual manera este efecto se presentó en las propiedades a tensión y compresión del PLA, impreso del 25 % al 100 % en los estudios de Gonabadi, et al en 2020. El aumento en las propiedades mecánicas puede ser atribuido a la densificación de la pieza impresa, es decir al aumento de material aplicado a un volumen de pieza constante y a la eliminación de los huecos o espacio vacío en el interior de las piezas (Andrzejewska, Pejkowski, & Topoliński, 2019) .

La mayoría de las investigaciones realizadas sobre el porcentaje de relleno no suelen utilizar el 100 %, debido a que esto implica mayores tiempos de producción y costos, sin embargo, si se desea asegurar la funcionalidad del objeto conformado y la prevención de una falla prematura es necesario asegurar la calidad y rendimiento mecánico de la pieza conformada, por lo que el control del volumen de espacio vacío en las piezas de FDM siempre dependerá de su aplicación final, no obstante la porosidad interna de las piezas es común aunque estas sean fabricadas con un 100 % de relleno.

Al realizar la comparación del efecto de la estructura interna sobre las propiedades a tensión de las probetas manufacturadas por FDM de ABS y PLA, se observa que el efecto que aporta cada geometría es diferente. Cuando el ABS es conformado con un 33 % y 100% de relleno el patrón triangular obtiene los valores más altos de resistencia, mientras que para el PLA a estos mismos porcentajes de relleno es el patrón hexagonal. Para caso del 66% de relleno la resistencia más alta se obtiene en ambos materiales con un patrón lineal.

Por lo tanto, el patrón seleccionado genera diferentes propiedades a tensión en ambos materiales y su combinación con el porcentaje de relleno incrementa la resistencia

final de las probetas, sin embargo, no se tiene un comportamiento constante en el patrón de relleno, ya que se tienen distintos valores de la resistencia máxima cuando se cambia el porcentaje de relleno y el tipo de material. Concretamente el efecto de los patrones de relleno es apreciable cuando se aplican bajos porcentajes de relleno (33 % y 66 %), ya que para ambos materiales se observa que la dispersión aumenta al disminuir el porcentaje de relleno.

Diversos estudios realizados sobre piezas manufacturadas por la tecnología FDM indican que tanto el porcentaje de relleno y el patrón geométrico seleccionado influyen directamente sobre la respuesta mecánica, tal es el caso de Srinivasan que en 2019 realizó estudios sobre el ABS con un patrón cúbico, rectangular y triangular en donde el patrón con la mayor respuesta mecánica a tensión fue el triangular, mientras que para el PLA impreso con patrón hexagonal, rectangular y triangular, el patrón triangular mostró los mejores resultados a tensión y el patrón hexagonal a compresión (Lubombo & Huneault, 2018).

En consecuencia, la variación del porcentaje de relleno y los patrones geométricos indican que la resistencia máxima es alcanzada en ambos materiales cuando es utilizado un 100 % de relleno, con diferencias en el patrón geométrico, siendo para el ABS de 35 MPa con un patrón triangular y para el PLA de 46 MPa con un patrón hexagonal.

Los resultados experimentales indican que las propiedades mecánicas a tensión de probetas obtenidas por FDM de ABS y PLA pueden ser incrementadas por medio de la adición de una mayor cantidad de material es decir al aumentar el porcentaje de relleno y en menor medida por el cambio los parámetros geométricos.

3.2.2. Ensayos de tensión a probetas impresas en 3D con variación en la orientación de deposición y espesor de capa

Dependiendo del programa e impresora utilizados en la tecnología FDM el material puede ser depositado en distintas direcciones que van desde los 0° hasta los 90°, el problema principal al fabricar piezas unidireccionales es que estas suelen presentar distintas propiedades mecánicas en función de la dirección del esfuerzo aplicado.

De acuerdo con lo anterior y a los resultados previos, las probetas de ABS y PLA se reimprimieron en capas alternadas a 0°/90° y 45°/-45° en función del eje X, con un espesor de capa constante de 0.14 mm y un 100 % de relleno, esto con la finalidad de optimizar sus propiedades mecánicas bajo condiciones de tensión y asegurar la funcionalidad de la pieza final en diferentes orientaciones de trabajo.

Los resultados experimentales muestran que tanto para el ABS como el PLA la deposición de material en direcciones preferenciales afecta directamente la resistencia que puede alcanzar la pieza manufacturada por FDM, sin embargo, para ambos materiales se presenta diferencias en cuanto a la resistencia máxima obtenida por la dirección de impresión, siendo para el ABS a 45°/-45° y para el PLA a 0°/90° (ver tabla 3.2).

Tabla 3.2. Ensayos de tensión para probetas manufacturadas por FDM con diferencia en el ángulo de deposición.

Probeta	Orientación	σ_{\max} (MPa)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	E (MPa)
		ABS		PLA	
Espesor de capa 0.14 mm con 100 % de relleno					
1	[0°/90°]	40	714	53	694
2	[0°/90°]	36	614	55	1069
3	[0°/90°]	20	469	55	927
4	[45°/-45°]	44	890	50	1097
5	[45°/-45°]	41	789	42	949
6	[45°/-45°]	43	620	60	1712

Los estudios realizados por Ahn, et al en 2002 sobre la anisotropía de piezas de ABS impreso en distintas orientaciones, indican que la resistencia a tensión es superior utilizando capas alternadas a $0^{\circ}/90^{\circ}$ en comparación con orientaciones a $45^{\circ}/-45^{\circ}$, mientras que los datos obtenidos por Ryder, et al en 2018 señalan que no existen diferencias significativas en la resistencia a tensión por el uso de direcciones a $0^{\circ}/90^{\circ}$ y $45^{\circ}/-45^{\circ}$ en ABS. Por otra parte, las pruebas realizadas por Liu, et al en 2016 indican que al imprimir piezas de PLA con una orientación de $45^{\circ}/-45^{\circ}$ se pueden obtener mejores propiedades a tensión que las obtenidas a $0^{\circ}/90^{\circ}$ e incluso muestran un mejor rendimiento en pruebas de impacto, de igual manera estos resultados concuerdan con las pruebas realizadas por Zhang, et al en 2019 para el PLA. Asimismo el estudio comparativo de Tymrak, et al en 2014 sobre probetas de ABS y PLA indican que la resistencia a la tensión puede ser superior a $45^{\circ}/-45^{\circ}$.

Al analizar el efecto producido por los diferentes parámetros de impresión, se muestra que al depositar el material con la alternación de capas y disminuyendo su espesor se puede optimizar la resistencia a tensión de los componentes fabricados por FDM ya que se presentan valores superiores en comparación con el uso de los patrones geométricos e incluso de los filamentos utilizados. En general los valores de resistencia para las probetas de PLA presentan valores superiores en comparación con el ABS.

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

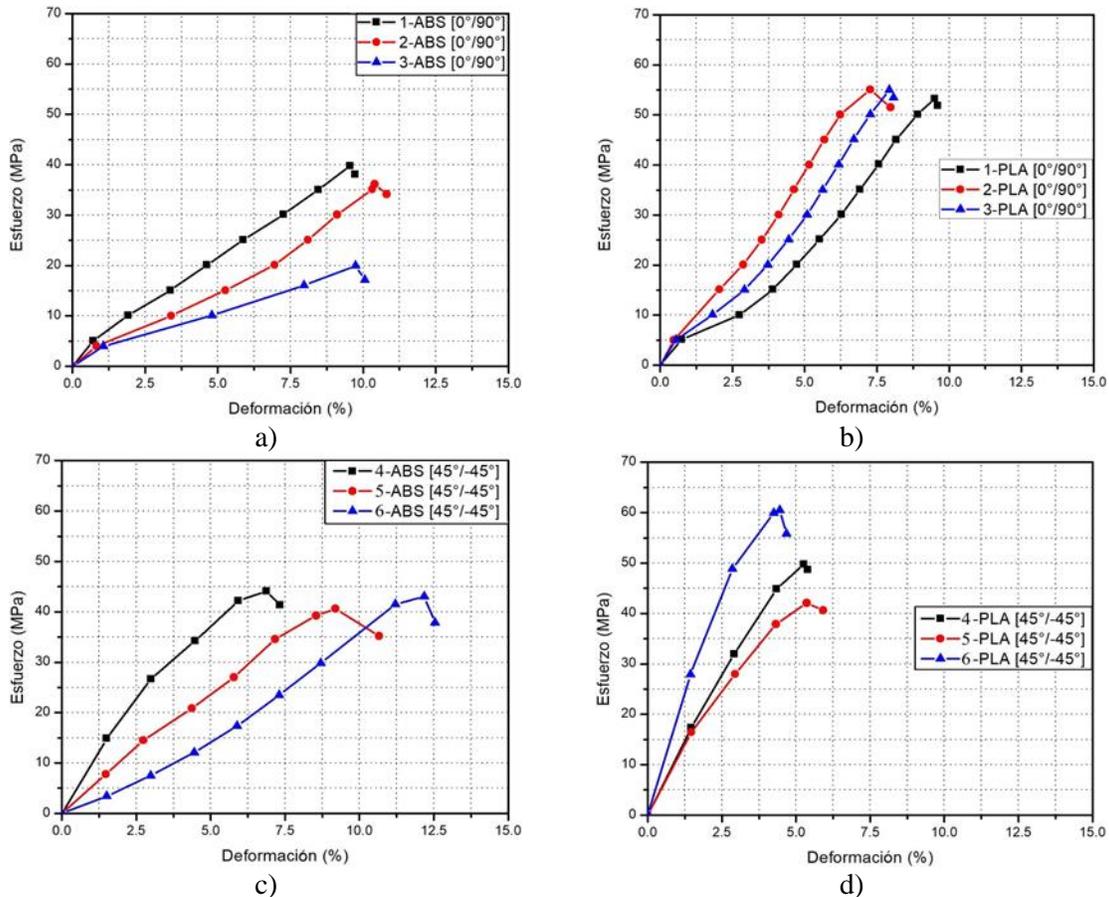


Figura 3.4. Gráficas esfuerzo vs deformación para probetas impresas, con diferentes direcciones de deposición: (a,c) ABS y (b,d) PLA.

Como se mencionó anteriormente la orientación de las capas tiene un papel importante sobre las propiedades mecánicas de las piezas manufacturadas por FDM, por lo cual los componentes deben ser diseñados con la finalidad de promover el rendimiento de la pieza. En la práctica, la optimización de la orientación de construcción de un componente no siempre es posible debido a la complejidad de la pieza y en consecuencia su reorientación puede tener una influencia negativa en otras áreas (Taufik & Jain, 2013), por lo que es imprescindible que la orientación de las capas siempre coincida con las cargas aplicadas (Gurralla & Regalla, 2014).

Ciertamente la combinación de la orientación y la disminución del espesor de capa produjeron mejores resultados a tensión que el uso de patrones geométricos. La disminución del tamaño de capa puede producir dos factores que mejoran la resistencia de la pieza final, el primero es una mejor adherencia provocada por la distribución uniforme de energía térmica durante el proceso de unión y la segunda es la disminución del espacio vacío por la generación de una mayor área de contacto entre los filamentos durante el proceso de deposición (Coogan & Kazmer, 2017). La literatura indica que la disminución en el espesor de capa para piezas impresas por FDM generan un aumento en la resistencia a la tensión, sin embargo, esto puede variar dependiendo del material utilizado. Para Rodríguez, et al en 2018 la disminución del espesor tiene un mayor efecto en el aumento de las propiedades de PLA comparado con el ABS.

3.2.3. Ensayos de fatiga a probetas impresas en 3D

Con la finalidad de diseñar y producir componentes dirigidos a una aplicación ingenieril por medio de la tecnología FDM, es de suma importancia asegurar el nivel de confianza de las piezas manufacturadas mediante la evaluación mecánica tanto en condiciones estáticas como dinámicas. Aunque en los últimos años la comunidad científica ha despertado un gran interés por la susceptibilidad que presentan los polímeros al ser sometidos a cargas cíclicas (Jap NSF, 2019), las pruebas de fatiga sobre piezas FDM son limitadas.

En este contexto con la finalidad de determinar las propiedades en condiciones cíclicas de componentes producidos por FDM, se manufacturaron probetas de ABS y PLA seleccionando los parámetros de impresión con mayor relevancia en los resultados previos

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

a tensión, es decir 100% de relleno, direcciones de orientación alternadas a $0^\circ/90^\circ$, $45^\circ/-45^\circ$ y un espesor de capa constante de 0.14 mm.

El límite de fatiga es medido en función de los ciclos y este se alcanza cuando falla la muestra o se llega a 10^7 ciclos, sin embargo, todas las probetas fallaron muy por debajo de este límite. Ambos materiales presentaron diferentes límites de fatiga de acuerdo con la orientación en la que fueron manufacturados (ver figura 3.5) en donde el límite de fatiga de las probetas de ABS es más bajo en comparación con las de PLA. La máxima cantidad de ciclos alcanzado por las probetas de ABS orientadas a $0^\circ/90^\circ$ y $45^\circ/-45^\circ$ es de 3308 y 4591 y para el PLA a $0^\circ/90^\circ$ y $45^\circ/-45^\circ$ es de 22025 y 22874 ciclos respectivamente.

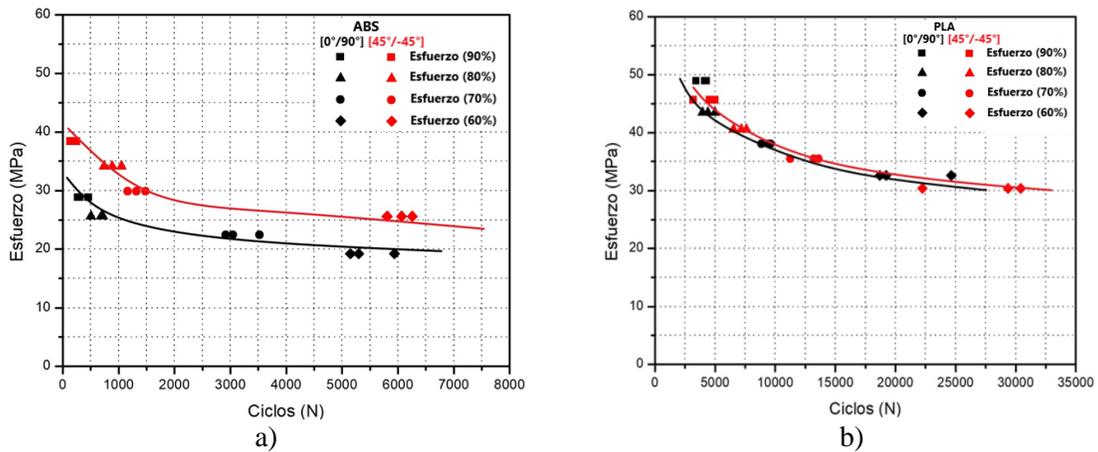


Figura 3.5. Gráficas de esfuerzo vs número de ciclos: a) ABS y b) PLA

La respuesta mecánica de los componentes creados a partir de FDM suele estar reportados en condiciones estáticas y bajo la influencia de los distintos parámetros de impresión, por lo que existe información limitada en cuanto el comportamiento de fatiga tanto para el ABS como PLA, sin embargo, algunos estudios sobre el límite de fatiga han demostrado que el uso de las diferentes orientaciones puede afectar las propiedades en condiciones cíclicas, tal es el caso para Letcher, et al que en 2014 demostraron que el límite

de ciclos en el PLA es mayor con una orientación a 45°, seguido de 0° y finalmente a 90°, del mismo modo para el ABS se obtienen mejores resultados con capas alternadas a 45°/-45° (Ziemian, et al 2016). La investigación realizada por Jeres Mesa, et al en 2017 indican que el comportamiento no solo es influenciado por la orientación, sino que también se presentan diferentes resultados al variar el espesor de capa, porcentaje de relleno y velocidad utilizada.

La orientación en la que es depositado el material durante el proceso FDM, tiene un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas tanto en condiciones estáticas como dinámicas, por lo que es recomendable diseñar los distintos componentes de tal forma que presenten el mejor rendimiento bajo las condiciones en que se utilizarán. Tanto para las probetas de ABS y PLA el mayor rendimiento en condiciones de fatiga se presentó a 45°/-45°, lo que concuerda con lo mencionado con la literatura, no obstante, en el PLA no se presenta una diferencia significativa otorgada por las distintas orientaciones, caso contrario para el ABS en donde el número de ciclos obtenido a 45°/-45° es aproximadamente 38 % mayor en comparación con los resultados a 0°/90°.

3.3. Análisis térmico

Con la finalidad de aplicar un tratamiento térmico adecuado para mejorar las propiedades mecánicas de los productos manufacturados por la tecnología FDM, se procedió a determinar las temperaturas críticas de los materiales utilizados, mediante la evaluación térmica por DSC. Debido a la distinta naturaleza de los materiales, los termogramas presentaron diferentes propiedades térmicas. Para el ABS solo se identificó la Tg, mientras que para el PLA se identifican tanto la Tg, Tc y Tm (ver figura 3.6).

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

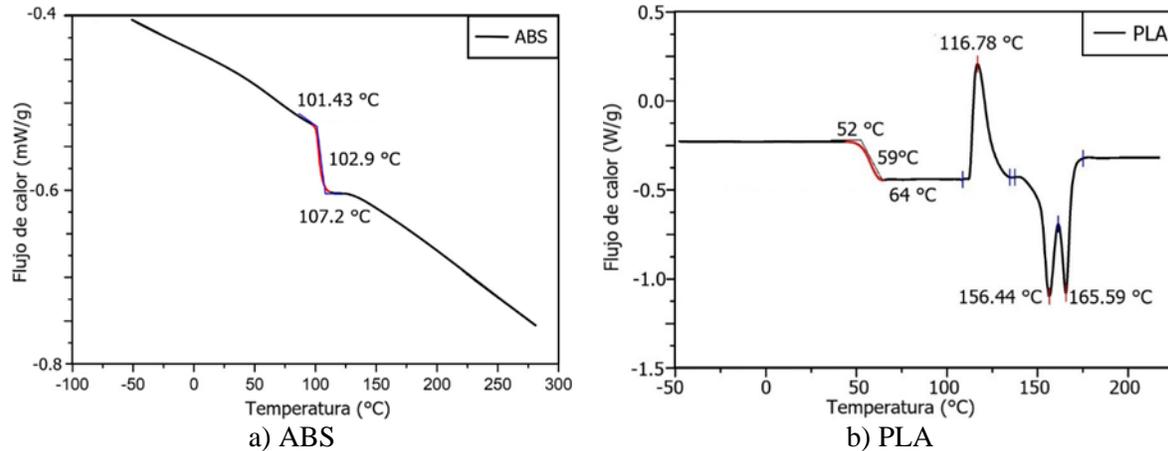


Figura 3.6. Termogramas para probetas manufacturadas por FDM: a) ABS y b) PLA

A pesar de que la presencia de aditivos y técnica de procesamiento puede alterar las propiedades térmicas de los polímeros termoplásticos, los resultados obtenidos para el ABS y PLA son similares a los mencionados por la literatura, donde la Tg del ABS se encuentra en 102 °C a 107 °C y la del PLA en 55 °C a 75 °C (Wypych, 2012).

3.3.1. Evaluación mecánica posterior al tratamiento térmico

Con el fin de eliminar los defectos que pueden afectar el rendimiento mecánico de las piezas manufacturadas por FDM, como es la falta de adherencia entre las capas de material y los huecos o porosidad interna, se aplicó un tratamiento térmico de recocido a las probetas de ABS y PLA manufacturadas a [45°/-45°], 100% de relleno y un espesor de capa de 0.14 mm. La temperatura de tratamiento fue seleccionada en base a los análisis térmicos y el tiempo por medio de experimentación. El tratamiento térmico posterior al proceso FDM no solo puede eliminar los defectos, sino que también podría producir la degradación temprana del material por efecto de una mala selección del tiempo y de temperatura, por lo que se aplicaron distintos ciclos térmicos a las probetas. Los resultados de los ensayos de tensión para las probetas de ABS y PLA tratadas térmicamente se

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

muestran en las tablas 3.3 y 3.4 así como sus graficas esfuerzo vs deformación en las figuras 3.7 y 3.8 respectivamente.

Tabla 3.3. Resultados de tensión para probetas de ABS tratadas térmicamente.

Probeta ABS [45°/-45°]	Tratamiento térmico		σ_{\max} (MPa)	E (MPa)
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)		
1	70	10	49	1372
2	70	10	49	1213
3	70	20	47	1508
4	70	20	47	1453
5	70	30	47	1422
6	70	30	47	1370
7	80	10	38	1124
8	80	10	44	1328
9	80	20	43	1282
10	80	20	43	1357
11	80	30	47	1450
12	80	30	47	1305
13	90	10	41	1060
14	90	10	42	1281
15	90	20	46	1255
16	90	20	47	1342
17	90	30	42	1181
18	90	30	44	1177

Tabla 3.4. Resultados de tensión para probetas de PLA tratadas térmicamente.

Probeta PLA [45°/-45°]	Tratamiento térmico		σ_{\max} (MPa)	E (MPa)
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)		
1	75	20	63	927
2	75	20	65	722
3	75	40	61	1130
4	75	40	51	636
5	75	60	59	1179
6	75	60	58	1677
7	90	20	60	1488
8	90	20	60	1819
9	90	40	52	1685
10	90	40	52	1309
11	90	60	54	1725
12	90	60	57	1893

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

El efecto del tratamiento térmico en ABS para Singh, et al en 2017 indica que para rangos de temperatura de 105° a 125 ° C y tiempos de 20 a 30 min, la calidad superficial de las piezas mejora al eliminar la rugosidad superficial generada al depositar las capas, además que las propiedades mecánicas a tensión, flexión e impacto incrementan, esto difiere de los resultados obtenidos ya que posterior al tratamiento térmico a temperaturas por encima de la Tg las probetas de ABS sufrieron degradación térmica. Debido a los problemas que surgieron durante el tratamiento térmico del ABS, se procedió a diseñar un nuevo tratamiento por debajo de la Tg, el cual fue realizado a 70, 80 y 90 °C en donde los resultados obtenidos fueron favorables. A una temperatura de 70 °C y 10 min de tratamiento se presentan los mejores resultados, ya que el esfuerzo máximo de las probetas aumento aproximadamente un 15 %.

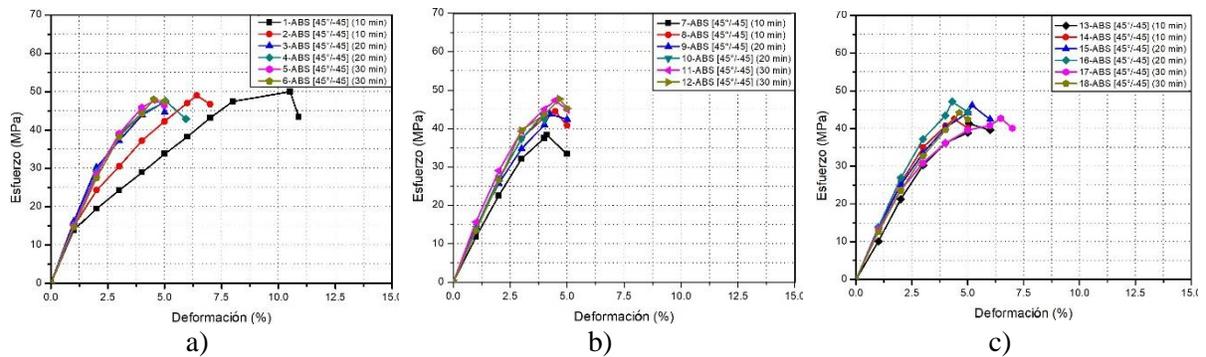


Figura 3.7. Graficas esfuerzo vs deformación para probetas de ABS tratadas térmicamente: a) 70°C, b) 80°C y c) 90°C

Para las probetas de PLA tratadas térmicamente se observa principalmente un aumento en las propiedades a tensión, ya que posterior al tratamiento térmico a 105°C se presentó la fractura inmediata de las probetas durante los ensayos mecánicos por lo que no fue posible obtener información, mientras que, en los tratamientos a 75° y 90 °C, la resistencia en las probetas aumento alrededor del 17 y 10 % respectivamente. Los efectos

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

del tratamiento térmico concuerdan con los estudios realizados por Torres, et al en 2015 donde además de mejorar las propiedades a tensión de las probetas de PLA estas sufrieron un aumento en la fragilidad conforme la temperatura de operación aumenta, mientras que Hong, et al en 2019 no observó este efecto y solo se presentó un aumento en las propiedades a flexión y compresión.

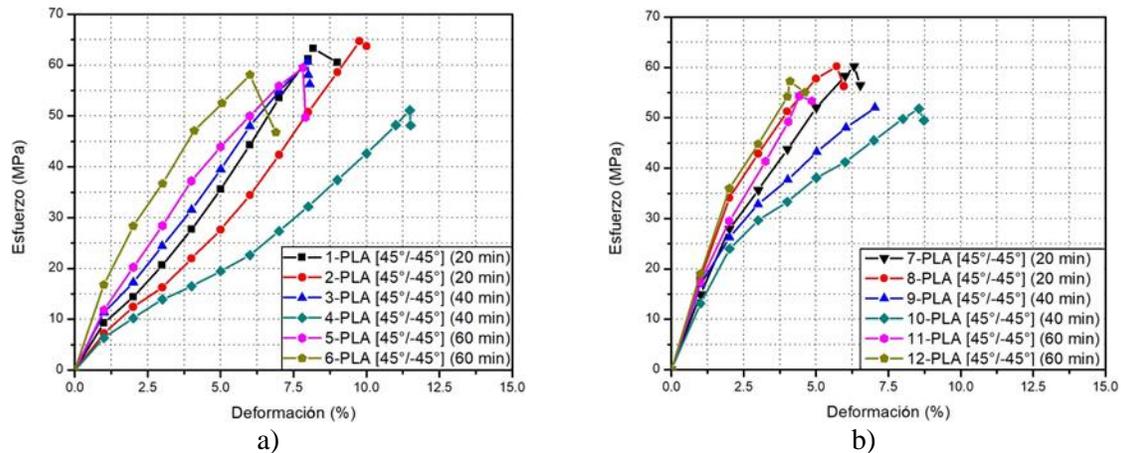


Figura 3.8. Gráficas esfuerzo vs deformación para probetas de PLA tratadas térmicamente: a) 75°C y b) 90 °C

3.4. Ensayos de dureza

La dureza de las probetas fue medida antes y después de ser tratadas térmicamente por un durómetro shore tipo D. Los resultados indican que para ambas probetas presentaron un aumento en la dureza con forme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico (ver figura 3.9), sin embargo, los valores más altos de dureza se mostraron para el PLA. El aumento de dureza puede ser atribuido a dos factores, es primero es la eliminación de los defectos internos y la segunda es por el aumento de la cristalización en los polímeros amorfos.

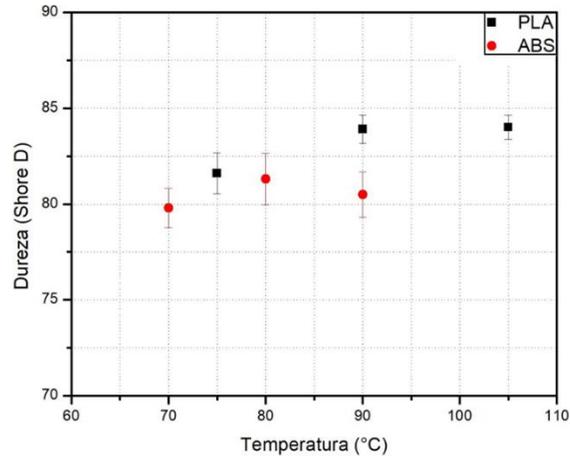


Figura 3.9. Ensayos de dureza para probetas de ABS y PLA tratadas térmicamente.

3.5. Difracción de rayos X para probetas de ABS y PLA antes y posterior al tratamiento térmico

Todos los procesos por los que pasan los polímeros termoplásticos hasta obtener el producto final pueden afectar las propiedades mecánicas, por lo que es de suma importancia el diseño del procesamiento para satisfacer las necesidades del producto. Las propiedades mecánicas en los polímeros pueden verse afectadas principalmente por la temperatura del proceso ya que dependiendo de las propiedades térmicas podrían cambiar su grado de cristalinidad, provocando que estos pasen de ser elásticos y flexibles a rígidos y duros.

El cambio de cristalinidad en los filamentos de ABS y PLA por el efecto del procesamiento en FDM y posterior a los tratamientos térmicos, se calculó experimentalmente a partir de la ecuación 1-2 mencionada en el capítulo 1, por medio de la medición de las áreas cristalinas y amorfas de los difractogramas. En general la difracción de rayos X para las piezas impresas de ABS y PLA no mostraron un cambio aparente en la cristalinidad ya que solo se observan zonas amorfas y solo se detecta la presencia de picos de calcita provenientes del montaje de las muestras (ver figura 3.10).

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

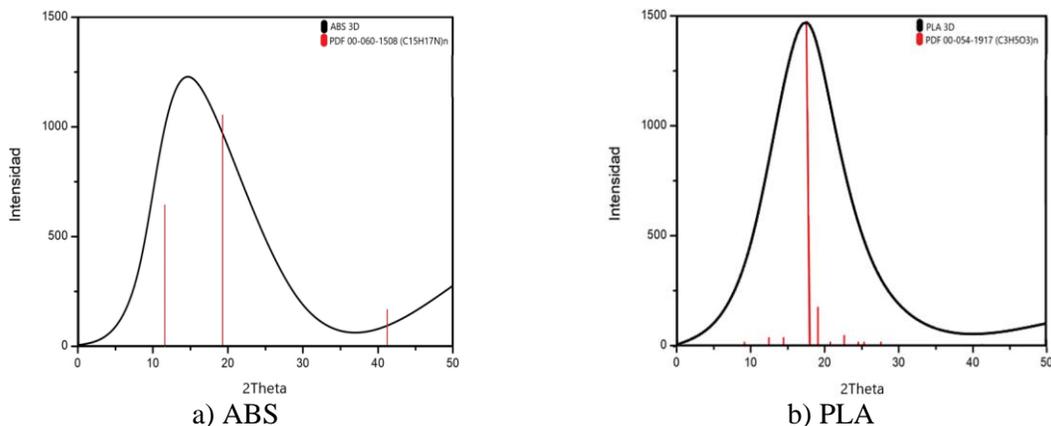


Figura 3.10. Difractogramas para probetas manufacturadas por FDM: a) ABS y b) PLA

La difracción de rayos X para las distintas etapas de procesamiento del ABS no muestran un cambio aparente (ver figura 3.11), los patrones de difracción encontrados corresponden al ABS amorfo (PDF-00-060-1508) y no presentan reflexiones de alguna otra fase en particular. Por lo que el aumento en las propiedades a tensión es atribuido a la eliminación de los defectos internos por efecto del tratamiento térmico.

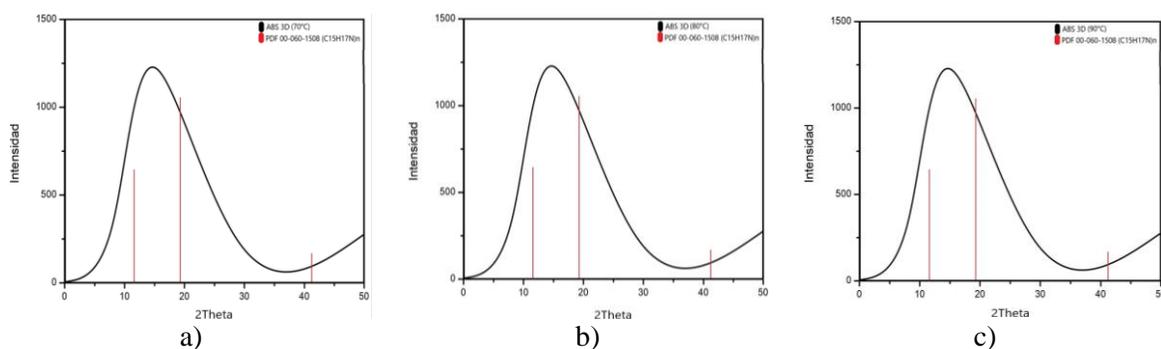


Figura 3.11. Difractogramas para probetas de ABS tratadas térmicamente durante 10 minutos a distintas temperaturas: a)70 min, b)80 min y c)90 min.

Los patrones de difracción para las probetas de PLA indican que posterior al tratamiento térmico existe un cambio en la cristalinidad, ya que las zonas amorfas en los difractogramas son refinadas (ver figura 3.12) y se identifica la fase α (PDF 00-054-1917) o poli (D-lactico) que cuenta con una estructura ortorrómbica (Brizzolara, 1996).

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

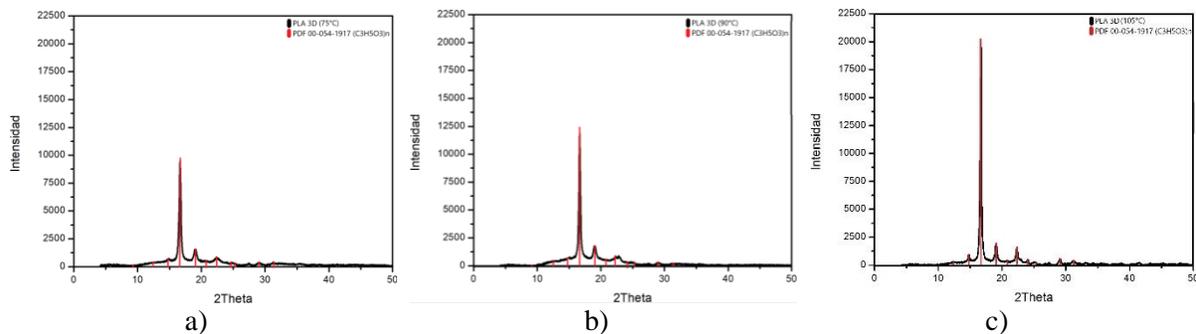


Figura 3.12. Difractogramas para probetas de PLA tratadas térmicamente durante 20 min a distintas temperaturas: a) 75 °C, b) 90°C y c) 105 °C

Un análisis más exhaustivo para el PLA indica que el porcentaje de cristalinidad cambia ligeramente durante el conformado y este incrementa conforme la temperatura de tratamiento aumenta (ver tabla 3.5). Si bien las propiedades mecánicas las piezas de PLA mejoraron por el aumento de la cristalinidad, llega un punto en que esta es perjudicial ya que se pierden la ductilidad debido a la disminución de las zonas amorfas, provocando la fragilización.

Tabla 3.5. Cambios en el porcentaje de cristalinidad para el PLA.

Muestra	Tratamiento térmico		Cristalino (%)	Amorfo (%)
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)		
PLA (filamento)	*	*	34	66
PLA-1	*	*	41.8	58.2
PLA-2	75	20	45.21	54.79
PLA-3	90	20	46.1	53.9
PLA-4	105	20	65.4	34.6

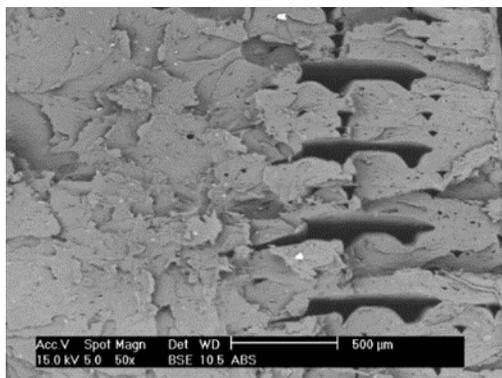
El efecto del tratamiento térmico a las piezas de PLA concuerda con lo mencionado en la literatura, para los estudios de Akhouni, et al en 2020 indican que las áreas amorfas en los difractogramas se volvieron semicristalinas además de aumentar las propiedades mecánicas de las piezas impresas, mientras que para Wach, et al en 2018 mencionan que al

elegir la temperatura de tratamiento las propiedades mecánicas mejoran al producir un mayor porcentaje de cristalinidad.

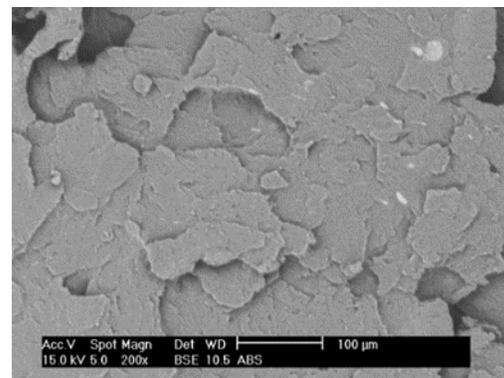
3.6. Microscopia electrónica de barrido para probetas de ABS y PLA

Debido a que existe una correlación directa entre el rendimiento mecánico de los productos de FDM con los defectos internos que se generan durante el conformado, se observó la sección transversal de las probetas de ABS y PLA posterior a los ensayos mecánicos, por medio de microscopia electrónica de barrido.

En la figura 3.13 se observan las micrografías de las probetas de ABS y PLA posterior a los ensayos de tensión, donde las áreas remarcadas con círculos rojos indican la presencia de porosidad entre las capas de material depositado. Cuando el esfuerzo se concentra en áreas débiles (vacías, porosas o huecas) causan fallas prematuras afectando principalmente a las propiedades transversales del espécimen (Oztan, Karkkainen, Fittipaldi, & Nygren, 2019) los espacios vacíos son la razón principal del decremento en las propiedades mecánicas debido a que son iniciadores de grietas (He, Wang, Fu, & Ye, 2020).



a)



b)

3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

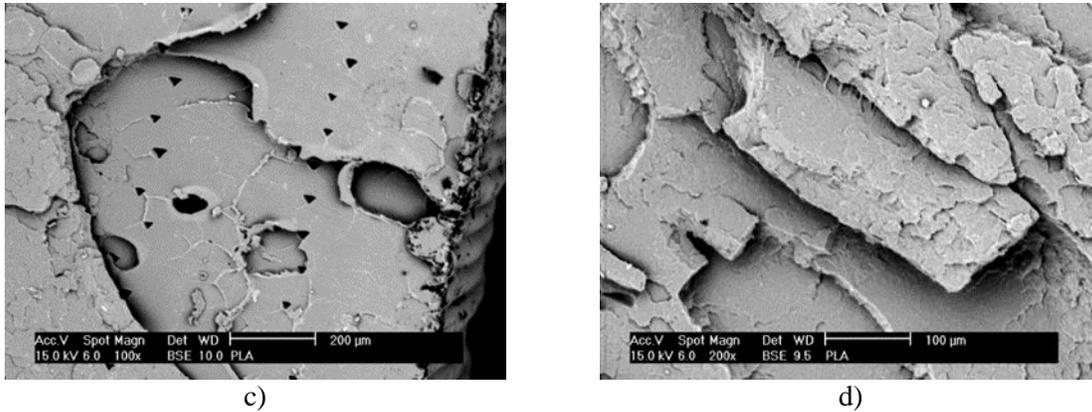
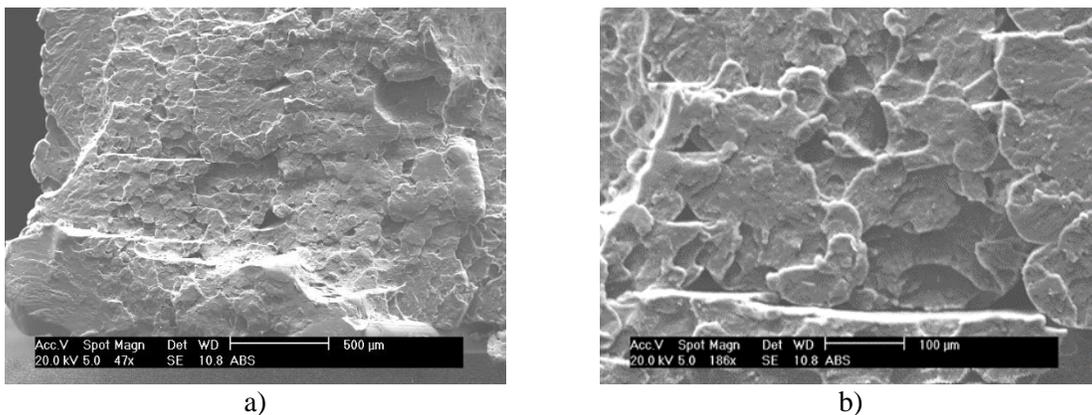


Figura 3.13. Micrografías de probetas de FDM posterior a los ensayos de tensión: a), b) ABS y c), d) PLA

En las figuras 3.14 se presentan las micrografías de ABS y PLA posterior a los ensayos de fatiga en donde al igual que las micrografías de los ensayos a tensión se observan porosidad interna. La principal diferencia consiste en la aparición de marcas de playa en las probetas de PLA.

Las marcas de playa es la característica más común de los materiales que fallan por la aplicación de esfuerzos cíclicos y estas son los indicadores del inicio de las grietas. En las micrografías de PLA las marcas de playas se encuentran señaladas con flechas.



3. Optimización del comportamiento mecánico en piezas impresas en 3D posterior al tratamiento térmico

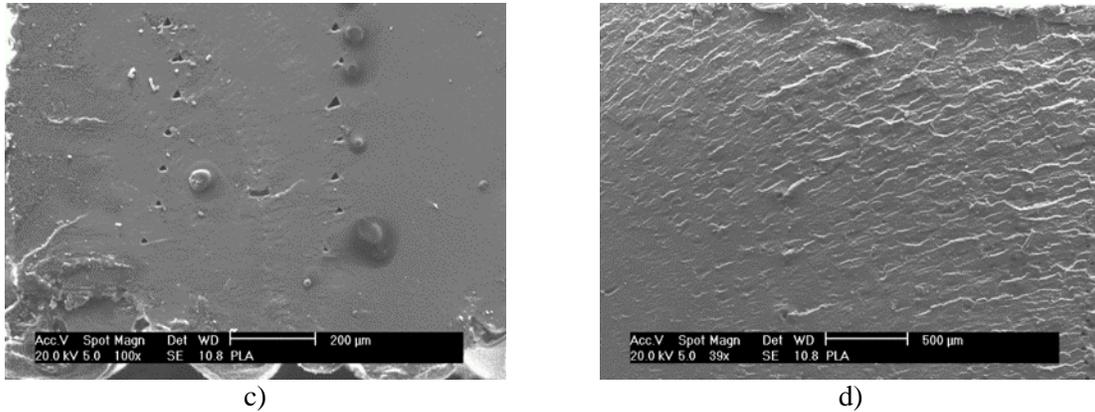


Figura 3.14. Micrografías de probetas de FDM posterior a los ensayos de fatiga: a), b) ABS y c), d) PLA.

El análisis de las micrografías obtenidas por MEB indican que la causa principal de falla en las probetas de ABS y PLA se debe a la porosidad interna de las piezas. Según (Bledzki & Jaszkiwicz, 2010) estos huecos pueden ser eliminados mediante la reducción del grosor de las capas, no obstante, la capacidad de cada impresora es un factor muy importante ya que esta determina los límites de los parámetros que se pueden utilizar.

Conclusiones

1. En el presente trabajo de investigación se analizó el efecto de los parámetros de impresión y del tratamiento térmico de recosido sobre las propiedades mecánicas de probetas impresas en 3D de ABS y PLA. La deposición de capas alternadas, aumento del porcentaje de relleno, disminución en el espesor de capa y la aplicación del tratamiento de recosido son factores que incrementaron las propiedades mecánicas en condiciones estáticas de las probetas.
2. Por medio de una configuración de impresión del 100 % de relleno, espesor de capa de 0.14 mm y capas alternadas a $0^{\circ}/90^{\circ}$ y $45^{\circ}/-45^{\circ}$, es posible producir piezas por medio de la tecnología FDM con propiedades a tensión superiores a la de los filamentos empleados.
3. La implementación de un post tratamiento de recocido a temperaturas por encima de la Tg para probetas de ABS produce degradación térmica, mientras que el uso de temperaturas por debajo de la Tg incrementa las propiedades a tensión y dureza por medio del reforzamiento de las capas.
4. La implementación de un post tratamiento de recosido a temperaturas por encima de la Tg para probetas de PLA genera una mejor unión entre capas además del aumento de la cristalinidad, provocando un incremento en las propiedades de tensión y dureza.

5. El análisis mecánico en condiciones dinámicas de probetas impresas de ABS y PLA indica que la máxima cantidad de ciclos es otorgada al depositar capas en orientaciones a $45^{\circ}/-45^{\circ}$. Además, que los límites de fatiga son diferentes para ambos materiales, en donde el límite de ciclos para las probetas de PLA es aproximadamente cinco veces mayor que las del ABS.

Referencias

- Ahmad, N., Gopinath , P., & Dutta, R. (2019). Polymeric materials for 3D bioprinting. In P. Mukherjee, A. Rani, & P. Saravanan , *3D printing technology in nanomedicine* (pp. 63-81). Elsevier.
- Albar, A., Chougan , M. J., Kheetan, A., Swash, M. R., & Ghaffar, S. H. (2020). Effective extrusion based 3D printing system design for cementitious based materials. *Results in engineering*,, 100135.
- Andrzejewska, A., Pejkowski, Ł., & Topoliński, T. (2019). Tensile and fatigue behavior of additive. *3D Printing and additive manufacturing*, 1-9.
- Annealing of Steel. (1991). In *ASM Handbook* (p. 102). Detroit.
- Anoop Kumar, S., Ohdar, & Mahapatrac. (2010). Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Materials & Design*, 287-295.
- Askeland, D. R. (1998). Polímeros . In *Ciencia e ingeniería de los materiales* (pp. 498-501). International thomson .
- Balani, K., Verma, V., Agarwal, A., & Narayan, R. (2014). Physical, thermal, and mechanical properties of polymers. *A materials science and engineering perspective*, 328-344.
- Behzadnasab, M., & Yousefi, A. (2016). Effects of 3D printer nozzle head temperature on the physical and mechanical properties of PLA based product. *12th international seminar on polymer science and technology*.
- Ben Redwood, Filemon Schöffner, Brian Garret. (2007). *The 3D Printing Handbook*. Amsterdam: Coers & Roest.
- Bledzki, A., & Jaszkiwicz. (2010). Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres–A comparative study to PP. *Composites science and technology*, 1687-1696.
- Carrasquero, F. L. (2014). Fundamentos de polímeros. *Escuela venezolana para la enseñanza de la química* , 1-59.
- Coogan , J., & Kazmer, D. (2017). Bond and part strength in fused deposition modeling. *Rapid prototyp*, 414-422.
- Coreño Alonso, J., & Méndez Bautista, M. T. (2010). Relación estructura propiedades de polímeros. *Educacion quimica* , 291-299.
- Crear 4D*. (2008, Septiembre). Retrieved from <https://www.crear4d.com/temperatura-y-velocidad-de-impresion-de-pla-y-abs/>

- Crump, S. (1992, 06 9). *US Patent No. 5121329*.
- Ćwikla, G., Grabowik, C., Kalinowski, K., Paprocka, I., & Ociepka, P. (2017). The influence of printing parameters on selected mechanical properties of FDM/FFF 3D-printed parts. *Materials science and engineering*, 1-10.
- Devesh, Y. K., Srivastava, R., & Dev, S. (2020). Design & fabrication of ABS part by FDM for automobile application. *Materials today*, 2089-2093.
- Dudek, P. (2013). FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements. *Archives of metallurgy and materials*, 0186.
- Gao, X., Zhang, D., Qi, S., Wen, X., & Su, Y. (2019). Mechanical properties of 3D parts fabricated by fused deposition modeling: effect of various fillers in polylactide. *Journal of applied polymer science*, 47824.
- Geng, P., Zhao, J., Wu, W., Ye, W., Wang, Y., Wang, S., & Zhang, S. (2019). Effects of extrusion speed and printing speed on the 3D printing stability of extruded PEEK filament. *Journal of manufacturing processes*, 266-273.
- Goh, G. D., Yap, Y. L., Tan, H. K., Sing, S. L., Goh, G. L., & Yeong, W. Y. (2019). Process structure properties in polymer additive manufacturing via material extrusion: A review. *Solid state and materials sciences*, 1-21.
- Gohn, A. M., Brown, G., Menis, S., Foster, N., Rudd, & Giles. (2022). Mold inserts for injection molding prototype applications fabricated via material extrusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 102595.
- Gurralla, P. K., & Regalla, S. P. (2014). Part strength evolution with bonding between filaments in fused deposition modelling. *Virtual and Physical Prototyping*, 141-149.
- Hambali, R., Cheong, K., & Azizan, N. (2017). Analysis of the influence of chemical treatment to the strength and surface roughness of FDM. *IOP conference series: materials science and engineering*, 012063.
- Hart, K., Dunn, R., Sietins, J. M., & Hofmeister Mock, C. M. (2018). Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing. *Polymer*, 192-204.
- He, Q., Wang, H., Fu, K., & Ye, L. (2020). 3D printed continuous CF/PA6 composites: Effect of microscopic voids on mechanical performance. *Composites science and technology*, 108077.
- ISO/ASTM, 5. (2013). Specification for additive manufacturing file format (AMF). *version 1.1*.
- Kemar Hibbert, G. W. (2019). The effects of build parameters and strain rate on the mechanical properties of FDM 3D-printed acrylonitrile butadiene styrene. *Journal of organic polymer materials*, 1-27.

- Krevelen, V. (1967). Properties of Polymers. *Elsevier*, 180-182.
- Kumar, P., Ahuja, I., & Singh, R. (2012). Application of fusion deposition modelling for rapid investment casting a review. *Materials engineering innovation*, 204-227.
- Lambiase, F., Genna, S., & Leone, C. (2020). Laser finishing of 3D printed parts produced by material extrusion. *Optics and lasers in engineering*, 105801.
- Lay, M., Najwa Thajudin, N. L., Hamid, Z. A., Rusli, A., Abdullah, M. K., & Shuib, R. K. (2019). Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding. *Composites part B*, 107341.
- Liao, Y., Liu, C., Coppola, B., Barra, G., Di Maio, L., Incarnato, L., & Lafdi, K. (2019). Effect of porosity and crystallinity on 3D printed PLA properties. *Polymers*, 1-14.
- Lubombo, C., & Huneault, M. (2018). Effect of infill patterns on the mechanical performance. *Materials today communications of lightweight 3D printed cellular PLA parts*, 1-26.
- Makara Lay, L., Nuur Laila, N., & Muhammad Khalil, A. (2019). Makara Lay, Nuur Laila Najwa Thajudin, et al. "Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding. *Composites part B*, 176.
- Mohamed, A., Maidin, S., Mohamed, S., Muhamad, M., & Wong, J. (2016). Improvement of surface finish by multiple piezoelectric transducers in fused deposition modelling. *International journal on advanced science, engineering and information technology*, 764-769.
- N. Turner, B., Strong, R., & A. Gold, S. (2014). A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid prototyping journal*, 192-204.
- Naughton, J. L., & Mortimer, C. T. (1975). *Physical Chemistry*. Londres: Butterwords.
- Ning, F., Cong, W., Hu, Y., & Wang, H. (2016). Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters. *Journal of composite materials*, 451-462.
- Odian, G. (2004). In *Principles of Polymerization* (pp. 17-19). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Oztan, C., Karkkainen, R., Fittipaldi, M., & Nygren, G. (2019). Microstructure and mechanical properties of three dimensional-printed continuous fiber composites. *Journal of composite materials*, 271-280.
- Quiao, P., Yang, M., & Bobaru, F. (2008). Impact Mechanics and High-Energy Absorbing Materials. *Journal of aerospace engineering: Review*, 235-248.

- Ravve A. (2013). In R. A. *Principles of polymer chemistry* (p. 1). Lincolnwood, Illinois: Springer.
- Rudin, A. (1982). In *The Elements of Polymer Science and Engineering* (pp. 379-385). New York: Elsevier.
- Saroia, J., Wang, Y., Wei, Q., Lei, M., Guo, Y., & Zhang, K. (2019). A review on 3D printed matrix polymer composites: its potential and future challenges. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 1695–1721.
- Shahrubudin, N., Lee, T. C., & Ramlan, R. (2019). An Overview on 3D Printing Technology. *Procedia Manufacturing*, 1-9.
- Shanmugam, V., Johnson Rajendran , J. D., Babu, K., Rajendran, S., Veerasimman , A., Marimuthu, U., . . . Ramakrishna , S. (2021). The mechanical testing and performance analysis of polymer-fibre composites prepared through the additive manufacturing. *Polymer Testing*, 106925.
- Singh, S., & Singh, R. (2016). Effect of annealing on surface roughness of additively manufactured plastic parts: A. In *proceedings of the national conference on production engineering* , 117-122.
- Sodergard , A., & Stolt, M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in polymer science*, 1123-1163.
- Taufik, M., & Jain, P. K. (2013). Role of build orientation in layered manufacturing: a review. *Manufacturing technology and management*, 47-71.
- Tin Sin, L., Razak Rahmat, A., & Abdul Rahman, W. A. (2012). Mechanical properties of poly(lactic acid). In *Polylactic Acid* (p. 177). Elsevier.
- Tronvoll, S. A., Welo, T., & Elverum, C. E. (2018). The effects of voids on structural properties of fused deposition modelled parts: a probabilistic approach. *Journal of advanced manufacturing technology*, 3607-3618.
- Van Krevelen, D. W., & Te Nijenhuis, K. (2009). *Properties of polymers*. Amsterdam: Elsevier.
- Venkatesh, & Sathya , N. (2019). Experimental investigation and optimization of the fused deposition modelled acrylonitrile butadiene styrene. *AIP Conference Proceedings*, 20055.
- Wach, R. A., Wolszczak, P., & Adamus Wlodarczyk, A. (2018). Enhancement of mechanical properties of FDM-PLA parts via thermal annealing. *Materials and engineering*, 1-9.
- Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou , J., & Hu, D. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites part B*, 442-458.

- Wickramasinghe, S., Do, T., & Tran, P. (2020). FDM-Based 3D printing of polymer and associated composite: a review on mechanical properties,. *Polymers*, 1-42.
- Wu, H., Fahy, W., Kim, S., Zhao, N., & Pilato, L. (2020). Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing. *Progress in materials science*, 100638.
- Wunderlich, B. (2005). In *Thermal Analysis of Polymeric Materials* (pp. 369-700). Berlin: Springer.
- Wypych, G. (2012). *Handbok of Polymers*. Toronto: Chemtec publishing.
- Yadav, D., & Sehrawat, R. (2019). A review on 3D printing technology application in healthcare. *International journal of r&d in engineering, science and management*, 1-5.
- Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). In *Intoduction to Polymers* (pp. 15-17). London: CRC.
- Yu, S., Li, C. C., Yu, B., & Zu, Y. Z. (2015). The development of 3D printing technology and its software implementation. *Scientia sinica* , 197-203.
- Zhong, W., Li, F., Zhang, Z., Song, L., & Li, Z. (2001). Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. *Materials science and engineering*, 125-130.