



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
MECÁNICA Y DE MATERIALES

**ANÁLISIS Y MEJORA DEL
COMPORTAMIENTO DIMENSIONAL DE
TERMOPLÁSTICOS IMPRESOS EN 3D
MEDIANTE MODELADO POR DEPOSICIÓN
FUNDIDA SOMETIDOS A UN PROCESO DE
TRATAMIENTO TÉRMICO**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

D. Joaquín Lluch Cerezo

Dirigida por:

Dra. María Desamparados Meseguer Calas

Dra. Rut Benavente Martínez

Valencia, mayo 2023

*“Vivimos en una sociedad extremadamente dependiente de la ciencia y la tecnología,
en la que casi nadie tiene unas mínimas nociones sobre ciencia y tecnología”.*

*“La belleza de la vida no hace referencia a los átomos que la componen,
sino a la forma en que estos átomos se juntan”.*

Carl Sagan

A mi familia

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer de forma especial a mis compañeras y directoras, María Desamparados Meseguer Calas y Rut Benavente Martínez, por todo su apoyo, orientación y dedicación en el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco a todos mis compañeros y compañeras del Área de Ingeniería de los Procesos de Fabricación por todo su apoyo, y en especial a Juan Antonio García Manrique, que gracias a su trabajo se ha podido financiar la investigación realizada en la presente Tesis, y con su entusiasmo nos está permitiendo abrir nuevas líneas de investigación dentro de la fabricación aditiva.

Un agradecimiento especial a mi exdirector y amigo Carlos Andrés Romano por sus consejos y apoyo en los difíciles inicios de esta Tesis.

Por último, quiero agradecer al equipo de Florida Universitària todo el apoyo recibido durante el desarrollo de la Tesis, así como los reconocimientos otorgados a mi labor investigadora.

Resumen

En la actualidad, el modelado por deposición fundida (FDM) es el tipo de tecnología de fabricación aditiva más difundida y estudiada dada su facilidad de uso y economía de proceso. No obstante, debido a las anisotropías generadas durante el proceso aditivo, las piezas fabricadas mediante FDM presentan limitaciones en su uso funcional. Estas anisotropías dependen de los parámetros del proceso y pueden provocar variaciones dimensionales y cambios en las propiedades mecánicas de las piezas. Para mejorar dichas características, se puede recurrir a diversos post-procesos como el tratamiento térmico. Sin embargo, durante su aplicación se pueden producir variaciones dimensionales en las piezas tratadas que reduzcan o anulen su aplicabilidad industrial.

En la presente Tesis Doctoral se ha abordado el estudio del comportamiento dimensional de piezas fabricadas mediante FDM sometidas a tratamiento térmico. Se ha evaluado una propuesta de mejora en el post-proceso consistente en el uso de un molde de polvo cerámico compactado alrededor de las piezas a fin de minimizar la aparición de deformaciones durante el tratamiento térmico. El estudio de las deformaciones durante el post-procesado térmico se ha focalizado en los dos materiales termoplásticos más empleados en FDM, el ácido poliláctico (PLA) y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), de naturaleza semicristalina y amorfa respectivamente. Se han analizado las variaciones dimensionales sufridas por las piezas durante el tratamiento térmico, considerando la influencia de la orientación de las líneas depositadas, la temperatura del tratamiento y el uso del molde de polvo cerámico. Para evaluar la mejora aplicada en el post-procesado térmico, se ha definido y analizado la eficacia del molde con las mismas variables del estudio dimensional. A fin de poder predecir las deformaciones sufridas por las piezas tratadas y la eficacia del molde en un amplio rango de temperaturas, se ha realizado una aproximación polinómica con los resultados obtenidos experimentalmente.

Abstract

Nowadays, fused deposition modeling (FDM) is the most widespread and studied additive manufacturing technology due to its ease of use and process economics. However, due to the anisotropies generated during the additive process, FDM fabricated parts have limitations in their functional use. These anisotropies depend on the process parameters and can lead to dimensional variations and changes in the mechanical properties of the parts. Various post-processes, such as heat treatment, can be used to improve these characteristics. However, during its application, dimensional variations can occur in the treated parts that reduce or make their industrial applicability impossible.

In this Thesis, the dimensional behavior of FDM parts subjected to heat treatment has been studied. A post-processing improvement proposal consisting of using a compacted ceramic powder mould around the parts to minimize deformations during the heat treatment has been evaluated. The study of deformations during thermal post-processing has focused on the two most widely used thermoplastic materials in FDM, polylactic acid (PLA) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS), with semi-crystalline and amorphous nature respectively. For this purpose, standard specimens coded according to different internal geometries were manufactured. The dimensional variations suffered by the parts during the heat treatment have been analyzed considering the influence of the orientation of the deposited lines, the material used, the treatment temperature and the use of the ceramic powder mould. To evaluate the thermal post-processing improvement, the effectiveness of mould has been defined and analyzed with the same variables of the dimensional study. To predict the deformations suffered by the treated parts and the efficacy of the mould in a wide range of temperatures, a polynomial approximation has been fitted to the results obtained experimentally.

Resum

Actualment, el modelatge per deposició fosa (FDM) és el tipus de tecnologia de fabricació additiva més difosa i estudiada atesa la facilitat d'ús i economia de procés. Això no obstant, a causa de les anisotropies generades durant el procés additiu, les peces fabricades mitjançant FDM presenten limitacions en el seu ús funcional. Aquestes anisotropies depenen dels paràmetres del procés i poden provocar variacions dimensionals i canvis a les propietats mecàniques de les peces. Per millorar aquestes característiques, es pot recórrer a diversos postprocessos com el tractament tèrmic. No obstant això, durant la seva aplicació es poden produir variacions dimensionals a les peces tractades que redueixin o anul·lin la seva aplicabilitat industrial.

En aquesta Tesi Doctoral s'ha abordat l'estudi del comportament dimensional de peces fabricades mitjançant FDM sotmeses a tractament tèrmic. S'ha avaluat una proposta de millora en el post-procés consistent en l'ús d'un motlle de pols ceràmic compactat al voltant de les peces per tal de minimitzar l'aparició de deformacions durant el tractament tèrmic. L'estudi de les deformacions durant el post-processat tèrmic s'ha focalitzat en els dos materials termoplàstics més emprats en FDM, l'àcid polilàctic (PLA) i l'acrilonitrilo butadien estireno (ABS), de naturalesa semicristalina i amorfa respectivament. S'han analitzat les variacions dimensionals sofrides per les peces durant el tractament tèrmic, tenint en compte la influència de l'orientació de les línies dipositades, la temperatura del tractament i l'ús del motlle de pols ceràmic. Per avaluar la millora aplicada en el post-processat tèrmic, s'ha definit i analitzat l'eficàcia del motlle amb les mateixes variables de l'estudi dimensional. Per tal de poder predir les deformacions patides per les peces tractades i l'eficàcia del motlle en un ampli rang de temperatures, s'ha fet una aproximació polinòmica amb els resultats obtinguts experimentalment.

Índice

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Resum.....	xiii
Índice	xv
Índice de figuras.....	xxi
Índice de tablas.....	xxvii
Abreviaturas.....	xxxi
Capítulo 1: Objetivos y Estructura de la Tesis.....	1
1.1. Objetivos	3
1.1.1. Objetivo General	3
1.1.2. Objetivos Específicos	3
1.2. Estructura de la Tesis	3

Capítulo 2: Introducción.....	7
2.1. Fabricación aditiva.....	7
2.1.1. Aplicaciones generales.....	8
2.1.2. Clasificación de los procesos de fabricación aditiva.....	10
2.1.3. Variables y requisitos de los procesos de fabricación aditiva	16
2.1.4. Interés científico en la fabricación aditiva.....	21
2.2. Modelado por deposición fundida (FDM)	29
2.2.1. Aplicaciones	31
2.2.2. Parámetros del proceso	32
2.2.3. Termoplásticos usados en FDM	38
2.2.3.1 Influencia de las variables del proceso en el material	41
2.2.3.2 Comparación entre el material procesado por FDM y por moldeo por inyección	46
2.2.3.3 Características y propiedades del material usado en FDM	48
2.2.4 Post-procesos en termoplásticos fabricados por FDM	54
2.2.4.1 Post-procesos mecánicos.....	55
2.2.4.2 Post-procesos químicos.....	57
2.2.4.3 Tratamiento térmico	57
2.2.4.3.1 Parámetros principales del post-procesado térmico	59
Capítulo 3: Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM)	63
Abstract	65
3.1. Introduction.....	66
3.2. Procedures and Methods	67
3.2.1. Test sample code	67

3.2.2. Experimental method.....	70
3.3. Results.....	73
3.3.1. Tensile test analysis.....	73
3.3.2. Fracture position analysis.....	74
3.4. Conclusions.....	80
3.5. References.....	81
Capítulo 4: Effect of a Powder Mould in the Post-Process Thermal Treatment of ABS Parts Manufactured with FDM Technology	83
Abstract.....	85
4.1. Introduction.....	86
4.2. Materials and Methods.....	89
4.2.1. Test Specimens Design and Manufacturing.....	89
4.2.2. Thermal Post-Process Treatment.....	92
4.2.3. Design of Experiments.....	94
4.2.4. Thermogravimetric Analysis.....	96
4.3. Results and discussion.....	96
4.3.1. Internal Geometry Influence.....	99
4.3.2. Ceramic Mould Effectiveness.....	101
4.3.3. Thermogravimetric Analysis.....	104
4.4. Conclusions.....	107
4.5. References.....	109
Capítulo 5: Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts.....	115
Abstract.....	119
5.1. Introduction.....	120

5.2. Materials and Methods	123
5.2.1. Test Specimens Design and Manufacturing	123
5.2.2. Thermal Post-Process Treatment.....	124
5.2.3. Design of Experiments.....	125
5.2.4. Dimensional Analysis.....	127
5.2.5. Flexural Test Analysis.....	128
5.3. Results and discussion	129
5.3.1. Mould Effectiveness to Avoid Deformations at Different Annealing Temperatures	132
5.3.2. Prediction of Deformations and Mould Effectiveness	135
5.3.3. Mould Influence on the Mechanical Properties at Different Annealing Temperatures	143
5.4. Conclusions.....	149
5.5. References	150
Capítulo 6: Materiales y Métodos.....	157
6.1. Fabricación de las probetas de ensayo	157
6.2. Material empleado en el molde y preparación del mismo.....	160
6.3. Temperaturas del tratamiento térmico	163
Capítulo 7: Discusión de resultados.....	167
7.1. Influencia del post-proceso térmico en las deformaciones observadas en las probetas de ABS y PLA.....	167
7.2. Efecto de la orientación de las líneas depositadas en la deformación	173
7.3. Efecto de la temperatura de recocido en la deformación	174
7.4. Efecto del uso del molde durante el post-procesado térmico.....	176
7.4.1. Eficacia del molde en función de la dirección de las líneas depositadas	176

7.4.2. Eficacia del molde en función de temperatura del tratamiento y del material empleado	177
7.4.3. Influencia del molde en el tratamiento térmico.....	179
Capítulo 8: Conclusiones	181
Capítulo 9: Trabajos futuros	183
Capítulo 10: Referencias bibliográficas	185

Índice de figuras

Figura 2.1. (a) Mercado de las tecnologías aditivas en 2017. (b) Materiales utilizados en impresoras 3D industriales en 2017 [10].	10
Figura 2.2. Procesos de fabricación aditiva según normativa ISO 17296-2:2015.....	11
Figura 2.3. Clasificación de las tecnologías de fabricación aditiva (AM) en función del estado del material de partida y el proceso usado. Adaptado de [12,14].	12
Figura 2.4. Diagrama de Ishikawa que muestra las variables en tecnologías de fabricación aditiva que afectan a la calidad y a la productividad obtenidas [30].	17
Figura 2.5. Evolución global de los trabajos científicos sobre AM y FDM. Fuente Web of Science. Contabilizado hasta diciembre de 2022.	22
Figura 2.6. Evolución del mercado de las tecnologías AM. Fuente Wohlers Report 2021. 3D Printing and Additive Manufacturing. Global State of the Industry. Wohlers Associates, Inc.	23
Figura 2.7. Interés científico en tecnologías AM por áreas geográficas. (a) Datos históricos hasta 2022 incluido. (b) Solo año 2022. Fuente Web of Science.	24

Figura 2.8. Interés científico en la tecnología FDM por áreas geográficas. (a) Datos históricos hasta 2022 incluido. (b) Solo año 2022. Fuente Web of Science.	24
Figura 2.9. Interés científico europeo en tecnologías aditivas representado por países. (a) Fabricación aditiva (AM). (b) Tecnologías de modelado por deposición fundida (FDM). Datos año 2022. Fuente Web of Science. ...	25
Figura 2.10. Interés científico mundial en tecnologías aditivas representado por países. (a) Fabricación aditiva (AM). (b) Tecnologías de modelado por deposición fundida (FDM). Datos año 2022. Fuente Web of Science. ...	25
Figura 2.11. Interés científico en AM y FDM según el área de conocimiento. Datos históricos hasta diciembre de 2022. Fuente Web of Science.....	26
Figura 2.12 Interés científico en la tecnología FDM según los materiales citados. Datos históricos hasta diciembre de 2022. Fuente Web of Science.	27
Figura 2.13. Interés científico en tecnologías de modelado por deposición fundida (FDM) usando PLA y ABS según el área de conocimiento. Datos históricos hasta diciembre de 2022. Fuente Web of Science.....	28
Figura 2.14. Esquema del proceso de fabricación de modelado por deposición fundida (FDM).	29
Figura 2.15. Representación del sistema de coordenadas según normativa ISO/ASTM 52921:2013.	30
Figura 2.16. Diagrama de Ishikawa que muestra la influencia de los principales parámetros del proceso de fabricación FDM en la calidad y la productividad del producto obtenido [50]......	34
Figura 2.17. Sección de una pieza fabricada por FDM.	36
Figura 2.18. Polímeros disponibles en el mercado procesables por FDM. Adaptado de [73].	39
Figura 2.19. Esquema de la estructura típica que forman las cadenas poliméricas en los termoplásticos. (a) Amorfo. (b) Semicristalino.	41
Figura 2.20. Variaciones en volumen durante el proceso de enfriamiento de un polímero amorfo y uno semicristalino [67].	42

Figura 2.21. Alineación de las cadenas poliméricas durante la fabricación del filamento [21].	45
Figura 2.22. Alargamiento a la rotura en función del módulo de Young para polímeros disponibles en el mercado procesables por FDM [85].	49
Figura 2.23. Propiedades clave de los filamentos usados en FDM y sus influencias en el proceso y en la pieza fabrica. Adaptado de [71].	50
Figura 2.24. Proceso de difusión de las cadenas poliméricas en líneas depositadas adyacentes según [88]. (a) Contacto entre superficies. (b-c) Crecimiento de la superficie de contacto. (d) Difusión y enmarañamiento parcial. ..	52
Figura 2.25. Diferentes post-procesos aplicables a piezas obtenidas mediante FDM. Adaptado de [32].	55
Figura 3.1. (a) Orthogonal orientation of test sample; (b) Code for test sample.	68
Figura 3.2. (a) XY+0; (b) XY+45; (c) XY+90; (d) XY+P.	69
Figura 3.3. (a) Grid+45 (G45); (b) Line +90 (L90).....	69
Figura 3.4. (a) Type 1A geometry; (b) Type I geometry; (c) Rectangular geometry. .	72
Figura 3.5. Geometry formed as union of different parts (sample 12).	72
Figura 3.6. Stress strain curves of (a) Samples 1 to 6; (b) Samples 7 to 10; (c) Samples 11 and 12.	73
Figura 3.7 (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 4; (d) Sample 5; (e) Sample 6;. (f) Sample 7; (g) Sample 10; (h) Sample 12.	75
Figura 3.8. Stress concentration in (a) Sample 1; (b) Sample 7; (c) Sample 10	76
Figura 3.9. (a) Notches between lines of the same layer; (b) Line section; (c) Layers sections.....	79
Figura 3.10. (a) Pressure point between lines; (b) Heat transmission between lines.	79
Figura 3.11. Pressure between grip and specimen.	79
Figura 4.1. ISO 179-1:2010 Type 1 geometry.	89
Figura 4.2. Building line dimensions.	90

Figura 4.3. Internal sample geometry code: (a) XY + 0; (b) XY + 90; (c) YX + 0; (d) YX + 90; (e) YZ + 0; (f) YZ + 90.....	91
Figura 4.4. (a) Samples set inside of the mould over a powder layer of 1 cm; (b) upper alumina powder layer of 1 cm covers samples; (c) samples set outside the mould, over the 7 kg metal plate.....	93
Figura 4.5. (a) Samples before thermal treatment in the furniture; (b) after thermal process, deformation is clearly visible in samples of Set 1.....	95
Figura 4.6. Measured sections in each specimen.	95
Figura 4.7. Variations attending to internal geometry and powder mould usage. (a) Length variations; (b) width variations; (c) height variations.....	97
Figura 4.8. Specimen comparison before thermal process (1), after thermal process with mould (2) and after thermal process without mould (3). (a) XY + 0 Samples; (b) XY+90 Samples; (c) YZ + 0 Samples; (d) YZ + 90 Samples.	103
Figura 4.9. TG/DTG curves of ABS samples at 10 °C min ⁻¹ in nitrogen atmosphere. Specimens comparison before thermal process, after thermal process with mould and after thermal process without mould for XY + 0, XY + 90, YX + 0, YX + 90, YZ + 0 and YZ + 90 samples.	105
Figura 5.1. Specimen dimensions and building line direction.....	123
Figura 5.2. Sample of 5 specimens placed inside the mould.....	125
Figura 5.3. Measured sections in each specimen.	127
Figura 5.4. Three-point bending test diagram.....	128
Figura 5.5. Length variations vs. annealing temperature: (a) ABS; (b) PLA.	130
Figura 5.6. Width variations vs. annealing temperature: (a) ABS; (b) PLA.	131
Figura 5.7. Height variations vs. annealing temperature: (a) ABS; (b) PLA.	131
Figura 5.8. Mould effectiveness vs. annealing temperature to avoid deformations in length dimension: (a) ABS; (b) PLA.	133
Figura 5.9. Sample comparison before thermal process (0) and after thermal process at seven annealing temperatures with mould and without mould:	

(a) ABS without mould samples; (b) ABS with mould samples; (c) PLA without mould samples; (d) PLA with mould samples.....	134
Figura 5.10. ABS length variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.....	135
Figura 5.11. PLA length variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.....	136
Figura 5.12. ABS width variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.....	137
Figura 5.13. PLA width variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.....	138
Figura 5.14. ABS height variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.....	139
Figura 5.15. PLA height variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.....	140
Figura 5.16. Mould effectiveness vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) ABS; (b) PLA	141
Figura 5.17. ABS flexural stress vs. strain at different annealing temperatures: (a) with mould; (b) without mould.	144
Figura 5.18. PLA flexural stress vs. strain at different annealing temperatures: (a) with mould; (b) without mould.	145
Figura 5.19. Flexural strength vs. annealing temperatures: (a) ABS; (b) PLA.	147
Figura 6.1. Sección de una probeta de PLA fabricada por FDM con líneas unidireccionales y air gap cero.....	159
Figura 6.2. Representación del sistema de coordenadas de la impresora Ultimaker 3 Extended según normativa ISO/ASTM 52921:2013.	160
Figura 6.3. Sección del molde usado durante el post-procesado térmico.....	161
Figura 6.4. Granos de alúmina. Imagen tomada mediante microscopio óptico.....	162
Figura 7.1. Alineación de las cadenas poliméricas durante el proceso FDM.	168

Figura 7.2. Deformaciones sufridas por probetas construidas mediante FDM con líneas unidireccionales durante un tratamiento térmico a diversas temperaturas. (a) ABS. (b) PLA.....	170
Figura 7.3. Relación entre la relajación de las cadenas poliméricas y las deformaciones sufridas en una línea depositada de ABS. (a) Antes del tratamiento térmico. (b) Después del tratamiento.....	171

Índice de tablas

Tabla 2.1. Requisitos en piezas fabricadas mediante AM según norma ISO 17296-3:2014 [12].	19
Tabla 2.2. Calidades de tolerancia dimensional alcanzadas por determinados procesos tradicionales y de fabricación aditiva [34].	20
Tabla 2.3. Relación entre los parámetros del proceso y su influencia. Adaptado de [45].	33
Tabla 2.4. Comparativa de propiedades mecánicas del ABS en probetas normalizadas fabricadas mediante modelo por inyección y FDM. Fuente: Ultimaker B.V., The Netherlands.	47
Tabla 2.5. Propiedades de probetas impresas mediante FDM según el fabricante del material (Ultimaker B.V., The Netherlands).	53
Tabla 3.1. Mechanical properties for PLA materials.	70
Tabla 3.2. Experimental sample.	71
Tabla 4.1. Relationship between dimensions of the building lines and the directions of the sample dimensions for each type of internal sample geometry.	92
Tabla 4.2. Variables and levels.	94
Tabla 4.3. Experimental parameters.	94

Tabla 4.4. Average dimensional changes after thermal treatment.	96
Tabla 4.5. ANOVA for ΔL	98
Tabla 4.6. ANOVA for ΔW	98
Tabla 4.7. ANOVA for ΔH	99
Tabla 4.8. Dimension deformation showing significant differences between internal geometries.	100
Tabla 4.9. Deformations between dimensions of the building lines and the directions of the sample dimensions for each type of internal sample geometry.	101
Tabla 4.10. Mould effectiveness.	102
Tabla 4.11. Weight loss and residue obtained.	106
Tabla 5.1. Printing parameters.	124
Tabla 5.2. Variables and levels.	126
Tabla 5.3. ABS and PLA experiment conditions.	126
Tabla 5.4. ABS average dimensional changes after thermal treatment.	129
Tabla 5.5. PLA average dimensional changes after thermal treatment.	129
Tabla 5.6. ABS mould effectiveness.	132
Tabla 5.7. PLA mould effectiveness.	133
Tabla 5.8. ABS deformation as a function of annealing temperature.	142
Tabla 5.9. PLA deformation as a function of annealing temperature.	142
Tabla 5.10. Mould effectiveness as a function of annealing temperature.	142
Tabla 5.11. ABS flexural strength.	146
Tabla 5.12. PLA flexural strength.	146
Tabla 5.13. ANOVA for ABS flexural strength (annealing temperature range 100–135 °C)..	148
Tabla 5.14. ANOVA for PLA flexural strength (annealing temperature range 63–86 °C)..	148

Tabla 5.15. ANOVA for PLA flexural strength (annealing temperature range 63–155 °C).....	148
---	-----

Abreviaturas

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno (<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i>)
AM	Fabricación aditiva (<i>Additive Manufacturig</i>)
ANOVA	Análisis de varianza (<i>Analysis Of Variance</i>)
ASA	Acrilonitrilo estireno acrilato (<i>Acrylonitrile Styrene Acrylate</i>)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD	Diseño asistido por ordenador (<i>Computer Aided Desing</i>)
CAM	Fabricación asistida por ordenador (<i>Computer Aided Manufacturing</i>)
CLIP	Producción de interfaz líquida continua (<i>Continuous Liquid Interface Production</i>)
CFF	Fabricación por filamento continuo (<i>Continuous Filament Fabrication</i>)
CFRTP	Termoplástico reforzado con fibra de carbono (<i>Carbon Fibre Reinforced Thermoplastic</i>)
CNC	Control numérico computerizado (<i>Computer Numerical Control</i>)
CPE	Polietileno clorado (<i>Chlorinated Polyethylene</i>)
DLP	Procesamiento digital de luz (<i>Direct Light Processing</i>)

DMA	Análisis mecánico dinámico (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DMLS	Sinterizado directo de metal por láser (<i>Direct Metal Laser Sintering</i>)
DOE	Diseño de experimentos (<i>Design Of Experiments</i>)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
EBM	Fusión por haz de Electrones (<i>Electron Beam Melting</i>)
ESC	Agrietamiento por estrés ambiental (<i>Environmental Stress Cracking</i>)
FDM	Modelado por deposición fundida (<i>Fused Deposition Modelling</i>)
FE	Elementos finitos (<i>Finite Elements</i>)
FFF	Fabricación por filamento fundido (<i>Fused Filament Fabrication</i>)
FGF	Fabricación granular fusionada (<i>Fused Granulate Fabrication</i>)
HDPE	Poliétileno de alta densidad (<i>High-Density Polyethylene</i>)
HIPS	Poliestireno de alto impacto (<i>High Impact Polystyrene</i>)
ISO	International Organization for Standardization
LFAM	Fabricación aditiva de gran formato (<i>Large Format Additive Manufacturing</i>)
LMD	Deposición de metales por láser (<i>Laser Metal Deposition</i>)
LOM	Fabricación mediante laminado de objetos (<i>Laminated Object Manufacturing</i>)
LSD	Diferencia mínima significativa (<i>Least Significant Difference</i>)
MJF	Fusión multichorro (<i>Multi Jet Fusion</i>)
MPSLA	Estereolitografía por proyección de máscara (<i>Mask Projection Stereolithography</i>)
PAI	Poliamida imida (<i>Polyamide Imide</i>)
PBIH	Chorro de aglutinante sobre lecho de polvo (<i>Powder Bed and Inkjet Head</i>)
PC	Policarbonato (<i>Polycarbonate</i>)
PEEK	Poliéter éter cetona (<i>Polyether Ether Ketone</i>)
PEI	Poliéter imida (<i>Polyether Imide</i>)

PEKK	Poliéter éter cetona cetona (<i>Polyether Ketone Ketone</i>)
PET	Tereftalato de polietileno (<i>Polyethylene Terephthalate</i>)
PETG	Tereftalato de polietileno glicol (<i>Polyethylene Terephthalate Glycol</i>)
PLA	Ácido poliláctico (<i>Polylactic Acid</i>)
POM	Polióxido de metileno (<i>Polyoxymethylene</i>)
PP	Impresión 3D basada en yeso (<i>Plaster-based 3D Printing</i>)
PP	Polipropileno (<i>Polypropylene</i>)
PPS	Sulfuro de polifenileno (<i>Polyphenylene Sulfide</i>)
PSU	Polisulfona (<i>Polysulfone</i>)
PVA	Alcohol de polivinilo (<i>Polyvinyl Alcohol</i>)
PVDF	Fluoruro de polivinilideno (<i>Polyvinylidene Fluoride</i>)
SAN	Estireno acrilonitrilo (<i>Styrene Acrylonitrile</i>)
SEM	Microscopia electrónica de barrido (<i>Scanning electron microscopy</i>)
SLA	Sterolitografía (<i>Stereolithography</i>)
SLM	Fusión selectiva por Láser (<i>Selective Laser Melting</i>)
SLS	Sinterizado selectivo por Láser (<i>Selective Laser Sintering</i>)
SMS	Sinterizado selectivo por máscara (<i>Selective Mask Sintering</i>)
TG	Análisis termogravimétrico (<i>thermogravimetric analysis</i>)
TPE	Elastómeros termoplásticos (<i>Thermoplastics Elastomers</i>)
TPU	Poliuretano termoplástico (<i>Thermoplastic Polyurethane</i>)
UC	Consolidación ultrasónica (<i>Ultrasonic Consolidation</i>)
UNE	Una Norma Española

Capítulo 1

Objetivos y Estructura de la Tesis

En la última década las tecnologías aditivas, y en particular el modelado por deposición fundida (FDM), han experimentado un enorme crecimiento, al cual han contribuido la mejora y disminución de costes de estos procesos. Todo ello ha permitido la incorporación en la sociedad de esta nueva tecnología de fabricación, tanto a nivel productivo como a nivel doméstico, generando una gran expectativa y proyección futura. Actualmente, es factible utilizar la tecnología FDM en numerosos procesos industriales clásicos, complementándolos, reemplazándolos o mejorándolos, otorgando una flexibilidad de fabricación que no es posible obtener con otros procesos.

No obstante, estas aplicaciones quedan aún limitadas por los tiempos de fabricación y por las fuertes anisotropías que presentan las piezas fabricadas mediante FDM, las cuales pueden modificar las propiedades mecánicas de la pieza y con ello su aplicabilidad industrial. Además, los resultados obtenidos van a estar influidos en gran medida por los materiales empleados y por los parámetros de impresión utilizados.

Dentro de los parámetros de impresión, los que definen la deposición de las líneas, y con ello la geometría interna de las piezas, cobran especial relevancia en la anisotropía resultante y por lo tanto en el comportamiento de las piezas fabricadas mediante FDM.

Al igual que ocurre con otras tecnologías de fabricación, es posible la aplicación de post-procesos para mejorar las propiedades de las piezas fabricadas mediante FDM y con ello ampliar sus posibles aplicaciones. Estos post-procesos pueden llegar a marcar la diferencia entre lograr una pieza completamente funcional o no, es por ello que su estudio despierta un gran interés. En materiales termoplásticos, el uso de un post-proceso de recocido permite modificar su cristalinidad, así como relajar sus cadenas poliméricas, disminuyendo anisotropías y mejorando sus propiedades mecánicas, por lo que su uso se hace especialmente interesante. No obstante, este tratamiento térmico puede llegar a modificar las características geométricas de las piezas tratadas, provocando deformaciones que pueden llegar a limitar o anular el uso funcional de la pieza.

Así pues, si se desea introducir el post-procesado térmico como un complemento a la fabricación mediante FDM, cabe preguntarse si es posible predecir y con ello evitar las deformaciones sufridas, como influye la naturaleza semicristalina o amorfa del material en ellas, o si se pueden identificar qué parámetros o geometrías de fabricación serían los más adecuados para intentar limitarlas. Más interesante todavía sería preguntarse si es posible desarrollar una técnica en el post-proceso que evite o limite directamente dichas deformaciones sin provocar influencias negativas en las mejoras obtenidas con el tratamiento térmico.

El planteamiento de esta Tesis surge con el objetivo de dar respuesta a las anteriores preguntas y con ello aumentar las aplicaciones de las piezas fabricadas por FDM. Para lograrlo, se pretende avanzar tanto en el conocimiento del proceso de fabricación, como en el estudio de las deformaciones en los materiales impresos con esta tecnología. Con ello, se pretende plantear una solución viable a dichas deformaciones a través del uso de un molde de polvo cerámico durante el recocido.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal minimizar las deformaciones dimensionales sufridas por piezas termoplásticas, fabricadas mediante tecnología aditiva FDM, sometidas a un post-proceso térmico.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Identificar las características geométricas de construcción interna que influyen en mayor medida en la anisotropía de los materiales impresos por FDM.
- Analizar y predecir el comportamiento dimensional de las piezas fabricadas por FDM sometidas a un post-proceso térmico de recocido en un amplio rango de temperaturas, identificando las causas de las deformaciones acaecidas durante dicho tratamiento.
- Evaluar el uso de un molde de polvo cerámico durante el post-proceso térmico que asegure el mínimo cambio dimensional de las piezas tratadas sin que sus propiedades mecánicas o químicas queden afectadas por él.
- Estudiar, evaluar y predecir el rendimiento del molde en función de la temperatura del tratamiento, de la geometría interna de fabricación y del material tratado, identificando los parámetros más favorables para su uso.

1.2. Estructura de la Tesis

El trabajo científico que se presenta a continuación es una Tesis por compendio de artículos. Cada uno de los artículos que se muestran en los siguientes capítulos pueden ser leídos independientemente. La primera publicación es un estudio previo en el cual se analizan las geometrías de fabricación en FDM, estableciendo un sistema de codificación que se usará en el resto de publicaciones. La segunda y tercera publicación representan el cuerpo principal de esta Tesis, en las cuales se realiza el estudio de las deformaciones sufridas por termoplásticos fabricados

mediante FDM sometidos a un post-proceso térmico, así como el desarrollo y evaluación de un molde de polvo cerámico que permita evitarlas. La Tesis está compuesta por diez capítulos:

1. Objetivos y Estructura de la Tesis.
2. Introducción.
3. **Publicación 1:** *Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM).*
4. **Publicación 2:** *Effect of a Powder Mould in the Post-Process Thermal Treatment of ABS Parts Manufactured with FDM Technology.*
5. **Publicación 3:** *Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts.*
6. Materiales y Métodos.
7. Discusión de resultados.
8. Conclusiones.
9. Trabajos futuros.
10. Referencias Bibliográficas.

En el capítulo 1, se exponen los objetivos de la investigación y la estructura de la Tesis.

El capítulo 2 aborda un estudio de la situación actual en la investigación de tecnologías aditivas, resaltando la basada en FDM. A continuación, se exponen sus aplicaciones, ventajas y problemáticas, tanto de procesos como de materiales, analizando las diferentes soluciones existentes que permiten obtener piezas con la calidad dimensional y mecánica que la industria requiere.

Los capítulos 3, 4 y 5 corresponden al cuerpo principal de la Tesis. Constan del compendio de tres artículos científicos, en los que se mantiene el idioma de su publicación y contienen su propia bibliografía.

En el capítulo 6 se exponen y detallan los materiales y métodos empleados en las publicaciones.

En el capítulo 7 se aporta una discusión sobre los principales resultados obtenidos en los artículos.

En el capítulo 8 se presentan las conclusiones y aportaciones derivadas de la presente Tesis Doctoral.

En el capítulo 9 se exponen los trabajos futuros que se han generado a partir de los resultados obtenidos en esta Tesis.

Por último, en el Capítulo 10, se muestra la bibliografía general utilizada en los capítulos 1, 2, 6, 7, 8 y 9.

Capítulo 2

Introducción

2.1. Fabricación aditiva

Los procesos basados en tecnologías de fabricación aditiva (AM, del inglés *Additive Manufacturing*) permiten la construcción de piezas mediante la adición progresiva de capas de materiales siguiendo un modelo digital de la pieza. Esta característica del proceso permite la fabricación de piezas directamente desde su diseño en programas CAD (*Computer Aided Design*), no siendo necesarias costosas herramientas como matrices o moldes, con lo que se reduce la necesidad de numerosos pasos intermedios dentro del proceso de fabricación. Además, la fabricación de piezas en un único paso permite una reducción significativa de componentes, eliminando la necesidad de procesos de ensamblaje posteriores. El desarrollo creciente de componentes de alto rendimiento hace necesario el uso de diseños muy optimizados, lo que implica fabricar piezas con geometrías complejas. Las tecnologías AM permiten la fabricación de estas piezas, imposibles de obtener mediante otras técnicas de fabricación existentes.

Las tecnologías AM tienen otras ventajas significativas, entre ellas está el bajo consumo energético y de materia prima frente a otras tecnologías de fabricación

consolidadas, como la sustractiva. Desde un punto de vista productivo, las piezas fabricadas mediante AM tienen la ventaja de producirse bajo demanda sin necesidad de economía de escala, permitiendo la viabilidad económica de la fabricación de piezas a medida o en lotes pequeños. Además, gracias a estas tecnologías, se hace innecesario disponer de stocks de piezas, lo que supone una reducción de inventario, sobre todo en las piezas destinadas a repuestos, disminuyendo el plazo de entrega de componentes críticos y permitiendo la fabricación de componentes obsoletos. Por la propia tecnología involucrada en los procesos AM, estos pueden ser fácilmente incorporados en el contexto de la industria 4.0, permitiendo su control e interconexión a un sistema productivo [1]. Por todas estas razones, la fabricación aditiva se está convirtiendo en una tecnología fundamental para abordar los desafíos tecnológicos del presente siglo.

2.1.1. Aplicaciones generales

Las tecnologías AM se han desarrollado a partir del campo del prototipado rápido, que se inició hace más de 30 años, con el objetivo de producir componentes no estructurales, principalmente como ayuda al diseño de nuevos productos. Actualmente, sus aplicaciones se están extendiendo a numerosos campos y materiales, volviéndose imprescindible en sectores como el aeroespacial, el médico, e incorporándose rápidamente al resto de sectores, como el de automoción, el naval, construcción, etc. [2].

Los implantes médicos obtenidos por técnicas AM ofrecen mejoras significativas en biocompatibilidad e integración en el cuerpo humano, posibilitando crear dispositivos adaptados personalizados al paciente basados en sus imágenes médicas y con nuevos materiales que eviten respuestas inmunitarias de rechazo [3], o incluso la creación, mediante impresión 3D, de soportes en material soluble biocompatible para medicina regenerativa [4].

La aplicación de las tecnologías AM en la industria aeroespacial permiten generar piezas únicas sin ensamblajes, usando polímeros en componentes no estructurales y metales en piezas con geometrías internas complejas, lo cual implica una reducción significativa de peso con el consiguiente ahorro en combustible

durante toda la vida útil de la aeronave. Otros componentes de la industria aeroespacial como los álabes de turbinas para motores a reacción, o los inyectores y cámaras de combustión para motores cohete, se encuentran en una fase más temprana de desarrollo [5]. En la industria de la automoción se incluyen aplicaciones como el desarrollo y fabricación de prototipos, la creación personalizada de herramientas como matrices y punzones, y la creación de útiles para diversas partes del proceso productivo [6]. Dentro de esta industria, se está estudiando la inclusión de la fabricación aditiva dentro de la cadena de suministro a fin de dotarla de mayor flexibilidad y mejorar su rendimiento [7]. Esto puede ser un punto de partida para su inclusión dentro del resto de procesos productivos de la industria actual.

También se están encontrando aplicaciones para estas nuevas tecnologías en otros sectores como la construcción, en el cual, mediante el uso de impresoras de gran formato, se han podido construir tanto modelos a gran escala como edificios funcionales de forma mucho más rápida y económica que con métodos tradicionales [8].

Aparte de las ventajas mencionadas, las técnicas de AM entran dentro de la categoría de métodos de fabricación ecológicos y sostenibles, ya que su uso reduce en gran medida la energía usada, los residuos de material y la contaminación acústica. Además, al permitir diseños complejos, las piezas producidas son más ligeras, lo que mejora el rendimiento de las máquinas a las cuales van destinadas, reduciendo su impacto medioambiental. Otra mejora en este campo viene del hecho de ser máquinas independientes que no requieren de grandes instalaciones, lo cual permite que la fabricación sea más localizada, reduciendo significativamente el efecto medioambiental asociado a la logística [9].

El volumen de mercado que mueven las tecnologías AM se puede apreciar en la Figura 2.1a, donde destacan claramente el sector aeroespacial, la automoción y la industria de maquinaria, ya que juntos mueven más del 50 % del mercado. También es de destacar que los materiales más usados con estas tecnologías son los polímeros (Figura 2.1b).

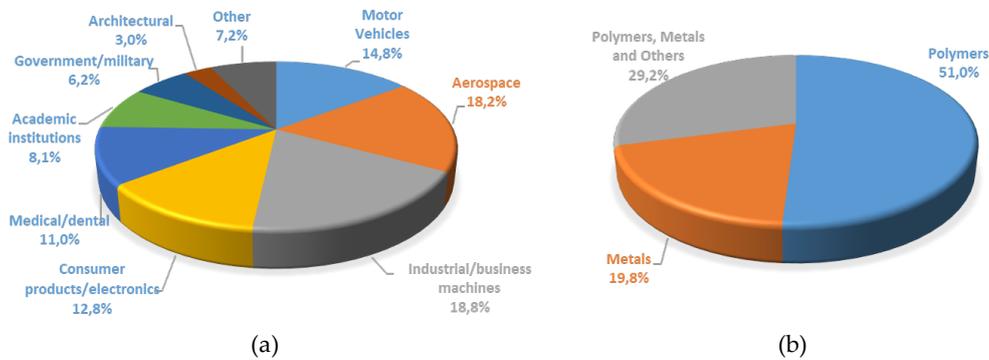


Figura 2.1. (a) Mercado de las tecnologías aditivas en 2017. (b) Materiales utilizados en impresoras 3D industriales en 2017 [10].

En general, aunque algunas aplicaciones han alcanzado suficiente nivel de madurez tecnológica para permitir su incorporación al proceso productivo, se necesita de un conocimiento más profundo, tanto de los procesos como de los materiales usados en ellos. De esta forma, se puede lograr producir piezas por AM sin defectos y con las características mecánicas y dimensionales que garanticen su funcionalidad y puedan ser comparables a las fabricadas con otras tecnologías clásicas.

2.1.2. Clasificación de los procesos de fabricación aditiva

Actualmente existen numerosas tecnologías aditivas desarrolladas y comercializadas que han demostrado ser útiles y viables en el mercado durante un periodo de tiempo prolongado [11]. Estas tecnologías se basan en siete procesos de fabricación aditiva definidos por la normativa ISO 17296-2:2015 [12] (Figura 2.2).



Figura 2.2. Procesos de fabricación aditiva según normativa ISO 17296-2:2015.

Las tecnologías usadas en estos procesos permiten la utilización de materiales de distinta naturaleza y la obtención de piezas con propiedades y acabados que satisfagan las diversas necesidades del mercado, permitiendo fabricar desde prototipos a piezas completamente funcionales. Existe una clara relación entre la tecnología AM usada y el estado del material de partida, sea polvo, líquido, o sólido en forma de láminas, filamentos, grana o pellet [13]. Por ese motivo, se puede ampliar la clasificación que realiza la normativa basándose no solo en el proceso sino también en las tres formas físicas en las cuales se presenta la materia prima usada, polvo, líquido o sólido. Esta nueva clasificación permite mostrar las tecnologías AM existentes actualmente en el mercado de una forma estructurada y que nos permite establecer fácilmente grupos afines, tanto desde el punto de vista de procesos como de la materia prima usada, tal y como se muestra en la Figura 2.3.

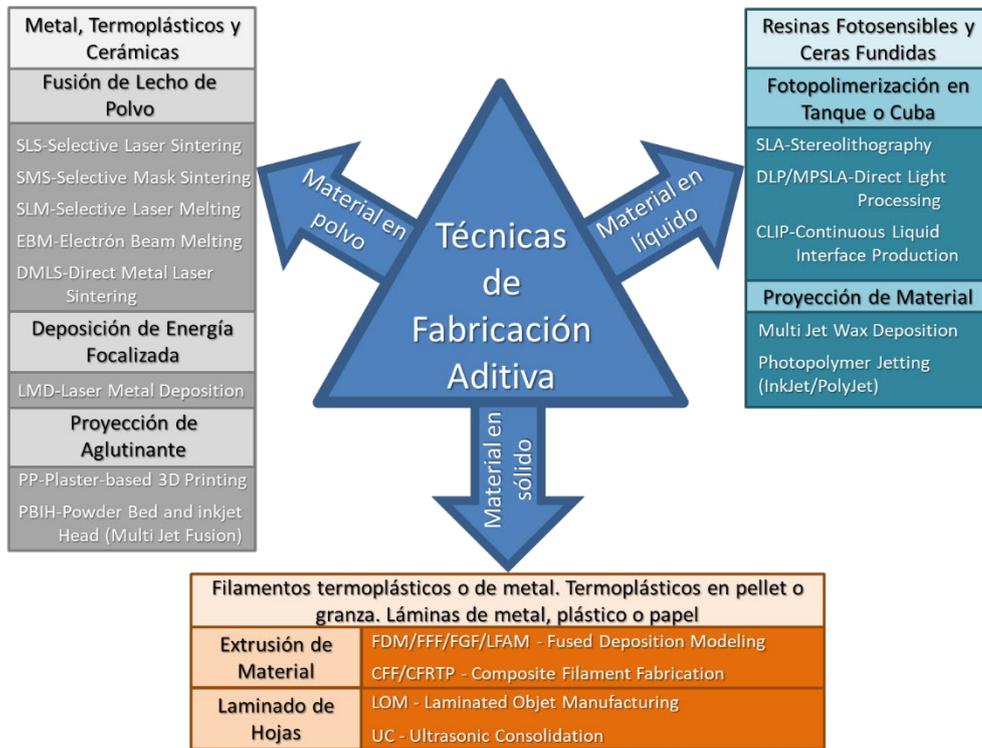


Figura 2.3. Clasificación de las tecnologías de fabricación aditiva (AM) en función del estado del material de partida y el proceso usado. Adaptado de [12,14].

- *Materia prima en polvo.* Dentro de los tres grupos de materia prima mostrados, el uso de material en polvo presenta como principal ventaja la amplia gama de materiales que pueden procesarse. Presenta además la ventaja de ser un proceso muy sostenible, dado que el polvo no utilizado puede reusarse para la siguiente pieza sin necesidad de ningún procesado. En cuanto a la fabricación, nos permite obtener piezas livianas, de geometría compleja, con buenas propiedades mecánicas que hacen las piezas totalmente funcionales. Como desventajas, se puede citar que la precisión está limitada por el tamaño de las partículas del material y ello puede originar porosidad. Además, debido a las altas diferencias de temperatura originadas en la formación de la pieza, se generan tensiones internas en el material. Otra desventaja es el precio de la materia prima, dado que la

obtención de un polvo uniforme es un proceso complejo que repercute significativamente en el precio final de la pieza [15]. También hay que tener en cuenta que trabajar con material en polvo es complicado y sucio, y en el caso de polvo metálico, hay que evitar la oxidación realizando el proceso en una atmósfera protegida con gas inerte. Esto origina que las máquinas basadas en esta tecnología tengan un coste elevado. Gran parte de la investigación actual se centra en la mejora de esos puntos. Por ejemplo, se están desarrollando variantes del proceso de deposición de energía focalizada que no usan el polvo como materia prima sino un filamento metálico [16]. No obstante, actualmente el polvo metálico es la materia prima más empleada para fabricar piezas metálicas funcionales en 3D [17]. Actualmente sus aplicaciones principales se centran en, prototipado, modelos para fundición, preformas de metal o cerámica para sinterizar, herramientas y en piezas totalmente funcionales [18].

- *Materia prima en estado líquido.* Las resinas fotosensibles y ceras fundidas presentan una ventaja clara en cuanto a rapidez del proceso, y además se pueden obtener capas muy finas que nos proporcionan gran calidad y precisión. No obstante, si se desea lograr el rendimiento mecánico deseado, las piezas fabricadas necesitan de un post-procesado de curado, lo que implica mayor tiempo de fabricación. Los nuevos desarrollos en resinas han mejorado sus propiedades mecánicas, así como su resistencia a la temperatura. No obstante, dada la naturaleza de las resinas, su uso para piezas funcionales está muy limitado. Además, el uso de materiales líquidos con alta viscosidad implica restos de resina no polimerizada en la pieza que hay que eliminar, y el cambio de material en la máquina necesita de un proceso de limpieza [19]. Actualmente sus aplicaciones principales se focalizan en prototipado, modelos para fundición y en herramientas ligeras [18].
- *Materia prima en estado sólido.* Por último, el uso de materiales sólidos presenta numerosas ventajas en cuanto a facilidad de manejo y almacenamiento. Dentro de este bloque de tecnologías AM, podemos definir dos procesos diferentes, los basados en extrusión de material y los

basados en laminado de hojas. Estos últimos se basan en el corte y unión de capas de láminas de diverso material. Son de las primeras tecnologías usadas en AM y permiten el uso de materiales como la madera, el papel o el plástico para construir grandes prototipos a bajo coste, incluso es posible la utilización de metal en láminas. Como principales inconvenientes, cabe destacar su baja precisión dimensional, requiriendo mucho tiempo para la eliminación de partes sobrantes, por lo que no se recomienda para formas complejas [11]. Sus aplicaciones principales están limitadas al campo del prototipado y a la realización de moldes. El proceso basado en extrusión de material destaca por su simplicidad, facilidad de uso y mantenimiento reducido, lo que lo hace muy económico frente a otros procesos aditivos. Actualmente sus aplicaciones principales son muy variadas, destacando en prototipado, modelos para fundición y piezas funcionales [18]. Dentro de las tecnologías basadas en el proceso de extrusión de material, la más común y extendida es la de modelado por deposición fundida (FDM, del inglés *Fused Deposition Molding*). Esto es debido principalmente a que utiliza filamento termoplástico como materia prima, siendo éste fácil de dosificar y almacenar, teniendo un precio reducido en comparación con otras materias primas. Por otro lado, sus principales desventajas son las débiles propiedades mecánicas, la baja calidad superficial, la necesidad de soportes, y de disponer de un número limitado de materiales termoplásticos fáciles de procesar mediante esta técnica. No obstante, debido a su gran introducción en el mercado, tanto industrial como doméstico, es uno de los procesos que más está evolucionando, despertando un gran interés académico e industrial que está originando una investigación constante en mejoras tanto del proceso como de materiales [20].

Cabe destacar que la clasificación mostrada en la Figura 2.3 debe estar en constante revisión. Dentro del mercado de la fabricación aditiva cada año se producen avances y se desarrollan nuevas tecnologías y nuevos materiales. Por ejemplo, en el desarrollo de nuevos materiales ya se están comercializando termoplásticos en filamento que empiezan a incluir fibras de carbono, o incluso metales, lo que implica cambiar las propiedades mecánicas y físicas de la pieza final, otorgándole mayor resistencia o incluso conductividad eléctrica y térmica [21].

También se está investigando en cerámicas derivadas de polímeros con el objetivo de introducir la cerámica en procesos como la proyección de material, la fotopolimerización en cuba y la extrusión de material, lo que implicaría la fabricación rentable de cerámicas avanzadas con alta resolución, rendimiento superior, menor impacto ambiental y nuevas funcionalidades [22].

Referente a las tecnologías, también están en constante desarrollo. Las tecnologías más destacadas que se han introducido recientemente en el mercado han sido la tecnología *Continuous Liquid Interface Production technology* (CLIP) de Carbon en 2015 basada en el proceso de fotopolimerización en cuba [23], y la *Multi Jet Fusion* (MJF) de Hewlett Packard en 2016 basada en el proceso de proyección de aglutinante [24], ambas tecnologías presentan velocidades de impresión diez veces superiores a otras tecnologías basadas en el mismo proceso. Además, en 2014 Gregory Thomas Mark y Antoni S. Gozdz patentaron una nueva tecnología FDM, denominada fabricación de filamentos continuos (CFF del inglés *Continuous Filament Fabrication*), que permite colocar refuerzos de fibra continua incrustados en el material termoplástico depositado por FDM [25]. La tecnología CFF cuenta con un cabezal de impresión compuesto por dos boquillas, una para la extrusión de termoplástico que servirá de matriz para la fibra de refuerzo que será aportada por la otra boquilla. Actualmente, el CFF es la única tecnología AM que permite producir componentes reforzados con fibras largas consiguiendo piezas con propiedades mecánicas que superan al aluminio. Este proceso aditivo CFF permite al diseñador seleccionar la dirección y la cantidad del refuerzo en la zona deseada de la pieza dando la resistencia y el rendimiento deseado, consiguiendo así un ahorro de material y, por consiguiente, aumentando su sostenibilidad con respecto a otros procesos [26].

También cabe destacar que, dentro de una misma tecnología, se van generando variantes que se comercializan con nuevas denominaciones. Así, dentro del proceso aditivo por extrusión de material, podemos encontrar variantes de la tecnología FDM dependiendo de si usan filamento como materia prima FFF (del inglés *Fused Filament Fabrication*) o granza FGF (del inglés *Fused Granulate Fabrication*). Además, dentro de la tecnología aditiva FGF están apareciendo en el mercado impresoras en gran formato conocidas como LFAM (del inglés *Large Format Additive Manufacturing*) que permiten la impresión de piezas de gran tamaño con aplicaciones como la

fabricación de moldes o incluso la construcción naval [27,28]. En este sentido, la utilización de la tecnología FGF en la obtención de moldes de gran tamaño para la fabricación de componentes de alta calidad, como piezas de material compuesto, es un punto de partida muy valioso de cara a la sostenibilidad y el ahorro energético frente a las tecnologías sustractivas clásicas. Esto es debido a que una vez terminada la vida útil del molde, puede reciclarse y utilizarse para la misma aplicación, con lo que no se generan residuos materiales. De este modo, se puede eliminar la costosa fabricación del molde metálico tradicional, con las correspondientes ventajas y posibilidad de personalización del producto. Este tipo de tecnología de gran formato cobra especial importancia en la implantación de tecnologías híbridas ya que su tamaño facilita la combinación de las nuevas tecnologías AM con otras tecnologías industriales existentes, como el mecanizado, dando lugar a nuevas posibilidades de fabricación [29].

2.1.3. Variables y requisitos de los procesos de fabricación aditiva

Gracias al gran interés, tanto académico como industrial que están despertando estos nuevos procesos de fabricación, en los próximos años se espera la aparición de más materiales, más tecnologías o incluso más procesos que se incorporarán a la industria de la impresión 3D. Todos ellos, tienen como objetivo abaratar costes del proceso y mejorar la calidad de la pieza. Para ello se centran en mejorar las prestaciones de las máquinas, reduciendo tiempos, mejorando las calidades dimensionales y las propiedades físicas de las piezas fabricadas. No obstante, quedan muchos retos por superar, ya que todas las tecnologías aditivas presentan en mayor o menor medida una serie de limitaciones que dificultan su uso para fabricar piezas funcionales. Además, en las tecnologías de fabricación aditiva concurren numerosas variables que influyen tanto en la calidad como en la productividad del proceso, por lo que su estudio es uno de los principales intereses de la actual actividad investigadora.

Las variables del proceso que afectan tanto a la calidad de la pieza como a la productividad se pueden clasificar en cuatro fuentes genéricas de variabilidad, Materia Prima, Máquina, Proceso y Operario, y pueden ser mostradas mediante el

uso de un diagrama causa-efecto o de Ishikawa [30], tal y como se muestra en la Figura 2.4.

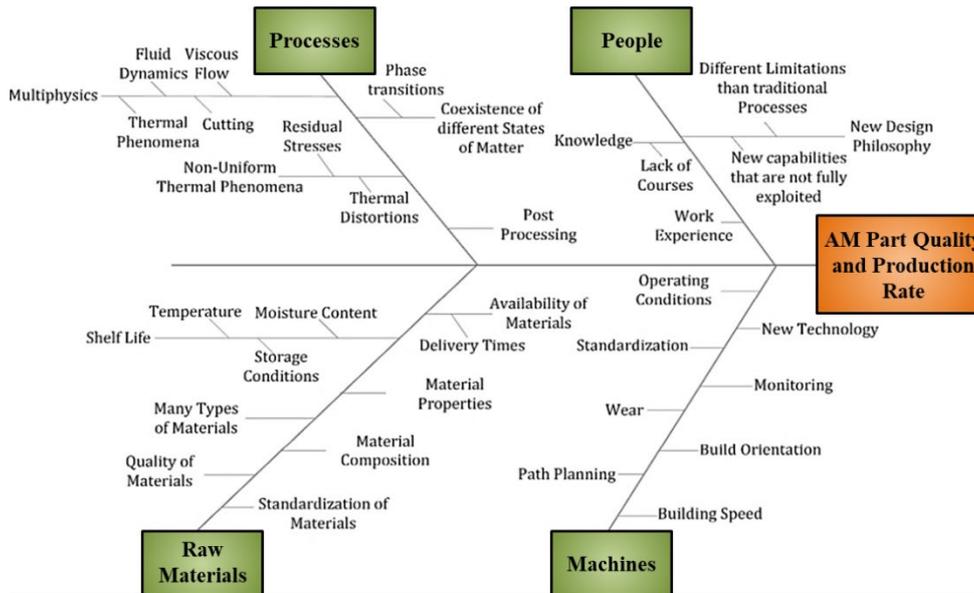


Figura 2.4. Diagrama de Ishikawa que muestra las variables en tecnologías de fabricación aditiva que afectan a la calidad y a la productividad obtenidas [30].

En general, la limitación más importante que presentan las piezas fabricadas por AM es la anisotropía debida al propio proceso de fabricación por capas. Las variables que influyen sobre la anisotropía de las piezas, son principalmente debidas a la máquina y al proceso, siendo las geometrías internas de construcción de las piezas (*Build Orientation*) y la distribución térmica no uniforme que se origina durante la fabricación de las capas, las que originan mayores fallos [31]. Para evitarlos es necesario un correcto diseño interno de las piezas en función de las direcciones de carga predominantes, así como usar post-procesados para mejorar las propiedades tanto mecánicas, eliminando tensiones y uniformizando propiedades, como superficiales, reduciendo la rugosidad generada durante la deposición de capas durante la fabricación [32].

Dada la importancia que la fabricación aditiva está adquiriendo en la industria, la normativa ISO 17296-3:2014 especifica las principales características de calidad que deben de tener las piezas fabricadas por AM y que serán objeto de comprobación mediante ensayos normalizados [33]. Los requisitos de calidad exigidos a las piezas fabricadas, según esa normativa, se centran en tres bloques: los superficiales, los geométricos o dimensionales y los mecánicos. Además, la normativa también hace referencia a las características que debe de tener el material usado en el proceso, como el tamaño de partícula, su densidad, fluidez, ductilidad, etc.

La normativa establece requisitos de calidad según tres tipos generales de materiales usados en la fabricación de la pieza: metal, plástico o cerámica. También establece unos requisitos en función del uso final al que vayan destinadas las piezas fabricadas por AM, estableciendo para piezas funcionales dos niveles: piezas de altas prestaciones y piezas funcionales. Además, evalúa también las características que deben de tener los prototipos no funcionales.

En la Tabla 2.1 se muestran los requisitos que deben cumplir las piezas según su composición y uso final. Se puede observar que, para piezas funcionales y para los materiales más comunes en AM, metal y plástico, destaca la importancia de las tolerancias dimensionales y geométricas, así como las propiedades mecánicas básicas como resistencia a la tracción, compresión, impacto y flexión. También se puede apreciar que son las piezas de plástico las que necesitan del cumplimiento de más requisitos para garantizar su plena funcionalidad.

Tabla 2.1. Requisitos en piezas fabricadas mediante AM según norma ISO 17296-3:2014 [12].

() Obligado cumplimiento. () Recomendado.

		Piezas de Metal			Piezas de Plástico			Piezas de Cerámica		
		Altas prestaciones	Funcionales	Prototipo	Altas prestaciones	Funcionales	Prototipo	Altas prestaciones	Funcionales	Prototipo
Requisitos superficiales	Aspecto									
	Textura									
	Color									
Requisitos geométricos	Tolerancias dimensionales									
	Tolerancias geométricas									
Requisitos mecánicos	Dureza									
	Resistencia a tracción									
	Resistencia a impacto									
	Resistencia a compresión									
	Resistencia a flexión									
	Resistencia a fatiga									
	Fluencia									
	Envejecimiento									
	Coefficiente de fricción									
	Resistencia a cizalla									
	Propagación de fisuras									

Dada la importancia que los requisitos geométricos, y en concreto las tolerancias dimensionales, adquieren en la funcionalidad de las piezas fabricadas, Lieneke et al. [34] compararon recientemente las tolerancias alcanzables, según la norma ISO 286-1 [35], mediante procesos de fabricación clásicos con las obtenidas con varias tecnologías AM (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Calidades de tolerancia dimensional alcanzadas por determinados procesos tradicionales (■) y de fabricación aditiva (■) [34].

Process	IT-Classes											
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Casting							■	■	■	■	■	■
Sintering					■	■	■	■				
Drop forging								■	■	■	■	■
Precision forging						■	■	■				
Cold extrusion			■	■	■	■	■	■				
Milling				■	■	■	■	■				
Cutting								■	■	■	■	
Turning			■	■	■	■	■					
Drilling								■	■	■	■	
Face milling			■	■	■	■	■	■				
Planing				■	■	■	■	■				
Stripping			■	■	■	■	■					
Circular grinding	■	■	■	■	■							
AM							■	■	■	■	■	■
FDM							■	■	■	■		
SLS									■	■	■	
SLM							■	■	■	■	■	■

Por lo mostrado en la Tabla 2.2, se pone de manifiesto que, en general, los procesos de fabricación aditiva oscilan entre unas calidades de tolerancia dimensional (IT) de 11 a 16. Estas calidades dependen de los parámetros usados y de la orientación de la pieza durante su fabricación. La calidad dimensional obtenida en estos procesos de fabricación aditiva es comparable a la obtenida por los procesos tradicionales de fundición, forja, taladrado y corte. Hay que tener en cuenta que, para cumplir los requisitos dimensionales, se puede realizar un post-proceso de mecanizado en las zonas de la pieza que no se alcancen las calidades deseadas.

Tal y como se ha visto, se han desarrollado muchas tecnologías de fabricación aditiva para responder a una demanda creciente del mercado. No obstante, antes de poder usar estas técnicas en la fabricación de piezas totalmente funcionales, se necesitan metodologías que permitan mejorar la calidad y alcanzar los requisitos mecánicos exigidos. Por ejemplo, se están desarrollando técnicas de control de calidad basadas en sistemas retroalimentados que, mediante el uso de sensores y cámaras, adquieren información continua del estado actual de fabricación y auto-controlan

los parámetros del proceso, mejorando tanto la productividad como las características de la pieza fabricada. Sin embargo, para que esta técnica de control sea funcional, se requiere de un conocimiento profundo de los parámetros del proceso y de su influencia entre ellos y en las características de calidad buscadas. Es por ello que gran parte de estas investigaciones se centran en el estudio de los efectos de los parámetros del proceso, y en el desarrollo de post-procesos que mejoren los resultados [31].

2.1.4. Interés científico en la fabricación aditiva.

Desde que en 1984 se patentó el primer sistema de fabricación aditiva mediante Estereolitografía (SLA, del inglés *Stereolithography*), el interés científico por las tecnologías aditivas se ha ido incrementando exponencialmente hasta la actualidad. Como consecuencia de ello, en los últimos 20 años se han producido grandes avances en las tecnologías AM facilitados por la aparición de hardware y software de alta capacidad de procesamiento, por nuevos materiales, y por las investigaciones en laboratorios e instituciones públicas y privadas. Además, el rápido crecimiento de las ventas de sistemas comerciales de fabricación AM ha permitido el acceso a estas tecnologías a todo tipo de instituciones, facilitando la investigación científica en el estudio y mejora de dichos procesos [36].

El número de documentos científicos y académicos relacionados con estas tecnologías es un indicativo claro de su evolución y del interés que en la sociedad despiertan. Con el fin de estudiar y analizar la evolución de este interés en las tecnologías AM, se ha realizado una revisión bibliográfica a través de la colección de bases de datos de referencias bibliográficas y citas de publicaciones periódicas recogidas en *Web of Science* la cual dispone información desde 1900 a la actualidad.

Para realizar este estudio se ha discernido entre los documentos científicos relacionados con todas las tecnologías de fabricación aditiva y los que citan específicamente la fabricación mediante modelado por deposición fundida (FDM del inglés *Fused Deposition Molding*) que es objeto de la presente Tesis. Los documentos científicos analizados aparecen en el conjunto de bases de datos

disponibles en *Web of Science* e incluyen principalmente, artículos, patentes, contribuciones en congresos, conjuntos de datos, informes y libros.

Tal y como se puede observar en la Figura 2.5, a partir del año 2009, y coincidiendo con la salida al mercado de los primeros kits de impresoras 3D económicas, la evolución global del número de documentos científicos ha crecido exponencialmente tanto para AM como para FDM, alcanzando cifras record en 2021. Sin duda, la investigación en estas nuevas tecnologías se ha visto favorecida por la creciente accesibilidad a las mismas debido a la comercialización masiva de impresoras 3D y el consiguiente abaratamiento de las mismas.

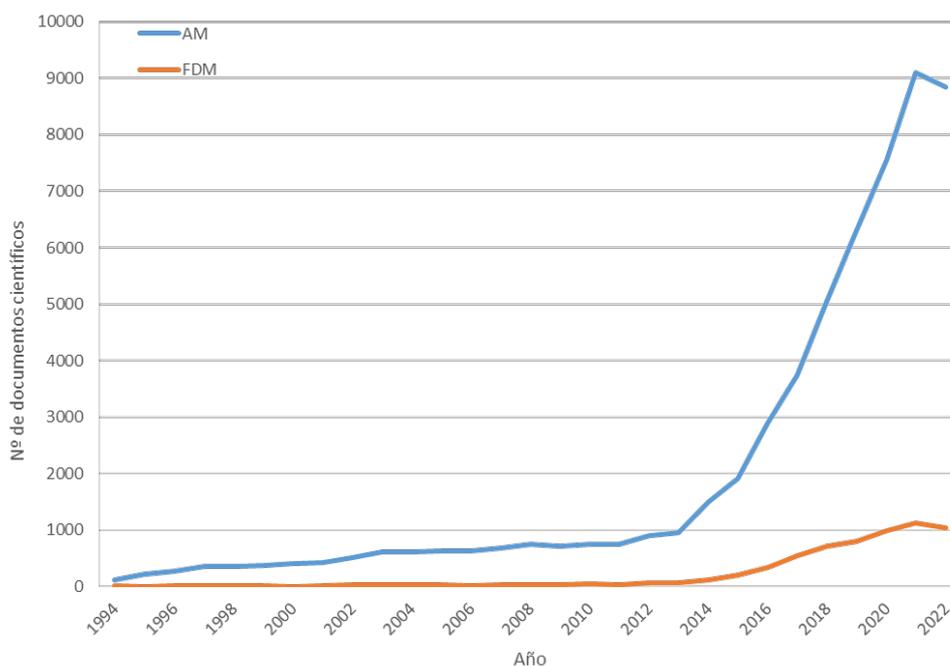


Figura 2.5. Evolución global de los trabajos científicos sobre AM y FDM. Fuente Web of Science. Contabilizado hasta diciembre de 2022.

Analizando los datos de 2022 se observa un ligero descenso en ambos casos, probablemente debido a la situación mundial de los últimos 2 años. No obstante, se espera que, cuando se establezca la situación, la tendencia continúe en alza dado que los datos indican claramente que estas nuevas tecnologías de fabricación están aún

en un proceso emergente de continuo desarrollo y que están recibiendo el apoyo y financiación de numerosas instituciones.

El interés científico estudiado está muy relacionado con el crecimiento de negocio que a nivel mundial está suponiendo la fabricación aditiva. Tal y como se puede observar en la Figura 2.6, la tendencia de volumen de negocio que suponen estas tecnologías es muy similar a la que se está produciendo en el interés científico, presentando ambas un alto crecimiento a partir del año 2009.

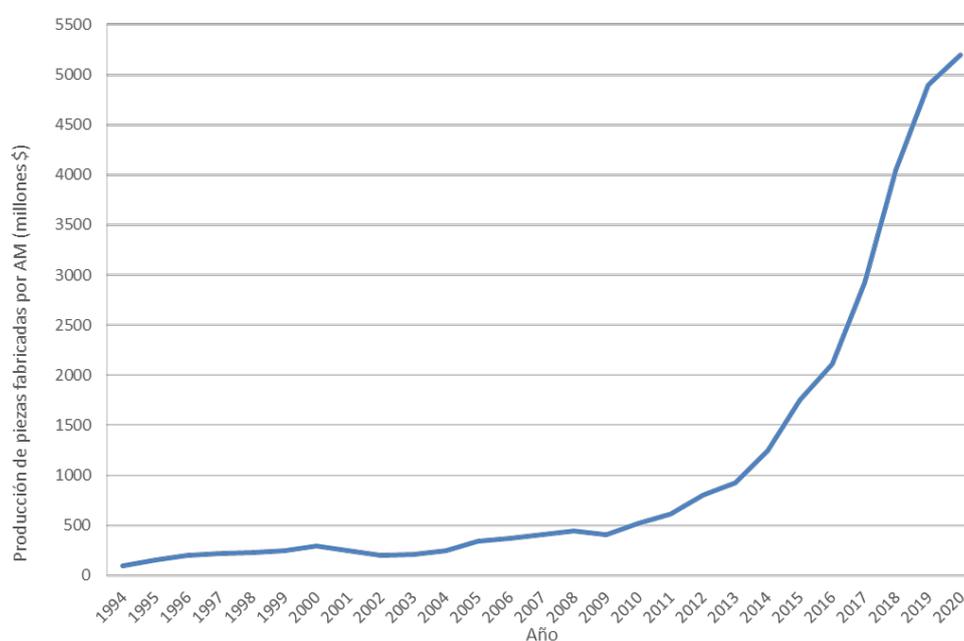


Figura 2.6. Evolución del mercado de las tecnologías AM. Fuente Wohlers Report 2021. 3D Printing and Additive Manufacturing. Global State of the Industry. Wohlers Associates, Inc.

Para focalizar en qué regiones del planeta se están desarrollando estas tecnologías, se puede estudiar la distribución geográfica del interés científico. Analizando por áreas geográficas el histórico de documentos totales publicados que existen en bases de datos (Figuras 2.7a y 2.8a), y los publicados en 2022 (Figuras 2.7b y 2.8b), se observa que el liderazgo mundial, tanto histórico como actual, en producción científica relacionada con la fabricación aditiva (AM) en general y con la

FDM en particular, lo tiene Europa junto con América del Norte, seguidos de China. No obstante, se puede observar que la tendencia está cambiando, ya que en los datos de 2022 se observa un incremento en el interés por la fabricación FDM focalizado en China y el resto de países asiáticos.

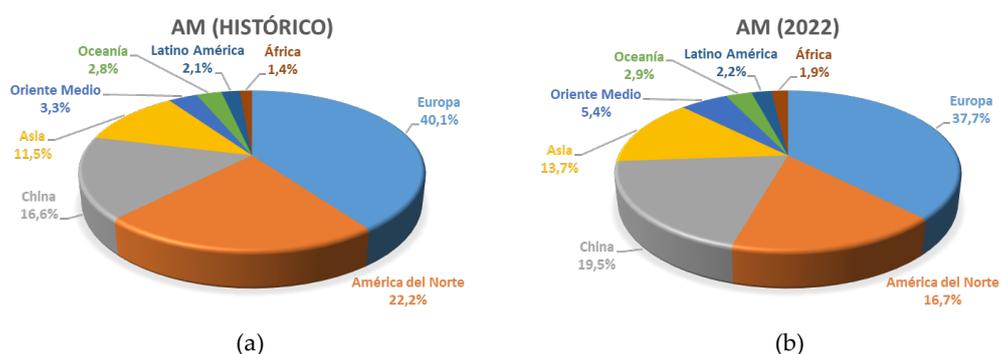


Figura 2.7. Interés científico en tecnologías AM por áreas geográficas. (a) Datos históricos hasta 2022 incluido. (b) Solo año 2022. Fuente Web of Science.

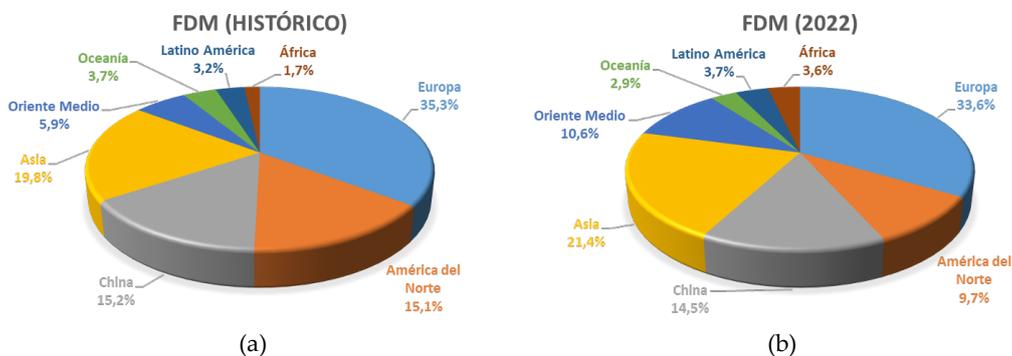


Figura 2.8. Interés científico en la tecnología FDM por áreas geográficas. (a) Datos históricos hasta 2022 incluido. (b) Solo año 2022. Fuente Web of Science.

En los datos obtenidos del año 2022 se observa que, dentro de los países europeos, España ocupa un lugar predominante, situándose en el sexto lugar en actividad científica relacionada con tecnologías aditivas (AM) y en el cuarto lugar en las relacionadas con modelado por deposición fundida (FDM), después de Italia, Alemania y Reino Unido (Figura 2.9). A nivel mundial, el liderazgo en interés

científico lo tiene China, ocupando España también un lugar muy destacado, situándose en la novena y doceava posición respectivamente (Figura 2.10).

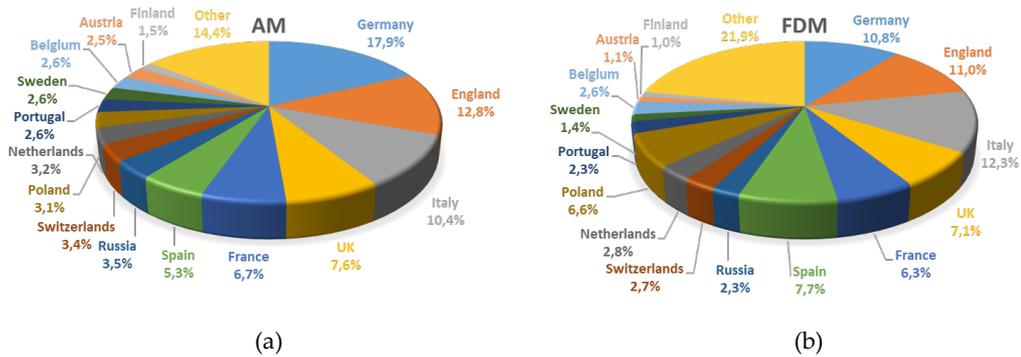


Figura 2.9. Interés científico europeo en tecnologías aditivas representado por países. (a) Fabricación aditiva (AM). (b) Tecnologías de modelado por deposición fundida (FDM). Datos año 2022. Fuente Web of Science.

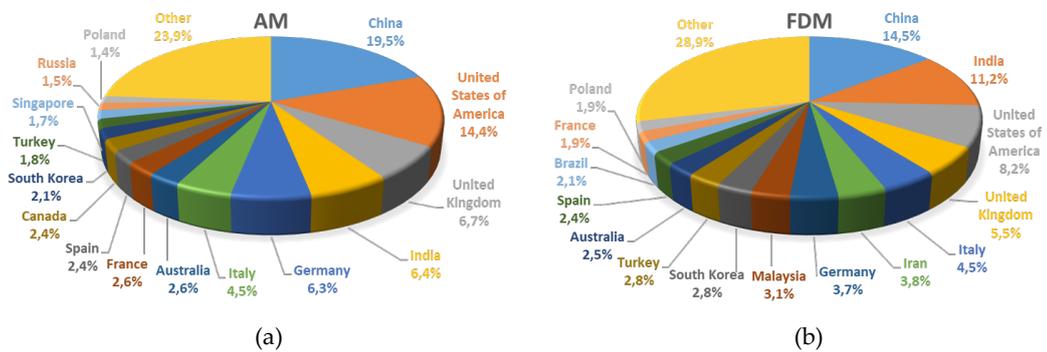


Figura 2.10. Interés científico mundial en tecnologías aditivas representado por países. (a) Fabricación aditiva (AM). (b) Tecnologías de modelado por deposición fundida (FDM). Datos año 2022. Fuente Web of Science.

Situar la investigación científica en tecnologías aditivas en el área de conocimiento en la cual se aplican es otro dato que nos da una información muy relevante acerca de en qué áreas de conocimiento se focaliza el interés en estas nuevas tecnologías. Para ello, en la Figura 2.11 se ha relacionado el número de documentos científicos generados con las áreas de conocimiento en las cuales se ha publicado.

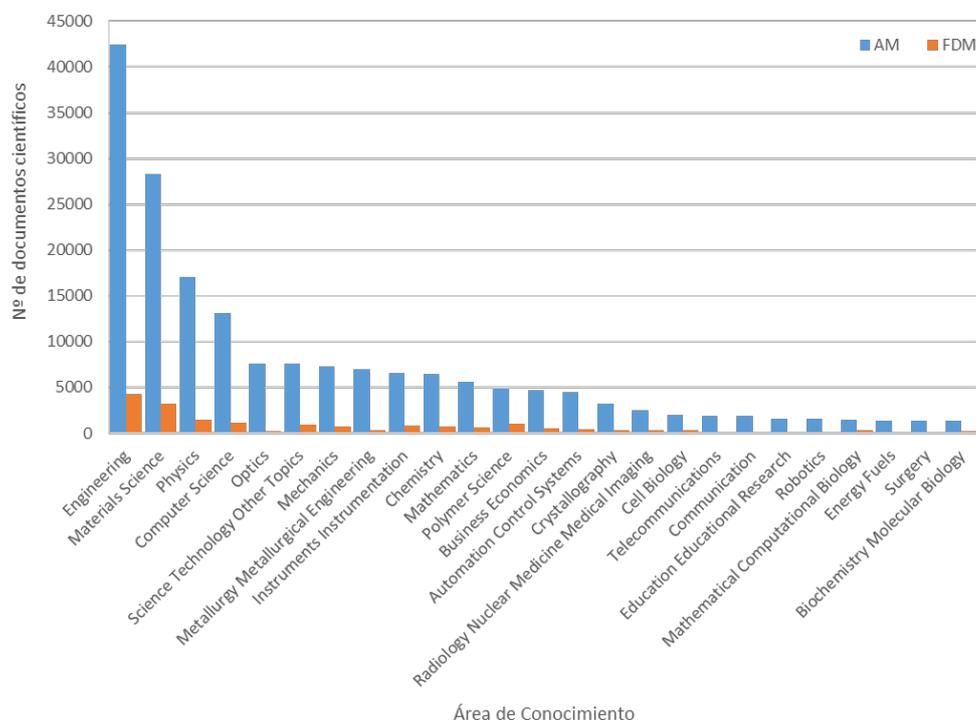


Figura 2.11. Interés científico en AM y FDM según el área de conocimiento. Datos históricos hasta diciembre de 2022. Fuente Web of Science.

Se puede apreciar que el mayor interés en las nuevas tecnologías aditivas, incluyendo FDM, está principalmente en la ingeniería y en la ciencia de materiales. Ambas áreas de conocimiento están estrechamente relacionadas con los avances en la industria manufacturera. Por ello, se pueden prever grandes avances de estas tecnologías en este sector en los próximos años, y justifica la necesidad de implementar mejoras en la calidad y en el conocimiento de los procesos de fabricación aditiva con el objeto de garantizar su introducción dentro del proceso productivo.

Por último, y dentro de la tecnología FDM, también es relevante conocer en qué materiales poliméricos se está focalizando la investigación científica actual, dado que el conocimiento de estos materiales y el efecto que el proceso puede tener en sus propiedades es clave para permitir ampliar las posibilidades de esta tecnología.

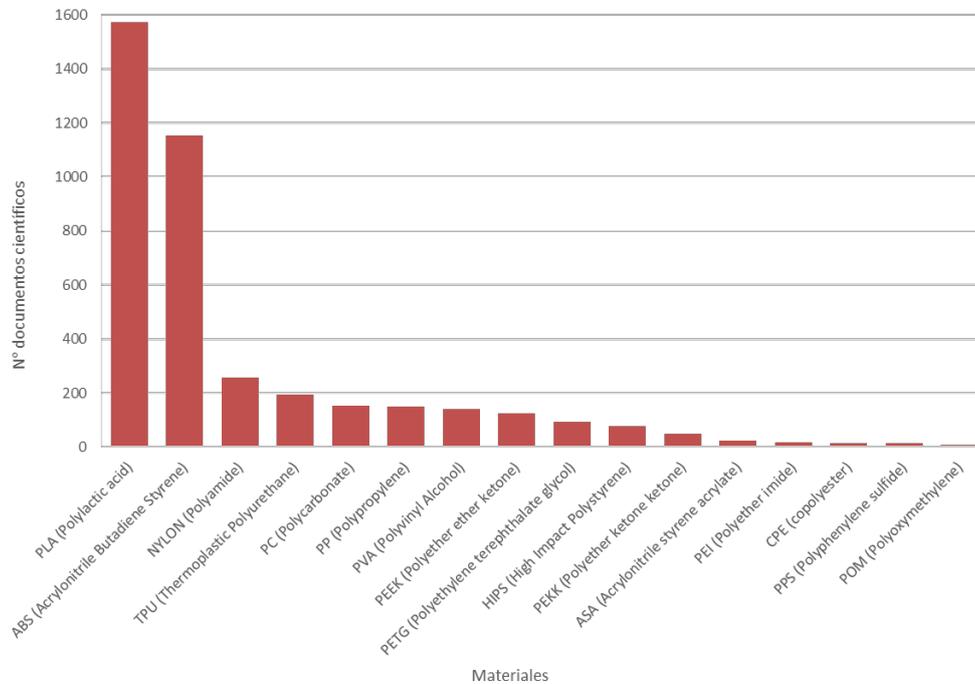


Figura 2.12. Interés científico en la tecnología FDM según los materiales citados. Datos históricos hasta diciembre de 2022. Fuente Web of Science.

En la Figura 2.12, se puede observar claramente como los polímeros PLA (del inglés *Polylactic Acid*) y ABS (del inglés *Acrylonitrile Butadiene Styrene*) son los materiales que más interés científico despiertan, siendo también estos materiales los más consumidos en esta tecnología de fabricación aditiva [37]. El interés científico también se encuentra en las posibilidades que ofrecen estos materiales para ser mejorados usándolos como matriz polimérica para adicionarles cerámicas, metales, fibras minerales, fibras recicladas, o incluso maderas, generando materiales compuestos que incrementan notablemente las propiedades de las piezas fabricadas y con ello las aplicaciones de la tecnología FDM [38–40].

Dado que el PLA y el ABS son de los materiales que más interés científico suscitan, cabría preguntarse en qué áreas de conocimiento se están centrando las investigaciones en FDM con estos materiales.

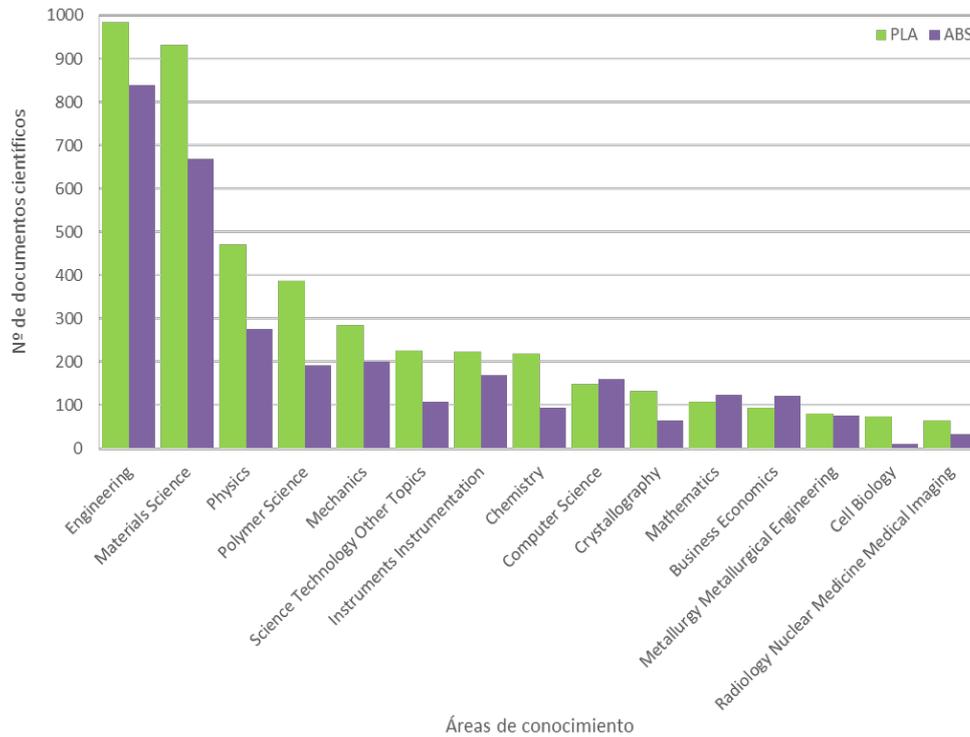


Figura 2.13. Interés científico en tecnologías de modelado por deposición fundida (FDM) usando PLA y ABS según el área de conocimiento. Datos históricos hasta diciembre de 2022. Fuente Web of Science.

Como se puede apreciar en la Figura 2.13, al igual que en el resto de tecnologías AM (Figura 2.11), las áreas de ingeniería y ciencia de materiales siguen siendo las que más están investigando con PLA y ABS en tecnologías de FDM. Dado que son las áreas más directamente relacionadas con la industria, podemos concluir la gran importancia que tienen esta tecnología y estos materiales en la industria actual. Esta importancia es una de las razones por las que se han seleccionado dichos materiales en los estudios realizados en la presente Tesis.

2.2. Modelado por deposición fundida (FDM)

Como se ha visto, dentro de las tecnologías de fabricación aditiva, el modelado por deposición fundida (FDM del inglés *Fused Deposition Molding*) ocupa un lugar destacado, tanto a nivel de interés científico como industrial, y será objeto de estudio en la presente Tesis.

Esta tecnología de impresión 3D, fue desarrollada por Steven Scott Crump en 1989 [41], destacando por su sencillez. Como materia prima se utiliza filamento termoplástico almacenado en bobinas, el cual se suministra de forma continua empujado por un mecanismo hacia un calefactor que, de forma controlada, lo calienta hasta una temperatura en la cual el material fluya adecuadamente. El material es extruido a través de una boquilla por la cual se va depositando de forma controlada en líneas que, al solidificarse, van conformando lo que será una capa de la pieza a fabricar. Una vez finalizada la capa, la mesa de trabajo desciende para continuar con la siguiente capa. Esta disposición capa por capa acaba conformando una pieza sólida en 3D, tal y como se muestra en la Figura 2.14.

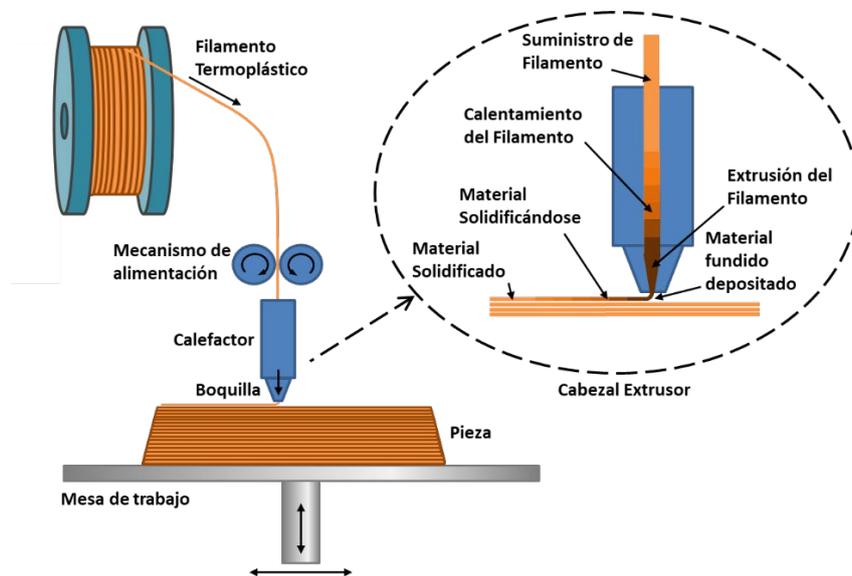


Figura 2.14. Esquema del proceso de fabricación de modelado por deposición fundida (FDM).

Para formar la pieza en 3D, se necesita ir depositando el material mediante movimientos con tres grados de libertad. Estos grados de libertad quedan definidos en la normativa ISO/ASTM 52921:2013 [42] que establece los sistemas de coordenadas de las máquinas de AM. Así, se define el eje Z de forma que sea siempre perpendicular a las capas de la pieza fabricada, siendo el sentido positivo el que va desde la primera capa a las posteriores. El eje X será horizontal y paralelo a la cara frontal de la máquina y a uno de los bordes de la mesa de trabajo, definiendo su sentido positivo de izquierda a derecha. El eje Y se define de forma que con los anteriores constituyan un triedro directo, tal y como se observa en la Figura 2.15. Dependiendo del fabricante de la máquina, estos grados de libertad puede tenerlos el cabezal de impresión, la mesa de trabajo o una combinación de los dos. En las impresoras 3D comerciales, es bastante habitual que el cabezal extrusor tenga dos grados de libertad, llevando el movimiento en X e Y, y la mesa de trabajo tenga el movimiento en el eje Z.

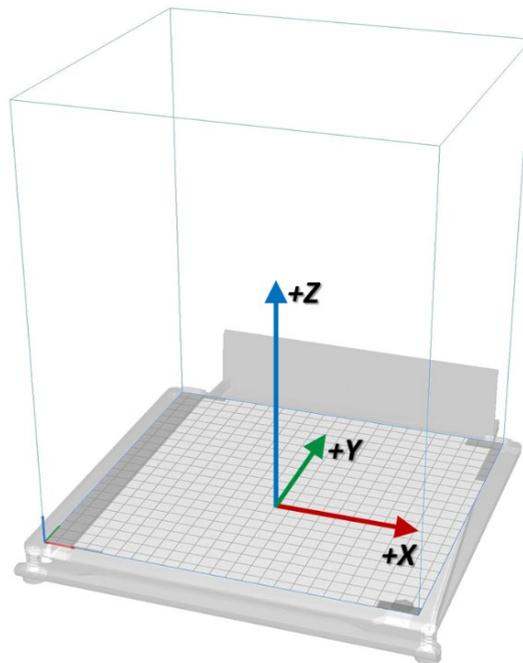


Figura 2.15. Representación del sistema de coordenadas según normativa ISO/ASTM 52921:2013.

Los movimientos en los 3 ejes siguen instrucciones escritas en código G. La generación del código G se realiza mediante un programa informático, conocido como capeador, a partir de un archivo en formato de estereolitografía (STL) de la pieza, preparado previamente mediante un programa CAD. Este código incluye además de las coordenadas y la velocidad de movimiento, los parámetros que controlan el proceso, como la temperatura del calefactor, velocidad de extrusión, etc. No obstante, la normativa ISO/ASTM 52915:2020 [43] pretende cambiar los archivos STL a un formato de archivo de intercambio estándar para Fabricación Aditiva (AMF) con el objetivo de independizar el archivo de la máquina, de esta forma cualquier máquina, con independencia de su tecnología, puede ser capaz de construir una pieza con la máxima calidad que permita la tecnología en que se base. Esta normativa abre las puertas a poder llegar a disponer de repositorios informáticos universales de piezas para su posterior fabricación en 3D.

2.2.1. Aplicaciones

Hoy en día las aplicaciones de la tecnología FDM son numerosas y continúan incrementándose constantemente debido a la investigación que se está desarrollando actualmente, tanto en materiales como en procesos. Podemos destacar aplicaciones directas en los siguientes campos [44]:

- **Industria, Ingeniería y Arquitectura.** En estos campos, la tecnología FDM se presenta como uno de los métodos más usados en producir prototipos y utillaje rápido de productos complejos en lotes bajos y medios. Además, existe una creciente adopción de la técnica FDM en la industria, ya sea como método de fabricación directa o como método de producción de moldes o modelos para procesos como la cera perdida o modelos consumibles.
- **Biomedicina.** La tecnología FDM se está aplicando en el campo de la medicina para producir moldes, dispositivos médicos e implantes biocompatibles. La aplicación más interesante es la impresión en 3D de moldes para la fundición a la cera perdida de implantes médicos, eliminando la necesidad de utilizar material de sacrificio y, por lo tanto, reduciendo coste, tiempo y desperdicio de material. Sin embargo, la

integración de la FDM en el proceso de fundición a la cera perdida sigue planteando problemas como la baja calidad superficial. Otras aplicaciones en el sector médico son las micromallas de sacrificio para andamiajes biomédicos y componentes para la administración de fármacos.

- Electrónica. La tecnología FDM aplicada a la electrónica, incluye la impresión directa de células electroquímicas para dispositivos de almacenamiento de energía y la impresión directa de conductores para la industria electrónica entre otras.
- Textil y otras. Debido a la flexibilidad y a la capacidad de producir piezas de geometría compleja, la tecnología FDM encuentra aplicación en la fabricación de productos personalizados para diversas aplicaciones, por ejemplo, juguetes personalizados, piezas de automóviles, componentes de diseño interior, implantes plásticos en tejidos, productos de belleza, etc.

2.2.2. Parámetros del proceso

Los parámetros que controlan el proceso FDM tienen una gran influencia tanto en el acabado final de la pieza como en el tiempo de fabricación, incluso en el material usado en soportes y en la energía consumida [45], lo que influye de forma directa en la sostenibilidad del proceso.

Una cantidad considerable de literatura científica se centra en el efecto de los parámetros del proceso sobre la calidad de las piezas y en la eficiencia del proceso [46,47]. Muestra de ello lo podemos encontrar en la Tabla 2.3 donde se aprecian la relación entre los principales parámetros del proceso y su efecto sobre la pieza (calidad dimensional y superficial) y sobre el propio proceso (tiempo de fabricación y energía consumida). Se puede observar que la calidad de la pieza, tanto dimensional como superficial, tiene una relación directa con la mayoría de los parámetros mostrados, siendo los parámetros geométricos de fabricación de la pieza, como la altura de capa, la densidad del relleno y la orientación, los más destacables. Estos parámetros geométricos van a generar una fuerte anisotropía, provocando que las propiedades mecánicas de la pieza sean muy dependientes de las direcciones de las cargas a las que sea sometida [48].

Tabla 2.3. Relación entre los parámetros del proceso y su influencia. Adaptado de [45].

Parameter	Printing time (min)	Energy consumption (kWh)	Surface Roughness (μm)	Dimensional accuracy (mm)
Print Speed (mm/s)	Green	Green	Yellow	Green
Layer Height (mm)	Blue	Green	Blue	Green
Fill Density (%)	Blue	Green	Orange	Green
Extruder Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	White	Green	Orange	Yellow
Number of Shells (ud.)	Green	Yellow	Yellow	Yellow
Bottom/Top Thickness (mm)	Yellow	Orange	Orange	Orange
Retraction Speed (mm/s)	Green	Orange	Yellow	Yellow
Retraction Distance (mm)	Yellow	Orange	Yellow	Yellow
Filament Diameter (mm)	Red	Red	Yellow	Orange
Part Orientation ($^{\circ}$)	Red	Orange	Green	Green

No hay estudios
 No hay ninguna relación
 No es probable la relación
 Alguna relación
 Bastante relación
 Relación directa

Además de los parámetros mostrados en la Tabla 2.3, en la fabricación mediante FDM existen muchos más que pueden ser controlables en el proceso. Dada la naturaleza anisotrópica del proceso FDM, estos parámetros influyen también en las propiedades mecánicas de la pieza fabricada, lo cual adquiere notable relevancia para dotar de funcionalidad a la pieza [49]. Por ello, es necesario incluir estas propiedades mecánicas en el estudio de los efectos de los parámetros del proceso FDM sobre el resultado final obtenido.

En la Figura 2.16 se muestra, a través de un diagrama de causa-efecto, la influencia de los principales parámetros de fabricación sobre las características de la pieza obtenida, tanto de calidad (dimensional y superficial), de rendimiento del proceso (tiempo de fabricación), como mecánicas (resistencia a la flexión, a la compresión y a la tracción).

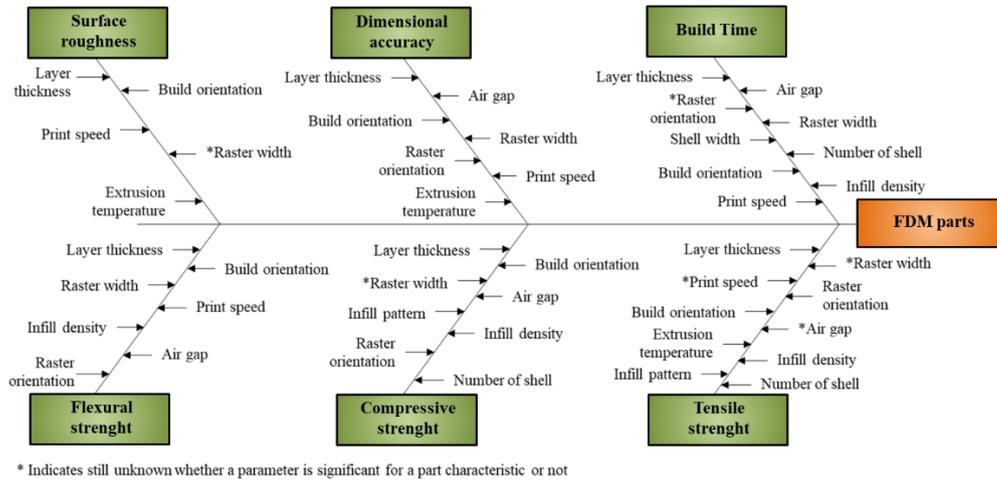


Figura 2.16. Diagrama de Ishikawa que muestra la influencia de los principales parámetros del proceso de fabricación FDM en la calidad y la productividad del producto obtenido [50].

Las características de los principales parámetros del proceso que se muestran en la Figura 2.16 son las siguientes:

- Orientación de construcción (*build orientation*). Se refiere a la posición de la pieza sobre la mesa de trabajo con respecto a los ejes X, Y y Z definidos por la máquina y establecidos por la normativa ISO/ASTM 52921:2013 [42]. Debido a la propia anisotropía del proceso, este parámetro tiene que ser definido en función de las solicitudes a las que vaya a ser expuesta la pieza, su correcta selección tiene una gran importancia en las propiedades de la pieza [51]. Este parámetro cobra relevante importancia en materiales reforzados con fibra y su efecto se ve incrementado [52]. No obstante, los efectos de la orientación de construcción sobre las propiedades mecánicas de la pieza fabricada pueden ser predichos con bastante precisión [53,54].
- Altura de capa (*Layer thickness*). Valor de la altura de la línea depositada.
- Ancho de línea (*Raster width*). Ancho de la línea depositada.
- Ángulo de línea (*raster orientation*). Dirección de la línea depositada con respecto al eje X de la mesa de trabajo.

- Espacio entre líneas adyacentes (*Air gap*). Indica el espacio entre dos líneas adyacentes en una misma capa. Un valor positivo implica dejar espacio entre las líneas adyacentes no tocándose, con ello se pueden producir piezas con precisión dimensional óptima, pero esos huecos provocan concentradores de tensión que reducen sus propiedades mecánicas. Un espacio entre líneas negativo implica la superposición de las líneas, lo que implica menos huecos internos, mejorando la resistencia a la tracción pero provoca mayores tensiones internas durante la fabricación [55].
- Densidad de relleno (*Infill density*). Define mediante un valor porcentual la cantidad de material que se utiliza para construir las capas interiores de la pieza.
- Geometría del relleno (*Infill pattern*). Define el patrón geométrico que forman las líneas de las capas interiores de la pieza. Este parámetro está muy relacionado con la densidad de relleno y, su correcta elección, tiene una importancia crítica en las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas [56].
- Número de líneas de pared (*Number of Shell*). El número de líneas depositadas que separan la superficie exterior de la pieza de la zona interna realizada con el relleno.
- Velocidad de impresión (*Print Speed*). Velocidad de desplazamiento del cabezal extrusor cuando deposita una línea. El material depositado por unidad de longitud no varía, aunque puede ser controlado independientemente. Una disminución de la velocidad de impresión puede obtener mejoras en la calidad dimensional y superficial de la pieza, pero influye negativamente en la tasa de productividad del proceso, y en las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas [57,58].
- Temperatura de impresión (*Extrusión temperature*). Temperatura del material a la cual es extruido y depositado. Este parámetro tiene un importante efecto sobre la adhesión entre capas y con ello en las propiedades mecánicas de la pieza fabricada [59]. Además, junto con la altura de capa, tiene una gran importancia en la precisión dimensional de la

pieza final [60]. Por último, es importante tener en cuenta que la temperatura de impresión, junto con la velocidad y el tipo de polímero usado, influye de forma muy relevante en la aparición de tensiones internas en la pieza debido al gradiente térmico entre el material depositado y el existente [61]. Estas tensiones térmicas pueden distorsionar gravemente las dimensiones de la pieza y provocar delaminaciones y problemas de precisión y estabilidad dimensional [62]. Habría que tener en cuenta que también es controlable la temperatura de la mesa de trabajo, con el fin de mejorar la adhesión y disminuir los gradientes térmicos y con ello las deformaciones y delaminaciones.

Dentro de los parámetros expuestos, los geométricos adquieren especial relevancia dada su influencia en los resultados finales obtenidos, siendo de los más estudiados [51,63,64]. Entre ellos, caben destacar los mostrados en la Figura 2.17 que permiten definir la geometría de las líneas depositadas en cada zona de la pieza.

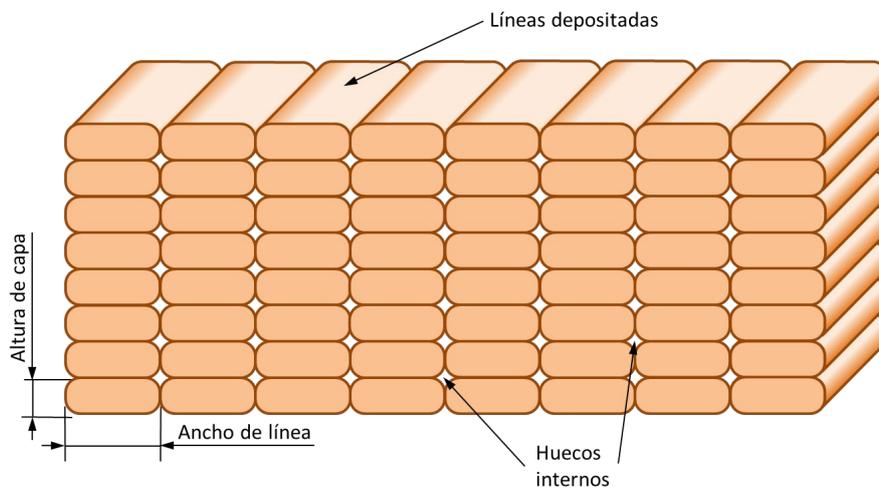


Figura 2.17. Sección de una pieza fabricada por FDM.

La línea depositada puede ser contralada en dirección conforme se deposita en la pieza. Además, se puede controlar su ancho, su altura (que define la altura de capa) así como la distancia entre dos líneas adyacentes (*air gap*). Estos parámetros van a definir el área de los huecos internos (*voids*) que quedan entre líneas y capas, tal y como se puede apreciar en la Figura 2.17. Los huecos internos influirán negativamente en las propiedades mecánicas de la pieza, tanto porque disminuyen el área de sección de la pieza sometida a carga como porque pueden provocar concentradores de tensiones. Por lo tanto, lo ideal sería conseguir secciones con áreas de huecos internos cero [65]. Estas líneas depositadas pueden definirse con valores diferentes en las diversas partes de una pieza impresa, como la capa inicial, las paredes interior y exterior, las capas superiores e inferiores, el relleno y el soporte. La elección correcta de sus valores se realiza buscando el resultado de calidad esperado (líneas de paredes, de capas superiores e inferiores y de relleno), y con el objetivo de facilitar el proceso de fabricación (línea de capa inicial y de soporte).

La mayoría de los parámetros mostrados en la Figura 2.16 tienen influencia en todas las características de las piezas, generando resultados opuestos en algunas de ellas. Hay que tener en cuenta que estas influencias varían en función del material procesado, incluso en parámetros geométricos como la altura de capa y la orientación [64]. Esto muestra que las propiedades finales de las piezas fabricadas por FDM son difíciles de controlar y predecir debido a que varios parámetros diferentes afectan a las mismas propiedades [66,67]. Todo ello dificulta el estudio y optimización del proceso, aunque es muy abundante la literatura científica al respecto [47]. Una elección correcta de los parámetros del proceso puede limitar las principales desventajas del mismo, como la baja resolución, la distorsión y la contracción térmica, la baja precisión dimensional y las delaminaciones.

Una parte importante de los estudios actuales se focalizan en la simulación del proceso FDM mediante métodos de elementos finitos (FE del inglés *Finite Elements*) en tres ámbitos: análisis térmico, análisis dimensional y caracterización mecánica. Sin embargo, dada la dificultad de simular la gran cantidad de parámetros y su interacción, actualmente todavía no se dispone de un modelo de FE realista que nos permita incorporar estas simulaciones como parte del proceso de diseño de piezas para fabricación FDM [68].

Las necesidades de optimización y mejora de estos procesos hacen que sea posible controlar cada vez mayor número de parámetros. Por ejemplo, programas generadores de código G como Cura (Ultimaker B.V., Utrecht, The Netherlands) han pasado de permitir el control de 155 parámetros diferentes en su versión v2.5.0 de 2017 a 244 parámetros agrupados en 14 categorías en su versión 5.2.1 de 2022.

En definitiva, desde un punto de vista de la calidad y la productividad, la tecnología FDM presenta una serie de dificultades y retos futuros que habrá que ir superando, como el incremento de la resolución y la calidad superficial, el análisis de datos y desarrollo de algoritmos de predicción, la optimización de las orientaciones de construcción, el estudio del comportamiento y mejora de los materiales empleados, el control de las deformaciones y la precisión dimensional, y el desarrollo de post-procesos que complementen al proceso principal [31]. Estos post-procesos cobran especial importancia ya que nos permiten, una vez llegados a los límites de optimización y tecnológicos del proceso matriz, mejorar las características de las piezas fabricadas. Estas mejoras se focalizan en incrementar la calidad superficial y dimensional mediante procesos mecánicos o químicos, pero también se empiezan a aplicar procesos térmicos, como el recocido, para mejorar las propiedades mecánicas y estructuras internas de las piezas fabricadas [69].

2.2.3. Termoplásticos usados en FDM

Los materiales termoplásticos empleados en las piezas fabricadas por FDM tienen una influencia notable en los resultados obtenidos en el proceso, por ello otra gran parte de la investigación actual en tecnologías aditivas por FDM se centra en el estudio y desarrollo de nuevos materiales. Hasta el año 2012 los materiales disponibles eran escasos, focalizándose principalmente en el PLA y el ABS que se popularizaron dado su fácil procesamiento. Actualmente, existe una amplia variedad de materiales que pueden ser procesados mediante FDM, siendo los más utilizados los termoplásticos [70]. No obstante, muchos de los nuevos materiales presentan dificultades en su uso, dado que se ven muy afectados por pequeñas variaciones en los parámetros del proceso [71].

Los polímeros termoplásticos son fácilmente procesables mediante técnicas de fabricación clásicas como la extrusión e inyección, por lo que la mayoría son susceptibles de ser usados también en FDM, con la ventaja de poder obtener piezas de geometrías mucho más complejas que con los procesos tradicionales. Actualmente, el PLA y el ABS son los polímeros semicristalinos y amorfos, respectivamente, más usados en los procesos FDM, debido principalmente a su buena calidad de impresión, bajo precio y a su gran rango de temperatura de trabajo que permite el uso de impresoras de baja gama en su procesamiento [72].

El conjunto de polímeros termoplásticos utilizados en FDM pueden ser clasificados en dos grupos en función de la ordenación de sus cadenas poliméricas, semicristalinos y amorfos, y en tres grupos dependiendo de las aplicaciones a las que se pretenden destinar las piezas fabricadas [73], tal y como se muestra en la Figura 2.18.

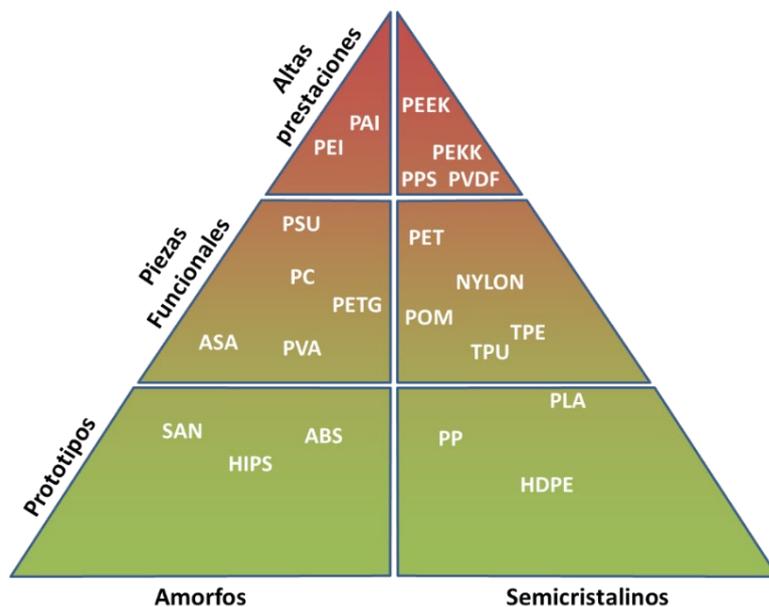


Figura 2.18. Polímeros disponibles en el mercado procesables por FDM. Adaptado de [73].

Los polímeros usados en aplicaciones básicas o de prototipado que no requieran soportar esfuerzos suelen ser lo más económicos, en esta categoría se

incluirían el ABS y el PLA. En otros estudios [71], el PLA también puede encontrarse clasificado para uso en piezas funcionales, dado que presenta una elevada rigidez a pesar de su escasa resistencia al calor y su baja temperatura de deflexión térmica, lo que limita mucho su uso como pieza funcional en numerosas aplicaciones. Los polímeros cuyo uso principal sea la fabricación de piezas funcionales se caracterizan por presentar una moderada resistencia a la temperatura, así como presentar resistencia frente a cargas externas y una mayor rigidez. Por último, los polímeros adecuados para piezas de altas prestaciones deben de presentar una alta tolerancia a la temperatura, alta resistencia química y deben de poder soportar grandes esfuerzos, aunque su elevada temperatura de extrusión dificulta notablemente su procesamiento.

Como se ha comentado anteriormente, el PLA y el ABS son los materiales más comunes por su facilidad de proceso y su precio económico, aunque como vemos en la Figura 2.18 no son los mejores para piezas funcionales o aplicaciones de altas prestaciones. Para estas aplicaciones destacan otros materiales como el PEEK, pero debido a sus elevadas temperaturas de extrusión 350-400 °C, necesitan de impresoras 3D de altas prestaciones en su procesamiento. El ABS y el PLA pueden aumentar sus posibilidades de uso utilizándose como material base para incorporar fibras minerales o materiales como cerámicas, madera, etc. que incrementan notablemente sus propiedades mecánicas. Estas propiedades también pueden ser mejoradas sometiendo las piezas fabricadas a post-procesos que mejoran tanto sus características superficiales como mecánicas, incrementando también sus aplicaciones [74]. Es por ello que gran parte de la investigación de materiales en FDM, mostrada anteriormente en la Figura 2.12, se focalice en estudiar y mejorar el comportamiento del PLA y ABS.

La naturaleza amorfa y semicristalina de un polímero termoplástico es clave para entender su comportamiento durante el procesado mediante FDM o en posteriores post-procesados térmicos. La estructura de un material polimérico está constituida por largas cadenas poliméricas que se retuercen o enrollan al azar, quedando unidas entre sí por el propio enmarañamiento entre ellas (Figura 2.19a) y por enlaces secundarios (unión por dipolos) que se producen entre puntos concretos de las dos cadenas. En el caso de los polímeros amorfos presentan la estructura

comentada, pero en el caso de los semicristalinos, además, se pueden observar zonas en las cuales las cadenas poliméricas se ordenan y empaquetan formando estructuras cristalinas (Figura 2.19b). Este empaquetamiento es parcial quedando siempre zonas amorfas. El porcentaje de las zonas amorfas frente a las zonas cristalinas va a definir la cristalinidad de un polímero, y con ello sus propiedades y comportamiento. En general, a mayor cristalinidad más rígido y duro es el material, aumentando su tensión de rotura, pero disminuyendo su resistencia al impacto. El grado de cristalinidad dependerá principalmente de la estructura de la cadena polimérica (lineal o ramificada) y del peso molecular, aunque actualmente, se sigue investigando la forma en que se empaquetan y ordenan estas cadenas [75].

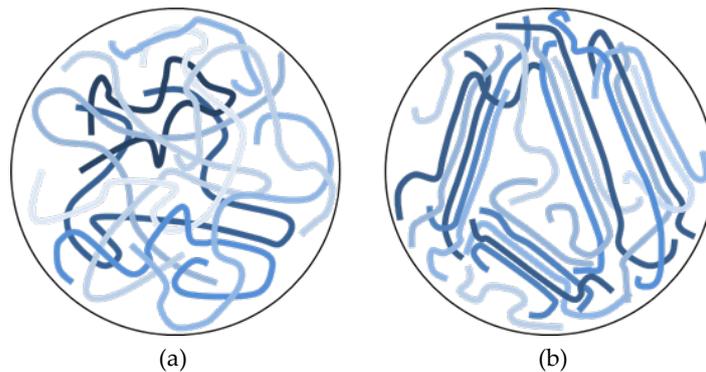


Figura 2.19. Esquema de la estructura típica que forman las cadenas poliméricas en los termoplásticos. (a) Amorfo. (b) Semicristalino.

2.2.3.1. Influencia de las variables del proceso en el material

Determinadas variables del proceso de fabricación van a influir en las propiedades del material, modificando por tanto el comportamiento de la pieza fabricada. Entre estas variables se encuentran la temperatura y la velocidad de enfriamiento, así como las variables que provocan estiramiento mecánico en el material, tales como el diámetro de la boquilla, el ancho y alto de la línea depositada y la velocidad de extrusión.

La temperatura es una variable clave en el procesado de los polímeros, ya que permite su conformado y modifica los ordenamientos entre las cadenas poliméricas

cambiando su comportamiento. A temperaturas elevadas el material tiene consistencia líquida y sus cadenas se mueven libremente sin ordenarse de ninguna forma. Conforme se va produciendo el enfriamiento, se incrementan los puntos de enlaces secundarios entre las cadenas, limitando su movimiento, hasta llegar a una temperatura en la cual el polímero alcanza una consistencia sólida. Durante este proceso de enfriamiento, y debido a la restricción de movimiento de las cadenas, el material se contrae disminuyendo su volumen [62].

El comportamiento de los polímeros amorfos y semicristalinos difiere durante el proceso de enfriamiento. Este comportamiento queda reflejado en la Figura 2.20 donde se representa, para cada tipo de polímero, la variación del volumen específico frente a la temperatura. En ambos casos se muestra una contracción durante el proceso de enfriamiento del material, aunque su comportamiento es claramente diferente observándose dos temperaturas claves, la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m).

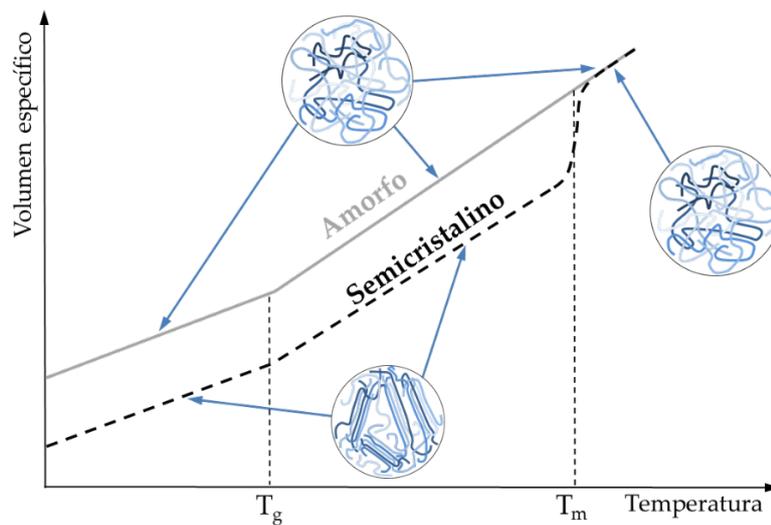


Figura 2.20. Variaciones en volumen durante el proceso de enfriamiento de un polímero amorfo y uno semicristalino [62].

La temperatura de transición vítrea (T_g) marca, para ambos tipos de materiales, un punto de inflexión durante el enfriamiento, por debajo del cual disminuye

notablemente la contracción observada. Esto es debido a que, a temperaturas inferiores al punto de transición vítrea, el movimiento entre sí de las cadenas poliméricas está altamente restringido, implicando un cambio de comportamiento dúctil a frágil. Dependiendo del material, esta temperatura puede llegar a estar por debajo de 0 °C como en el caso de termoplásticos flexibles como el TPE o el TPU, o muy por encima como en materiales de altas prestaciones como el PEEK [76]. A diferencia del proceso por FDM, en un proceso de moldeo por inyección de plástico tradicional, el polímero se encuentra sometido a gran presión dentro del molde durante su enfriamiento, esta presión modifica la curva mostrada en la Figura 2.20, disminuyendo el volumen específico durante todo el proceso. En los procesos FDM el enfriamiento se produce a presión atmosférica por lo que el polímero no sufrirá ese tipo de disminución de volumen.

La diferencia principal que se observa entre el comportamiento de un polímero amorfo y uno semicristalino se produce a una temperatura denominada de fusión (T_m). Esta temperatura solo presenta un valor definido en los termoplásticos semicristalinos (Figura 2.20). Por encima de esta temperatura, los semicristalinos presentan las mismas estructuras y la misma movilidad entre cadenas poliméricas que las observadas en los materiales amorfos. Pero, en su proceso de enfriamiento se observa que, justo por debajo de la temperatura de fusión, sufren una brusca contracción. Este comportamiento es debido a que las cadenas se han reordenado empaquetándose y restringiendo notablemente su movilidad, pasando de un estado líquido de movilidad a uno semicristalino (Figura 2.19b). La contracción sufrida en este punto será mayor cuanto mayor porcentaje de cristalinidad tenga el polímero. Por debajo de la temperatura de fusión, siguen quedando cadenas no empaquetadas, las cuales, durante el resto del proceso de enfriamiento, van a ir restringiendo poco a poco sus movimientos hasta alcanzar el punto de transición vítrea, provocando que, durante todo ese rango de temperatura, se produzca una contracción uniforme, de forma análoga a lo que le ocurre al material amorfo.

Debido a lo expuesto, los termoplásticos amorfos y semicristalinos van a presentar propiedades y comportamientos diferentes. Gracias a su estructura polimérica parcialmente cristalizada, los semicristalinos presentan menor plasticidad y mayor dureza con un módulo de elasticidad elevado, lo cual permite

su utilización en piezas funcionales que están sometidas a cargas. Además, presentan buena adhesión entre capas lo que facilita su procesado por FDM, y la cristalinidad otorga a la pieza obtenida una gran resistencia química. No obstante, hay que tener en cuenta que, debido a la cristalización durante el enfriamiento por encima de su temperatura de transición vítrea, los polímeros semicristalinos tienden a deformarse más fácilmente que los amorfos a esas temperaturas. Dado que los polímeros semicristalinos tienden a fluir más fácilmente que los fundidos amorfos, los sistemas FDM llevan ventiladores en la zona de la boquilla que, al enfriar rápidamente el material extruido, disminuyen la cristalización y con ello las deformaciones. Así pues, se espera que las piezas impresas semicristalinas presenten un mayor grado de anisotropía que las fabricadas con materiales amorfos [77].

En el caso de los termoplásticos amorfos, no se observa la elevada contracción durante el enfriamiento dado que no se forman cristales, por lo que tienen una alta estabilidad dimensional y una baja tendencia al alabeo, aunque presentan baja tenacidad y resistencia química débil [71]. La solidificación de los polímeros amorfos es más rápida que en los semicristalinos, que se solidifican más lentamente dependiendo de su grado de cristalinidad [78].

Además de la temperatura, existen otras variables que influyen en la cristalinidad del material como son la velocidad de enfriamiento y el estiramiento mecánico. Un aumento de la velocidad de enfriamiento origina cristales más pequeños disminuyendo la cristalinidad del material, en cambio un estiramiento del material orienta sus cadenas poliméricas favoreciendo su ordenación en la dirección de la deformación, lo que facilita el empaquetado de las mismas y por consiguiente aumenta la cristalinidad del material, disminuyendo su transparencia y capacidad de deformación. El filamento usado como materia prima en los procesos FDM, ya ha sufrido un estiramiento mecánico durante su proceso de fabricación por extrusión, por lo que ya se presenta con una orientación predominante de las cadenas poliméricas en la dirección de la extrusión, tal y como se aprecia en la Figura 2.21. Sin embargo, durante el procesado por FDM, el filamento vuelve a calentarse a una temperatura que va a permitir a las cadenas moleculares volver a su estado relajado, por lo que la orientación de las mismas no se mantendrá y no es probable que tengan un efecto claro sobre las propiedades de la pieza fabricada [21].

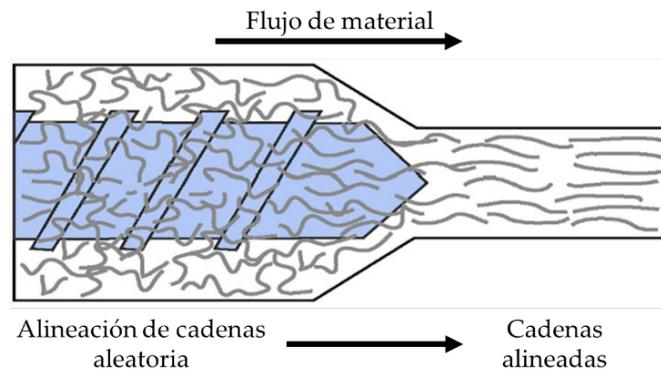


Figura 2.21. Alineación de las cadenas poliméricas durante la fabricación del filamento [21].

En el proceso FDM (Figura 2.14) se produce tanto un estiramiento mecánico como un enfriamiento rápido que modificarán el grado de cristalinidad en un polímero semicristalino. Durante la extrusión en la boquilla se produce el estiramiento que provoca un alineamiento de las cadenas [79], similar al observado en la Figura 2.21. Durante la deposición de los hilos el material sufre un enfriamiento rápido, lo cual mantendrá la orientación alineada de las cadenas poliméricas. Tanto el estiramiento mecánico como la velocidad de deposición van a depender de numerosas variables del proceso, tales como el diámetro de la boquilla extrusora, el ancho y alto de la línea depositada, el porcentaje y forma de relleno, la temperatura y la velocidad de extrusión [57]. En el caso de los materiales amorfos como el ABS, estos parámetros también tienen un efecto sustancial en las propiedades de la pieza obtenida, dado que los enfriamientos rápidos van a generar anisotropías y tensiones residuales en el material [58]. Además, el estiramiento mecánico durante la extrusión debido al giro de 90° que sufre el flujo de material, provoca deformaciones y alinea las cadenas del polímero desenredándolas y modificando sus propiedades mecánicas [77].

La velocidad de enfriamiento del polímero es muy rápida en los procesos FDM en comparación con los de modelo por inyección tradicionales. Las transferencias de calor que ocurren durante el proceso de deposición del material son la causa de esta elevada velocidad de enfriamiento del polímero. Como se vio en la Figura 2.14,

durante el proceso de FDM el filamento termoplástico es fundido y pasa a través del cabezal extrusor para ser depositado sobre una capa de material anteriormente depositado y que se encuentra ya solidificado. Durante esta deposición, hay tres zonas donde se están produciendo procesos de transferencia de calor, en la boquilla, en la distancia entre la boquilla y la pieza, y en el contacto del material fundido con el depositado anteriormente. Durante estos procesos, la transferencia de calor juega un papel importante en la solidificación del polímero, dado que se producen elevados gradientes térmicos que, dependiendo de la tasa de transferencia de calor durante el enfriamiento, afectan a las propiedades del material solidificado y a la adhesión entre líneas depositadas, y por tanto a las propiedades mecánicas de la pieza fabricada [75]. Además, la baja conductividad térmica de los polímeros tiene gran importancia en el enfriamiento de los mismos, limitando las velocidades de enfriamiento y aumentando los gradientes de temperatura, lo que provoca contracciones que pueden producir delaminaciones entre capas y variaciones dimensionales en la pieza fabricada. Esta baja conductividad térmica es más acusada en los polímeros semicristalinos que en los amorfos, además en los semicristalinos el porcentaje de cristalinidad durante el proceso de enfriamiento es notablemente superior si el enfriamiento es lento, lo que aumenta su dureza. Es por ello que, tanto el tipo de termoplástico como los parámetros del proceso, tales como la velocidad de deposición, la temperatura de extrusión y refrigeración, y los que definen la superficie de contacto entre el material fundido y el solidificado como el diámetro de la boquilla, el ancho de línea y la altura de capa, tienen una gran importancia en este proceso de transferencia de calor y por tanto en las propiedades de las piezas, por todo ello, el control y estudio de los mismos cobra especial importancia [80].

2.2.3.2. Comparación entre el material procesado por FDM y por moldeo por inyección

Existen importantes diferencias entre las propiedades mecánicas de un material procesado por FDM y por moldeo por inyección. En los procesos de moldeo por inyección tradicionales, el proceso de enfriamiento se produce más lentamente y casi simultáneamente en todo el volumen de la pieza, en cambio el proceso FDM se realiza capa a capa, sufriendo el material un rápido enfriamiento durante su deposición para posteriormente sufrir sucesivos recalentamientos durante la

deposición de cada línea adyacente. Estos ciclos de calentamiento-enfriamiento van a tener gran influencia en la cristalinidad final del polímero y van a producir una reducción de las propiedades mecánicas de la pieza fabricada mediante FDM, y van a acumular tensiones internas en el material [81]. Otra diferencia importante entre ambos procesos es debida a que en el moldeo por inyección el termoplástico es sometido a una elevada presión, lo que lo ayuda a compactarse y elimina anisotropías en la pieza obtenida [82]. En cambio, el proceso FDM se desarrolla a presión atmosférica, y la deposición de hilos en capas va a generar propiedades distintas dependientes de su orientación, además de generar huecos internos (Figura 2.17), lo cual produce elevadas anisotropías en la pieza resultante, obteniéndose propiedades mecánicas más bajas que las que tenía el material de partida [64].

El ABS es un material tradicionalmente usado en moldeo por inyección, y también en FDM, lo cual lo hace interesante para comparar las propiedades mecánicas de una probeta normalizada obtenida por ambos procesos. En la Tabla 2.4 se comparan las propiedades mecánicas resultantes en ambos procesos, pudiéndose observar una disminución clara de las propiedades en las probetas procesadas por FDM en comparación con las obtenidas por moldeo por inyección. No obstante, hay estudios [83] que demuestran que, con una selección adecuada de los parámetros del proceso FDM, se puede llegar a producir piezas con mayor resistencia al impacto que las obtenidas directamente de moldeo por inyección. Esto es debido a que el polímero procesado por inyección está sometido a más temperatura y presión durante más tiempo que el procesado por FDM, presentando mayor degradación en su peso molecular.

Tabla 2.4. Comparativa de propiedades mecánicas del ABS en probetas normalizadas fabricadas mediante moldeo por inyección y FDM. Fuente: Ultimaker B.V., The Netherlands

Propiedades mecánicas ABS	Moldeo por Inyección	FDM	Método de ensayo
Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	2030	1681,5	ISO 527
Esfuerzo de tracción a la deformación (MPa)	43,6	39	ISO 527
Alargamiento a la deformación (%)	4,8	3,5	ISO 529
Alargamiento a la rotura (%)	34	4,8	ISO 530

Las propiedades mecánicas y el comportamiento dimensional de los termoplásticos, en especial el de los semicristalinos, se puede mejorar con la incorporación de fibras o partículas de refuerzo con las que se formará un material compuesto. Estas fibras refuerzan el polímero mejorando las propiedades mecánicas del material compuesto, otorgándole mayor rigidez y limitando considerablemente la contracción debida a la aparición de zonas cristalinas en la estructura del termoplástico durante el enfriamiento [39], además algunas fibras pueden actuar como agentes nucleadores de la cristalinización [84]. Esto otorga a los polímeros, en especial a los semicristalinos, un enorme potencial.

2.2.3.3. Características y propiedades del material usado en FDM

Además de los parámetros del proceso vistos anteriormente, las características propias del material utilizado van a tener una gran importancia en las propiedades de la pieza obtenida. La forma más habitual con que se presenta el material termoplástico usado como materia prima en el proceso FDM es el filamento, cuyas características básicas son las siguientes [78]:

- Tipo de polímero: Definido por sus características mecánicas (tensión de fluencia, módulo de Young), reológicas (viscosidad, tensión superficial) y térmicas como el calor específico, la conductividad térmica y las temperaturas de transición vítrea y/o fusión del filamento termoplástico según su naturaleza amorfa o semicristalina.
- Tipo de relleno: El filamento termoplástico puede venir con diversos materiales de refuerzo en su interior. Estos materiales de relleno pueden presentarse de dos formas, discontinuo (partículas, fibras troceadas) y continuo (fibras continuas a lo largo del filamento).
- Morfología del relleno: Definido por el tamaño y forma del material de refuerzo discontinuo.

Además de las características citadas, podemos encontrarnos algunas intrínsecas a la forma física con que se presenta el material, como el diámetro del filamento, que, aunque tienen escasa influencia en las propiedades de la pieza obtenida tal y como se observó en la Tabla 2.3, puede tener influencia en la

procesabilidad del material. Así, un diámetro mayor facilita la dosificación del material dado que el filamento actúa bajo compresión entre el mecanismo de alimentación y la boquilla (Figura 2.14). Por ello, el filamento debe de poseer suficiente resistencia para evitar el pandeo en esta zona. No obstante, un mayor diámetro de filamento también empeora su flexibilidad, limitando su almacenamiento en bobinas y los movimientos durante su dosificación, por ello el rango de diámetros en filamentos comerciales se restringe entre 1.75 mm y 3 mm.

Como ya se ha visto, una forma de clasificar los polímeros disponibles en el mercado para ser procesables por FDM es en función de su naturaleza amorfa o semicristalina. Además, estos polímeros se pueden agrupar en elastómeros y en materiales compuestos con matriz de termoplástico semicristalino. Las propiedades mecánicas de estos grupos de polímeros tienen características similares y se pueden representar tal y como se muestra en la Figura 2.22, en la cual se busca mostrar el equilibrio entre la rigidez, representada por el módulo de Young, y la dureza, representada por la deformación máxima sufrida por el material en el momento de rotura.

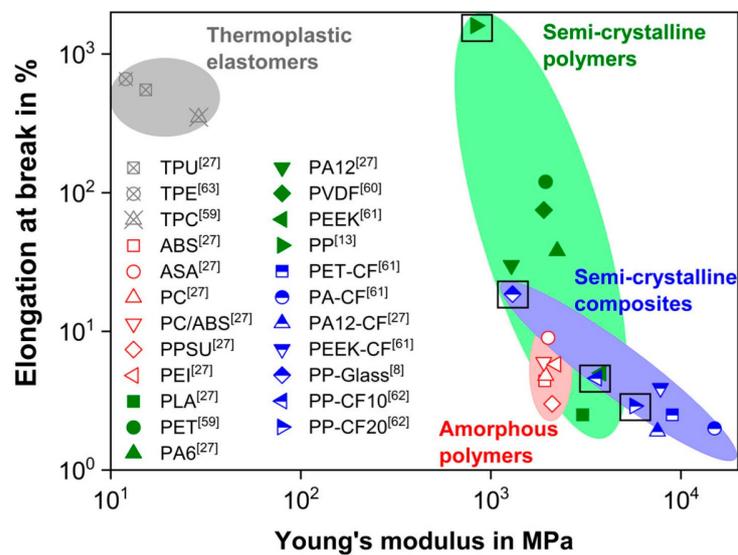


Figura 2.22. Alargamiento a la rotura en función del módulo de Young para polímeros disponibles en el mercado procesables por FDM [85].

Se observa como las propiedades mecánicas de los polímeros amorfos se limitan a una pequeña zona de ductilidad (alargamientos entre el 3% y el 9%) y de rigidez (Módulo de Young entre 1900 y 2400MPa). En cambio, los semicristalinos presentan una amplia zona tanto en ductilidad (entre el 2.5% y 1600%) como en rigidez (entre 800 y 4000MPa), lo que amplía sus posibilidades de uso. Son destacables los materiales compuestos que usan como matriz termoplásticos semicristalinos, los cuales son capaces de alcanzar rigideces muy por encima del resto de polímeros (hasta 15000MPa con refuerzo de fibras de carbono) lo que les otorga un gran potencial para ser usados en una amplia gama de aplicaciones industriales [85]. En el caso concreto del PLA y ABS, se observa que el PLA tiene mayor rigidez, pero menor ductilidad que el ABS.

Las propiedades del tipo de polímero empleado en el filamento para FDM influyen en su procesado y definen parte de las características de la pieza fabricada. Estas propiedades y sus influencias quedan representadas en la Figura 2.23.

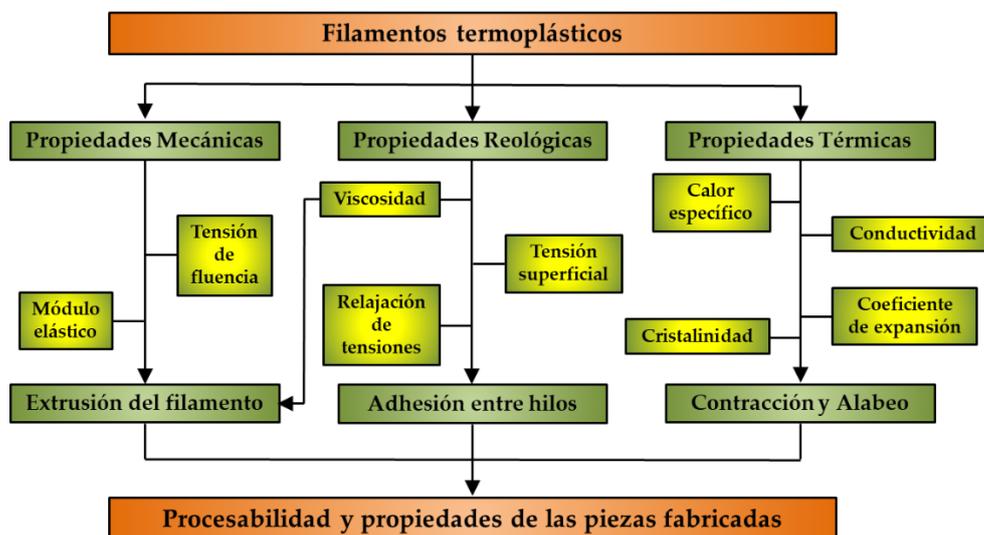


Figura 2.23. Propiedades clave de los filamentos usados en FDM y sus influencias en el proceso y en la pieza fabrica. Adaptado de [71].

La facilidad de procesamiento del filamento durante la extrusión queda determinada por la tensión de fluencia y el módulo elástico, que definen la resistencia y flexibilidad del material necesarias para evitar el pandeo del filamento y facilitar, junto al diámetro, su compresión sin deformarse antes de la extrusión. Además, una baja viscosidad disminuye las fuerzas de compresión sobre el filamento al facilitar la extrusión por la boquilla. Los materiales usados en FDM quedan parcialmente limitados por estas propiedades mecánicas que exige el usar filamento. No obstante, existe la posibilidad de usar pellet o granza en lugar de filamento, lo que abriría las posibilidades al uso de la mayoría de los termoplásticos utilizados en los procesos de inyección. Esta tecnología, denominada FGF actualmente está ganando terreno, aunque, su complejidad técnica frente a la dosificación por filamento, encarece la máquina y dificulta su comercialización [86].

La adhesión entre líneas se produce durante el proceso de deposición posterior a la extrusión, en el cual la línea recién depositada se adhiere a las adyacentes depositadas con anterioridad. Esta adhesión está influida por las propiedades reológicas del termoplástico usado y es clave para la calidad de final de la pieza. La viscosidad del material, que también influye en el proceso de extrusión, junto con la tensión superficial y la relajación de tensiones son propiedades clave que caracterizan la difusión de las cadenas poliméricas entre líneas depositadas adyacentes, y con ello caracterizan la adhesión entre ellas (Figura 2.24). El ancho de la unión, y con ello también la adhesión, queda definido por los huecos internos entre líneas (Figura 2.17), estos a su vez dependerán de parámetros geométricos de impresión como el ancho de línea, la altura de capa, la distancia entre líneas y los cambios de direcciones entre líneas adyacentes [80]. Aunque el ancho de la unión entre líneas pueda llegar a ser del orden del tamaño de la propia línea, en esa zona de soldadura existe un bajo grado de difusión y enmarañamiento entre las cadenas, lo que implica una menor resistencia mecánica en esa zona frente al resto de la pieza, generando un claro comportamiento anisótropo en la pieza fabricada [87].

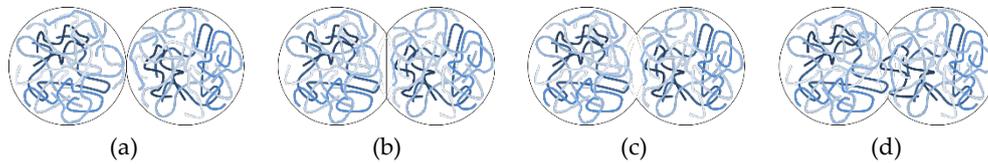


Figura 2.24. Proceso de difusión de las cadenas poliméricas en líneas depositadas adyacentes según [88]. **(a)** Contacto entre superficies. **(b-c)** Crecimiento de la superficie de contacto. **(d)** Difusión y enmarañamiento parcial.

La contracción y el alabeo de la pieza queda determinada por el grado de cristalinidad del material, tal y como se vio anteriormente en la Figura 2.20, y por el coeficiente de expansión, además de las características térmicas que definen el tiempo de enfriamiento, conductividad y calor específico. Estas características térmicas cobran especial importancia debido a los procesos de enfriamiento calentamiento que se dan entre las líneas depositadas, ya que producirán gradientes térmicos que darán lugar a contracciones desiguales, lo que implica tensiones internas, deformaciones y delaminaciones. Estos ciclos enfriamiento-calentamiento dependerán del tiempo transcurrido entre la deposición de dos líneas adyacentes y del número de ellas, siendo principalmente función de la geometría externa e interna de la pieza. Los gradientes térmicos se pueden limitar calefactando la mesa de trabajo, solución muy extendida en la actualidad incluso en impresoras de bajo coste, o controlando la temperatura de toda la zona de trabajo de la máquina, lo cual encarece y complica el proceso [71]. No obstante, la temperatura de la mesa de trabajo calefactada puede tener influencia en las propiedades de la pieza generando anisotropías, dado que la parte de la pieza que se asienta en la mesa va a estar sometida a un proceso de recocido térmico constante hasta la finalización de la pieza, el cual va a dar lugar a una mayor cristalinidad en esa zona que en el resto [83].

A modo de comparación entre los materiales más utilizados en FDM, en la Tabla 2.5 se facilitan las propiedades mecánicas y térmicas de probetas normalizadas fabricadas con PLA y con ABS, ensayadas según normativa por el fabricante.

Tabla 2.5. Propiedades de probetas impresas mediante FDM según el fabricante del material (Ultimaker B.V., The Netherlands).

	PLA	ABS	Método de ensayo
Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	2346,5	1681,5	ISO 527
Esfuerzo de tracción a la deformación (MPa)	49,5	39	ISO 527
Esfuerzo de tracción a la rotura (MPa)	45,6	33,9	ISO 528
Alargamiento a la deformación (%)	3,3	3,5	ISO 529
Propiedades mecánicas			
Alargamiento a la rotura (%)	5,2	4,8	ISO 530
Resistencia a la flexión (MPa)	103	70,5	ISO 178
Módulo de flexión (MPa)	3150	2070	ISO 179
Resistencia a la prueba de impacto Izod, con mella a 23 °C (kJ/m ²)	5,1	10,5	ISO 180
Dureza (Shore D)	83	76	Durómetro
Índice de fluidez MFR (g/10min)	6,09	41	ISO 1133
Temperatura de reblandecimiento Vicat a 10 N (°C)	-	97	ISO 306
Propiedades térmicas			
Transición vítrea (°C)	60	-	ISO 11357
Temperatura de fusión (°C)	145-160	225-245	ISO 11357 /ISO 294*
Otras propiedades			
Gravedad específica	1,24	1,1	ASTM D1505

*Dado que el ABS es amorfo y no tiene un verdadero punto de fusión, se ha facilitado el dato de la temperatura de masa fundida según ISO 294

Se puede apreciar que, en general, las probetas fabricadas con PLA presentan mejores propiedades mecánicas, en parte debido a su naturaleza semicristalina, aunque se observa que el ABS presenta una temperatura de transición vítrea (representada por la temperatura de reblandecimiento Vicat) muy superior al PLA lo cual limita sus aplicaciones. La cristalinidad presente en las piezas fabricadas por FDM también puede ser afectada en posteriores tratamientos térmicos, en los cuales se puede controlar la velocidad de enfriamiento con el objetivo de favorecer la aparición de los empaquetamientos de las cadenas poliméricas aumentando su grado de cristalinidad, y por lo tanto mejorando sus propiedades mecánicas. Estos

tratamientos térmicos también relajarían las tensiones generadas durante el proceso de deposición y pueden llegar a reducir los huecos internos [89].

2.2.4. Post-procesos en termoplásticos fabricados por FDM

El objetivo general de los post-procesos en FDM es la mejora del acabado superficial, de la precisión dimensional y de las propiedades mecánicas de las piezas. Debido al proceso de fabricación capa a capa en que se basa la tecnología FDM, la calidad superficial final de la pieza obtenida es deficiente y, tanto si el uso final es como prototipo o como pieza funcional, esta requiere ser mejorada. Por ello, actualmente la mayoría de los post-procesos se centran en mejorar el acabado superficial de la pieza, ya sea por sustracción de material (mecanizado y rectificado) o por adición (pintado, recubrimiento y deposición de vapor). La rugosidad final obtenida puede ser predicha y mejorada optimizando los parámetros del proceso, aunque no se puede llegar a las calidades superficiales obtenidas con un proceso tradicional de moldeo por inyección [90,91]. La mejora de esta calidad superficial implica, en la mayoría de los casos, una variación dimensional de la pieza que puede llegar a ser inaceptable. No obstante, esta puede ser prevista y permitir realizar la pieza ya con dimensión suficiente para ser post-procesada por estos métodos. La aplicación de post-procesos centrados en la mejora superficial, podría originar una leve mejora en las propiedades mecánicas de la pieza, tanto a tracción como a fatiga, dado que se pueden reducir los concentradores de tensiones superficiales que aparecen en la interfaz entre capa y capa [92]. No obstante, si se requiere funcionalidad en la pieza, es necesario usar tratamientos focalizados en mejorar las propiedades mecánicas.

Los post-procesos aplicables a la tecnología FDM se pueden clasificar en dos grandes grupos dependiendo de la naturaleza del post-proceso, mecánico o químico, según se muestra en la Figura 2.25. Además de los tratamientos que se van a describir, no hay que olvidar que, si la geometría de la pieza ha necesitado de material de soporte o de superficies de apoyo para mejorar la adherencia a la mesa, la eliminación posterior de este material añadido puede ser considerado también como un post-procesado [93].



Figura 2.25. Diferentes post-procesos aplicables a piezas obtenidas mediante FDM.
Adaptado de [32].

2.2.4.1. Post-procesos mecánicos

El post-procesado por mecanizado está basado en la eliminación de material, permitiendo alcanzar calidades dimensionales superiores a las que obtenemos solo con el proceso FDM, tal y como se pudo observar anteriormente en la Tabla 2.2. El mecanizado de termoplásticos está ampliamente estudiado en piezas obtenidas por moldeo por inyección y no requiere de técnicas especiales, únicamente es necesario usar herramientas que presenten ángulo de filo reducido y trabajar en condiciones de alta velocidad de corte y baja velocidad de avance, evitando usar líquidos de corte [94]. No obstante, su limitación más clara son las superficies complejas. Estas se pueden obtener mediante el procesado por FDM, pero pueden ser imposibles de mecanizar mediante una herramienta de corte.

A diferencia de una pieza obtenida por moldeo por inyección, la anisotropía que origina el proceso FDM en la superficie del material, provoca que el mecanizado

se vea afectado por diversos parámetros como la altura de capa, ancho de línea y los ángulos de las líneas depositadas, siendo este último uno de los parámetros que más afecta al resultado superficial obtenido [95]. Esto dificulta la selección de los parámetros de mecanizado, obligando a proporcionar al control numérico CNC una profundidad de corte variable en función del ángulo de deposición de las líneas en la zona que se esté mecanizando [96], haciendo necesario el uso de programas CAM. No obstante, las aplicaciones del post-procesado por mecanizado son múltiples, destacando su importancia en la fabricación de utillajes y moldes mediante impresoras de gran tamaño LFAM.

Otros post-procesos mecánicos están basados en abrasivos, los cuales se centran en la mejora de la rugosidad superficial de la pieza y son ampliamente usados. Algunos de estos procesos, como el lijado o la proyección de chorro, están limitados por la geometría de la pieza, haciendo necesario la sujeción de la misma durante su procesado. Actualmente, el tambor rotatorio es el post-proceso mecánico con abrasivos más utilizado. Este proceso destaca por ser automático y no necesitar de sujeción de la pieza. Además, sus parámetros dependen poco de la geometría de la pieza a tratar, aunque hay que tener en cuenta que en las geometrías internas se obtienen peores resultados que en las externas. Se han desarrollado modelos para predecir la rugosidad resultante después del post-procesado. En ellos se observa la gran influencia que tiene la anisotropía de la superficie de la pieza en el acabado final, el cual tendrá una gran dependencia de parámetros del proceso FDM como la altura de capa y dirección de la línea depositada [97].

Los procesos descritos se basan en la eliminación de material por lo que modifican dimensionalmente la pieza y hay que tener en cuenta la merma sufrida durante su tratamiento. Por ello, están en estudio otros post-procesos mecánicos para FDM basados en la deformación plástica superficial, como el granallado y el bruñido con bola, que no se han incluido dentro de la clasificación mostrada en la Figura 2.25 debido a que su uso todavía no está extendido, y sigue en fase de estudio con prometedores resultados. Estos post-procesos destacan porque logran reducir la rugosidad superficial sin eliminar material y además aportan una ligera mejora mecánica en la zona superficial tratada debido al endurecimiento de la misma durante la deformación [98].

2.2.4.2. Post-procesos químicos

El post-procesado químico se focaliza también en la mejora de la calidad superficial de la pieza. Cobra especial relevancia el tratamiento por deposición de vapor debido a que mejora notablemente la rugosidad superficial sin modificar dimensionalmente la pieza tratada. En el caso del ABS tratado con vapor de acetona se han logrado reducciones de hasta un 95% de la rugosidad. Este post-proceso permite obtener calidad superficial suficiente para ser usado en la fabricación de moldes para la industria de la automoción, disminuyendo notablemente su coste y repercusión ambiental respecto a los moldes de metal clásicos [99]. No obstante, hay que tener en cuenta que parte de la clave del éxito de este tratamiento es conocer el tiempo durante el cual la pieza debe estar expuesta al vapor, el cual es difícil obtener con exactitud dado que dependerá del material y de la geometría de la pieza a tratar [100]. Además, los métodos químicos presentan el inconveniente de que necesitan un profundo conocimiento de los materiales. Por ejemplo, el post-procesado químico con vapor puede afectar negativamente a las propiedades mecánicas de una pieza fabricada con ABS dependiendo del producto usado. Así, se ha observado que el vapor de acetona afecta negativamente la resistencia a tracción de la pieza tratada, pudiendo reducirla hasta en un 9.4%, en cambio el vapor de acetato de etilo prácticamente no tiene influencia sobre esta propiedad mecánica [101].

2.2.4.3. Tratamiento térmico

Dentro de los post-procesos químicos, el tratamiento térmico cobra especial relevancia dado que es el único proceso que obtiene mejoras mecánicas sustanciales y actúa sobre todo el volumen de la pieza, por lo tanto, puede modificar tanto sus características superficiales como internas. En general, el recocido en materiales termoplásticos alivia las tensiones internas, mejora las propiedades mecánicas, aumentando la cristalinidad (en los polímeros semicristalinos), aumenta la adherencia entre capas y reduce los huecos internos generados durante la deposición de los hilos de material. El alivio de las tensiones internas durante el recocido puede evitar el comportamiento frágil frente a cargas. Además, evita una de las causas principales de fallo en las piezas fabricadas con polímeros amorfos, la aparición del agrietamiento por estrés ambiental (ESC), que es favorecido por las

tensiones internas, especialmente si la pieza es expuesta a entornos con pH elevado [102].

El objetivo del procesado térmico y el efecto que tenga en las propiedades de la pieza fabricada dependerán de la naturaleza del polímero usado. En el caso de los polímeros amorfos como el ABS, el objetivo principal del tratamiento térmico será la eliminación de tensiones internas, y en el caso de los polímeros semicristalinos aumentar el grado de cristalinidad [103]. Estos objetivos se logran con un enfriamiento lento y continuo, el cual no existía durante el procesado por FDM. Ambos resultados obtienen mejoras en las propiedades mecánicas de la pieza tratada, a niveles que no son posibles obtener en el proceso de fabricación.

Además de las mejoras expuestas, el tratamiento térmico aumenta la adhesión entre capas de los materiales amorfos, logrado incrementar considerablemente la tenacidad interlaminar [104]. Esto es debido a que la aleatorización térmica de las cadenas es especialmente significativa en las zonas de adhesión, dado que existía un bajo grado de difusión y enmarañamiento (Figura 2.24d). No obstante, en el caso de los polímeros semicristalinos se produce una disminución en la tenacidad entre capas debido a un aumento de la cristalinidad en la zona de adhesión entre líneas (aproximadamente un 25% para el PLA) fragilizando la misma. Con un enfriamiento rápido se podría disminuir el grado de cristalinidad en la unión incrementando la tenacidad de la misma, aunque por debajo de los niveles que se obtienen en los materiales amorfos [105].

En el caso de los polímeros amorfos, el tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición vítrea ayuda a un reflujo del material, provocando que los huecos internos generados durante el proceso de fabricación por FDM, se rellenen parcialmente en función de la temperatura, incrementando con ello la densidad del material, además aumenta la plasticidad del material tratado [106]. No obstante, el recocido puede producir efectos opuestos, como una disminución de la resistencia en la dirección longitudinal a la línea depositada y un aumento de la misma en la dirección transversal [107].

Además de las mejoras en las propiedades mecánicas, con el tratamiento térmico se logran estabilizar dimensionalmente las piezas, disminuyendo significativamente las deformaciones que puedan aparecer cuando, durante su uso funcional, la pieza se someta a elevada temperatura. No obstante, durante el recocido pueden aparecer contracciones o expansiones que podrían afectar negativamente a las tolerancias dimensionales de las piezas impresas por FDM. Por lo tanto, antes de someter una pieza fabricada mediante FDM a un post-procesado térmico, es crucial tener en cuenta en su diseño las deformaciones acaecidas durante el recocido [108].

Las deformaciones sufridas por las piezas durante el tratamiento térmico van a depender de la naturaleza amorfa o semicristalina del material empleado. En los materiales amorfos se produce un relajamiento de las cadenas poliméricas lo que puede originar que se enmarañen entre sí produciendo una contracción de la pieza. En el caso de los termoplásticos semicristalinos, la contracción que se pueda presentar es debida principalmente a que las cadenas se han reordenado empaquetándose al pasar a un estado semicristalino (Figura 2.20). Tanto el proceso de relajación de las cadenas como el empaquetado y cristalización de las mismas, y por lo tanto las deformaciones acaecidas, van a depender de la temperatura del tratamiento y de la anisotropía inicial de la propia pieza, y esta a su vez dependerá de los parámetros de fabricación FDM tales como la orientación de las líneas, el alto de capa, el ancho de línea y la velocidad de extrusión [107].

2.2.4.3.1. Parámetros principales del post-procesado térmico

Los parámetros principales que definen el tratamiento térmico son la temperatura y el tiempo.

En el caso de los termoplásticos semicristalinos, la temperatura del tratamiento térmico se debe de realizar por encima de la temperatura de transición vítrea y por debajo de la temperatura de fusión del material. Cualquier tratamiento térmico por debajo de la temperatura de transición vítrea no tendrá prácticamente efecto sobre el grado de cristalinidad y la rigidez del material, pero se puede esperar que libere parcialmente las tensiones térmicas residuales presentes en el material, lo que

favorece la viscosidad del mismo [109]. La temperatura también tiene influencia sobre el tamaño de los cristales, una temperatura elevada aumenta la nucleación, con lo cual los cristales disminuyen su tamaño resultando en unas propiedades mecánicas ligeramente inferiores que las obtenidas a temperaturas de recocido más bajas [103].

En el caso de polímeros amorfos la temperatura debe de permanecer cercana a la de temperatura de transición vítrea sin superarla, dado que a la temperatura de transición vítrea el polímero disminuye rápidamente su módulo elástico y con ello se pueden producir distorsiones dimensionales en las piezas que dependerán de la geometría de la misma y de su grado de anisotropía.

El tiempo total de duración del tratamiento térmico dependerá de la velocidad de calentamiento, de enfriamiento y del tiempo que el material esté a la temperatura de recocido asignada. Usualmente, el tiempo total del post-procesado es muy elevado, del orden de horas, lo que puede hacer inviable su aplicación en algunos procesos industriales. No obstante, el tiempo de recocido depende de la temperatura del tratamiento, para conseguir un grado de cristalinidad máximo es necesario que el material permanezca varias horas a temperaturas cercanas a la de transición vítrea (65-70 °C en el caso del PLA) y pocos minutos a temperaturas más elevadas (95 °C), a estos valores habría que sumarles el tiempo empleado en las rampas de calentamiento y enfriamiento del material [103].

Tratamientos térmicos más extremos con temperaturas cercanas o superiores al punto de fusión de la pieza dan lugar a un post-proceso conocido como refundición restringida del material, el cual puede llegar a eliminar la anisotropía de la pieza, mejorando el acabado y las propiedades mecánicas que llegarán a ser similares a las obtenidas en un proceso de moldeo por inyección clásico [110]. No obstante, se hace imprescindible introducir la pieza en un molde, que será el negativo de la pieza, para que pueda volver a fundirse y mantenga su geometría externa, lo cual limita la geometría a tratar y encarece mucho el post-proceso. Otros estudios [111] proponen el uso de sal como elemento envolvente y compactador alrededor de la pieza, lo que logra un efecto similar al molde manteniendo la geometría inicial de la pieza, eliminando prácticamente su anisotropía y logrando además un abaratamiento del

coste del proceso. No obstante, elevar la temperatura por encima del punto de fusión del termoplástico puede originar degradación térmica, marcando el límite de temperatura durante este post-proceso. Además, la sal puede reaccionar químicamente con el material tratado, produciendo efectos indeseados. Por último, hay que tener en cuenta que las piezas tratadas no pueden tener geometrías internas huecas (reellenos inferiores al 100%) ya que estas no se pueden recubrir para mantener su geometría una vez fusionado el material, lo que deformaría finalmente la pieza.

En general, los post-procesados térmicos presentan varias limitaciones, entre ellas es destacable el elevado tiempo de aplicación (rampas de temperatura de ascenso y descenso, y tiempo a la temperatura deseada de recocido) que puede superar el del proceso de fabricación de la pieza. Otra de las limitaciones claras del uso de los post-procesos térmicos son las deformaciones que se producen durante el tratamiento y que pueden llegar a impedir la funcionalidad de la pieza. Por ello, estos tratamientos deben ajustarse a una temperatura y un tiempo de exposición que dependen en gran medida del material, limitando con ello la efectividad del post-proceso [112]. No obstante, si lo que se busca es lograr estabilidad dimensional en la pieza después del tratamiento térmico, este se ha de realizar a mayor temperatura y con mayor tiempo, y se deben de conocer y prever las deformaciones que sufrirá la pieza durante su post-procesado.

Capítulo 3

Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling

En este capítulo se expone la primera publicación titulada “*Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM)*” [113]. Este trabajo fue publicado en la revista *Procedia Manufacturing* que recoge los trabajos presentados en la 8th Manufacturing Engineering Society International Conference (MESIC) de 2019. Esta revista tiene un factor de impacto de 0.516 en SCImago-SJR de 2019 y se ubica en el cuartil Q2 (108/484) en la categoría Industrial and Manufacturing Engineering.

En esta publicación, se presenta un análisis de los parámetros geométricos de impresión de probetas de PLA mediante FDM, evaluándose mediante ensayos de tracción. Basándose en la terminología normalizada existente para la fabricación aditiva, se ha desarrollado una nomenclatura en función de la geometría interna de la probeta, de forma que nos permita definir diferentes construcciones internas, como orientaciones unidireccionales del 100 % de las líneas de fabricación. Este tipo constructivo, va a permitir realizar evaluaciones simples de la probeta, en este y en futuros trabajos, evitando interacciones entre diferentes parámetros geométricos como el espesor de pared, porcentaje y orientación del patrón de relleno, etc.

Durante la realización de los ensayos de tracción sobre las probetas fabricadas, se observó que los resultados diferían según el modelo estándar de probeta usado, normativas ASTM o UNE, obteniendo valores superiores de resistencia a tracción en probetas ASTM. También se observaron concentradores de tensiones que pueden afectar a los resultados obtenidos, identificando como posibles causas las discontinuidades geométricas, puntos de presión y gradientes térmicos propios del proceso de fabricación mediante FDM. Para evitar el fallo prematuro de la muestra por concentración de tensiones, se propusieron soluciones que minimizaban su efecto, como: fabricar muestras con una geometría rectangular, realizar un tratamiento de recocido y fabricar las muestras como unión de diferentes partes. Esta última estrategia permitió reducir las zonas de concentración de tensiones observadas, y obtuvo valores más altos de resistencia a la tracción.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Procedia Manufacturing 41 (2019) 890–897

Procedia
MANUFACTURING

www.elsevier.com/locate/procedia

8th Manufacturing Engineering Society International Conference

Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM)

J. Lluch-Cerezo^{a,b*}, R. Benavente^b, M. D. Meseguer^a, S. C. Gutiérrez^a

^a *Department of Mechanical Engineering and Materials, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain*

^b *Grupo de Investigación de Ingeniería, Florida Universitaria, 46470 Catarroja, Spain.*

Procedia Manuf. 2019, 41, 890–897, <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.10.012>

Abstract

Parts manufactured by Fused Deposition Modeling (FDM) present anisotropic properties, which have influence in tensile test results. In this paper, test samples of Polylactide (PLA) are manufactured by FDM according to geometries defined in UNE-EN ISO 527-2:2012 and ASTM D638-14:2014. Manufacturing parameters as wall thickness, orientation of building wall lines, and orientation of infill pattern have been studied. A nomenclature to define manufacturing direction of sample is also developed. Stress concentration can modify obtained results in tensile test, and it could be due to geometrical discontinuities, pressure points and thermal shock. Standard and no standard geometries have been evaluated to test FDM process. In order to avoid premature sample failure by stress concentration, different strategies have been developed: manufacturing samples with a rectangular geometry, an annealing treatment and to manufacture the samples as union of different parts. Last strategy has allowed to reduce stress concentration zones and to improve tensile strength values.

Keywords: FDM; Tensile test; Geometry samples

3.1. Introduction

Additive manufacturing include different technologies to build 3D objects by adding layers of material. Fused Deposition Modeling (FDM), based on extrusion of materials with 3D printers, is one of the most popular additive manufacturing technology to obtain prototypes and plastic functional parts [1,2]. Some of the advantages of this technology, mainly used for rapid prototyping, are the possibility to get 3D complex parts, the accuracy reached, the short time to obtain the part and the low cost process. However, one of the disadvantages of FDM is the anisotropic properties of manufactured parts, which has influence in their mechanical properties [3,4].

Mechanical properties of parts manufactured with FDM process depend of several variables, as parameters related to the process conditions (temperature, feed rate, preheating, etc.), part orientation during manufacture, infill percentage, space between filaments, etc. [5-7]. Tensile strength is a common test to evaluate mechanical properties of parts manufactured by FDM and different studies have tried to relate these parameters with mechanical properties of parts [7-9]. On the one hand some of them evaluates the mechanical behaviour of two materials, ABS (acrylonitrile butadiene styrene) and PLA (polylactide) in order to study layer height, infill density and layer orientation, being the infill percentage the parameter more influent in mechanical behaviour [3,7]. On the other hand, tensile strength has been studied taking into account different parameters, as printing angles and layer thickness for each angle, concluding that tensile strength decreases if the printing angle is smaller or if the layer is thicker [10].

Different standards can be used to characterize tensile strength parameters. The most common standards are UNE-EN ISO 527-2:2012 [11] and ASTM D638-14:2014 [12]. In both standards, geometrical dimensions of test specimens are specified, but as the dimensions are not the same, results varying from one to other [13]. Otherwise, when standard geometries are used in FDM manufactured specimens, stress concentration points could be generated, allowing specimens break in these positions, and producing variation in tensile strength values obtained. Some studies have evaluated these stress concentration in samples, concluding that both

standards are not totally adequate to study tensile stress [6,7]. Stress concentration is more evident in samples manufactured according to ISO 527 than in ASTM D638 samples [13], due to a smaller radius. In order to avoid stress concentration, studies propose to use geometries with a very large radius [14], but this implies to manufacture samples with small section area, without space to test infill patterns. Due to these difficulties, some studies propose to use a rectangular sample with an additional material extrusion to reinforce the section where the grip is in contact with the sample [6]. Stress concentration also depends on how samples are manufactured. For instance, if the sample is manufactured following longitudinal lines, stress concentration appears due to discretization of radius. To avoid stress concentration in this zone, offset contours can be used, but stress concentration is already present in another zones [8].

In this paper, test samples of PLA are manufactured using Ultimaker Cura software modifying different geometrical parameters. PLA used in this study has been choose without color, in order to visualize concentration stress zones. Standards ISO 527 and ASTM D638 have been evaluated. Rectangular sample has also been manufactured to compare the obtained results of all geometries. Geometrical discontinuities, pressure points and thermal shock have been identified as causes of stress concentration. In order to avoid stress concentration, an annealing treatment of the samples and some samples as union of different parts are studied. Manufacturing parameters evaluated are wall thickness, orientation of building wall lines, and orientation of infill pattern. A nomenclature to define manufacturing geometries of samples are also developed.

3.2. Procedures and Methods

3.2.1. Test sample code

Parts manufactured by FDM present anisotropic properties. In FDM, manufacturing layer orientation and building line orientation in every layer of test samples have influence in tensile strength results. Standard UNE-EN ISO/ASTM 52921:2017 [15] defines orthogonal layer orientation respect to the coordinate system of the 3D

printer machine (Figure 3.1). Layers are manufactured in plane XY, and Z axis is defined orthogonal to the layers plane.

In each layer, orientation of building lines is not defined in standard UNE-EN ISO/ASTM 52921:2017. The currently work establishes a nomenclature to code each test sample, considering orientation of building layers. Orientation of building lines is defined respect to axis X, showing rotating angle with respect to this axis, having positive value from the axis X to axis Y. If orientation of building lines in a layer has a variable direction, they will be defined with P, to indicate that the direction is parallel to the perimeter of layer XY (Figure 3.2).

Some test samples are manufactured with different infill pattern. Infill pattern is coded using the Cura software code (Grid, Line, etc.). Infill line direction is manufactured in XY plane. Axis X direction is defined as 0° orientation, being a positive value to axis Y. Different infill line direction in each layer can be used. In this case, a different orientation will be chosen for each layer (Figure 3.3).

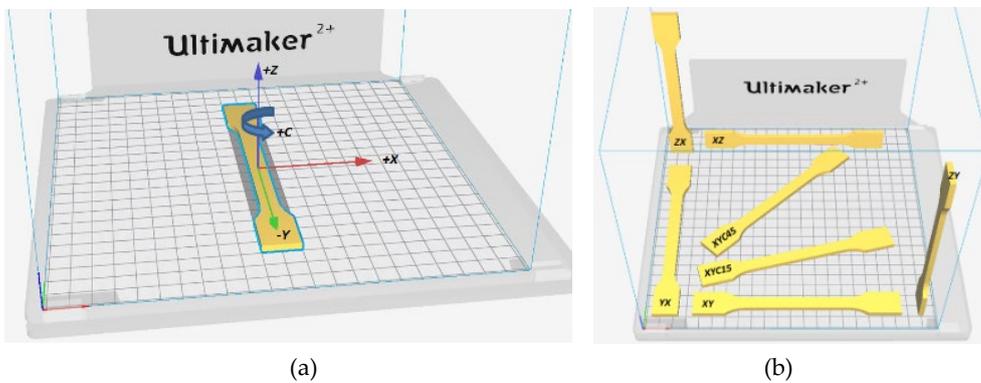


Figure 3.1. (a) Orthogonal orientation of test sample; (b) Code for test sample.

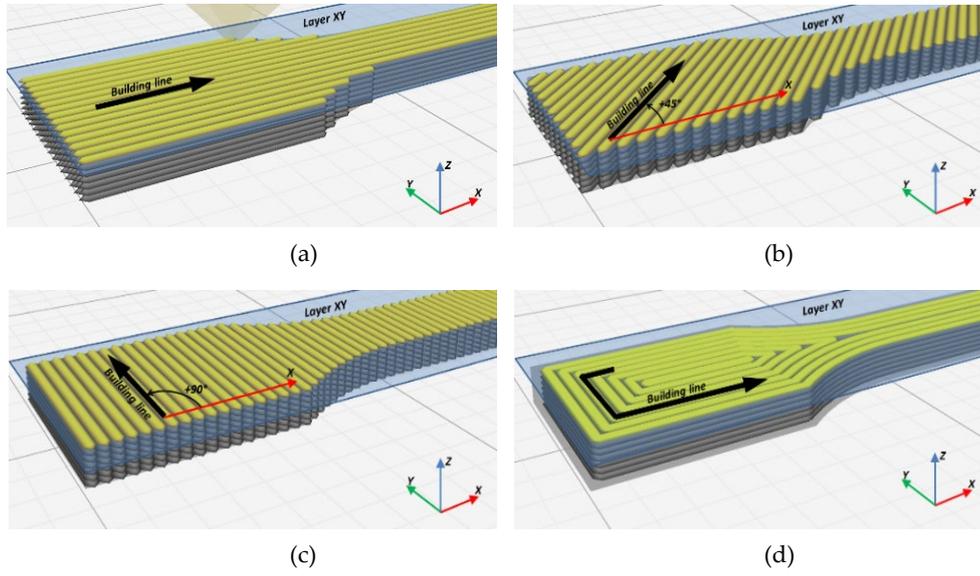


Figure 3.2 (a) XY+0; (b) XY+45; (c) XY+90; (d) XY+P.

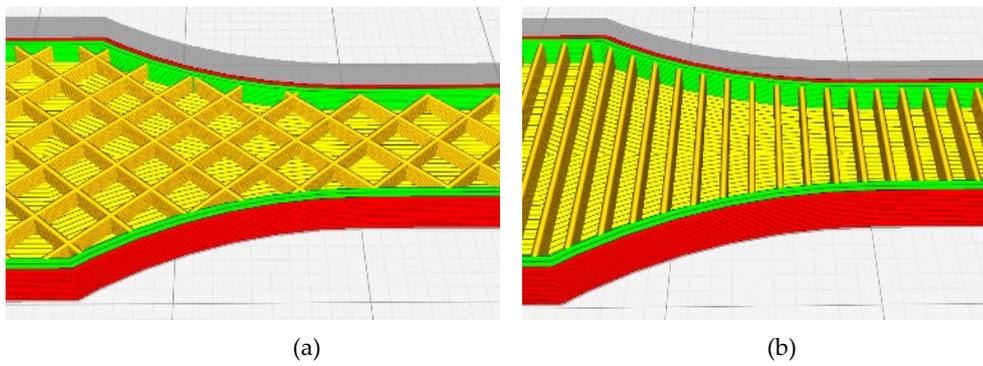


Figure 3.3. (a) Grid+45 (G45); (b) Line +90 (L90).

3.2.2. Experimental method

Poly lactide samples geometries manufactured by FDM 3D printer were evaluated. The commercial 3 mm (1/8") NATURAL PLA FILAMENT PLA3x1 (VELLEMAN NV., Belgium) was used. Typical values of the main mechanical properties of PLA materials are presented in Table 3.1.

Table 3.1. Mechanical properties for PLA materials.

Properties	PLA
Tensile strength (MPa)	47-70
Tensile modulus (GPa)	3.3-3.6
Elongation at break (%)	2.5-6

PLA samples are manufactured using an Ultimaker 2+ printer (Ultimaker B.V., Netherlands). A nozzle of 0.4, a height layer of 0.15 mm, a printing temperature of 210 °C and a build plate temperature of 60 °C, were used. In the currently study, Cura software (Ultimaker B.V., Netherlands) was used to generate G-code files and to command and control all the process parameters. The geometry of the 3D printed samples were modelled using Inventor software (Autodesk, Inc., USA) and imported to Cura as STL file.

Tensile test were performed to analyze the mechanical properties. An Instron 5967 (Illinois Tool Works Inc., USA) of 30 kN load cell at a loading rate of 1 mm/min was used. The experimental data were processed to obtain the stress-strain curves graphs, and to calculate the maximum tensile strength.

Twelve samples have been evaluated (Table 3.2). PLA manufactured sample set consisted of five specimens for each group. Average and standard deviation strength values of the five specimens were taken as the results (Average \pm Standard Deviation). Tests were carried out according to the standards for room temperature.

Samples from 1 to 6 (Type 1A) are based in standard UNE-EN ISO 527-2, while samples from 7 to 9 (Type I) are based in standard ASTM D638-14. Sample 10 shows a non-standard rectangular geometry (Figure 3.4). Samples 11 and 12 show the same

geometry than sample 7. In order to decrease stress concentration, an annealing treatment of 45 °C during 5 hours has been applied in the sample 11. Sample 12 geometry has been obtained as the union of different parts (Figure 3.5) using silicone-based adhesive.

Samples have been manufactured varying different geometrical parameters. Each sample has been code with these parameters separated by underscore to recognize how it was manufactured (Table 3.2). The first parameter coded is the orthogonal and wall lines orientation. Second parameter is 'wall thickness' and it has been identified by e followed by thickness value (in mm). Infill parameters have been identified with the first letter of pattern, followed by infill density percentage and infill lines angle (raster angle). Only a infill density pattern of 25% value has been used. As sample thickness is 4 mm, if thickness wall line is 2 mm, there is not infill pattern in the sample.

Table 3.2. Experimental sample.

Sample	Geometry	Code	Orthogonal orientation	Wall lines orientation	Thickness wall lines (mm)	Infill pattern	Infill lines angle
1	Type 1A	XY+P	XY	P	2	-	-
2	Type 1A	XY+P_e1_G25+45	XY	P	1	Grid	45
3	Type 1A	XY+P_e1_L25+90	XY	P	1	Line	90
4	Type 1A	XY+0	XY	0	2	-	-
5	Type 1A	XYC45+0	XYC45	0	2	-	-
6	Type 1A	YX+0	YX	0	2	-	-
7	Type I	XY+0	XY	0	2	-	-
8	Type I	XY+P_e1_G25+45	XY	P	1	Grid	45
9	Type I	XY+P	XY	P	2	-	-
10	Rectangular	XY+P	XY	P	2	-	-
11	Type I	XY+0	XY	0	2	-	-
12	Type I	XY+0	XY	0	2	-	-

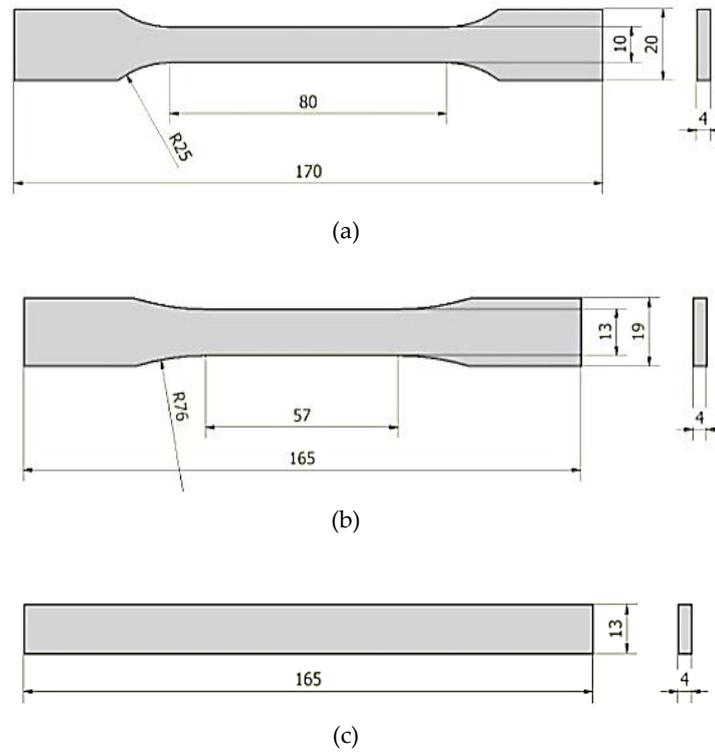


Figure 3.4. (a) Type 1A geometry; (b) Type I geometry; (c) Rectangular geometry.

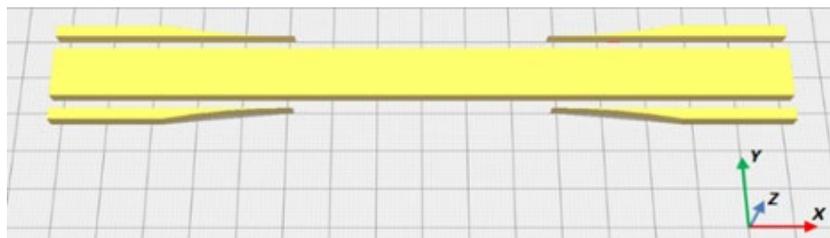


Figure 3.5. Geometry formed as union of different parts (sample 12).

3.3. Results

3.3.1. Tensile test analysis

Stress-strain curves of the samples evaluated have been calculated and are showed in Figure 3.6. These results are consistent with those reported in the literature for PLA material manufactured under different printing conditions [5-7]. Sample with Type 1A geometry exhibits a maximum stress of 49 ± 4 MPa, nevertheless samples 5 and 6 hardly reach 17 ± 3 and 31 ± 6 MPa, respectively. These low mechanical values are due to the direction of the fibers respect to the tensile test direction.

Type I samples present similar curves, being able to appreciate lack of plastic deformation in all of them, except in sample 8. Stress average value is 53 ± 6 MPa, slight higher than Type 1A.

Samples 7, 11 and 12 show the same geometry. Sample 11 has suffered an annealing treatment, which has incurred a decrease in maximum stress, as we expected, although plastic deformation does not increase. Sample 12, manufactured as union of different parts, presents a light change in maximum stress and plasticity.

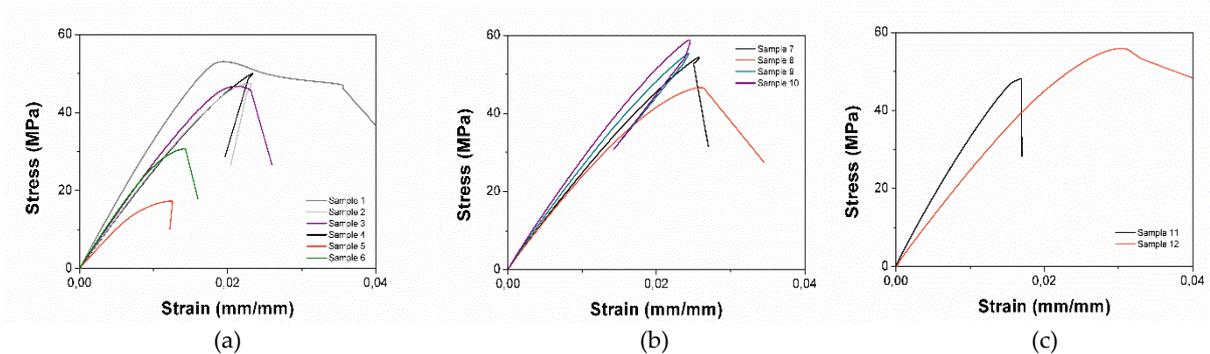


Figure. 3.6. Stress strain curves of (a) Samples 1 to 6; (b) Samples 7 to 10; (c) Samples 11 and 12.

3.3.2. Fracture position analysis

Representative samples after the tensile test are showed in Figure 3.7. Fracture position has been observed in most of analyzed geometries near of the narrow section, when section changes in geometries based on standards (UNE-EN ISO 527-2 and ASTM D638-14), and at the end of the grip fix in rectangular geometry samples (sample 10). Typical stress concentration marks have been observed in these positions (Figure 3.8). These marks coincide with the fracture position of the samples (Figure 3.7 and Figure 3.8), having relationship with stress concentration zones. Only in some specimens of samples 5 and 12 breaking has been observed in the length of the narrow section.

Stress concentration modifies obtained results in tensile test, being necessary to analyze their causes and to develop solutions to avoid them. Stress concentration may be due to geometrical discontinuities, pressure points and thermal shock.

Geometrical discontinuities

Geometry of standard samples has an enough high fillet radius to avoid stress concentration in injection molding plastics samples. In this way, Type 1A geometry samples present a smaller fillet radius than Type I geometry samples. In FDM samples, manufacturing process has influence in properties of final parts. In stress-strain curves, a little plastic zone has been observed (Figure 3.6), this is an indication that PLA has become brittle during the manufacturing process. Visually, a brittle rupture is observed in specimens (Figure 3.7). Fragility increases stress concentration, so that the sample fillet radius could not be enough to avoid it, or that another causes could provoke stress concentration.

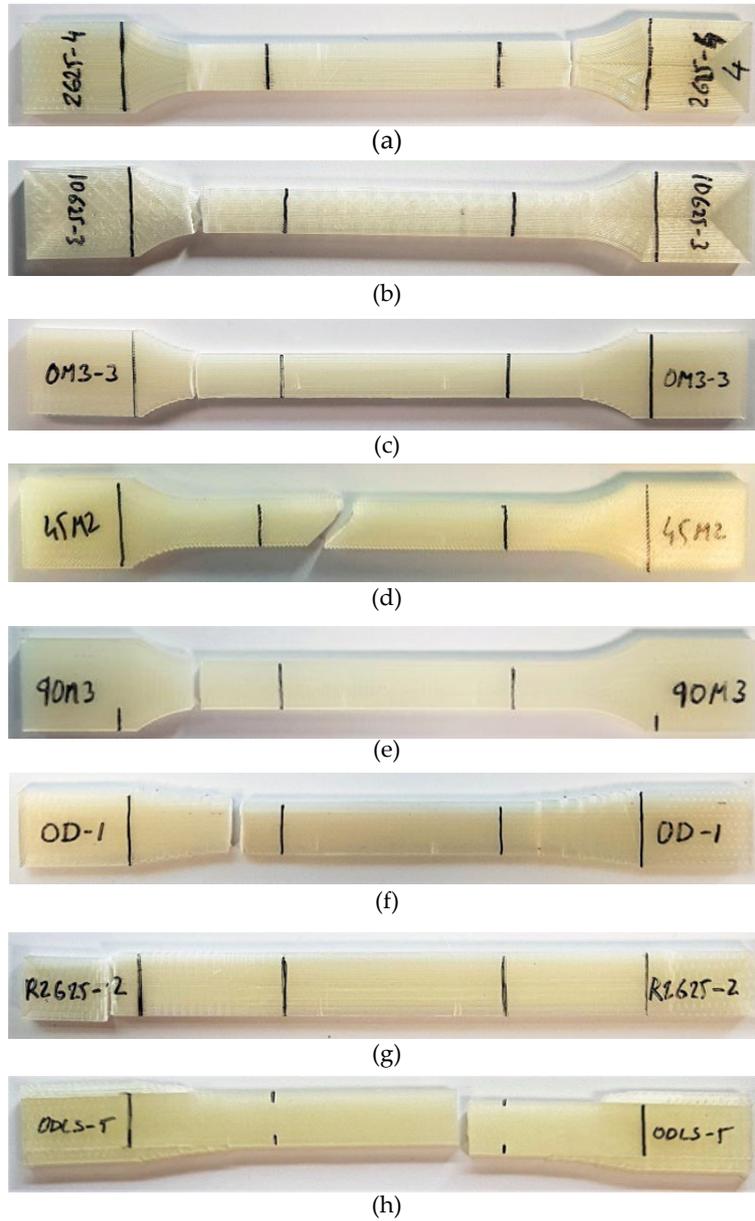


Figure 3.7. (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 4; (d) Sample 5; (e) Sample 6; (f) Sample 7; (g) Sample 10; (h) Sample 12.

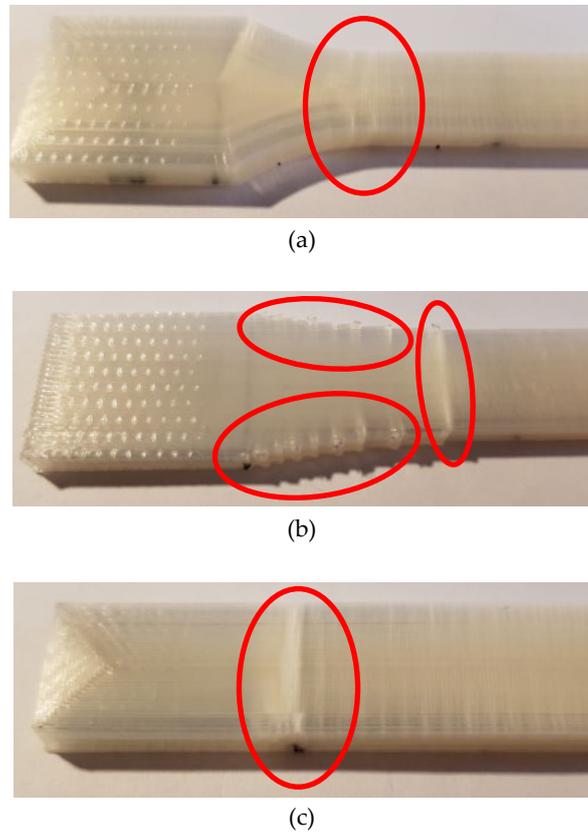


Figure 3.8. Stress concentration in (a) Sample 1; (b) Sample 7; (c) Sample 10.

In samples with Type 1A and Type I geometries, fracture has been observed when section changes, but tensile strength is lower in samples with Type 1A geometry (Figure 3.6a and Figure 3.6b). It is due to the stress concentration effect is more important in geometries with lower fillet radius, as in Type 1A geometry.

In samples with infill pattern (Figure 3.3), stress is supported by wall thickness, and as it is closer to stress concentration points, a major percentage of area is subjected to the effect of stress concentration. This causes lower tensile strength in samples with wall thickness of 1 mm (sample 3 versus sample 1, and sample 8 versus sample 9).

In XY+P samples (Figure 3.2d), where lines keep the direction of the perimeter, it could be expected a significant stress concentration than in XY+0 samples. Nevertheless, tensile strength is similar in samples with Types I geometry (sample 1 vs sample 4), and in samples with Type 1A geometry (sample 9 vs sample 7). Comparing XY+P samples with both geometries (sample 1 vs sample 9), values of stress do not present meaningful differences taking into account fillet radius.

In XY+0 samples (Figure 3.2a), where all lines are in X direction, it could be expected a smaller stress concentration because the building lines do not follow fillet radius, but stress values are similar, even a little lower, to XY+P samples (sample 1 vs 4 and sample 9 vs 7), and breaking also appears when section changes (Figure 3.7c and Figure 3.7f). It is due to that in the raster edges the unions whit the adjacent line form notches (Figure 3.9a), creating concentration points, as observed in Figure 3.8b.

In XY+45 sample (Figure 3.2b), breaking frequently does not appear close to stress concentration zone, so that in this sample, stress concentration effect is lower than in others samples.

In XY+90 sample (Figure 3.2c) fracture appears when section changes. In this case, stress concentration is due to notches formation between adjacent lines in the fillet radius zone.

Rectangular geometry samples have been manufactured to remove the effect of fillet radius. All tested specimens have broken at the end of the grip fix (Figure 3.7g), because at this point there is a stress concentration, not a geometrical one, but due to the pressure difference between the specimen in contact with the grip and the rest of the specimen (Figure 3.11). In stress-strain curves (sample 10 vs sample 7) can be appreciated that tensile strength is superior in the sample with rectangular geometry. It could be said that the effect of pressure in the grip is lower than the change of section in others geometries.

Pressure points

Pressure points can appear due to external forces, e.g. pressure between grip and the specimen (Figure 3.11), as showed in Figure 3.8c. Besides, pressure points can appear during FDM manufacture process. Every manufactured layer generates pressures in the adjacent layer, due to the nozzle width is bigger than the width of the final line. This effect allows the union between lines of the same layer (Figure 3.9b and Figure 3.9c). This difference of size generates a pressure point between lines (Figure 3.10a).

Pressure point effect has been observed in rectangular geometry sample and it could be another cause of the stress concentration in XY+0 samples. In order to reduce notches and pressure points influence, in sample 12, Type I specimens have been manufactured as union of different parts (Figure 3.5), using a silicone-based adhesive, to avoid brittle union. Two of five of tested specimens have not broken close to stress concentration zone (Figure 3.7h), which indicates a reduction of stress concentration. Sample 12 has a tensile strength superior than sample 7, which evidence a decreasing of the negative effect of stress concentration.

Thermal shock

Besides, every manufactured line of the layer generates a sudden temperature change in the adjacent line, generating residual stress and stress concentration (Figure 3.10b). Low ductility of PLA samples manufactured by FDM increases these effects.

In order to evaluate them, an annealing treatment has applied in a sample (sample 11) with Type I geometry and XY+0. Although all tested specimens have broken when section changes, no stress concentration marks are appreciated. In stress-strain curves, a decreasing in tensile strength with respect to sample 7 is observed, due to annealing treatment, therefore a heat treatment is not adequate.

Sample 12 has been assembled with a non-exothermic silicone-based adhesive, eliminating thermal shock influence.

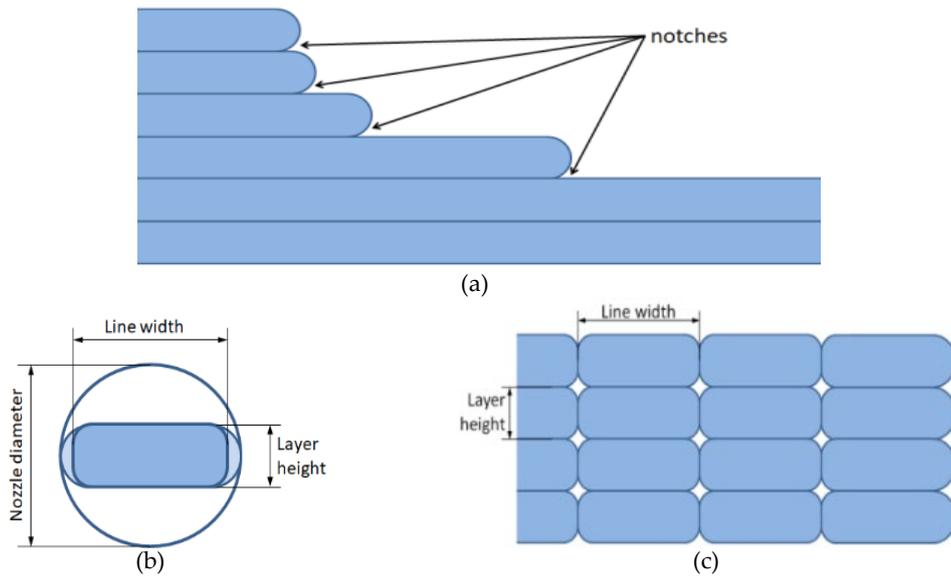


Figure. 3.9. (a) Notches between lines of the same layer; (b) Line section; (c) Layers sections.

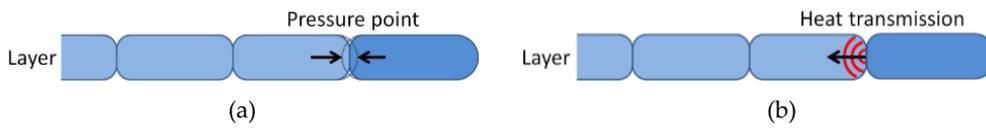


Figure. 3.10. (a) Pressure point between lines; (b) Heat transmission between lines.

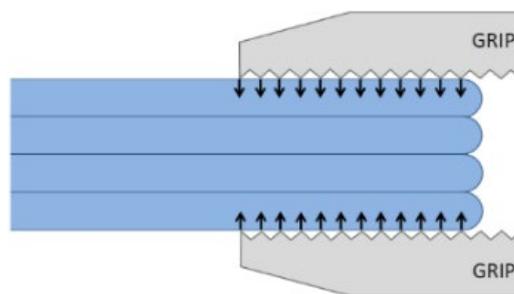


Figure. 3.11. Pressure between grip and specimen.

3.4. Conclusions

In this paper, test samples of Polylactide are manufactured by FDM according to geometries defined in ISO 527 and ASTM D638. PLA without color has allowed to visualize concentration stress zones. Geometrical discontinuities, pressure points and thermal shock have been identified as causes of stress concentration. To avoid stress concentration, an annealing treatment of the samples and some samples as union of different parts are studied.

PLA samples are manufactured varying different geometrical parameters: sample geometry and orthogonal orientation, wall thickness, orientation of building wall lines, infill pattern density and direction, in order to test standards to evaluate tensile stress test results in FDM. In order to define orientation of building lines in each layer, which is not define in standard UNE-EN ISO/ASTM 52921:2017, a nomenclature to code each test sample is developed, taking into account not only this parameter but another ones used.

Mechanical properties of PLA samples are consistent with those reported in the literature. FDM manufacturing process of PLA, compared with another processes as injection molding plastic, fragile parts, increasing stress concentration effects generated during manufacturing. PLA fragility drives to a decrease in the plastic zone. Standards do not solve this problem with the proposal geometries. In Type 1A geometry samples, a maximum stress of 49 ± 4 MPa is reached and in Type I geometry samples an average value of 53 ± 6 MPa is obtained.

Stress concentration can modify obtained results in tensile test and it could be due to geometrical discontinuities, pressure points and thermal shock. Although Type 1A and Type I geometries present stress concentration and sample breaks in this zone, sample with non-standard rectangular geometry does not solve the problem.

An annealing treatment has been applied to avoid stress concentration, but although no stress concentration marks are appreciated, a decrease in tensile strength is observed. Another sample has been manufactured as union of different

parts, observing that stress concentration zone is reduced. Standard Type I samples with wall lines orientation P and manufactured as union of different parts exhibit higher results. Type I geometries, due to an increasing section versus Type 1A, allow testing a wide wall line thickness and infill pattern range values.

3.5. References

1. Lee, J.Y.; An, J.; Chua, C.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Appl. Mater. Today* **2017**, *7*, 120–133, doi:10.1016/j.apmt.2017.02.004.
2. Wohlers, T.T.; Tim Caffrey, R.I.C. *3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry*; **2016**; Wohlers Report 2016 Wohlers Associates, Inc.
3. Dizon, J.R.C.; Espera, A.H.; Chen, Q.; Advincula, R.C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Addit. Manuf.* **2018**, *20*, 44–67, doi:10.1016/j.addma.2017.12.002.
4. Ahn, S.H.; Montero, M.; Odell, D.; Roundy, S.; Wright, P.K. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyp. J.* **2002**, *8*, 248–257, doi:10.1108/13552540210441166.
5. Chacón, J.M.; Caminero, M.A.; García-Plaza, E.; Núñez, P.J. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. *Mater. Des.* **2017**, *124*, 143–157, doi:10.1016/j.matdes.2017.03.065.
6. Wendt, C.; Valerga, A.P.; Droste, O.; Batista, M.; Marcos, M. FEM based evaluation of Fused Layer Modelling monolayers in tensile testing. *Procedia Manuf.* **2017**, *13*, 916–923, doi:10.1016/j.promfg.2017.09.160.
7. Rodríguez-Panes, A.; Claver, J.; Camacho, A.M. The influence of manufacturing parameters on the mechanical behaviour of PLA and ABS pieces manufactured by FDM: A comparative analysis. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, doi:10.3390/ma11081333.
8. Rankouhi, B.; Javadpour, S.; Delfanian, F.; Letcher, T. Failure Analysis and Mechanical Characterization of 3D Printed ABS With Respect to Layer Thickness and Orientation. *J. Fail. Anal. Prev.* **2016**, *16*, 467–481, doi:10.1007/s11668-016-0113-2.

9. Liu, Z.; Wang, Y.; Wu, B.; Cui, C.; Guo, Y.; Yan, C. A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *102*, 2877–2889, doi:10.1007/s00170-019-03332-x.
10. Yao, T.; Deng, Z.; Zhang, K.; Li, S. A method to predict the ultimate tensile strength of 3D printing polylactic acid (PLA) materials with different printing orientations. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *163*, 393–402, doi:10.1016/j.compositesb.2019.01.025.
11. UNE-EN-ISO 527, “Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión”, Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2012.
12. ASTM D638-14:2014, “Standard test method for tensile properties of plastics”, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2014**.
13. Rodríguez-Panes, A.; Claver, J.; Camacho, A.M.; Sebastián, M.Á. Análisis normativo y evaluación geométrica de probetas para la caracterización mecánica de piezas obtenidas por fabricación aditiva mediante FDM. *Actas del XXII Congr. Nac. Ing. Mecánica* **2018**, 1–11.
14. Lanzotti, A.; Grasso, M.; Staiano, G.; Martorelli, M. The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer. *Rapid Prototyp. J.* **2015**, *21*, 604–617, doi:10.1108/RPJ-09-2014-0135.
15. UNE-EN ISO/ASTM 52921:2017, “Terminología normalizada para la fabricación aditiva. Sistemas de coordenadas y métodos de ensayo”, Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, **2017**

© 2019 The Authors. Published by Elsevier B.V.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Peer-review under responsibility of the scientific committee of the 8th Manufacturing Engineering Society International Conference

Capítulo 4

Effect of a Powder Mould in the Post-Process Thermal Treatment of ABS Parts Manufactured with FDM Technology

En este capítulo se expone la publicación titulada “*Effect of a Powder Mould in the Post-Process Thermal Treatment of ABS Parts Manufactured with FDM Technology*” [114]. Este trabajo fue publicado en la revista *Polymers* del año 2021 dentro de la sección *Polymer Processing and Engineering*. Esta revista tuvo un factor de impacto de 4.967 en el JCR de 2021 y se ubica en el cuartil Q1 (35/154).

En esta publicación, se ha propuesto y desarrollado una solución técnica al problema de la deformación durante el post-procesado térmico de materiales plásticos fabricados mediante FDM. Esta técnica, consistente en el uso de un molde de polvo cerámico durante el post-procesado térmico, ha mostrado una efectividad media superior al 80% en cualquiera de las estrategias de fabricación usadas en las probetas.

Para la fabricación de las probetas a ensayar se ha escogido ABS debido a las grandes deformaciones que presenta cuando es sometido a un proceso térmico de

recocido. En cuanto a la forma dimensional de las muestras, se ha seleccionado una única geometría externa simple, basada en la normativa de ensayos a flexión.

Con el fin de buscar la estrategia de fabricación más adecuada para evitar las deformaciones durante el post-procesado, se ha realizado un diseño de experimentos para determinar los ensayos a realizar. Se han evaluado dimensionalmente muestras de cinco probetas fabricadas con una geometría interna basada en líneas depositadas unidireccionalmente, analizando seis direcciones de deposición diferentes, y el uso del molde como solución técnica. Se han tomado como variables de salida las variaciones de longitud, anchura y altura sufridas por cada probeta durante el tratamiento térmico.

Sobre los resultados obtenidos se ha realizado un análisis de varianza (ANOVA) para estudiar si existe una influencia estadística de la dirección de las líneas depositadas y del uso del molde en las deformaciones sufridas en las probetas. Se concluye que la dirección de las líneas que forman la probeta tiene una gran influencia en las deformaciones observadas, siendo máximas cuando la disposición de las líneas depositadas es paralela a la dirección principal de la probeta. Se ha verificado también la influencia positiva del uso del molde para evitar dichas deformaciones en cada estrategia de fabricación analizada.

Un análisis termogravimétrico (TG) en las muestras obtenidas, ha permitido comprobar que el post proceso térmico, al que se ha sometido las probetas, no ha provocado pérdidas de masa por degradación del polímero, validando los datos dimensionales obtenidos.

Article

Effect of a Powder Mould in the Post-Process Thermal Treatment of ABS Parts Manufactured with FDM Technology

Joaquín Lluch-Cerezo ^{1,2,*} , Rut Benavente ^{1,3}, María Desamparados Meseguer ¹ and Juan Antonio García-Manrique ¹ 

¹ Department of Mechanical Engineering and Materials, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain; rutbmr@upv.es (R.B.); amesegue@mcm.upv.es (M.D.M.); jugarcia@mcm.upv.es (J.A.G.-M.)

² Engineering Research Team, Florida Universitaria, 46470 Catarroja, Spain

³ Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

* Correspondence: jollucer@upv.es

Polymers (Basel). 2021, 13, 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym13152422>

Abstract

The post-process thermal treatment of thermoplastics improves their mechanical properties, but causes deformations in parts, making them unusable. This work proposes a powder mould to prevent dimensional part deformation and studies the influence of line building direction in part deformations in a post-process thermal treatment of 3D printed polymers. Two sets of ABS (acrylonitrile butadiene styrene) test samples manufactured by fused deposition modelling (FDM) in six different raster directions have been treated and evaluated. One set has been packed with a ceramic powder mould during thermal treatment to evaluate deformations and mould effectiveness. Thermogravimetric tests have been carried out on ABS samples, concluding that the thermal treatment of the samples does not cause degradations in the polymeric material. An analysis of variance (ANOVA) was performed to study internal building geometry and mould influence on part deformation after the thermal treatment. It can be concluded that powder mould considerably reduces dimensional deformations during the thermal treatment process, with length being the most affected dimension for deformation. Attending

to the length, mould effectiveness is greater than 80% in comparison to non-usage of moulding, reaching 90% when the building lines are in the same direction as the main part.

Keywords: fused deposition modelling (FDM); post-process thermal treatment; thermal part deformations; acrylonitrile butadiene styrene (ABS); powder mould

4.1. Introduction

Fused deposition modelling (FDM) has become the most widely adopted additive manufacturing technology for manufacturing complex structures. This success can mainly be attributed to its extraordinary ability to manufacture complex parts without special tooling, besides significantly reducing material waste, time and cost process of manufacturing prototypes [1]. Despite the proliferation of this manufacturing technology, FDM is used in a few functional parts because they have anisotropic characteristics [2,3,4] and their mechanical properties are usually inferior to those parts fabricated through injection moulding [5]. The mechanical properties of parts manufactured with the FDM process depend on several variables, such as parameters related to process conditions, parts orientation during manufacturing, percentage filling, space between filaments, etc. [6,7,8]. On the other hand, internal micro-void patterns and residual thermal stresses resulting from the manufacturing process also affect the mechanical properties of the final part [9,10,11]. Residual stresses are significant during material consolidation of the deposited layers, due to different factors: thermal or cooling stresses owed to differential cooling and building line orientation, resulting in internal stresses, and quenching stresses caused by cooling too quickly below the glass transition point before thermodynamic equilibrium is archived [12]. Additionally, residual stresses are influenced by the part manufacturing direction and its position during manufacturing [13].

The quality and mechanical properties of FDM parts can be improved if modifications before, on site and after manufacturing are made. In order to improve the quality, some works have developed a control system for the most common additive manufacturing processes and materials, including dimensional parts

control [14]. Other studies improve the properties evaluating the effect of infill parameters [15,16], such as layer thickness, raster direction and layup order. These parameters have a significant effect on the mechanical performance. The anisotropic behaviour of parts could be minimized when FDM fabrication process parameters are properly configured [17]. Other authors evaluate the process parameters' effect on stress accumulation during the deposition process. They conclude that stress accumulations are related to part distortions and depend on building parameters, such as layer thickness and line width [18]. Nevertheless, a proper selection of FDM parameters could improve the mechanical properties and it is possible to reach the obtained result using injection-moulded parts [19].

The most promising results to improve quality and mechanical properties have been found in post-manufacturing processes. One study designed and fabricated a device that uses acetone to modify FDM ABS parts surface to enhanced quality by providing smooth surfaces and fix imperfections [20]. On the other hand, other studies improve dimensional accuracy eliminating edge part defects by the laser-cutting post-process [21]. Thermal annealing is one of the best performing post-processes in FDM. The parts are heated between the glass transition and melting point temperature for a fixed time period and cooled to room temperature [22]. Annealing promotes the relaxation of residual stresses developed during cooling after building process, thanks to the molecular mobility of the amorphous fraction. Residual stresses can be related to dimensional deformations of the part [23]. The literature shows that heating ABS parts above its glass transition temperature produces material reflow that reduces internal micro-voids; therefore, annealing has positive results on the mechanical properties of ABS parts [24]. Annealing post-process increases interlayer adhesion and improves mechanical properties, therefore reducing the internal thermal stress that occurs as a result of manufacturing and the anisotropy of FDM parts. These improvements may significantly modify the structure and properties of FDM parts and depend on annealing temperatures, cooling methods and times, etc. They should be considered by the processing industry [25,26]. However, other studies have shown that thermal post-process annealing affects some infill patterns more than others. Additionally, these thermal treatments can cause deformations in the parts that make them unusable [25,27]. In

addition, during the thermal process, mass loss may occur in the parts, which could result in a dimensional decrease of the part. These losses would occur in mass fraction of volatiles [28].

Tensile testing shows more positive results in semi-crystalline materials (PLA and Cu-PLA) than in the amorphous materials (ABS and Al-ASA), since the latter only show a small increment in tensile strength. Nevertheless, under the most aggressive annealing conditions, ABS 3D printed parts' inter-laminar toughness increases more than 2700% than the non-annealed baseline material [29]. Therefore, if a significant improvement in the properties of ABS parts subjected to thermal post-processing is to be obtained, temperatures and times will have to be increased, leading to unacceptable deformations of the treated parts.

To avoid part deformations during thermal treatments, a recent study has packed complex-shaped parts in sodium chloride powder during the thermal remelting process [30]. An analysis of the treated parts reveals an improved internal structure that increases mechanical and changes optical properties. No noticeable part deformation was observed after the thermal process. However, several samples developed defects due to inadequate powder packing. Another study characterizes deformations and residual stress in FDM ABS parts under thermal treatment, obtaining shrinkages and displacement fields, and relating them to two key processing parameters: raster angle and printing speed [31].

Powder packing could be the most promising method to avoid part deformations during the thermal post-process. However, there is currently no work evaluating the effectiveness of this method. This work aims to evaluate the effectiveness of ceramic powder mould packing when aiming to avoid or minimize part deformations in 3D printed parts during thermal post-processes. The temperature and time of the thermal treatment have been increased in comparison with another studies [24] in order to obtain significant part deformations. To avoid undesired reactions during heat treatment, alumina has been selected as ceramic powder, because it is an inert material and does not react with plastic parts.

In this paper, dimensional part deformation in post-process thermal treatment is studied, in addition to the influence of part line building direction on the effectiveness of the mould to avoid part deformations. To reach this objective, variation of part dimensions (length, width and height) will be measured according to their line building direction. The thermal decomposition of the ABS is studied via thermogravimetric analysis (TGA) in order to ensure that mass loss is not noticeable in treated parts and is used to validate dimensional results, because mass loss might affect part dimensions. This work also develops an analysis of variance (ANOVA) to evaluate the effect of internal geometry and mould packaging in part deformation.

4.2. Materials and Methods

4.2.1. Test Specimens Design and Manufacturing

ABS sample geometries manufactured by FDM were printed in the lab and subsequently evaluated. The commercial 2.85 mm White ABS 3D Printer Filament Material (Ultimaker B.V., Gerdelmalsen, The Netherlands) was used. The values of the main thermal properties of ABS material used in this paper are as follows: the melting temperature range was 225–245 °C (test method according to ISO 294-1:2017 [32]) and the glass transition temperature was 97 °C (test method according to ISO 306:2013 [33]).

The samples were manufactured according to standard ISO 179-1:2010 [34] Type 1 (Figure 4.1) due to its external geometrical simplicity, which allowed us to print all building lines in a single direction and avoid stress concentration [16].

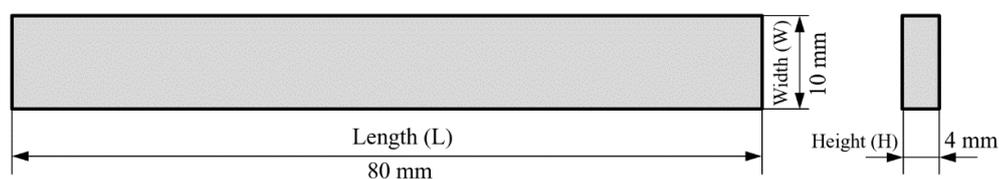


Figure 4.1. ISO 179-1:2010 Type 1 geometry.

ABS samples were manufactured using an Ultimaker 3 Extended printer (Ultimaker B.V., Gerdelmalsen, The Netherlands) equipped with a 0.4 mm-diameter nozzle. All building lines of each specimen have been printed without differences between infill lines, wall lines and bottom and top layer lines. A unidirectional raster orientation with a 100% density infill line pattern was chosen. In the fabrication process, the following values were used: printing speed of 60 mm/s, temperature of 240 °C and build plate temperature of 80 °C. In order to reduce the interaction between lines of the same layer, a layer height of 0.2 mm and a line width of 0.5 mm were chosen (Figure 4.2).

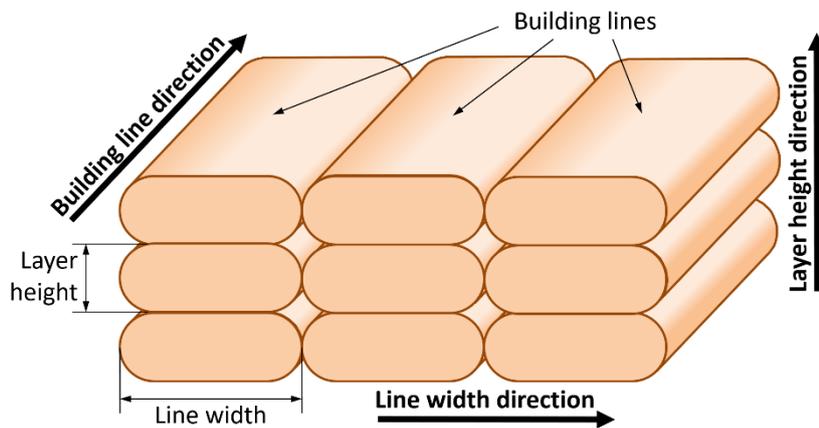


Figure 4.2. Building line dimensions.

Cura software (4.9.1 Version, Ultimaker B.V., Gerdelmalsen, The Netherlands) was used to generate G-code files and to command and control all the process parameters. 3D printed sample geometries were modelled using Inventor software (Version 2019, Autodesk, Inc., San Rafael, CA, USA) and imported to Cura.

Internal Geometry

In order to manufacture and to code samples test, Standard ISO/ASTM 52921:2013 [35] was used to define orthogonal layer orientation with respect to the

coordinate system of the 3D printer machine. As the orientation of building lines in each layer is not defined in this Standard, a nomenclature to code each test sample was developed, taking into account the orientation of building direction lines [4]. The samples with six different internal geometries based in building line directions were manufactured and coded as shown in Figure 4.3.

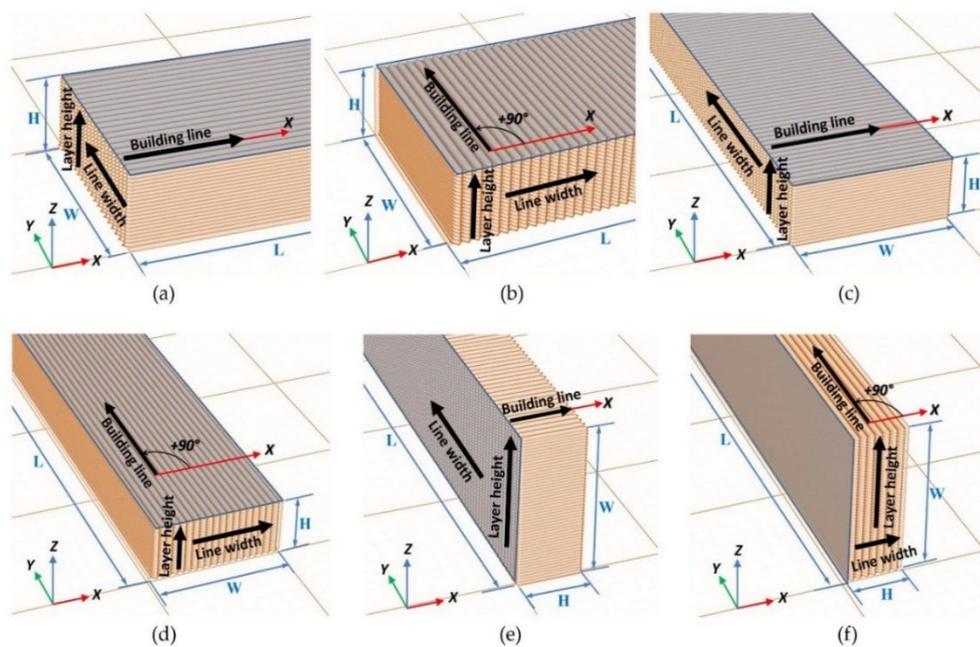


Figure 4.3. Internal sample geometry code: (a) XY + 0; (b) XY + 90; (c) YX + 0; (d) YX + 90; (e) YZ + 0; (f) YZ + 90.

For each internal geometry, the directions of each dimension of the building lines (Figure 4.2) can be related to directions of the outer dimensions of the sample: length (L), width (W) and height (H) (Table 4.1).

Table 4.1. Relationship between dimensions of the building lines and the directions of the sample dimensions for each type of internal sample geometry.

Internal Sample Geometry	Building Line Direction	Line Width Direction	Layer Height Direction
XY + 0	L	W	H
XY + 90	W	L	H
YX + 0	W	L	H
YX + 90	L	W	H
YZ + 0	H	L	W
YZ + 90	L	H	W

4.2.2. Thermal Post-Process Treatment

The samples set were introduced on a dry alumina powder bed inside a non-stick steel container (Figure 4.4a) and they were covered with an upper-layer alumina powder (Figure 4.4b), forming a ceramic mould around specimens in order to avoid deformations due to creep. A one-centimetre-thick alumina powder was used in both layers. Other samples were placed outside the mould (Figure 4.4c) to compare mould effectiveness. Samples are packed in aluminium oxide powder with granulometry of 150 micrometres and 99.78% purity (Protechno, Girona, Spain). The powder granulometry used was lower than layer height to ensure that no details were lost from the part surface. Ceramic powder was packed around the specimens with a pressure of 12 g/cm², forming an expendable mould. For this purpose, another steel container with a metal plate of 7 kg was placed on top, covering the entire surface of the ceramic powder. To ensure constant pressure in the mould, the metal plate was maintained throughout the thermal process. No binding agents were used because the pressure was enough to ensure that the ceramic powder behaved as a solid.

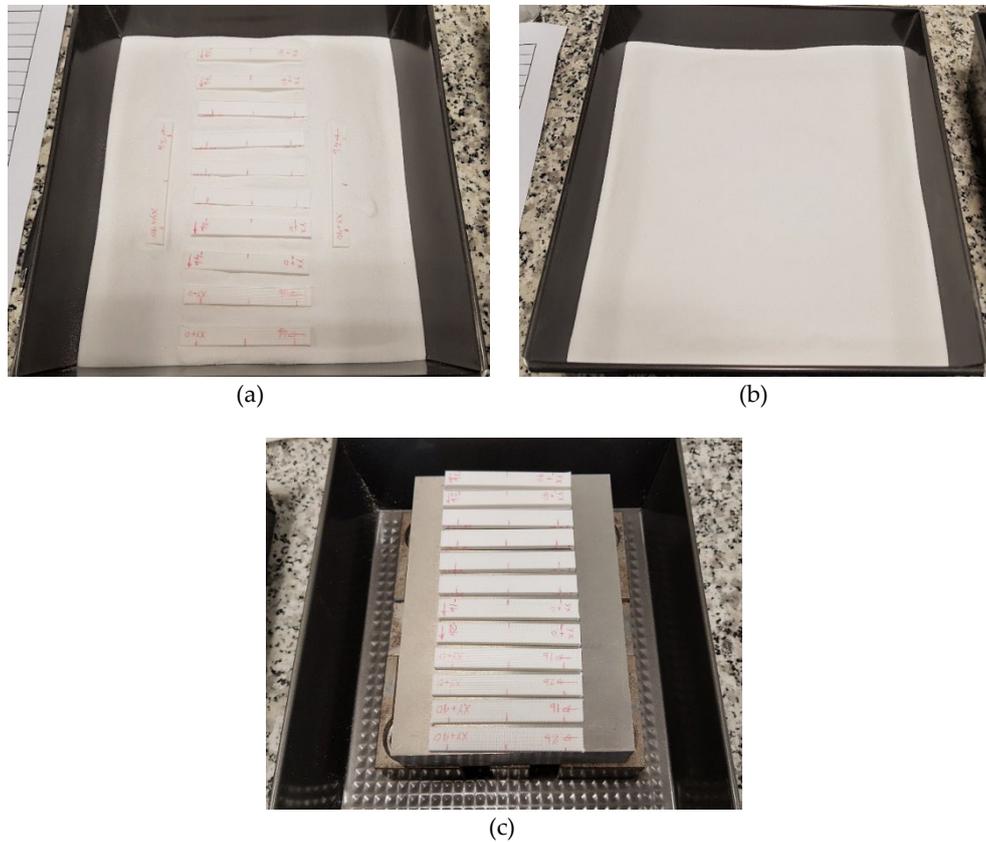


Figure 4.4. (a) Samples set inside of the mould over a powder layer of 1 cm; (b) upper alumina powder layer of 1 cm covers samples; (c) samples set outside the mould, over the 7 kg metal plate.

Samples were heat treated in a convection furnace at a temperature of 135 °C (38 °C above ABS glass transition temperature) for 120 min. A 10 °C /min ramp was used to ensure that temperature inside the mould reached 135 °C. Before unpacking samples, the mould was kept in the furnace until it reached room temperature.

4.2.3. Design of Experiments

The internal geometry and the utilization of ceramic mould for packing samples were the variables considered to study dimensional deformations in samples after the thermal treatment process. The Taguchi's method for two variables at different levels was used to elaborate the design of experiments (Table 4.2).

Table 4.2. Variables and levels.

Level	1	2	3	4	5	6
Internal geometry	XY + 0	XY + 90	YX + 0	YX + 90	YZ + 0	YZ + 90
Ceramic mould	NO	YES				

A full factorial design was used to determine the combination of variable levels to use for each experimental case (Table 4.3). Five replicas of each experiment were carried out.

Table 4.3. Experimental parameters.

Test	Internal Geometry	Ceramic Mould
1	XY + 0	NO
2	XY + 90	NO
3	YX + 0	NO
4	YX + 90	NO
5	YZ + 0	NO
6	YZ + 90	NO
7	XY + 0	YES
8	XY + 90	YES
9	YX + 0	YES
10	YX + 90	YES
11	YZ + 0	YES
12	YZ + 90	YES

The experimental test was classified in two sets. Set 1 included samples from 1 to 6, where the ceramic mould was not used. Set 2 included samples from 7 to 12,

where the ceramic mould was used, allowing us to study the mould effectiveness to prevent dimensional deformation in samples (Figure 4.5).



Figure 4.5. (a) Samples before thermal treatment in the furnace; (b) after thermal process, deformation is clearly visible in samples of Set 1.

Dimensional measurements (length, width and height) were carried out in all tests to evaluate deformations on samples. The length (L), width (W) and height (H) values of each specimen are taken before and after thermal treatment in order to evaluate dimensional changes. The width (W) and height (H) values were obtained as the average of values in three sections of each specimen (Figure 4.6). The measurements were carried out with an electronic digital calliper instrument (Resolution = 0.01 mm, Accuracy = ± 0.03 mm) according to the standard methods.

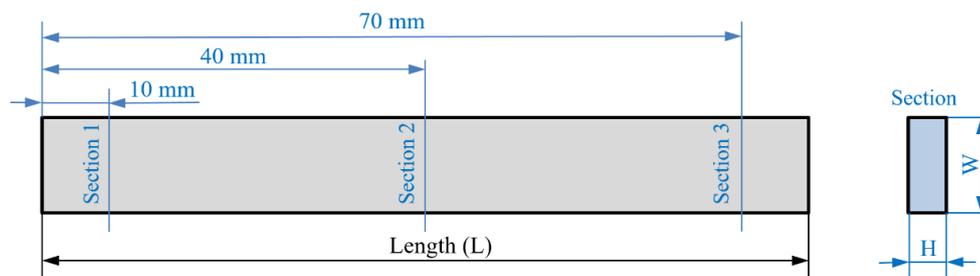


Figure 4.6. Measured sections in each specimen.

In each specimen, ΔL , ΔW , and ΔH are calculated according to ISO 294-4:2018 [36] using Equations (4.1)–(4.3). Subscripts f and o indicate, respectively, measurements of each property evaluated after and before the thermal post-process.

$$\Delta L = 100 \cdot \frac{L_f - L_o}{L_o} \quad (4.1)$$

$$\Delta W = 100 \cdot \frac{W_f - W_o}{W_o} \quad (4.2)$$

$$\Delta H = 100 \cdot \frac{H_f - H_o}{H_o} \quad (4.3)$$

4.2.4. Thermogravimetric Analysis

The thermal decomposition of the samples was carried out with a Thermogravimetric Analyzer (TGA-Q50, TA Instruments, NewCastle DE, USA). A Ni standard reference was used for the temperature calibration of TGA. The nitrogen flow was 40.0 mL min⁻¹ through the balance. Samples were spread on a platinum pan and the gas over the sample was nitrogen or air at 60.0 mL min⁻¹.

4.3. Results and Discussion

Table 4.4 shows the average measurements observed in variations of length (ΔL), width (ΔW) and height (ΔH) for all specimens in each sample. Negative values represent a decrease in percentage, while positive values represent an increase in percentage in every evaluated dimension.

Table 4.4. Average dimensional changes after thermal treatment.

Internal Geometry	Set 1 (without mould)				Set 2 (with Mould)			
	Test	ΔL (%)	ΔW (%)	ΔH (%)	Test	ΔL (%)	ΔW (%)	ΔH (%)
XY + 0	1	-10.72	0.34	12.25	7	-1.34	-1.56	3.77
XY + 90	2	-2.01	-5.85	8.10	8	-0.33	-4.00	3.68
YX + 0	3	-2.09	-5.78	8.63	9	-0.39	-3.78	4.88
YX + 90	4	-11.68	-0.02	14.94	10	-0.93	-0.79	2.53
YZ + 0	5	-2.68	7.60	-5.66	11	-0.33	2.42	-3.80
YZ + 90	6	-10.91	13.08	-0.39	12	-1.16	1.24	-1.61

The values obtained for the average dimensional variations are represented in the bar charts in Figure 4.7. It can be observed that using a ceramic powder mould reduces the dimensional variations in the samples after thermal treatment, while the dimensional variation in samples without the mould during thermal treatment is quite significant.

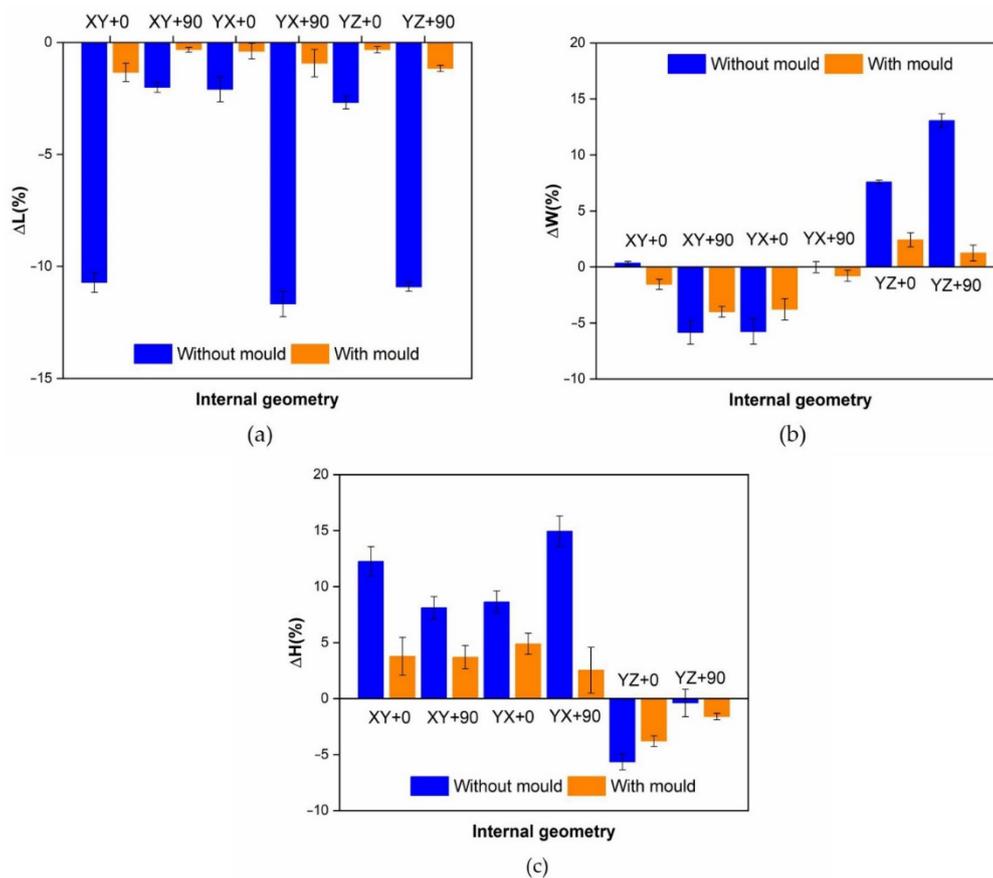


Figure 4.7. Variations attending to internal geometry and powder mould usage.
 (a) Length variations; (b) width variations;
 (c) height variations.

The results show a decrease in the length (L) and the width (W), and an increase in the height (H) dimension for XY + 0, XY + 90, YX + 0 and YX + 90 internal geometries. On the other hand, in YZ + 0 and YZ + 90 internal geometries, a decrease in length (L) and height (H), and increase in width (W) dimension is observed. Shrinkage is always higher in the direction of the building lines, and the mould reduces deformations in all cases.

An analysis of variance (ANOVA) was performed to quantify the mould effectiveness to avoid dimensional variations during the thermal process in samples with different building directions (Tables 4.5–4.7). In order to analyse the significant effect of the factors on responses, an F test with a level significance of 0.05 has been used. Tables 4.5–4.7 show that internal geometry and the use of ceramic mould have significant effect on all dimensional changes produced after thermal post-process.

Table 4.5. ANOVA for ΔL .

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Ratio	p Value
A: Internal geometry	0.0349	5	0.0070	487.32	0.0000
B: Mould	0.0528	1	0.0528	3686.22	0.0000
INTERACTIONS					
AB	0.0246	5	0.0049	343.45	0.0000
RESIDUALS	0.00069	48	0.000014		
TOTAL (CORRECTED)	0.1130	59			

Table 4.6. ANOVA for ΔW .

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Ratio	p Value
A: Internal geometry	0.1236	5	0.0247	535.59	0.0000
B: Mould	0.0105	1	0.0105	226.51	0.0000
INTERACTIONS					
AB	0.0342	5	0.0068	148.37	0.0000
RESIDUALS	0.0022	48	0.000046		
TOTAL (CORRECTED)	0.1705	59			

Table 4.7. ANOVA for ΔH .

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Ratio	<i>p</i> Value
A: Internal geometry	0.1508	5	0.0302	212.69	0.0000
B: Mould	0.0336	1	0.0336	237.17	0.0000
INTERACTIONS					
AB	0.0324	5	0.0065	45.77	0.0000
RESIDUALS	0.0068	48	0.00014		
TOTAL (CORRECTED)	0.2237	59			

4.3.1. Internal Geometry Influence

Fisher’s Least Significant Difference (LSD) procedure was used to discriminate between mean values. No statistically significant differences were observed between the internal geometry XY + 0 vs. YX + 90 and XY + 90 vs. YX + 0 in any of the dimensions analysed (Table 4.8). These pairs of internal geometries have been included because some studies [13] show that in some 3D printers the position of parts in the build plate can generate residual tensions and subsequent deformations. However, in these tests, the 3D printer has not generated differences between them.

As shown by the ANOVA and bar charts (Figure 4.7), a strong influence of internal geometry on the dimensional variations of samples was observed. Samples made with building lines in the main sample direction (XY + 0, YX + 90 and YZ + 90 samples) show five times more length deformation than the samples made with building lines in a perpendicular direction to the main sample direction (XY + 90, YX + 0 and YZ + 0). If a mould is used, three times longer deformation is shown. Attending to width (W) deformation, samples with building lines in the direction of the width of the part (XY + 90 and YX + 0) present elevated shrinkage. In samples with building lines in the height direction (YZ + 0 and YZ + 90), shrinkage only appears in this direction. It can be concluded that there is a relationship between building line directions and the shrinkages in the part.

Table 4.8. Dimension deformation showing significant differences between internal geometries (* denotes a statistically significant difference).

Contrast	Sig. L	Difference L	Sig. W	Difference W	Sig. H	Difference H
XY + 0 vs. XY + 90	*	-0.04861	*	0.04318	*	0.02121
XY + 0 vs. YX + 0	*	-0.04783	*	0.04173	*	0.01253
XY + 0 vs. YX + 90		0.00276		-0.00201		-0.00724
XY + 0 vs. YZ + 0	*	-0.04524	*	-0.05614	*	0.12738
XY + 0 vs. YZ + 90		0.00007	*	-0.07763	*	0.09010
XY + 90 vs. YX + 0		0.00078		-0.00145		-0.00868
XY + 90 vs. YX + 90	*	0.05137	*	-0.04519	*	-0.02845
XY + 90 vs. YZ + 0		0.00337	*	-0.09932	*	0.10617
XY + 90 vs. YZ + 90	*	0.04868	*	-0.12081	*	0.06889
YX + 0 vs. YX + 90	*	0.05059	*	-0.04374	*	-0.01977
YX + 0 vs. YZ + 0		0.00259	*	-0.09787	*	0.11485
YX + 0 vs. YZ + 90	*	0.04790	*	-0.11936	*	0.07757
YX + 90 vs. YZ + 0	*	-0.04800	*	-0.05413	*	0.13462
YX + 90 vs. YZ + 90		-0.00269	*	-0.07562	*	0.09734
YZ + 0 vs. YZ + 90	*	0.04531	*	-0.02149	*	-0.03728

Table 4.9 shows deformations in the building line, line width and layer height directions. The deformation of samples during the thermal treatment mainly appears in the direction of the building lines and layer height. Elongations always appear in the layer height direction, because building lines shrink the part in its direction. There is a major deformation in the layer height direction than in the line width direction due to the larger contact area between building lines in this direction (Figure 4.2). It demonstrates the influence of these parameters in part deformations during the thermal process. On the other hand, the average deformations in the line width were ten times smaller than in the layer height direction due to the small contact zone, because the value of the line width is 0.5 mm, instead of the 0.2 mm value of the layer height. If a mould is used, this difference decreases up to five times.

Table 4.9. Deformations between dimensions of the building lines and the directions of the sample dimensions for each type of internal sample geometry.

Internal Geometry	Set 1 (without Mould)			Set 2 (with Mould)		
	Building Line Direction (%)	Line Width Direction (%)	Layer Height Direction (%)	Building Line Direction (%)	Line Width Direction (%)	Layer Height Direction (%)
XY + 0	-10.72	0.34	12.25	-1.34	-1.56	3.77
XY + 90	-5.85	-2.01	8.10	-4.00	-0.33	3.68
YX + 0	-5.78	-2.09	8.63	-3.78	-0.39	4.88
YX + 90	-11.68	-0.02	14.94	-0.93	-0.79	2.53
YZ + 0	-5.66	-2.68	7.60	-3.80	-0.33	2.42
YZ + 90	-10.91	-0.39	13.08	-1.16	-1.61	1.24

In Table 4.9, samples can be grouped in two sets: XY + 0, YX + 90, YZ + 90 in the first set and XY + 90, YX + 0, YZ + 90 in the second one. Deformations in building line, line width and layer height directions are similar in every set. Deformations during the thermal treatment are more important if the building line direction matches the main length of the part. All these effects are observed independently if a mould is used or not. For this reason, in order to reduce deformations, building lines directions at 90° to the longest dimension of the part should be selected to manufacture it.

4.3.2. Ceramic Mould Effectiveness

Using a ceramic mould during the thermal post-process has a clear influence on decreasing all dimension deformations (Figure 4.7). Nevertheless, the length (Figure 4.7a) is the most affected dimension for deformation. For this reason, length will be used to evaluate mould effectiveness in all internal geometries studied.

In order to measure mould effectiveness, Equation (4.4) is used, E being the mould effectiveness to avoid deformations in the length L during the thermal post-process.

$$E = 1 - \frac{\Delta L_{\text{with mould}}}{\Delta L_{\text{without mould}}} \quad (4.4)$$

The mould effectiveness for each evaluated direction is shown in Table 4.10.

Table 4.10. Mould effectiveness.

Internal Geometry	Mould Effectiveness
	E (%)
XY + 0	87.52
XY + 90	83.64
YX + 0	81.19
YX + 90	92.03
YZ + 0	87.75
YZ + 90	89.34

It can be observed that mould effectiveness decreased when parts are fabricated with XY + 90 y YX + 0 internal geometries, due to the fact that the largest shrinkages during the thermal process were produced in the direction of the manufacturing lines.

Deformations in significant internal geometries are shown in Figure 4.8. In all cases, the effectiveness of the mould is clearly visible because it reduces sample deformation. Nevertheless, samples with internal geometries XY + 0 and YZ + 0 are less affected by deformations in a thermal post-process. It can be concluded that mould is less necessary when building lines are perpendicular to main part dimension. On the other hand, XY + 0 and YZ + 90 samples are stronger affected by deformations, being the mould that is highly recommended when the building lines are in the same direction that main part dimension.

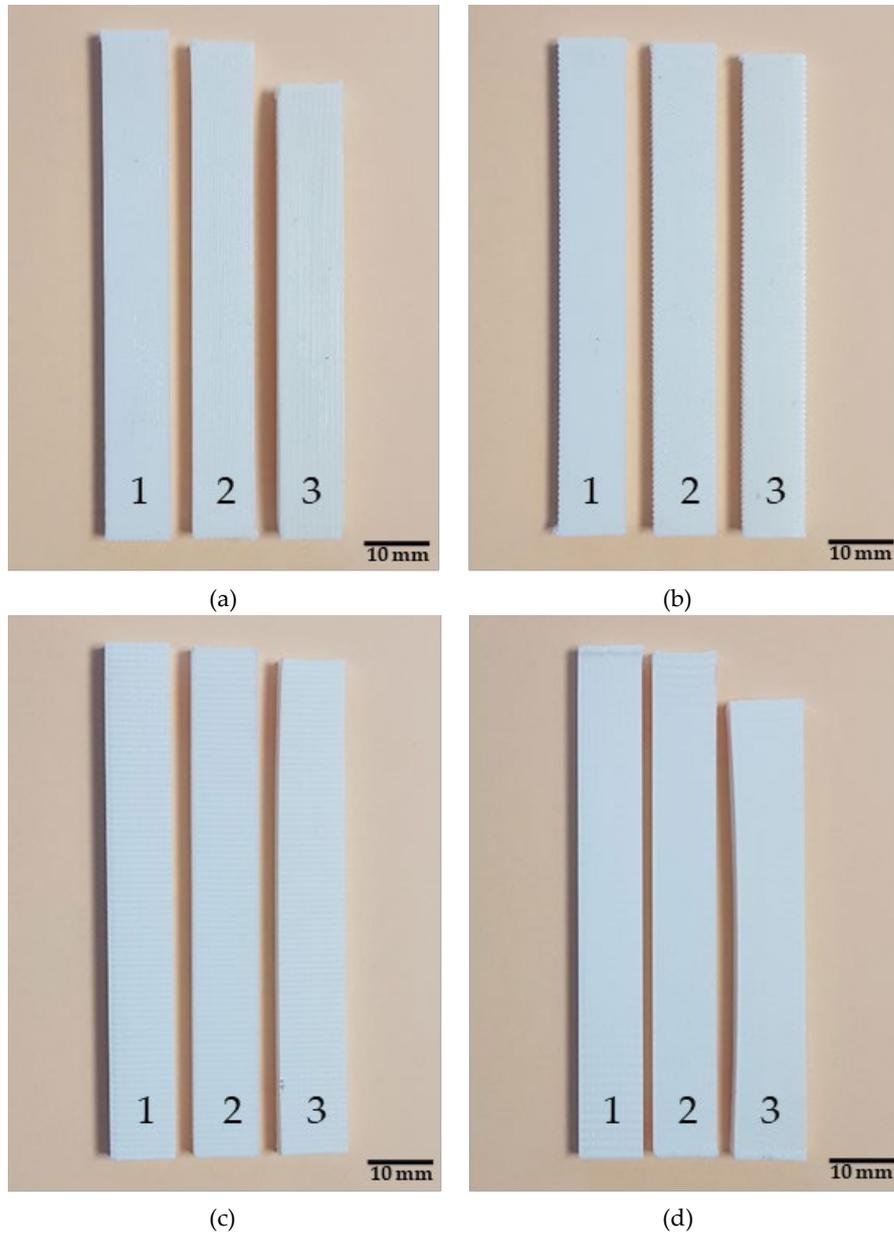


Figure 4.8. Specimen comparison before thermal process (1), after thermal process with mould (2) and after thermal process without mould (3). (a) XY + 0 Samples; (b) XY+90 Samples; (c) YZ + 0 Samples; (d) YZ + 90 Samples.

Figure 4.8 shows that, in order to avoid deformations in a thermal post-process without using a mould, the best strategy is to use XY + 90 or YZ + 90 internal geometries, as observed in Table 4.4.

4.3.3. Thermogravimetric Analysis

In order to determine whether the thermal treatments performed on ABS samples modify their composition, thermogravimetric tests have been carried out [28,37].

Figure 4.9 shows the thermogravimetric/differential thermogravimetric (TG/DTG) curves before thermal process, after thermal process with mould and after thermal process without mould for XY + 0, XY + 90, YX + 0, YX + 90, YZ + 0 and YZ + 90 for ABS samples.

A small degradation step was observed between room temperature and 350 °C with mass loss less than 4 %. The main degradation step starts and ends between 350 and 550 °C. The residue at 550 °C is in the vicinity of 7 %. From an inspection of the DTG curves, it is clear that the main degradation of ABS takes place in two steps. The first degradation step corresponds to the loss of the volatile compounds [37,38]. The second step corresponds to the breaking of the stronger bonds from the reticulated product of the first step, referring mainly to the scission of C-C main chain bonds [38,39].

In Figure 4.9, it can be observed that the two degradation steps are consecutive and appear partially overlapping in the range 350–550 °C; in this research, to simplify the calculations, the separate steps will not be considered. Thus, two temperature ranges have been established for weight loss measurements: from 25 to 350 °C (light fraction) and from 350 to 550 °C (heavy fraction). The inorganic residue was obtained at 550 °C.

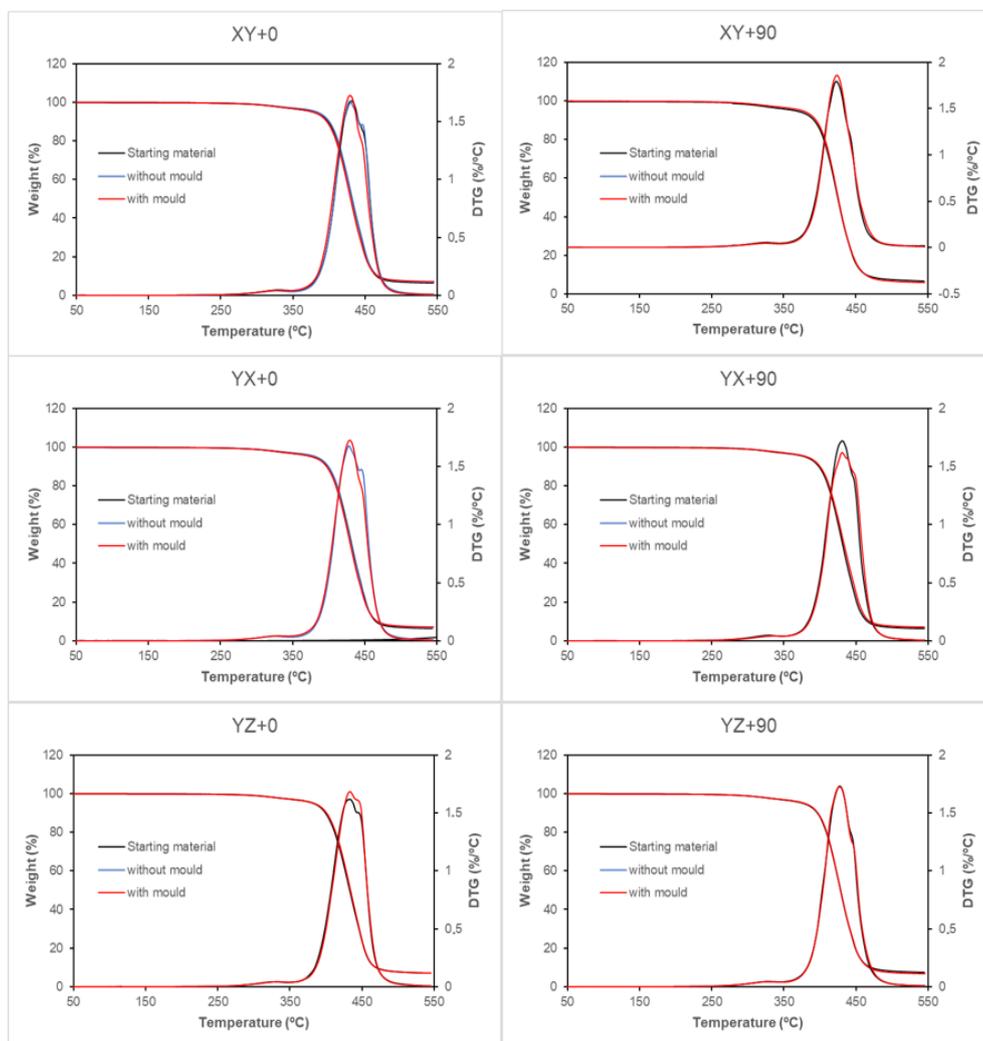


Figure 4.9. TG/DTG curves of ABS samples at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in nitrogen atmosphere. Specimens comparison before thermal process, after thermal process with mould and after thermal process without mould for XY + 0, XY + 90, YX + 0, YX + 90, YZ + 0 and YZ + 90 samples.

The weight loss and the residue obtained for the different samples tested as a function of the heat treatment followed are shown in Table 4.11.

Table 4. 11. Weight loss and residue obtained.

Starting Material				
	Internal Geometry	Weight Loss 1 (%)	Weight Loss 2 (%)	Residue (%)
	XY + 0	3.2	90.1	6.7
	XY + 90	3.6	89.0	6.9
	YX + 0	3.2	90.1	6.7
	YX + 90	3.1	90.3	6.6
	YZ + 0	3.1	89.8	7.4
	YZ + 90	3.2	89.3	7.5
Set 1 (without Mould)				
Test	Internal Geometry	Weight Loss 1 (%)	Weight Loss 2 (%)	Residue (%)
1	XY + 0	3.1	90.2	6.9
2	XY + 90	3.4	90.1	6.5
3	YX + 0	2.9	90.2	6.9
4	YX + 90	2.9	89.8	7.2
5	YZ + 0	2.9	90.1	6.9
6	YZ + 90	3.2	90.8	5.9
Set 2 (with Mould)				
Test	Internal Geometry	Weight Loss 1 (%)	Weight Loss 2 (%)	Residue (%)
7	XY + 0	3.2	89.7	7.2
8	XY + 90	3.4	90.3	6.3
9	YX + 0	3.2	89.6	7.2
10	YX + 90	2.9	90.0	7.1
11	YZ + 0	2.9	90.0	7.1
12	YZ + 90	3.1	90.0	6.9

In all cases, the thermal degradation of ABS presents the same profile, there being no significant differences in the degradation percentages of the samples before heat treatment and after heat treatment with and without mould. In weight loss 1, it

can be seen that the thermal treatment slightly reduces the fraction, although this reduction is less than 0.3%. Weight loss 2, with values around 90%, sees its values modified by less than 1.5%. The residue fraction modifies its values around 0.6%. These slight differences in the fractions are not related to the geometry with which the specimens are manufactured, nor to the use of the mould in the thermal process, which indicates that the thermal treatment carried out on the specimens does not cause degradations in the polymeric material.

4.4. Conclusions

Post-process thermal treatment has positive results on the mechanical properties of thermoplastics. However, thermal treatment can cause deformations in the parts that make them unusable. Annealing treatments produce a relaxation of the samples. When working with semi-crystalline materials, manufacturing process as injection or extrusion, with rapid cooling, causes highly amorphous structures, depending on the direction of the fibres in the extrusion process and their length. Annealing gives the polymer the energy necessary to recrystallize, although long production times are required.

This paper evaluates the use of a ceramic powder mould during thermal post-process of ABS 3D printed parts in order to decrease dimensional variations in specimens. The influence of internal geometry direction with the building line, line width and layer height directions on specimen deformations caused by thermal treatment is also studied.

When an ABS sample obtained by extrusion is subjected to an annealing process, deformations occur due to the movement of polymeric chains towards a more ordered microstructure. This deformation can be controlled, even prevented, if a mould is used during the thermal cycle. The ceramic powder mould minimizes the dimensional changes of the sample in all the internal geometries studied, although the influence of the building line direction on the final deformation is observed.

ABS samples are manufactured according to standard ISO 179-1:2010 Type 1. Thermogravimetric tests have been carried out to determine if ABS-sampled deformations could be associated with evaporation of any volatile species, concluding that the thermal treatment carried out on the specimens does not cause degradations in the polymeric material.

An analysis of variance (ANOVA) was performed to study mould influence and internal geometry of the part in deformation during the annealing treatment. Using a ceramic powder mould considerably reduces dimensional deformations that occur during the annealing process. Length is the most affected dimension due to deformation of the sample. For this reason, length has been used to evaluate mould effectiveness. This effectiveness is greater than 80% in all internal geometries evaluated, in comparison to non-usage of mould, reaching 90% when the building lines are in the same direction as the main part.

After evaluating the annealed specimens, it can be concluded that building line directions at 90° to the longest dimension of the part have a major influence on part deformation. On the other hand, the use of a ceramic powder mould considerably reduces dimensional deformations that occur during the annealing process. Specimens building with XY + 0 and YZ + 90 internal geometries are stronger affected by deformations, making it the most highly recommend powder mould when the building lines are in the same direction as the main part.

Author Contributions: Conceptualization, J. L.-C., M. D. M. and J.A.G.-M.; Data curation J. L.-C. and R. B.; Formal analysis, J. L.-C. and R. B.; Funding acquisition, J.A.G.-M.; Investigation, J. L.-C., R. B., M. D. M. and J.A.G.-M.; Methodology, J. L.-C., R. B. and M. D. M.; Project administration, J.A.G.-M.; Supervision, J.A.G.-M.; Validation, J. L.-C., R. B. and M. D. M.; Visualization, J. L.-C. and M. D. M.; Writing –original draft, J. L.-C. and M. D. M.; Writing – review & editing, R. B. and J.A.G.-M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received partial funding from the Government of Spain under the project PID2019-108807RB-I00.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

4.5. References

1. Ngo, T.D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K.T.Q.; Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196, doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
2. Ahn, S.H.; Montero, M.; Odell, D.; Roundy, S.; Wright, P.K. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. *Rapid Prototyp. J.* **2002**, *8*, 248–257, doi:10.1108/13552540210441166.
3. Ziemian, C.; Sharma, M.; Zieme, S. Anisotropic Mechanical Properties of ABS Parts Fabricated by Fused Deposition Modelling. *Mech. Eng.* **2012**, *23*, 2397, doi:10.5772/34233.
4. Cantrell, J.T.; Rohde, S.; Damiani, D.; Gurnani, R.; DiSandro, L.; Anton, J.; Young, A.; Jerez, A.; Steinbach, D.; Kroese, C.; et al. Experimental characterization of the mechanical properties of 3D-printed ABS and polycarbonate parts. *Rapid Prototyp. J.* **2017**, *23*, 811–824, doi:10.1108/RPJ-03-2016-0042.
5. Behalek, L.; Safka, J.; Seidl, M.; Habr, J.; Bobek, J. Fused deposition modelling vs. Injection moulding: Influence of fiber orientation and layer thickness on the mechanical properties. *MM Sci. J.* **2018**, *2018*, 2722–2726, doi:10.17973/MMSJ.2018_12_2018117.
6. Popescu, D.; Zapciu, A.; Amza, C.; Baci, F.; Marinescu, R. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polym. Test.* **2018**, *69*, 157–166, doi:10.1016/j.polymertesting.2018.05.020.
7. Turner, B.N.; Strong, R.; Gold, S.A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyp. J.* **2014**, *20*, 192–204, doi:10.1108/RPJ-01-2013-0012.
8. Cole, D.P.; Riddick, J.C.; Iftekhhar Jaim, H.M.; Strawhecker, K.E.; Zander, N.E. Interfacial mechanical behavior of 3D printed ABS. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*,

- 1–12, doi:10.1002/app.43671.
9. Wang, X.; Zhao, L.; Fuh, J.Y.H.; Lee, H.P. Effect of porosity on mechanical properties of 3D printed polymers: Experiments and micromechanical modeling based on X-ray computed tomography analysis. *Polymers* **2019**, *11*, 1154, doi:10.3390/polym11071154.
 10. El Moumen, A.; Tarfaoui, M.; Lafdi, K. Modelling of the temperature and residual stress fields during 3D printing of polymer composites. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *104*, 1661–1676, doi:10.1007/s00170-019-03965-y.
 11. Morales, N.G.; Fleck, T.J.; Rhoads, J.F. The effect of interlayer cooling on the mechanical properties of components printed via fused deposition. *Addit. Manuf.* **2018**, *24*, 243–248, doi:10.1016/j.addma.2018.09.001.
 12. Dillon, B.; Doran, P.; Fuenmayor, E.; Healy, A.V.; Gately, N.M.; Major, I.; Lyons, J.G. Influence of annealing and biaxial expansion on the properties of poly(l-lactic acid) medical tubing. *Polymers* **2019**, *11*, 1172, doi:10.3390/polym11071172.
 13. Kousiatza, C.; Karalekas, D. In-situ monitoring of strain and temperature distributions during fused deposition modeling process. *Mater. Des.* **2016**, *97*, 400–406, doi:10.1016/j.matdes.2016.02.099.
 14. Budzik, G.; Woźniak, J.; Paszkiewicz, A.; Przeszlowski, Ł.; Dziubek, T.; Dębski, M. Methodology for the quality control process of additive manufacturing products made of polymer materials. *Materials* **2021**, *14*, 2202, doi:10.3390/ma14092202.
 15. Rodríguez-Panes, A.; Claver, J.; Camacho, A.M. The influence of manufacturing parameters on the mechanical behaviour of PLA and ABS pieces manufactured by FDM: A comparative analysis. *Materials* **2018**, *11*, 1333, doi:10.3390/ma11081333.
 16. Lluch-Cerezo, J.; Benavente, R.; Meseguer, M.D.; Gutiérrez, S.C. Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM). *Procedia Manuf.* **2019**, *41*, 890–897, doi:10.1016/j.promfg.2019.10.012.
 17. Riddick, J.C.; Haile, M.A.; Wahlde, R.V.; Cole, D.P.; Bamiduro, O.; Johnson, T.E. Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling. *Addit. Manuf.* **2016**, *11*, 49–59, doi:10.1016/j.addma.2016.03.007.

18. Zhang, Y.; Chou, K. A parametric study of part distortions in fused deposition modelling using three-dimensional finite element analysis. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf.* **2008**, *222*, 959–967, doi:10.1243/09544054JEM990.
19. Dawoud, M.; Taha, I.; Ebeid, S.J. Mechanical behaviour of ABS: An experimental study using FDM and injection moulding techniques. *J. Manuf. Process.* **2016**, *21*, 39–45, doi:10.1016/j.jmapro.2015.11.002.
20. Khosravani, M.R.; Schüürmann, J.; Berto, F.; Reinicke, T. On the post-processing of 3d-printed abs parts. *Polymers* **2021**, *13*, 1559, doi:10.3390/polym13101559.
21. Moradi, M.; Moghadam, M.K.; Shamsborhan, M.; Bodaghi, M.; Falavandi, H. Post-processing of FDM 3d-printed polylactic acid parts by laser beam cutting. *Polymers* **2020**, *12*, 550, doi:10.3390/polym12030550.
22. Pazhamannil, R.V. Effect of Process Parameters and Thermal Annealing on Mechanical Properties of Fused Filament Fabricated Specimens. *SSRN Electron. J.* **2021**, 358–364, doi:10.2139/ssrn.3794568.
23. Donadei, V.; Lionetto, F.; Wielandt, M.; Offringa, A.; Maffezzoli, A. Effects of blank quality on press-formed PEKK/Carbon composite parts. *Materials* **2018**, *11*, 1063, doi:10.3390/ma11071063.
24. Singh, S.; Singh, M.; Prakash, C.; Gupta, M.K.; Mia, M.; Singh, R. Optimization and reliability analysis to improve surface quality and mechanical characteristics of heat-treated fused filament fabricated parts. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *102*, 1521–1536, doi:10.1007/s00170-018-03276-8.
25. Butt, J.; Bhaskar, R. Investigating the effects of annealing on the mechanical properties of FFF-printed thermoplastics. *J. Manuf. Mater. Process.* **2020**, *4*, 38, doi:10.3390/jmmp4020038.
26. Kościuszko, A.; Marciniak, D.; Sykutera, D. Post-processing time dependence of shrinkage and mechanical properties of injection-molded polypropylene. *Materials* **2021**, *14*, 22, doi:10.3390/ma14010022.
27. Rangisetty, S.; Peel, L.D. The effect of infill patterns and annealing on mechanical properties of additively manufactured thermoplastic composites. In Proceedings of the ASME 2017 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, SMASIS 2017, Snowbird, UT, USA, 18-20 September 2017; Volume 1.
28. Font, R. *Decomposition of Organic Wastes: Thermal Analysis and Evolution of*

- Volatiles*, 2nd ed.; Elsevier B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 2018; Volume 6, ISBN 9780444640628.
29. Hart, K.R.; Dunn, R.M.; Sietins, J.M.; Hofmeister Mock, C.M.; Mackay, M.E.; Wetzel, E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing. *Polymer* **2018**, *144*, 192–204, doi:10.1016/j.polymer.2018.04.024.
 30. Amza, C.G.; Zapciu, A.; Constantin, G.; Baciu, F.; Vasile, M.I. Enhancing mechanical properties of polymer 3D printed parts. *Polymers* **2021**, *13*, 562, doi:10.3390/polym13040562.
 31. Zhang, W.; Wu, A.S.; Sun, J.; Quan, Z.; Gu, B.; Sun, B.; Cotton, C.; Heider, D.; Chou, T.W. Characterization of residual stress and deformation in additively manufactured ABS polymer and composite specimens. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *150*, 102–110, doi:10.1016/j.compscitech.2017.07.017.
 32. ISO 294-1:2017 Plastics—Injection Moulding of Test Specimens of Thermoplastic Materials—Part 1: General Principles, and Moulding of Multipurpose and Bar Test Specimens. Available online: <https://www.iso.org/standard/67036.html> (accessed on 12 June 2021).
 33. ISO 306:2013 Plastics—Thermoplastic Materials—Determination of Vicat Softening Temperature (VST). Available online: <https://www.iso.org/standard/55647.html> (accessed on 12 June 2021).
 34. ISO 179-1:2010 Plastics—Determination of Charpy Impact Properties—Part 1: Non-Instrumented Impact Test. Available online: <https://www.iso.org/standard/44852.html> (accessed on 12 June 2021).
 35. ISO/ASTM 52921:2013 Standard Terminology for Additive Manufacturing—Coordinate Systems and Test Methodologies. Available online: <https://www.iso.org/standard/62794.html> (accessed on 12 June 2021).
 36. ISO 294-4:2018 Plastics—Injection Moulding of Test Specimens of Thermoplastic Materials—Part 4: Determination of Moulding Shrinkage. Available online: <https://www.iso.org/standard/70413.html> (accessed on 12 June 2021).
 37. Roussi, A.T.; Vouvoudi, E.C.; Achilias, D.S. Pyrolytic degradation kinetics of HIPS, ABS, PC and their blends with PP and PVC. *Thermochim. Acta* **2020**, *690*, 178705, doi:10.1016/j.tca.2020.178705.

38. Fătu, D.; Geambaş, G.; Segal, E.; Budrugaec, P.; Ciutacu, S. On the thermal decomposition of the copolymer ABS and of nylon polyamide. *Thermochim. Acta* **1989**, *149*, 181–187, doi:10.1016/0040-6031(89)85279-7.
39. Suzuki, M.; Wilkie, C.A. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *47*, 217–221, doi:10.1016/0141-3910(94)00122-O.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Capítulo 5

Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts

En este capítulo se expone la tercera y última publicación titulada “*Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts*” [115]. Este artículo fue publicado en la edición especial *New Advances in Polymer Materials for Product Design Processes and Additive Manufacturing* dentro de la sección *Polymer Processing and Engineering* de la revista *Polymers* en 2022. La revista *Polymers* tuvo en 2021 un factor de impacto de 4.967 en el JCR situándose en el cuartil Q1 (35/154). Este artículo ha sido catalogado como *Editor’s Choice*. Los artículos *Editor’s Choice* se basan en las recomendaciones de los editores científicos de las revistas MDPI de todo el mundo. Los editores seleccionan un pequeño número de artículos publicados recientemente en la revista que consideran especialmente interesantes para los autores o importantes en este campo.

El objetivo es ofrecer una instantánea de algunos de los trabajos más interesantes publicados en las distintas áreas de investigación de la revista.

Este artículo presenta un análisis de la influencia de la temperatura de recocido y del uso de un molde de polvo cerámico en las deformaciones aparecidas en polímeros amorfos y semi-cristalinos, ABS y PLA respectivamente, procesados mediante FDM durante un tratamiento térmico. En ambos materiales se ha observado una correlación entre las deformaciones y la temperatura del post-proceso, siendo mayor en el ABS, así como un incremento en la efectividad del uso del molde con la temperatura de recocido.

Para los experimentos se han usado probetas de ABS y PLA construidas siguiendo la misma estrategia seguida en la segunda publicación, aunque en este estudio la dirección de deposición de las líneas se ha mantenido constante en todas las probetas fabricadas.

Se ha planteado un diseño de experimentos de tres variables: material de las probetas, uso del molde y temperatura de recocido, esta última con siete niveles, siendo el valor mínimo la temperatura Vicat del material y el máximo el punto de fusión. En el caso del ABS se ha utilizado como valor máximo la temperatura de deposición del material durante el proceso FDM. Se han tomado como variables de salida los cambios dimensionales sufridos por la probeta y los resultados de su resistencia a flexión.

Basándose en los datos obtenidos, se ha evaluado la efectividad del uso de un molde de polvo cerámico para evitar dichas deformaciones, tanto en probetas de ABS como de PLA, en un amplio rango de temperaturas de recocido. A la máxima temperatura de recocido estudiada, se ha obtenido una efectividad del 99% en el caso de probetas de ABS, y del 63% en el caso de PLA.

A fin de poder predecir tanto las deformaciones como la efectividad del uso del molde, para cada temperatura de recocido se ha realizado un estudio matemático para evaluar la deformación en función de cada dimensión de la probeta y del

material usado, tanto con molde como sin él. En todos los casos se ha podido realizar una aproximación polinómica.

Dado que los procesos de recocido se realizan principalmente para mejorar las propiedades mecánicas de las piezas tratadas, es primordial que el uso del molde no modifique las mejoras en las propiedades mecánicas objeto del post-proceso térmico. Por ello, la publicación se ha complementado con un estudio de flexión. Los resultados obtenidos han sido analizados estadísticamente mediante un ANOVA, encontrándose que el uso del molde no tiene una influencia significativa en la resistencia a flexión obtenida después del proceso de recocido.

Article

Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts

Joaquín Lluch-Cerezo ^{1,2,*} , María Desamparados Meseguer ¹, Juan Antonio García-Manrique ¹  and Rut Benavente ^{1,3}

¹ Department of Mechanical Engineering and Materials, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain; amesegue@mcm.upv.es (M.D.M.); jugarcia@mcm.upv.es (J.A.G.-M.); rutbmr@upvnet.upv.es (R.B.)

² Engineering Research Team, Florida Universitària, 46470 Catarroja, Spain

³ Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

* Correspondence: jollucer@upv.es

Polymers (Basel). 2022, 14, 1–19, <https://doi.org/10.3390/polym14132607>

Abstract

Fused deposition modelling (FDM)-printed parts can be treated with various post-processes to improve their mechanical properties, dimensional accuracy and surface finish. Samples of polylactic acid (PLA) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) parts are treated with annealing to study a ceramic powder mould's effectiveness in order to avoid dimensional part deformation. The variables chosen are annealing temperatures and the usage of a ceramic powder mould to avoid part deformations. A flexural strength test was carried out to evaluate the mould's influence on the mechanical properties of the part. The effectiveness of the mould has been evaluated mainly attending to the length of the part, because this is the dimension most affected by deformation. A polynomial approximation to a deformation's length and the effectiveness of the mould allows for their prediction. Results obtained show that effectiveness increases with the annealing temperature. Nevertheless, mould

effectiveness decreases when parts are fabricated with PLA, because it is a semi-crystalline thermoplastic, and it suffers a lower shrinkage during thermal post-process than amorphous polymers such as ABS. Attending to the flexural strength test, mould has no significant influence on the mechanical properties of the treated parts in both materials studied.

Keywords: fused deposition modelling (FDM); annealing; powder mould; flexural strength; acrylonitrile butadiene styrene (ABS); polylactic acid (PLA)

5.1. Introduction

Additive manufacturing (AM) is becoming a technological revolution into industrial processes. These technologies have great potential, and their number of industrial applications is widely increasing [1]. One of the most widely used and affordable AM techniques is fused deposition modelling (FDM) [2]. This technology has several advantages, such as the capability to produce complex shapes without manufacturing restraints, design flexibility, low equipment and material costs and a wide range of plastic materials, as well as the ability to manufacture large-scale components [3]. As a result, FDM has emerged as a flexible and powerful technique in the advanced manufacturing industry. This technology is becoming widely used as a manufacturing process in both aerospace and automotive industries [4]. However, 3D printing processes present numerous challenges in its applications and clarify the advantages and disadvantages, and comparison with conventional manufacturing methods is needed [5].

FDM technology allows for the use of a wide range of thermoplastic types. Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polylactic acid (PLA) are among the most widely used thermoplastics due to their availability and easy machinability [6]. These materials are representative of two major groups of thermoplastics, amorphous and semi-crystalline, and they are commonly used for experimentation by FDM process researchers. PLA is a semi-crystalline thermoplastic used in a wide range of applications, from biodegradable packing and disposables to medical implants and personal care products. ABS is an amorphous polymer widely used in industrial applications, from automotive to pipes and fittings. It is comparatively

more challenging to print than PLA. Nevertheless, ABS is also more suitable for UV radiation or high-temperature applications compared to PLA.

Scientific literature clearly shows that mechanical properties of FDM parts are largely influenced by variable process parameters [6–14], such as printing speed, printing and build plate temperatures, density and pattern infill lines, layer height and layer width. These variables can be optimised to obtain the desired mechanical response, dimensional accuracy and part quality [15–17]. However, in some industrial FDM applications, typical anisotropy of the FDM process and low dimensional accuracy can inhibit its use as functional parts, and its applications remain a significant challenge [18]. In addition, other problems must be considered. In the FDM process, plastic material is heated quickly, extruded, and then cooled rapidly in contact with material extruded before in other layers. Due to the poor heat conduction of the plastic, rapid heating and cooling create internal stress in the printed part and result in the shrinkage of the layers. Temperature profile theoretical modelling can help to clarify heat transfer between layers and can be valuable in more accurately predicting the internal stress and adhesion of layers [19]. Additionally, in FDM techniques, there is a high chance of weak layer-to-layer adhesion as well as the formation of voids between the fabricated layers, which leads to reduced part quality [20]. In order to achieve the desired mechanical properties of the part, in some cases, in addition to optimizing the process parameters, it is necessary to apply post-processing techniques to improve them.

FDM-printed parts can be treated with various post-process to improve mechanical properties, dimensional accuracy and surface finish. These post-processes can be classified as mechanical, such as machining, polishing and sanding, and as chemical, such as annealing, remelting, steam smoothing, gap filling and epoxy coating [21–23]. One of the most promising post-processing techniques is annealing. This post-process enhances the tensile strength and strain by increasing the percentage of crystallinity, reducing air gaps, improving layer-to-layer adhesion and removing internal stress [24–27]. Annealing post-process effects differ between amorphous and semi-crystalline polymers. ABS parts mainly improve quality characteristics due to a material reflow, causing interlayer gaps to be filled as well as better inter-layer bonding [28,29]. On the other hand, PLA parts mainly increase

flexural stress due to increasing crystallinity. This effect depends on annealing temperature and heating and cooling times [25,30].

However, thermal post-processing could affect the dimensional tolerances of FDM-printed parts and even lead to unacceptable deformations that could affect the usability of the part [31]. In order to avoid deformations during the thermal post-process, some studies have packed FDM parts in salt powder [32,33] or ceramic alumina powder [34]. Powder mould has been used in annealing and remelting post-process. In remelting, the powder adheres to the surface of the part. In this case, salt is much easier to remove than ceramic powder. In contrast, in an annealing process, the melting temperature is not reached, the powder does not adhere, and it is more advisable to use an inert powder such as alumina. The effectiveness of using a ceramic powder mould to avoid deformations of PLA parts in 135 °C annealing post-process was investigated by Lluch et al. [34], who concluded that using a ceramic powder mould considerably reduces dimensional deformations in the post-process. Due to the results obtained in this study, the research will be extended to other materials with a wide range of annealing temperatures.

In this study, ABS and PLA thermoplastics are selected as manufacturing materials. Dimensional part deformation in post-process thermal treatment is studied, in addition to the influence of annealing temperature on the effectiveness of the mould to avoid part deformations. A polynomial approximation of the results has been used to predict part deformations during the annealing post-process and mould effectiveness at a wide range of temperatures. To reach this objective, a variation of part dimensions (length, width and height) will be measured according to annealing temperature. Mechanical property flexural strength of ABS and PLA are studied, as well as how they can be influenced by the use of the mould during the annealing process.

5.2. Materials and Methods

5.2.1. Test Specimens Design and Manufacturing

Samples are designed according to standard ISO 178:2019 [35] in order to determine the flexural properties. This geometry allows for an easy analysis of the dimensional variations occurring during the annealing post-process.

ABS and PLA samples are manufactured using a FDM 3D printer Ultimaker 3 Extended (Ultimaker B.V., The Netherlands) equipped with a 0.4 mm-diameter nozzle. All building lines of each specimen are printed without differences between infill lines, wall lines and bottom and top layer lines. Unidirectional building lines printed in 0 degrees orientation in the XY plane (code XY + 0 according to [36]) with a 100% density infill line pattern are chosen for all samples. Specimen dimensions are 80 mm × 10 mm × 4 mm. (Figure 5.1).

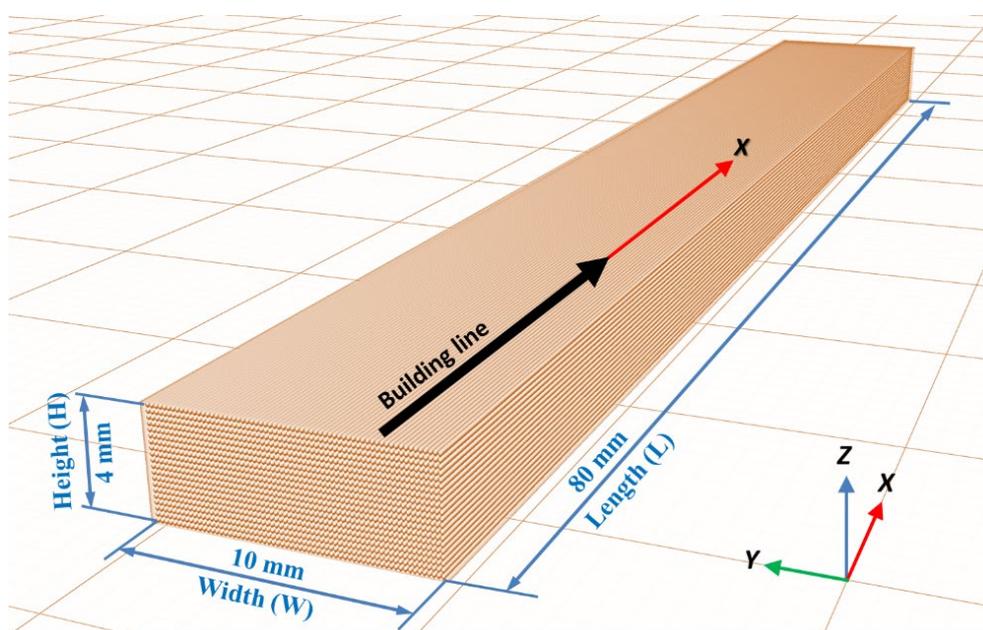


Figure 5.1. Specimen dimensions and building line direction.

Three-dimensional-printed specimen geometry is modelled using Inventor software (Autodesk, Inc., San Rafael, CA, USA). Cura software (Ultimaker B.V., Utrecht, The Netherlands) was used to generate G-code files and to command and control all the FDM 3D printing parameters.

In order to reduce the interaction between lines of the same layer, a layer height of 0.2 mm and a line width of 0.5 mm values are selected. In the 3D manufacturing process, printing parameter values are shown in Table 5.1.

Table 5.1. Printing parameters.

Material	Printing Speed (mm/s)	Printing Temperature (°C)	Build Plate Temperature (°C)
ABS	60	240	80
PLA	60	215	60

The commercial 2.85 mm White ABS and Pearl White PLA 3D Printer Filaments Materials (Ultimaker B.V., The Netherlands) are used. The values of the main thermal properties of ABS and PLA material used in this paper are the following:

1. The ABS melting temperature range is 225–245 °C (test method according to ISO 294-1:2017 [37]), and the Vicat softening temperature is 97 °C (test method according to ISO 306:2013 [38]).
2. The PLA melting temperature range is 145–160 °C (test method according to ISO 11357-3:2018 [39]), and the glass transition temperature is 60 °C (test method according to ISO 11357-2:2013 [40]).

5.2.2. Thermal Post-Process Treatment

The thermal post-process described by Lluch et al. [34] has been followed. The samples to be treated are introduced inside the mould over a 1 cm layer of dry alumina powder with an average grain size of 150 µm, (Protechno, Spain) (Figure 5.2) and covered by another powder layer of the same thickness. A pressure of 12 g/cm² to avoid creep deformations is exerted on the alumina powder. No binders are used, as the pressure is sufficient for the ceramic powder to behave as a solid.

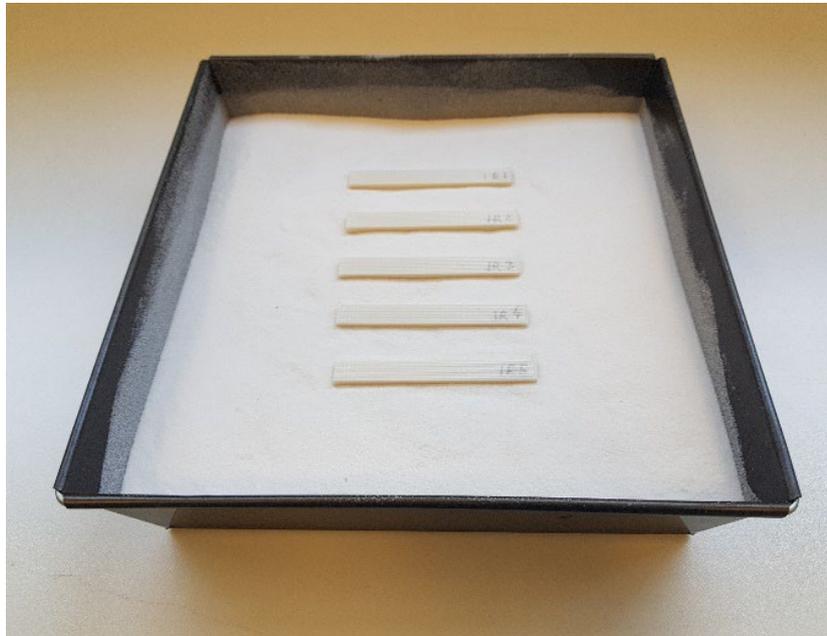


Figure 5.2. Sample of 5 specimens placed inside the mould.

Samples are heat-treated in a convection furnace at different temperatures above the ABS Vicat softening temperature and the PLA glass transition temperature, respectively, for 120 min. A 10 °C/min ramp is used to ensure that the temperature inside the mould is as uniform as possible. Before unpacking samples, the mould was kept in the furnace until it reached room temperature.

5.2.3. Design of Experiments

The variables used to study the dimensional deformations and flexural strength after the thermal treatment are the material (ABS or PLA), the annealing temperature and the usage of a ceramic powder mould. The material and the usage of ceramic mould are studied at two levels, and the annealing temperature is studied at seven levels (Table 5.2).

Table 5.2. Variables and levels.

Level	1	2	3	4	5	6	7
Annealing temperature (°C)	100 (63)	118 (75)	135 (86)	153 (98)	170 (109)	205 (132)	240 (155)
Ceramic mould	NO	YES					
Material	ABS	PLA					

Annealing temperatures are different for the studied materials. The temperature range starts at 3 °C above Vicat for the ABS material and at the glass transition point for PLA, and it ends near the temperature fusion point for both materials. Table 5.2 shows the annealing temperatures for ABS (without brackets) and PLA (in brackets).

A full factorial design is used to determine the combination of variable levels to use for each experimental case (Table 5.3). Five replicas of each experiment are performed. A total of 140 specimens (70 ABS and 70 PLA) were printed at 0 degrees in the XY plane orientation, according to Figure 5.1.

Table 5.3. ABS and PLA experiment conditions.

Material	T _{annealing} (°C)	Ceramic Mould	Code	Material	T _{annealing} (°C)	Ceramic Mould	Code
ABS	100	No	1	PLA	63	No	1
		Yes	8			Yes	8
	118	No	2		75	No	2
		Yes	9			Yes	9
	135	No	3		86	No	3
		Yes	10			Yes	10
	153	No	4		98	No	4
		Yes	11			Yes	11
	170	No	5		109	No	5
		Yes	12			Yes	12
	205	No	6		132	No	6
		Yes	13			Yes	13
	240	No	7		155	No	7
		Yes	14			Yes	14

5.2.4. Dimensional Analysis

Samples' deformation due to thermal post-processing is determined in all three dimensions of the material. The length (L), width (W) and height (H) values of each specimen before and after heat treatment are measured to evaluate dimensional changes. The height (H) and width (W) values are obtained as an average of the values in three sections of each specimen (Figure 5.3). Measurements are carried out according to standards using an electronic digital caliper instrument (resolution = 0.01 mm, accuracy = ± 0.03 mm).

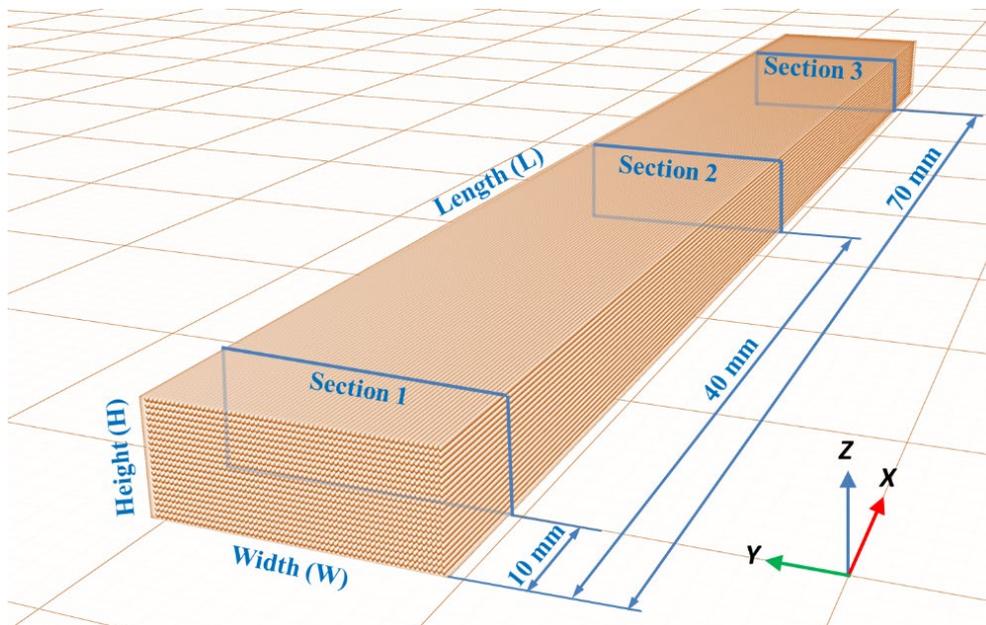


Figure 5.3. Measured sections in each specimen.

L, W and H variation are calculated according to ISO 294-4:2018 [41] using Equations (5.1)–(5.3). The subscripts “*f*” and “*o*” indicate “after” and “before” thermal post-processing, respectively.

$$\Delta L = 100 \cdot \frac{L_f - L_o}{L_o} \quad (5.1)$$

$$\Delta W = 100 \cdot \frac{W_f - W_o}{W_o} \quad (5.2)$$

$$\Delta H = 100 \cdot \frac{H_f - H_o}{H_o} \quad (5.3)$$

5.2.5. Flexural Test Analysis

Three-point bending tests (Figure 5.4) are performed on the heat-treated specimens (with and without mould) to determine the influence of the mould on the mechanical properties.

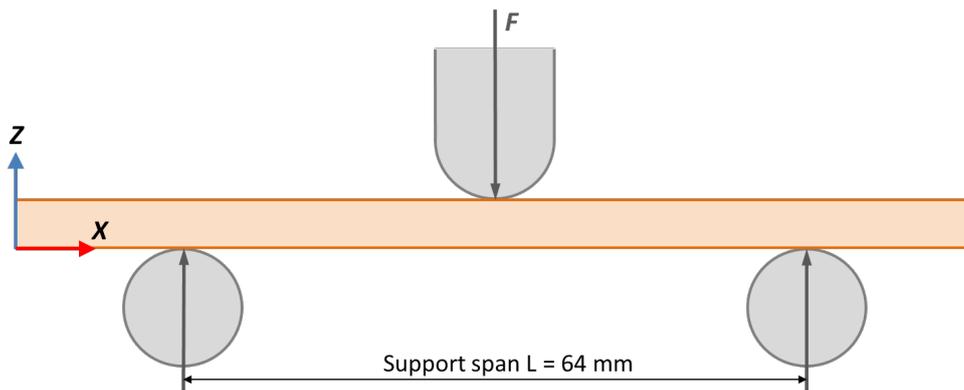


Figure 5.4. Three-point bending test diagram.

Tests are performed under ISO 178:2019 standards [35] using an Instron 5967 (Illinois Tool Works Inc., Glenview, IL, USA) 30 kN load cell with a loading rate of 0.5 mm/s. All specimens are evaluated in the same orientation.

Experimental data are processed to obtain the flexural strain curve graphs and to calculate the maximum flexural stress (flexural strength). The mean and standard deviation of the maximum flexural stress values of the five specimens for each annealing temperature are taken as results (mean \pm standard deviation). To obtain the flexural stress in megapascals, Equation (5.4) is used, where F is the load in Newtons, L is the span of the support in mm, and W and H are, respectively, the width and height of each tested specimen in mm.

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot W \cdot H^2} \quad (5.4)$$

5.3. Results and Discussion

Tables 5.4 and 5.5 show average measurements observed in variations of length (ΔL), width (ΔW) and height (ΔH) for all specimens of each sample. Positive values represent an expansion, whereas negative values represent a shrinkage of every evaluated dimension.

Table 5.4. ABS average dimensional changes after thermal treatment.

Annealing Temperature	Set 1 (Without Mould)			Set 2 (With Mould)				
	Test	ΔL (%)	ΔW (%)	ΔH (%)	Test	ΔL (%)	ΔW (%)	ΔH (%)
100	1	-0.02	0.00	0.34	8	-0.08	0.09	0.41
118	2	-1.63	-0.21	2.30	9	-0.59	-0.17	1.40
135	3	-12.76	0.53	15.53	10	-2.02	-1.01	4.10
153	4	-35.60	8.43	57.68	11	-1.10	0.16	3.71
170	5	-53.55	22.78	88.40	12	-1.13	-0.57	2.31
205	6	-66.85	45.59	122.58	13	-1.95	1.10	5.07
240	7	-69.36	47.72	133.40	14	-0.46	5.13	8.12

Table 5.5. PLA average dimensional changes after thermal treatment.

Annealing Temperature	Set 1 (Without Mould)			Set 2 (With Mould)				
	Test	ΔL (%)	ΔW (%)	ΔH (%)	Test	ΔL (%)	ΔW (%)	ΔH (%)
63	1	-0.13	-0.06	0.00	8	-0.03	0.02	-0.08
75	2	-1.60	-0.11	2.74	9	-1.18	-0.30	2.37
86	3	-2.30	-0.16	2.62	10	-1.07	-1.09	1.26
98	4	-2.88	0.15	2.60	11	-1.21	-0.49	2.45
109	5	-3.05	0.30	3.94	12	-1.20	-1.21	1.86
132	6	-3.58	0.18	3.69	13	-1.34	-0.95	2.69
155	7	-4.84	0.44	4.41	14	-1.76	-0.93	3.46

Values obtained for average dimensional variations are represented in a bar chart (Figures 5.5–5.7). Dimensional variations are directly proportional to the annealing temperature in all tests. ABS shows much higher deformations than PLA in all dimensions studied. It can be observed that the use of a ceramic powder mould has a significant effect on reducing dimensional variations in samples after the thermal treatment in both materials. Nevertheless, using a powder mould has a more significant effect on ABS than on PLA, because ABS undergoes greater deformations.

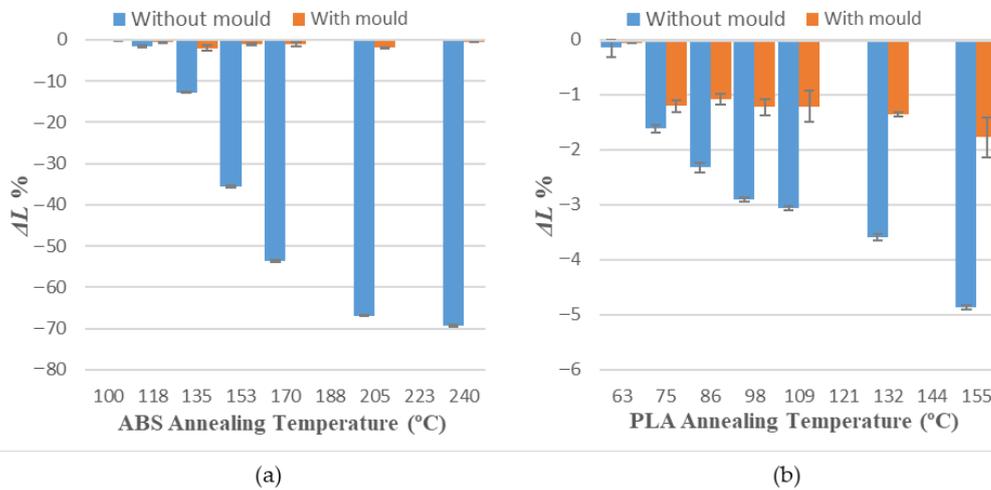


Figure 5.5. Length variations vs. annealing temperature: (a) ABS; (b) PLA.

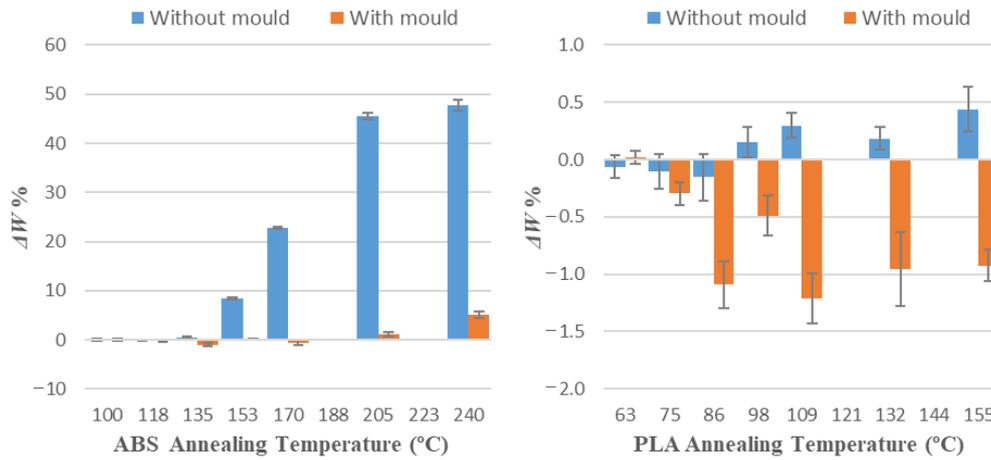


Figure 5.6. Width variations vs. annealing temperature: (a) ABS; (b) PLA.

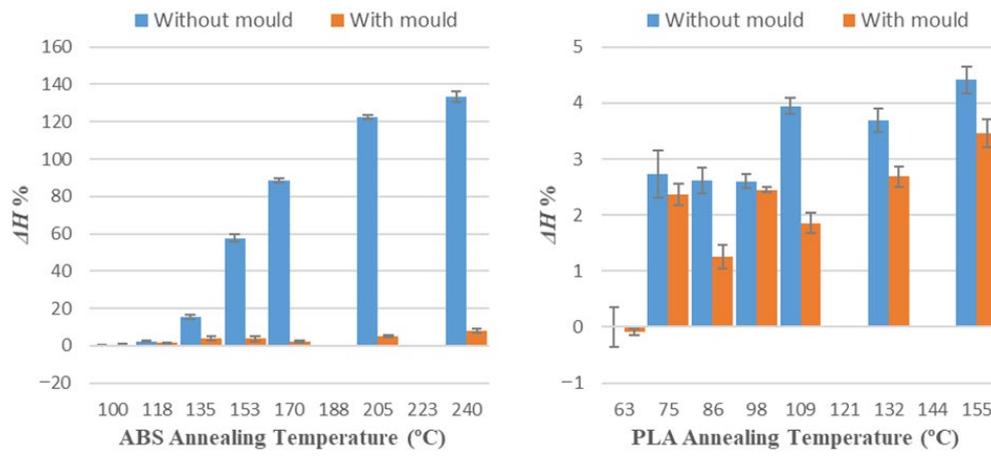


Figure 5.7. Height variations vs. annealing temperature: (a) ABS; (b) PLA.

In ABS and PLA, deformations during heat treatment are more important in the main length of the part (Figure 5.5), because the direction of the construction line

coincides with the length dimension [34]. Similar behaviour can be observed at all annealing temperatures studied in this paper.

5.3.1. Mould Effectiveness to Avoid Deformations at Different Annealing Temperatures

Using a ceramic mould during the thermal post-process allows for a decrease in deformations in both materials (Figures 5.5–5.7), although length is the most affected dimension for deformation. For this reason, length will be used to evaluate mould effectiveness in both materials.

Mould effectiveness is measured as it is shown in Equation (5.5), with E being the mould effectiveness to avoid deformations in the length L during the thermal post process.

$$E(\%) = \left(1 - \frac{\Delta L_{with\ mould}}{\Delta L_{without\ mould}}\right) \times 100 \quad (5.5)$$

A mould effectiveness value (E) of 100% means that samples treated with the mould avoid all deformations during the annealing post-process. A value of 0% means that the samples suffer identical deformations with or without the mould.

The mould's effectiveness for each annealing temperature is shown in Tables 5.6 and 5.7.

Table 5.6. ABS mould effectiveness.

Annealing Temperature (°C)	Mould Effectiveness E (%)
100	0.00
118	63.54
135	84.20
153	96.92
170	97.90
205	97.08
240	99.33

Table 5.7. PLA mould effectiveness

Annealing Temperature (°C)	Mould Effectiveness E (%)
63	0.74
75	25.97
86	53.61
98	58.05
109	60.67
132	62.54
155	63.76

The values obtained for the mould’s effectiveness are represented in a bar chart (Figure 5.8). In both cases, the effectiveness of the mould increases with the annealing temperature. Nevertheless, it can also be observed that the mould’s effectiveness is higher in amorphous polymers, or ABS, than in semi-crystalline polymers, or PLA. The annealing temperatures chosen are between the glass transition temperature, T_g , and the melting temperature of the polymers. It is well known that exceeding T_g increases molecular mobility, causing significant changes in thermal properties. Above the glass transition temperature, the polymer tends to expand isotropically, and hysteresis is observed in the expansion or dimensional changes upon cooling [42].

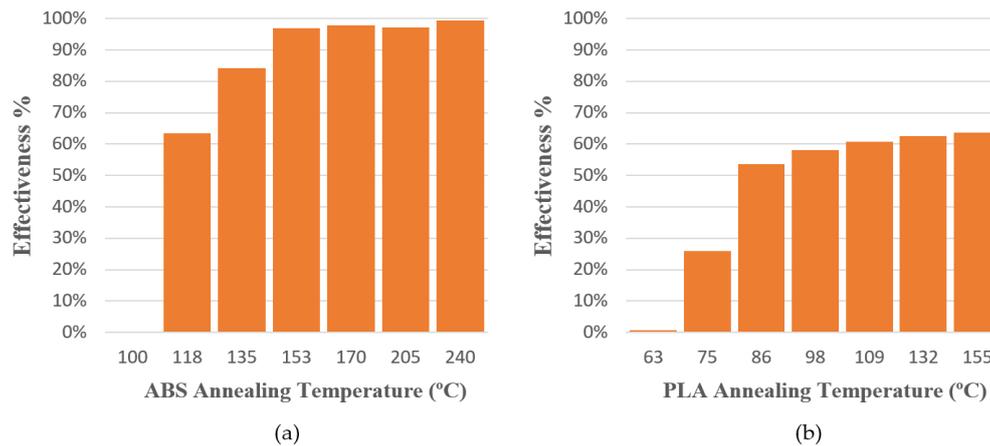


Figure 5.8. Mould effectiveness vs. annealing temperature to avoid deformations in length dimension: (a) ABS; (b) PLA.

Figure 5.9 shows specimens treated at annealing temperatures studied with and without the mould. ABS presents high deformations and signs of degradation at 240 °C thermal treatment temperature. PLA presents less deformation in all temperatures, and no degradation is observed. The mould's effectiveness is adequate to reduce deformations in both materials, but the mould is less effective at low annealing temperatures in PLA parts. On the other hand, the mould is highly recommended for ABS parts or parts with high annealing temperatures.

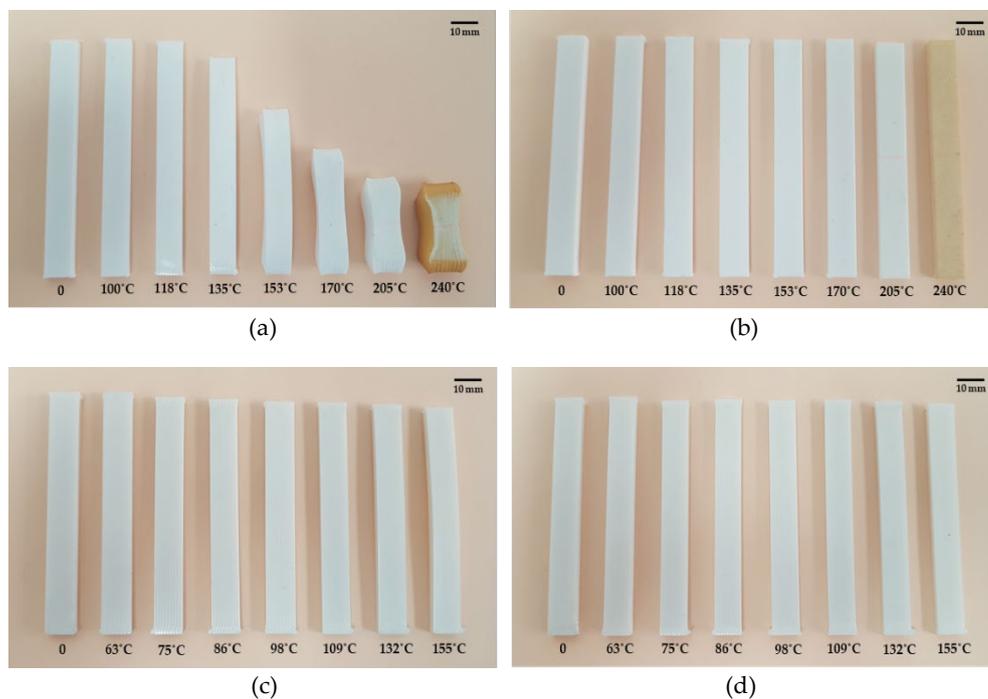


Figure 5.9. Sample comparison before thermal process (0) and after thermal process at seven annealing temperatures with mould and without mould: **(a)** ABS without mould samples; **(b)** ABS with mould samples; **(c)** PLA without mould samples; **(d)** PLA with mould samples.

5.3.2. Prediction of Deformations and Mould Effectiveness

Figures 5.10–5.16 approximate the results to a polynomial function to predict dimensional deformations and mould effectiveness of ABS and PLA parts during the annealing post-process. The best results are obtained by fitting a third-degree polynomial function.

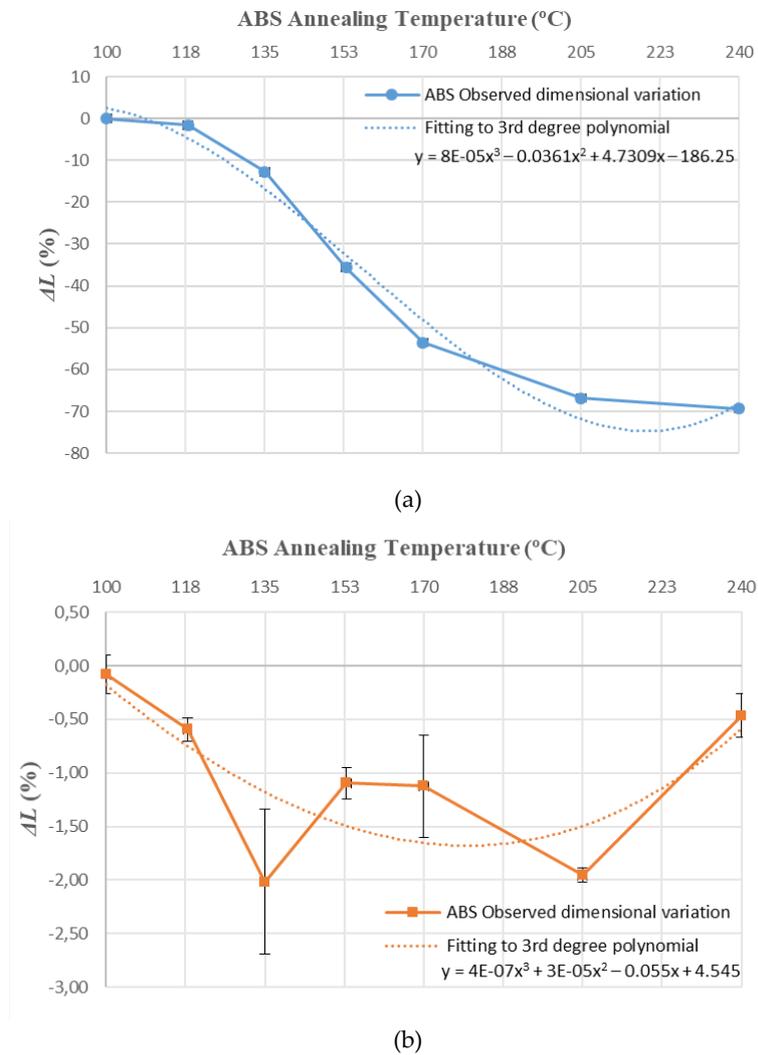
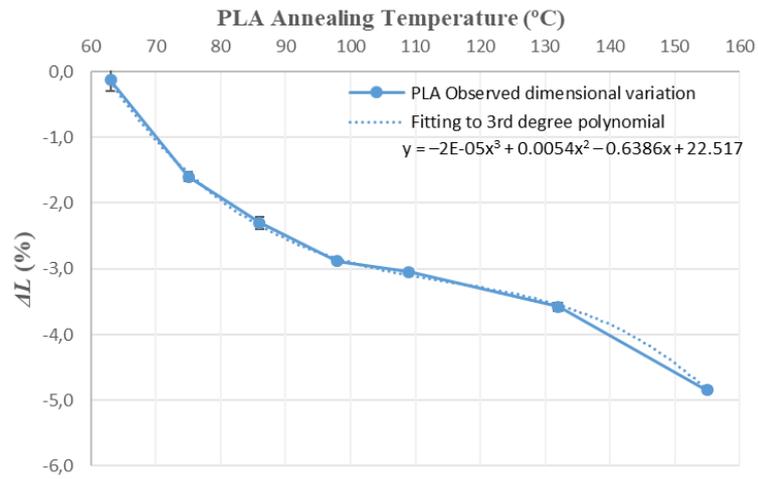
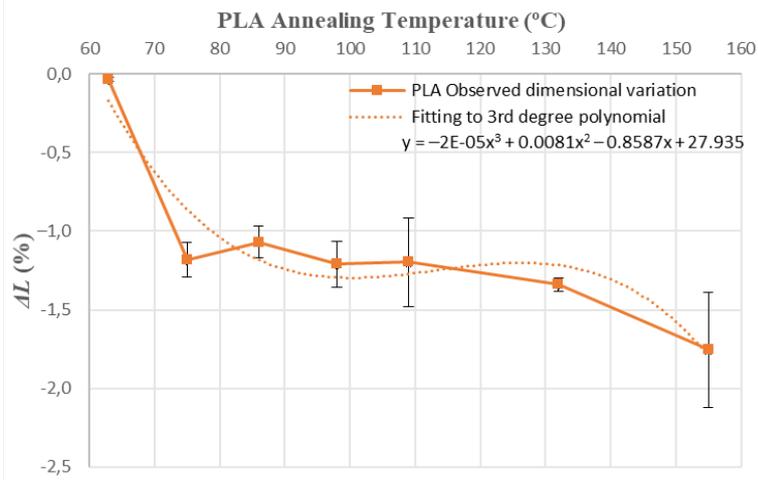


Figure 5.10. ABS length variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.

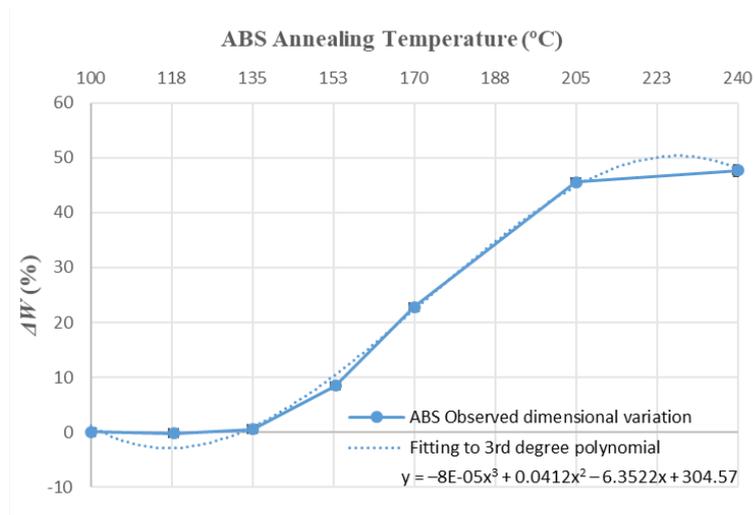


(a)

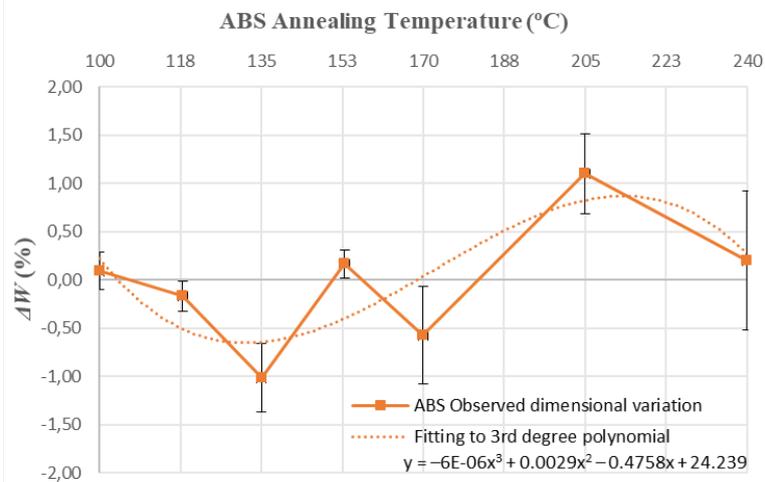


(b)

Figure 5.11. PLA length variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.

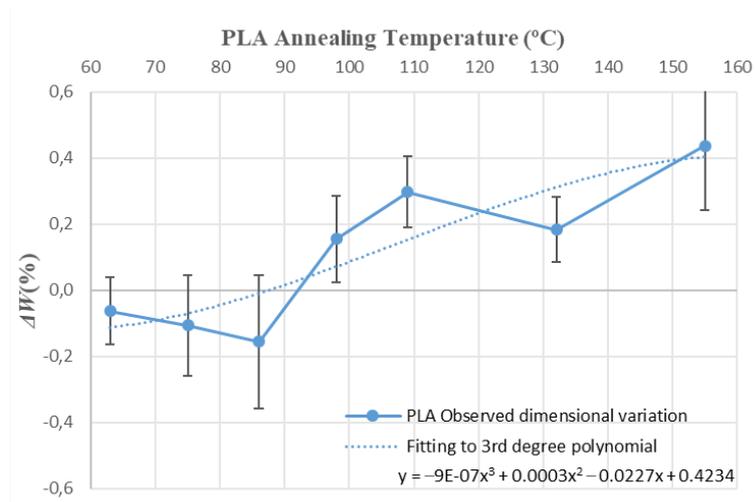


(a)

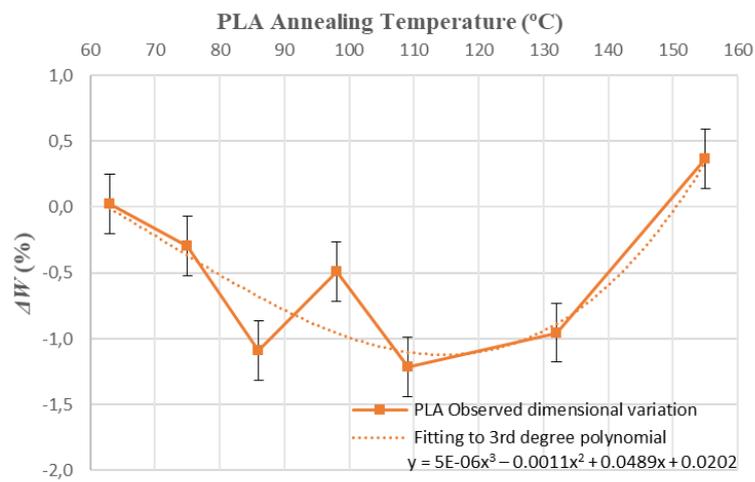


(b)

Figure 5.12. ABS width variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.

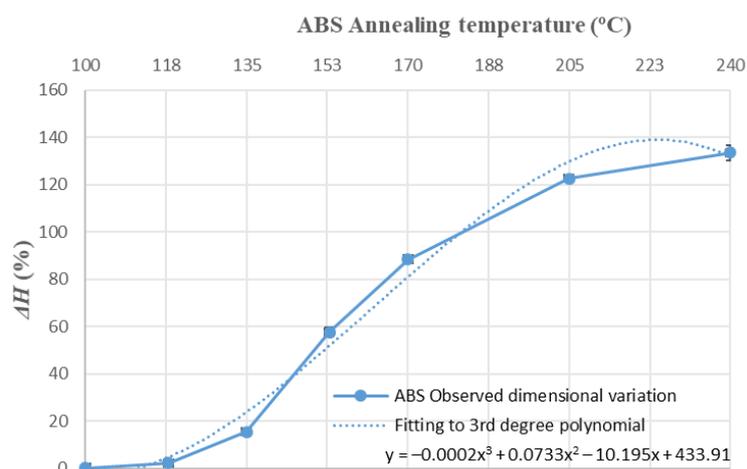


(a)

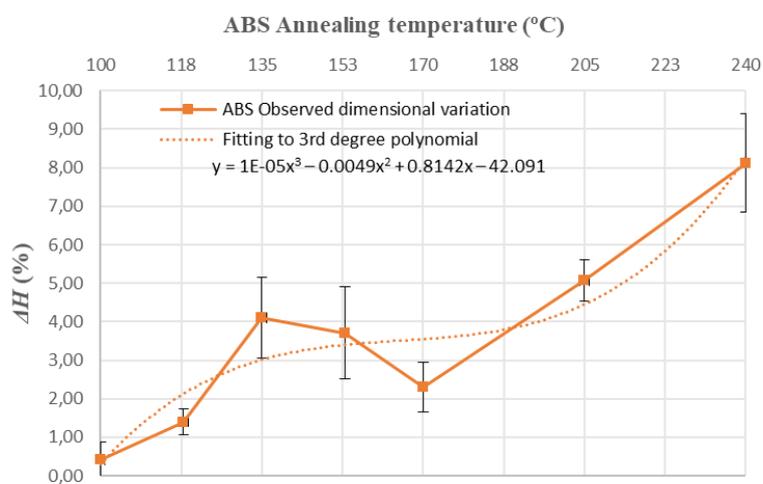


(b)

Figure 5.13. PLA width variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.

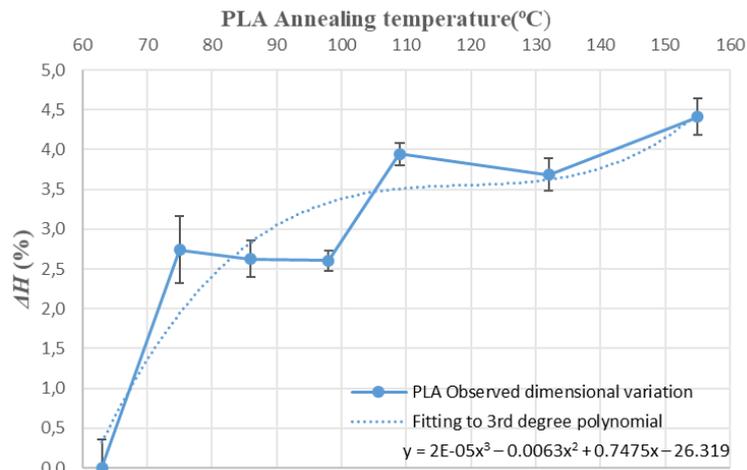


(a)

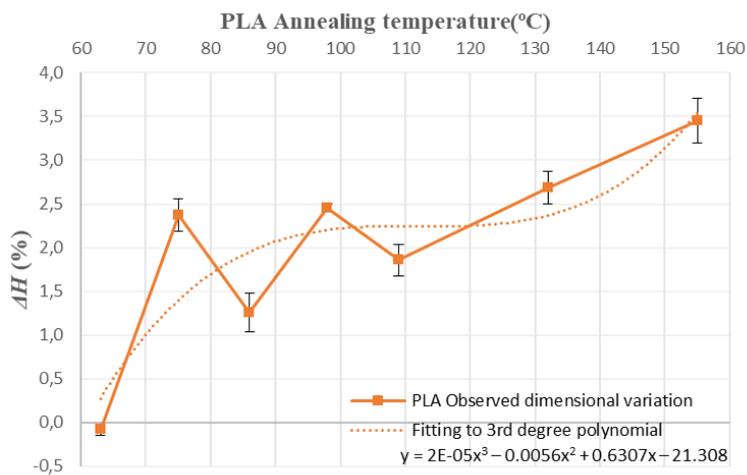


(b)

Figure 5.14. ABS height variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.

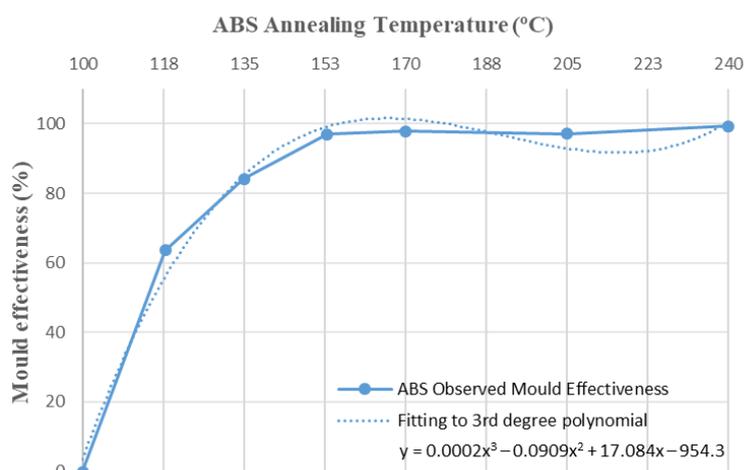


(a)

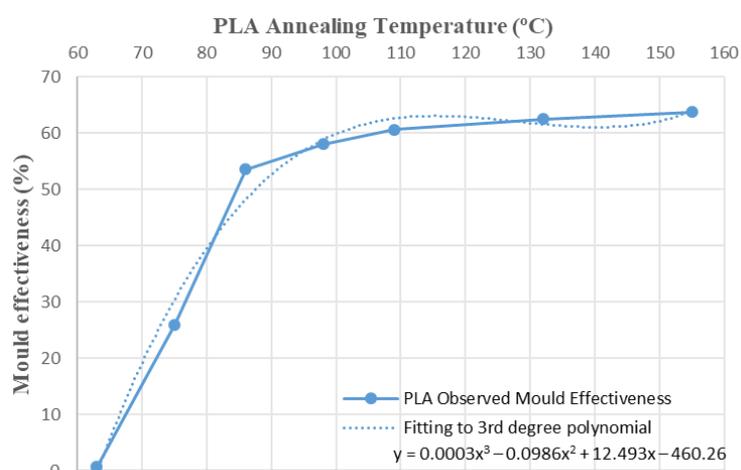


(b)

Figure 5.15. PLA height variation vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) without mould; (b) with mould.



(a)



(b)

Figure 5.16. Mould effectiveness vs. annealing temperature third-degree polynomial approximation: (a) ABS; (b) PLA.

The third degree polynomial fitting of each graph can be expressed in equation form to obtain variations of each dimension as a function of the annealing temperature (Tables 5.8 and 5.9).

Table 5.8. ABS deformation as a function of annealing temperature.

without Mould
$\Delta L (\%) = 8 \times 10^{-5}T^3 - 0.0361T^2 + 4.7309T - 186.25$
$\Delta W (\%) = -8 \times 10^{-5}T^3 + 0.0412T^2 - 6.3522T + 304.57$
$\Delta H (\%) = -0.0002T^3 + 0.0733T^2 - 10.195T + 433.91$
with Mould
$\Delta L (\%) = 4 \times 10^{-7}T^3 + 3 \times 10^{-5}T^2 - 0.055T + 4.545$
$\Delta W (\%) = -6 \times 10^{-6}T^3 + 0.0029T^2 - 0.4758T + 24.239$
$\Delta H (\%) = 1 \times 10^{-5}T^3 - 0.0049T^2 + 0.8142T - 42.091$

Table 5.9. PLA deformation as a function of annealing temperature.

without Mould
$\Delta L (\%) = -2 \times 10^{-5}T^3 + 0.0054T^2 - 0.6386T + 22.517$
$\Delta W (\%) = -9 \times 10^{-7}T^3 + 0.0003T^2 - 0.0227T + 0.4234$
$\Delta H (\%) = 2 \times 10^{-5}T^3 - 0.0063T^2 + 0.7475T - 26.319$
with Mould
$\Delta L (\%) = -2 \times 10^{-5}T^3 + 0.0081T^2 - 0.8587T + 27.935$
$\Delta W (\%) = 5 \times 10^{-6}T^3 - 0.0011T^2 + 0.0489T + 0.0202$
$\Delta H (\%) = 2 \times 10^{-5}T^3 - 0.0056T^2 + 0.6307T - 21.308$

As shown in Figure 5.16, the mould's effectiveness also fits well to the third polynomial in both materials studied. Therefore, it can be expressed in equation form (Table 5.10).

Table 5.10. Mould effectiveness as a function of annealing temperature.

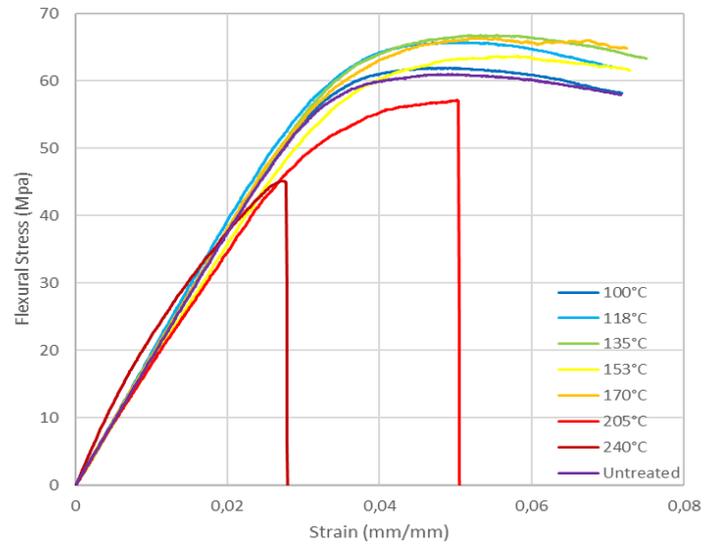
ABS
$E (\%) = 0.0002T^3 - 0.0909T^2 + 17.084T - 954.33$
PLA
$E (\%) = 0.0003T^3 - 0.0986T^2 + 12.493T - 460.26$

The behaviour of the mould at different temperatures is similar in both materials, despite the difference between amorphous (ABS) and semi-crystalline (PLA) materials (Table 10). They differ in the scale on the effectiveness axis, which is smaller in semi-crystalline materials such as PLA. It can be concluded that dimensional variation and mould effectiveness are predictable at different annealing temperatures for ABS and PLA.

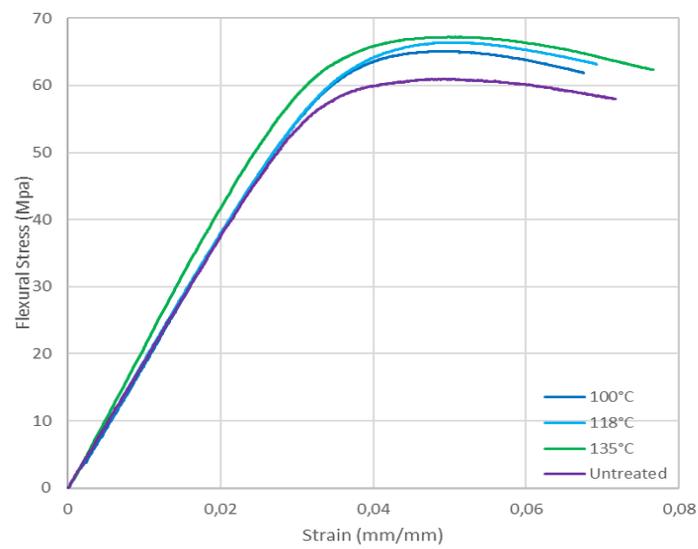
5.3.3. Mould Influence on the Mechanical Properties at Different Annealing Temperatures

The annealing post-process is performed to improve the mechanical properties of FDM parts. The use of the mould during annealing is highly recommended to avoid deformations, but it could lead to variations in the mechanical properties of the material. For this purpose, the flexural strength of both materials studied at the different annealing temperatures will be analyzed.

ABS presents a slight improvement in the flexural mechanical properties of the heat-treated specimens compared to the untreated ones (Figure 5.17). In the treated specimens, improvement is lost from 170 °C and worsens drastically, with premature failure of the specimens occurring from 205 °C onwards. If a mould is not used above 135 °C, the specimen deformations are so high that the flexural test cannot be carried out.

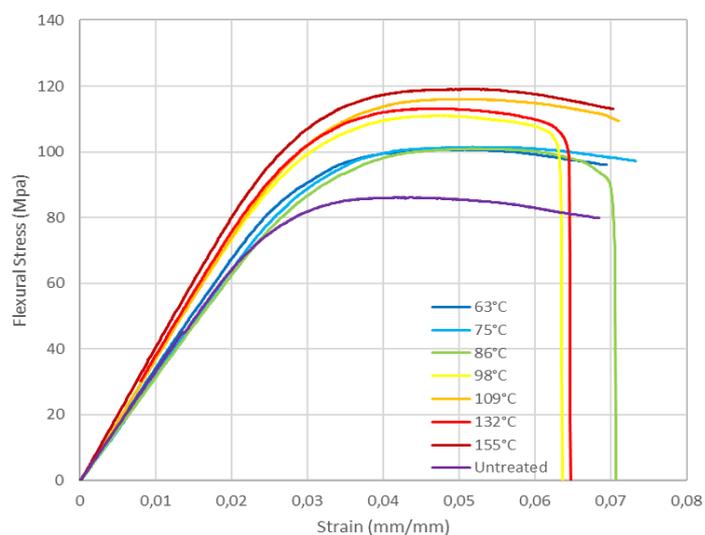


(a)

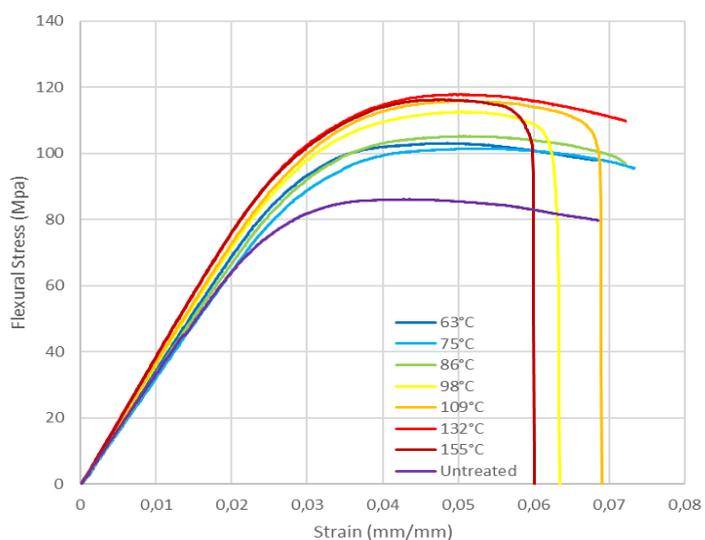


(b)

Figure 5.17. ABS flexural stress vs. strain at different annealing temperatures: (a) with mould; (b) without mould.



(a)



(b)

Figure 5.18. PLA flexural stress vs. strain at different annealing temperatures: (a) with mould; (b) without mould.

Tables 5.11 and 5.12 show the average maximum flexural stress (flexural strength) of specimens from each sample. In tests 4–7 (Table 5.11), specimen deformations are so high that the flexural test cannot be carried out.

Table 5.11. ABS flexural strength.

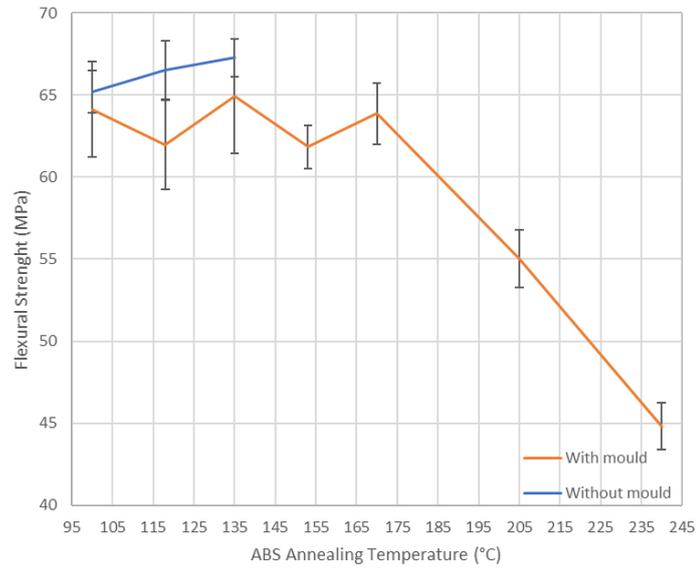
Annealing Temperature	Set 1 (Without Mould)		Set 2 (With Mould)	
	Test	Flexural Strength (MPa)	Test	Flexural Strength (MPa)
100	1	65.1	8	64.1
118	2	66.5	9	61.9
135	3	67.2	10	64.9
153	4	-	11	61.8
170	5	-	12	63.8
205	6	-	13	55.0
240	7	-	14	44.8

Table 5.12. PLA flexural strength.

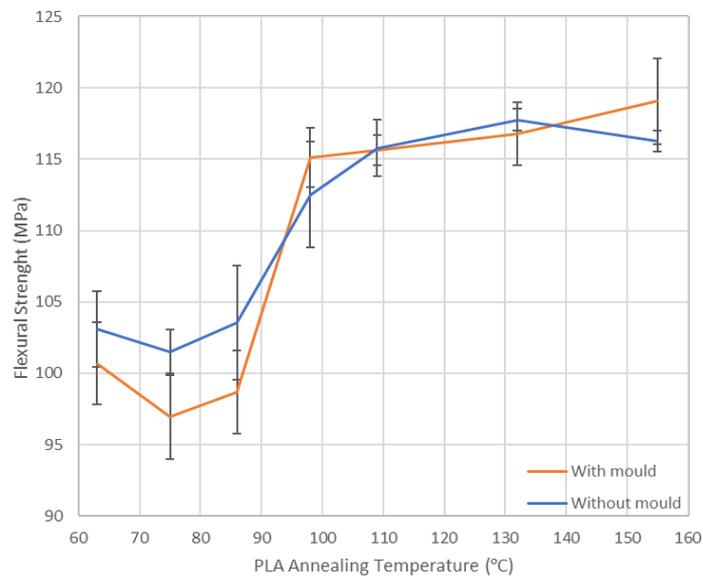
Annealing Temperature	Set 1 (Without Mould)		Set 2 (With Mould)	
	Test	Flexural Strength (MPa)	Test	Flexural Strength (MPa)
63	1	103.0	8	100.6
75	2	101.4	9	96.9
86	3	103.5	10	98.6
98	4	112.5	11	115.1
109	5	115.7	12	115.6
132	6	117.7	13	116.7
155	7	116.2	14	119.0

Values obtained for flexural strength are plotted in a graph (Figure 5.19). Low annealing temperatures using a ceramic powder mould slightly reduce the flexural strength in both materials. In contrast, there is no influence on this mechanical property at high annealing temperatures.

Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts



(a)



(b)

Figure 5.19. Flexural strength vs. annealing temperatures: (a) ABS; (b) PLA.

In ABS, at low annealing temperatures, the slight decrease in flexural strength is compensated for by the clear advantage of using a mould to reduce deformations significantly. In PLA, annealing temperatures above 86 °C improve the flexural properties significantly. There is no significant difference in flexural strength if a mould is used or not at these temperatures. On the other hand, using a mould is necessary to reduce part deformations at these temperatures.

An analysis of variance (ANOVA) is performed to quantify the influence of a mould and temperature during post-processing thermal treatment on the flexural strength of 3D-printed samples. An F test with a level significance of 0.05 has been used. Due to strong ABS deformations, if a mould is not used, analysis can only be applied at a temperature range between 100 and 135 °C (Table 5.13). PLA analysis has been performed for a low temperature range (Table 5.14) to compare with ABS and to the whole temperature range studied (Table 5.15).

Table 5.13. ANOVA for ABS flexural strength (annealing temperature range 100–135 °C).

Source of Variation	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Ratio	<i>p</i> Value
Mould	4.68882	1	4.68882	0.58	0.4538
RESIDUALS	177.366	22	8.06207		
TOTAL (CORRECTED)	182.054	23			

Table 5.14. ANOVA for PLA flexural strength (annealing temperature range 63–86 °C).

Source of Variation	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Ratio	<i>p</i> Value
Mould	44.7999	1	44.7999	2.63	0.1194
RESIDUALS	375.444	22	17.0656		
TOTAL (CORRECTED)	420.244	23			

Table 5.15. ANOVA for PLA flexural strength (annealing temperature range 63–155 °C).

Source of Variation	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Ratio	<i>p</i> Value
Mould	1.68718	1	1.68718	0.01	0.9151
RESIDUALS	7932.29	54	146.894		
TOTAL (CORRECTED)	7933.98	55			

As “*p* values” are higher than 0.05 in all ANOVAs, there is no significant effect of the factor on the response. For this reason, in all annealing temperature ranges, a mould has no significant influence on the flexural strength of the treated parts, and it can be recommended in both materials.

5.4. Conclusions

In this research, a ceramic powder mould’s influence on the annealing post-process of the two most widely used thermoplastic materials in this type of additive technique—ABS and PLA—has been studied. The annealing post-process has a significant influence on the mechanical properties of FDM-printed parts. However, in this post-process some deformations can appear that can cause the part to be rejected. The present study showed that a ceramic powder mould could be a solution to preventing part deformation during the annealing post-process.

Length, width and height specimen variation during the annealing process at different temperatures and mould usage effectiveness have been evaluated. Deformations are directly proportional to the annealing temperature in all tests. ABS shows much higher deformations than PLA in all dimensions studied. However, length is the dimension most affected by deformation; therefore, the effectiveness of the mould has been evaluated mainly according to the length of the part. Usage of the ceramic powder mould has a great effect in reducing deformations in both materials. The mould’s effectiveness increases with annealing temperature. Its behaviour at different temperatures is similar in both materials, although the mould’s effectiveness is higher in amorphous polymers (ABS) than in semi-crystalline polymers (PLA). Dimensional variations and mould effectiveness have been fit to third order polynomial equations in order to predict them as a function of the annealing temperature and material used.

The flexural strength of ABS and PLA was tested. A wide range of annealing treatment temperatures and ceramic powder mould usage were considered. An analysis of variance (ANOVA) was performed to study the mould’s influence on flexural strength during the annealing treatment. It was found that using this kind of mould during thermal post-processing had no significant impact on flexural

strength. It can be concluded that in order to avoid deformations in the annealing of ABS and PLA thermoplastics parts, the usage of a powder mould during annealing is highly recommended.

Author Contributions: Conceptualization, J.L.-C., M.D.M. and R.B.; Data curation, J.L.-C. and R.B.; Formal analysis, J.L.-C., M.D.M. and R.B.; Funding acquisition, J.A.G.-M.; Investigation, J.L.-C., M.D.M. and R.B.; Methodology, J.L.-C., M.D.M. and R.B.; Project administration, J.A.G.-M.; Resources, J.A.G.-M. and R.B.; Software, J.L.-C. and R.B.; Supervision, M.D.M. and R.B.; Validation, J.L.-C., M.D.M., J.A.G.-M. and R.B.; Visualization, J.L.-C.; Writing – original draft, J.L.-C.; Writing – review & editing, M.D.M. and R.B.. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received partial funding from the Ministerio de Ciencia e Innovación, Government of Spain under the project PID2019-108807RB-I00.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

5.5. References

1. Tian, X.; Wu, L.; Gu, D.; Yuan, S.; Zhao, Y.; Li, X.; Ouyang, L.; Song, B.; Gao, T.; He, J.; et al. Roadmap for Additive Manufacturing: Toward Intellectualization and Industrialization. *Chin. J. Mech. Eng. Addit. Manuf. Front.* **2022**, *1*, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.cjmeam.2022.100014>.
2. Cano-Vicent, A.; Tambuwala, M.M.; Hassan, S.S.; Barh, D.; Aljabali, A.A.A.; Birkett, M.; Arjunan, A.; Serrano-Aroca, Á. Fused deposition modelling:

- Current status, methodology, applications and future prospects. *Addit. Manuf.* **2021**, *47*, 102378. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102378>.
3. Shahrubudin, N.; Lee, T.C.; Ramlan, R. An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications. *Procedia Manuf.* **2019**, *35*, 1286–1296. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089>.
 4. Bacciaglia, A.; Ceruti, A.; Liverani, A. Towards Large Parts Manufacturing in Additive Technologies for Aerospace and Automotive applications. *Procedia Comput. Sci.* **2022**, *200*, 1113–1124. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2022.01.311>.
 5. Thiam, B.G.; El Magri, A.; Vanaei, H.R.; Vaudreuil, S. 3D Printed and Conventional Membranes—A Review. *Polymers* **2022**, *14*, 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym14051023>.
 6. Doshi, M.; Mahale, A.; Kumar Singh, S.; Deshmukh, S. Printing parameters and materials affecting mechanical properties of FDM-3D printed Parts: Perspective and prospects. *Mater. Today Proc.* **2022**, *50*, 2269–2275. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.003>.
 7. Popescu, D.; Zapciu, A.; Amza, C.; Baciuc, F.; Marinescu, R. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polym. Test.* **2018**, *69*, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.020>.
 8. Griffiths, C.A.; Howarth, J.; Rowbotham, G.D.A.; Rees, A. Effect of Build Parameters on Processing Efficiency and Material Performance in Fused Deposition Modelling. *Procedia CIRP* **2016**, *49*, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.07.024>.
 9. Rodríguez-Panes, A.; Claver, J.; Camacho, A.M. The influence of manufacturing parameters on the mechanical behaviour of PLA and ABS pieces manufactured by FDM: A comparative analysis. *Materials* **2018**, *11*, 1333. <https://doi.org/10.3390/ma11081333>.
 10. Agarwal, K.M.; Shubham, P.; Bhatia, D.; Sharma, P.; Vaid, H.; Vajpeyi, R. Analyzing the Impact of Print Parameters on Dimensional Variation of ABS specimens printed using Fused Deposition Modelling (FDM). *Sens. Int.* **2022**, *3*, 100149. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100149>.
 11. Qamar Tanveer, M.; Mishra, G.; Mishra, S.; Sharma, R. Effect of infill pattern and infill density on mechanical behaviour of FDM 3D printed Parts- a current

- review. *Mater. Today Proc.* **2022**, *62*, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.310>.
12. Nabavi-Kivi, A.; Ayatollahi, M.R.; Rezaeian, P.; Razavi, S.M.J. Investigating the effect of printing speed and mode mixity on the fracture behavior of FDM-ABS specimens. *Theor. Appl. Fract. Mech.* **2022**, *118*, 103223. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.103223>.
 13. Travieso-Rodriguez, J.A.; Jerez-Mesa, R.; Llumà, J.; Gomez-Gras, G.; Casadesus, O. Comparative study of the flexural properties of ABS, PLA and a PLA–wood composite manufactured through fused filament fabrication. *Rapid Prototyp. J.* **2021**, *27*, 81–92. <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2020-0022>.
 14. Zisopol, D.G. A Statistical Approach of the Flexural Strength of PLA and ABS 3D Printed Parts. *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* **2022**, *12*, 8248–8252.
 15. Jaisingh Sheoran, A.; Kumar, H. Fused Deposition modeling process parameters optimization and effect on mechanical properties and part quality: Review and reflection on present research. *Mater. Today Proc.* **2020**, *21*, 1659–1672. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.296>.
 16. Mohamed, O.A.; Masood, S.H.; Bhowmik, J.L. Optimization of fused deposition modeling process parameters for dimensional accuracy using I-optimality criterion. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **2016**, *81*, 174–196. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.12.011>.
 17. Dev, S.; Srivastava, R. Optimization of fused deposition modeling (FDM) process parameters for flexural strength. *Mater. Today Proc.* **2021**, *44*, 3012–3016. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.436>.
 18. Ziemian, C.; Sharma, M.; Ziemi, S. Anisotropic Mechanical Properties of ABS Parts Fabricated by Fused Deposition Modelling. *Mech. Eng.* **2012**, *23*, 159–180. <https://doi.org/10.5772/34233>.
 19. Vanaei, H.R.; Khelladi, S.; Deligant, M.; Shirinbayan, M.; Tcharkhtchi, A. Numerical Prediction for Temperature Profile of Parts Manufactured using Fused Filament Fabrication. *J. Manuf. Process.* **2022**, *76*, 548–558. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.02.042>.
 20. Tao, Y.; Kong, F.; Li, Z.; Zhang, J.; Zhao, X.; Yin, Q.; Xing, D.; Li, P. A review on voids of 3D printed parts by fused filament fabrication. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *15*, 4860–4879. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.108>.

21. Kim, H.-C.; Kim, D.-Y.; Lee, J.-E.; Park, K. Improvement of mechanical properties and surface finish of 3d-printed polylactic acid parts by constrained remelting. *Adv. Mater. Lett.* **2017**, *8*, 1199–1203. <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1686>.
22. Ravoori, D.; Salvi, S.; Prajapati, H.; Qasaimeh, M.; Adnan, A.; Jain, A. Void reduction in fused filament fabrication (FFF) through in situ nozzle-integrated compression rolling of deposited filaments. *Virtual Phys. Prototyp.* **2021**, *16*, 146–159. <https://doi.org/10.1080/17452759.2021.1890986>.
23. Boparai, K.S.; Singh, R. Advances in Fused Deposition Modeling. *In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2017**, 1–10. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.04166-7>.
24. Rabbi, M.F.; Chalivendra, V. Improvement in interfacial fracture toughness of multi-material additively manufactured composites through thermal annealing. *Forces Mech.* **2021**, *5*, 100051. <https://doi.org/10.1016/j.finmec.2021.100051>.
25. Wach, R.A.; Wolszczak, P.; Adamus-Wlodarczyk, A. Enhancement of Mechanical Properties of FDM-PLA Parts via Thermal Annealing. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1–9. <https://doi.org/10.1002/mame.201800169>.
26. Lee, S.K.; Kim, Y.R.; Kim, S.H.; Kim, J.H. Investigation of the Internal Stress Relaxation in FDM 3D Printing: Annealing Conditions. *Korean Soc. Manuf. Process Eng.* **2018**, *17*, 130–136. <https://doi.org/10.14775/ksmpe.2018.17.4.130>.
27. Liao, Y.; Liu, C.; Coppola, B.; Barra, G.; Di Maio, L.; Incarnato, L.; Lafdi, K. Effect of porosity and crystallinity on 3D printed PLA properties. *Polymers* **2019**, *11*, 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym11091487>.
28. Singh, S.; Singh, M.; Prakash, C.; Gupta, M.K.; Mia, M.; Singh, R. Optimization and reliability analysis to improve surface quality and mechanical characteristics of heat-treated fused filament fabricated parts. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *102*, 1521–1536. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-03276-8>.
29. Hart, K.R.; Dunn, R.M.; Sietins, J.M.; Hofmeister Mock, C.M.; Mackay, M.E.; Wetzel, E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing. *Polymer* **2018**, *144*, 192–204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.024>.

30. Hart, K.R.; Dunn, R.M.; Wetzel, E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured semi-crystalline thermoplastics via thermal annealing. *Polymer* **2020**, *211*, 123091. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123091>.
31. Butt, J.; Bhaskar, R. Investigating the effects of annealing on the mechanical properties of FFF-printed thermoplastics. *J. Manuf. Mater. Process.* **2020**, *4*, 1–20. <https://doi.org/10.3390/jmmp4020038>.
32. Amza, C.G.; Zapciu, A.; Constantin, G.; Baci, F.; Vasile, M.I. Enhancing mechanical properties of polymer 3D printed parts. *Polymers* **2021**, *13*, 1–18. <https://doi.org/10.3390/polym13040562>.
33. Szust, A.; Adamski, G. Using thermal annealing and salt remelting to increase tensile properties of 3D FDM prints. *Eng. Fail. Anal.* **2022**, *132*, 105932. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105932>.
34. Lluch-Cerezo, J.; Benavente, R.; Meseguer, M.D.; García-Manrique, J.A. Effect of a powder mould in the post-process thermal treatment of ABS parts manufactured with FDM technology. *Polymers* **2021**, *13*, 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym13152422>.
35. ISO 178:2019 Plastics. Determination of Flexural Properties. Available online: <https://www.iso.org/standard/70513.html> (accessed on 22 April 2022).
36. Lluch-Cerezo, J.; Benavente, R.; Meseguer, M.D.; Gutiérrez, S.C. Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM). *Procedia Manuf.* **2019**, *41*, 890–897. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.10.012>.
37. ISO 294-1:2017 Plastics. Injection Moulding of Test Specimens of Thermoplastic Materials. Part 1: General Principles, and Moulding of Multipurpose and Bar Test Specimens. Available online: <https://www.iso.org/standard/67036.html> (accessed on 22 April 2022).
38. ISO 306:2013 Plastics. Thermoplastic Materials. Determination of Vicat Softening Temperature (VST). Available online: <https://www.iso.org/standard/55647.html> (accessed on 22 April 2022).
39. ISO 11357-3:2018 Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 3: Determination of Temperature and Enthalpy of Melting and Crystallization. Available online: <https://www.iso.org/standard/72460.html> (accessed on 23 April 2022).

40. ISO 11357-2:2013 Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 2: Determination of Glass Transition Temperature and Glass Transition Step Height. Available online: <https://www.iso.org/standard/57966.html> (accessed on 23 April 2022).
41. ISO 294-4:2018 Plastics. Injection Moulding of Test Specimens of Thermoplastic Materials. Part 4: Determination of Moulding Shrinkage. Available online: <https://www.iso.org/standard/70413.html> (accessed on 23 April 2022).
42. Alfredo Campo, E. *Selection of Polymeric Materials: How to Select Design Properties from Different Standards*; William Andrew Publishing: Norwich NY, USA, 2008. ISBN 978-0-8155-1551-7.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Capítulo 6

Materiales y métodos

En este capítulo se realiza una descripción detallada de los materiales y métodos empleados en los trabajos expuestos en los capítulos anteriores.

6.1. Fabricación de las probetas de ensayo

Las piezas fabricadas mediante FDM pueden estar formadas por diferentes estructuras, como paredes externas/internas, relleno, y capas iniciales y finales, que presentan una gran interacción entre ellas y dificultan la fabricación de probetas para su estudio. Por ello, para analizar la influencia de los parámetros geométricos de fabricación, en las publicaciones se buscó fabricar probetas con geometrías constructivas simples, de forma que permitieran controlar únicamente las variables geométricas a estudiar eliminando, en lo posible, la influencia del resto.

Los materiales usados para la fabricación de las probetas utilizadas en las publicaciones de la presente Tesis fueron el ABS y el PLA. Dada su naturaleza amorfa y semicristalina respectivamente, el uso de estos materiales termoplásticos ha permitido estudiar la influencia de su estructura polimérica en el comportamiento dimensional de la probeta sometida a tratamiento térmico.

En la primera publicación *“Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM)”* [113], se utilizaron modelos de probetas con geometrías externas basadas en las normativas de ensayos a tracción de plásticos ISO 527-2:2012 [114] y ASTM D638-14:2014 [115]. En cuanto a su geometría interna, se estableció un nuevo sistema de codificación basado en la normativa ISO/ASTM 52921:2013 [42] el cual permite identificar las geometrías internas de cada probeta fabricada por FDM y que fue usado en el resto de las publicaciones. Las probetas fueron diseñadas con diferentes estrategias de construcción con el fin de estudiar su influencia en el valor de tensión a tracción obtenido. El material seleccionado para este estudio fue PLA transparente, con ello se facilitó la identificación visual de concentradores de tensión que pueden afectar a los resultados obtenidos en el ensayo de tracción.

La geometría de las líneas depositadas y su dirección de impresión son clave para entender el comportamiento dimensional de la pieza fabricada. Para abordar los estudios de deformación realizados en la segunda publicación *“Effect of a Powder Mould in the Post-Process Thermal Treatment of ABS Parts Manufactured with FDM Technology”* [116] y la tercera publicación *“Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA 3D-Printed Parts”* [117], la geometría externa de las probetas se seleccionó para facilitar el estudio de las líneas depositadas y con el objeto de poder realizar posteriores ensayos mecánicos normalizados. Por ello, se decidió usar una probeta estándar de geometría prismática rectangular, basada en las normativas ISO 178:2019 [118] e ISO 179-1:2010 [119].

Para poder estudiar el efecto de la dirección de las líneas depositadas minimizando la influencia de otros parámetros geométricos de impresión, se decidió construir internamente la probeta con una estructura única y unidireccional, formada por líneas de material depositado en la misma dirección. Con el objetivo de reducir al máximo la interacción entre las líneas contiguas, se estableció un valor constante de ancho de línea de 0,5 mm y un valor de distancia entre líneas adyacentes (*air gap*) de 0 mm. Para mantener una cohesión de la estructura, la altura de capa se estableció en 0,2 mm. En la Figura 6.1, se puede apreciar una sección de

una probeta construida según los parámetros descritos. Estos parámetros se utilizaron tanto para fabricar probetas con ABS como con PLA, y con ello poder analizar y comparar resultados de las dos publicaciones.

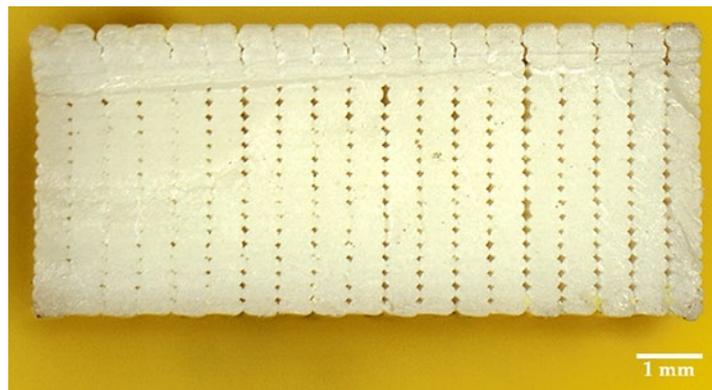


Figura 6.1. Sección de una probeta de PLA fabricada por FDM con líneas unidireccionales y air gap cero.

Tal y como se aprecia en la Figura 6.1, la sección de las probetas presenta huecos internos entre las líneas, debido principalmente al uso de un valor 0 de *airgap*. Hay que tener en cuenta que la aparición de huecos internos influye negativamente en las propiedades mecánicas de la pieza, tanto porque disminuye el porcentaje de material sometido a carga en la sección, como porque pueden provocar concentradores de tensiones internos. No obstante, los valores seleccionados se mantuvieron constantes en todos los ensayos con el objetivo de poder analizar el comportamiento dimensional de una línea depositada cuando la probeta se somete a tratamiento térmico, minimizando la influencia del ancho de línea y de la distancia entre líneas adyacentes.

Para la fabricación de las probetas se seleccionó una impresora 3D basada en la tecnología FDM de la marca Ultimaker modelo 3 Extended dada su fiabilidad y repetibilidad. El cabezal extrusor es de doble extrusión, usándose el mismo núcleo de impresión, con boquilla de diámetro 0,4 mm, para todas las probetas. Constructivamente, la impresora dispone de un cabezal extrusor con dos grados de

libertad, llevando el movimiento en los ejes X e Y. El otro grado de libertad lo lleva la mesa de trabajo, la cual tiene que descender para moverse en el eje Z positivo, tal y como se aprecia en la Figura 6.2. La posición de fabricación de la probeta respecto a los ejes de la impresora, y con ello respecto a la mesa de trabajo, fue tomada en cuenta y analizada en las publicaciones.



Figura 6.2. Representación del sistema de coordenadas de la impresora Ultimaker 3 Extended según normativa ISO/ASTM 52921:2013.

6.2. Material empleado en el molde y preparación del mismo

El uso de un molde durante el post-procesado térmico restringe los movimientos de expansión de las piezas limitando las deformaciones sufridas. Entre las posibles soluciones técnicas para la fabricación de un molde, se descartó cualquiera que significase la generación de un entorno sólido alrededor de la pieza, dado que encarecería el proceso y anularía la flexibilidad que caracteriza al proceso FDM. Así pues, el molde que recubre las piezas durante el tratamiento térmico fue

diseñado con el objetivo de que sirviera para un amplio rango de tamaños y formas de piezas, debiendo ser barato, fácil de montar y de componentes reutilizables.

La solución que al final se ha aplicado y ha sido objeto de estudio, consiste en un molde formado por un recipiente metálico en el cual se encuentra el material en polvo que se compactará alrededor de la probeta. Este material en polvo se añade formando una primera capa, sobre la cual se depositan las probetas, cubriéndose estas con una segunda capa de polvo de igual espesor que la primera. Aplicando manualmente una ligera vibración al molde, se garantiza un reparto y compactación uniforme del polvo. Por último, una plataforma superior metálica, sobre la que se coloca un peso, es la encargada de aplicar una presión uniforme a lo largo de toda la superficie superior del molde, provocando y asegurando la compactación final del polvo alrededor de las probetas, evitando posteriores movimientos del polvo. Una vez acabado el proceso térmico, y gracias a las características del polvo empleado, las probetas se pueden extraer y limpiar de forma sencilla. Una ventaja añadida del proceso es que el conjunto del molde, incluyendo el polvo, pueden ser reutilizados. Una sección del molde donde se aprecian todos estos componentes se puede observar en la Figura 6.3.

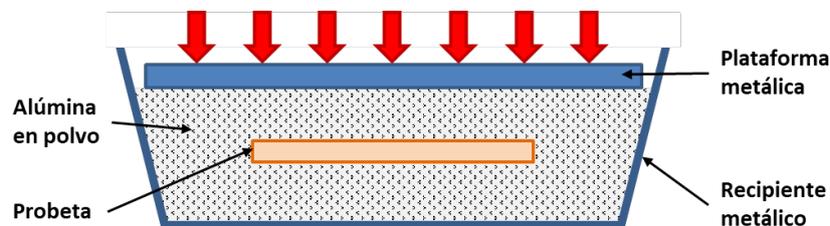


Figura 6.3. Sección del molde usado durante el post-procesado térmico.

Tanto el recipiente como la plataforma superior fueron seleccionados de material metálico para disponer de la mayor conductividad térmica posible y facilitar la transmisión de calor a la probeta durante el tratamiento térmico.

El material en polvo seleccionado para conformar el molde fue el óxido de aluminio (Al_2O_3), también conocido como alúmina. Para su selección se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- Inerte, duro, resistente a la temperatura y económico. Se buscó que no reaccionara químicamente con el termoplástico, ni alterara su forma durante el tratamiento térmico. La alúmina es un material cerámico muy estable químicamente, de gran dureza y muy económico. Además, es un material refractario lo cual permite que el enfriamiento de las probetas se realice de forma muy lenta, favoreciendo su cristalización.
- Tamaño de grano uniforme e inferior a la altura de capa creada. Con ello se asegura no se producir mayor rugosidad superficial en la pieza tratada que la que tenga debido a la propia altura de capa. Dado que se trabajó con alturas de capa constantes de 0.2 mm se seleccionó un tamaño de grano de 0.15 mm para todos los experimentos.
- Granos con geometría angular. La alúmina utilizada, al ser un material con estructura cristalina, presenta granos con aristas muy agudas (Figura 6.4). Así se asegura que, una vez compactado, su movilidad se vea restringida y presente una consistencia sólida de cara a contener las deformaciones de las probetas durante su tratamiento térmico.



Figura 6.4. Granos de alúmina. Imagen tomada mediante microscopio óptico.

Por último, la presión de compactación del polvo de alúmina fue de 12 g/cm^3 , seleccionada en base a tres criterios:

- Por economía, simplicidad del proceso y limitación de espacio, la presión requerida debe ser sencilla de aplicar en el molde, no debiendo necesitar de accionamientos mecánicos ni hidráulicos.
- La presión debe ser suficiente para garantizar la compactación del polvo alrededor de la probeta durante el tratamiento térmico, obteniendo el efecto de un molde sólido. Realizando pruebas con pesos depositados encima de la plataforma metálica, se observó que una presión de 12 g/cm^2 (7 kg sobre una plataforma de 580 cm^2) era suficiente para mantener una buena compactación del polvo y evitar su movimiento. Además, dado que la forma geométrica angular del grano limitaba el deslizamiento entre ellos, no era necesaria una gran presión para evitar el movimiento entre los mismos.
- La presión ha de ser lo suficientemente baja para no influir en el proceso de contracción (cambio volumétrico) dado que, tanto en materiales amorfos como semicristalinos, los volúmenes específicos en estado líquido y sólido disminuyen en función de la presión debido a la compresibilidad del material, mientras que el inicio de la cristalización se desplaza a una temperatura más alta [82] modificando la curva mostrada en la Figura 2.20, siendo este un efecto no buscado.

6.3. Temperaturas del tratamiento térmico

Como vimos en la Figura 2.20, en un polímero semicristalino como el PLA, el grado de cristalinidad se genera por debajo de su temperatura de fusión y por encima de la temperatura de transición vítrea. Así pues, una pieza sometida a tratamiento térmico con el objetivo de aumentar su grado de cristalización deberá tratarse entre esas dos temperaturas, asegurando que toda la pieza se caliente de forma uniforme. Con ello, en el caso de materiales semicristalinos, se logra promover la movilidad de las cadenas poliméricas y favorecer la formación de cristales, y en el caso de materiales amorfos, la relajación molecular. Las altas temperaturas de

recocido de los polímeros semicristalinos tienen gran interés dado que pueden reducir el tiempo de proceso, pero pueden producir efectos perjudiciales sobre el polímero como la oxidación rápida del mismo, ocasionando un cambio de color y una pérdida de propiedades mecánicas, o deformaciones debido al alivio de tensiones y reordenamiento de las cadenas poliméricas de su zona amorfa.

En el caso de los termoplásticos amorfos, como el ABS, por encima de su temperatura de transición vítrea se producen relajamientos de las cadenas poliméricas y también disminuye rápidamente su módulo elástico. Con ello se pueden producir distorsiones dimensionales en las piezas que, como hemos visto, dependerán de la geometría de construcción de la pieza y de su grado de anisotropía. Una forma de evitar las deformaciones en la pieza es realizar el tratamiento a una temperatura cercana a la de temperatura de transición vítrea sin superarla. Dado que el objetivo principal de este estudio es analizar las deformaciones y evitarlas con otros procedimientos, además de eliminar las tensiones internas del material, se tomó la decisión de realizar todos los ensayos a temperaturas superiores a la de transición vítrea.

El tiempo durante el cual está sometida la pieza a la temperatura del tratamiento es una variable muy importante debido a que debe ser suficiente para permitir alcanzar el grado de cristalinidad y el relajamiento buscado. Dada la baja conductividad térmica de los termoplásticos, la geometría de la pieza va a influir en el tiempo del tratamiento, debido a que es necesario asegurar que la pieza alcance una temperatura uniforme en todo su volumen.

La velocidad de enfriamiento también tiene una influencia significativa en el resultado. Una velocidad de enfriamiento lenta garantiza una mayor formación de cristales incrementando el grado de cristalinidad y con ello los valores de rigidez y resistencia obtenidos. No obstante, el tiempo de recocido está relacionado con la temperatura, si aumentamos la temperatura podemos disminuir el tiempo necesario para alcanzar un alto grado de cristalinidad, lo que implica menor tiempo de procesado y mayor aplicabilidad industrial. Esto justificó la selección de un amplio rango de temperaturas para realizar el estudio de la tercera publicación [117].

Así pues, para ese estudio se seleccionaron dos materiales ABS y PLA, variando la temperatura del tratamiento en un amplio rango, pero manteniendo constantes el tiempo (120 min) y la velocidad de calentamiento (10 °C/min). Para disminuir al máximo la rampa de enfriamiento, se decidió realizarlo con el horno cerrado hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para definir las temperaturas de recocido evaluadas se escogió un rango de siete temperaturas a intervalos iguales. En el caso del PLA, se seleccionaron los siete valores entre la temperatura de transición vítrea (63 °C) y la de fusión (155 °C), abarcando toda la región térmica donde se produce y modifica su cristalinidad. En el caso del ABS, se buscó un rango de temperaturas lo más similar posible al anterior, tomando siete valores que oscilaron entre su temperatura de transición vítrea (100 °C) y, dado que el ABS al ser amorfo no tiene un punto de fusión definido, la de extrusión del material (240 °C).

Capítulo 7

Discusión de resultados

En este capítulo se realiza una discusión de los resultados más relevantes obtenidos en el conjunto de la Tesis.

7.1. Influencia del post-proceso térmico en las deformaciones observadas en las probetas de ABS y PLA

Debido a la naturaleza amorfa del ABS y semicristalina del PLA, el comportamiento dimensional que van a mostrar las piezas durante su procesamiento térmico va a ser diferente. Recordemos que, durante el proceso de fabricación del filamento usado como materia prima en FDM, las cadenas quedan parcialmente orientadas en la dirección del filamento (Figura 2.21). Posteriormente, y debido al estiramiento mecánico sufrido durante la extrusión y la deposición del material en la pieza, esta orientación se incrementa en la dirección de las líneas depositadas, tal y como se observa en la Figura 7.1. Por último, debido al rápido enfriamiento, esta orientación se va a mantener en la pieza final. Por lo tanto, en una pieza fabricada mediante FDM, las cadenas poliméricas del termoplástico se presentan muy estiradas y orientadas en la dirección de cada línea depositada.

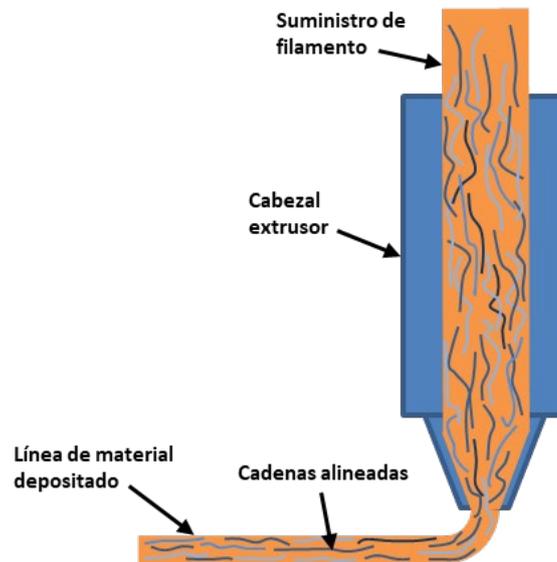


Figura 7.1. Alineación de las cadenas poliméricas durante el proceso FDM.

En el caso de los polímeros amorfos como el ABS, las cadenas poliméricas, que se habían orientado y estirado durante la fabricación de la pieza, van a tender a relajarse reordenándose aleatoriamente durante el tratamiento térmico, siendo previsible que este reordenamiento provoque cambios y deformaciones en la pieza. No obstante, el tratamiento térmico nos va a permitir evitar futuras deformaciones por relajamientos de la pieza durante un uso funcional a temperatura elevadas. Este comportamiento es debido a que, durante la etapa de enfriamiento lento del tratamiento, las cadenas no se reorientan de nuevo y conservan así su relajamiento. Por consiguiente, un aumento posterior de la temperatura no incrementará sustancialmente el relajamiento por lo que no producirá deformaciones.

Tal y como se ha visto en la Figura 7.1, las piezas fabricadas por FDM presentan un alineamiento inicial en la dirección de la línea depositada, por lo que es previsible que, al reordenarse y relajarse durante el tratamiento térmico, provoquen mayoritariamente una contracción en la dirección de su orientación inicial. Estos efectos fueron observado en los estudios realizados en la segunda publicación [116],

donde claramente quedó relacionada la dirección de deposición del material con las deformaciones sufridas en las probetas tratadas térmicamente.

En el caso de polímeros semi-cristalinos como el PLA, el motivo principal de la estabilización dimensional es diferente. Es sabido que debido al enfriamiento lento que se produce durante el tratamiento térmico, las cadenas se empaquetan y se ordenan, incrementando el grado de cristalinidad, compactándose y produciendo deformaciones sin una dirección predominante. Al aumentar la cristalinidad final de la pieza, disminuirán las zonas amorfas que quedan por cristalizar y así se evitarán futuras variaciones dimensionales en la pieza por cristalizaciones durante su posterior uso. Además, al igual que sucede con los polímeros amorfos, en los semicristalinos las zonas amorfas que no se hayan cristalizado también presentarán una relajación de las cadenas poliméricas durante el tratamiento térmico. Por este motivo es esperable que, además de las deformaciones por cristalización, se produzcan deformaciones en la dirección del alineamiento inicial de las cadenas, aunque en menor grado que en los materiales amorfos.

Estos comportamientos fueron observados experimentalmente en los ensayos realizados en la tercera publicación [117], donde, para visualizar mejor el comportamiento dimensional de estos materiales, todas las probetas se fabricaron con líneas depositadas unidireccionalmente y orientadas en la dirección de la longitud de la probeta (Figura 6.1). En la Figura 7.2 se puede observar el resultado de someter este tipo de probetas, fabricadas con ABS y PLA, a tratamiento térmico a diversas temperaturas. En ambos materiales, se aprecian deformaciones que presentan una clara relación con la temperatura del tratamiento, aunque las deformaciones presentadas son claramente superiores en el caso del termoplástico amorfo.

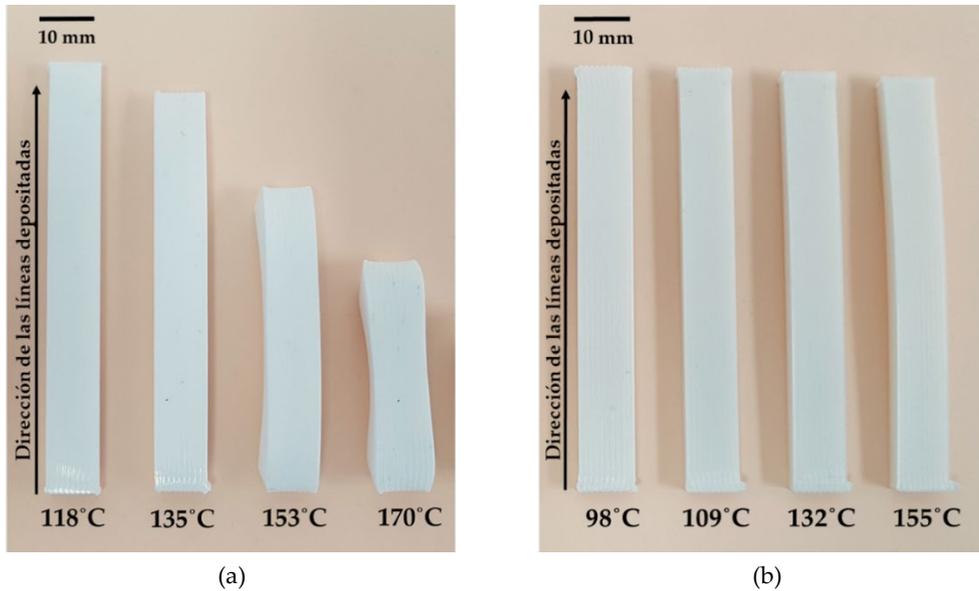


Figura 7.2. Deformaciones sufridas por probetas construidas mediante FDM con líneas unidireccionales durante un tratamiento térmico a diversas temperaturas. (a) ABS. (b) PLA.

Estos experimentos mostraron que las probetas de ABS (Figura 7.2a) presentaban una gran contracción en la dirección de las líneas depositadas, posiblemente debida al relajamiento de las cadenas poliméricas. La contracción observada era tan notable que evidenciaba que, debido al proceso FDM, un gran porcentaje de las cadenas debían de estar inicialmente orientadas en la dirección de cada línea depositada y al reordenarse contrajeron la probeta en esa dirección. Además de la deformación observada, se apreció una expansión en las direcciones ortogonales a la línea de deposición. Esta expansión puede explicarse también mediante la hipótesis del relajamiento de las cadenas. Es esperable que, al reordenarse aleatoriamente, las cadenas ocupen más espacio en la dirección ortogonal al estiramiento inicial originando dicha expansión, tal y como se muestra en la Figura 7.3.

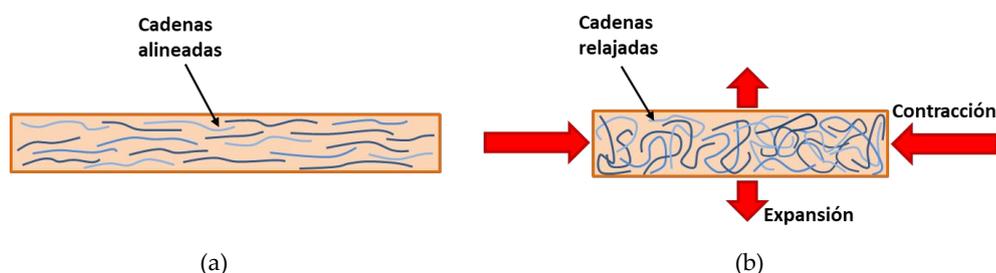


Figura 7.3. Relación entre la relajación de las cadenas poliméricas y las deformaciones sufridas en una línea depositada de ABS. (a) Antes del tratamiento térmico. (b) Después del tratamiento.

Los resultados que se obtuvieron en la tercera publicación [117] corroboran dichas afirmaciones. Las probetas tratadas térmicamente sin molde, presentaban una contracción de la longitud de un 54% a temperaturas de 170 °C (Tabla 5.4). Sin embargo, en las direcciones del ancho y de la altura de la probeta se mostraban expansiones que alcanzaban el 23% y el 88% respectivamente. Podría ser previsible esperar un porcentaje de expansión similar en ambas direcciones, no obstante, la diferencia observada es coherente con la estrategia de construcción de las probetas. Al escoger un *air gap* de valor 0 y una altura de línea de 0.2 mm, las líneas depositadas van a tener más espacio para expandirse en la dirección del ancho de la probeta que en la dirección de la altura de la probeta, tal y como se ha observado en la Figura 6.1. Así pues, gran parte de la expansión sufrida en la dirección de la altura de capa, va a repercutir en la altura de la probeta, esto explica el mayor porcentaje de expansión observado en esta dirección. En los resultados que se obtuvieron (Tabla 5.4), también se podía apreciar una proporcionalidad entre las contracciones y expansiones medidas en la probeta a diversas temperaturas de recido. Esto es indicativo que los efectos de la relajación de las cadenas poliméricas se incrementan con la temperatura del tratamiento térmico.

Otra prueba que confirma la hipótesis del reordenamiento de las cadenas, viene dada por los resultados obtenidos en el estudio realizado por Rodríguez et al. [107] donde se observó que el recido produce una disminución en la resistencia longitudinal de la línea depositada (6.8% en el caso del ABS) y un aumento en su

resistencia transversal (38% en el ABS). Este resultado es coherente con la reordenación aleatoria que las cadenas poliméricas sufren durante el tratamiento térmico. Las cadenas poliméricas resisten más carga a tracción si están orientadas longitudinalmente a la dirección de la carga, al producirse un reordenamiento aleatorio dejarán de estarlo, disminuyendo por tanto su resistencia a tracción en esa dirección. En cambio, en la dirección ortogonal a la carga el efecto será el contrario, aumentando su resistencia.

En el caso del PLA se observaron deformaciones muy inferiores a las sufridas por el ABS (Figura 7.2b). Como se ha visto, es esperable que las probetas de PLA sufran dos tipos de contracciones, una sin dirección predominante, debida al incremento del grado de cristalinidad, y otra en la dirección de alineamiento de las cadenas del material, debida al relajamiento de las cadenas poliméricas en las zonas amorfas. Si el PLA presentaba un alto grado de cristalinidad, las zonas amorfas debían ser muy inferiores a las cristalinas, por lo que provocarían una contracción en su longitud muy inferior a la observada en el ABS, lo cual explica las diferencias dimensionales entre las probetas de ABS y PLA mostradas en la Figura 7.2.

Los resultados que se obtuvieron de la tercera publicación [117] corroboran lo comentado, apreciándose en las probetas de PLA un comportamiento dimensional similar a las de ABS, pero a una escala muy inferior (Tabla 5.5). No obstante, a diferencia de las de ABS, se observó que la expansión sufrida en el ancho de la probeta de PLA fue prácticamente cero a lo largo de todo el rango de temperaturas estudiadas. Al haber escogido un *air gap* de valor cero y siendo el efecto del relajamiento de las cadenas muy inferior al del ABS, se puede concluir que no llegó a generarse una transmisión de la expansión de las líneas en esa dirección a la probeta, siendo prácticamente absorbida por el espacio entre líneas depositadas. En general, los datos que se obtuvieron indicarían que, en probetas de PLA fabricadas por FDM, la influencia de la cristalinidad en las deformaciones es inferior a la que provoca el relajamiento de las cadenas poliméricas.

7.2. Efecto de la orientación de las líneas depositadas en la deformación

Tal y como se ha mostrado, tanto las probetas fabricadas con ABS como con PLA, sufren deformaciones debidas principalmente a la relajación de las cadenas poliméricas durante el post-proceso térmico, siendo muy superiores en el caso del ABS. Es por ello que, en los estudios de la segunda publicación [116], fuese seleccionado únicamente este material dado que su gran contracción facilitaba el estudio del efecto de la orientación de las líneas depositadas en las deformaciones de las probetas tratadas.

Para ese estudio, se escogieron direcciones de las líneas depositadas ortogonales o paralelas a la longitud de la probeta. Se evitó utilizar direcciones intermedias para facilitar la interpretación de los resultados. A fin de evaluar la influencia de la orientación de la pieza respecto a la mesa de trabajo, se modificó la posición de la probeta respecto a los ejes X, Y y Z de la máquina empleada (Figura 6.2). En total fueron analizadas 6 diferentes estrategias de construcción de las probetas (Figura 4.3).

En los resultados que se obtuvieron después de un tratamiento térmico sin molde se pudo observar que, en todas las geometrías analizadas, la contracción mayoritaria se produjo en la dirección de la línea depositada (Tablas 5.4 y 5.9). También se observó que, en la dirección de la altura de capa donde se había seleccionado un valor de 0,2 mm, se produjeron siempre expansiones. Estos resultados corroboran lo expuesto en el punto anterior, mostrando, en todos los casos, que el comportamiento de las líneas de deposición definió las deformaciones sufridas por la probeta.

Cuando se analizaron las deformaciones sufridas en la dirección del ancho de línea depositada, se observaron contracciones, en lugar de las expansiones esperadas según lo expuesto en la Figura 7.3. Cabe recordar que en esta dirección se asignó un valor de *air gap* cero, evitando así interacción entre líneas adyacentes, pero generando huecos internos. Una posible explicación para esta contracción vendría dada por el reflujo de material, observado en el estudio de Singh et al. [106], que

ocurre al realizar un tratamiento térmico por encima de la temperatura de transición vítrea. Analizando con detenimiento los valores máximos de las contracciones obtenidas, se puede observar que corresponden con las geometrías XY+90, YX+0 y YZ+0. Estas geometrías tienen en común que la sección mostrada en la Figura 2.17 se localiza en un corte longitudinal de la probeta en lugar de uno transversal, lo cual implica que el número de huecos internos será muy superior al de las otras geometrías estudiadas. Por consiguiente, cabe esperar un mayor efecto de contracción en esa dirección debido al reflujo de material hacia los huecos internos, compensando y, en estas geometrías, superando el efecto de expansión en las líneas depositadas.

El reflujo hacia los huecos internos también puede explicar que los porcentajes de contracción que se obtuvieron en la dirección de las líneas depositadas, fueran inferiores en los casos que la dirección de la línea estaba orientada ortogonalmente a la longitud de la probeta (XY+90, YX+0, YZ+0 en Tabla 4.9).

Un análisis de varianza (ANOVA), corroboró la influencia del factor de la dirección de la línea depositada en las deformaciones medidas en cada dimensión de las probetas tratadas térmicamente. También, indicó que la posición de la probeta respecto a la mesa de trabajo no produce un efecto de significancia estadística sobre las deformaciones.

7.3. Efecto de la temperatura de recocido en la deformación

Uno de los parámetros más importantes en un tratamiento térmico es la temperatura. Tal y como se observó en la Figura 7.2, existe una clara relación entre las temperaturas y las deformaciones sufridas durante el post-procesado térmico. Es por ello que parte de la tercera publicación [117] se focalizase en el estudio de la influencia de la temperatura en las deformaciones durante un tratamiento térmico.

Analizando los resultados que se obtuvieron en las probetas tratadas sin molde, se constató la gran influencia que la temperatura del tratamiento tiene sobre las deformaciones (Tablas 5.4 y 5.5). Observándose, una proporcionalidad entre temperaturas y deformaciones en todos los casos analizados. También se pudo

constatar que esta proporcionalidad se mantiene tanto en las expansiones como en las contracciones, corroborando las hipótesis expuestas anteriormente en todo el rango de temperaturas estudiado. En los dos materiales analizados, la relación entre temperatura y deformaciones observadas fue tan clara que motivó el estudio matemático realizado en la tercera publicación [117], a través del cual se pudo aproximar la deformación debida al relajamiento a una función polinómica de tercer orden.

En esa tercera publicación se representaron gráficamente el porcentaje de deformación frente a la temperatura del tratamiento para cada dimensión de la probeta. Se obtuvieron curvas de comportamiento dimensional que mostraron diferencias significativas entre el ABS y el PLA, que nos pueden aportar interesantes conclusiones.

En el caso de las probetas fabricadas con ABS, las curvas de deformación obtenidas para cada dimensión estudiada (Figuras 5.10a, 5.12a y 5.14a) mostraban un tramo asintótico tanto al inicio como al final del rango de temperaturas estudiado, presentando su máxima pendiente en el valor central de dicho rango. De estas curvas se deduce que el relajamiento molecular se inicia de forma lenta a temperaturas cercanas a la de transición vítrea, incrementándose exponencialmente con la temperatura.

Las curvas que se obtuvieron con las probetas de PLA, al contrario que con las del ABS, presentaban su máxima pendiente al principio y al final del rango de temperaturas (Figuras 5.11a, 5.13a y 5.15a). Para estudiar y explicar estas diferencias, hay que tener en cuenta que las curvas obtenidas para las probetas de ABS muestran un comportamiento dimensional debido principalmente a la naturaleza amorfa del material. En cambio, en el caso de los semicristalinos, el comportamiento dimensional mostrado se debe a dos factores, grado de cristalinidad y relajamiento molecular. Así pues, en el PLA el comportamiento debido únicamente al relajamiento molecular debería ser similar al que fue observado en las curvas de las probetas de ABS, mostrando su misma tendencia, aunque a una escala menor. No obstante, en las curvas del PLA se observa que su máxima pendiente se da cercana a la temperatura de transición vítrea, lo que significa que, a esta temperatura, las

deformaciones debidas al proceso de cristalinidad deben ser mucho más importantes que las debidas al relajamiento molecular. La elevada pendiente observada al final del rango de temperaturas coincide con la temperatura de fusión del PLA, lo cual puede ser indicativo del alto grado de cristalización que se produce a esa temperatura, tal y como se vio en la Figura 2.20.

7.4. Efecto del uso del molde durante el post-proceso térmico

El objetivo principal de la presente Tesis consiste en ofrecer una mejora en el post-proceso térmico que asegure el mínimo cambio dimensional de las piezas tratadas sin que sus propiedades mecánicas o químicas queden afectadas por él. Con el uso de un molde de polvo cerámico se puede obtener dicha mejora y además se puede incrementar la temperatura del tratamiento térmico, reduciendo significativamente los tiempos necesarios y aumentando por tanto su aplicabilidad industrial. Las publicaciones segunda y tercera se focalizaron en este objetivo.

7.4.1. Eficacia del molde en función de la dirección de las líneas depositadas

Con el fin de evaluar el rendimiento de un molde de polvo cerámico durante el post-proceso térmico, en la segunda publicación [116] se analizó la eficacia de esta solución en función de la dirección de las líneas de deposición en las probetas de ABS tratadas. Los resultados evidenciaron que el uso del molde ofrece reducciones muy significativas en las contracciones sufridas en la probeta en la dirección de deposición de las líneas y en las expansiones producidas en la dirección de la altura de capa.

Debido a la proporcionalidad entre las deformaciones que se observaron en la dirección de cada una de las tres dimensiones de la probeta, la eficacia del molde ha sido formulada en base al valor de la deformación sufrida en la dirección de la mayor dimensión de la probeta, su longitud. De esta forma, un 0 % de eficacia representa que el molde no ha producido ninguna mejora en el proceso, mostrando la probeta la misma deformación longitudinal con y sin el uso del molde durante el tratamiento térmico. Un resultado de eficacia del 100 % es indicativo que el uso del molde ha

evitado la totalidad de la deformación longitudinal, mostrando las probetas tratadas con molde el mismo valor dimensional que una probeta que no hubiese sido sometida a tratamiento térmico. Los resultados obtenidos mostraron que la eficacia del molde variaba entre el 81 % y el 92 %, obteniendo los mejores resultados para las geometrías XY+0, YX+90 e YZ+90, en las cuales las líneas depositadas se situaban en la dirección de la longitud de la probeta.

No obstante, en la dirección del ancho de línea, definida por un valor de *airgap* cero, las reducciones observadas al usar el molde fueron muy inferiores, tal y como era de esperar. Sin embargo, en las geometrías internas XY + 0, YX+90 y YZ+90 se obtuvo un efecto inesperado, se constató que al usar el molde la contracción se incrementó entre un 0.77 % y un 1.90 % en lugar de la disminución observada en las otras direcciones. Este efecto, probablemente sea debido a la ligera presión ejercida sobre el molde en la superficie de la probeta, lo que favorece el reflujo de material hacia los huecos internos provocando con ello la contracción en esa dirección. Este incremento en la deformación es mínimo en comparación con las mejoras obtenidas en las otras direcciones al usar el molde, por lo que no debería restarle eficacia. No obstante, este efecto advierte de la importancia de no usar mayores presiones en el molde, debido a que podría influir negativamente en los resultados esperados.

7.4.2. Eficacia del molde en función de temperatura del tratamiento y del material empleado

En la tercera publicación [117] se evaluó la eficacia del uso de un molde durante el post-proceso térmico a diversas temperaturas de recocido y con dos materiales, ABS y PLA.

Los resultados que se obtuvieron se plasmaron en un diagrama de barras para mejor visualización (Figura 5.8), reflejando un claro incremento de la eficacia con respecto al aumento de la temperatura de tratamiento. Además, el comportamiento de ambos materiales mostraba una tendencia asintótica hacia la máxima temperatura estudiada. En el caso del ABS, se pudo apreciar que la eficacia tendía al 99 % cuando la temperatura del recocido era 240 °C, la máxima analizada. Lo cual era indicativo que, con este nuevo procedimiento, se podría plantear la realización

de recocidos a temperaturas elevadas sin que las deformaciones plantearan un grave problema. No obstante, se pudo observar que trabajar con temperaturas próximas a 240 °C no es recomendable, dado que el material alcanzó tal viscosidad que el propio polvo del molde acabó incrustándose en la superficie de la probeta. Además, el color de la probeta denotó que podría existir degradación, tal y como se apreciaba en las Figuras 5.9a y 5.9b. Por lo tanto, a la vista de los resultados, las temperaturas máximas recomendables para el ABS estarían sobre 170 °C, dado que a ese valor de temperatura los efectos descritos no se observaron, y la eficacia del molde alcanzó un valor aproximado del 98 %.

En el caso del PLA la máxima eficacia alcanzada fue del 63 % a una temperatura de 155 °C, bastante inferior a la obtenida con el ABS. Una posible explicación de la diferencia de eficacia al tratar estos materiales podría ser la ineficacia del molde para evitar las contracciones sufridas durante el proceso de cristalización del PLA, dado que estas contracciones se producen en todas direcciones sin presentar una dirección definida, por lo que el molde no puede impedir las. No obstante, también hay que tener en cuenta que las deformaciones que presentaban las probetas de PLA tratadas sin usar el molde fueron muy inferiores a las alcanzadas por las de ABS.

En los dos materiales estudiados, la relación entre la temperatura y la eficacia del molde es clara y mostraba la forma de una función con tendencia asintótica a la máxima temperatura analizada (Figura 5.8). Es por ello que se procedió a realizar un ajuste polinómico (Figura 5.16), el cual permitió obtener, para cada material, una función matemática que relacionaba la eficacia del molde con respecto a la temperatura del post-proceso térmico (Tabla 5.10).

En el caso del ABS, debido a las fuertes deformaciones sufridas, gran parte de las probetas tratadas térmicamente sin molde ya no presentaban el tamaño normalizado para poder ser ensayadas, por lo que no se pudo realizar el ensayo para todo el rango de temperaturas, limitándose a 135 °C como máximo. En cambio, las probetas tratadas con molde sí pudieron ser ensayadas en su totalidad. Esto representa una ventaja sustancial en el uso del molde, ya que permite realizar estudios mecánicos en un alto rango de temperaturas de recocido. Los resultados obtenidos de este ensayo (Figura 5.17) denotan que los mejores resultados mecánicos

fueron obtenidos a una temperatura de 135 °C, mejorando aproximadamente un 10 % la resistencia a la flexión frente a las probetas no tratadas.

En el caso del PLA, las menores deformaciones permitieron el ensayo de todas las muestras (Figura 5.18), obteniéndose que la mayor resistencia a la flexión aparecía a temperaturas de recocido cercanas al punto de fusión del material, mejorando esta propiedad mecánica hasta en un 40 % respecto a probetas no tratadas.

7.4.3. Influencia del molde en el tratamiento térmico

Una de las condiciones que se le impusieron al uso de un molde durante el post-proceso térmico fue que no afectará negativamente a los resultados que se esperaban obtener con este tratamiento, para ello se realizaron las comprobaciones que se detallan a continuación.

Inicialmente se tuvo en cuenta que, durante el tratamiento, una degradación térmica del material de las probetas podría conllevar una reducción de masa y con ello influir en las deformaciones, falseando las mediciones obtenidas. Además, cabía la posibilidad que el uso del molde también pudiera influir en la degradación experimentada. Para evaluar dichas influencias, y como complemento a la segunda publicación [116], se realizó un análisis termogravimétrico de todas las geometrías y materiales estudiados, antes y después del tratamiento térmico. Comparando los resultados de este análisis se pudo concluir que la degradación térmica presentaba el mismo perfil en todos los casos (Figura 4.9). Este resultado implicaba que, ni el tratamiento térmico ni el uso del molde durante el mismo, estaban produciendo una degradación significativa en el material polimérico de las probetas.

Gracias al tipo de probetas que se emplearon en la tercera publicación [117], se pudo realizar un ensayo de flexión normalizado con el fin de verificar que la resistencia a flexión no hubiese sido afectada al usar un molde que restringía las deformaciones. Tanto en el ABS como en el PLA, los resultados obtenidos fueron similares entre las probetas tratadas con molde y las tratadas sin molde, aunque se observaron ligeras diferencias en su resistencia a la flexión. Por ello, fue necesario

recurrir a métodos estadísticos que permitieron evaluar si el uso del molde tuvo una influencia significativa en la propiedad mecánica analizada. Dado que, en el caso del ABS tratado sin molde no se pudieron tomar datos en todo el rango de temperaturas, el análisis se realizó únicamente con las tres primeras temperaturas. El resultado obtenido mediante análisis de varianza (ANOVA) demostró que no existía una influencia estadística entre la resistencia a la flexión y el uso de un molde.

Capítulo 8

Conclusiones

En el capítulo de conclusiones se analiza el nivel de cumplimiento de los objetivos de investigación planteados en la introducción, exponiendo las principales conclusiones y aportaciones derivadas de la presente Tesis Doctoral.

De acuerdo con lo mostrado en los capítulos anteriores, es posible señalar que, el objetivo principal de evaluar la capacidad y la factibilidad del uso de un molde de polvo cerámico con el fin de evitar las deformaciones durante el tratamiento térmico de polímeros fabricados mediante FDM, ha sido alcanzado. El análisis de los experimentos desarrollados en el presente trabajo nos ha permitido plantear una propuesta real de control, evaluación y limitación de las deformaciones sufridas durante el post-procesado térmico de piezas impresas mediante tecnología FDM.

Las principales conclusiones y aportaciones de la presente Tesis se mencionan a continuación:

- En los dos materiales estudiados, se ha evidenciado una clara relación entre las deformaciones sufridas durante el tratamiento térmico y la dirección de la línea depositada, siendo superiores en esa dirección. Además, se ha constatado que las deformaciones son proporcionales a la temperatura del

tratamiento y que estas dependen de la naturaleza amorfa o semicristalina del material usado, apreciándose deformaciones de hasta el ~70 % en probetas de ABS y hasta el ~5 % en PLA. Los datos analizados indican que, en probetas semicristalinas fabricadas por FDM, la influencia del grado de cristalización en las deformaciones es inferior a la que provoca el relajamiento de las cadenas poliméricas, definiendo este relajamiento el comportamiento dimensional observado.

- La utilización de un molde de polvo cerámico durante el post-proceso térmico ha demostrado ser una técnica viable para limitar las deformaciones dimensionales producidas, tanto en el ABS como en el PLA. Se ha constado estadísticamente, mediante análisis de varianza (ANOVA), la influencia significativa del molde en las deformaciones sufridas durante el tratamiento térmico, y que el uso del molde no tiene una influencia significativa en la resistencia a flexión obtenida con el tratamiento térmico.
- Se ha medido la efectividad del molde, siendo ésta función de la temperatura e incrementándose con ella. Se ha observado también que la efectividad del molde tiene un comportamiento asintótico hacia la temperatura de fusión del material. Este comportamiento es similar en los dos materiales estudiados, aunque la efectividad es mayor en el ABS que en el PLA en todo el rango de temperaturas, alcanzando un valor máximo del ~99 % en el caso del ABS y del ~64 % en el PLA.
- El uso de un molde durante el tratamiento térmico ha permitido realizar ensayos normalizados en probetas, que de otra forma hubiesen quedado inservibles por la deformación sufrida, permitiendo ampliar el rango de temperaturas estudiado. Así pues, esta técnica presenta una ventaja sustancial en la realización de estudios de caracterización mecánica en piezas fabricadas por FDM tratadas a alta temperatura.
- Tanto el comportamiento dimensional de los dos materiales estudiados, como la eficiencia del molde en un amplio rango de temperaturas, se han podido ajustar matemáticamente a ecuaciones polinómicas de tercer orden, lo que sienta las bases para predecirlas y simularlas.

Capítulo 9

Trabajos futuros

En este capítulo se proponen y analizan cuáles son los trabajos futuros de investigación a los que han dado lugar las publicaciones presentadas en esta Tesis Doctoral.

Un **primer trabajo** de investigación es continuación directa de esta Tesis y se dividirá en dos estudios:

- El primer estudio se centrará en calcular la variación del área de los huecos internos de las secciones de muestras tratadas térmicamente, así como estudiar la influencia que, el uso de un molde durante el tratamiento, tendría en dichas áreas.
- En el segundo estudio, se investigará la influencia del uso del molde en el aumento de la cristalinidad y en el relajamiento de las cadenas poliméricas en la pieza tratada, tanto para polímeros amorfos como el ABS y cristalinos como el PLA.

Un **segundo trabajo** de investigación se centrará en el desarrollo de un modelo predictivo para la medición del grado de cristalinidad, basado en el porcentaje de

contracción sufrido por piezas termoplásticas semicristalinas fabricadas mediante FDM durante un recocido.

Un **tercer trabajo** de investigación tratará de ampliar, mediante programas de simulación por elementos finitos (FE), los resultados obtenidos en la presente Tesis a piezas de geometrías complejas.

Por último, un **cuarto trabajo** de investigación explorará aplicaciones, de la técnica desarrollada en la presente Tesis, al post-procesado térmico de moldes de ABS fabricados mediante impresoras de gran formato (LFAM).

Capítulo 10

Referencias bibliográficas

A continuación, se muestran las referencias bibliográficas utilizadas en la presente Tesis, a excepción de las referencias utilizadas en los capítulos de los artículos publicados, capítulos del 3 al 5, ya que cada artículo posee sus propias referencias.

1. Ashima, R.; Haleem, A.; Bahl, S.; Javaid, M.; Mahla, S.K.; Singh, S. Automation and manufacturing of smart materials in additive manufacturing technologies using Internet of Things towards the adoption of industry 4.0. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 5081–5088, doi:10.1016/j.matpr.2021.01.583.
2. Hajare, D.M.; Gajbhiye, T.S. Additive manufacturing (3D printing): Recent progress on advancement of materials and challenges. *Mater. Today Proc.* **2022**, *58*, 736–743, doi:10.1016/j.matpr.2022.02.391.
3. Li, C.; Pisignano, D.; Zhao, Y.; Xue, J. Advances in Medical Applications of Additive Manufacturing. *Engineering* **2020**, *6*, 1222–1231, doi:10.1016/j.eng.2020.02.018.
4. Montazerian, H.; Mohamed, M.G.A.; Montazeri, M.M.; Kheiri, S.; Milani, A.S.; Kim, K.; Hoorfar, M. Permeability and mechanical properties of gradient porous PDMS scaffolds fabricated by 3D-printed sacrificial templates designed with minimal surfaces. *Acta Biomater.* **2019**, *96*, 149–160, doi:10.1016/j.actbio.2019.06.040.

5. Najmon, J.C.; Raeisi, S.; Tovar, A. *Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry*; Elsevier Inc., 2019; ISBN 9780128140635.
6. Rauch, E.; Unterhofer, M.; Dallasega, P. Industry sector analysis for the application of additive manufacturing in smart and distributed manufacturing systems. *Manuf. Lett.* **2018**, *15*, 126–131, doi:10.1016/j.mfglet.2017.12.011.
7. Delic, M.; Eysers, D.R. The effect of additive manufacturing adoption on supply chain flexibility and performance: An empirical analysis from the automotive industry. *Int. J. Prod. Econ.* **2020**, *228*, 107689, doi:10.1016/j.ijpe.2020.107689.
8. Wu, P.; Wang, J.; Wang, X. A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry. *Autom. Constr.* **2016**, *68*, 21–31, doi:10.1016/j.autcon.2016.04.005.
9. Javaid, M.; Haleem, A.; Singh, R.P.; Suman, R.; Rab, S. Role of additive manufacturing applications towards environmental sustainability. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2021**, *4*, 312–322, doi:10.1016/j.aiepr.2021.07.005.
10. Wohlers, T. *Wohlers Report 2017. 3D Printing an Additive Manufacturing State of the Industry.*; Wohlers Associates, Inc., 2017;
11. Ngo, T.D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K.T.Q.; Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143*, 172–196, doi:10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
12. ISO 17296-2:2015 Additive manufacturing – General principles – Part 2: Overview of process categories and feedstock Available online: <https://www.iso.org/standard/61626.html> (accessed on Oct 13, 2022).
13. Bikas, H.; Stavropoulos, P.; Chryssolouris, G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: A critical review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2016**, *83*, 389–405, doi:10.1007/s00170-015-7576-2.
14. Wong, K. V.; Hernandez, A. A Review of Additive Manufacturing. *ISRN Mech. Eng.* **2012**, *2012*, 1–10, doi:10.5402/2012/208760.
15. Yuan, S.; Shen, F.; Chua, C.K.; Zhou, K. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *91*, 141–168, doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.11.001.
16. Shrinivas Mahale, R.; Shamanth, V.; Hemanth, K.; Nithin, S.K.; Sharath, P.C.; Shashanka, R.; Patil, A.; Shetty, D. Processes and applications of metal additive manufacturing. *Mater. Today Proc.* **2022**, *54*, 228–233, doi:10.1016/j.matpr.2021.08.298.

17. DebRoy, T.; Wei, H.L.; Zuback, J.S.; Mukherjee, T.; Elmer, J.W.; Milewski, J.O.; Beese, A.M.; Wilson-Heid, A.; De, A.; Zhang, W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Prog. Mater. Sci.* **2018**, *92*, 112–224, doi:10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
18. Prakash, K.S.; Nancharaih, T.; Rao, V.V.S. Additive Manufacturing Techniques in Manufacturing -An Overview. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 3873–3882, doi:10.1016/j.matpr.2017.11.642.
19. Schmidleithner, C.; Kalaskar, D.M.; [w]; [red], D.C. Stereolithography, fr. 3D printing; IntechOpen. *IntechOpen* **2018**.
20. Sharma, A.; Rai, A. Fused deposition modelling (FDM) based 3D & 4D Printing: A state of art review. *Mater. Today Proc.* **2022**, *62*, 367–372, doi:10.1016/j.matpr.2022.03.679.
21. Roudný, P.; Syrový, T. Thermal conductive composites for FDM 3D printing: A review, opportunities and obstacles, future directions. *J. Manuf. Process.* **2022**, *83*, 667–677, doi:10.1016/j.jmapro.2022.09.026.
22. Chaudhary, R.P.; Parameswaran, C.; Idrees, M.; Rasaki, A.S.; Liu, C.; Chen, Z.; Colombo, P. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics: Materials, technologies, properties and potential applications. *Prog. Mater. Sci.* **2022**, *128*, 100969, doi:10.1016/j.pmatsci.2022.100969.
23. Tumbleston, J.R.; Shirvanyants, D.; Ermoshkin, N.; Januszewicz, R.; Johnson, A.R.; Kelly, D.; Chen, K.; Pinschmidt, R.; Rolland, J.P.; Ermoshkin, A.; et al. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science (80-.)*. **2015**, *347*, 1349–1352, doi:10.1126/science.aaa2397.
24. HP Multi Jet Fusion technology. Technical whitepaper 2018. Available online: <https://reinvent.hp.com/us-en-3dprint-wp-technical> (accessed on Oct 13, 2022).
25. Mark, G.T.; Gozdz, A.S. Three dimensional printer for fiber reinforced composite filament fabrication. 2014, US Patent No 9,126,367 B1.
26. Galati, M.; Viccica, M.; Minetola, P. A finite element approach for the prediction of the mechanical behaviour of layered composites produced by Continuous Filament Fabrication (CFF). *Polym. Test.* **2021**, *98*, 107181, doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107181.
27. Arabi Hassen, A.; Betters, E.; Tsiamis, N.; West, J.; Smith, T.; Md Masum Billah, K.; Nuttall, D.; Kumar, V.; Smith, S.; Kunc, V. Joining technique for in-oven/autoclave molds manufactured by large scale polymer additive manufacturing. *Manuf. Lett.* **2022**, *32*, 77–82, doi:10.1016/j.mfglet.2022.04.001.
28. Moreno Nieto, D.; Casal López, V.; Molina, S.I. Large-format polymeric pellet-based additive manufacturing for the naval industry. *Addit. Manuf.*

- 2018, 23, 79–85, doi:10.1016/j.addma.2018.07.012.
29. Stavropoulos, P.; Foteinopoulos, P.; Papacharalampopoulos, A.; Bikas, H. Addressing the challenges for the industrial application of additive manufacturing: Towards a hybrid solution. *Int. J. Light. Mater. Manuf.* **2018**, *1*, 157–168, doi:10.1016/j.ijlmm.2018.07.002.
 30. Stavropoulos, P.; Foteinopoulos, P. Modelling of additive manufacturing processes: A review and classification. *Manuf. Rev.* **2018**, *5*, doi:10.1051/mfreview/2017014.
 31. Kim, H.; Lin, Y.; Tseng, T.L.B. A review on quality control in additive manufacturing. *Rapid Prototyp. J.* **2018**, *24*, 645–669, doi:10.1108/RPJ-03-2017-0048.
 32. Boparai, K.S.; Singh, R. Advances in Fused Deposition Modeling. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* **2017**, 1–10, doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.04166-7.
 33. ISO 17296-3:2014 Additive manufacturing — General principles — Part 3: Main characteristics and corresponding test methods Available online: <https://www.iso.org/standard/61627.html> (accessed on Oct 13, 2022).
 34. Lieneke, T.; Adam, G.A.O.; Leuders, S.; Knoop, F.; Josupeit, S.; Delfs, P.; Funke, N.; Zimmer, D. Systematical determination of tolerances for additive manufacturing by measuring linear dimensions. *Proc. - 26th Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp. - An Addit. Manuf. Conf. SFF 2015* **2020**, 371–384.
 35. ISO 286-1:2010 Geometrical product specifications (GPS) — ISO code system for tolerances on linear sizes — Part 1: Basis of tolerances, deviations and fits Available online: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:286:-1:en> (accessed on Nov 17, 2022).
 36. Pérez, M.; Carou, D.; Rubio, E.M.; Teti, R. Current advances in additive manufacturing. *Procedia CIRP* **2020**, *88*, 439–444, doi:10.1016/j.procir.2020.05.076.
 37. Swetham, T.; Madhana, K.; Reddy, M.; Huggi, A.; Kumar, M.N. A Critical Review on of 3D Printing Materials and Details of Materials used in FDM. *Ijsrset* **2017**, *2*, 353–361.
 38. Anbuhezhan, N.; Velmurugan, T.; Priyadharshini, G.S. Mechanical testing and evaluation of the composite developed through fused deposition modelling. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 2375–2380, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.730.
 39. Liu, Z.; Lei, Q.; Xing, S. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 3743–3753, doi:10.1016/j.jmrt.2019.06.034.
 40. Morsidi, M.; Mativenga, P.T.; Fahad, M. Fused Deposition Modelling

- Filament with Recyclate Fibre Reinforcement. *Procedia CIRP* **2020**, *85*, 350–355, doi:10.1016/j.procir.2019.09.026.
41. Scott Crump, S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects. 1989, US Patent No. 5,121,329.
 42. ISO/ASTM 52921:2013 Standard terminology for additive manufacturing—Coordinate systems and test methodologies. Available online: <https://www.iso.org/standard/62794.html> (accessed on Oct 30, 2022).
 43. ISO/ASTM 52915:2020 Specification for additive manufacturing file format (AMF). Available online: <https://www.iso.org/standard/74640.html> (accessed on Oct 30, 2022).
 44. Cano-Vicent, A.; Tambuwala, M.M.; Hassan, S.S.; Barh, D.; Aljabali, A.A.A.; Birkett, M.; Arjunan, A.; Serrano-Aroca, Á. Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects. *Addit. Manuf.* **2021**, *47*, doi:10.1016/j.addma.2021.102378.
 45. Galetto, M.; Verna, E.; Genta, G. Effect of process parameters on parts quality and process efficiency of fused deposition modeling. *Comput. Ind. Eng.* **2021**, *156*, 107238, doi:10.1016/j.cie.2021.107238.
 46. Jaisingh Sheoran, A.; Kumar, H. Fused Deposition modeling process parameters optimization and effect on mechanical properties and part quality: Review and reflection on present research. *Mater. Today Proc.* **2020**, *21*, 1659–1672, doi:10.1016/j.matpr.2019.11.296.
 47. Khan, S.; Joshi, K.; Deshmukh, S. A comprehensive review on effect of printing parameters on mechanical properties of FDM printed parts. *Mater. Today Proc.* **2021**, *50*, 2119–2127, doi:10.1016/j.matpr.2021.09.433.
 48. Torres, J.; Cole, M.; Owji, A.; DeMastry, Z.; Gordon, A.P. An approach for mechanical property optimization of fused deposition modeling with polylactic acid via design of experiments. *Rapid Prototyp. J.* **2016**, *22*, 387–404, doi:10.1108/RPJ-07-2014-0083.
 49. Li, H.; Wang, T.; Sun, J.; Yu, Z. The effect of process parameters in fused deposition modelling on bonding degree and mechanical properties. *Rapid Prototyp. J.* **2018**, *24*, 80–92, doi:10.1108/RPJ-06-2016-0090.
 50. Dey, A.; Yodo, N. A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics. *J. Manuf. Mater. Process.* **2019**, *3*, doi:10.3390/jmmp3030064.
 51. Keleş, Ö.; Blevins, C.W.; Bowman, K.J. Effect of build orientation on the mechanical reliability of 3D printed ABS. *Rapid Prototyp. J.* **2017**, *23*, 320–328, doi:10.1108/RPJ-09-2015-0122.
 52. Zhang, Z.; Yavas, D.; Liu, Q.; Wu, D. Effect of build orientation and raster

- pattern on the fracture behavior of carbon fiber reinforced polymer composites fabricated by additive manufacturing. *Addit. Manuf.* **2021**, *47*, 102204, doi:10.1016/j.addma.2021.102204.
53. Yao, T.; Deng, Z.; Zhang, K.; Li, S. A method to predict the ultimate tensile strength of 3D printing polylactic acid (PLA) materials with different printing orientations. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *163*, 393–402, doi:10.1016/j.compositesb.2019.01.025.
 54. Jungivala, D.; Gurralla, P.K. Finite element analysis of fused filament extrusion build part using different build orientation. *Mater. Today Proc.* **2020**, *38*, 3264–3268, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.010.
 55. Tao, Y.; Kong, F.; Li, Z.; Zhang, J.; Zhao, X.; Yin, Q.; Xing, D.; Li, P. A review on voids of 3D printed parts by fused filament fabrication. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *15*, 4860–4879, doi:10.1016/j.jmrt.2021.10.108.
 56. Qamar Tanveer, M.; Mishra, G.; Mishra, S.; Sharma, R. Effect of infill pattern and infill density on mechanical behaviour of FDM 3D printed Parts- a current review. *Mater. Today Proc.* **2022**, doi:10.1016/j.matpr.2022.02.310.
 57. Ansari, A.A.; Kamil, M. Effect of print speed and extrusion temperature on properties of 3D printed PLA using fused deposition modeling process. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 5462–5468, doi:10.1016/j.matpr.2021.02.137.
 58. Rezaeian, P.; Ayatollahi, M.R.; Nabavi-Kivi, A.; Mohammad Javad Razavi, S. Effect of printing speed on tensile and fracture behavior of ABS specimens produced by fused deposition modeling. *Eng. Fract. Mech.* **2022**, *266*, 108393, doi:10.1016/j.engfracmech.2022.108393.
 59. Lepoivre, A.; Boyard, N.; Levy, A.; Sobotka, V. Heat transfer and adhesion study for the FFF additive manufacturing process. *Procedia Manuf.* **2020**, *47*, 948–955, doi:10.1016/j.promfg.2020.04.291.
 60. Syrlybayev, D.; Perveen, A.; Talamona, D. Fused deposition modelling: Effect of extrusion temperature on the accuracy of print. *Mater. Today Proc.* **2021**, *44*, 832–837, doi:10.1016/j.matpr.2020.10.716.
 61. Wu, P.; Yu, T.; Chen, M.; Hui, D. Effect of printing speed and part geometry on the self-deformation behaviors of 4D printed shape memory PLA using FDM. *J. Manuf. Process.* **2022**, *84*, 1507–1518, doi:10.1016/j.jmapro.2022.11.007.
 62. Vaes, D.; Van Puyvelde, P. Semi-crystalline feedstock for filament-based 3D printing of polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *118*, 101411, doi:10.1016/j.progpolymsci.2021.101411.
 63. Sandhu, G.S.; Boparai, K.S.; Sandhu, K.S. Effect of slicing parameters on surface roughness of fused deposition modeling prints. *Mater. Today Proc.* **2021**, *48*, 1339–1345, doi:10.1016/j.matpr.2021.09.047.

64. Rodríguez-Panes, A.; Claver, J.; Camacho, A.M. The influence of manufacturing parameters on the mechanical behaviour of PLA and ABS pieces manufactured by FDM: A comparative analysis. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, doi:10.3390/ma11081333.
65. Mukesh K. Agarwala; Vikram R. Jamalabad; Noshir A. Langrana; Ahmad Safari; Philip J. Whalen and; Stephen C. Danforth Structural quality of parts processed by fused deposition. *Rapid Prototyp. J.* **1996**, *2*, 4–19.
66. Chacón, J.M.; Caminero, M.A.; García-Plaza, E.; Núñez, P.J. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. *Mater. Des.* **2017**, *124*, 143–157, doi:10.1016/j.matdes.2017.03.065.
67. Rayegani, F.; Onwubolu, G.C. Fused deposition modelling (fdm) process parameter prediction and optimization using group method for data handling (gmdh) and differential evolution (de). *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2014**, *73*, 509–519, doi:10.1007/s00170-014-5835-2.
68. Paul, S. Finite element analysis in fused deposition modeling research: A literature review. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **2021**, *178*, 109320, doi:10.1016/j.measurement.2021.109320.
69. Dizon, J.R.C.; Gache, C.C.L.; Cascolan, H.M.S.; Cancino, L.T.; Advincula, R.C. Post-Processing of 3D-Printed Polymers. **2021**.
70. Alghamdi, S.S.; John, S.; Choudhury, N.R.; Dutta, N.K. Additive manufacturing of polymer materials: Progress, promise and challenges. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 1–39, doi:10.3390/polym13050753.
71. Tan, L.J.; Zhu, W.; Zhou, K. Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, doi:10.1002/adfm.202003062.
72. Altıparmak, S.C.; Yardley, V.A.; Shi, Z.; Lin, J. Extrusion-based additive manufacturing technologies: State of the art and future perspectives. *J. Manuf. Process.* **2022**, *83*, 607–636, doi:10.1016/j.jmapro.2022.09.032.
73. Izdebska-Podsiadły, J. *Materials for 3D printing*; Elsevier Inc., 2022; ISBN 9780128183113.
74. Wu, H.; Fahy, W.P.; Kim, S.; Kim, H.; Zhao, N.; Pilato, L.; Kafi, A.; Bateman, S.; Koo, J.H. Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *111*, doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100638.
75. Strobl, G. *The physics of polymers: Concepts for understanding their structures and behavior*; 2007; ISBN 9783540252788.
76. Cano-Vicent, A.; Tambuwala, M.M.; Hassan, S.S.; Barh, D.; Aljabali, A.A.A.;

- Birkett, M.; Arjunan, A.; Serrano-Aroca, Á. Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects. *Addit. Manuf.* **2021**, *47*, doi:10.1016/j.addma.2021.102378.
77. McIlroy, C.; Olmsted, P.D. Deformation of an amorphous polymer during the fused-filament-fabrication method for additive manufacturing. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **2017**, *61*, 379–397, doi:10.1122/1.4976839.
78. Penumakala, P.K.; Santo, J.; Thomas, A. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *201*, 108336, doi:10.1016/j.compositesb.2020.108336.
79. Ghodbane, S.A.; Murthy, N.S.; Dunn, M.G.; Kohn, J. Achieving molecular orientation in thermally extruded 3D printed objects. *Biofabrication* **2019**, *11*, doi:10.1088/1758-5090/ab1d44.
80. Costa, S.F.; Duarte, F.M.; Covas, J.A. Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. *J. Mater. Process. Technol.* **2017**, *245*, 167–179, doi:10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026.
81. Moslemi, N.; Abdi, B.; Gohari, S.; Sudin, I.; Atashpaz-Gargari, E.; Redzuan, N.; Ayob, A.; Burvill, C.; Su, M.; Arya, F. Thermal response analysis and parameter prediction of additively manufactured polymers. *Appl. Therm. Eng.* **2022**, *212*, 118533, doi:10.1016/j.applthermaleng.2022.118533.
82. Pignon, B.; Tardif, X.; Lefèvre, N.; Sobotka, V.; Boyard, N.; Delaunay, D. A new PvT device for high performance thermoplastics: Heat transfer analysis and crystallization kinetics identification. *Polym. Test.* **2015**, *45*, 152–160, doi:10.1016/j.polymertesting.2015.05.013.
83. Wang, L.; Gramlich, W.M.; Gardner, D.J. Improving the impact strength of Poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM). *Polymer (Guildf)*. **2017**, *114*, 242–248, doi:10.1016/j.polymer.2017.03.011.
84. Dinesh Kumar, S.; Venkadeshwaran, K.; Aravindan, M.K. Fused deposition modelling of PLA reinforced with cellulose nanocrystals. *Mater. Today Proc.* **2020**, *33*, 868–875, doi:10.1016/j.matpr.2020.06.404.
85. Spoerk, M.; Holzer, C.; Gonzalez-Gutierrez, J. Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 1–16, doi:10.1002/app.48545.
86. Kumar, N.; Ukey, P.D.; Francis, V.; Singh, R.P.; Sahu, S. Plastic pellets. *Polym. 3D Print. Methods, Prop. Charact.* **2022**, 307–323, doi:10.1016/B978-0-12-818311-3.00019-7.
87. McIlroy, C.; Olmsted, P.D. Disentanglement effects on welding behaviour of polymer melts during the fused-filament-fabrication method for additive

- manufacturing. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *123*, 376–391, doi:10.1016/j.polymer.2017.06.051.
88. Coogan, T.J.; Kazmer, D.O. Healing simulation for bond strength prediction of FDM. *Rapid Prototyp. J.* **2017**, *23*, 551–561, doi:10.1108/RPJ-03-2016-0051.
89. Samy, A.A.; Golbang, A.; Harkin-Jones, E.; Archer, E.; Dahale, M.; McAfee, M.; Abdi, B.; McIlhagger, A. Influence of Raster Pattern on Residual Stress and Part Distortion in FDM of Semi-Crystalline Polymers: A Simulation Study. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14132746.
90. Mani, M.; Karthikeyan, A.G.; Kalaiselvan, K.; Muthusamy, P.; Muruganandhan, P. Optimization of FDM 3-D printer process parameters for surface roughness and mechanical properties using PLA material. *Mater. Today Proc.* **2022**, *66*, 1926–1931, doi:10.1016/j.matpr.2022.05.422.
91. Haque, M.E.; Banerjee, D.; Mishra, S.B.; Nanda, B.K. A numerical approach to measure the surface roughness of FDM build part. *Mater. Today Proc.* **2019**, *18*, 5523–5529, doi:10.1016/j.matpr.2019.07.659.
92. Bagehorn, S.; Wehr, J.; Maier, H.J. Application of mechanical surface finishing processes for roughness reduction and fatigue improvement of additively manufactured Ti-6Al-4V parts. *Int. J. Fatigue* **2017**, *102*, 135–142, doi:10.1016/j.ijfatigue.2017.05.008.
93. Dizon, J.R.C.; Espera, A.H.; Chen, Q.; Advincula, R.C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Addit. Manuf.* **2018**, *20*, 44–67, doi:10.1016/J.ADDMA.2017.12.002.
94. Alauddin, M.; Choudhury, I.A.; El Baradie, M.A.; Hashmi, M.S.J. Plastics and their machining: A review. *J. Mater. Process. Tech.* **1995**, *54*, 40–46, doi:10.1016/0924-0136(95)01917-0.
95. Dezaki, M.L.; Mohd Ariffin, M.K.A.; Ismail, M.I.S. Effects of CNC machining on surface roughness in fused deposition modelling (FDM) products. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, doi:10.3390/ma13112608.
96. Boschetto, A.; Bottini, L.; Veniali, F. Finishing of Fused Deposition Modeling parts by CNC machining. *Robot. Comput. Integr. Manuf.* **2016**, *41*, 92–101, doi:10.1016/j.rcim.2016.03.004.
97. Boschetto, A.; Bottini, L. Roughness prediction in coupled operations of fused deposition modeling and barrel finishing. *J. Mater. Process. Technol.* **2015**, *219*, 181–192, doi:10.1016/j.jmatprotec.2014.12.021.
98. Chueca de Bruijn, A.; Gómez-Gras, G.; Pérez, M.A. On the effect upon the surface finish and mechanical performance of ball burnishing process on fused filament fabricated parts. *Addit. Manuf.* **2021**, *46*, doi:10.1016/j.addma.2021.102133.

99. Romero, P.E.; Arribas-Barrios, J.; Rodríguez-Alabanda, O.; González-Merino, R.; Guerrero-Vaca, G. Manufacture of polyurethane foam parts for automotive industry using FDM 3D printed molds. *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.* **2021**, *32*, 396–404, doi:10.1016/j.cirpj.2021.01.019.
100. Lalehpour, A.; Janeteas, C.; Barari, A. Surface roughness of FDM parts after post-processing with acetone vapor bath smoothing process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2018**, *95*, 1505–1520, doi:10.1007/s00170-017-1165-5.
101. Mu, M.; Ou, C.Y.; Wang, J.; Liu, Y. Surface modification of prototypes in fused filament fabrication using chemical vapour smoothing. *Addit. Manuf.* **2020**, *31*, doi:10.1016/j.addma.2019.100972.
102. Jipa, A.; Reiter, L.; Flatt, R.J.; Dillenburger, B. Environmental stress cracking of 3D-printed polymers exposed to concrete. *Addit. Manuf.* **2022**, *58*, 103026, doi:10.1016/j.addma.2022.103026.
103. Wach, R.A.; Wolszczak, P.; Adamus-Włodarczyk, A. Enhancement of Mechanical Properties of FDM-PLA Parts via Thermal Annealing. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1–9, doi:10.1002/mame.201800169.
104. Hart, K.R.; Dunn, R.M.; Sietins, J.M.; Hofmeister Mock, C.M.; Mackay, M.E.; Wetzel, E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured amorphous thermoplastics via thermal annealing. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *144*, 192–204, doi:10.1016/j.polymer.2018.04.024.
105. Hart, K.R.; Dunn, R.M.; Wetzel, E.D. Increased fracture toughness of additively manufactured semi-crystalline thermoplastics via thermal annealing. *Polymer (Guildf)*. **2020**, *211*, 123091, doi:10.1016/j.polymer.2020.123091.
106. Singh, S.; Singh, M.; Prakash, C.; Gupta, M.K.; Mia, M.; Singh, R. Optimization and reliability analysis to improve surface quality and mechanical characteristics of heat-treated fused filament fabricated parts. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2019**, *102*, 1521–1536, doi:10.1007/s00170-018-03276-8.
107. Rodriguez, J. Maximizing the strength of fused-deposition ABS plastic parts. *10th Solid Free. ...* **1999**, 335–342.
108. Butt, J.; Bhaskar, R. Investigating the effects of annealing on the mechanical properties of FFF-printed thermoplastics. *J. Manuf. Mater. Process.* **2020**, *4*, 1–20, doi:10.3390/jmmp4020038.
109. Song, Y.; Li, Y.; Song, W.; Yee, K.; Lee, K.Y.; Tagarielli, V.L. Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA. *Mater. Des.* **2017**, *123*, 154–164, doi:10.1016/j.matdes.2017.03.051.
110. Kim, H.-C.; Kim, D.-Y.; Lee, J.-E.; Park, K. Improvement of mechanical properties and surface finish of 3d-printed polylactic acid parts by

- constrained remelting. *Adv. Mater. Lett.* **2017**, *8*, 1199–1203, doi:10.5185/amlett.2017.1686.
111. Szust, A.; Adamski, G. Using thermal annealing and salt remelting to increase tensile properties of 3D FDM prints. *Eng. Fail. Anal.* **2022**, *132*, 105932, doi:10.1016/j.engfailanal.2021.105932.
112. Valvez, S.; Silva, A.P.; Reis, P.N.B.; Berto, F. Annealing effect on mechanical properties of 3D printed composites. *Procedia Struct. Integr.* **2022**, *37*, 738–745, doi:10.1016/j.prostr.2022.02.004.
113. Lluch-Cerezo, J.; Benavente, R.; Meseguer, M.D.; Gutiérrez, S.C. Study of samples geometry to analyze mechanical properties in Fused Deposition Modeling process (FDM). *Procedia Manuf.* **2019**, *41*, 890–897, doi:10.1016/j.promfg.2019.10.012.
114. ISO 527-2:2012 Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics Available online: <https://www.iso.org/standard/56046.html> (accessed on Jan 5, 2023).
115. ASTM D638-14:2014 Standard test method for tensile properties of plastics Available online: <https://www.astm.org/d0638-14.html> (accessed on Jan 5, 2023).
116. Lluch-Cerezo, J.; Benavente, R.; Meseguer, M.D.; García-Manrique, J.A. Effect of a powder mould in the post-process thermal treatment of ABS parts manufactured with FDM technology. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 1–16, doi:10.3390/polym13152422.
117. Lluch-Cerezo, J.; Meseguer, M.D.; García-Manrique, J.A.; Benavente, R. Influence of Thermal Annealing Temperatures on Powder Mould Effectiveness to Avoid Deformations in ABS and PLA. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 1–19, doi:10.3390/polym14132607.
118. ISO 178:2019 Plastics. Determination of flexural properties. Available online: <https://www.iso.org/standard/70513.html> (accessed on Apr 22, 2022).
119. ISO 179-1:2010 Plastics—Determination of Charpy impact properties—Part 1: Non-instrumented impact test. Available online: <https://www.iso.org/standard/44852.html> (accessed on Jun 12, 2021).