

Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de las propiedades mecánicas de materiales compuestos de grafeno en la impresión 3D. Aplicaciones en Defensa.

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Félix Faura García del Toro

DIRECTORES: Santiago Urréjola Madriñán

Carlos Casqueiro Placer

Claudia C. Luhrs

CURSO ACADÉMICO: 2016-2017

Universidade Vigo



Centro Universitario de la Defensa
en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de las propiedades mecánicas de materiales compuestos de grafeno en la impresión 3D. Aplicaciones en Defensa.

Grado en Ingeniería Mecánica

Intensificación en Tecnología Naval

Infantería de Marina

Universidad de Vigo

RESUMEN

Desde hace apenas una década estamos asistiendo a un crecimiento exponencial de publicaciones científicas sobre investigaciones con grafeno. Sus excepcionales propiedades y extraordinarias aplicaciones han supuesto una verdadera revolución en el ámbito de los materiales, posicionándolo posiblemente como uno de los de mayor proyección estratégica, tanto a nivel científico como industrial y en particular, en el sector de Defensa. Aunque todavía no es posible trabajar con este material a escala industrial, actualmente se pueden realizar estudios científicos y técnicos en laboratorios y talleres que están permitiendo analizar su comportamiento, prestaciones, rendimiento etc. en determinados ámbitos y circunstancias. En este sentido es posible actualmente trabajar con materiales que incorporan grafeno en su composición y que pueden ser procesados en impresoras 3D.

El presente trabajo fin de grado consiste en primer lugar en realizar un estudio prospectivo sobre las características, propiedades y aplicaciones de este material con especial énfasis en todas las aplicaciones del ámbito de la Defensa. Posteriormente se ha realizado un estudio sobre la influencia de dos parámetros del proceso de impresión 3D (porcentaje de relleno y espesor de pared) sobre las propiedades mecánicas que pueden obtenerse en los ensayos de tracción, resiliencia y dureza de materiales que incorporen grafeno. Para realizar el estudio se ha empleado la impresora 3D del Centro Universitario de la Defensa y bobinas de diferentes materiales de extrusión (ácido poliláctico y ácido poliláctico con grafeno). Finalmente, se han diseñado y fabricado mediante impresión 3D dos piezas (de un vehículo autónomo no tripulado) de posible interés militar con las que se pueden ilustrar las ventajas y limitaciones de este tipo de materiales frente a los materiales convencionales en los que actualmente se fabrican dichas piezas.

PALABRAS CLAVE

Grafeno, Impresión 3D, propiedades mecánicas, FDM, AUV

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, principal apoyo de estos 5 años de formación. A los profesores Santiago Urréjola Madriñán y Carlos Casqueiro Placer, sin cuya ayuda hubiera sido imposible realizar este trabajo. A la profesora de la Universidad de Vigo María del Carmen Pérez Pérez por su desinteresada colaboración a la hora de acudir al laboratorio del departamento de Ingeniería de materiales, mecánica aplicada y construcción. A la asociación de UPCTMakers y a su fundador Jose David Trapero por haber colaborado con este proyecto mediante la impresión de piezas. A mis compañeros de las promociones 147 de Infantería de Marina y 417 de Cuerpo General por haberme acompañado durante este periodo de formación. Por último, a todos los que contribuido de alguna manera a alcanzar este punto de mi formación académica que ya llega a su fin.

Contenido

Contenido 1
Índice de Figuras 3
Índice de Tablas 7
1 Introducción y objetivos 8
1.1 Introducción 8
1.2 Objetivos 11
1.3 Organización de la Memoria 12
2 Estado del arte 13
2.1 El grafeno. 13
2.1.1 Antecedentes. 13
2.1.2 El descubrimiento del grafeno. 14
2.1.3 Principales características del grafeno. 14
2.1.4 Aplicaciones a la industria de la Defensa. 16
2.1.5 El problema de la producción a escala industrial. 20
2.2 La fabricación aditiva. 23
2.2.1 Introducción. 23
2.2.2 Tipos de procesos de fabricación aditiva. 23
2.2.3 Fused Deposition Modelling (FDM). 27
2.2.4 Aplicaciones a la industria de la Defensa. 28
2.3 El grafeno aplicado a la impresión 3D. 35
3 Metodología del TFG 38
3.1 Introducción 38
3.2 Descripción del material y equipamiento utilizado 40
3.2.1 Materiales utilizados 40
3.2.2 Equipos utilizados 45
3.2.3 Software utilizado 48
3.3 Diseño y descripción de los ensayos 50
3.3.1 Diseños de probetas 50
3.3.2 Planificación de ensayos 55
3.4 Método de valoración económica 62
4 Resultados, discusión y prototipo 64
4.1 Resultados de los ensayos con PLA 64
4.1.1 Ensayos de tracción: 64
4.1.2 Ensayos de resiliencia 68
4.1.3 Ensayos de dureza 70

4.2 Resultados de los ensayos con grafeno 71
4.2.1 Ensayos de tracción 71
4.2.2 Ensayos de resiliencia 73
4.2.3 Ensayos de dureza 75
4.3 Resultados de tiempos, pesos y costes 75
4.3.1 Tiempos 75
4.3.2 Pesos 77
4.3.3 Costes 79
4.4 Discusión 81
4.4.1 Propiedades Mecánicas 81
4.4.2 Tiempos, pesos y costes 87
4.5 Prototipos 90
5 Conclusiones y líneas futuras 94
5.1 Conclusiones 94
5.1.1 Parámetros del proceso de impresión 94
5.1.2 Tipo de material 95
5.2 Líneas futuras 95
6 Bibliografía 97
Anexo I: Ficha de datos de seguridad del filamento conductivo de grafeno 101
Anexo II: Mediciones de peso de las probetas 105
Anexo III: Resultados de los ensayos de tracción 109
Anexo IV: Resultados de los ensayos de resiliencia 117
Anexo V: Resultados de los ensayos de dureza 119
Anexo VI: Curvas tensión-deformación de los ensayos de tracción. 121
Anexo VII: Características del AUV analizado. 137
Anexo VIII: Planos de diseño del timón y la tobera 138

Índice de Figuras

Figura 1-1 Evolución del número de patentes hasta el año 2015 [3] 9
Figura 1-2 Distribución de las patentes de grafeno entre países [3] 9
Figura 1-3 Evolución del mercado de la impresión 3D [6] 10
Figura 1-4 Porcentaje de sectores industriales que usan técnicas de fabricación aditiva 11
Figura 2-1 Fotografía de Andre Geim y Konstantin Novoselov (Fuente: Fundación Nobel) 14
Figura 2-2 Bandas de energía de conductores, semiconductores, aislantes y del grafeno [8] 15
Figura 2-3 Infante de Marina con equipo radio portátil 17
Figura 2-4 Resistencia balística del grafeno [9] 18
Figura 2-5 Pantalla táctil flexible de grafeno [11] 19
Figura 2-6 Combatiente con visión nocturna [12] 19
Figura 2-7 Número de patentes por países en el año 2013 21
Figura 2-8 Centros de I+D que trabajan en grafeno en España [4] 22
Figura 2-9 Tipos de procesos de fabricación aditiva [17] 23
Figura 2-10 Estereolitografía [19] 24
Figura 2-11 Polyjet [19] 24
Figura 2-12 Binder Jetting [19] 25
Figura 2-13 Fabricación laminada de objetos (LOM) [20] 25
Figura 2-14 Sinterizado Selectivo Láser (SLS) [19] 26
Figura 2-15 Deposición de metal directa (DMD) [18] 26
Figura 2-16 Fused Deposition Modelling [19] 27
Figura 2-17 Impresora 3D abordo del "*U.S.S. Essex*" [21] 29
Figura 2-18 Atenciones de primer escalón sanitario entre septiembre y octubre de 2012 [22] 30
Figura 2-19 Impresora 3D de piel humana [23] 30
Figura 2-20 Módulo de fabricación aditiva móvil [25] 31
Figura 2-21 Proceso para imprimir un UAV para unidades de reconocimiento [27] 32
Figura 2-22 Imagen del primer UAV impreso en el portaaviones "U.S.S. Essex" [7] 32
Figura 2-23 ROV PLUTO embarcado en un Cazaminas Clase "Segura" [28] 33
Figura 2-24 AUV portátil [30] 34
Figura 2-25 Algunos fabricantes de bobinas de filamento para impresión 3D 35
Figura 2-26 Giroide impreso en 3D de materiales con grafeno [33] 36
Figura 2-27 Filamentos de impresión en 3D de la empresa Blackmagic3D [34] 36
Figura 2-28 Filamento de grafeno suministrado por la empresa Filoalfa 37
Figura 3-1 Planteamiento general del TFG 39
Figura 3-2 Tipo de propiedades y ensayos mecánicos realizados en el TFG 40

Figura 3-3 Composición química del PLA [35] 41
Figura 3-4 Bobina de PLA marca BQ (fuente: https://store.bq.com/es/bobina-pla-bq/) 42
Figura 3-5 Filamento de PLA y grafeno [34] 43
Figura 3-6 Filamento de fibra de carbono, grafeno y HIPS [34] 44
Figura 3-7 Impresora Witbox BQ 45
Figura 3-8 Balanza Blauscal AH-600 46
Figura 3-9 Máquina de ensayos de tracción AG-I de Shimadzu 47
Figura 3-10 Dinamómetro al choque JBA modelo 629-630-632-633 47
Figura 3-11 Durómetro PCE-DX-DS 48
Figura 3-12 Software Siemens NX 49
Figura 3-13 Interfaz del software Cura 49
Figura 3-14 Probeta tipo 1B [37] 50
Figura 3-15 Probeta de ensayos de tracción en Siemens NX 51
Figura 3-16 Probeta de ensayos de tracción en Siemens NX 52
Figura 3-17 Pieza del ensayo de tracción en el software Cura 52
Figura 3-18 Probeta usada en los ensayos de resiliencia [39] 53
Figura 3-19 Entalla tipo A [39] 53
Figura 3-20 Probeta de ensayos de resiliencia en Siemens NX 54
Figura 3-21 Probeta de ensayos de resiliencia en Siemens NX 54
Figura 3-22 Pieza del ensayo de resiliencia en el software Cura 55
Figura 3-23 Influencia de la altura de capa en el acabado superficial 56
Figura 3-24 Probeta plana con un espesor de pared de 2,0 mm 56
Figura 3-25 Probeta plana con un espesor de pared de 1,6 mm 56
Figura 3-26 Probeta plana con un espesor de pared de 1,2 mm 56
Figura 3-27 Probeta plana con un espesor de pared de 0,8 mm 57
Figura 3-28 Probeta plana con una densidad de relleno del 80% 57
Figura 3-29 Probeta plana con una desudad de relleno del 60% 57
Figura 3-30 Probeta plana con una densidad de relleno del 40% 58
Figura 3-31 Probeta plana con una desudad de relleno del 20% 58
Figura 3-32 Probeta plana con una densidad de relleno del 100% 58
Figura 3-33 Patrones de relleno ofrecidos por el software Cura 58
Figura 3-34 Diferentes parámetros de impresión del software Cura 59
Figura 4-1 Probeta de PLA tras el ensayo de tracción 64
Figura 4-2 Tensión máxima de rotura a tracción en PLA 65
Figura 4-3 Módulo de elasticidad en PLA 66
Figura 4-4 Límite elástico en PLA 67

Figura 4-5 Elongación en PLA....68
Figura 4-6 Probeta de resiliencia de PLA impresa en 3D....68
Figura 4-7 Ensayos de resiliencia en PLA....69
Figura 4-8 Dureza Shore D en PLA....70
Figura 4-9 Probeta de tracción impresa con PLA y grafeno....71
Figura 4-10 Tensión máxima de rotura a tracción en materiales con grafeno....71
Figura 4-11 Módulo de elasticidad para materiales con grafeno....72
Figura 4-12 Límite elástico para materiales con grafeno....72
Figura 4-13 Elongación para materiales con grafeno....73
Figura 4-14 Resiliencia para materiales con grafeno....73
Figura 4-15 Porbeta de grafeno y PLA tras el ensayo de resiliencia....74
Figura 4-16 Probeta de grafeno con HIPS tras el ensayo de resiliencia....74
Figura 4-17 Ensayo de dureza Shore D para materiales con grafeno....75
Figura 4-18 Tiempo de fabricación de las probetas de tracción de PLA y grafeno.....76
Figura 4-19 Tiempo de fabricación de las probetas de resiliencia de PLA y grafeno.....76
Figura 4-20 Pesos estimados por *Cura* para las probetas de tracción y resiliencia de PLA....77
Figura 4-21 Peso de las probetas de tracción de PLA....77
Figura 4-22 Peso de las probetas de resiliencia de PLA....78
Figura 4-23 Pesos de las probetas de tracción con grafeno....78
Figura 4-24 Peso de las probetas de resiliencia con grafeno....79
Figura 4-25 Costes de fabricación para probetas de tracción de PLA.....79
Figura 4-26 Costes de fabricación para probetas de tracción con grafeno....80
Figura 4-27 Costes de fabricación para probetas de resiliencia de PLA.....80
Figura 4-28 Costes de fabricación para probetas de resiliencia con grafeno....81
Figura 4-29 Tensión máxima en función del material y condiciones de proceso....82
Figura 4-30 Límite Elástico en función del material y condiciones de proceso....82
Figura 4-31 Módulo de elasticidad en función del material y condiciones de proceso.....83
Figura 4-32 Elongación en función del material y condiciones de proceso....83
Figura 4-33 Dureza en función del material y condiciones de proceso....84
Figura 4-34 Variación de la resiliencia en función del material y condiciones de proceso....84
Figura 4-35 Tensión máxima frente resiliencia para diferentes condiciones de proceso y material85
Figura 4-36 Límite elástico frente a resiliencia para diferentes condiciones de proceso y material86
Figura 4-37 Módulo elástico frente a resiliencia para diferentes condiciones de proceso y mat.....86
Figura 4-38 Elongación frente a resiliencia para diferentes condiciones de proceso y material 87
Figura 4-39 Pesos para diferentes condiciones de proceso y material....88
Figura 4-40 Tensión Máxima frente a costes para diferentes condiciones de proceso y material ...89

Figura 4-41 Resiliencia frente a costes para diferentes condiciones de proceso y material 89
Figura 4-42 Elementos de estudio del AUV Ecomapper 90
Figura 4-43 Perfiles NACA del timón y la tobera 91
Figura 4-44 Tobera y timón realizados mediante software NX 91
Figura 4-45 Tobera importada al software Cura 92
Figura 4-46 Timón importado al software Cura.....92

Índice de Tablas

Tabla 2-1 Ventajas e inconvenientes del proceso FDM 27
Tabla 3-1 Propiedades mecánicas del PLA inyectado [36] 41
Tabla 3-2 Valores del diseño de la probeta para el ensayo de tracción [38] 51
Tabla 3-3 Valores del diseño de la probeta para el ensayo de resiliencia [39] 53
Tabla 3-4 Diseño del experimento para el ensayo de tracción y resiliencia con PLA 60
Tabla 3-5 Diseño del experimento para ensayos de resiliencia con grafeno 61
Tabla 3-6 Diseño del experimento para ensayos de tracción con grafeno 61
Tabla 3-7 Datos usados para la valoración económica 63
Tabla 4-1 Tiempo de impresión, peso y coste de las piezas 92
Tabla 4-2 Valores de resiliencia de materiales ensayados 93

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El presente trabajo Fin de Grado pretende realizar un estudio de dos tecnologías consideradas actualmente como tecnologías disruptivas [1] y que en consecuencia se sitúan en la vanguardia de la investigación científica y técnica. Se trata de estudiar como la interacción de estas dos tecnologías pueden revolucionar a medio o largo plazo muchos ámbitos de nuestra vida y particularmente los relativos a la Defensa, tal y como la conocemos hoy en día, aportando una gran cantidad de ventajas tanto de tipo estratégico como operativo.

Para contextualizar la importancia que tienen tanto los avances que se producen en estudios sobre el grafeno como los avances que se producen en las técnicas de fabricación aditiva, se realizará a continuación una síntesis sobre impacto que estas tecnologías están produciendo en la sociedad actual.

En lo referente al grafeno, se trata de un material con unas grandes capacidades en muy diversos campos. Entre otras muchas propiedades que se explicarán posteriormente, son muy especialmente apreciadas sus extraordinarias propiedades térmicas, eléctricas y ópticas, así como su excepcional resistencia mecánica [2].

El grafeno ha ido superando una primera fase de intensa investigación científica y se encuentra actualmente en fases avanzadas de investigación tecnológica y de desarrollo. Existe una multitud creciente de centros de investigación, universidades y empresas que están llevando a cabo estudios de investigación, desarrollo e innovación que en algunos casos culminan en patentes cuyo objetivo es poder trabajar con el grafeno a escala industrial [2]. Un informe llevado a cabo en 2015 por la Oficina de la propiedad intelectual del Reino Unido [3] muestra el crecimiento anteriormente comentado en cuanto al número de patentes, así como la inversión llevada a cabo en diferentes países. Como se puede apreciar en la Figura 1-1, la progresión es de tipo exponencial, multiplicándose casi por 10 el número de patentes en los cinco últimos años que se indican.

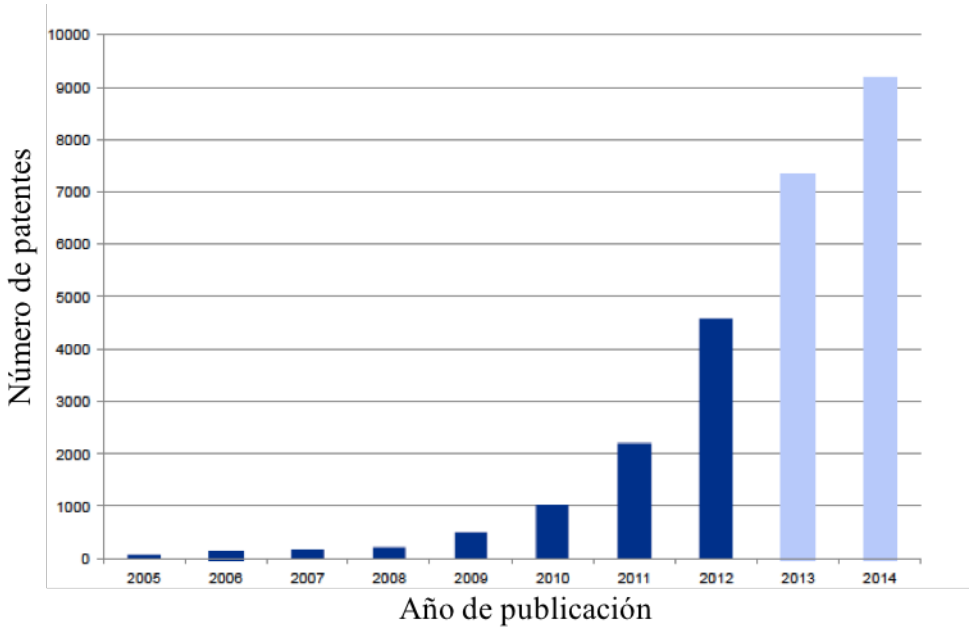


Figura 1-1 Evolución del número de patentes hasta el año 2015 [3]

Como se puede ver en la Figura 1-2, la Oficina de la propiedad intelectual de Reino Unido indica que el crecimiento en el mercado del grafeno será exponencial y se llegará hasta los 390 millones de dólares en el año 2024 [3], situando a día de hoy a China, Estados Unidos y Corea del Norte con un 47%, un 18% y un 13%, respectivamente, del total de patentes llevadas a cabo hasta el año 2015.

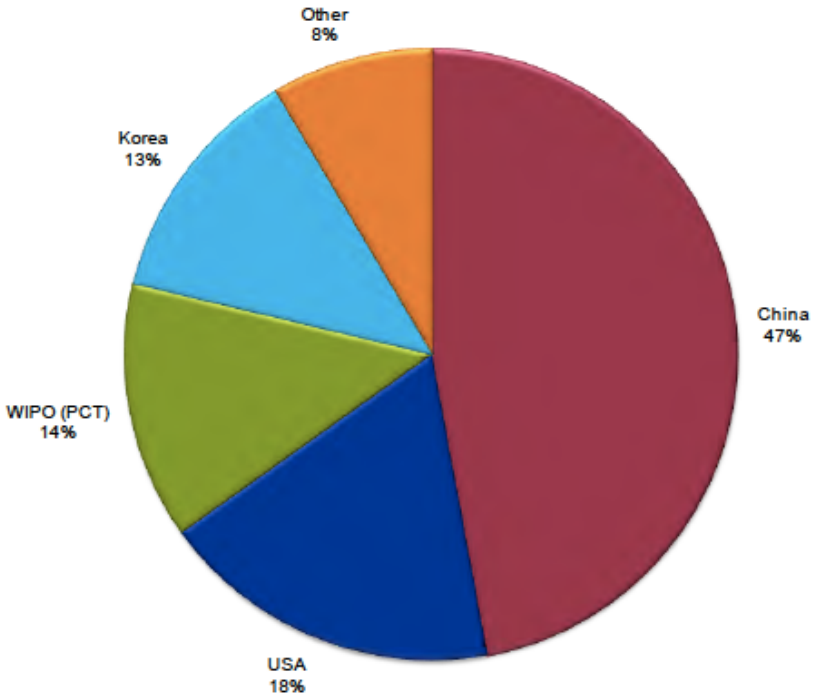


Figura 1-2 Distribución de las patentes de grafeno entre países [3]

España no es ajena a este hecho y, aunque se sitúa muy por debajo de estos países, dentro del marco de la Unión Europea, España ha conseguido llegar a ser el primer exportador de grafeno de Europa y ha desarrollado gran cantidad de proyectos de investigación y desarrollo [4]. Según el Sistema de Observación y Prospectiva Tecnológica de las Fuerzas Armadas (SOPT): "*Aunque el*

sector del grafeno es muy pequeño aún, éste está creciendo rápidamente. El hecho de que España sea un referente dentro de este sector podría tener un efecto muy positivo en la economía del país." [4].

Otro indicador que permite visualizar fácilmente el impacto que está teniendo este tipo de material es el relativo al número de publicaciones científicas. Si en 2005 (un año después de su descubrimiento) no llegaba a 50 el número de artículos, cuatro años después, en 2009, el número de artículo científicos sobre grafeno ya era de 2000 y tan solo un año después, en 2010, alcanzó los 3000. Actualmente, según la base de datos del *Institute for Scientific Information (ISI, Web of Science),* estamos entorno a 104.000 documentos científicos, lo que da una cierta idea sobre el crecimiento exponencial de la actividad científica sobre el grafeno.

En el marco de la Unión Europea, los países que más interés han mostrado por este tema son, según el SOPT [4], los siguientes:

"Dentro de la Unión Europea, la Comisión Europea financiará actividades para el desarrollo de aplicaciones del Grafeno durante 10 años por una cantidad total de aproximadamente 1.000 millones de euros (100 M€/año). Del mismo modo, el Reino Unido destinó unos 38 millones de euros en 2011 a la construcción de un centro dedicado a su investigación y en septiembre de 2012, aportó otros 26 millones de euros más. Países como Dinamarca, Suecia, Alemania y Holanda ya desarrollan programas específicos sobre Grafeno con inversiones que rondan los 5 millones de euros".

Pasando ahora al ámbito de las tecnologías de fabricación aditiva, estas y más en particular lo que se denomina como impresión en 3D, están consideradas por la Comisión Europea como una de las tecnologías más prometedoras y con mayor capacidad de desarrollo, en la que cada vez se realizan mayores inversiones económicas, obteniéndose grandes avances y resultados [5].

Es necesario recordar que esta tecnología se empezó a concebir en los años ochenta y ya en los años noventa se empezaron a acuñar términos como impresión 3D [5] por lo que se trata de una tecnología algo más madura, que lleva más tiempo en desarrollo y perfeccionamiento que la expuesta anteriormente, no obstante, no por ello quiere decirse que no se produzcan avances y nuevas vías de investigación en los procesos de fabricación aditiva, al contrario, es fácil observar a día de hoy como se trata de un proceso en continua fase de expansión , cada vez más implantado y con una evolución progresiva en empresas de muy diverso ámbito [5]. Según la empresa UPS *("United Parcel Service")* en la actualidad, las tecnologías de impresión 3D generan, como se puede ver en la Figura 1-3, entre 7 y 13 billones de dólares, teniendo una previsión de crecimiento para el año 2020 entorno a los 21 billones de dólares [6].

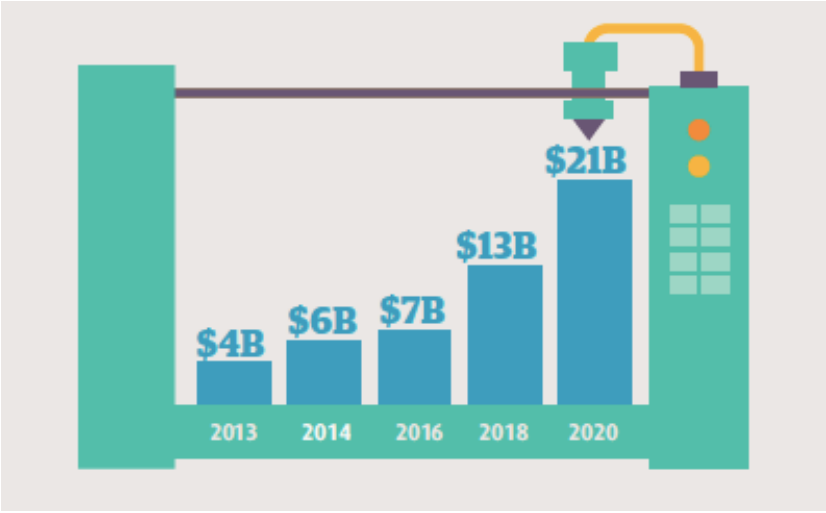


Figura 1-3 Evolución del mercado de la impresión 3D [6]

Las técnicas de fabricación aditiva se encuentran cada vez más presentes en industrias de sectores muy variados, ofreciendo soluciones de garantías que están cambiando las actuales cadenas logísticas en empresas e incluso de las Fuerzas Armadas de varios países [7]. Entre los sectores que más utilizan las técnicas de fabricación aditiva destacan el sector de la automoción, el de la electrónica y el de la maquinaria industrial representando, respectivamente, el 18,5%, el 18% y el 17,3% del total de uso que se da a las técnicas de fabricación aditiva a escala industrial. Debe destacarse que las aplicaciones impulsadas por Defensa, aunque no son las únicas que pueden tener repercusión sobre las actividades militares, tienen también una significativa presencia, del orden del 5 %, como se puede apreciar en la Figura 1-4 [5].

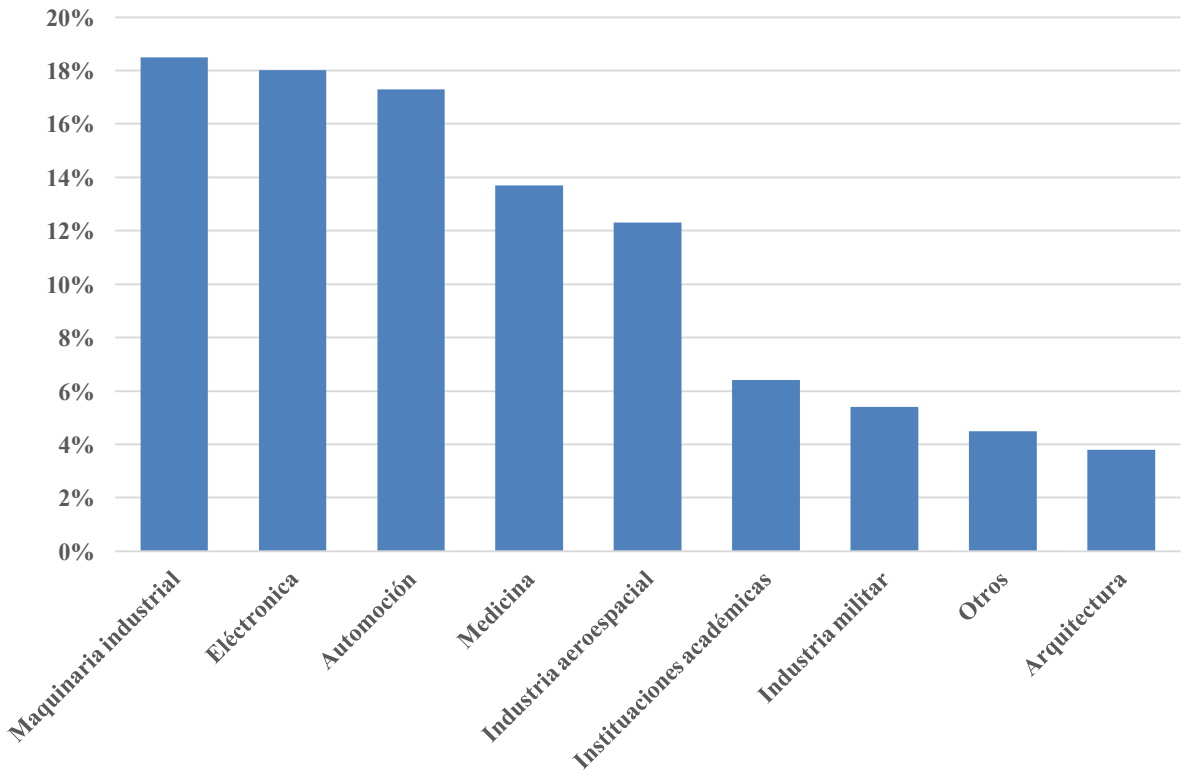


Figura 1-4 Porcentaje de sectores industriales que usan técnicas de fabricación aditiva

A la vista del impacto económico e industrial que en diferentes escalas y ámbitos se está produciendo en estos dos ámbitos, parece lógico plantearse posibles interacciones entre ellos. La velocidad a la que se están produciendo avances científicos y tecnológicos ha generado expectativas muy positivas sobre las sinergias que podrían producirse en la adecuada combinación de estos dos ámbitos. En consecuencia, parece que los estudios orientados a la fabricación aditiva (impresión 3D) de materiales que puedan incorporar las magníficas propiedades del grafeno pueden abrir líneas de investigación y desarrollo de gran futuro, especialmente en ámbito que más nos interesa, el de las aplicaciones en Defensa.

1.2 Objetivos

En el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) se realizará un estudio prospectivo acerca del estado actual de la investigación y posibles aplicaciones del grafeno y la fabricación aditiva. Dada la enorme extensión, diversidad y creciente complejidad de estos dos ámbitos, los esfuerzos se orientarán, especialmente, a estudiar su impacto en todas aquellas aplicaciones que sean de posible interés para la Defensa.

Además de este estudio prospectivo en el que se hará especial énfasis en el potencial tecnológico de la combinación de la impresión 3D y los materiales que incorporen grafeno, se realizará un estudio sobre las propiedades mecánicas que pueden presentar los materiales que lleven incorporados en su composición grafeno al ser procesados mediante una tecnología de fabricación aditiva.

Los estudios realizados se adaptarán a las capacidades que en este campo tiene a su alcance el CUD, por lo que se centrarán en los procesos de fabricación aditiva de tipo FDM (Fused Deposition Modeling) y, fundamentalmente, aunque no exclusivamente, en materiales poliméricos del tipo ácido poliláctico (PLA) que incorporen grafeno. A partir de estos medios se realizarán diferentes tipos de ensayos mecánicos (tracción, resiliencia y dureza) que permiten evaluar, para diferentes parámetros del proceso de impresión, propiedades mecánicas tales como resistencia máxima, límite elástico o resiliencia, de los diferentes tipos de materiales estudiados.

Los ensayos mecánicos se realizarán mediante un conjunto de experimentos que permitan la combinación de los diferentes parámetros del proceso estudiados y los materiales empleados en la impresión 3D. Así mismo se realizará un estudio de los tiempos y costes de los procesos de impresión para las diferentes condiciones ensayadas.

En síntesis, en el presente TFG se estudiará la influencia que el contenido de grafeno de un material puede tener en determinadas propiedades mecánicas de las piezas impresas en 3D. Para ello, se establecen dos objetivos principales:

- Estudiar de la influencia de los parámetros de impresión en las propiedades mecánicas.
- Estudio comparativo de las propiedades mecánicas de PLA frente a PLA combinado con grafeno.

1.3 Organización de la Memoria

El presente TFG se encuentra estructurado en cinco secciones claramente diferenciadas:

1. Introducción. En esta sección se realiza una síntesis sobre el impacto económico y social que están teniendo los materiales y tecnologías de procesado a las que se dedica el TFG, así como una breve justificación del alcance y objetivos del mismo.
2. Estado del arte. Sección en la que se realiza un estudio prospectivo sobre las características, propiedades y aplicaciones del grafeno con especial énfasis en todas las aplicaciones que tienen que ver con el ámbito de la Defensa. También se realizará dicho estudio con las técnicas de fabricación aditiva, centrando la explicación en el proceso FDM del cual surge la impresión 3D y finalizando el mismo con algunos ejemplos de las principales aplicaciones militares de esta tecnología.
3. Metodología del TFG. En esta sección se detallan en primer lugar los materiales usados para los diferentes ensayos, así como los equipos, máquinas y software empleados. Es en esta sección donde se justifican y se explican con detalle los tipos de ensayos realizados, las propiedades del material evaluadas, así como los parámetros estudiados en la impresora 3D.
4. Resultados, discusión y prototipos. Una vez establecido el tipo de ensayos y la metodología, en esta sección se procede al estudio y discusión de los resultados obtenidos realizando un análisis comparativo entre los materiales estudiados, en función de los diferentes parámetros del proceso, tanto desde el punto de vista técnico como económico. Con objeto de poder visualizar los resultados obtenidos con los materiales estudiados en la impresión 3D, al final de esta sección se procede al diseño y fabricación de unas piezas prototipo de interés en el ámbito de la Defensa.
5. Conclusiones y líneas futuras. Del análisis de los estudios y experimentos realizados, como finalización del presente TFG, se realizan una serie de valoraciones a modo de conclusiones. Así mismo se realizan una serie de propuestas de investigación y desarrollo futuro.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 El grafeno.

2.1.1 Antecedentes.

El estudio de las formas alotrópicas del carbono ha sido una línea de investigación de muy largo y fructífero recorrido. Son numerosos trabajos de investigación, las publicaciones científicas, las patentes y todo tipo de innovaciones las que se han llevado a cabo por científicos e ingenieros de muy diversos ámbitos en el mundo de la ciencia y la tecnología.

Esto se debe a una cuestión evidente, el carbono está presente en una multitud de aspectos de nuestra vida cotidiana: desde la formación del ADN, hasta la formación de materiales duros y resistentes como el diamante, pasando por la formación de materiales conductores como el grafito [2].

Los antecedentes que hacen referencia específica al grafeno se remontan al año 1985, donde se descubrieron nuevas formas del carbono: los fullerenos, básicamente moléculas que, partiendo de la organización estructural del grafito, organizan su estructura formando esferas. El hallazgo de los fullerenos les valió a sus descubridores, los científicos Robert Kurl Jr., Sir Harold Kroto y Richard Smalley, el premio Nobel de química en el año 1996.

Años más tarde del descubrimiento de los fullerenos, en 1991, el científico japonés Sumio Iijima descubre los nanotubos de carbono, descubrimiento por el cual se le otorgó el Premio Príncipe de Asturias en el año 2008 junto a cuatro científicos estadounidenses (Shuji Nakamura, Robert Langor, George Whitesides y Tobin Marks). Los nanotubos de carbono consisten en un enrollamiento de grafito conformando un cilindro que se puede considerar prácticamente unidimensional [2].

Las principales características de estos nanotubos de carbono son:

- Puede considerarse un conductor o un semiconductor, de tal forma que podría llegarse a conseguir que los electrones se desplazaran a muy altas velocidades, con resistencias muy bajas.
- En lo referente a sus propiedades mecánicas: los nanotubos de carbono podrían utilizarse para reforzar materiales compuestos creando materiales resistentes y ligeros.
- Desde un punto de vista energético, se investiga el posible uso de nanotubos de carbono en células de combustible, actuando de forma que los nanotubos tengan la capacidad de almacenar hidrógeno.

A pesar del potencial de todas estas prometedoras características, todavía no se han obtenido aplicaciones claras en el ámbito de la Defensa siendo el desarrollo de los nanotubos en este ámbito

bajo en la actualidad. Sin embargo, con el reciente descubrimiento del grafeno, se abre un nuevo abanico de posibilidades que pueden impulsar la investigación con los nanotubos de carbono.

2.1.2 El descubrimiento del grafeno.

Hasta el hallazgo del grafeno no se había descubierto ninguna estructura, basada en carbono capaz de formar una red en dos dimensiones de forma aislada. Este hecho se basaba en la hipótesis de que no se podían presentar cristales bidimensionales estables ya que se producirían fluctuaciones a nivel atómico que terminarían dando lugar a una estructura tridimensional con unas condiciones de estabilidad adecuadas. Varias pruebas experimentales apoyaban esta teoría, destacando el hecho de que la temperatura de fusión de láminas delgadas disminuye con el espesor, por tanto, a grosores de apenas unas pocas monocapas, dichas estructuras se vuelven inestables y obligan al cristal a adoptar una estructura tridimensional.

Fue en el año 2004 cuando los científicos rusos Konstantin Novoselov y Andre Geim (Figura 2-1), de la Universidad de Manchester, obtuvieron por primera vez láminas bidimensionales de grafeno, apoyando este hallazgo fundamental en dos hipótesis que tratan de explicar este fenómeno [4]:

1. "*Las láminas provienen de una estructura tridimensional previa, lo cual, unido a la fuerza de los enlaces covalentes entre los átomos de carbono, presumiblemente las hace resistentes a las fluctuaciones térmicas*".

2. "*Las ondulaciones microscópicas que presentan las láminas podrían contribuir a su estabilidad, aparte de dar cuenta de algunas otras propiedades del grafeno*".

Basando su estudio en estas dos hipótesis, descubrieron una serie de propiedades de gran interés e innovación que les valieron el premio Nobel de Física seis años más tarde, en el año 2010.



Figura 2-1 Fotografía de Andre Geim y Konstantin Novoselov (Fuente: Fundación Nobel)

2.1.3 Principales características del grafeno.

La estructura bidimensional del grafeno, le confiere una serie de propiedades que hacen de este material un prometedor campo de estudio científico y desarrollo tecnológico. Estas propiedades son las siguientes [4]:

2.1.3.1 Propiedades estructurales

El grafeno es la estructura bidimensional más fina jamás obtenida, del orden de 3,35 Å ($3{,}35 \cdot 10^{-10}$ m). Para tener una referencia, un cabello humano posee un diámetro de entre 0,02 y 0,200 mm ($2\text{-}200 \cdot 10^{-5}$ m), por lo que el grafeno es 100.000 veces más delgado que el cabello más fino.

Otra característica interesante de este material es su ligereza, ya que posee una densidad de 0,77 mg/m^2. Se calcula que una capa de grafeno capaz de cubrir un campo de fútbol pesaría del orden de gramos.

2.1.3.2 Propiedades eléctricas

Es una de las características que hacen más interesante a este material y en cuyo desarrollo se invierte una mayor cantidad de dinero. El grafeno posee un valor de conductividad eléctrica de $0{,}96 \cdot 10^{8}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$, mientras que la de los materiales utilizados en la actualidad como conductores es, para el caso del cobre, $0{,}60 \cdot 10^{8}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$ y $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$ para el silicio, lo cual implica que el grafeno mejora la conductividad de estos materiales, abriendo fronteras dentro de la tecnología electrónica.

Una clasificación muy básica de los materiales en función de su conductividad eléctrica podría ser la ampliamente conocida de conductores, semiconductores y aislantes. El grafeno se encuentra en una zona fronteriza atendiendo a dicha clasificación, ya que se trata de un material que posee propiedades de conductores y semiconductores.

Si observamos la Figura 2-2, podemos observar que no existe el denominado Gap o banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción, como si de un material conductor se tratara, no obstante, el nivel de Fermi se sitúa justo entre ambas bandas, como en caso de los semiconductores. Estos dos hechos son los que provocan la facilidad de este material para la conducción eléctrica.

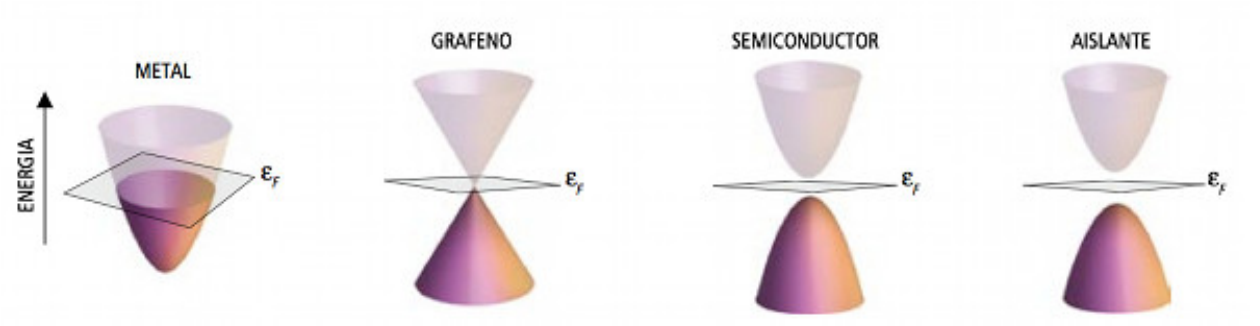


Figura 2-2 Bandas de energía de conductores, semiconductores, aislantes y del grafeno [8]

2.1.3.3 Propiedades mecánicas

Se considera que la tensión máxima que puede soportar el grafeno a rotura es de 42 N/m, lo cual, en comparación con materiales considerados hasta hoy en día a la cabeza de las propiedades de resistencia mecánica como la de los aceros, da a entender la enorme mejora que supondría el grafeno en este sector. Se considera que una lámina de acero con un espesor del tamaño del grafeno tendría una tensión máxima promedio de 0,42 N/m, por lo tanto, se incrementa 100 veces la resistencia promedio de un acero.

2.1.3.4 Propiedades térmicas

El grafeno también presenta extraordinarias cualidades en el ámbito de la conductividad térmica. Según estudios realizados, se estima que el valor de la conductividad térmica del grafeno es aproximadamente 10 veces la del cobre (400 $Wm^{-1}K^{-1}$ a temperatura ambiente) convirtiéndolo así en el mejor material conocido para la conducción de calor.

La explicación de este fenómeno es una cuestión que todavía se está sometiendo a estudio. Investigadores de la Universidad de California Riverside intentan dar una explicación a esta facilidad que poseen los átomos de carbono para moverse en el grafeno.

2.1.3.5 Propiedades magnéticas

A pesar de que el grafeno en sí mismo es un material que no posee estas propiedades, en el año 2013, científicos españoles del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (Imdea-Nanociencia) y de las universidades Autónoma y Complutense de Madrid han conseguido dotar a este material de propiedades magnéticas mediante una compleja técnica consistente en formar grafeno sobre cristales de rutenio en vacío, sometiendo después estos cristales a un proceso de evaporación de las moléculas de TCNQ (semiconductor a bajas temperaturas). El hecho de que el grafeno posea propiedades magnéticas mejora todavía más, si cabe, sus capacidades para el mundo de la electrónica, las telecomunicaciones y la informática.

2.1.3.6 Propiedades aislantes

Con todo lo expuesto anteriormente, en relación con las propiedades de gran conductividad térmica y eléctrica del grafeno, puede sorprender que pueda actuar como aislante de garantías, no obstante, fue uno de los descubridores de este material, Andre Geim quien junto a su equipo de colaboradores de la Universidad de Manchester diera a conocer esta interesante propiedad del grafeno.

Este equipo de científicos comprobó que las membranas de óxido de grafeno tienen una impermeabilidad capaz de soportar cualquier gas y líquido debido en parte a su alta densidad, cuyo valor es de 50 millones de átomos por centímetro.

2.1.3.7 Propiedades ópticas

Para concluir con el grupo de propiedades y características del grafeno, hablaremos de las propiedades relacionadas con la óptica. El grafeno es un material con capacidad para absorber una parte importante de la intensidad lumínica que le llega (2,3%) lo que le hace un material casi transparente. Esta transparencia es también aplicable a los haces de electrones, puesto que su delgadez hace que estos no posean apenas dispersión y por tanto sean ideales para aplicaciones de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

2.1.4 Aplicaciones a la industria de la Defensa.

Todas las propiedades vistas anteriormente no han pasado desapercibidas en el sector de la Defensa. La industria militar ha sido pionera en numerosos campos de investigación científica y gran parte de los avances tecnológicos que podemos observar hoy en día hunden sus raíces en periodos de guerra, como resultado de un exigente proceso de investigación y desarrollo para obtener mayores ventajas en el campo de batalla.

Como se explicará más adelante, el grafeno a día de hoy presenta dificultades para su producción a gran escala, no obstante, se estima que en unos años se podría estar ante una revolución en la industria militar debido a las múltiples posibilidades que abrirá este material.

Las aplicaciones del grafeno a la industria militar están posibilitando grandes mejoras en numerosos campos que están intentando aprovechar sus extraordinarias propiedades, desde las relativas a la electrónica hasta las mecánicas o las ópticas. De entre todos ellas, a continuación, se presentan una serie de posibles usos de gran potencial en el ámbito de la Defensa:

- Equipos para comunicaciones militares: debido a sus excepcionales propiedades de conductividad eléctrica, el grafeno podría prestar un buen servicio en el ámbito de las comunicaciones por radiofrecuencia, terrestres o vía satélite, especialmente en aquellas bandas de frecuencia destinadas puramente a usos militares (banda X) situadas entre 8 y 12 GHz ya que permitiría la fabricación de transistores de menor tamaño [4], mejorando las prestaciones de equipos radio individuales (como el que se puede ver en la Figura 2-3) que en la actualidad tienen un peso y dimensiones considerables para ser portados por un combatiente durante un periodo de tiempo prolongado.



Figura 2-3 Infante de Marina con equipo radio portátil

- Dispositivos para generar y almacenar energía: muy en relación con el apartado anterior, las mejoras en este campo tendrían una influencia mayúscula en el combatiente de unidades a pie de infantería, ya que vería reducido el peso a cargar a sus espaldas sin tener por ello que tener un déficit en las prestaciones que sus equipos podrían ofrecerle. Esto se conseguiría debido a la mejora de las actuales baterías de Litio mediante el uso de supercondensadores y baterías de grafeno que reducen las actuales tanto en peso como en tamaño [1]. También influiría de forma notable en los vehículos no tripulados (UXVs) ya que mejorarían su rendimiento y autonomía, así como sus prestaciones y emisiones electromagnéticas. [4]

- Elementos de protección personal: como resultado de sus propiedades mecánicas, nace esta aplicación de directo interés para el combatiente. Tras el desarrollo de los nanotubos de carbono y sus problemas para producir los mismos industrialmente, el grafeno ha tomado ventaja como prometedor material a la hora de desarrollar equipos de protección balística individual con un alto grado de resistencia.

Un equipo de investigadores de la Universidad de Wollongong (UOW) en Australia, ha desarrollado fibras de material que surgen de una mezcla entre el grafeno y los nanotubos de carbono, que dan como resultado un material que supera en unas 6 veces la resistencia de un hilo de araña y unas 12 veces el kevlar [4], material que es utilizado en la actualidad para la fabricación de cascos y placas de chalecos antibalas por las Fuerzas Armadas Españolas.

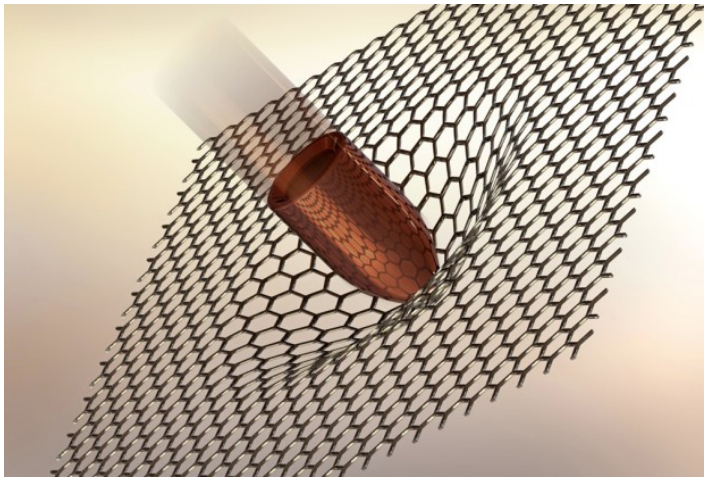


Figura 2-4 Resistencia balística del grafeno [9]

Cabe mencionar en este apartado estudios llevados a cabo por la Universidad Politécnica de Cartagena, donde se impulsa un proyecto de I+D de sistemas de protección pasiva frente a fusiles AK-47 y munición de 7,62 mm (ilustrado en la Figura 2-4) en colaboración con el Tercio de Levante, unidad de la Infantería de Marina española y financiado por el Ministerio de Defensa [10].

- Pantallas flexibles: es una de las principales líneas de investigación ya que tendría una aplicación directa muy interesante en el ámbito militar, proporcionando al combatiente un interfaz sencillo y más accesible, y además en la industria de la telefonía móvil, ya que supondría una revolución a la hora de fabricar teléfonos táctiles y resistentes, lo que le proporciona un carácter de tecnología de doble uso que posiblemente le favorezca en su más rápido desarrollo. Volviendo al ámbito militar, las pantallas flexibles de grafeno como la de la Figura 2-5, podrían ser incluso integradas en el propio uniforme y proporcionando operatividad y un rápido acceso a información tanto de comunicaciones como del estado del campo de batalla. [4]

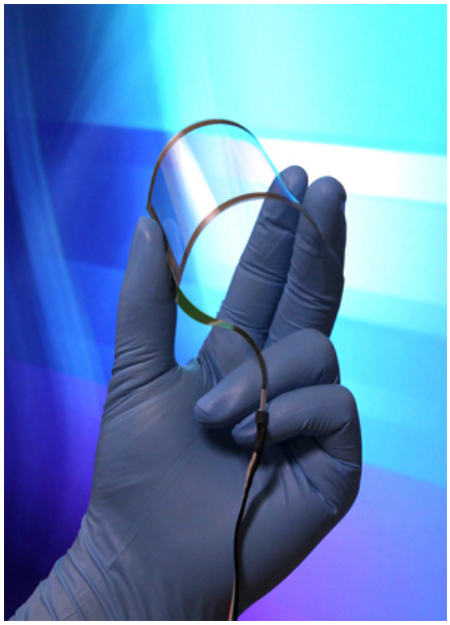


Figura 2-5 Pantalla táctil flexible de grafeno [11]

- Tecnología ISTAR: el concepto ISTAR (*"inteligencie, surveillance, target adquisition and reconeissance")* ha pasado a tener una mayor relevancia en los conflictos actuales ya que proporciona al mando una mayor cantidad de información necesaria para tomar decisiones tácticas de importancia estratégica. Dentro de este concepto se encuadran unidades de diversa índole que basan gran parte de su capacidad operativa en la utilización de sensores y elementos de optrónica (como el de la Figura 2-6) donde el grafeno podría mejorar ampliamente sus prestaciones.
  Las mejoras a aportar por el grafeno en estos campos están siendo estudiadas en la actualidad en Centros como el Instituto de Química-Física Roca solano (IQFR-CSIC) de Madrid, el Instituto de Ciencias Fotónicas (ICFO) de Barcelona y nanoGUNE en San Sebastián [4], obteniéndose prometedores resultados debido a que el grafeno es capaz de confinar la luz en unos espacios del orden de nanómetros, lo cual daría lugar a una nueva generación de sensores mucho más sensibles a la luz. Esta propiedad unida a su gran conductividad eléctrica podría además tener una importancia capital en los aparatos de visión nocturna, ya que permitirían obtener una mejor resolución a cualquier gama del espectro, abarcando desde la luz visible hasta la banda infrarroja. [1]



Figura 2-6 Combatiente con visión nocturna [12]

Continuando con las aplicaciones de este material a sensores, el Instituto Politécnico Rensselaer está llevando a cabo pruebas con espumas de grafeno capaces de detectar materiales presentes en explosivos a concentraciones muy bajas, como son el amoniaco (NH_3) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) [4].

- Aditivo para combustibles: estudios de la Universidad de Princeton en el año 2009 revelaron que la adición de pequeñas moléculas de grafeno proporciona una mejora sustancial en la combustión de combustibles diésel, mejorando su eficiencia y disminuyendo su contaminación.
  Los estudios desarrollados en esta universidad por el profesor Ilhan Askay, han sido subvencionados con 3 millones de dólares por la *Air Force* de los Estados Unidos, ya que podría llegar a producirse un combustible capaz de mejorar la velocidad máxima de sus aviones supersónicos. [13]

- Aplicaciones sanitarias: las aplicaciones del grafeno como bactericida pueden tener gran aplicación en Defensa. Por ejemplo, la preparación de productos dopados con grafeno ha demostrado su capacidad como agente antibacteriano, lo que abre líneas de investigación para generación de productos de aplicación en posibles heridas abiertas del combatiente donde podría contribuir a evitar infecciones antes de la evacuación y en consecuencia contribuir a la supervivencia [14].

2.1.5 El problema de la producción a escala industrial.

Como se ha indicado anteriormente, este nuevo material se encuentra a la vanguardia de la I+D en numerosos campos y ámbitos del conocimiento, no obstante, son muy importantes las dificultades que existen todavía para poder transferir todas las capacidades y las aportaciones de este material puede proporcionar a nuestro día a día ya que todavía no se ha superado, en términos técnico-económicos, el proceso de fabricación a escala industrial.

El grafeno posee ciertas ventajas a la hora de su producción a gran escala respecto de sus predecesores, los fullerenos y el nanotubo de carbono, ya que la comercialización de estos es costosa y complicada. Los fullerenos todavía no poseen aplicaciones industriales rentables y en el caso de los nanotubos de carbono, la producción a gran escala da lugar a una serie de tubos con diferentes características difíciles de procesar. El grafeno, en cambio, no presenta esta problemática ya que la obtención de láminas de este material es menos compleja que el proceso para los nanotubos de carbono dando como resultado láminas de mayores proporciones y más fáciles de manejar [4].

Debido a esta serie de ventajas respecto a otros materiales de su campo, numerosas universidades y centros de investigación han centrado sus esfuerzos en la elaboración de patentes para producción de grafeno, dando lugar a un crecimiento exponencial de las mismas desde el año 2009 en el que se sitúan a la cabeza países como China, Estados Unidos y Corea del Sur (Figura 2-7), dejando al resto de países en una clara desventaja [15].

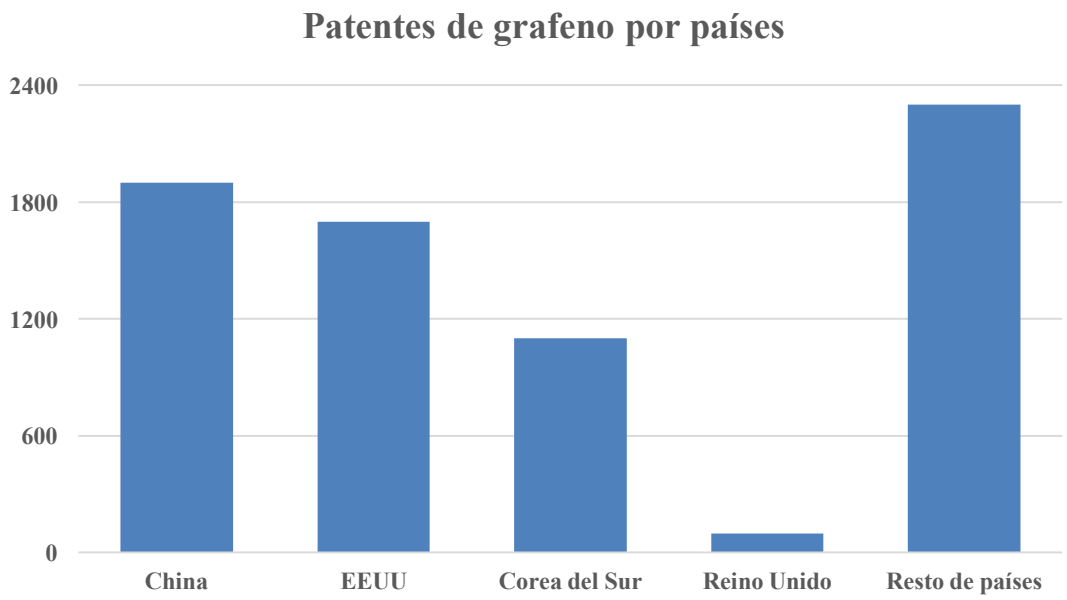


Figura 2-7 Número de patentes por países en el año 2013

Centrándonos en los problemas reales que plantea el grafeno a la hora de su producción a escala industrial, podemos distinguir tres cuestiones clave cuya respuesta dará lugar a la comercialización a gran escala de este material. Estas cuestiones son [4]:

- Dificultad de control de la corriente eléctrica a través de una lámina: es el principal problema a resolver para que el grafeno suponga la gran revolución en el mundo de la electrónica y robótica, ya que es precisamente una de sus principales propiedades (la de conducción eléctrica) la que llega a suponer un problema en dispositivos convencionales ya que estos no son capaces de controlar este flujo de corriente con los interruptores de encendido-apagado.
  Para resolver este problema habría que dotar al grafeno de las características de un semiconductor, creando una "banda prohibida" que haga que los niveles de energía de electrones no se mantengan constantes. Esto a día de hoy supone que el grafeno se tenga que cortar en unas láminas cuyo tamaño no es posible de alcanzar. Sin embargo, ya se están dando posibles respuestas a esta cuestión: en el Reino Unido, científicos del NPL (*National Physical Laboratory*) han demostrado que, si el grafeno se recubre de una capa de materiales poliméricos fotosensibles, sus propiedades pueden llegar a ser controladas. Otros avances en esta materia que merecen ser destacados son los que se han producido en la Universidad de Berkeley, en donde se ha ideado un dispositivo basado en que es capaz controlar el paso de la luz como si de un conmutador convencional se tratara, sólo que con mayores prestaciones. También merece la pena destacar los avances producidos en Estados Unidos por parte de los científicos Matthew Yankowitz, Daniel Cormode y Brian LeRoy, los cuales han sido capaces de crear un circuito de apenas un átomo de grosor utilizando nitrato de boro, material similar, estructuralmente hablando, al grafeno.

- Control de la presión en la fabricación de microprocesadores: para conseguir que el grafeno se introduzca de lleno en el mundo la electrónica y, por tanto, de los microprocesadores y transistores, se deben utilizar materiales que sean capaces de aguantar con garantías las grandes presiones y temperaturas a las que se ven sometidos para integrar el grafeno en sus circuitos. Esta cuestión se encuentra en vías de estudio, aunque ya se han producido avances en esta materia, como por ejemplo el llevado a cabo por la empresa IBM, la cual ha sido capaz de crear el primer transistor de grafeno y utilizarlo con éxito [16].

- Dificultad para combinar el grafeno con otros materiales: relacionado con el primer punto que se ha tratado, estudios realizados por el *"National Institute of Standards and Technology*" (NIST) demuestran que el grafeno reduce el número de electrones que es capaz de transportar cuando se sitúa entre otros materiales, ya que estos causan imperfecciones en su estructura, deteriorando notablemente su capacidad conductiva. No obstante, esta problemática puede ser aprovechada como solución si se plantea el uso del grafeno como un material adecuado para el estudio del comportamiento entre los materiales conductores y los aislantes.

Actualmente existen muchos más centros de investigación, a cualquier escala (nacional o internacional), que fabricantes de grafeno. España está bien posicionada y cuenta con una red de centros de investigación (indicados en la Figura 2-8) y al menos cuatro empresas (Avanzare, Graphene, Grupo Antolín y Graphenano) que trabajan, respectivamente, en I+D e industrialmente. Más allá de nuestras fornteras, existen muy pocas empresas dedicadas a la producción de grafeno. Concretamente, además de las indicadas, en Europa hay dos en Reino Unido (*Durham Graphene Science* y *Graphene Industries Ltd.*) y algunas más en Estados Unidos que tiene capacidad de fabricar y suministrar grafeno en determinados formatos. En cualquier caso, como podremos ver en el presente TFG los costes de los materiales que incorporan grafeno son altísimos. En consecuencia, se pueden encontrar suministros de este material, pero no se ha producido una transferencia real a escala industrial por lo que sus costes extraordinariamente altos limitan significativamente su aplicación comercial. No obstante, de forma muy incipiente ya se van comercializando algunos materiales que incorporan de "alguna manera" grafeno, como las bobinas de polímero con adiciones de grafeno que se utilizan en el TFG, lo que posibilita hacer estudios como el presente.



Figura 2-8 Centros de I+D que trabajan en grafeno en España [4]

2.2 La fabricación aditiva.

2.2.1 Introducción.

Definimos la fabricación aditiva (en inglés *aditive manufacturing*) como aquellos procesos *"que construyen objetos físicos directamente a partir de datos de diseño asistido por ordenador 3D (CAD)"* [17] . Este término incluye en su definición gran cantidad de procesos en el ámbito de la fabricación. Uno de los primeros términos que se utilizó fue el de *Rapid Prototyping,* cuyo nombre se debe a que era usado para fabricación de prototipos. Más tarde aparecieron otros como *Layered Manufacturing, Rapid Tooling*y o *Rapid Casting,* que fueron añadiendo cada vez mejores prestaciones, ampliando así el horizonte de usos para estos procesos de fabricación. Tras estos, se acuñó el término *Solid Freeform Fabrication,* el cual, aunque más amplio, era menos descriptivo. Finalmente, se llegó al término de fabricación aditiva, definido anteriormente. Merece la pena hacer una aclaración, ya que en numerosas ocasiones se confunde este término con el de impresión 3D, siendo este último un tipo específico de fabricación aditiva, de entre los muchos que se describirán en el siguiente apartado.

2.2.2 Tipos de procesos de fabricación aditiva.

A día de hoy, la *American Society for Testing Materials* (ASTM) señala un total de siete métodos de fabricación aditiva (Figura 2-9) cuyas diferencias radican en el proceso que utiliza cada uno de estos métodos para ir superponiendo las capas de material fundido o polvos que utilicen. A continuación, se describirán someramente cada uno de estos métodos y en el siguiente apartado, nos centraremos en el utilizado en el presente TFG, es decir, en el proceso de *Fused Deposition Modeling* (FDM).

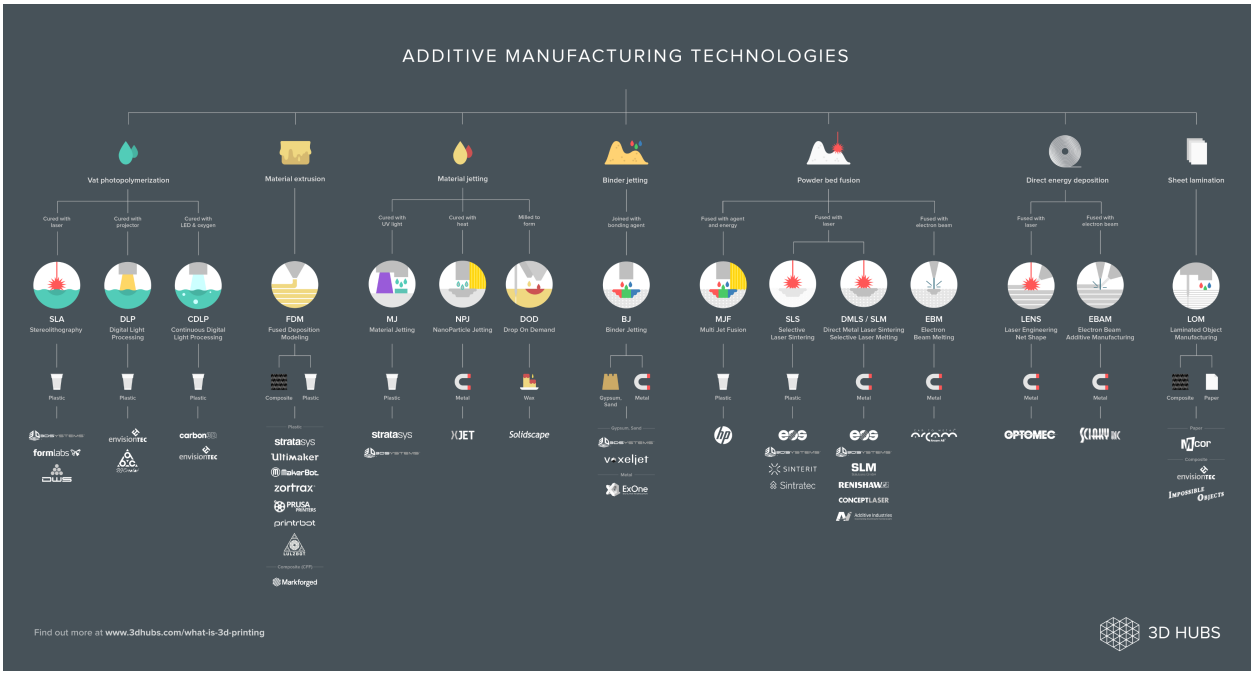


Figura 2-9 Tipos de procesos de fabricación aditiva [17]

1. Estereolitografía (SLA) (Figura 2-10): se trata de un proceso en el cual se lleva a cabo un curado de una resina fotosensible por parte de un láser de luz ultravioleta que incide sobre ella. El principio básico en el que se apoya este tipo de tecnología es la fotopolimerización o proceso en el cual un monómero líquido se solidifica por la aplicación de luz ultravioleta que actúa como catalizador [18].

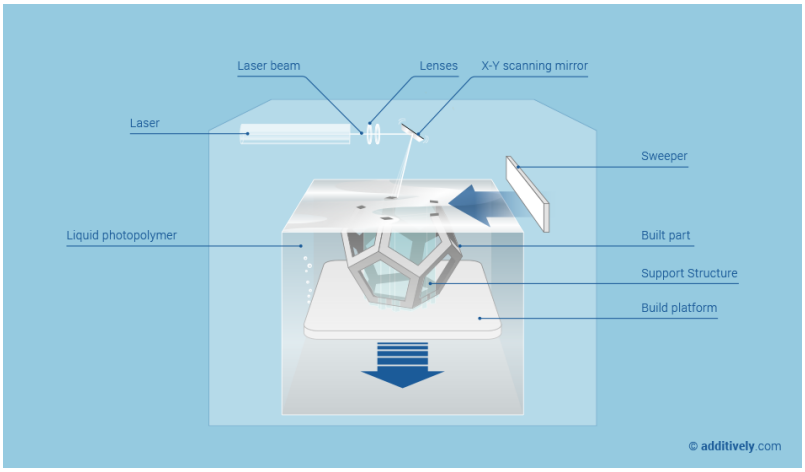


Figura 2-10 Estereolitografía [19]

2. 3D *PolyJet* (Figura 2-11): utiliza tecnologías de inyección para fabricar modelos físicos. El cabezal de inyección se mueve realizando la deposición de fotopolímero, que es curado por luz ultravioleta una vez finalizada cada pasada. En este proceso, se pueden utilizar varios tipos de fotopolímero de diversos colores. Utilizando esta técnica se producen técnicas de alta resolución, aunque más frágiles en comparación con otras tecnologías como estereolitografía o sinterizado selectivo por láser [18].

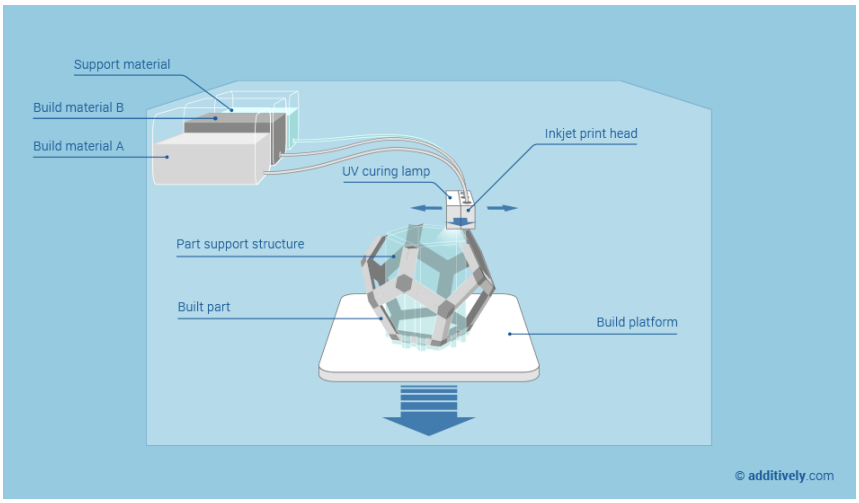


Figura 2-11 Polyjet [19]

3. Inyección de aglutinante (3DP) (Figura 2-12): es un proceso cuya licencia pertenece al *Massachusetts Institute of Technology* (MIT). El proceso consiste en una deposición de líquido aglomerante a través de los cabezales sobre una capa de polvo situada sobre una plataforma que desciende con el fin de permitir que el líquido aglomerante forme las capas superiores de la pieza [19].

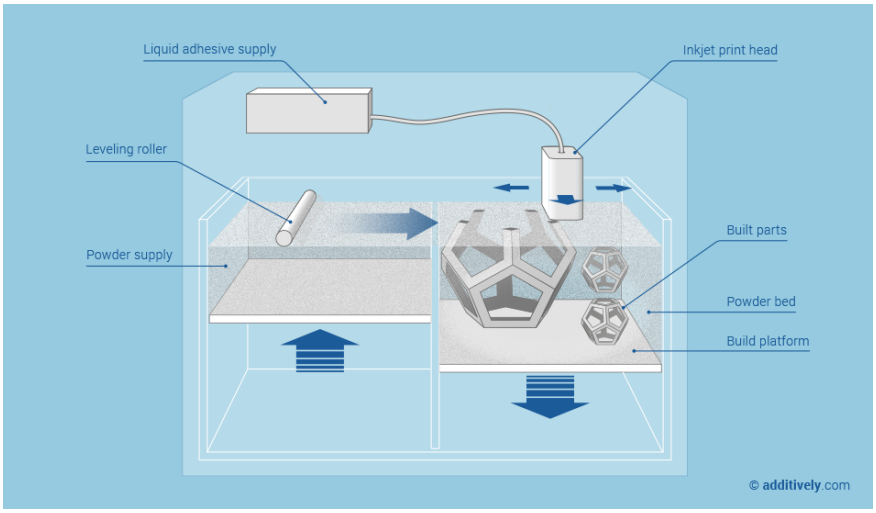


Figura 2-12 Binder Jetting [19]

4. Fabricación de objetos por laminación (LOM) (Figura 2-13): en este proceso, el material mediante el cual se va formando el objeto que queremos procesar se dispone en capas, que se adhieren unas a otras mediante calor, presión y un revestimiento adhesivo térmico que hace que estas permanezcan unidas. El contorno de cada capa viene determinado por el archivo STL y un haz láser de dióxido de carbono corta la lámina en función de las instrucciones recibidas por este [18].

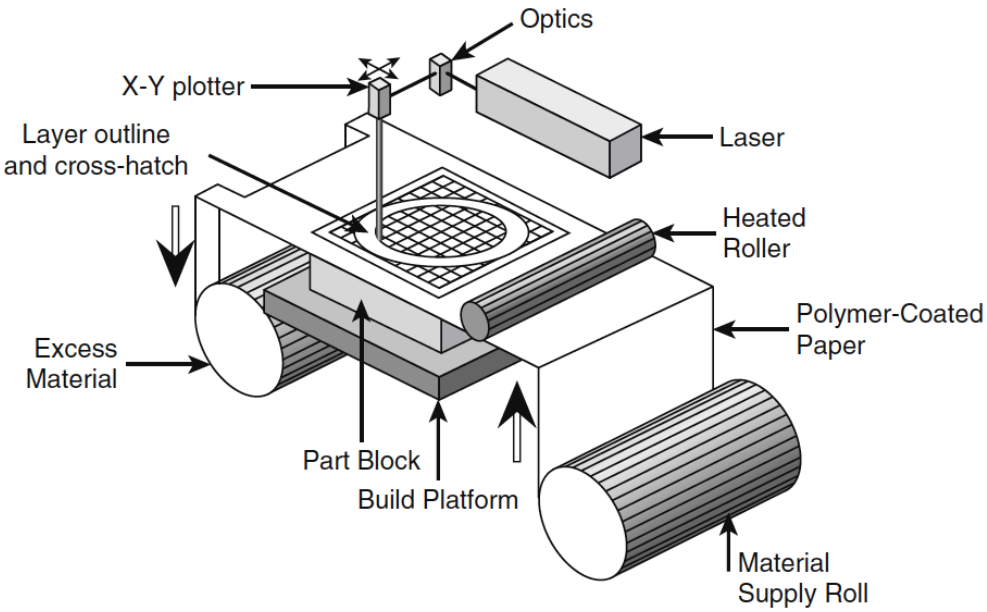


Figura 2-13 Fabricación laminada de objetos (LOM) [20]

5. Sinterizado selectivo por láser (SLS) (Figura 2-14): el proceso se lleva a cabo en una cámara que contiene polvo en su interior y cuya temperatura es ligeramente inferior a la del punto de fusión del material de dicho polvo. Estos polvos son sinterizados por un haz láser de dióxido de carbono. Este proceso tiene la ventaja de que el polvo a sinterizar puede ser de diversos tipos de material (polímeros, metales, combinación de metales, combinación de plásticos, etc.) [18].

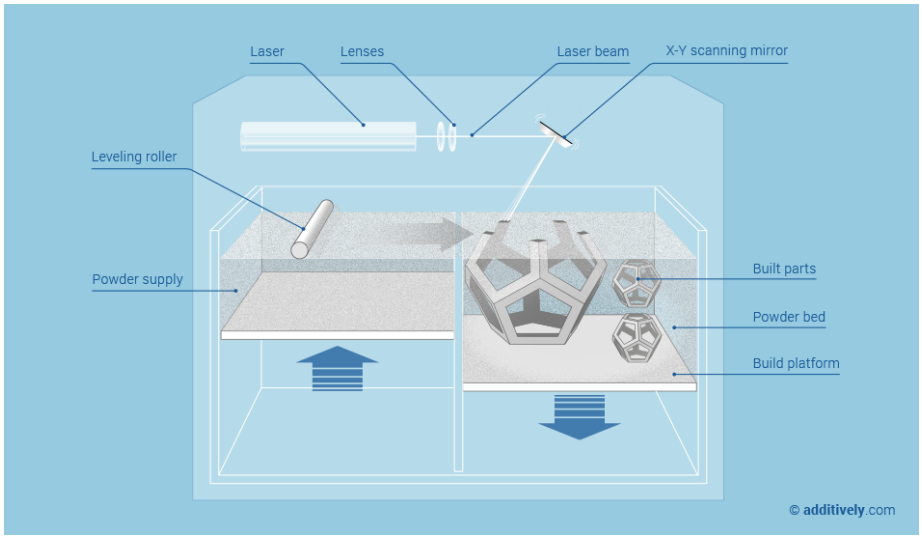


Figura 2-14 Sinterizado Selectivo Láser (SLS) [19]

6. Deposición de metal directa (DMD) (Figura 2-15): podemos encontrar gran cantidad de nombres referidos a esta técnica, como por ejemplo deposición de metal por láser (*Laser Metal Deposition* o LMD), deposición directa por láser (*Direct Laser Deposition*o DLD), conformación de red tecnológica por láser (*Laser Engineered Net Shaping* o LENS), plaqueado por láser (*Laser Cladding*), soldadura de deposición por láser (*Laser Deposition Welding*) o soldadura de fusión con polvo (*Powder Fusion Welding*), todas estas referidas a la misma técnica, que consiste en fabricar piezas mediante la inyección de polvo metálico en estado líquido. La fundición del metal se produce mediante un haz láser de alta potencia en una cámara que contiene una atmósfera de Argón [18].

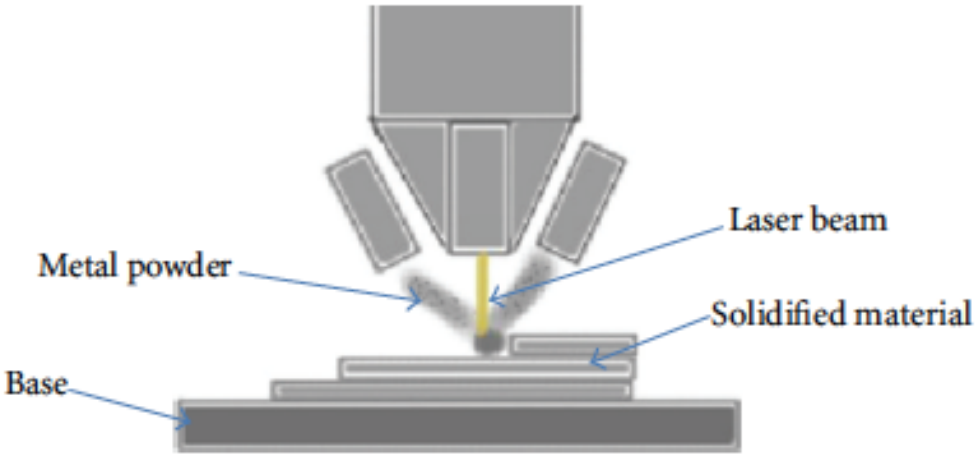


Figura 2-15 Deposición de metal directa (DMD) [18]

2.2.3 Modelado por deposición fundida (FDM).

Este proceso merece un apartado dedicado a su explicación más en detalle, ya que se trata del proceso que va a ser utilizado en el presente TFG para la fabricación de piezas en 3D.

Consiste en la extrusión de material (generalmente polímeros) fundido a través de una boquilla o cabezal (*nozzle*). Este material fundido es depositado en una plataforma donde se solidifica y recibe la siguiente capa de material fundido. La Figura 2-16 muestra de forma ilustrativa este proceso.

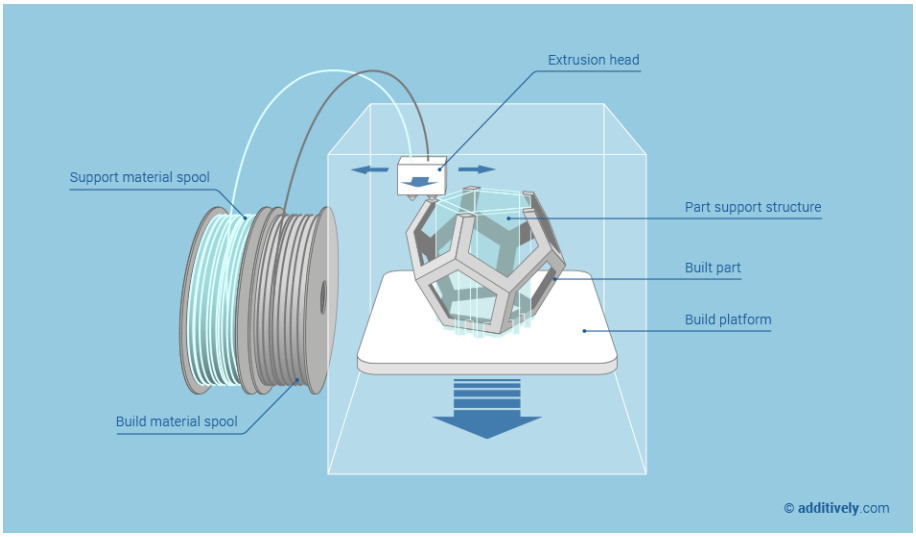


Figura 2-16 Modelado por desposición fundida [19]

Este tipo de procesos poseen una serie de ventajas e inconvenientes, los cuales se pueden observar en la Tabla 2-1:

Ventajas	Inconvenientes
Sencillez de uso	Baja calidad
Contaminación nula	
Adecuada en ambientes de oficina	Lentitud
Bajo coste	
Capacidad para realizar geometrías complejas	Acabado superficial pobre
Obtención de piezas resistentes	

Tabla 2-1 Ventajas e inconvenientes del proceso FDM

El origen de la tecnología FDM hay que situarlo en 1989 cuando Scott Crump [20] ideó un original sistema que permitía a una pistola de pegamento vinculada a un sistema de pórtico XYZ de robótica conseguir un proceso automático de modelado en 3D. Asentado en este diseño conceptual, para su desarrollo y comercialización fundó la empresa Stratasys y lo patentó en 1992, momento en el cual Stratasys vendió su primera máquina. La empresa permitió una mayor difusión de la impresión 3D abaratando costes y permitiendo a pequeños usuarios y talleres no industriales tener acceso a esta. Pero fue a finales de 2006 la fecha más significativa de esta tecnología ya que fue entonces cuando se

liberó dicha patente lo que permitió el desarrollo libre por multitud de empresas de prototipos de impresoras 3D y su consiguiente abaratamiento y accesibilidad.

El proceso de extrusión comienza cuando el filamento es introducido en el cabezal extrusor y tras pasar por una rueda dentada, la cual dirige al filamento hacia la celda de carga para su posterior calentamiento en el extrusor (*nozzle*). Uno de los principales aspectos a destacar es la relación entre la velocidad de extrusión/impresión y la temperatura del filamento durante la extrusión, debido a que cuanto mayor sea la velocidad de impresión, mayor temperatura de extrusión necesitaremos. La temperatura óptima se debe ir ajustando mediante pruebas de proceso hasta que el acabado y la adherencia sean los adecuados a nuestras circunstancias. Esta magnitud puede variar significativamente en función del extrusor utilizado y de los materiales a imprimir, por ejemplo, para el PLA puede oscilar desde 195ºC a 20 mm/s hasta 220ºC a 100 mm/s.

2.2.4 Aplicaciones a la industria de la Defensa.

De igual manera que se realizó anteriormente con el grafeno, en este apartado se hará un breve resumen de las principales aplicaciones que la impresión en 3D puede aportar a la industria militar.

Merece la pena decir que esta es una tecnología que, aunque está en continuo desarrollo, ya se encuentra funcionando en diversos Ejércitos y Armadas de muchos países debido a su versatilidad y al abanico de opciones que ofrece, viéndose plenamente integrada en el día a día del buque o unidad donde se encuentra.

Sus aplicaciones directas en la vida real del personal de las Fuerzas Armadas son muy amplias y abarcan numerosos campos proporcionando ventajas a nivel logístico, económico, operativo y a su vez en el área de investigación y desarrollo, puesto que el campo de batalla de los conflictos actuales es sin duda un laboratorio de pruebas exigente y en continuo cambio. Atendiendo a esta clasificación realizada anteriormente, se presentan a continuación las mejoras producidas a estos niveles:

2.2.4.1 Logística

La utilización de piezas fabricadas mediante impresión en 3D proporciona hoy día a las unidades la capacidad de realizar pequeñas reparaciones sin necesidad de recurrir a la cadena logística. Esto supone una auténtica revolución a este nivel y proporciona un grado de autonomía jamás visto hasta el momento.

Un ejemplo de esta descentralización de las cadenas logísticas lo podemos apreciar en los portaaviones americanos "*U.S.S. Essex", "U.S.S. Truman"* y *"U.S.S. Kearsarge*", donde en el año 2014 se instalaron impresoras 3D como la de la Figura 2-17 Impresora 3D abordo del "*U.S.S. Essex*" , para imprimir piezas de repuesto y componentes de armas evitando así tener que acudir a puertos cercanos o realizar un aprovisionamiento en la mar para obtener dichos repuestos [7].



Figura 2-17 Impresora 3D abordo del "*U.S.S. Essex*" [21]

2.2.4.2 Economía

Este aspecto se encuentra íntimamente relacionado con el anterior, ya que los movimientos que implicaría la solicitud de los repuestos y su posterior traslado a una unidad desplegada o embarcada supondrían altos costes económicos. Para evitar los mismos, la impresión en 3D jugaría un papel muy destacado.

Además, es destacable la caída de los precios de las impresoras 3D, así como de los materiales que esta utiliza para fabricar sus piezas. La gran cantidad de empresas que han invertido recientemente en este tipo de tecnología y el continuo desarrollo para la obtención de materiales que puedan ser utilizados por estas máquinas explican esta caída de los precios [7].

2.2.4.3 Bioimpresión

Se trata del uso de este tipo de impresoras para crear tejidos que pueden ser usados como piel humana, lo cual podría suponer un gran avance en el área de la medicina para el tratamiento de quemaduras y heridas. Esto aplicado a la industria de defensa podría tener especial interés para unidades desplegadas en misiones en el extranjero, ya que permitiría proporcionar un tratamiento eficaz para este tipo de heridas en la llamada “hora de oro”, es decir, en los primeros 60 minutos una vez se ha producido el incidente. En caso de recibir asistencia durante este periodo, se incrementa exponencialmente las posibilidades de sobrevivir por parte del herido.

La Figura 2-18 muestra el número de atenciones de diferente índole realizadas en el primer escalón sanitario durante la misión en Afganistán, en particular en la región oeste, en cuatro ciudades de la provincia de Badghis, donde se encontraron desplegados militares españoles de diferentes cuerpos y ejércitos.

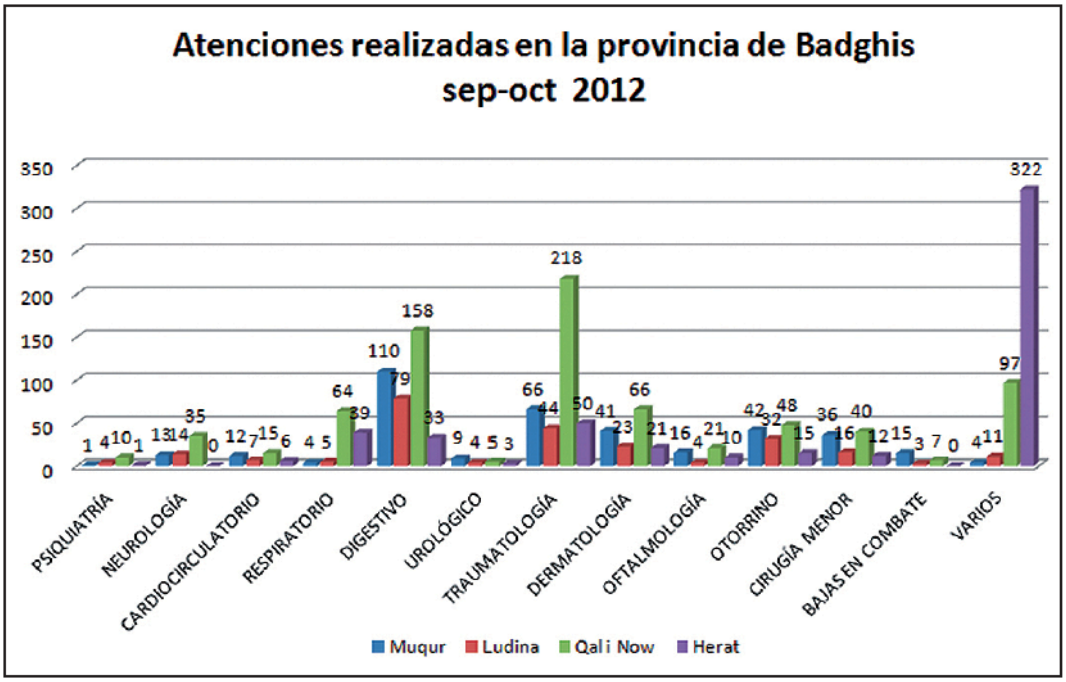


Figura 2-18 Atenciones de primer escalón sanitario entre septiembre y octubre de 2012 [22]

Si observamos el gráfico, se puede observar como hay un importante número de incidentes relacionados con traumatología y dermatología donde la Bioimpresión 3D podría desempeñar un importante papel.

Merece la pena destacar, también en este ámbito, un avance llevado a cabo por investigadores españoles de la Universidad Carlos III y del Hospital Universitario Gregorio Marañón de Madrid, los cuales han creado una impresora 3D (Figura 2-19) capaz de fabricar piel humana apta para trasplantes, investigación con productos de farmacia y cosméticos [23].

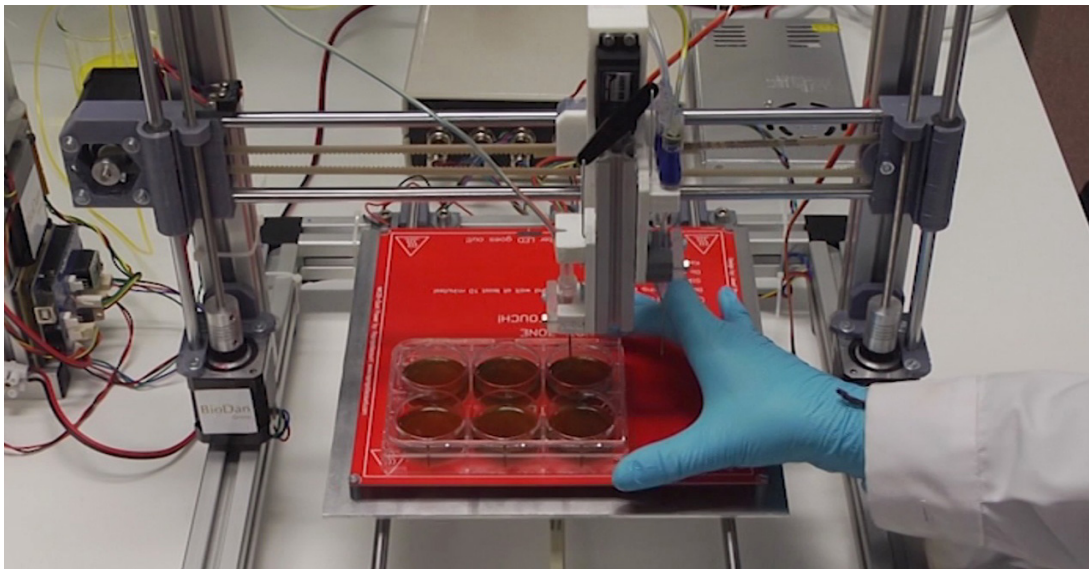


Figura 2-19 Impresora 3D de piel humana [23]

2.2.4.4 Nuevas áreas de I+D

El continuo desarrollo y proceso de mejora al que se ve sometido el mundo de las impresoras 3D hace que se abran nuevas líneas de investigación en diversos ámbitos de la ciencia con fines militares. Cada vez es más común ver que las Fuerzas Armadas de diferentes países contribuyan al desarrollo de la ciencia mediante institutos o colaboraciones con centros de investigación. Así podemos encontrar la agencia DARPA *"Defense Advanced Research Projects Agency"* estadounidense, que lleva a cabo proyectos de impresión 3D en numerosos ámbitos a la vanguardia de la investigación y el desarrollo como son la utilización de nuevos materiales de impresión o el uso para piezas cada vez más complejas y sofisticadas [24].

España también posee una institución en este aspecto. Se trata del Instituto Tecnológico de La Marañosa (ITM), donde en la actualidad se están llevando a cabo pruebas para implantar la impresión 3D en unidades de las Fuerzas Armadas, aunque el proyecto se encuentra en fase de estudio para determinar el alcance y las posibilidades que puede ofrecer esta clase de sistemas.

Otro proyecto a destacar en el campo de la impresión 3D aplicada a Defensa es el llevado a cabo por profesores del Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza en el que se pretende aplicar la impresión 3D a la logística en operaciones mediante la creación de un módulo de fabricación aditiva móvil (Figura 2-20) que permita desplegar este tipo de tecnologías allí donde se requiera su uso. Este módulo incluiría todo lo necesario para el uso de impresoras 3D, incluyendo aspectos como la energía necesaria para la fabricación de piezas, comunicaciones, instrumentos para verificar sus dimensiones y bancos para realizar un acabado de las piezas, entre otros aspectos [25].

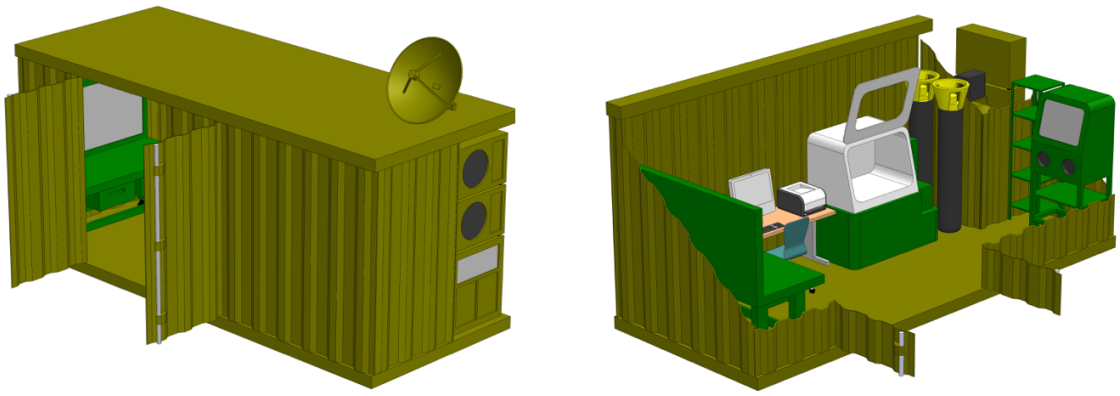


Figura 2-20 Módulo de fabricación aditiva móvil [25]

2.2.4.5 Vehículos autónomos

Este es posiblemente uno de los campos donde más se pueda desarrollar la tecnología 3D. Como se ha comentado anteriormente, el campo de batalla y las vicisitudes a las que se ven sometidos los materiales en él son un perfecto laboratorio de ensayos. Es por ello que Fuerzas Armadas de numerosos países implementan tecnologías de impresión en 3D para fabricar nuevos instrumentos y poder así obtener ventajas significativas en el combate.

Una de las aplicaciones que mejores resultados está dando a día de hoy es el uso de una impresora 3D para fabricar aviones no tripulados (UAV) y ya se pueden ver los resultados de los mismos tanto en el Ejército de Tierra de los Estados Unidos (*U.S. Army*) como en la Armada del mismo país (*U.S. Navy*).

Por ejemplo, el Ejército de Tierra de los Estados Unidos (*U.S. Army*) está llevando a cabo un proyecto bajo el nombre de *ODSUAS (3-D printed on-demand small unmanned aircraft system),* en el cual sus unidades de combate serán capaces de solicitar apoyo de un vehículo aéreo no tripulado (UAV), el cual será creado en ese momento por impresión 3D y enviado al lugar exacto donde ha sido solicitado en un periodo no superior a 24h, el proceso de dicho proyecto se ilustra en la Figura 2-21 [26].



Figura 2-21 Proceso para imprimir un UAV para unidades de reconocimiento [27]

También la Armada estadounidense ha embarcado impresoras 3D en unidades de la flota con fines de reparación de piezas (comentado en el apartado de logística) y de fabricación de UAV para cometidos de vigilancia e inteligencia llegando a imprimir prototipos como el que se muestra a continuación en la Figura 2-22 [7].

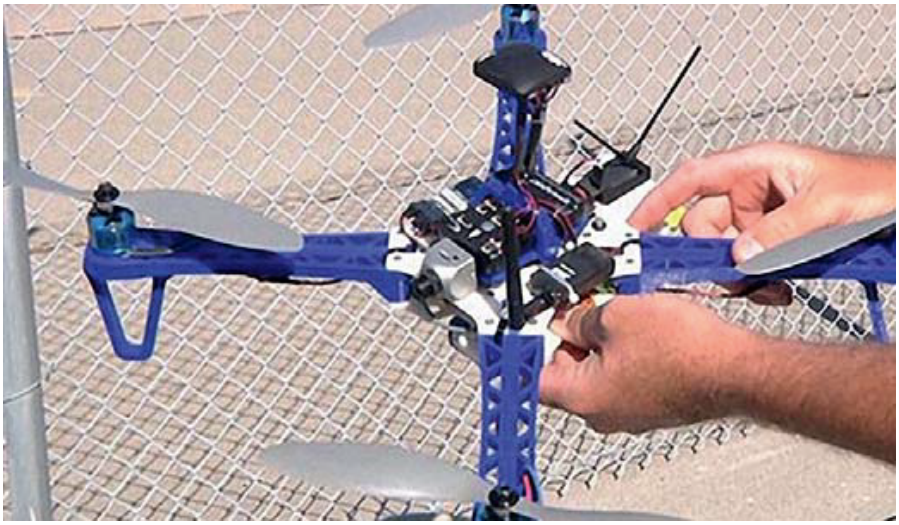


Figura 2-22 Imagen del primer UAV impreso en el portaaviones "U.S.S. Essex" [7]

Otro tipo de vehículos no tripulados de interés para la Armada son los *Unmanned Ander water Vehicle* (UUV). En general, se pueden considerar como un robot que se mueve bajo el agua y que posee su propia capacidad de control a bordo o está controlado por un operador remoto a través de algún tipo de enlace de comunicaciones.

Se pueden clasificar los UUVs en función del tipo de tipo de misión (inspección, mapeo, manipulación, etc.), en función del sistema de propulsión (hélice, planeadores y bioinspirados) y en función de la autonomía que disponga (ROV, AUV y Gliders).

Desde la perspectiva de la Defensa, especialmente de la Armada, son de gran interés tanto los vehículos operados a distancia (ROV) como los vehículos autónomos submarinos (AUV). Actualmente dispone de varios de estos vehículos para algunos tipos de misiones.

Los ROV están conectados mediante un cable a un buque o plataforma en superficie que le provee de energía y datos al vehículo para el desempeño de sus funciones, de forma bidireccional. En consecuencia, quien esté operando el vehículo tiene conocimiento, en todo momento, de su situación y puede enviarle la información necesaria para su control.

Estos vehículos no tienen formas hidrodinámicas muy complejas ya que el suministro de energía puede no ser crítico puesto que puede provenir de un buque o plataforma en superficie y en consecuencia no es esencial buscar diseños y geometrías que posibiliten consumo eléctrico mínimo. En la Figura 2-23 puede verse un vehículo de estas características perteneciente a la Armada Española que lleva a cabo acciones de reconocimiento y desminado del lecho marino. Por otra parte, su configuración posibilita la incorporación de otros equipos o sistemas, como brazos robóticos para manipular objetos o depósitos para recoger muestras del fondo, que con formas hidrodinámicas sería muy difícil incorporar. Estos posibles apéndices y la conexión con la plataforma incrementan, evidentemente, su resistencia al avance, por lo que suelen ir provistos de varios motores distribuidos en su casco que además le proporcionan una mayor maniobrabilidad al vehículo. En sus inicios este tipo de vehículo fue utilizado para el entrenamiento, como blanco, de buques de superficie y submarinos; aunque posteriormente ampliaron sus capacidades para desarrollar actividades como la lucha contra minas, investigación o guerra electrónica submarina (colocación de equipos submarinos, *pay load delivery*).



Figura 2-23 ROV PLUTO embarcado en un Cazaminas Clase "Segura" [28]

Por otra parte, los AUVs son vehículos que no necesitan un enlace físico con superficie y por tanto pueden recorrer determinadas distancias sin necesidad de disponer de un buque o plataforma que opere a su lado. En consecuencia, requieren almacenar toda la energía necesaria para realizar la misión (baterías) y la información registrada (dispositivo de almacenamiento de información) a bordo. Al contrario que en los ROV, en estos vehículos la optimización geométrica e hidrodinámica de las formas, así como el peso de los materiales es crítico para minimizar el consumo de energía o lo que es igual, para ampliar los límites espaciales y temporales de su operatividad.

Esta desconexión física aumentó las capacidades de este tipo de vehículos, desde la notable mejora en la lucha contra minas, en las que se ha avanzado significativamente en las tareas de localización, identificación y destrucción [29]; hasta otras muchas capacidades inexistentes hasta hace relativamente pocos años. Entre estas nuevas capacidades están las de inteligencia, vigilancia y reconocimiento (ISR), el apoyo a las fuerzas navales especiales, o la seguridad y protección de puertos, bases e instalaciones de la Amada, acciones que, en el caso de la Armada Española, son desempeñadas por la Infantería de Marina. Es evidente que las ventajas que subyacen tras este tipo de tecnologías es la minimización del riesgo para el personal naval que participa en las mismas, así como explotar las excelentes ventajas de discreción y sigilo que proporcionan.

Generalmente, estos vehículos disponen de una estructura formada por un cuerpo cilíndrico que proporciona flotabilidad y en el que van ubicados los diferentes componentes principales como las baterías y los sistemas electrónicos que lo gobiernan. Este cilindro va unido en proa a un cuerpo cónico, con forma hidrodinámica, donde suelen tener la mayoría de los sensores y en popa a otro cuerpo de geometría hidrodinámica, donde se encuentran el propulsor, la tobera y las aletas (timones de dirección y profundidad). El cuerpo de popa está diseñado para reducir la fricción que causa la caída de presión en la popa del vehículo. Las aletas horizontales controlan la inmersión y emersión del vehículo y las verticales la guiñada. Finalmente, la hélice es la que suministra el empuje necesario para mover el vehículo en el rumbo fijado.

Uno de los tipos de vehículos de especial interés para las unidades de Infantería de Marina son los AUV portátiles, como el que se muestra en la Figura 2-24, los cuales pesan menos de 50 kg y tienen autonomías menores a 20 horas, con una profundidad máxima de trabajo de 200 m. Su capacidad de carga es inferior a los 5 kg y pueden ser lanzados desde pequeñas embarcaciones por una o dos personas.



Figura 2-24 AUV portátil [30]

Este tipo de vehículos no tripulados, deben están fabricados de materiales que respondan satisfactoriamente a los requerimientos funcionales a los que van a estar sometidos y al mismo tiempo sean ligeros. Entre los elementos que incorporan son especialmente importantes para su maniobrabilidad los timones, las aletas y la tobera que rodea la hélice. Los materiales de dichos elementos son objeto de estudio ya que son elementos esenciales expuestos continuamente a rotura. Estos elementos, junto a otros apéndices situados en el casco externo como pueden ser sensores, antenas, etc., pueden ser fabricados mediante técnicas de fabricación 3D.

2.3 El grafeno aplicado a la impresión 3D.

A la vista del problema anteriormente expuesto sobre dificultad en la fabricación de grafeno a escala industrial, existen algunas alternativas a día de hoy que posibilitan que se trabaje con este tipo de material. Una de ellas es la posibilidad de utilizar el grafeno en técnicas de fabricación aditiva, en particular en el proceso de impresión 3D mediante FDM.

Aunque en términos generales son pocos los fabricantes a escala mundial, ya se puede encontrar un cierto número de ellos que pueden suministrar bobinas de los materiales más utilizados (PLA y ABS) con diferentes elementos de aleación que añaden propiedades y prestaciones cada vez más variadas. En la Figura 2-25 se pueden ver algunos de los principales fabricantes de estos materiales para impresión 3D.

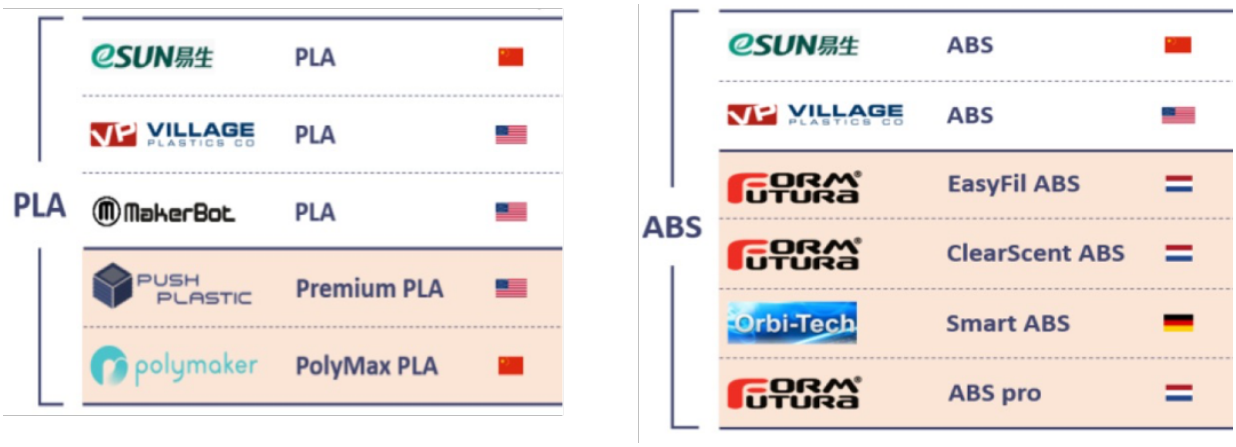


Figura 2-25 Algunos fabricantes de bobinas de filamento para impresión 3D

Estamos sin duda alguna en un campo de I+D de gran actualidad, podríamos decir que en la "frontera del conocimiento", donde suceden continuamente noticias y avances que sorprenden a quienes tienes interés en estos temas. A modo ilustrativo se podrían comentar los recientes trabajos realizados en el *Massachusetts Insitute of Technology* (MIT), en enero de este mismo año (2017), acerca de la capacidad de impresión en 3D con grafeno, llegando a crear estructuras con propiedades mecánicas superiores a las del acero, aunque más ligero que este. Los resultados [31] demuestran que las extraordinarias propiedades mecánicas que posee el grafeno tienen bastante que ver con la estructura geométrica de la pieza diseñada. El estudio que se llevó a cabo consistió en realizar ensayos de tracción y compresión a piezas de grafeno impresas en 3D con forma de "giroide" (Figura 2-26), que son estructuras tridimensionales que poseen una "*superficie mínima periódica infinitamente conectada que no contiene líneas rectas"* [32]. El resultado fue la obtención de estructuras que poseían el 5% de la densidad del acero, aunque 10 veces su resistencia.

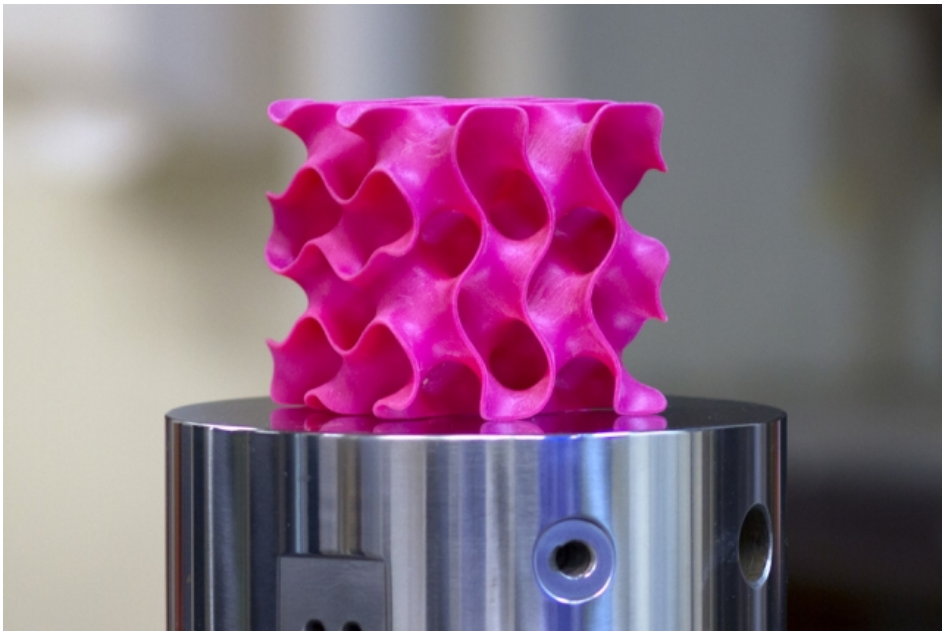


Figura 2-26 Giroide impreso en 3D de materiales con grafeno [33]

En cuanto a la distribución en el mundo empresarial de materiales con grafeno, existen a día de hoy algunas empresas que suministran filamentos con grafeno que pueden ser usados en la impresión 3D. A continuación se indican dos de las más importantes, siendo la primera de ellas la que se ha utilizado para la adquisición de los materiales empleados en el presente TFG.

- *"Blackmagic 3D"*: se trata de una empresa estadounidense que oferta filamentos con grafeno los cuales poseen diferentes propiedades. Destaca la mezcla de grafeno y ácido poliláctico, que da lugar a un filamento conductivo con mejores propiedades mecánicas que los actuales que únicamente poseen ácido poliláctico y que además puede ser utilizado por la gran mayoría de impresoras de la actualidad ya que posee unas especificaciones de uso muy similares a las del ácido poliláctico común (PLA) [34]. Esta misma empresa muy recientemente (finales de 2016) ha desarrollado un filamento que combina grafeno con fibra de carbono y poliestireno (compuesto denominado *HIPS*), diseñado especialmente para resistencia al impacto y que mejora las propiedades mecánicas de una matriz original de *HIPS* [34]. Estas bobinas comentadas anteriormente se ilustran a continuación en la Figura 2-27.



Figura 2-27 Filamentos de impresión en 3D de la empresa Blackmagic3D [34]

- *"Filoalfa":* empresa italiana que ofrece, entre otros productos para impresión en 3D, filamentos que contienen grafeno denominados *Grafylon 3D* (Figura 2-28) con propiedades conductivas, así como una mejora de las propiedades mecánicas, aunque no se cuantifican claramente dichas mejoras.



Figura 2-28 Filamento de grafeno suministrado por la empresa Filoalfa

3 METODOLOGÍA DEL TFG

3.1 Introducción

Es evidente que, según hemos podido apreciar en la revisión realizada en el capítulo anterior, existe un número creciente de tecnologías de fabricación aditiva con características, prestaciones, ventajas y limitaciones muy diferenciadas entre ellas. Por otra parte, el conjunto de materiales que pueden utilizarse con una misma tecnología, aunque no es ilimitado y está condicionado en algunos aspectos por la propia tecnología utilizada, es muy amplio. En consecuencia, para poder realizar un estudio de las características del presente TFG, lo primero que hay que hacer es fijar estos dos aspectos.

La tecnología de Fabricación Aditiva de este estudio se limita a la denominada convencionalmente como Fabricación Aditiva por Extrusión (FDM), limitando el tipo de materiales a estudiar a filamentos que hayan incorporado de alguna manera en su composición, grafeno.

Aunque este tipo de materiales se pueden considerar "emergentes", si los comparamos con otros tipos de materiales mucho más maduros, desde el punto de vista de su estudio y utilización (PLA, ABS, PET, etc.), ya se van encontrando en el mercado algunos fabricantes que ofrecen algunos filamentos que incorporan grafeno. Nos encontramos pues ante una incipiente y muy limitada oferta de materiales de este tipo. Algunos de ellos están siendo lanzados por primera vez al mercado (en tiempo real) coincidiendo con el periodo de planificación y ejecución del presente TFG.

Desde una perspectiva global, si pretendemos analizar las capacidades, posibles aplicaciones y alcance de esta combinación tecnología/material podríamos considerar, en principio, tres aspectos: prestaciones (mecánicas en nuestro caso), calidad y procesabilidad.

En términos generales, se entiende por calidad de los productos procesados por Fabricación Aditiva, el aspecto de la superficie exterior de las piezas fabricadas, es decir, su aspecto desde el punto de vista estético. Este aspecto, requiere básicamente el estudio de la influencia de la impresión de las últimas capas (superior e inferior) así como del número de perímetros (o capas laterales) en la apariencia estética del producto. Estos parámetros del proceso a su vez pueden también influir en las prestaciones mecánicas del producto en determinadas circunstancias. Esto ocurre, en cierta medida, cuando el espesor de la sección principal de la pieza es relativamente significativo en relación con el volumen de la misma, lo que implica que ciertos parámetros del proceso pueden interaccionar sobre varios aspectos del proceso simultáneamente. En cualquier caso, los aspectos relativos a la estética (capacidad de reproducción de detalles, textura, etc.) exceden el alcance de nuestro estudio y no forman parte del objeto del TFG.

La procesabilidad es evidentemente un aspecto importante que, de alguna manera, mide el grado de dificultad para procesar el tipo de materiales considerados en nuestra impresora, es decir, la mayor

o menor facilidad con la que los filamentos que estemos utilizando (con aditivos de grafeno) en nuestra máquina (FDM) nos permitan conseguir un producto. Cuestiones como la facilidad de alimentación de la impresora, frecuencia con la se atasca/obtura la boquilla extrusora, el desgaste de la misma, los requerimientos de post-procesado de las piezas obtenidas, etc. son las que califican la procesabilidad de estos materiales en estos procesos. Este aspecto, al igual que el relativo a la calidad, queda también fuera del alcance del presente TFG.

Existe todo un conjunto de parámetros de entrada en estos procesos que pueden afectar en mayor o menor medida, a los tres aspectos indicados anteriormente. Aunque serán definidos con precisión posteriormente, los principales parámetros que se pueden presentar serían: porcentaje de relleno, altura de capa, espesor de pared, patrón de relleno y ángulo de tramado de las capas. Como se ha comentado anteriormente, también pueden tener cierta influencia, especialmente en algún aspecto, parámetros como el espesor de pared o número de perímetros y número de capas superior/inferior, así como la temperatura y velocidad de extrusión. Estos dos últimos suelen estar delimitados por el tipo de material y tipo de pieza a realizar, por lo que, en principio, no suele ser un variable objeto de análisis en estudios como el presente.

Es evidente que muchos de los parámetros considerados anteriormente influyen en los tiempos y costes de producción por lo que, si intentamos hacer valoraciones globales, normalmente también hay que considerar estas variables.

En síntesis, el presente TFG, como se puede apreciar en la Figura 3-1 y en la Figura 3-2, se orientará al estudio relativo a las prestaciones mecánicas de materiales compuestos de grafeno procesados mediante la tecnología FDM, comparando su comportamiento en relación con materiales que no lleven incorporado grafeno. También se realizarán valoraciones de tipo técnico económico.

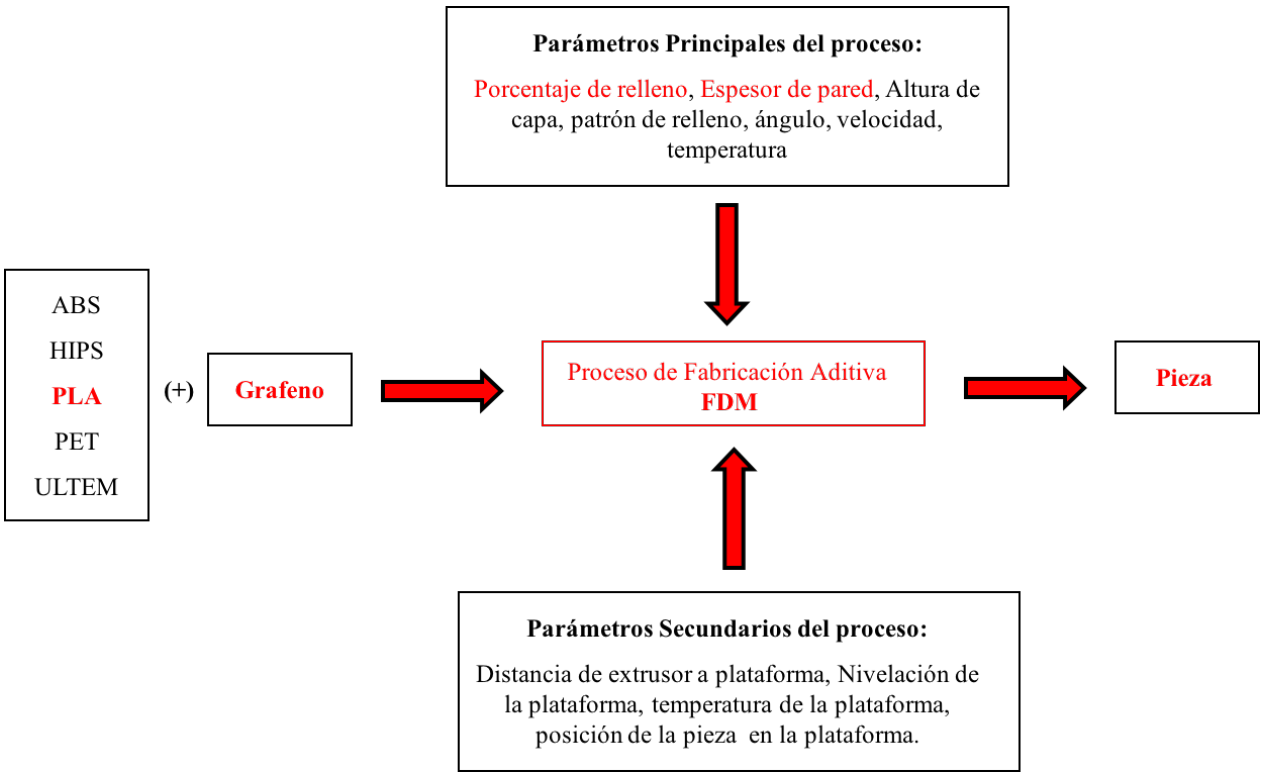


Figura 3-1 Planteamiento general del TFG

Como se puede apreciar en la figura anterior las propiedades de una pieza impresa están fuertemente influenciadas por el tipo de material y los parámetros de impresión utilizados. Evidentemente cuando hablamos de propiedades debe especificarse a qué conjunto de propiedades nos estamos refiriendo: mecánicas, eléctricas, químicas, ópticas, etc. En el presente TFG nos hemos centrado en las mecánicas, las cuales, a su vez son muy diversas, y se pueden requerir muchos tipos de ensayos mecánicos para determinarlas. En nuestro caso, como se indica en la siguiente figura nos hemos centrado en un conjunto de variables determinadas en tres tipos de ensayos mecánicos: ensayo de tracción, ensayo de impacto y ensayo de dureza.

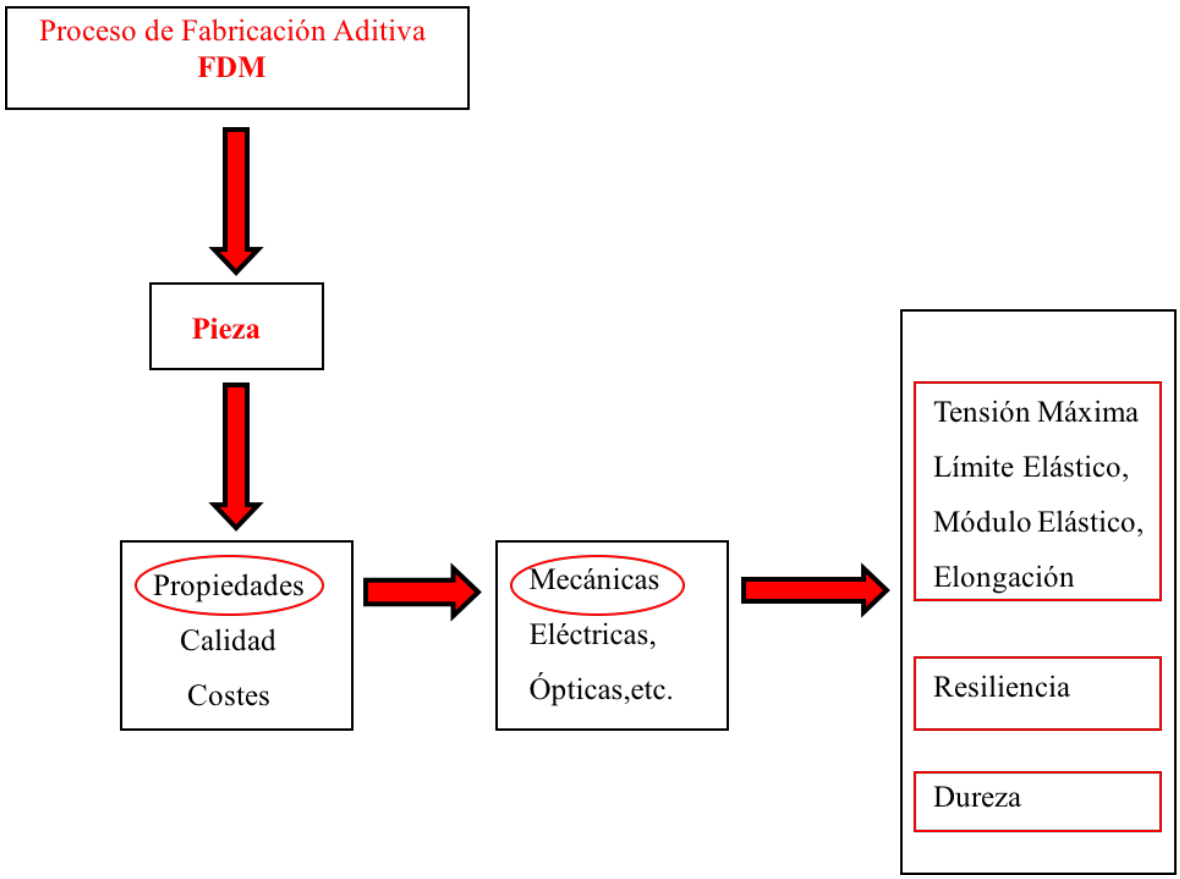


Figura 3-2 Tipo de propiedades y ensayos mecánicos realizados en el TFG

3.2 Descripción del material y equipamiento utilizado

3.2.1 Materiales utilizados

3.2.1.1 Ácido poliláctico (PLA):

El PLA es un polímero termoplástico surgido a partir del ácido láctico. Una de sus principales ventajas es que procede de recursos naturales, lo que hace de este polímero un material biodegradable. Se puede encontrar en la naturaleza en restos de maíz, madera o de caña de azúcar. Es precisamente este carácter biodegradable, lo que le ha situado como un material con capacidad para sustituir a otros utilizados en la actualidad de carácter no biodegradable. Sin embargo, el PLA tiene ciertas limitaciones que restringen significativamente sus campos de aplicación, entre ellas está que es un material que presenta una limitada resistencia mecánica, así como una baja estabilidad térmica. Su fórmula química es $(C_3H_4O_2)_n$ y la fórmula desarrollada se muestra a continuación en la Figura 3-3.

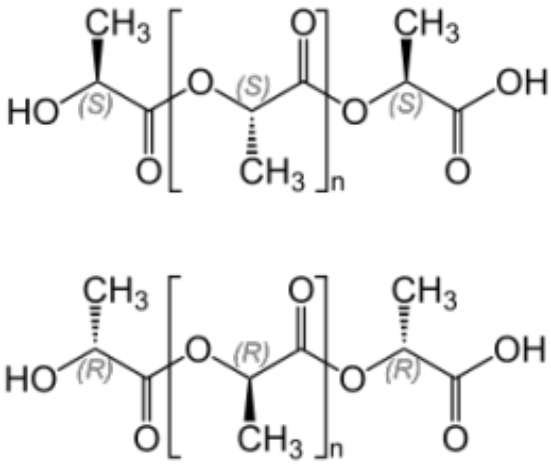


Figura 3-3 Composición química del PLA [35]

Las principales propiedades mecánicas del PLA procesado mediante moldeo por inyección son presentadas en la Tabla 3-1:

Propiedad	PLA	
Recocido a 105 ºC	NO	SÍ
Peso molecular	58000	47000
Tm (ºC)	179	180
Cristalinidad (%)	9	3
Propiedades de tracción		
Límite elástico (MPa)	68	68
Resistencia a tracción (MPa)	58	59
Elongación (%)	2,3	2,2
Elongación en la rotura (%)	5	3,5
Modulo elástico (MPa)	3750	4050
Resistencia a impactos		
Muestra entallada (kJ/m^2)	2,5	7
Muestra sin entallar (kJ/m^2)	18,5	34
Dureza: Rockwell (escala H)	83	84

Tabla 3-1 Propiedades mecánicas del PLA inyectado [36]

Como se puede ver en la tabla anterior, se trata de un polímero que cuando es procesado convencionalmente (moldeo por inyección) posee un límite elástico de 68 MPa, una tensión de rotura de entre 58 y 59 MPa, entre 2,3 y 2,2 % de elongación a rotura y entre 3,7 y 4 GPa de módulo de elasticidad. Además, las muestras entalladas de este material poseen una resiliencia de 2,5 kJ/m^2.

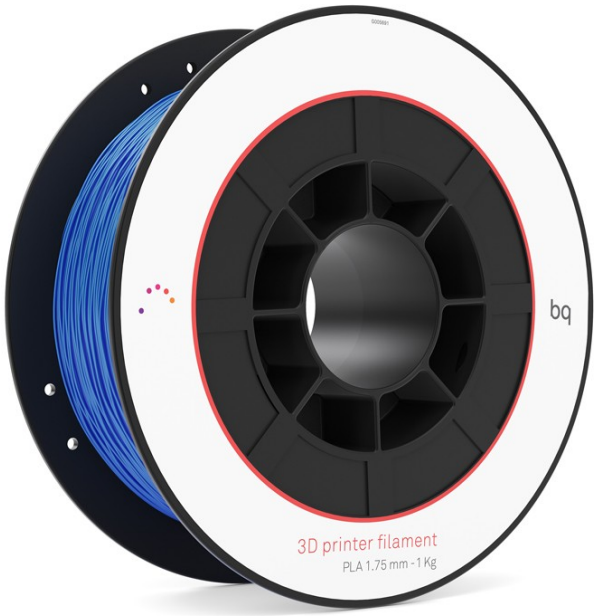


Figura 3-4 Bobina de PLA marca BQ (fuente: https://store.bq.com/es/bobina-pla-bq/)

Para la impresión 3D de las probetas empleadas en los ensayos de tracción y resiliencia realizados en el presente TFG, se ha utilizado el PLA suministrado por la casa BQ (Figura 3-4), cuyas características son las siguientes:

- Temperatura del extrusor recomendada: 200-220 °C.
- Temperatura de la base recomendada: 50 °C.
- Velocidad de impresión recomendada: 20-100 mm/s.
- Diámetro: 1,75 mm.
- Peso: 1 kg.
- Tamaño de la bobina: 195 mm x 85 mm.
- Densidad: 1,24 g/cm^3.

3.2.1.2 Filamento de PLA y grafeno

Se trata de una bobina de material para impresión 3D que combina PLA con grafeno (Figura 3-5), lo cual aporta a las piezas propiedades conductivas, así como un aumento en sus propiedades mecánicas [34]. Son precisamente estas últimas propiedades indicadas por el fabricante, las posibles mejoras de las propiedades mecánicas, las que se van a estudiar en el presente TFG.



Figura 3-5 Filamento de PLA y grafeno [34]

Debido a sus características de impresión (similares a las del PLA) puede ser utilizado por un amplio abanico de impresoras 3D en el mercado, entre las cuales se encuentra la impresora *Witbox* que posee el Centro Universitario de la Defensa. Las especificaciones técnicas que el fabricante recomienda para el uso de este filamento son las siguientes:

- Temperatura del extrusor recomendada: 220 °C.
- Temperatura de la base recomendada: 50 °C.
- Velocidad de impresión recomendada: 1.800 mm/min.
- Tamaño de la boquilla/*nozzle*: 0,5mm.
- Multiplicador de extrusión: 1,1.
- Carrete Diámetro: 20 cm (7,87 pulgadas).
- Ancho de rollo: 5,5 cm (2,16 pulgadas).
- Diámetro Eje: 5,2 cm (2,04 pulgadas).
- Resistividad volumétrica: 0,6 ohm-cm.
- Diámetro: 1,75 mm.
- Peso: 100 gramos.

3.2.1.3 Filamento de grafeno y HIPS

Este filamento está compuesto por una mezcla de grafeno, fibra de carbono y una matriz de poliestireno denominada HIPS (Figura 3-6). La combinación de estos tres materiales otorga a este filamento una mejora de la capacidad de aguantar impactos y de amortiguar las vibraciones [34].



Figura 3-6 Filamento de fibra de carbono, grafeno y HIPS [34]

En cuanto a las especificaciones técnicas de este material para su impresión mediante impresoras 3D, encontramos las siguientes características:

- Fabricante: Graphene 3D Lab.
- Temperatura del extrusor: 210-230 °C.
- Temperatura de la base: 20 °C - 80 ºC.
- Velocidad de impresión recomendada: 2400 mm/min.
- Tamaño de la boquilla/nozzle: 0.5 mm.
- Multiplicador de extrusión: 1,2.
- Relleno (Infill): 100%.
- Color: Negro mate.
- Diámetro: 1,75 mm (±0.07 mm).
- Contenido neto: 350 gramos.
- Resina Base: HiPS (High Impact Polystyrene).
- Fibra de carbono/grafeno: 20%.
- Dureza: Shore D 65-70.
- Conductividad eléctrica: No.
- Resistencia a rayos UV mejorada.
- Diámetro exterior del carrete: 20 cm (7,87 pulgadas).
- Ancho del carrete: 5,5 cm (2,16 pulgadas).
- Diámetro interior del carrete: 5,2 cm (2,04 pulgadas).

3.2.2 Equipos utilizados

3.2.2.1 Impresora Witbox

La impresora con la que se realiza el presente TFG es la comercializada por la marca española BQ y se encuentra en el Centro Universitario del Defensa (Figura 3-7).

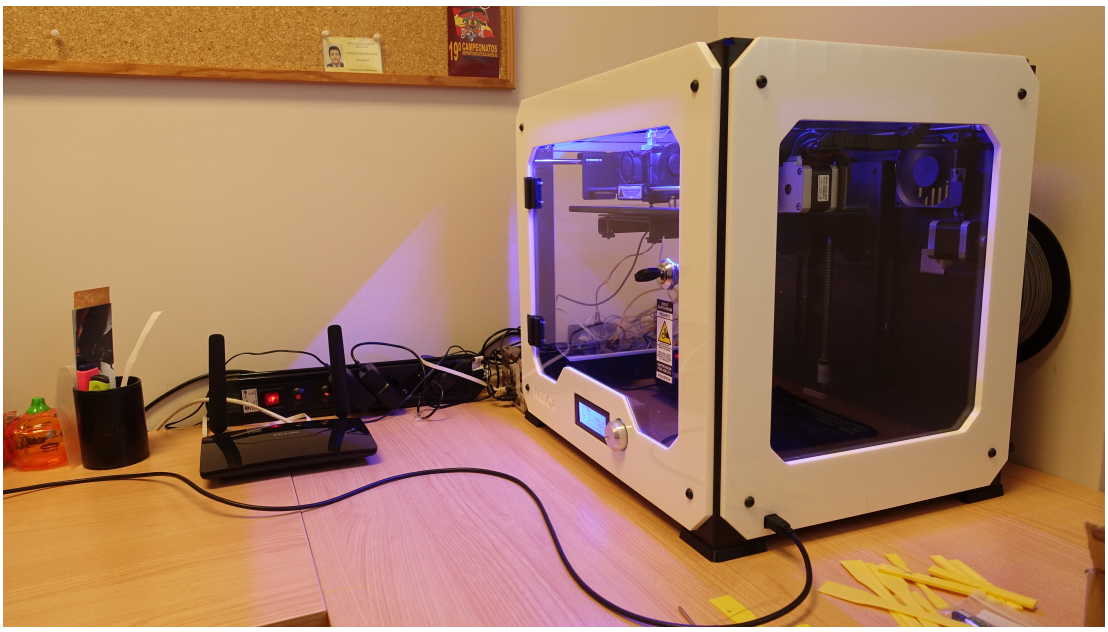


Figura 3-7 Impresora Witbox BQ

Esta impresora tiene la particularidad de tener un gran volumen para realizar la impresión ya que la superficie o plato de trabajo es de tamaño DIN A4 (21 x 29.7 cm) y tiene 20 cm de altura. Además, este volumen de impresión se encuentra cerrado y posee una puerta frontal que posee un sistema de bloqueo que minimiza los ruidos, protege de agresiones externas y mantiene la temperatura.

Algunas de las características de esta impresora son las siguientes:

- Dimensiones de la impresora: (x)505 x (y)388 x (z)450 mm.
- Dimensiones del área de impresión: (x)297 x (y)210 x (z)200 mm.
- Resolución de capas: Alta (50 µm), Media (200 µm) y Baja (300 µm).
- Velocidad de impresión:
  - Velocidad recomendada: 60 mm/s.
  - Velocidad máxima recomendada: 80 mm/s.
- Mecánica Extrusor: extrusor único, de diseño propio con boquillas de 0.4mm de diámetro y toberas de refrigeración de pieza.
- Electrónica:
  - Ramps 1.4.
  - Mega 2560.
  - Pantalla de LCD con encoder rotativo con pulsador para la navegación.
  - Fuente de alimentación de 348 W.
  - Termistores 100 k en extrusor.
  - Cartucho calefactor 40 W 12 V.

3.2.2.2 Balanza electrónica:

Para la medición del peso de las probetas, tanto de tracción como de resiliencia, se usó la balanza Blauscal AH-600 (Figura 3-8), la cual posee una precisión de 0,01 g y puede medir hasta un máximo de 600 g.



Figura 3-8 Balanza Blauscal AH-600

3.2.2.3 Máquina de ensayos de tracción:

Para la realización de los ensayos de tracción se utilizó la máquina de ensayos universales AG-I, comercializada por la empresa Shimadzu (Figura 3-9). Esta máquina no se encuentra en las instalaciones del Centro Universitario de la Defensa y para su utilización hubo que desplazarse hasta la Escuela de Ingeniería Industrial de la Universidad de Vigo, en concreto al laboratorio del departamento de Ingeniería de materiales, mecánica aplicada y construcción.

En relación con las especificaciones técnicas de esta máquina, debe señalarse posee una célula de carga de 250 kN, los cual permite trabajar con una gama muy amplia de materiales, entre ellos los materiales utilizados en el presente TFG para los ensayos de tracción. Además, esta máquina incorpora el software *Trapezium 2* que permite seleccionar entre diferentes tipos de ensayos, visualizar los resultados de los mismos en una pantalla específica y poder exportarlos a un documento o archivo de forma que se pueda disponer de ellos de forma rápida y sencilla.



Figura 3-9 Máquina de ensayos de tracción AG-I de Shimadzu

3.2.2.4 Máquina de ensayos de resiliencia:

Para realizar los ensayos de resiliencia se usó un dinamómetro al choque o péndulo marca JBA, concretamente el modelo 629-630-632-633 (Figura 3-10) que permite obtener mediciones con precisión de centésimas. Esta máquina tampoco se encuentra en la actualidad en el laboratorio de materiales del Centro Universitario de la Defensa y para la utilización de la misma se acudió, como en el caso anterior, a la Escuela de Ingeniería Industrial de la Universidad de Vigo.



Figura 3-10 Dinamómetro al choque JBA modelo 629-630-632-633

3.2.2.5 Durómetro:

Para realizar las mediciones de dureza se utilizó el durómetro de ensayos de dureza Shore D modelo PCE-DX-DS (Figura 3-11).



Figura 3-11 Durómetro PCE-DX-DS

Este aparato posee las siguientes características:

- Penetrador cónico de 35º.
- Profundidad de la huella: 0- 2,5 mm.
- Fuerza del muelle de medición:0,55 – 8,065 N.
- Escala de medición: de 0 a 100.
- Diámetro de la escala: 55 mm.
- Peso: 250 g.
- Dimensiones: 26 x 62 x 115 mm (L x W x H).

3.2.3 Software utilizado

3.2.3.1 Siemens NX:

Todo proceso FDM debe comenzar antes por un diseño mediante programas de *"computer aided design"* (CAD). El software utilizado para esta etapa en el presente TFG es el *Siemens NX* (Figura 3-12), desarrollado por la empresa *"Siemens PLM Software"* en el año 2007.

Este software permite la realización de acciones como el modelado y diseño de objetos en tres dimensiones, análisis de piezas por medio del método de elementos finitos, así como simulación de procesos de mecanizado. En este caso, mediante el uso de esta herramienta se diseñaron las probetas para los ensayos tanto de tracción como de resiliencia.

Una vez se obtuvo el diseño, se exportaron en formato *STL*. El motivo del uso de este tipo de extensiones se debe a que los modelos 3D son fabricados capa a capa de forma incremental, por tanto, se hace necesario que el fichero CAD diseñado posea información de las diferentes capas que componen el objeto a fabricar. Para ello se elige el formato *STL* ya que a día de hoy se ha estandarizado como uno de los más eficientes en este sentido.



Figura 3-12 Software Siemens NX

3.2.3.2 Cura:

Se trata de un software libre utilizado para adaptar los diseños realizados a la impresora utilizada. Este programa permite seleccionar multitud de parámetros tanto de la pieza como de la impresora de manera que se puede estudiar una combinación de estos en función de los resultados y prestaciones que estemos buscando.

El interfaz de dicho software se muestra en la Figura 3-13, pudiéndose apreciar en ella el área de impresión de la impresora configurada para la realización del presente TFG (*Witbox*) y, en el margen derecho, las diferentes combinaciones de parámetros seleccionables para realizar la impresión.

Este programa muestra, además, un tiempo para la realización de la impresión, una cantidad de material y un peso de la pieza, aproximados, para la fabricación de la pieza cargada.

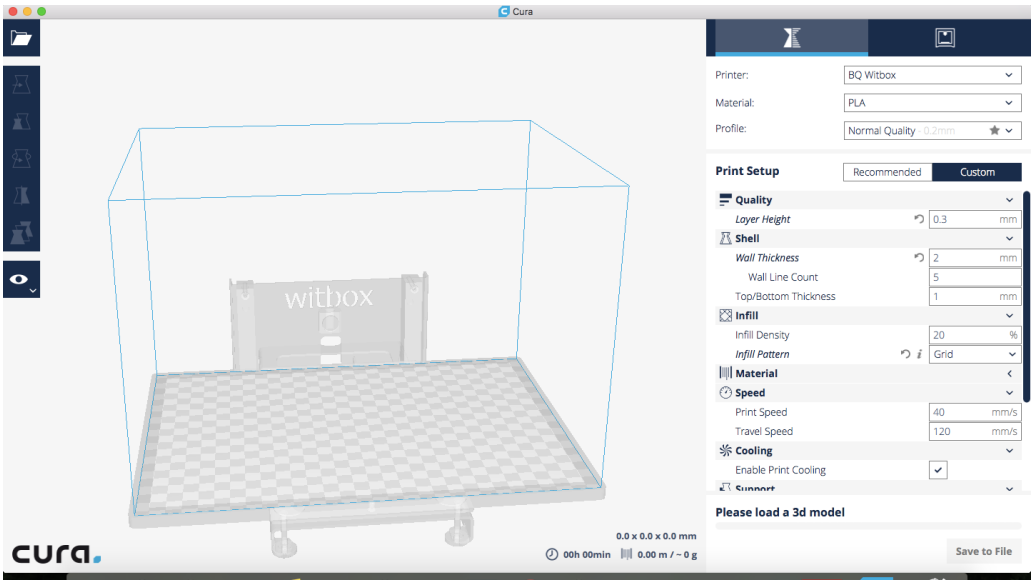


Figura 3-13 Interfaz del software Cura

3.3 Diseño y descripción de los ensayos

En esta sección describiremos los diferentes tipos de probetas, así como los distintos ensayos llevados a cabo en la realización del trabajo.

3.3.1 Diseños de probetas

Para la realización del presente Trabajo Fin de Grado, se realizaron dos tipos de probetas adaptadas cada una a un tipo de los ensayos realizados: ensayos de tracción y ensayos de resiliencia. Cada una de estas probetas se ensayará con dos materiales distintos: PLA y una combinación de PLA con grafeno.

3.3.1.1 Probeta de tracción

Las probetas utilizadas para los ensayos de tracción cumplen las normas UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN ISO 527-2, en las que se establece tanto las dimensiones de la probeta, como la forma y la metodología del ensayo.

El principio que sigue esta norma esta descrito de la siguiente manera:

"La probeta se somete a tracción a lo largo de su eje longitudinal principal, a una velocidad constante, hasta que rompe o hasta que el esfuerzo (carga) o la deformación (alargamiento) alcance un valor predeterminado. Durante este procedimiento se mide la carga que soporta la probeta y el alargamiento que experimenta" [37]

En dicha norma se pueden observar diferentes medidas y formas para las probetas. Se optaron por las probetas tipo 1B debido a su simplicidad tanto para el diseño como para su posterior impresión en 3D.

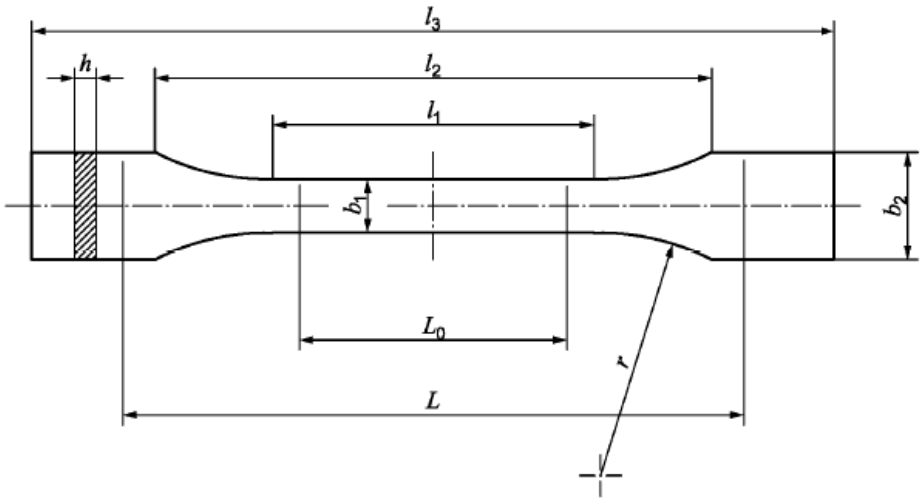


Figura 3-14 Probeta tipo 1B [37]

Las medidas utilizadas (en mm) para esta probeta tipo 1B las encontramos descritas en la Tabla 3-2 siguiendo la nomenclatura de la Figura 3-14.

Probeta 1B (mm)		
l_1	Longitud de la parte estrecha de las caras paralelas	60
l_2	Distancia entre las partes anchas de las caras paralelas	116 ± 0,5
l_3	Longitud total	180 ± 0,5
r	Radio	80
b_1	Anchura de la parte estrecha	10 ± 0,5
b_2	Anchura de los extremos	20 ± 0,5
h	Espesor	4
L_0	Longitud de referencia	50 ± 0,5
L	Distancia inicial entre las mordazas	120

Tabla 3-2 Valores del diseño de la probeta para el ensayo de tracción [38]

Con el tipo de probeta seleccionado y una vez seleccionadas sus medidas, se procedió a su diseño en el software *Siemens NX,* dando como resultado el diseño ilustrado en la Figura 3-15 y en la Figura 3-16.

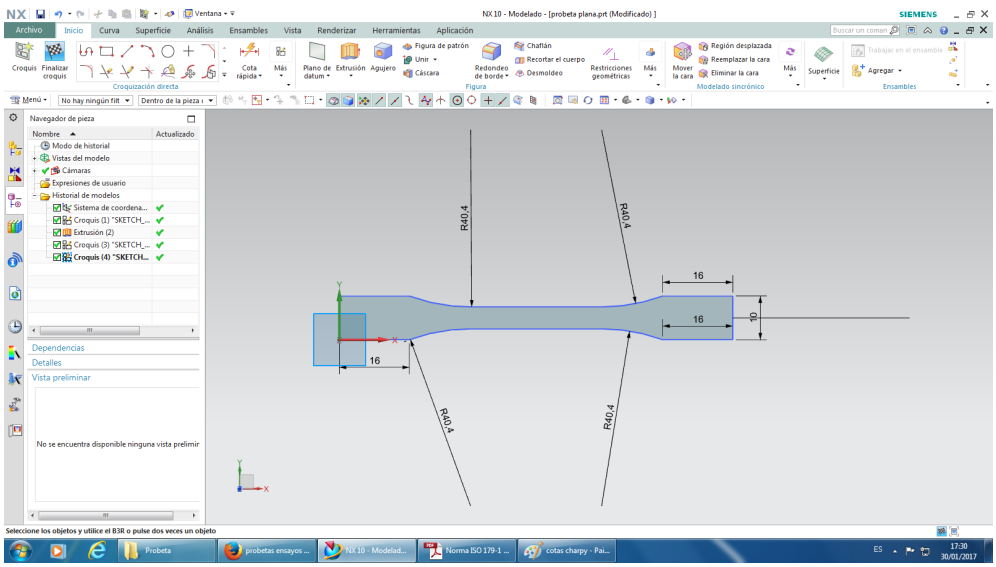


Figura 3-15 Probeta de ensayos de tracción en Siemens NX

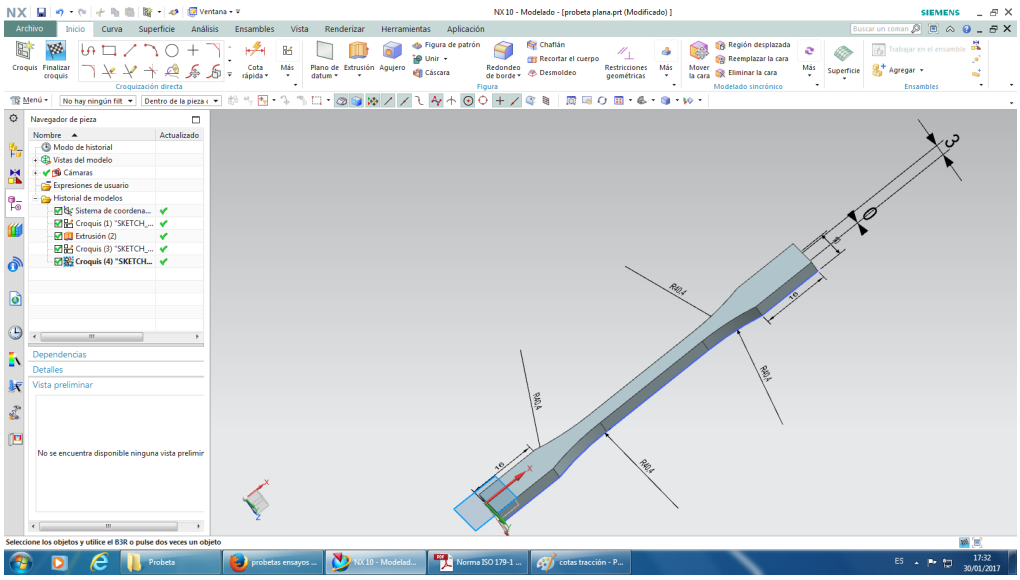


Figura 3-16 Probeta de ensayos de tracción en Siemens NX

Finalmente, tras haber exportado el diseño a formato *STL,* se procede a su impresión, desde el software "*Cura*" (Figura 3-17), seleccionando en el mismo los parámetros adecuados a cada ensayo.

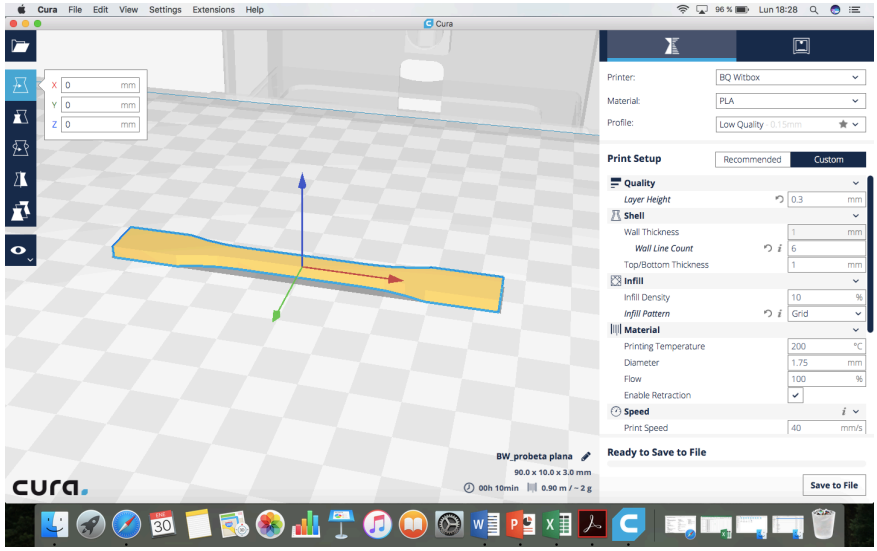


Figura 3-17 Pieza del ensayo de tracción en el software Cura

3.3.1.2 Probeta de resiliencia

Para el diseño de las probetas destinadas a los ensayos de resiliencia, se empleó la norma UNE-EN ISO 179-1 [39], así como la norma ISO 8256 la cual establece las propiedades al ensayo con el péndulo Charpy.

El principio a seguir en este tipo de ensayos es el siguiente:

"Una muestra se rompe por un solo impacto en la parte inferior de la oscilación del péndulo de una máquina de tracción-impacto. La muestra se encuentra en posición horizontal en el momento de la ruptura.

La energía a la fractura se determina por la energía cinética extraída del péndulo en el proceso de romper la muestra" [39]

De acuerdo a dicha norma, se opta por una probeta con una entalla en la cara contraria a la que recibe el impacto del péndulo Charpy.

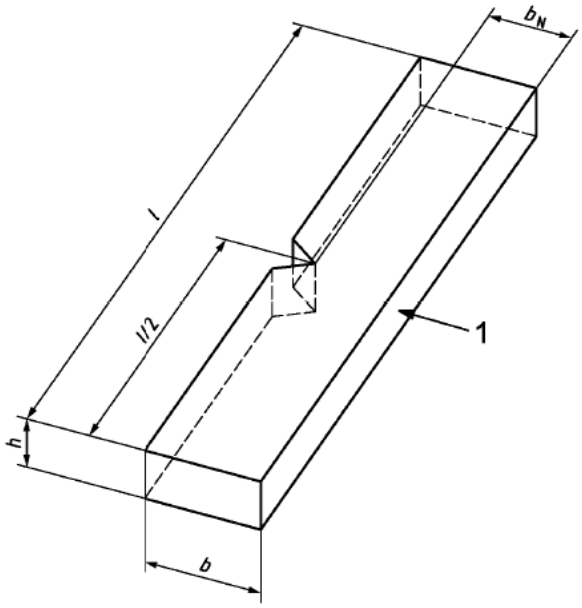


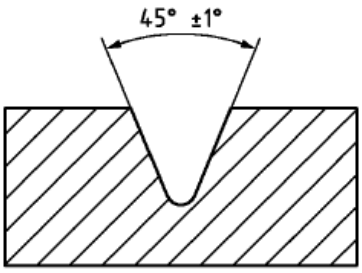
Figura 3-18 Probeta usada en los ensayos de resiliencia [39]

A continuación, la Tabla 3-3 muestra las medidas (expresadas en milímetros) usadas en los ensayos llevados a cabo en el experimento atendiendo a la nomenclatura usada en la Figura 3-18.

Longitud (l)	**Anchura** (b)	**Espesor** (h)	**Anchura remanente en la base de la entalla** (b_N)
80 ± 2	10,0 ± 0,2	4,0 ± 0,2	8,0 ± 0,2

Tabla 3-3 Valores del diseño de la probeta para el ensayo de resiliencia [39]

Así mismo, para la entalla la norma establece tres tipos distintos en función del radio del fondo de la misma. Para nuestra probeta seleccionamos el tipo A (Figura 3-19), cuyo radio del fondo de la entalla es de 0,25 ± 0,05 milímetros y posee un ángulo de 45º ± 1º.



a) Tipo A

Radio del fondo de la entalla
$r_N = (0,25 \pm 0,05)$ mm

Figura 3-19 Entalla tipo A [39]

Una vez seleccionados dichos parámetros, se procedió a su diseño mediante el software de CAD *"Siemens NX"* como se muestra a continuación en la Figura 3-20 y en la Figura 3-21

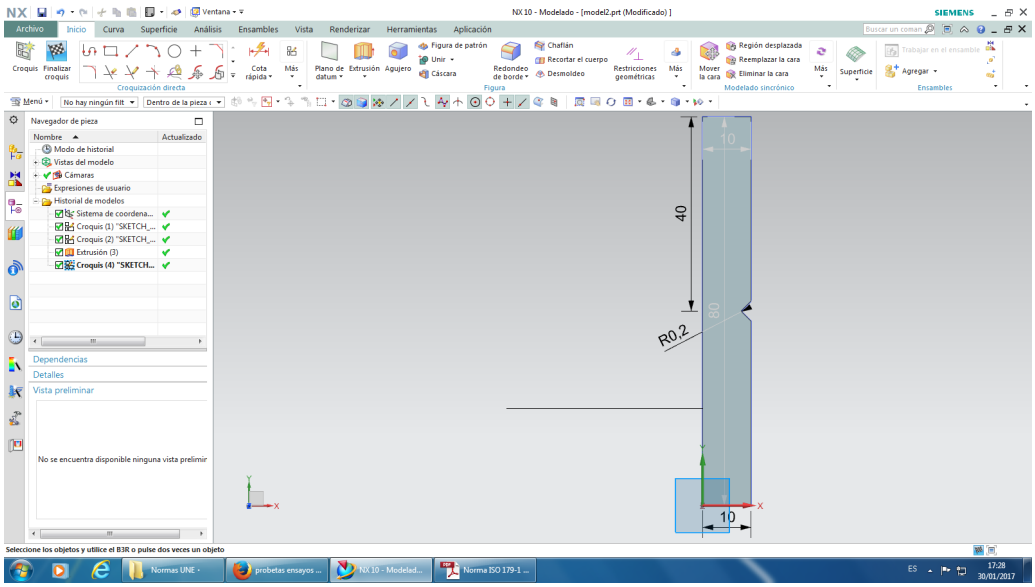


Figura 3-20 Probeta de ensayos de resiliencia en Siemens NX

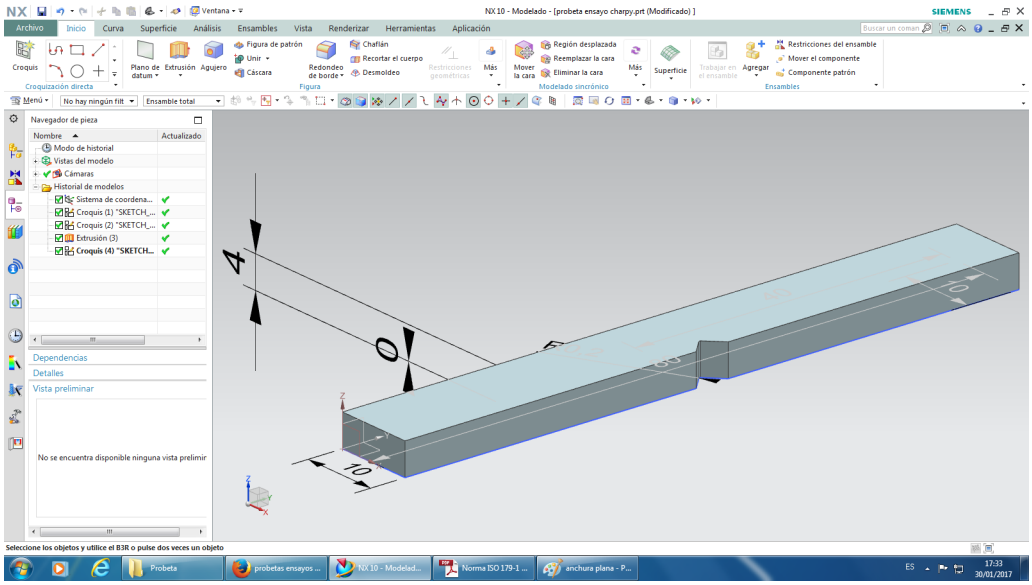


Figura 3-21 Probeta de ensayos de resiliencia en Siemens NX

Finalmente, tras haber exportado el diseño a formato *STL,* se procede a su impresión desde el software "*Cura*" (Figura 3-22), seleccionando en el mismo los parámetros adecuados a cada ensayo.

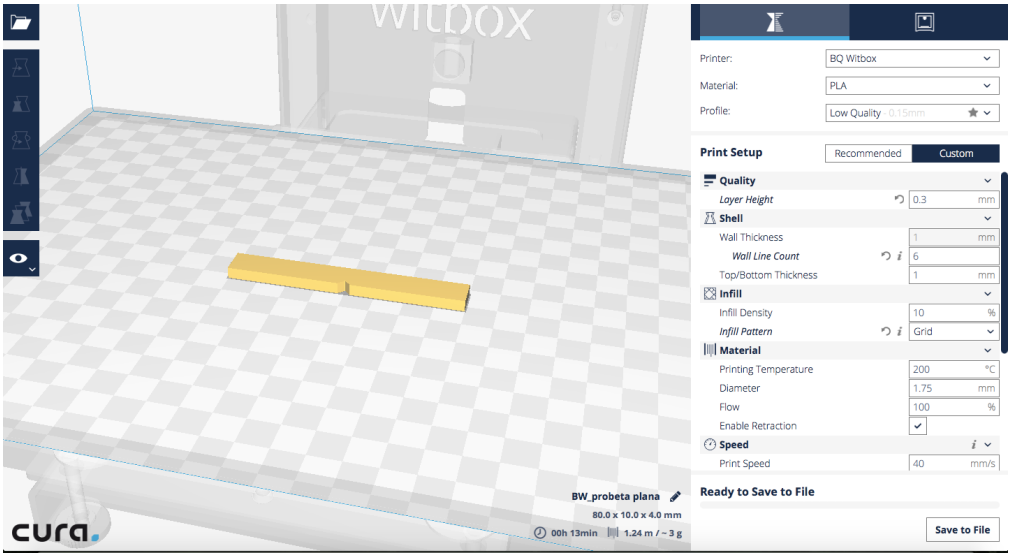


Figura 3-22 Pieza del ensayo de resiliencia en el software Cura

3.3.2 Planificación de ensayos

La caracterización mecánica de un material es un asunto complejo que implica multitud de ensayos diferentes en laboratorio que pueden requerir de instrumentación compleja en muchos casos. En una primera aproximación, se suele considerar que las principales propiedades relativas a la resistencia mecánica de los materiales, son las que se pueden determinar en ensayos de tracción (límite elástico, módulo de elasticidad, resistencia a la rotura, alargamiento de rotura o tenacidad), dureza y resistencia al choque (resiliencia). Evidentemente, también existen otros tipos de ensayos (flexión, fatiga, torsión, etc.) que pueden dar una valiosa información complementaria a la anterior.

Se suelen considerar como indicadores de la "resistencia" (strength) de un material, la tensión máxima antes de la rotura, el límite elástico y la elongación de rotura. El módulo elástico o módulo de Young se suele considerar como la magnitud que mejor representa la "rigidez" del material (rigidity).

En los procesos de fabricación aditiva mediante FDM, estos factores se pueden ver influenciados por los parámetros que se seleccionan para llevar a cabo la impresión en 3D, ya que estos permiten al usuario controlar la forma, el tamaño, la estructura interna y otra serie de características que pueden variar las propiedades mecánicas de las mismas.

Entre otros, el usuario puede seleccionar los siguientes parámetros:

- Altura de capa (*layer height*): indica la medida en milímetros que va a poseer el grosor de cada capa, es decir, el espesor del material que será depositado en cada pasada. Este parámetro influye principalmente en dos aspectos fundamentales que se encuentran relacionados de forma proporcional: el primero de ellos es la calidad del acabado final de la impresión (como se ilustra en la Figura 3-23) y el segundo es el tiempo de la impresión. Si se pretende obtener una alta calidad en el acabado final, se deberá seleccionar un valor bajo de altura de capa, lo que inevitablemente implicará que el tiempo de fabricación de la pieza aumente de forma considerable.
  Normalmente, estos valores oscilan entre 0,1 y 0,4 mm, además se ha de tener en cuenta que este tamaño no puede ser mayor que el tamaño que posee el diámetro de salida del extrusor (*hot end*), que en este caso es de 0,4 mm para la impresora *Witbox*.

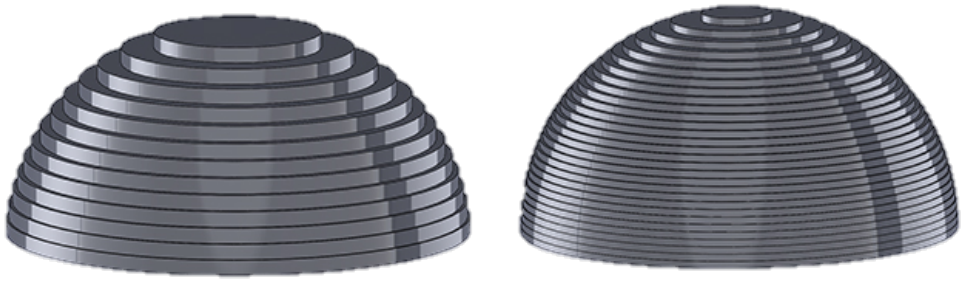


Figura 3-23 Influencia de la altura de capa en el acabado superficial

- Espesor de pared (*Wall thickness*): este parámetro determina el grosor, en milímetros, de las capas situadas en el perímetro de la pieza. Si la pieza no es maciza, la impresora 3D seguirá un patrón para rellenar dicha pieza en función de la cantidad de material que vaya a contener en su estructura interna, este patrón no influirá en el perímetro debido precisamente al espesor de pared que hayamos seleccionado para la fabricación de la misma. En función del valor seleccionado, el programa determinará de forma automática el número de vueltas que hacen falta alrededor del perímetro (*Wall line count*). Este valor también se encuentra influenciado por el valor del diámetro de la boquilla de salida del extrusor (*hiten*), pudiendo adoptar únicamente valores múltiplos del mismo [40]. En nuestro caso: 0,4; 0,8 (Figura 3-27) ; 1,2 (Figura 3-26); 1,6 (Figura 3-25); 2,0 (Figura 3-24); etc. mm.

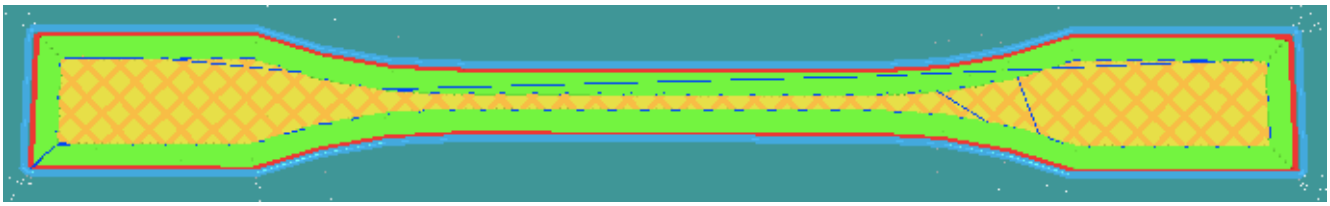


Figura 3-24 Probeta plana con un espesor de pared de 2,0 mm

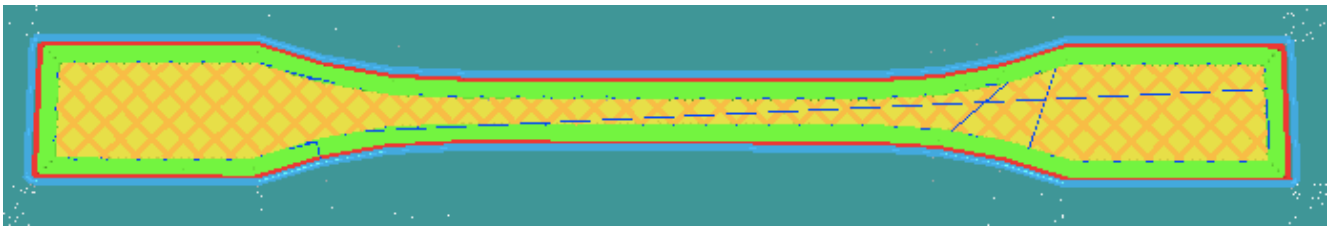


Figura 3-25 Probeta plana con un espesor de pared de 1,6 mm

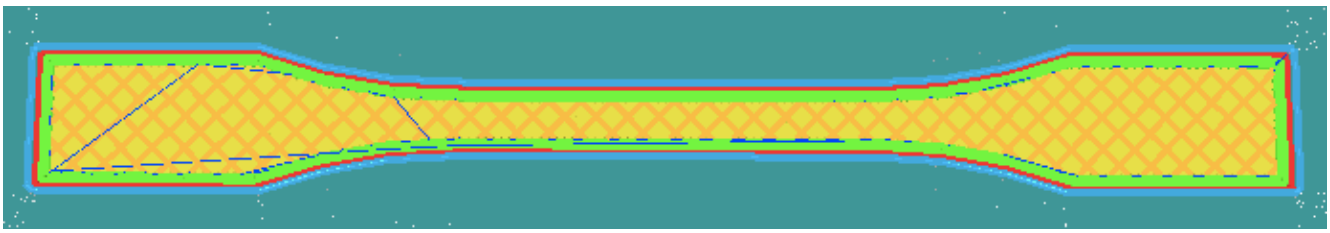


Figura 3-26 Probeta plana con un espesor de pared de 1,2 mm

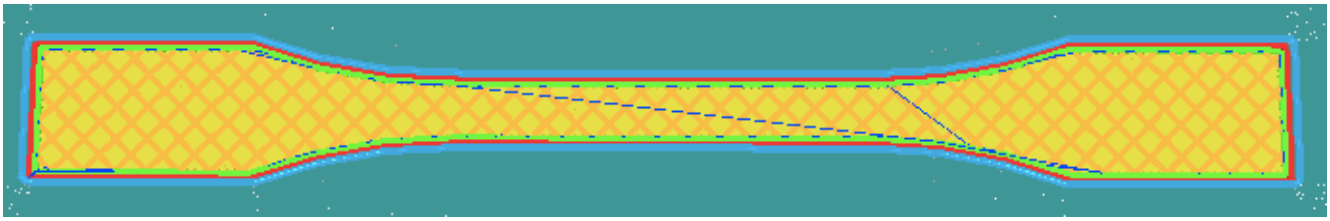


Figura 3-27 Probeta plana con un espesor de pared de 0,8 mm

- Espesor de la capa superior/inferior (*top/bottom thickness*): valor del grosor de la capa más superficial, superior e inferior, de la pieza. De igual forma que con el espesor de la pared, estas capas no se ven influenciadas por el porcentaje de relleno, son macizas. Este valor expresado en milímetros se obtiene multiplicando el valor de la altura de capa por el número de capas macizas que queremos obtener, es decir, si tenemos un valor de altura de capa de 0,3 milímetros y queremos obtener una pieza con 3 capas macizas en su cara superior e inferior, el valor que se introduce es de 0,9mm [40].

- Densidad de relleno (*infill density*):es un porcentaje del volumen interno de la pieza que se encuentra relleno. Este parámetro es un factor clave en el diseño de las piezas ya que afecta a tres parámetros importantes a la hora de decidir las condiciones en las que se va a llevar a cabo la impresión. Estos son: el tiempo de impresión, la cantidad de material empleada (y por tanto el coste de la pieza) y las propiedades mecánicas. Estos tres factores se encuentran íntimamente relacionados entre sí y las variaciones que se producen en cualquiera afectan a los otros dos. Así, se puede observar que si se pretende obtener una pieza maciza (con 100% de relleno) se deberá emplear bastante más tiempo en la fabricación que una con una densidad de relleno menor y esto repercutirá en la cantidad de material usado para la fabricación de la pieza, incrementando el coste de la misma. Por último, el hecho de que una pieza posea una estructura maciza hace que posea unas propiedades mecánicas diferentes que se reducen a medida que se va reduciendo el porcentaje de relleno.

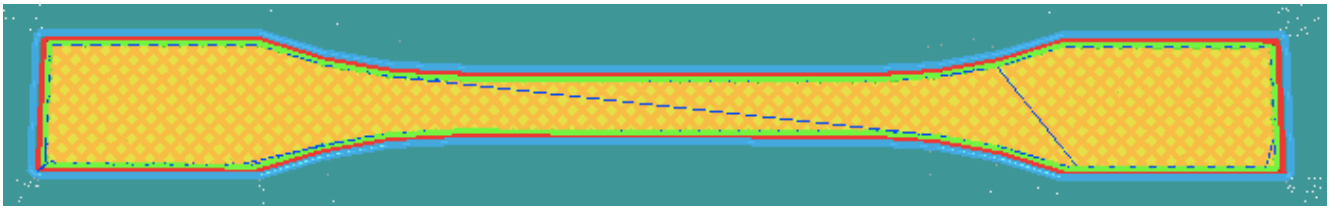


Figura 3-28 Probeta plana con una densidad de relleno del 80%

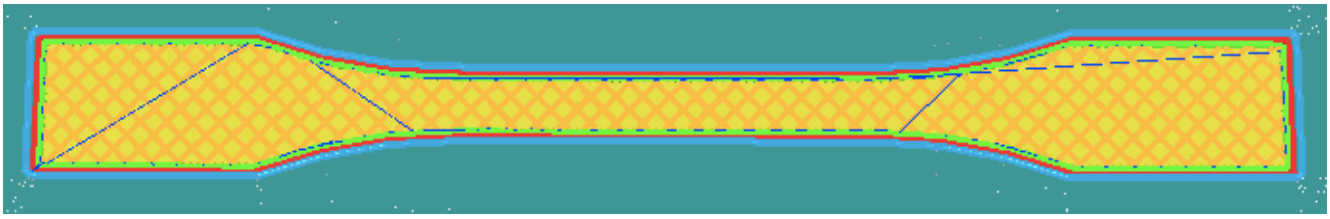


Figura 3-29 Probeta plana con una densidad de relleno del 60%

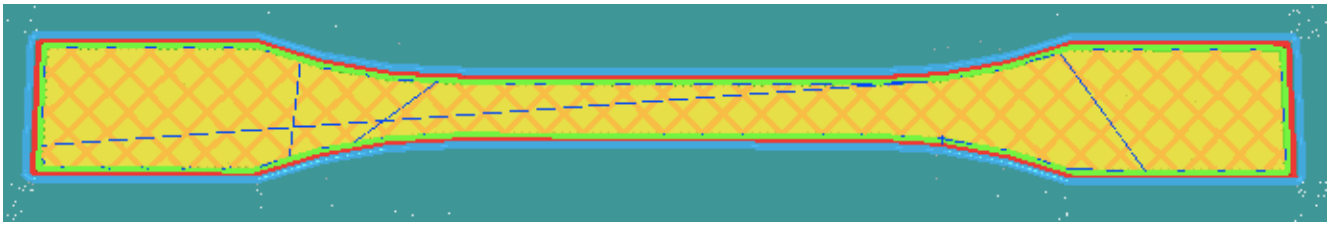


Figura 3-30 Probeta plana con una densidad de relleno del 40%

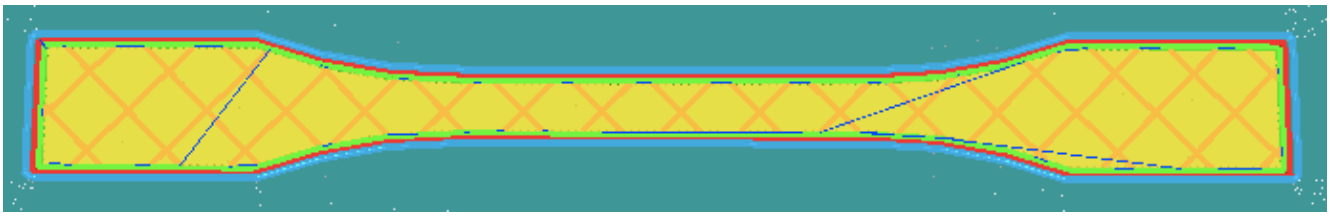


Figura 3-31 Probeta plana con una desudad de relleno del 20%

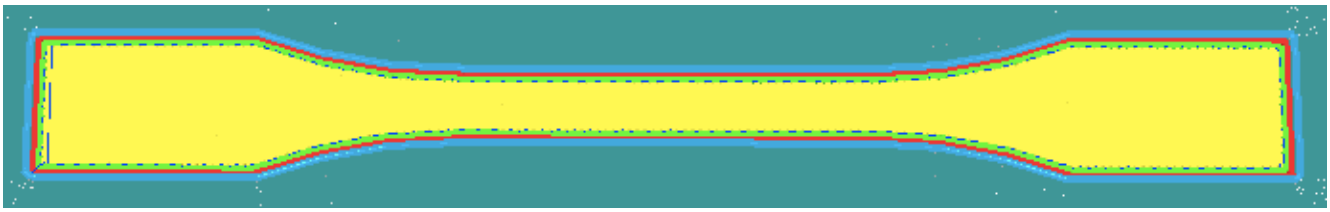


Figura 3-32 Probeta plana con una densidad de relleno del 100%

- Patrón de relleno (*infill pattern*): mediante este parámetro podemos seleccionar el patrón de relleno de las capas internas de la pieza. El software *Cura* ofrece un total de siete patrones de relleno de la pieza (Figura 3-33):
  - Cuadrícula: líneas en ambas direcciones diagonales en cada capa.
  - Líneas: una dirección diagonal por capa.
  - Triángulos.
  - Cúbica: cubos inclinados.
  - Tetraédrica: formas piramidales.
  - Concéntrico: se imprime desde el exterior hacia el centro del modelo.
  - ZigZag: relleno en forma de rejilla, imprimiendo continuamente en una dirección diagonal.

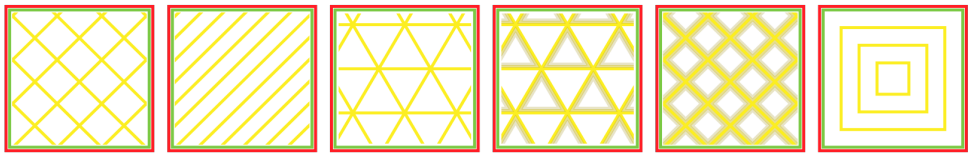


Figura 3-33 Patrones de relleno ofrecidos por el software Cura

- Velocidad de impresión (*print speed*): medida en mm/s es un valor importante a la hora de configurar el tipo de impresión que vayamos a realizar, ya que, a mayor velocidad de impresión, también necesitaremos incrementar la temperatura a la que se produce la extrusión de material y se obtendrán acabados superficiales de menor calidad. Este parámetro tiene la peculiaridad de tener una velocidad óptima en cada tipo de impresora.

- Otros: el software *Cura* permite seleccionar otros parámetros aparte de los mencionados anteriormente, entre los que se pueden encontrar opciones como la de incluir en la impresión material de soporte (*support*) para poder imprimir piezas con partes en voladizo, opciones referentes a la temperatura del material, a la refrigeración de la cámara de impresión, entre otros mostrados en la Figura 3-34.

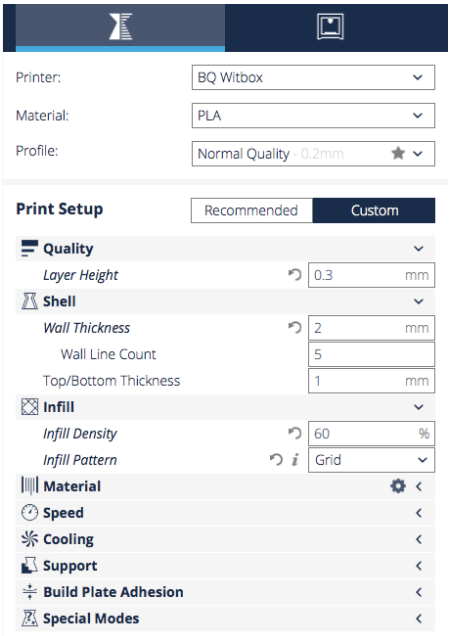


Figura 3-34 Diferentes parámetros de impresión del software Cura

Para determinar las propiedades mecánicas de las probetas, se realizarán ensayos combinando dos parámetros de proceso con tres valores cada uno (alto, medio y bajo), de tal manera que se pueda evaluar la influencia de los mismo en las prestaciones mecánicas.

Los parámetros seleccionados para estos ensayos son el porcentaje de relleno (*infill density*) y el espesor de pared (*wall thickness*), ya que ambos parámetros resultan, en una primera aproximación, de los más importantes desde el punto de vista de las propiedades mecánicas de las piezas a realizar, tal y como se ha explicado anteriormente.

Se seleccionaron tres valores para el porcentaje de relleno (*infill density*): el 100%, que daría una idea de las propiedades de piezas macizas, el 60% para tener un valor intermedio y un tercer valor del 20% (valor bajo), de los mínimos que se recomiendan a la hora de realizar piezas mediante impresión 3D. Así mismo, para el espesor de pared se seleccionaron otros tres valores: 2 mm, seleccionado como valor más alto, 1,6 mm como valor intermedio y 1,2 mm como valor bajo, que nos darían una idea de la influencia de este parámetro. De la combinación de estas dos ternas saldrían de nueve combinaciones, no obstante, para un valor del porcentaje de relleno del 100% es decir, para piezas macizas, el valor del espesor de capa resulta irrelevante, por tanto, el total de combinaciones desciende a siete. Además, para obtener un valor de manera fiable y de acuerdo a las normas para la realización de los ensayos de tracción y resiliencia, se harán cinco probetas para cada combinación de tal manera que se pueda obtener un valor promedio con un valor de incertidumbre asumible.

En resumen, se plantean los experimentos combinando dos parámetros, con tres valores cada uno (excepto en el caso del 100% de relleno) y con un total de cinco probetas por combinación. Todos estos experimentos se realizarán además para dos tipos de ensayos (tracción y resiliencia). De forma aclaratoria, la Tabla 3-4 muestra la combinación de parámetros:

Porcentaje de relleno (infill density)	Espesor de pared (wall thickness)	Serie
100%	2	probeta 1
		probeta 2
		probeta 3
		probeta 4
		probeta 5
60%	1,2	probeta 1
		probeta 2
		probeta 3
		probeta 4
		probeta 5
	1,6	probeta 1
		probeta 2
		probeta 3
		probeta 4
		probeta 5
	2	probeta 1
		probeta 2
		probeta 3
		probeta 4
		probeta 5
20%	1,2	probeta 1
		probeta 2
		probeta 3
		probeta 4
		probeta 5
	1,6	probeta 1
		probeta 2
		probeta 3
		probeta 4
		probeta 5
	2	probeta 1
		probeta 2
		probeta 3
		probeta 4
		probeta 5

Tabla 3-4 Diseño del experimento para el ensayo de tracción y resiliencia con PLA

Este diseño de experimento pretendía ser usado para realizar el estudio tanto de tracción como de resiliencia de ambos materiales y proceder a su comparación, aunque por cuestiones de disponibilidad de la impresora 3D del Centro Universitario de la Defensa y cantidad de material necesario para realizar dicho experimento con grafeno (cuyo coste es bastante elevado), se limitó este diseño al estudio de las propiedades del PLA y se diseñó otro experimento de menor entidad para el estudio del grafeno. Este estudio se llevó a cabo para dos tipos de materiales dopados con grafeno y es distinto para cada tipo de ensayo, de tal manera que, para el estudio de la resiliencia del material, el experimento que se realizó fue que se muestra en la Tabla 3-5:

Material	Porcentaje de relleno (infill density) (%)	Espesor de pared (wall thickness)	Serie
Grafeno+PLA	100	1,2	probeta 1
			probeta 2
			probeta 3
			probeta 4
			probeta 5
	60	1,2	probeta 1
			probeta 2
			probeta 3
			probeta 4
			probeta 5
	20	1,2	probeta 1
			probeta 2
			probeta 3
			probeta 4
			probeta 5
Grafeno+HIPS	100	2	probeta 1
			probeta 2
			probeta 3
			probeta 4
			probeta 5
			probeta 6
			probeta 7
			probeta 8
			probeta 9
			probeta 10

Tabla 3-5 Diseño del experimento para ensayos de resiliencia con grafeno

Para realizar el ensayo de tracción, se diseñó el siguiente experimento:

Material	Porcentaje de relleno (infill density)	Espesor de pared (wall thickness)	Serie
Grafeno+PLA	100%	2	probeta 1
			probeta 2
			probeta 3
	20%	2	probeta 1
			probeta 2
			probeta 3
Grafeno+HIPS	100%	2	probeta 1
			probeta 2
			probeta 3

Tabla 3-6 Diseño del experimento para ensayos de tracción con grafeno

En cuanto a las propiedades mecánicas a determinar, estas serán las extraídas de tres tipos de ensayos: dureza, tracción e impacto. Por tanto, se podrán determinar valores relativos a la tensión máxima de rotura, el módulo de elasticidad o módulo de *Young,* el límite de elasticidad, el alargamiento máximo, la resiliencia y la dureza.

En relación con los ensayos mecánicos de tracción y resiliencia, a continuación, se indican los principales aspectos de los mismos.

- Ensayo de tracción, realizado según las normas UNE-EN ISO 527-1 [37] y UNE-EN ISO 527-2) [38]. Con la realización del presente ensayo se pretenden determinar los valores del módulo de elasticidad o módulo de *Young,* límite elástico, tensión máxima de rotura y alargamiento máximo.

Para ello se sitúan las probetas diseñadas para este tipo de ensayo en la máquina, ancladas mediante dos mordazas que las sujetan por sus extremos de su eje longitudinal de forma firma para evitar que la probeta deslice. A continuación, se comienza a realizar la tracción a una velocidad de 1 milímetro/minuto hasta que se produce la rotura de la probeta por su parte central, registrándose el valor a la que se produce dicha rotura.

- Ensayo de resiliencia, realizado según la norma UNE-EN ISO 179-1 [39], en la cual se establecen las dimensiones para el tipo de probeta que se ha seleccionado. Tras el diseño y verificación de las medidas de la misma, se procede a su ensayo en la máquina.
  La máquina posee una zona para situar las probetas cuya distancia entre los apoyos es conocida, a continuación, un péndulo impacta sobre la probeta, rompiendo la misma. Como consecuencia de la rotura de la probeta, la máquina proporciona un valor de la energía absorbida por la misma.

3.4 Método de valoración económica

A continuación, se expone el método empleado para el estudio de los diferentes parámetros sobre el coste final de la pieza. Para ello se ha estimado, por medio del software *Cura*, el tiempo de fabricación de cada probeta y, una vez fabricadas, se pesaron las mismas. Este proceso se realizó tanto para las probetas empleadas en los ensayos de tracción como para las usadas para los ensayos de resiliencia. Además de estos datos, se detalla a continuación una fórmula estimativa del coste por pieza utilizando para ello valores promedio de la máquina y de la materia prima empleados en la fabricación de las probetas.

En primer lugar, el coste de la impresora *Witbox* de la casa BQ es de unos 1400 € aproximadamente y dado que es la utilizada en este trabajo fin de grado, la utilizaremos de referencia para este estudio económico. La fabricación aditiva puede considerarse como un conjunto de tecnologías emergentes sometidas a continuos cambios, en consecuencia, nos encontramos ante un tipo de productos con un periodo de obsolescencia muy rápido. En particular para las máquinas de tipo FDM, estas se encuentran en constante evolución, pudiéndose considerar un periodo de obsolescencia, desde un punto de vista económico, de tres años, para considerar este tipo de máquinas de uso personal amortizadas.

En cuanto a los materiales, la bobina de PLA suministrada por la empresa BQ para la impresora *Witbox* tiene un precio de 19,90 € el kg y la bobina de PLA con grafeno suministrado por la empresa *Graphene 3D Lab* tiene un precio de 84,95 € cada bobina de 100 g.

Estimando una jornada laboral de 16 horas (contando con tiempos de mantenimiento) durante los días laborales de 2017(249 días), la fórmula usada para el cálculo de las horas de amortización quedaría de la siguiente manera:

$$Horas\ de\ amortización = 249\ (días\ laborables\ en\ 2017) \times 16\ (jornada\ laboral) \times años$$

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente acerca del precio de las máquinas de uso personal y según la anterior fórmula para determinar las horas de amortización, el coste por hora de cada máquina sería:

$$Coste\ de\ máquina\ por\ hora = \frac{Precio\ de\ máquina}{Horas\ de\ amortización}$$

A modo de resumen, se muestran los datos en la Tabla 3-7.

Tipo de máquina	Coste (€)	Amortización (años)	PLA + Grafeno (€ /kg)	PLA (€ /kg)	Máquina (€ /h)
Witbox	1400	3	849,5	19,95	0,12

Tabla 3-7 Datos usados para la valoración económica

Teniendo en cuenta todos estos datos, la fórmula que establecemos para el estudio económico queda de la siguiente forma:

$$Coste\ total\ =\ Peso \times \left(\frac{€}{kg} de\ PLA\right)\ + Tiempo \times \left(\frac{€}{h} de\ maquinaria\right)$$

4 RESULTADOS, DISCUSIÓN Y PROTOTIPO

El presente capítulo se ha estructurado en 5 secciones. En la primera de ellas se exponen los resultados obtenidos en la realización de los ensayos de tracción, resiliencia y dureza con PLA mientras que, en la segunda, se indican los resultados obtenidos para el grafeno siguiendo el mismo orden que para el PLA. La tercera sección trata los resultados obtenidos en relación con los tiempos de impresión, pesos y costes de ambos materiales, dando paso a la cuarta sección donde se lleva a cabo un análisis y discusión de los resultados obtenidos en las anteriores secciones. Finalmente, en la quinta sección se procede a explicar el diseño y proceso de fabricación de las piezas prototipo estudiadas.

4.1 Resultados de los ensayos con PLA

4.1.1 Ensayos de tracción:

Una vez realizados los ensayos de tracción en PLA, si se observa la zona en la que se produce la rotura, se puede apreciar que la fractura que se produce en el material es de tipo frágil, por otra parte, es también destacable el hecho de que, en gran parte de las probetas ensayadas, dicha fractura no se produjo en la zona central de la probeta, sino que se encontraba ligeramente desplazada hacia los extremos, en algunos casos al superior y en otros al inferior, como se aprecia en la Figura 4-1.



Figura 4-1 Probeta de PLA tras el ensayo de tracción

El procedimiento seguido para la discusión de los resultados obtenidos será siempre el mismo. En primer lugar, se representará la propiedad a estudiar con la gráfica correspondiente, en la que se situará en el eje de abscisas, el porcentaje de relleno, y en el eje de ordenadas, la propiedad evaluada en esa sección. Además, en cada representación gráfica se incluirán tres series de resultados, correspondientes a los diferentes espesores de pared (1,2 mm; 1,6 mm y 2 mm). Cada valor del ensayo será representado por su valor medio y la incertidumbre de la medida (barra de error que acompaña al valor medio). Tras la gráfica, se comentarán los resultados obtenidos haciendo una breve descripción y valoración de los mismos.

La incertidumbre de las medidas realizadas se ha calculado como:

$$1{,}96 \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

siendo σ la desviación típica y n el número de medidas (5 en nuestro caso). El valor 1,96 es el coeficiente para un nivel de confianza del 95% (suponiendo una distribución de tipo normal).

4.1.1.1 Tensión máxima

Los valores obtenidos del ensayo de tracción indican la tensión máxima que puede soportar el material, es decir, la tensión previa a la que se produce la rotura de la probeta a tracción. En la siguiente gráfica se ha situado en el eje de ordenadas el valor de la tensión máxima en PLA expresada en Mega Pascales (N/mm^2).

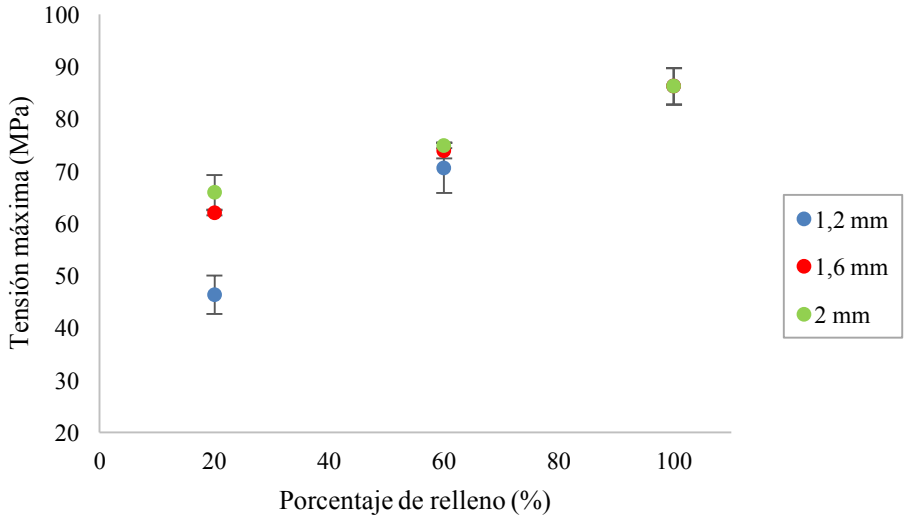


Figura 4-2 Tensión máxima de rotura a tracción en PLA

Como se puede apreciar en la Figura 4-2, a medida que aumenta el porcentaje de relleno, el valor de tensión máxima también aumenta. Por otra parte, para un mismo porcentaje de relleno, el incremento de espesor de pared también supone un incremento de la tensión máxima.

El valor más elevado de dicha tensión es de 86,18 MPa y se produce para un porcentaje de relleno del 100% y un espesor de pared de 2 mm. Estos resultados son lógicos y se corresponden con los valores esperados, ya que el hecho de que una pieza tenga un 100% de porcentaje de relleno es el equivalente a decir que esa pieza no presenta ningún tipo de porosidad interna. Los incrementos de resistencia obtenidos al variar el porcentaje de relleno son importantes, del orden del 30% para espesores de 2 mm. Esta tendencia se mantiene para espesores de 1,6 mm y aumenta para espesores de 1,2 mm pudiendo llegar a incrementos de tensión del orden del 86% (de 46,3 a 86,2 MPa).

En cuanto a la influencia del espesor de pared, los mayores incrementos se presentan para porcentajes de relleno del 20%, siendo para este caso los incrementos en dela tensión máxima del 42% (de 46,3 a 65,9 MPa).

4.1.1.2 Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad o módulo de Young es un valor que nos da una idea de la rigidez del material y por tanto de la capacidad que tiene para deformarse de forma elástica. Los valores correspondientes al módulo de elasticidad se muestran en la Figura 4-3, expresados en GPa.

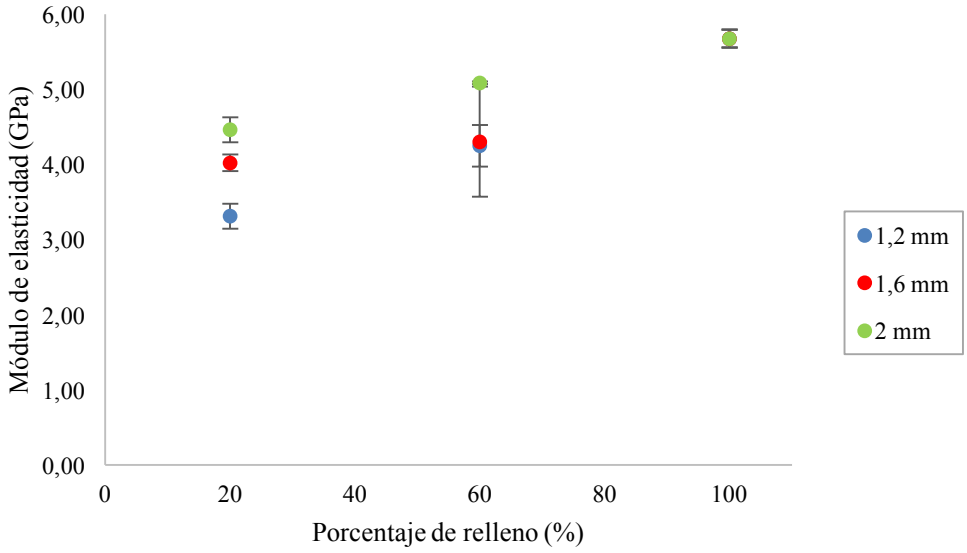


Figura 4-3 Módulo de elasticidad en PLA

Del análisis de estos valores podemos apreciar que el módulo de Young aumenta con el porcentaje de relleno hasta un valor máximo de unos 5,7 GPa. Análogamente, y al igual que en el caso anterior, para un mismo porcentaje de relleno, el incremento de espesor de pared también supone un incremento del módulo de elasticidad.

Los mayores incrementos producidos en el Módulo de elasticidad se presentan para los espesores menores (1,2 mm) llegando a suponer un incremento del 71% (de 3,31 a 5,68 GPa). Los menores se producen para el espesor de 2 mm suponiendo un incremento del 27% (de 4,46 a 5,68 GPa)

En cuanto a la influencia del espesor de pared, los mayores incrementos se presentan para porcentajes de relleno del 20%, siendo para este caso los incrementos en del módulo de elasticidad del 34% (de 3,31 a 4,46 GPa).

4.1.1.3 Límite elástico

El límite elástico indica la tensión a partir del cual, la deformación que se produce en un material es de tipo plástica, irreversible o permanente. Valores situados por debajo de este límite dan lugar a pequeñas deformaciones que pueden recuperarse devolviendo al material a su estado inicial. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el límite de elasticidad en PLA.

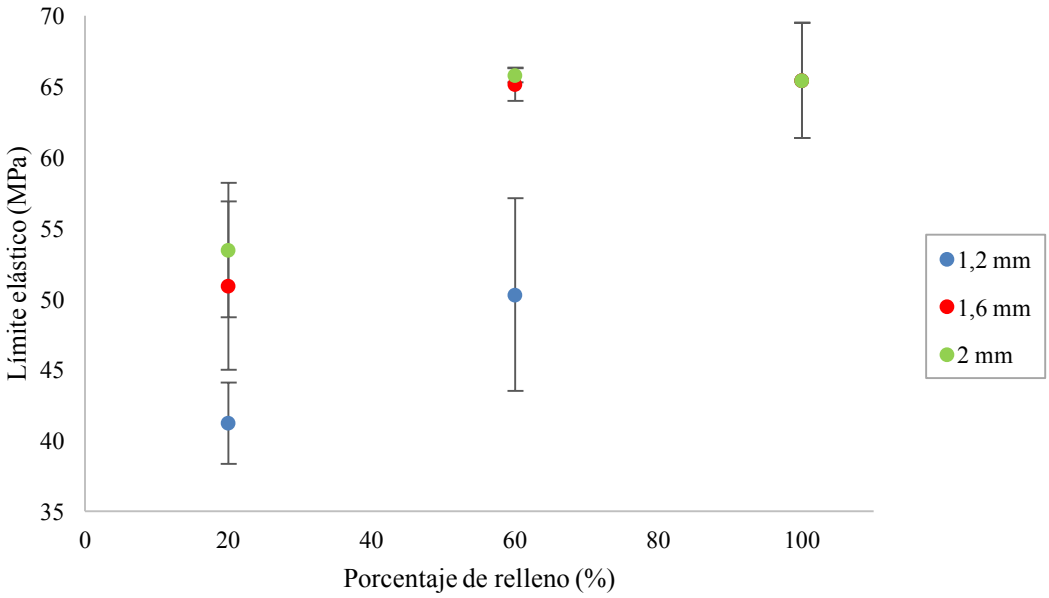


Figura 4-4 Límite elástico en PLA

Como puede apreciarse en la Figura 4-4, el límite elástico también se incrementa con el valor del porcentaje de relleno, pero, a diferencia de los parámetros anteriores, no se aprecia un crecimiento de tipo lineal. Debe observarse que los resultados de incertidumbre obtenidos para esta magnitud son significativamente altos, por tanto, sería necesario la realización de más experimentos para poder obtener una mayor precisión en la medida.

Los valores obtenidos, como es lógico están por debajo de las tensiones máximas llegando hasta un valor máximo (en el 100%) de 65 MPa, lo que supone incrementos superiores al 20% para los espesores más altos, llegando a un valor máximo (para 1,2 mm) del 58% de (41,2 a 65,4 MPa).

En relación con la influencia del espesor de pared, en términos generales, el comportamiento es similar que los casos comentados anteriormente, es decir, se incrementa el límite elástico con el valor del espesor y el mayor incremento se produce para los porcentajes de relleno más bajos, alcanzando valores en torno al 29% (de 41,2 a 53,46 MPa).

4.1.1.4 Alargamiento máximo (Elongación)

Se conoce como alargamiento máximo o elongación al porcentaje de deformación plástica que se da en el punto de rotura, es decir, es un tanto por ciento que expresa cuánto ha deformado un material cuando se produce la rotura del mismo. En el caso del PLA, los datos se muestran en la Figura 4-5.

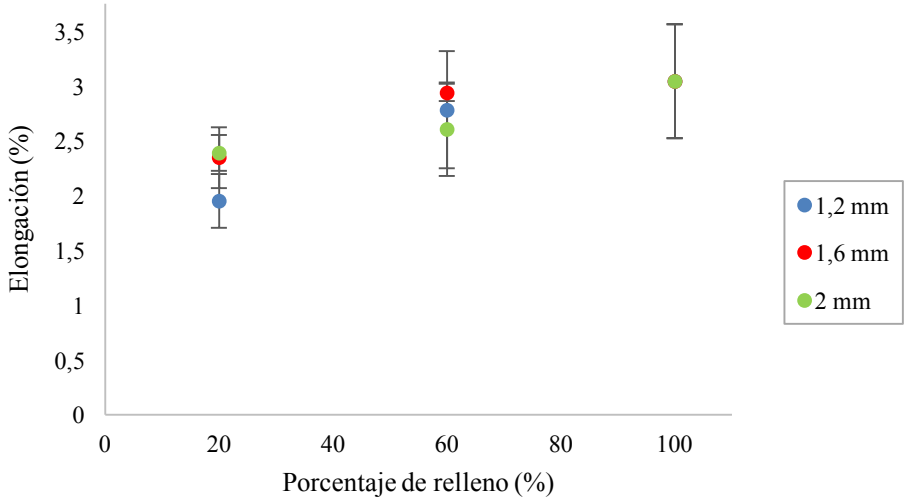


Figura 4-5 Elongación en PLA

En la Figura 4-5 se puede apreciar que el valor de la elongación en el punto de rotura se mantiene en una banda que fluctúa aproximadamente entre el 2% y el 3%, aunque, como se puede apreciar las incertidumbres de las medidas pueden llegar a ser importantes en algún caso. En general el aumento de porcentaje de relleno implica incrementos de elongación que en el caso de espesores de 1,2 mm puede llegar a ser superior al 50% (del 1,95% al 3,04%).

El incremento del espesor de pared también supone, aparentemente, incrementos de elongación, apreciables, del 22% (de 1,95% a 2,39%) para el 20% de porcentaje de relleno, aunque esa tendencia no se confirma para el 60% de porcentaje de relleno. Para poder confirmar estas tendencias harían falta más experimentos que pudieran reducir la incertidumbre, así como ensayos para otros valores de porcentaje de relleno.

4.1.2 Ensayos de resiliencia

La resiliencia es la magnitud que nos permite cuantificar la capacidad que posee un material (en términos de energía) para absorber impactos. Para la determinación de la misma en el presente TFG, se utilizó el método del ensayo Charpy realizado en la Universidad de Vigo.

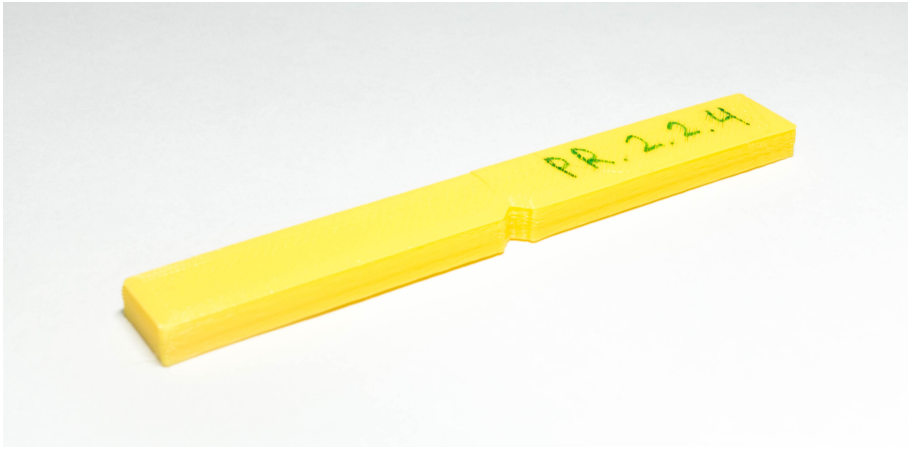


Figura 4-6 Probeta de resiliencia de PLA impresa en 3D

En este ensayo, las probetas diseñadas según la norma (Figura 4-6) se sometieron al impacto de un péndulo cuyos resultados, en términos de energía, se presentan en la Figura 4-7. Dicha sección transversal, como se indicó en el capítulo 3, es de 40 mm^2 por lo que los resultados obtenidos en los ensayos pueden dividirse por esta sección para expresarlos en kJ/ mm^2.

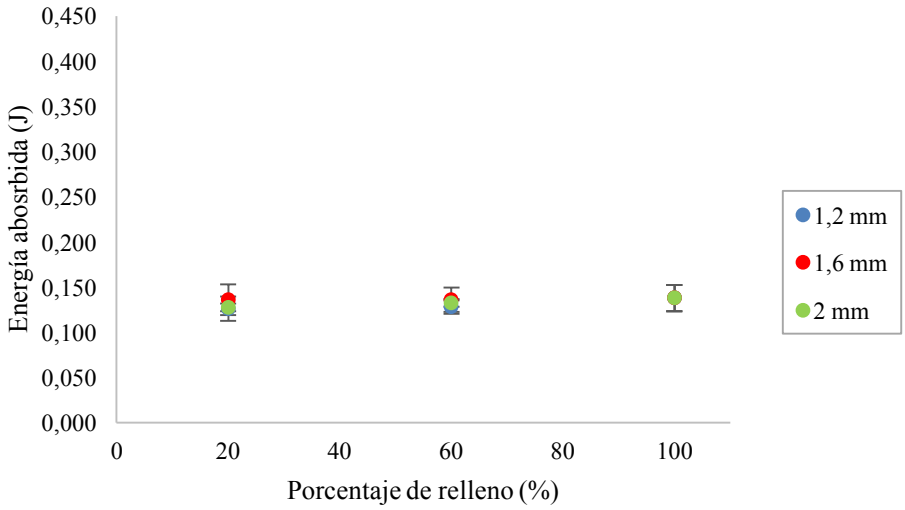


Figura 4-7 Ensayos de resiliencia en PLA

El número de probetas ensayadas en el laboratorio, fue de 5. Este valor, aunque viene reflejado en la norma como el valor mínimo que se puede utilizar, se especifica que pueden obtenerse valores de incertidumbre elevados, por lo que recomiendan repetir cada ensayo al menos 10 veces para que dicha incertidumbre quede más acotada:

"A menos que se especifique lo contrario en la norma del material a ensayar, debe ensayarse un juego de 10 probetas. Cuando el coeficiente de variación tiene un valor inferior al 5%, es suficiente con ensayar un mínimo de 5 probetas" [39].

De los resultados obtenidos en los ensayos, se puede apreciar que no tienen una influencia significativa ni el porcentaje de relleno ni el espesor de pared. Las mayores variaciones que se presentan para el porcentaje de relleno son inferiores al 10% de (0,126 a 0,138 J). Por otra parte, para un mismo porcentaje de relleno la variación de la resiliencia con el espesor es incluso inferior al valor anterior.

Debe hacerse notar que la posición de la probeta a la hora de realizar el ensayo, es decir, la orientación que poseen las fibras de material cuando reciben el impacto ha sido siempre la misma. Es evidente que los materiales ensayados no son isótropos por la propia naturaleza del proceso de fabricación (capa a capa, según un patrón de relleno) por lo que la orientación de las capas o fibras del material con respecto a la dirección del impacto pueden hacer variar mucho el valor de la resiliencia, como se ha podido comprobar en estudios realizados por otros investigadores [41]. En nuestros ensayos no hemos considerado esta variable, es decir, se han ensayado todas las probetas en la misma posición relativa, respecto al impacto, por lo que no se ha podido valorar la influencia de la orientación.

4.1.3 Ensayos de dureza

La dureza de un material suele estar relacionada, en materiales isótropos, con la resistencia a esfuerzos de tracción. En términos generales, se trata de una medida de la resistencia que ofrece un material a la deformación plástica localizada, lo cual da una idea de la rigidez del mismo ante esfuerzos puntuales moderados realizados sobre su superficie.

Como estudio complementario, se decidió realizar unas determinaciones de la dureza de las probetas mediante un ensayo de dureza. Los ensayos de dureza consisten en la aplicación de un esfuerzo puntual por medio de un durómetro, el cual posee un punzón o cuña que actúa como penetrador y que está fabricado con un material más duro que el ensayado. Este penetrador aplica una cierta presión que junto con la profundidad y diámetro de la huella determina el índice de dureza. Existen numerosos ensayos tales como Brinell, Rockwell o Vickers. En el presente TFG, teniendo en cuenta que el tipo de materiales estudiados son básicamente polímeros, se ha utilizado el ensayo Shore D. Se hace constar que se trata de un estudio muy preliminar ya que la superficie de las probetas, por la propia naturaleza del proceso de fabricación y los diferentes parámetros empleados, puede influir notablemente los resultados, por lo que para obtener resultados consistentes habría que realizar un estudio más extenso y riguroso.

El ensayo se realizó sobre las probetas de resiliencia y los resultados del mismo se presentan en la Figura 4-8.

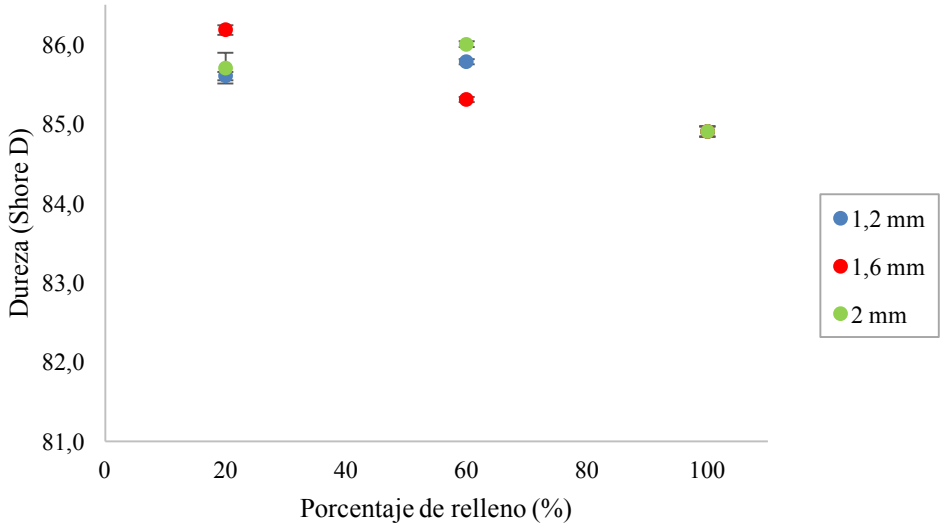


Figura 4-8 Dureza Shore D en PLA

Como se puede apreciar, de los resultados obtenidos se puede decir que en la dureza del material impreso no influye significativamente ni del porcentaje de relleno ni del espesor de pared utilizado ya que todos los resultados se encuentran entre un valor máximo de 86,18 y un valor mínimo de 84,9, es decir, la variación de la dureza es menor del 1,5%. Por otra parte, se hace notar que las 35 mediciones llevadas a cabo dieron como resultado un valor medio de 85,64 que se aproxima bastante al valor que aparece en la ficha técnica del PLA utilizado en el presente TFG, cuyo valor es de 85.

4.2 Resultados de los ensayos con grafeno

Se presentan a continuación los resultados de los ensayos de tracción y resiliencia, para las probetas de PLA con grafeno, realizadas con las mismas normas y en las combinaciones de parámetros indicados en la Tabla 3-5 y en la Tabla 3-6.

4.2.1 Ensayos de tracción

En relación a los ensayos de tracción realizados en probetas con grafeno, cabe destacar el hecho de que el número de probetas realizadas fue bastante menor y, en consecuencia, los resultados obtenidos poseen un mayor grado de incertidumbre. Evidentemente, el menor número de probetas provocó que no se pudieran estudiar todas las combinaciones de espesor de pared y porcentajes de relleno que se estudiaron para el PLA.

Respecto al ensayo de las probetas, conviene decir que se repitieron los comportamientos anteriormente indicados en las probetas de PLA, es decir, fractura frágil y ligeramente desplazada hacia un extremo de la probeta (Figura 4-9).



Figura 4-9 Probeta de tracción impresa con PLA y grafeno

4.2.1.1 Tensión máxima

Los resultados correspondientes a la tensión máxima en los dos tipos de probetas con grafeno se presentan a continuación.

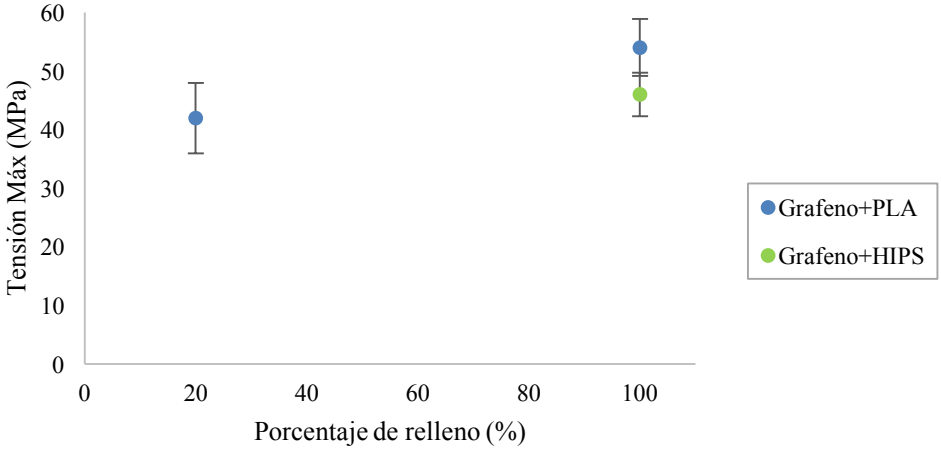


Figura 4-10 Tensión máxima de rotura a tracción en materiales con grafeno

Los resultados de la Figura 4-10 muestran un incremento del 28% en probetas de grafeno con PLA, cuando se incrementa el porcentaje de relleno desde el 20% hasta el 100%, alcanzando un valor máximo de 53,97 MPa. En cuanto a las probetas de grafeno con HIPS, el resultado obtenido es de 45,96 MPa, similar al de grafeno con PLA, para un 20% de relleno y algo menor (15%) que su equivalente de grafeno con PLA.

4.2.1.2 Módulo de Elasticidad

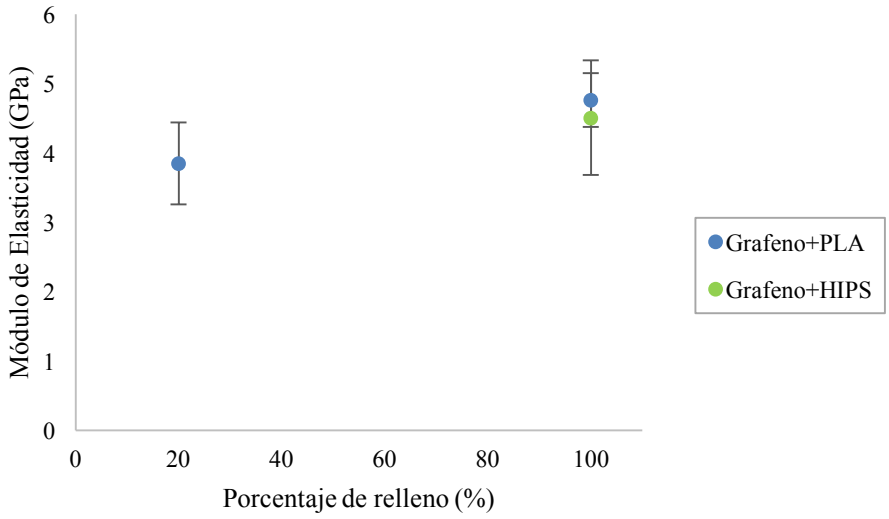


Figura 4-11 Módulo de elasticidad para materiales con grafeno

A la vista de los resultados presentados en la Figura 4-11, el patrón de comportamiento es similar al caso anterior, es decir, incrementos moderados (23%) del módulo de elasticidad con el porcentaje de relleno y valores muy similares (4,76 y 4,51 GPa) para los dos materiales que incorporan grafeno.

4.2.1.3 Límite elástico

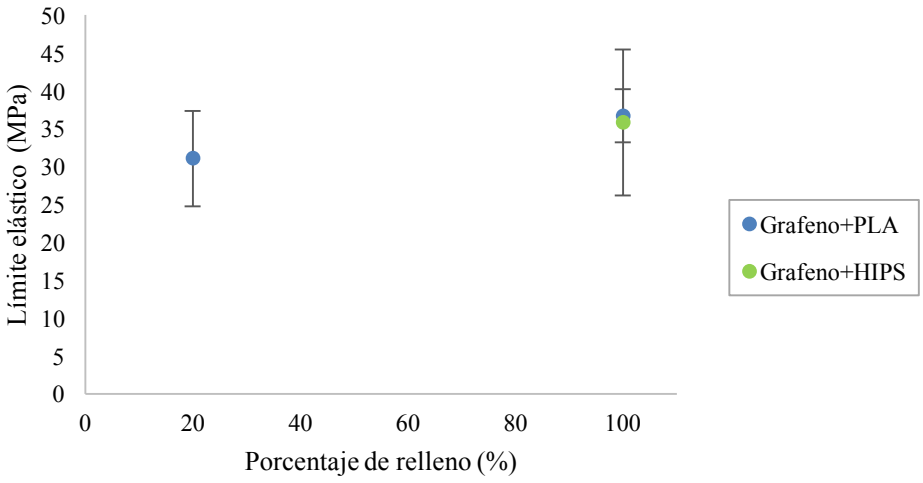


Figura 4-12 Límite elástico para materiales con grafeno

De manera similar al caso anterior, se puede apreciar como variaciones en el porcentaje de relleno provocan una mejora en el límite elástico de pequeña magnitud, concretamente entorno a un 15% (Figura 4-12). En este caso, además, podemos ver como los resultados obtenidos del grafeno con HIPS son prácticamente coincidentes (36,69 y 35,83 GPa) con los de grafeno con PLA (100% de relleno).

4.2.1.4 Alargamiento máximo (Elongación)

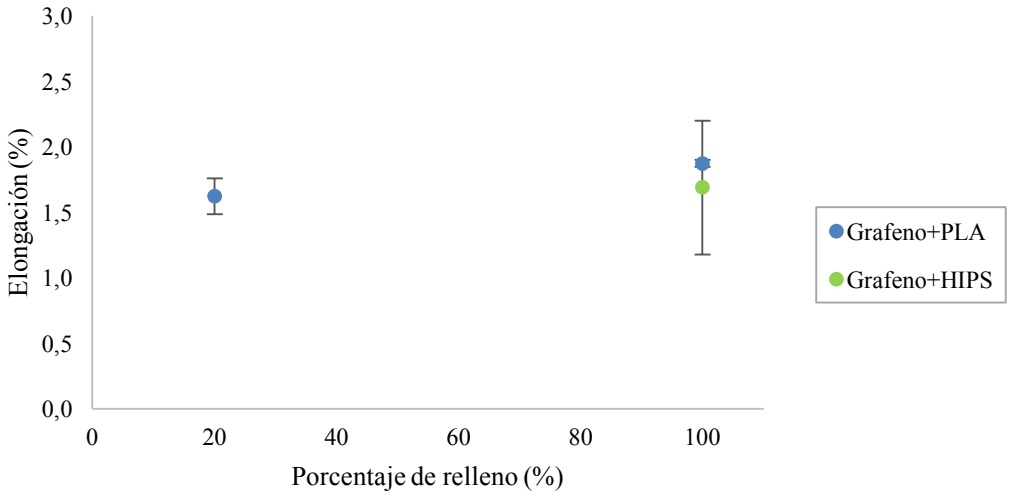


Figura 4-13 Elongación para materiales con grafeno

Al igual que sucede con el PLA, la Figura 4-13 muestra que el grado de deformación (alargamiento o elongación) producida en la rotura del material tiene poca influencia el porcentaje de relleno, concretamente variaciones del orden del 15%. Respecto al comportamiento del material compuesto por grafeno y HIPS, se obtienen valores de elongación de 1,69%, un valor muy semejante al de PLA con grafeno (1,87%).

4.2.2 Ensayos de resiliencia

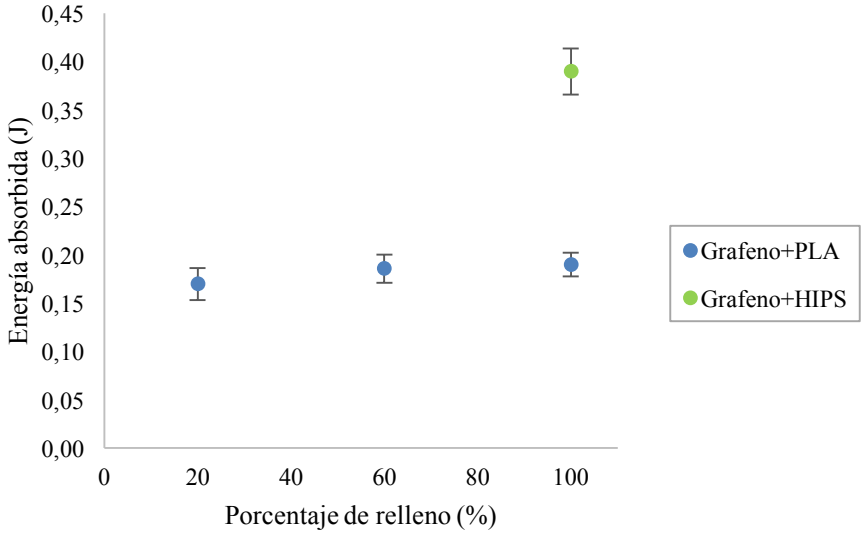


Figura 4-14 Resiliencia para materiales con grafeno

Como se puede apreciar en la Figura 4-14, al igual que con PLA, el porcentaje de relleno prácticamente no influye en la resiliencia. En caso de grafeno con PLA, los valores llegan hasta 0,19 J y en el caso de grafeno con HIPS, el valor de la energía absorbida por el material es de 0,39 J, duplicando al compuesto de grafeno con PLA.

Debe observarse que las condiciones de impresión del grafeno con HIPS no son exactamente las mismas que las del grafeno con PLA, ya que en el primer caso fueron 2 mm el espesor de pared y en el segundo 1,2 mm, no obstante, como se pudo comprobar en los ensayos de resiliencia con PLA (Figura 4-7), el espesor de pared influye muy poco en la resiliencia, por lo que se pueden considerar válidos los comentarios realizados anteriormente.

En cuanto al tipo de fractura, las probetas compuestas por grafeno y PLA tuvieron una fractura de tipo frágil, similar a la obtenida en el ensayo de tracción, como se puede apreciar en la Figura 4-15.

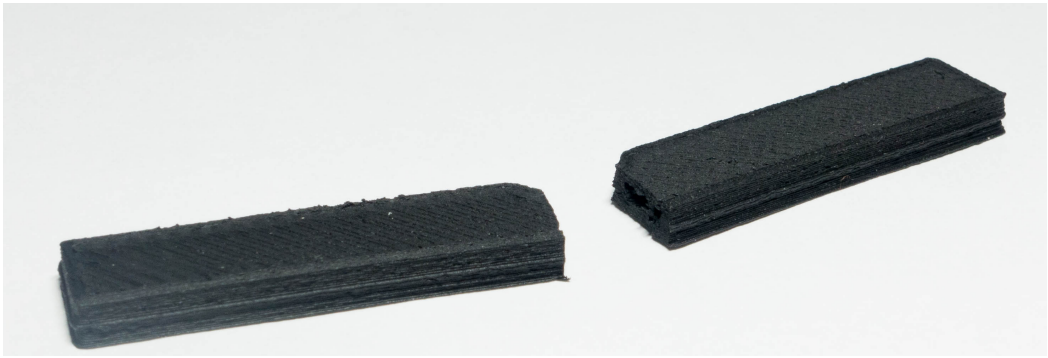


Figura 4-15 Probeta de grafeno y PLA tras el ensayo de resiliencia

Por otro lado, las probetas de grafeno con HIPS presentaron un comportamiento diferente, ya que cuando recibían el impacto del péndulo, este no llegaba a producir una fractura total en la probeta, dando como resultado los valores de resiliencia más elevados comentados anteriormente. A continuación (Figura 4-16) se muestra una imágen de la probeta de grafeno con HIPS tras el ensayo de resiliencia.



Figura 4-16 Probeta de grafeno con HIPS tras el ensayo de resiliencia

4.2.3 Ensayos de dureza

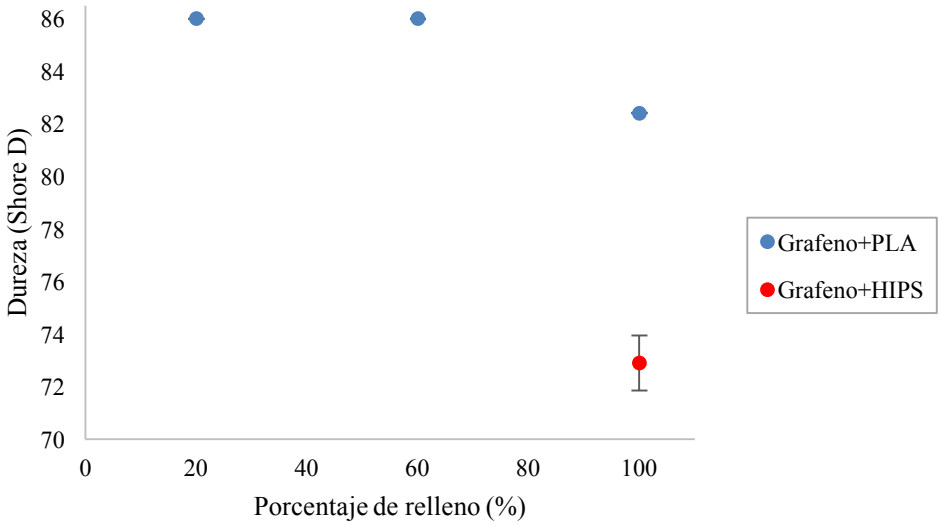


Figura 4-17 Ensayo de dureza Shore D para materiales con grafeno

En cuanto a los resultados presentados en la Figura 4-17, se puede apreciar como el de grafeno con HIPS, posee una dureza de 72, un 20% inferior a la obtenida para grafeno con PLA. Por otra parte, se observa también que el grafeno con PLA tiene una dureza similar a la del PLA (entre 83 y 86).

4.3 Resultados de tiempos, pesos y costes

A continuación, se presentan los resultados obtenidos, teóricos y experimentales, según los casos y circunstancias que se han presentado en la realización del presente TFG, para los tipos de materiales estudiados.

4.3.1 Tiempos

Para la determinación de los tiempos de procesado de las piezas, por razones operativas y de disponibilidad de acceso, no se pudo obtener la medición del tiempo real empleado en la fabricación de cada tipo de probeta. Se realizaron alternativamente las simulaciones del tiempo de fabricación que el software *Cura* posibilita.

En la Figura 4-18 y en la Figura 4-19 se presentan, respectivamente, los resultados para las probetas de tracción y resiliencia de ambos tipos de materiales. En este caso, puesto que se ha utilizado la misma velocidad de impresión, es evidente que la utilización de diferentes tipos de materiales no tiene consecuencias en los resultados que ofrece el software, lo que implica que, desde el punto de vista teórico, el tipo de material no tiene influencia sobre los tiempos de procesamiento.

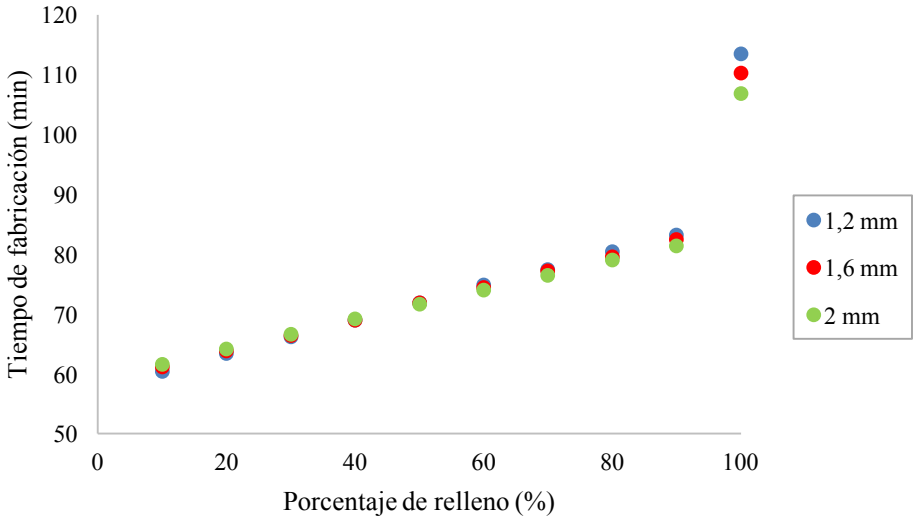


Figura 4-18 Tiempo de fabricación de las probetas de tracción de PLA y grafeno.

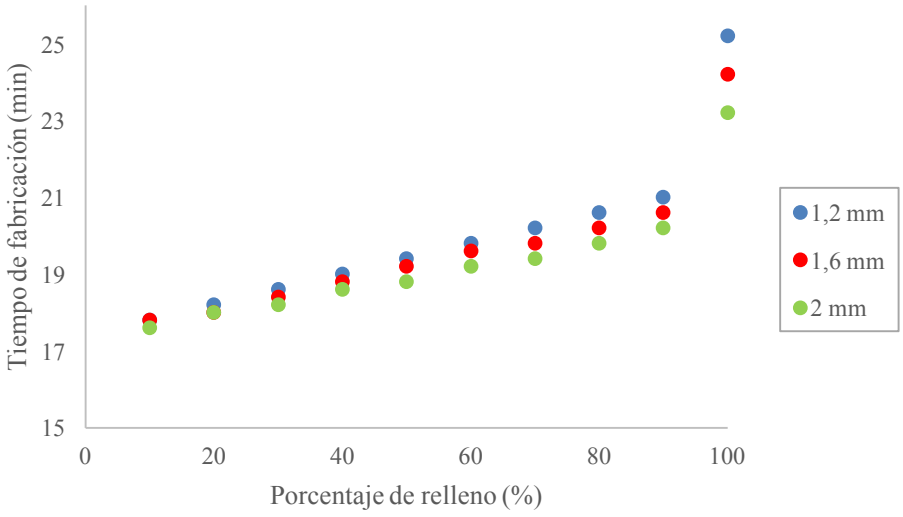


Figura 4-19 Tiempo de fabricación de las probetas de resiliencia de PLA y grafeno.

Como se puede observar existe un incremento lineal de los tiempos de fabricación en relación con el porcentaje de relleno hasta el 90% de este valor. A partir de este punto se produce un incremento muy notable con respecto a los valores comprendidos entre el 10% y 90%.

Las tasas de incremento de tiempo (pendientes de las rectas) entre el 10% y el 90% son:

- Para las probetas de Tracción: 1,24; 1,32 y 1,43 para los diferentes espesores.
- Para las probetas de Resiliencia: 0,17; 0,18 y 0,20 para los diferentes espesores.

Sin embargo, entre el 90% y el 100% las tasas de incremento son mucho más altas:

- Para las probetas de Tracción: 15,10; 13,90 y 5,34 para los diferentes espesores.
- Para las probetas de Resiliencia: 2,10; 1,80 y 1,50 para los diferentes espesores.

4.3.2 Pesos

A continuación se presentan, en primer lugar, las estimaciones de pesos realizadas por el software *Cura* para las probetas de tracción y resiliencia fabricadas con PLA.

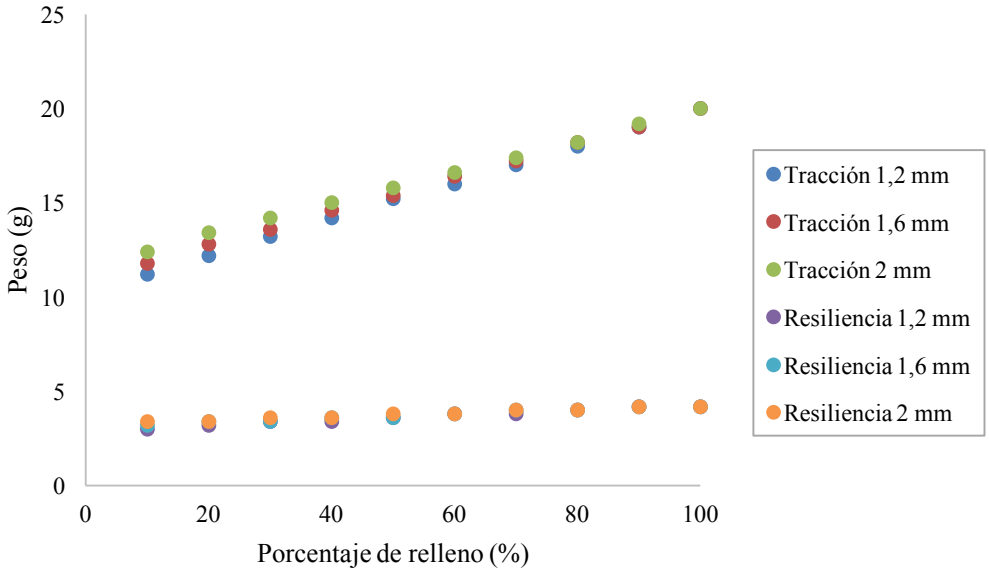


Figura 4-20 Pesos estimados por *Cura* para las probetas de tracción y resiliencia de PLA

Como se puede apreciar las variaciones de peso son también de tipo lineal pudiéndose hacer valoraciones similares a las de tiempo en relación con el porcentaje de relleno y espesor de pared. Es decir, incrementos del porcentaje de relleno provocan incrementos lineales del peso de las piezas. Estos incrementos de peso teóricamente pueden ser muy significativos (Figura 4-20) pudiendo llegar a ser, para los casos más desfavorables, es decir piezas grandes (tracción) y espesores de pared pequeños (1,2 mm), del orden del 78 % al pasar del 10% al 100%, lo que equivale a incrementos superiores al 7% en peso para incrementos del 10% en el porcentaje de relleno.

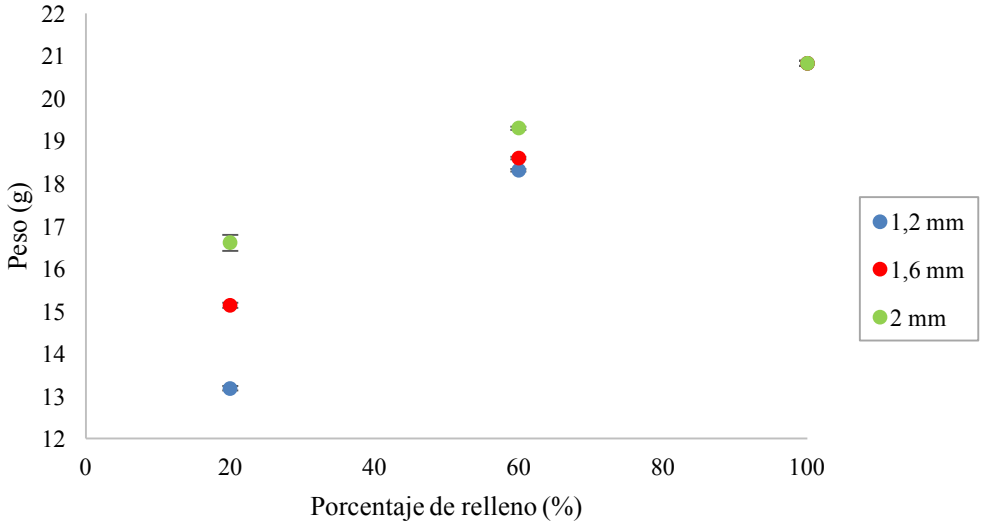


Figura 4-21 Peso de las probetas de tracción de PLA

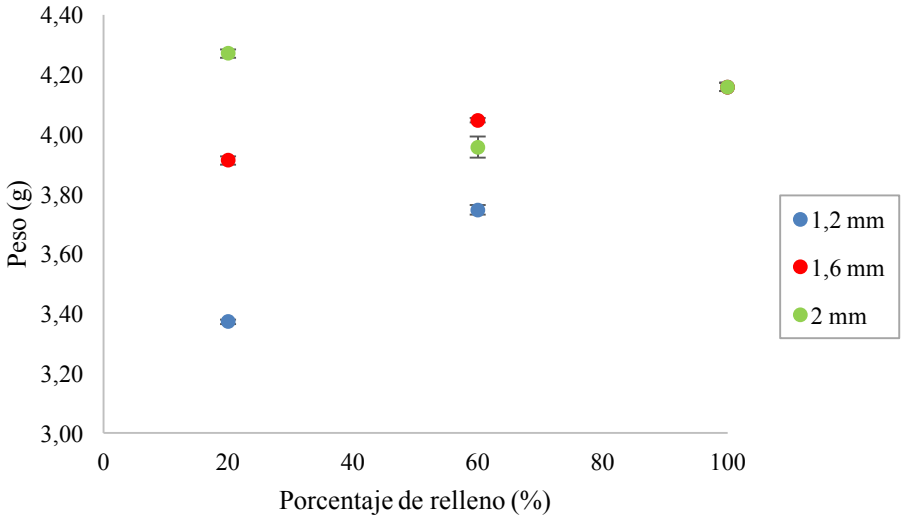


Figura 4-22 Peso de las probetas de resiliencia de PLA

Los datos experimentales expuestos en la Figura 4-21 y en la Figura 4-22 confirman las predicciones teóricas realizadas por el software, aunque presentan siempre una desviación al alza que en el caso más desfavorable (10%) pueden llegar a ser del orden del 7%. Esta desviación sistemática conviene tenerla presente a la hora de hacer estimaciones más realistas con el software que se utilicen para hacer predicciones teóricas.

En cuanto a los pesos de las probetas de grafeno, en la siguiente figura se pueden apreciar los pesos medios para los ensayos de tracción y los de resiliencia.

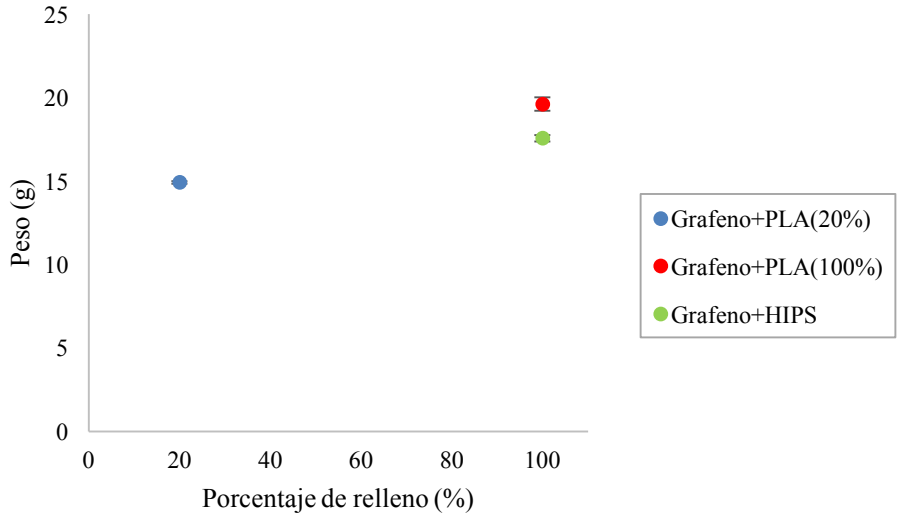


Figura 4-23 Pesos de las probetas de tracción con grafeno

Como se puede apreciar en la Figura 4-23, para las probetas de tracción de grafeno con PLA se produce un aumento del peso del 14,9 g a 19,6 g lo que supone un incremento del 31%. El peso que se obtiene para la probeta de grafeno con HIPS es inferior al que se obtiene para grafeno con PLA, concretamente 17,5 g lo que implica que para una probeta con 2 mm de espesor de pared y 100% de porcentaje de relleno, el grafeno con HIPS da lugar a probetas un 12% más ligeras.

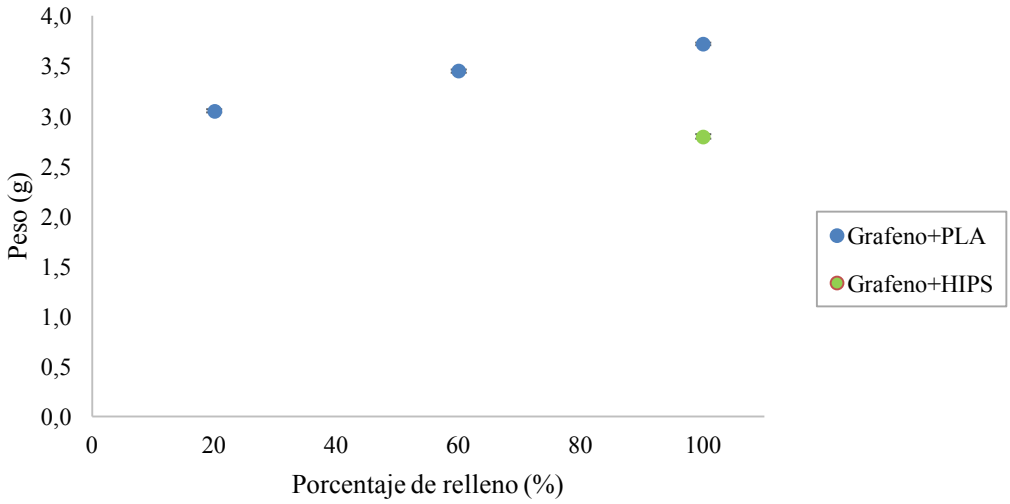


Figura 4-24 Peso de las probetas de resiliencia con grafeno

Como se puede ver en la gráfica de la Figura 4-24, el incremento del porcentaje de relleno para las probetas de grafeno con PLA genera un incremento que va desde los 3 g que pesa una probeta al 20% de porcentaje de relleno hasta los 3,7 g que pesa una probeta al 100%, lo cual supone un incremento del 23%. La probeta fabricada con grafeno y HIPS, pesa 2,8 g lo cual supone que este material genera probetas un 32% más ligeras que el grafeno con PLA.

4.3.3 Costes

A partir de los tiempos estimados y de los pesos medidos se determinaron los costes de fabricación en función de la ecuación presentada en la sección 3.4.

En relación con las probetas de tracción, a continuación, se presentan los resultados de los cálculos para los dos tipos de material y condiciones de proceso.

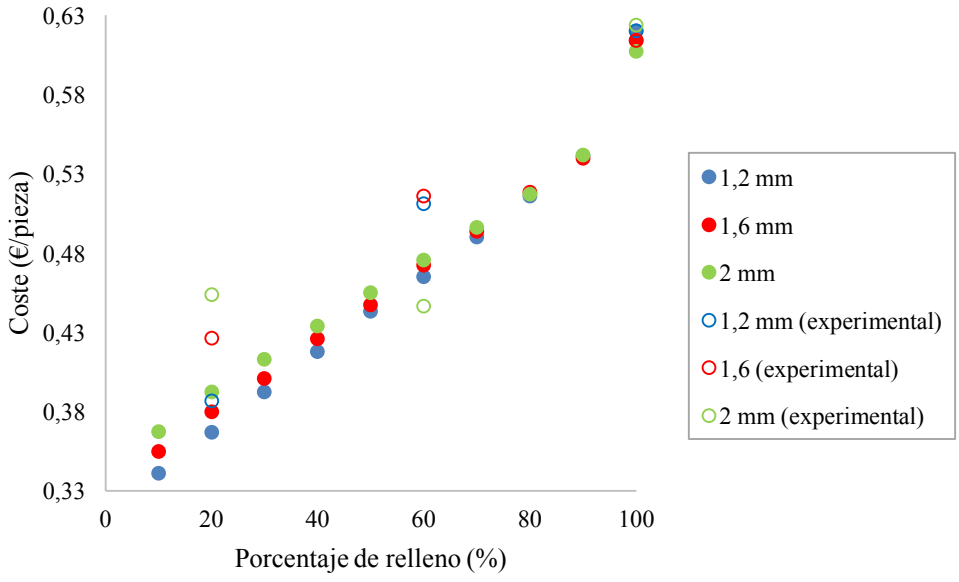


Figura 4-25 Costes de fabricación para probetas de tracción de PLA.

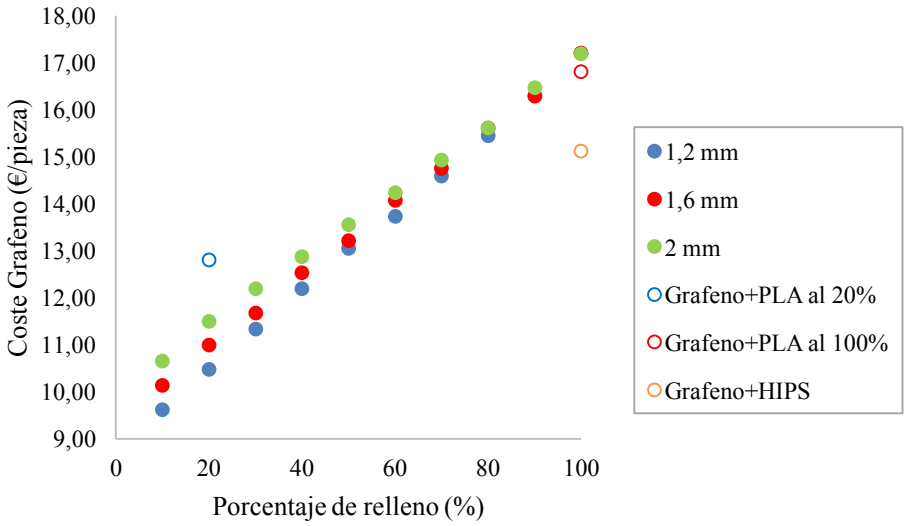


Figura 4-26 Costes de fabricación para probetas de tracción con grafeno.

Como se puede apreciar en la Figura 4-25 y en la Figura 4-26, los costes se incrementan linealmente con el porcentaje de relleno. Los incrementos mayores de coste se producen para los espesores de pared menores y son del orden del 78% para los dos materiales.

En relación con las probetas de resiliencia, los resultados de los cálculos de los costes se expresan en la Figura 4-27 para PLA y en la Figura 4-28 para grafeno.

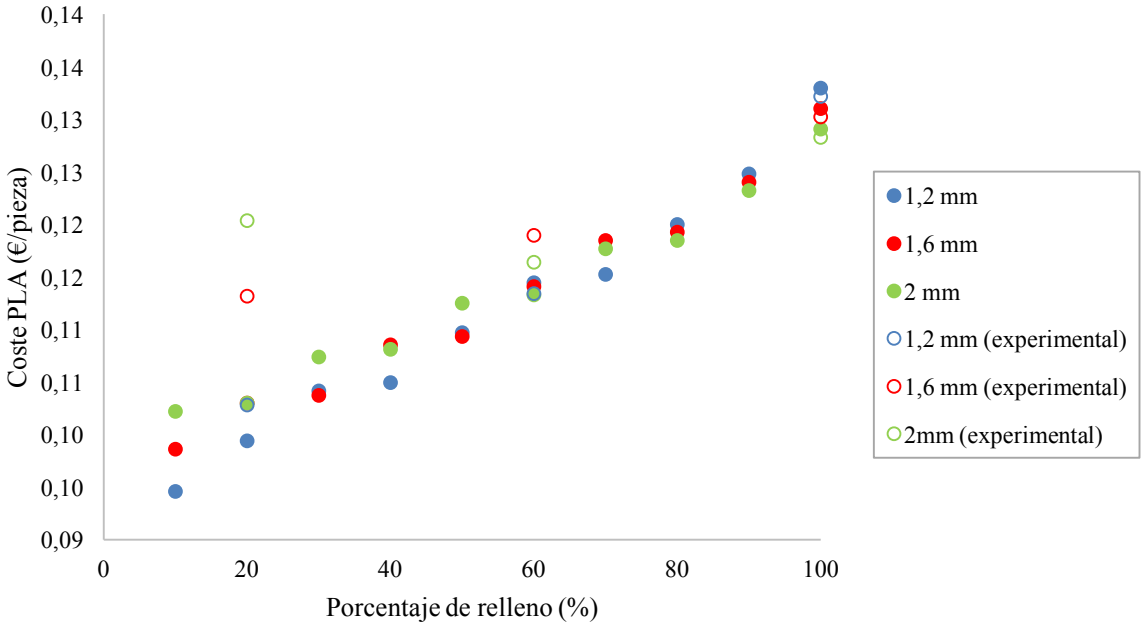


Figura 4-27 Costes de fabricación para probetas de resiliencia de PLA.

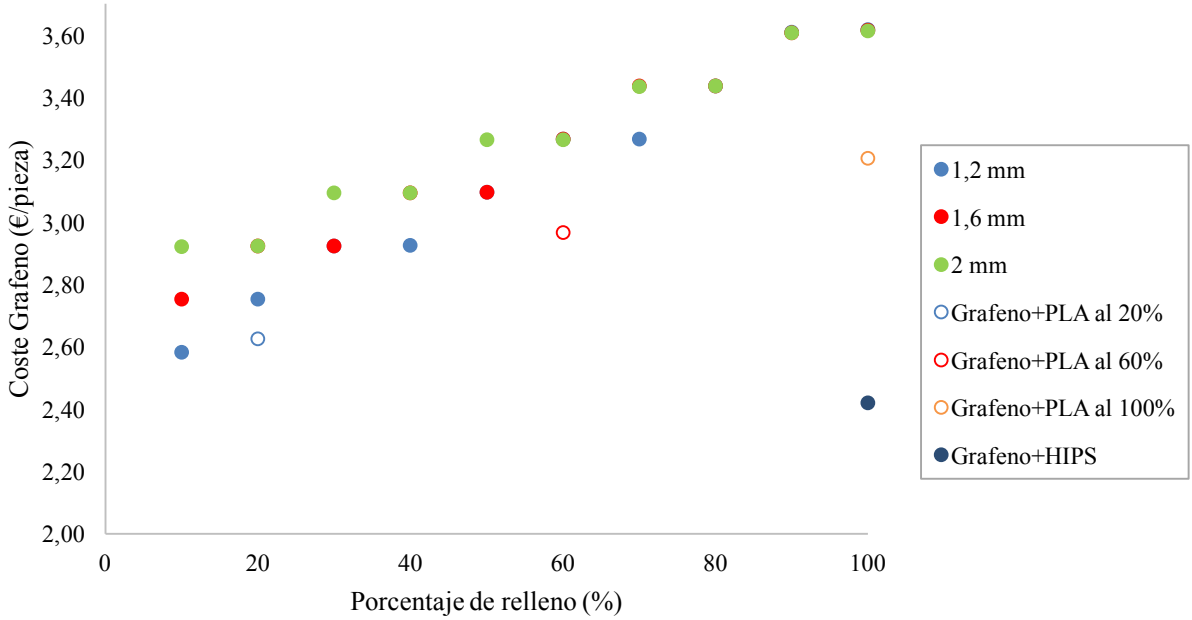


Figura 4-28 Costes de fabricación para probetas de resiliencia con grafeno

En relación con las gráficas de las probetas de resiliencia, se pueden hacer consideraciones similares a las que se han hecho en las probetas de tracción. No obstante, debido al tamaño de la probeta para este tipo de ensayos, para incrementos de porcentaje de relleno del 10% o menores, el software Cura no indica cambios en cuanto al peso y, por tanto, la gráfica se puede apreciar un escalonamiento que no se ajusta a la realidad.

Además, merece la pena señalar que las predicciones teóricas llevadas a cabo por dicho software, dan como resultado pesos superiores a los obtenidos experimentalmente en el laboratorio.

4.4 Discusión

A continuación, se realizará la discusión de los resultados obtenidos comparando en primer lugar las diferencias entre las propiedades mecánicas estudiadas en los ensayos con PLA y grafeno con PLA y HIPS. Posteriormente se discutirán las diferencias entre los aspectos de naturaleza técnico-económica (tiempos, pesos y costes) para los diferentes tipos de materiales.

4.4.1 Propiedades Mecánicas

Seguidamente se presentan agrupados los resultados obtenidos para los diferentes materiales en las mismas condiciones de ensayo. En primer lugar, se presentan los resultados de los ensayos de tracción y posteriormente los de resiliencia.

4.4.1.1 Ensayos de Tracción

Como los ensayos de tracción de grafeno con PLA solo se han realizado para dos porcentajes de relleno (20 y 100) y para un espesor de pared de 2 mm, para facilitar su comparación se presentan las gráficas para las mismas condiciones experimentales. Con objeto de evitar confusiones en la identificación de los materiales se ha utilizado la denominación PLA cuando se trata de este material y Grafeno + PLA o cuando se trata de PLA con grafeno o Grafeno + HIPS cuando se trata de Poliestireno con grafeno.

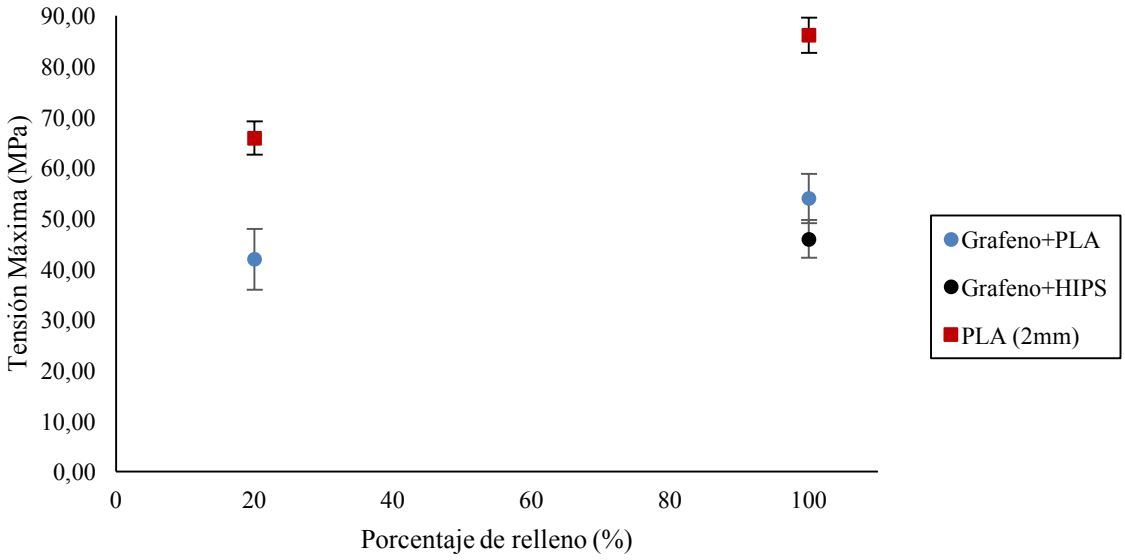


Figura 4-29 Tensión máxima en función del material y condiciones de proceso

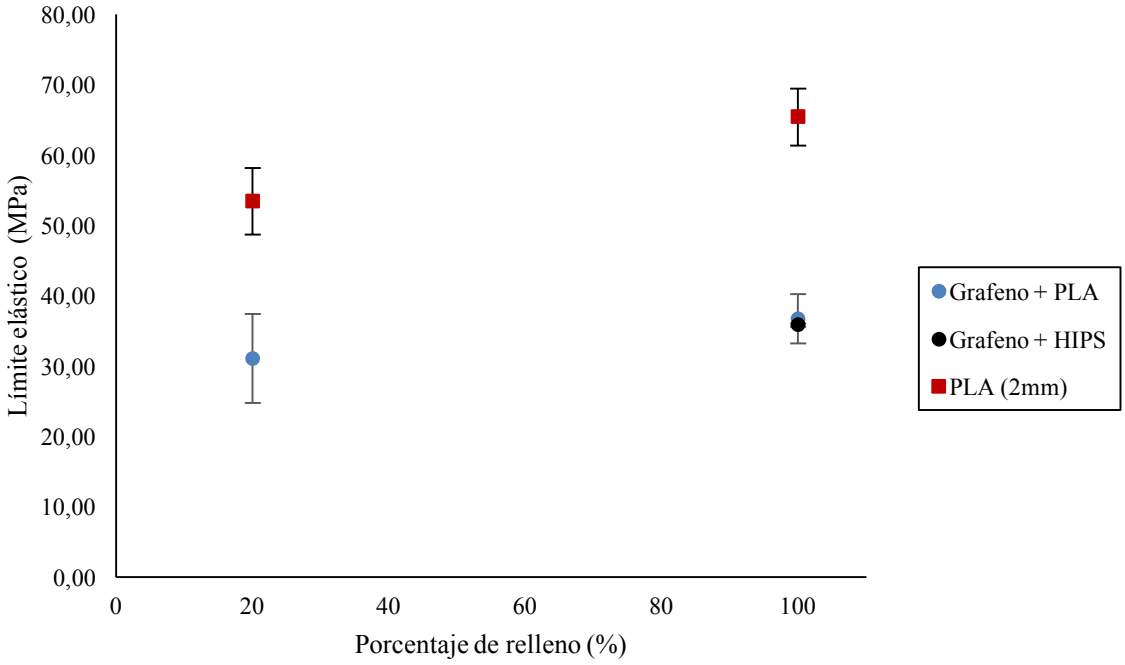


Figura 4-30 Límite Elástico en función del material y condiciones de proceso

Como puede apreciarse en las dos figuras anteriores, tanto la tensión máxima (Figura 4-29) como el límite elástico (Figura 4-30) del PLA son notablemente superiores a las del PLA con grafeno y a la del PLA con HIPS. Aproximadamente un 60% superiores en el caso de la tensión máxima y entre un 70% y un 80% superior para el límite elástico.

Los dos tipos de materiales con grafeno presentan valores muy similares (e inferiores respecto al PLA) de tensión máxima y límite elástico.

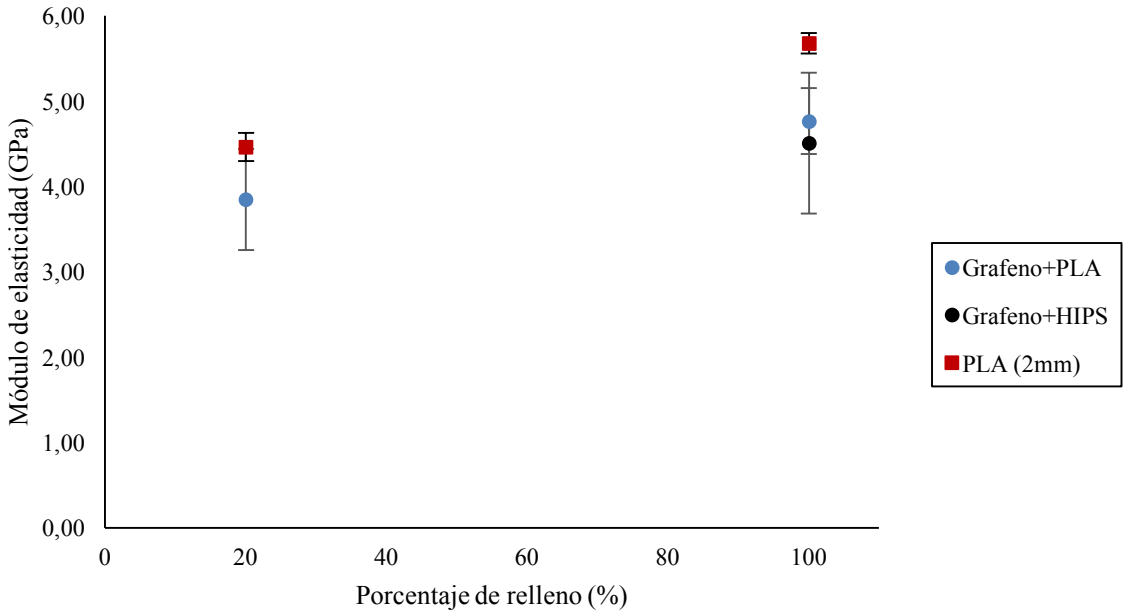


Figura 4-31 Módulo de elasticidad en función del material y condiciones de proceso.

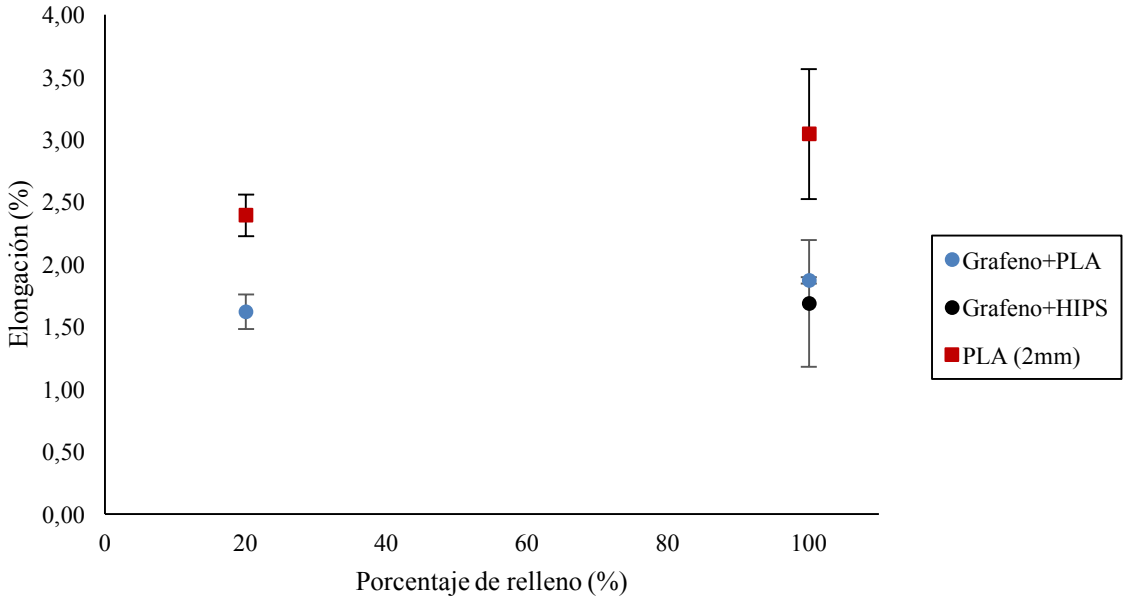


Figura 4-32 Elongación en función del material y condiciones de proceso

En las dos figuras anteriores se aprecian, tanto para el módulo de elasticidad (Figura 4-31) como para la elongación (Figura 4-32) , comportamientos cualitativamente similares a los presentados para la tensión máxima y límite elástico, es decir, valores significativamente superiores del PLA con respecto a los dos materiales que incorporan grafeno.

En consecuencia, puede afirmarse que el grafeno, en cualquiera de sus combinaciones (PLA y HIPS) no aporta ventajas, desde el punto de vista de resistencia a esfuerzos de tracción, respecto al PLA.

4.4.1.2 Ensayos de Dureza

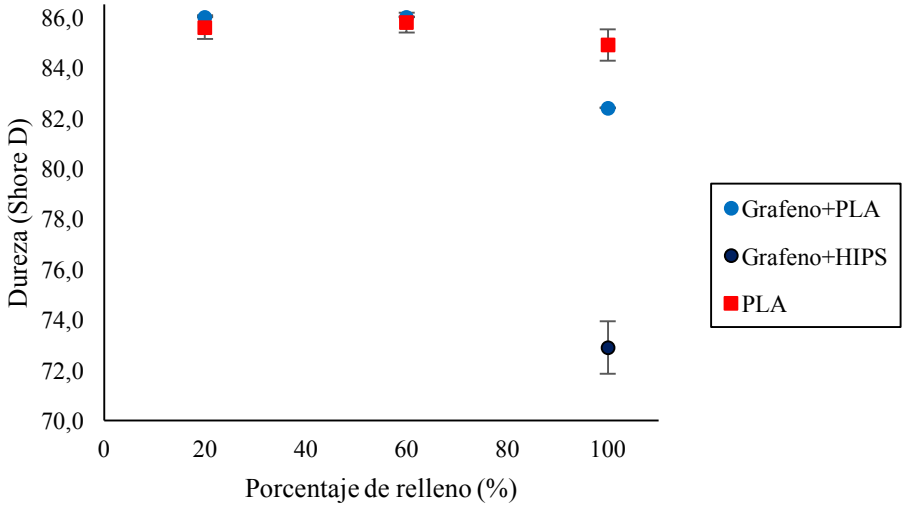


Figura 4-33 Dureza en función del material y condiciones de proceso

Como se puede apreciar en la Figura 4-33, los parámetros de proceso no tienen una influencia significativa en la dureza del material. En cuanto a los materiales de impresión, la incorporación de grafeno no supone una mejora en la dureza del material.

4.4.1.3 Ensayos de Resiliencia

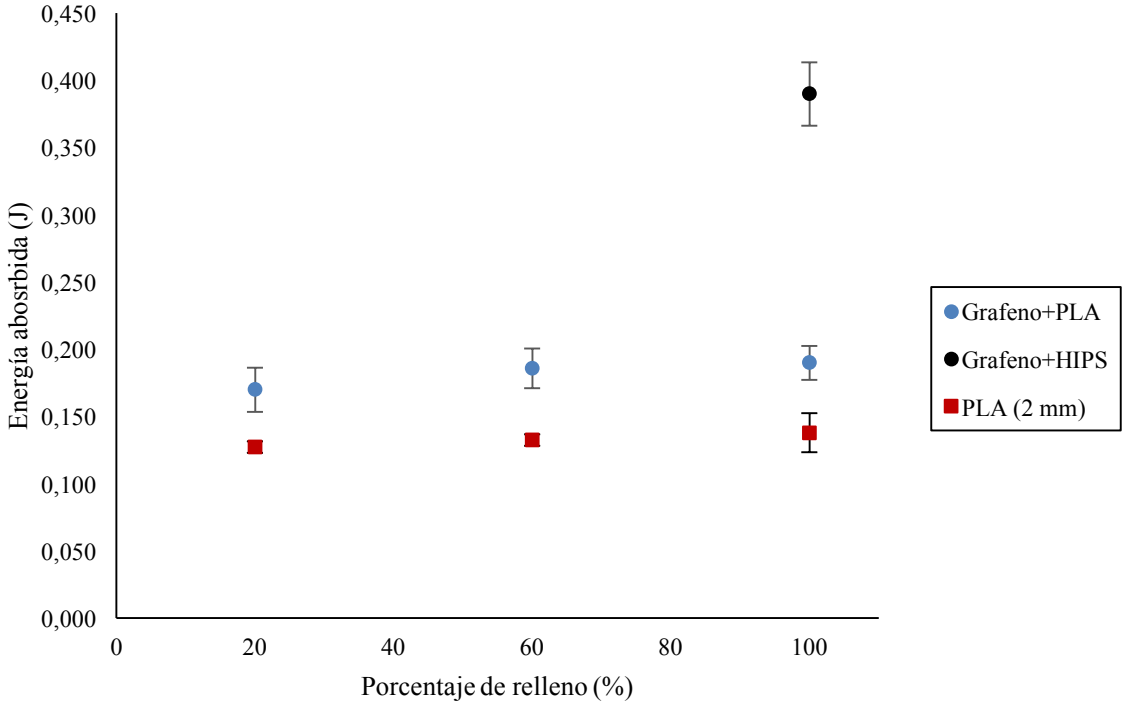


Figura 4-34 Variación de la resiliencia en función del material y condiciones de proceso

A la vista de la Figura 4-34, el grafeno tiene una influencia muy significativa en el comportamiento de los materiales frente a cargas dinámicas (impacto). Los incrementos de resiliencia entre el PLA y el PLA con grafeno son, en valor promedio, del orden de 36%.

Por otra parte, si comparamos los incrementos del grafeno con HIPS, respecto a grafeno con PLA, se obtienen incrementos del orden del 100% (de 0,190 a 0,39 J) y respecto al PLA, del orden del 180 %.

En consecuencia, puede afirmarse que el grafeno tiene una influencia positiva muy importante en la resiliencia de los materiales impresos en 3D.

A continuación, se presentan un conjunto de cuatro gráficas que intentan sintetizar la información obtenida en los dos tipos de ensayos realizados (tracción y resiliencia).

En las dos primeras figuras se representan, para cada tipo de material ensayado y para las diferentes condiciones ensayadas (porcentaje de relleno y espesor de pared), los valores obtenidos de tensión máxima y resiliencia (Figura 4-35) y de límite elástico y resiliencia (Figura 4-36).

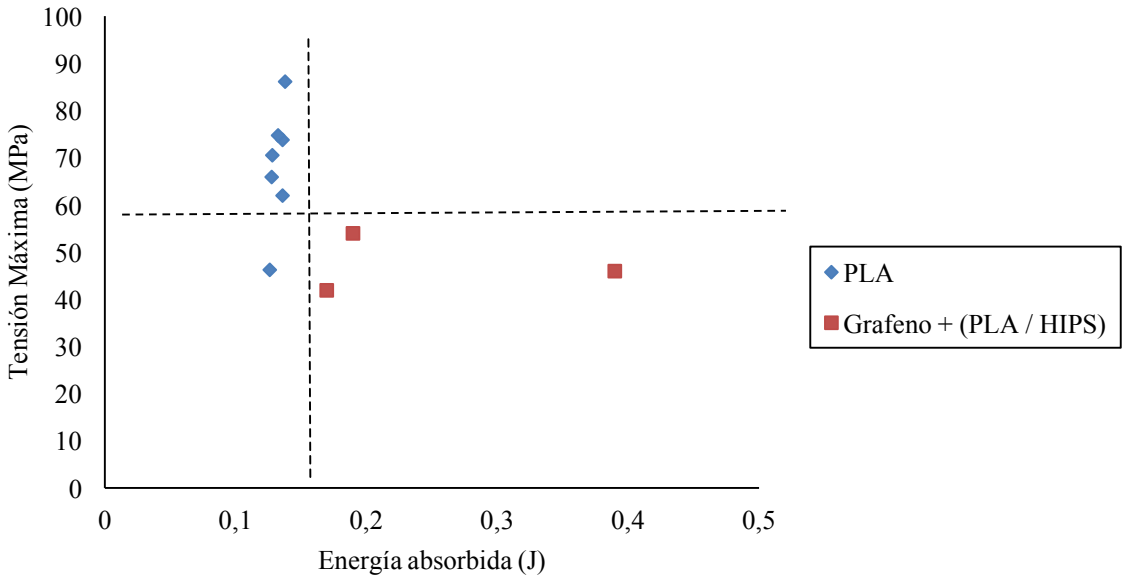


Figura 4-35 Tensión máxima frente resiliencia para diferentes condiciones de proceso y material

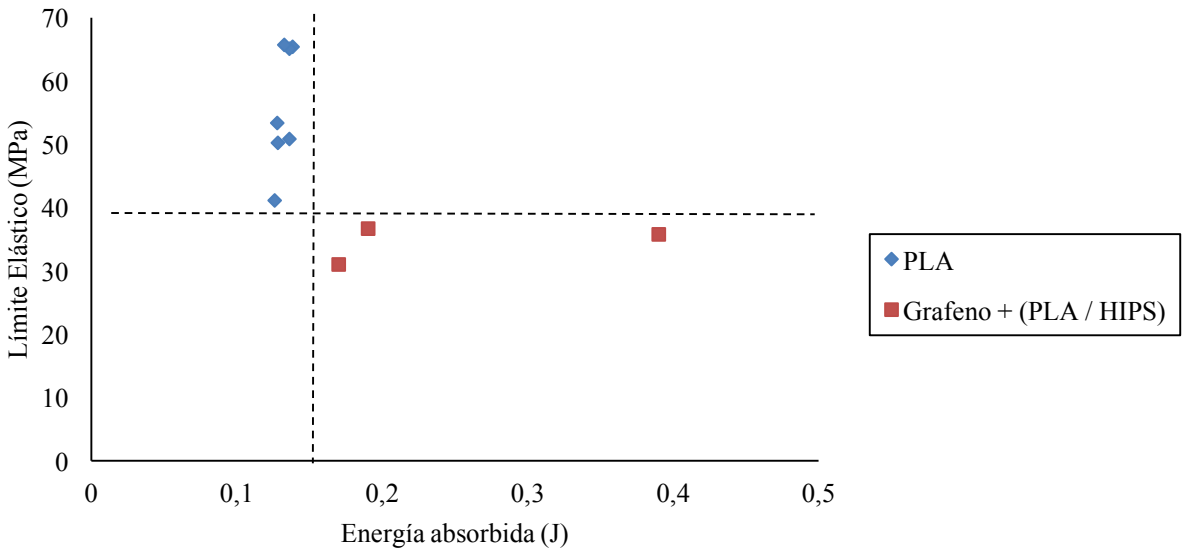


Figura 4-36 Límite elástico frente a resiliencia para diferentes condiciones de proceso y material

Como se puede apreciar, el PLA presenta un comportamiento notablemente superior cuando se requieren condiciones de servicio que impliquen valores altos de límite elástico o resistencia máxima. Por otra parte, cuando las condiciones de servicio impliquen valores altos de resistencia al impacto, el grafeno introduce mejoras muy importantes en el comportamiento de los materiales. En consecuencia, se puede decir que la incorporación del grafeno tiene efectos muy positivos en la resistencia al impacto (o resiliencia) de los materiales impresos.

En la siguiente figura se puede ver que la incorporación del grafeno tiene una influencia positiva en la resiliencia (Figura 4-37). Sin embargo, su influencia en el Módulo de Elasticidad, o lo que es igual, en la rigidez del material, podríamos decir que es prácticamente irrelevante.

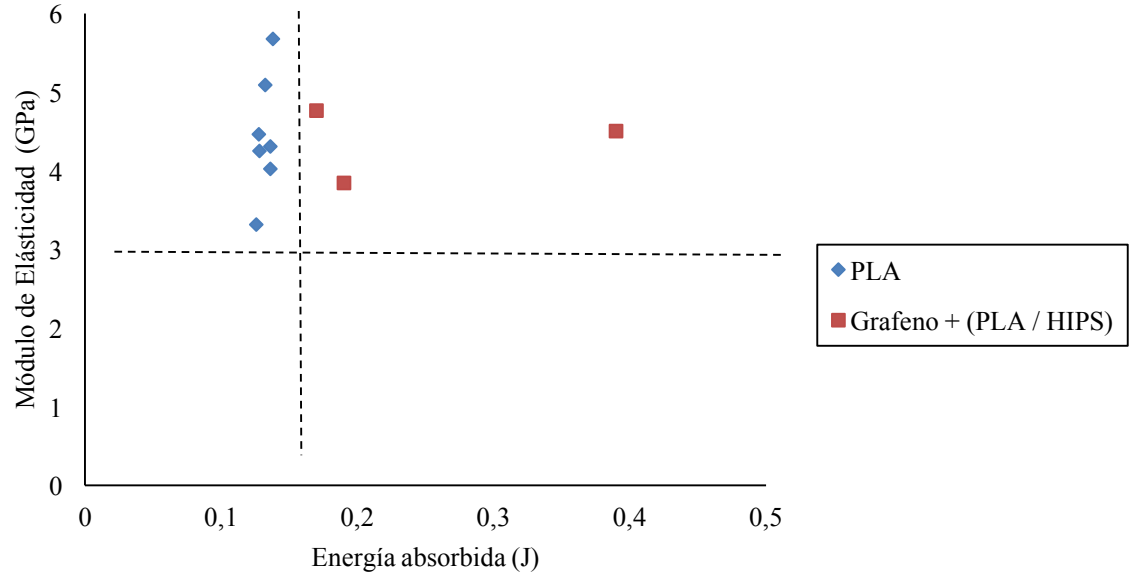


Figura 4-37 Módulo elástico frente a resiliencia para diferentes condiciones de proceso y mat.

Finalmente, la influencia del grafeno en el alargamiento o elongación (Figura 4-38), es similar a la descrita para la tensión máxima y el límite elástico. Desde este punto de vista, si asociamos el alargamiento en el punto de rotura (elongación) con la ductilidad del material, podríamos decir que el grafeno no introduce mejoras en la ductilidad del material.

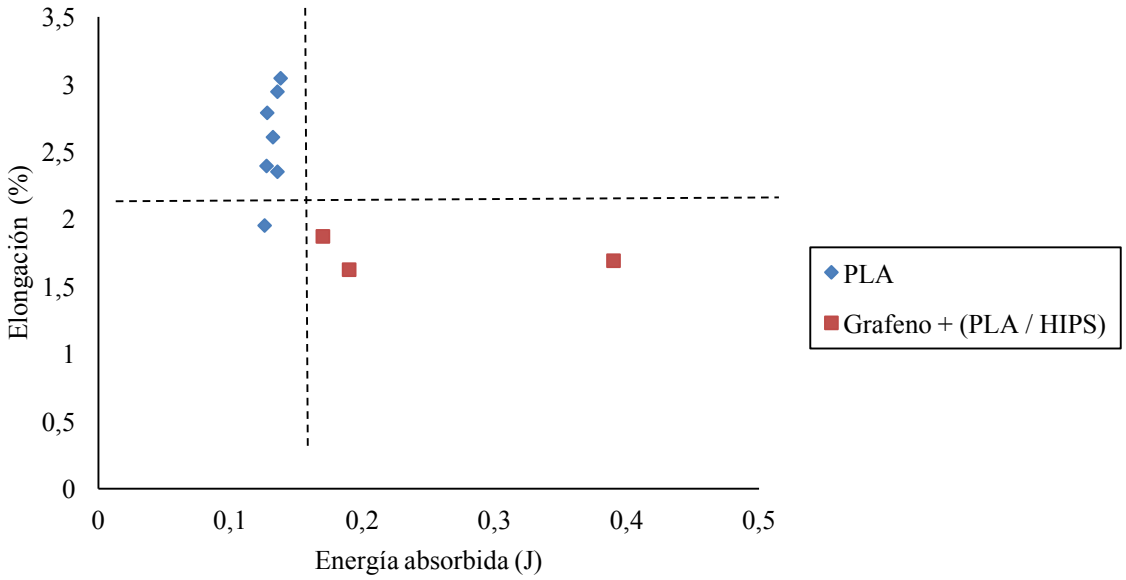


Figura 4-38 Elongación frente a resiliencia para diferentes condiciones de proceso y material

4.4.2 Tiempos, pesos y costes

En esta sección, se realizará la discusión sobre los parámetros que pueden tener influencia en los aspectos económicos de los materiales y del proceso estudiado. En primer lugar, se realizará la discusión sobre los tiempos de impresión, posteriormente se continuará con una breve discusión sobre los pesos y, finalmente, teniendo en cuenta estos dos parámetros se discutirán los costes.

En relación con los tiempos de impresión, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la Figura 4-18 y en la Figura 4-19 se pueden hacer las siguientes valoraciones:

1) Los incrementos de porcentaje de relleno suponen siempre incrementos de tiempo, pudiendo estos incrementos llegar a ser muy significativos. En el caso de piezas grandes (probetas de tracción) incrementos de porcentaje de relleno del 80% pueden suponer hasta un 40% de incremento de tiempo, o lo que es igual, incrementos del 10% del porcentaje de relleno pueden producir incrementos del 5% de tiempo.
2) Los incrementos en el espesor de pared suponen siempre una reducción de tiempo, pudiendo en el caso más significativo (100% de relleno) llegar a ser de hasta un 8%.
3) A partir del 90%, al incrementarse notablemente la tasa de crecimiento, se pueden presentar incrementos de tiempo del orden de 36% de tiempo con tan solo un incremento del 10 % del porcentaje de relleno.

La razón que subyace en el incremento de tiempo al pasar de 90 a 100 del porcentaje de relleno se debe a que el software que se emplea para adaptar el diseño CAD de la pieza a la impresora (el software *Cura* en nuestro caso) cambia de patrón de relleno, es decir, utiliza un patrón de rellenado completamente diferente para conseguir una pieza completamente maciza. Este hecho fue descrito en 2016 [42] por investigadores que observaron el cambio que se producía en el patrón de relleno a la hora de incrementar el porcentaje de relleno del 90% al 100%.

En relación con los pesos, en la siguiente figura (Figura 4-39) se puede apreciar que los pesos de las probetas de PLA son ligeramente superiores a los del PLA con grafeno y estos a su vez algo superiores a los del grafeno y HIPS. Estos resultados obtenidos experimentalmente, como norma general, superan las estimaciones realizadas por el software Cura (ver Figura 4-20).

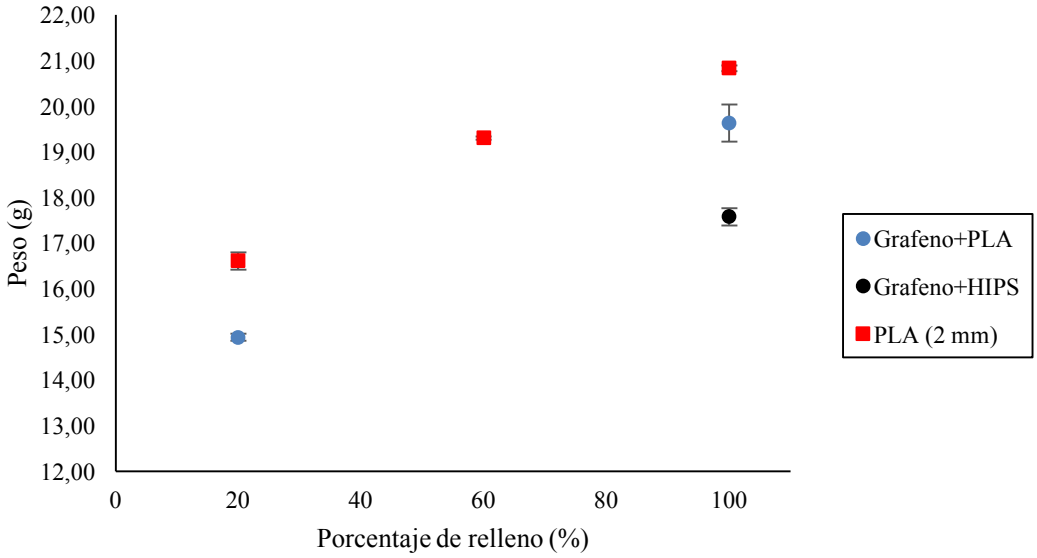


Figura 4-39 Pesos para diferentes condiciones de proceso y material

Finalmente, los costes de procesamiento siguen comportamientos lineales entre el 10 y el 90% con tasas de crecimiento no muy altas e incrementos de costes significativos cuando se quiere trata de piezas macizas (100%). Esto, como se comentó se debe a la diferente estrategia o patrón de llenado que sigue la impresora cuando se trata de imprimir piezas completamente rellenas.

Los incrementos de costes del empleo de PLA con grafeno como sustituto del PLA son muy altos. Esto se debe básicamente a las diferencias del coste de adquisición del material (850 €/kg frente a 20 €/kg), lo que implica las nuevas prestaciones o capacidades de este material deben ser muy importantes para compensar estos incrementos de costes.

Con objeto de evaluar, aunque sea de una forma muy preliminar, esta situación se ha realizado una comparación de la variación de alguna de las propiedades mecánicas estudiadas en relación con los costes de impresión. A continuación, en la Figura 4-40 se presenta la variación de la tensión máxima de una probeta de tracción en función del coste de procesamiento de la misma, para los materiales estudiados.

Como se puede apreciar los costes de impresión son muy superiores sin que ello implique, en la inmensa mayoría de los casos, mejoras en los valores de tensión máxima obtenidos. En consecuencia, no hay razones, ni técnicas ni económicas que aconsejes la sustitución del PLA por materiales que incorporen grafeno cuando se trata de mejorar la tensión máxima.

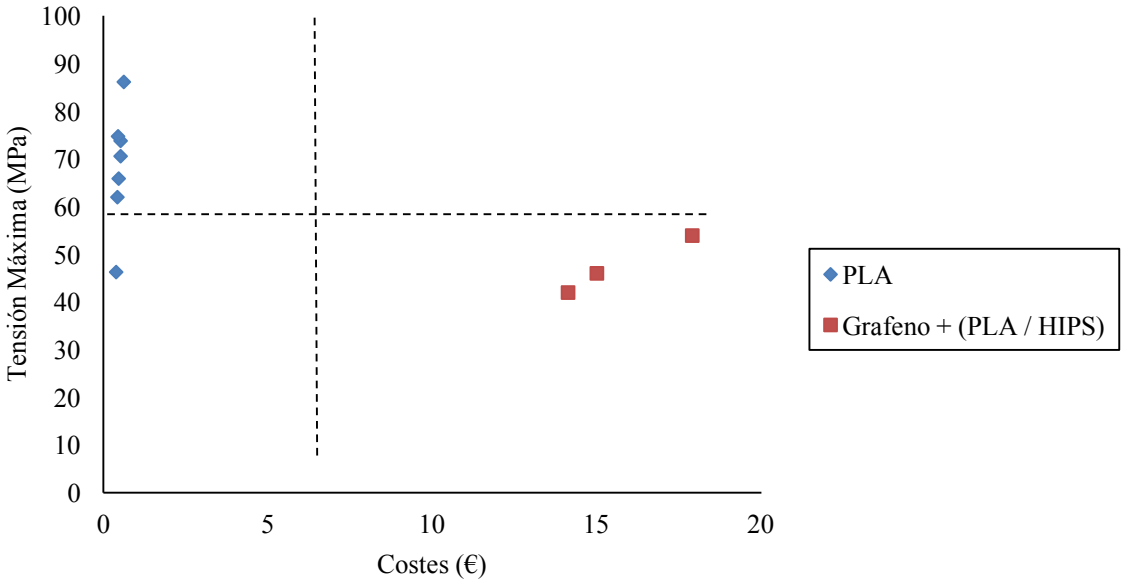


Figura 4-40 Tensión Máxima frente a costes para diferentes condiciones de proceso y material

De forma análoga, la Figura 4-41 muestra la variación de la resiliencia de una probeta empleada en un ensayo de impacto en función del coste de procesamiento de la misma, para los materiales estudiados.

Como se puede apreciar los costes de impresión son algo superiores en algunos casos, pudiendo ser significativamente superiores, sin embargo, siempre se producen mejoras en los valores de resistencia al impacto. En consecuencia, pueden existir circunstancias técnicas que aconsejen utilizar materiales que incorporen grafeno, aunque ello pueda suponer un cierto incremento en los costes de las piezas.

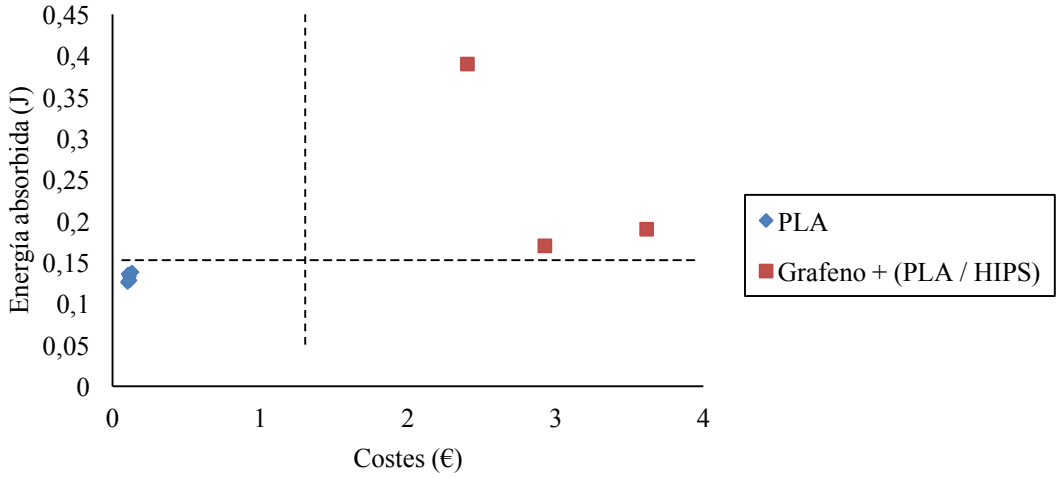


Figura 4-41 Resiliencia frente a costes para diferentes condiciones de proceso y material

4.5 Prototipos

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, se aprecia que una de las propiedades potencialmente más interesantes de la adición de grafeno a los materiales usados en el proceso FDM es la mejora que se produce en la resistencia al impacto. En consecuencia, se ha planteado la fabricación de unos prototipos de piezas a partir de estos materiales y técnicas que puedan ser de aplicación en el ámbito de la Defensa. Para alcanzar este objetivo, se han seleccionado elementos que forman parte del casco del AUV de tipo portátil Ecomapper [43], cuyas especificaciones técnicas y características se encuentran en el Anexo VII.

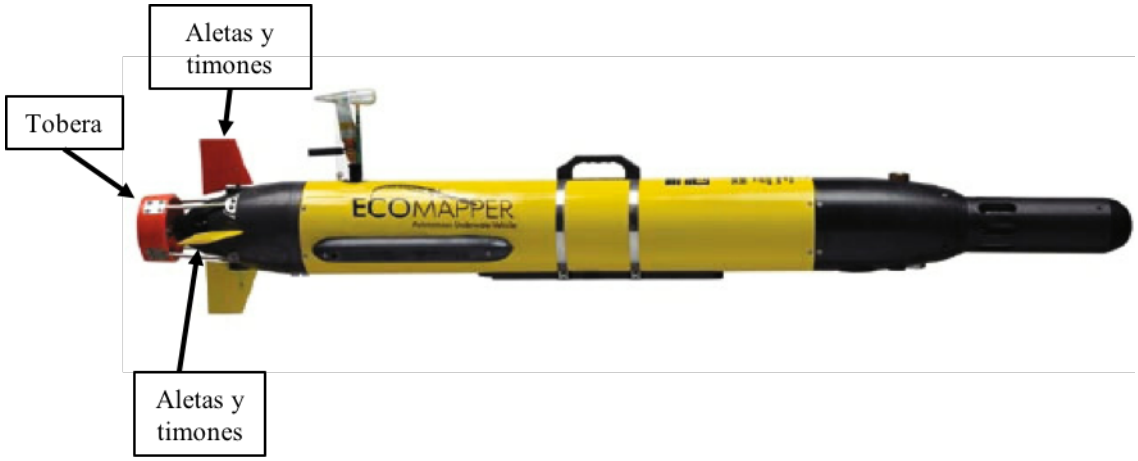


Figura 4-42 Elementos de estudio del AUV Ecomapper

En la popa de dicho AUV, junto al sistema de propulsión, además de la hélice nos encontramos las dos aletas, los dos timones y una tobera (Figura 4-42) que protege a la hélice al tiempo que mejora el rendimiento hidrodinámico de la misma.

Estos últimos elementos (hélice, tobera, aletas y timones) no son partes constitutivas del casco resistente del vehículo y pueden ser de materiales muy diferentes, como por ejemplo aleaciones de cobre (bronces generalmente en el caso de las hélices) y polímeros obtenidos por inyección. Las aletas y timones son, geométricamente iguales, siendo unos elementos que por su posición están muy expuestos a golpes e impactos tanto en su funcionamiento como en la manipulación y maniobras de inmersión y extracción del vehículo. Análogamente, la tobera tiene, entre otras, una función protectora de las palas de la hélice frente a posibles impactos o golpes en su funcionamiento o movimientos.

Ambos elementos deben estar fabricados de materiales que además de ser baja densidad para reducir el consumo de energía y disponer de cierta resistencia a la corrosión deben poseer, por las razones comentadas anteriormente, una significativa resistencia al impacto. Este tipo de requerimientos han conducido nuestro estudio a plantear una sustitución de los materiales y procesos en los que están hechos habitualmente estos elementos por otros como los estudiados en el presente TFG.

En consecuencia, se ha realizado el diseño geométrico de estas dos piezas para poder fabricar en una impresora 3D (FDM) con un polímero con grafeno que proporcione propiedades mejoradas de resistencia al impacto respecto a los materiales que habitualmente se emplean. Tanto la tobera como las aletas y timones suelen tener una geometría de perfil tipo NACA (*Nacional Advisory Committee for Aeronautics*) como las que se indican a continuación en la Figura 4-43. Las características geométricas de estos perfiles se encuentran en el Anexo VIII.

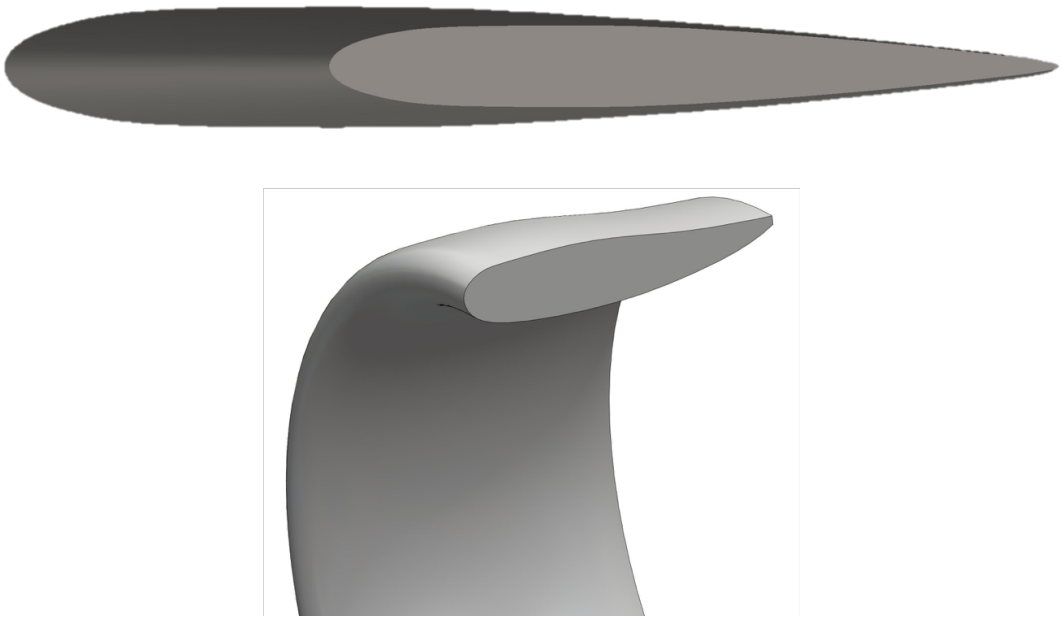


Figura 4-43 Perfiles NACA del timón y la tobera

El material utilizado para la impresión ha sido un filamento de 1,75 mm compuesto de una matriz de poliestireno (HIPS) con fibra de carbono y grafeno. Como se ha podido demostrar en las secciones 4.2 y 4.4, donde se describieron los ensayos y los resultados de resistencia a tracción e impacto, se trata de un material de alta resistencia al impacto.

Las condiciones de impresión que se han empleado en la fabricación de los elementos seleccionados son las mismas. Es decir, se han tomado aquellas combinaciones de parámetros (porcentaje de relleno, espesor de pared, etc.) que permiten obtener una mayor resiliencia. Estos parámetros son:

- Porcentaje de relleno: 100%,
- Espesor de pared: 2 mm,
- Altura de capa: 0,3 mm.

La geometría de la tobera y del timón pueden apreciarse en la Figura 4-44:

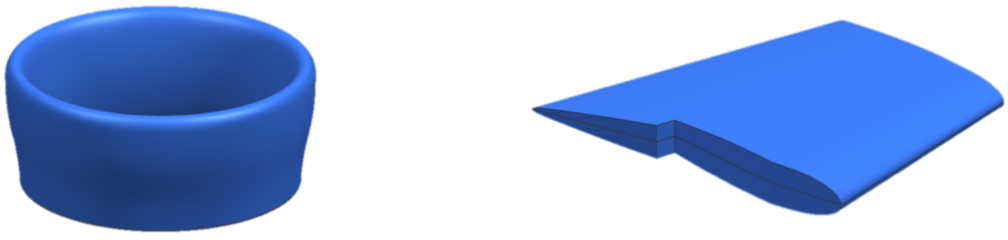


Figura 4-44 Tobera y timón realizados mediante software NX

A continuación se procedió a importar estas piezas al software Cura y a seleccionar los parámetros de impresión anteriormente comentados.

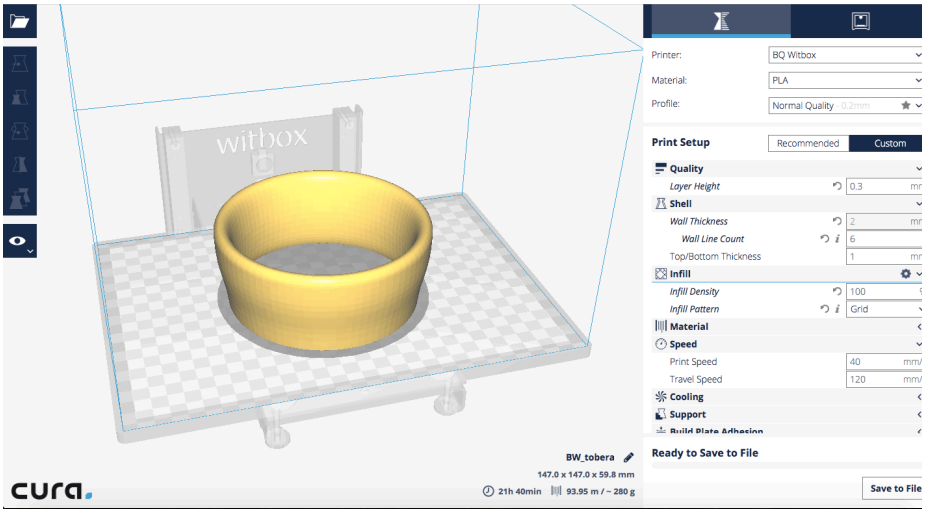


Figura 4-45 Tobera importada al software Cura

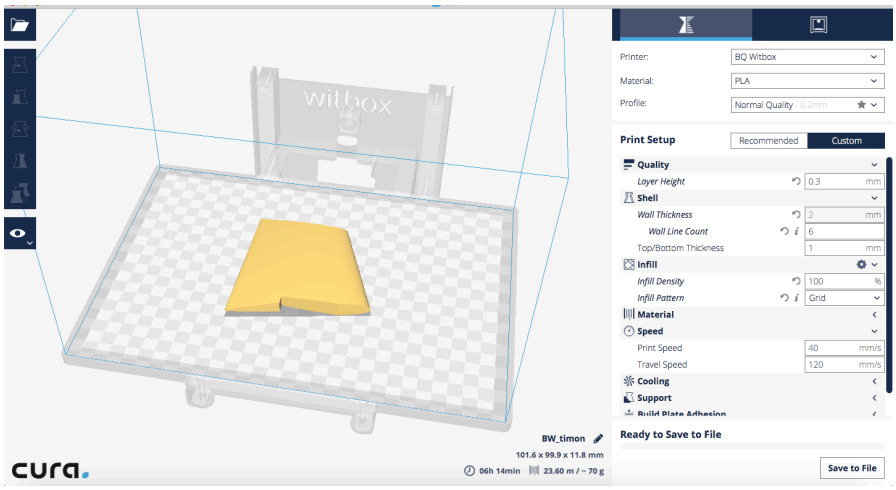


Figura 4-46 Timón importado al software Cura

Para las condiciones de proceso indicadas anteriormente se han realizado los cálculos de tiempo, peso y coste de cada una de las piezas empleando la ecuación de costes del capítulo 3.

	Tiempo (min)	**Peso** (g)	**Coste grafeno** (€)	**Coste PLA** (€)
Tobera	1300	280	59,30	8,12
Aleta	374	70	14,92	2,13

Tabla 4-1 Tiempo de impresión, peso y coste de las piezas

En la tabla anterior se puede observar que la mejora de la resistencia al impacto con respecto a las piezas fabricadas por otros materiales convencionales implica costes superiores, concretamente, para la tobera sería de 59,30 € y para la aleta de 14,92 €, lo que suponen incrementos de costes entre 7 y 8 veces superiores.

	PLA inyectado	PLA impreso	PLA + Grafeno impreso	HIPS + Grafeno impreso
Resiliencia (kJ/m^2)	2,5	3,5	4,75	9,75

Tabla 4-2 Valores de resiliencia de materiales ensayados

Los valores de resiliencia que se indican en la Tabla 4-2 son los obtenidos para las condiciones de impresión donde se presentaban las mejores características mecánicas, es decir, 100% de relleno y 2 mm de espesor de pared para los diferentes materiales estudiados en el presente TFG y para el PLA inyectado, tomado de la Tabla 3-1.

Puesto que en las piezas analizadas se ha utilizado grafeno con HIPS, se puede observar que la resiliencia se incrementa hasta 9,75 kJ/mm^2, casi 3 veces la resiliencia del PLA inyectado (condiciones en las que se fabrican la mayoría de polímeros). No obstante, el precio, como hemos visto se incrementa valores superiores a 8 veces, ya que el precio del PLA inyectado es inferior al impreso en 3D. En consecuencia, en función del tipo de requerimiento que se exija a las piezas y de las circunstancias que concurran, la fabricación de estas piezas, utilizando este tipo de materiales y procesos, puede ser una opción.

En cualquier caso, tener capacidad de imprimir este tipo de materiales, permite tener la posibilidad de sustituir (en muy poco tiempo) la pieza en caso de deterioro o rotura, eliminando o simplificando los problemas de la logística de mantenimiento. También permite, evaluar continuamente diseños potencialmente más eficientes sin incurrir en muchos costes, o sustituir los materiales en los que se fabrique actualmente por otros con mayores prestaciones.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, a continuación se procede a realizar una síntesis de los mismos a modo conclusión. Para facilitar su presentación se han organizado en dos secciones, la primera relativa a la influencia de los parámetros del proceso de impresión y la segunda a la influencia del tipo de material.

En relación con el primero se debe hacer constar que las conclusiones obtenidas son válidas para todos los materiales estudiados, aunque los datos cuantitativos indicados son relativos al PLA ya que se han dispuesto de muchos menos datos experimentales para los materiales con grafeno.

5.1.1 Parámetros del proceso de impresión

5.1.1.1 Porcentaje de relleno

- Incrementos de porcentaje de relleno suponen incrementos de Tensión Máxima, Límite Elástico y Módulo de Elasticidad.
- Los incrementos de la Tensión Máxima y el Módulo de Elasticidad son de tipo lineal mientras que el Límite de Elasticidad y la Elongación no presentan una variación lineal.
- Las tasas de crecimiento de la Tensión Máxima con el porcentaje de relleno oscilan entre el 37% (para espesores de pared de 2 mm) y el 100% (para espesores de pared de 1,2 mm).
- Las tasas de crecimiento de Módulo de Elasticidad con el porcentaje de relleno oscilan entre el 33% (para espesores de pared de 2 mm) y el 88% (para espesores de pared de 1,2 mm).
- El Límite de Elasticidad se incrementa con el porcentaje de relleno, presentándose los mayores incrementos para los menores espesores de pared.
- El porcentaje de relleno tiene muy poca influencia en la resiliencia.
- Los tiempos de fabricación se incrementan linealmente con el porcentaje de relleno hasta un valor del 90%. A partir de este valor el patrón de relleno cambia, provocando un incremento de tiempo muy notable.
- Las tasas de crecimiento de los tiempos de fabricación son del orden del 5%, desde el 10% hasta el 90% del porcentaje de relleno y del 36% a partir de este valor hasta el 100%.

- Los pesos y los costes tienen un comportamiento cualitativamente similar a los tiempos. Estos incrementos en el caso de los pesos pueden ser muy significativos pudiendo llegar a incrementos superiores al 7% en peso para incrementos del 10% en el porcentaje de relleno.

5.1.1.2 Espesor de pared

- Incrementos del espesor de pared suponen incrementos de la Tensión Máxima, Límite Elástico y Módulo de Elasticidad.
- Los mayores incrementos de las tres magnitudes anteriores, se producen para los porcentajes de relleno más bajos (20%). Estos valores son como máximo del orden del 40% para la Tensión Máxima e inferiores al 32% para el Módulo de Elasticidad y Límite Elástico.
- Los incrementos de espesor de pared, en general, incrementan la elongación, aunque se han presentado situaciones contradictorias que requerirían hacer mayor número de experimentos para confirmar la tendencia.
- El espesor de pared, al igual que el porcentaje de relleno, no afecta significativamente a la dureza de las piezas impresas.
- El espesor de pared tiene una influencia despreciable en la resiliencia.
- El incremento del espesor reduce los tiempos de fabricación hasta un 8% entre 1,2 mm y 2 mm de espesor de pared y 100% de relleno para ambos casos.

5.1.2 Tipo de material

- El PLA presenta un comportamiento significativamente superior, con respecto a los compuestos estudiados que incorporan grafeno, en relación con la Tensión Máxima, Límite Elástico y Módulo de Elasticidad.
- La incorporación del grafeno tiene efectos muy positivos en la resistencia al impacto (o resiliencia) de los materiales impresos en 3D. Cuando las condiciones de servicio impliquen valores altos de resistencia al impacto, los compuestos con grafeno mejoran el comportamiento con respecto a los materiales que no lo incorporan.
- La Dureza del material, no se ve afectada por la incorporación de grafeno a los materiales de impresión.
- La adición de grafeno a materiales de impresión en 3D incrementa los costes de una pieza de forma muy significativa no suponiendo mejoras en su resistencia a esfuerzos de tracción.
- El incremento de los costes de piezas impresas con materiales que incorporen grafeno puede ser compensado, en determinadas circunstancias, por la importante mejora que se produce en los valores de la resiliencia.
- Cuando los requerimientos de uso impliquen una alta resistencia al impacto, las piezas impresas en 3D de materiales con grafeno pueden llegar a ser una opción técnicamente muy interesante.

5.2 Líneas futuras

A continuación, se indican algunas posibles líneas de investigación y desarrollo que podrían ser realizadas en un futuro. Se entiende que todas ellas pueden ser susceptibles de aplicación e interés para Defensa.

- Estudiar posibles usos del grafeno en procesos de impresión 3D de interés para Defensa, como UAV o AUV.

- Extender el estudio realizado con un mayor número de experimentos para ampliar la precisión de los resultados obtenidos.
- Realizar estudios complementarios que incluyan los parámetros de proceso de impresión no contemplados en el presente TFG tales como, velocidad de extrusión, patrón de relleno o altura de capa.
- Realizar estudios del comportamiento y prestaciones de materiales impresos en 3D mediante otros ensayos mecánicos como flexión, fatiga o torsión.
- Estudiar el comportamiento mecánico de otros tipos de materiales que incorporen grafeno (ABS, PET, ULTEM, etc.).
- Estudiar la influencia de los parámetros de proceso y tipo de material en la resistencia de los mismos a diferentes condiciones ambientales (humedad, corrosión, salinidad, etc.)
- Estudiar la influencia de las condiciones de procesamiento en las capacidades relativas a conductividad eléctrica y térmica.

6 BIBLIOGRAFÍA

[1] «Tecnologías disruptivas y sus efectos sobre la seguridad,» Centro Superior de Estudios de la Defensa Nacional, 2015.

[2] «Nanociencia, nanotecnología y defensa. Monografía 142,» Ministerio de Defensa, 2014.

[3] Intellectual Property Office, «Graphene. The worldwide patent landscape in 2015,» Intellectual Property Office, Newport, UK, 2015.

[4] J. M. Riola, «Propiedades y aplicaciones del grafeno,» Ministerio de Defensa, 2013.

[5] EC Workshop on Additive Manufacturing, «Additive Manufacturing in FP7 and Horizon 2020,» European Comission, Bruselas, 2014.

[6] «3D Printing: The Next Revolution in Industrial Manufacturing,» [En línea]. Available: https://pressroom.ups.com/mobile0c9a66/assets/pdf/pressroom/infographic/UPS_3D_Printing_executive%20summary.pdf. [Último acceso: 24 Enero 2017].

[7] M. Kückelhaus, «3D Printing and the future of supply chains.,» DHL Customer Solutions & Innovation, Troisdorf, Germany, 2016.

[8] J. Gonzalez, M. A. Hernandez y F. Guinea, «Electrónica del grafeno,» *Investigación y Ciencia,* pp. 42-49, Septiembre 2010.

[9] «El grafeno,» 31 Diciembre 2014. [En línea]. Available: http://www.mundodelgrafeno.com/2014/12/chaleco-antibalas-de-grafeno.html. [Último acceso: 5 Febrero 2017].

[10] Universidad Politécnica de Cartagena, «Universidad Politécnica de Cartagena,» 22 Enero 2016. [En línea]. Available: http://www.upct.es/saladeprensa/notas.php?id=4638. [Último acceso: 17 Enero 2017].

[11] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu y et al, «Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for

transparent electrodes,» *Nature Nanotechnology,* vol. 5, pp. 574-578, 2010.

[12] «Zona táctica,» [En línea]. Available: http://www.zonatactica.es/94-vision-nocturna-prismaticos-visores. [Último acceso: 17 Febrero 2017].

[13] C. Emery, 10 Julio 2009. [En línea]. Available: http://www.princeton.edu/engineering/news/archive/?id=976. [Último acceso: 17 Enero 2017].

[14] W. Hu, C. Peng, W. Luo, M. Lv, X. Li y D. Li, «Graphene-Based Antibacterial Paper,» Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 2010.

[15] M. McCrae, «Mining.com,» 2 Abril 2013. [En línea]. Available: http://www.mining.com/three-countries-dominate-graphene-patents-71795/. [Último acceso: 22 Enero 2017].

[16] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos y K. A. Jenkins, «100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene,» *Science Magazine,* vol. 327, p. 662, 5 Febrero 2010.

[17] «3D Hubs,» Enero 2017. [En línea]. Available: https://www.3dhubs.com/what-is-3d-printing. [Último acceso: 27 Febrero 2017].

[18] K. Wong y A. Hernandez, «A Review of Additive Manufacturing,» *ISRN Mechanical Engineering,* vol. 2012, p. 10, 2012.

[19] ETH Zürich, «Additively: your access to 3D printing,» 1 Marzo 2015. [En línea]. Available: https://www.additively.com/en/. [Último acceso: 2017 Enero 29].

[20] I. Gibson, D. W. Rosen y B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies. Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing, Nueva York, 2010, p. 472.

[21] «3D Natives,» Octubre 2016. [En línea]. Available: http://www.3dnatives.com/es/top-10-aplicaciones-militares-3d-05102016/. [Último acceso: 4 Febrero 2017].

[22] C. Arrastio y R. Navarro, «Despliegue y capacidades sanitarias en la región oeste de Afganistán (provincia de Badghis y Herat) de agosto a noviembre 2012,» *Sanidad Militar,* vol. 69, nº 1, pp. 48-60, 2013.

[23] C. Garcia Lucio, «Investigadores españoles crean una bioimpresora en 3D de piel humana,» *El Mundo,* 23 Enero 2017.

[24] M. Maher, Interviewee, *DARPA's advanced 3D printing research.* [Entrevista]. 2 Agosto 2016.

[25] R. Jiménez Pacheco, C. Cajal Hernando, J. Santolaria Mazo, M. Pueo Arteta, R. Acero Cacho, M. Torralba Gracia y J. A. Albajez García, «Tecnologías de impresión 3D para su uso logístico en operaciones,» de *Tecnologías de impresión 3D para su uso logístico en operaciones*, Zaragoza, 2014.

[26] S. Liberatore, «The personalised Drones you don´t want to see flying towards you: US Army reveals system to 3D prints craft on the battlefield,» *Daily Mail,* 19 Febrero 2016.

[27] D. McNally, «US. Army,» 16 Febrero 2016. [En línea]. Available: https://www.army.mil/article/162445/Army_selects_3_D_printed_unmanned_aircraft_systems_concept_for_future_experiment/?from=RSS). [Último acceso: 27 Enero 2017].

[28] J. Sanchez, «Revista Naval,» 10 Octubre 2013. [En línea]. Available: http://www.revistanaval.com/noticia/20131011-110543-cazaminas-clase-segura-series-mcm-minesniper-pluto-plus. [Último acceso: Enero 28 2017].

[29] J. M. Navarro, «Defensa.com,» 14 Diciembre 2013. [En línea]. Available: http://www.defensa.com/frontend/defensa/vehiculos-submarinos-no-tripulados-nuevo-dominio-mar-vn11039-vst169. [Último acceso: 2017 Marzo 16].

[30] «MarineBuzz.com,» 23 Mayo 2009. [En línea]. Available: http://www.marinebuzz.com/2009/05/23/usnavy-unmanned-underwater-vehicles-look-for-hh-60-seahawk-helicopter/. [Último acceso: 26 Febrero 2017].

[31] Z. Quin, G. S. Jung, M. J. Kang y M. J. Buehler, «The mechanics an design of a lightweight three-dimensional graphene assembly,» *Sciencie Advances,* vol. 3, pp. 1-8, 2017.

[32] E. Westein, «Wolfram Mathworld,» Wolfram Research Inc., [En línea]. Available: http://mathworld.wolfram.com/Gyroid.html. [Último acceso: 15 Febrero 2017].

[33] D. L. Chandler, «Researchers design one of the strongest, lightest materials known,» *MIT News,* 6 Enero 2017.

[34] Filament2Print S.L., «Filament2Print,» 2016. [En línea]. Available: http://filament2print.com/es/199-grafeno. [Último acceso: 2017 Febrero 1].

[35] Jü, «Wikimedia commons,» Noviembre 2012. [En línea]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/79/Polylactides_Formulae_V.1.svg. [Último acceso: 2017 Febrero 4].

[36] R. Auras, L. Lim, E. Selke y H. Tsuji, Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Application, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons INC, 2010.

[37] AENOR , UNE-EN ISO 527-1 Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: principios generales., Madrid, Madrid: AENOR, 2012, p. 34.

[38] AENOR , UNE-EN ISO 527-2. Plásticos. Determicacion de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión., Madrid, Madrid: AENOR, 2012, p. 18.

[39] AENOR, UNE-EN ISO 179-1. Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: ensayo de impacto no instrumentado., Madrid, Madrid: AENOR, 2011, p. 30.

[40] R. Diosdado, Manual de usuario: Cura 14.07, 2014, p. 32.

[41] V. Vega, J. Clements, T. Lam, A. Abad, B. Fritz, N. Ula y O. Es-Said, «The effect of layer orientation on the mechanical properties and microestructure of a polymer,» *Journal of materials*

engineering and performance, vol. 20, nº 6, pp. 978-988, 2011.

[42] K. Alvarez, R. Lagos y M. Aizpun, «Influencia del porcentaje de relleno en la resistencia mecánica en impresión 3D, por medio del método de Modelado por Deposición Fundida (FDM),» *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería.,* vol. 24, 15 Abril 2016.

[43] YSI, «YSI systems,» 2016. [En línea]. Available: https://www.ysi.com/ecomapper. [Último acceso: 27 Febrero 2017].

[44] A. M. Forster, «Materials Testing Standards for Additive Manufacturing of Polymer Materials: State of the Art and Standards Applicability.,» Gaithersburg, 2015.

ANEXO I: FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD DEL FILAMENTO CONDUCTIVO DE GRAFENO

1. Identification of substance:

Product name: Conductive Graphene Filament

Synonyms: graphene 3d printing filament

Prepared on 04/15/2015

This form is subject to changes

All Materials Sold by Black Magic 3D are for Research & Development Only.

2. Composition/Data on components:

• Chemical characterization:

Description: (CAS#) Graphene, (CAS# 7782-42-5), Polymathic Acid (CAS# 26100-51-6)

• Identificationnumber(s):

3. Hazards identification

Hazard description: May cause skin irritation for some individuals

Ingestion: Do not ingest. If ingested, contact a poison control center immediately

• Information pertaining to particular dangers for man and environment

R 38 Irritating to skin.

4. First aid measures

• After skin contact

If irritation occurs, immediately wash with water and soap and rinse thoroughly.

• After eye contact

Rinse opened eye for several minutes under running water. Then consult a doctor.

• **After swallowing** Rinse mouth for several minutes with water. Seekimmediate medical advice.

5. Fire fighting measures

Conductive Graphene Filament is combustible. Will emit irritating fumes if burned.

• **Suitable extinguishing agents:** CO2, extinguishing powder or water spray. Fight larger fires with water spray.

• Special hazards caused by the material, its products of combustion or resulting gases: In case of fire, the following can be released: Carbon monoxide (CO)

• Protective equipment: Wear self-contained respirator. Wear fully protective impervious suit.

6. Accidental releasemeasure

• **Person-related safety precautions:** Wear protective equipment. Keep unprotected persons away. Ensure adequate ventilation

• Measures for environmental protection:

Do not flush into surface water or sanitary sewer system. Do not allow material to contaminate ground water system.

• **Measures for cleaning/collecting:** Collect mechanically, use a suitable tight container

• Additional information:

See Section 7 for information on safe handling

See Section 8 for information on personal protection equipment.

See Section 13 for disposal information.

7. Handling and storage

• **Information for safe handling:** Store with desiccant in a cool, dry place in tightly closed containers. Provide good ventilation at the workplace.

• **Information about protection against explosions and fires:** No special measures required.

• **Requirements to be met by storerooms and receptacles:** No special requirements.

• **Further information about storage conditions**: Store in cool, dry conditions with desiccant in well-sealed containers.

8. Exposure controls and personal protection

• **General protective and hygienic measures:**

The usual precautionary measures for handling chemicals should be followed. Keep away from foodstuffs, beverages and feed.

Wash hands before breaks and at the end of work.

Avoid contact with the eyes.

• **Breathing equipment:**

Use suitable respirator when high concentrations are present.

• **Protection of hands:** Impervious gloves

• **Eye protection:** Safety glasses

• **Body protection:** Protective work clothing.

9. Physical and chemical properties:

• **General Information**

• **Form:** Solid

• **Color:** Black

• **Odor:** Odorless

• Change in condition

• **Melting point/Melting range:** 170-240 degrees Celsius

• **Boiling point/Boiling range:** Not determined

• **Sublimation temperature / start:** Not determined

• **Flash point:** Not applicable

• **Ignition temperature:** Not determined

• **Decomposition temperature:** Not determined

• **Danger of explosion:** Product does not present an explosion hazard.

• **Explosion limits:**

• **Lower:** Not determined

• **Upper:** Not determined

• **Vapor pressure:** Not determined

• **Density:** Not Determined

• **Solubility in / Miscibility with Water:** none**.**

10. Stability and reactivity

• **Thermal decomposition / conditions to be avoided:**

Decomposition will not occur if used and stored according to specifications.

• **Materials to be avoided:** Oxidizing agents

• **Dangerous reactions** No dangerous reactions known

• **Dangerous products of decomposition:** Carbon monoxide and carbon dioxide

11. Toxicological information

• **Acute toxicity:**

• **Primary irritant effect:**

• **On the skin:** Irritant to skin and mucous membranes**.**

• **On the eye:** Irritating effect**.**

• **Sensitization:** No sensitizing effects known.

• **Subacute to chronic toxicity:** The inhalation of graphite, both natural and synthetic, has caused pneumoconiosis in exposed workers. The pneumoconiosis found is similar to coal worker's pneumoconiosis.

• **Additional toxicological information:** To the best of our knowledge the acute and chronic toxicity of this substance is not fully known. No classification data on carcinogenic properties of this material is available from the EPA, IARC, NTP, OSHA or ACGIH.

12 Ecological information

• **General notes:** Do not allow material to be released to the environment without proper governmental permits.

• **Biodegradability:** Biodegradable

13. Transport information

Not a hazardous material for transportation.

• **DOT regulations: Hazard class:** None

• **Land transport ADR/RID (cross-border)**

• **ADR/RID class:** None

• **Maritime transport IMDG:**

• **IMDG Class:** None

• Air transport ICAO-TI and IATA-DGR:

• ICAO/IATA Class: None

• Transport/Additional information: Not dangerous according to the above specifications**.**

14. Regulations

• Product related hazard information:

• National regulations

TSCA: None of the ingredients is listed**.**

Clean Air Act: None of the ingredients is listed.

Clean Water Act: None of the ingredients is listed.

• Information about limitation of use:

For use only by technically qualified individuals.

15. Other information:

Employers should use this information only as a supplement to other information gathered bythem, and should make independent judgment of suitability of this information to ensure properuse and protect the health and safety of employees. This information is furnished without warranty, and any use of the product not in conformance with this Material Safety Data Sheet, orin combination with any other product or process, is the responsibility of the user.

ANEXO II: MEDICIONES DE PESO DE LAS PROBETAS

Probetas para ensayos de tracción (PLA)			
Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Peso (g)
100%	2	probeta 1	20,83
		probeta 2	20,89
		probeta 3	20,87
		probeta 4	20,71
		probeta 5	20,83
60%	1,2	probeta 1	18,35
		probeta 2	18,29
		probeta 3	18,31
		probeta 4	18,32
		probeta 5	18,26
	1,6	probeta 1	18,59
		probeta 2	18,59
		probeta 3	18,55
		probeta 4	18,64
		probeta 5	18,63
	2	probeta 1	19,33
		probeta 2	19,22
		probeta 3	19,31
		probeta 4	19,3
		probeta 5	19,32
20%	1,2	probeta 1	13,21
		probeta 2	13,21
		probeta 3	13,08
		probeta 4	13,21
		probeta 5	13,21
	1,6	probeta 1	15,05
		probeta 2	15,17
		probeta 3	15,22
		probeta 4	15,09
		probeta 5	15,15
	2	probeta 1	16,58
		probeta 2	16,44
		probeta 3	16,39
		probeta 4	16,67
		probeta 5	16,94

Probetas para ensayos de resiliencia (PLA)			
Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Peso (g)
100	2	probeta 1	4,16
		probeta 2	4,16
		probeta 3	4,18
		probeta 4	4,14
		probeta 5	4,15
60	1,2	probeta 1	3,72
		probeta 2	3,75
		probeta 3	3,74
		probeta 4	3,75
		probeta 5	3,77
	1,6	probeta 1	4,06
		probeta 2	4,04
		probeta 3	4,04
		probeta 4	4,04
		probeta 5	4,05
	2	probeta 1	3,96
		probeta 2	4
		probeta 3	3,91
		probeta 4	3,92
		probeta 5	3,99
20	1,2	probeta 1	3,36
		probeta 2	3,38
		probeta 3	3,37
		probeta 4	3,37
		probeta 5	3,38
	1,6	probeta 1	3,93
		probeta 2	3,9
		probeta 3	3,93
		probeta 4	3,9
		probeta 5	3,9
	2	probeta 1	4,29
		probeta 2	4,26
		probeta 3	4,28
		probeta 4	4,25
		probeta 5	4,27

Probetas para ensayos de tracción (Grafeno)				
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Peso (g)
Grafeno y PLA	100%	2	probeta 1	19,09
			probeta 2	19,93
			probeta 3	19,85
Grafeno y PLA	20%	2	probeta 1	15,04
			probeta 2	14,88
			probeta 3	14,88
Grafeno y HIPS	100%	2	probeta 1	17,31
			probeta 2	17,68
			probeta 3	17,71

Probetas para ensayos de resiliencia (Grafeno)				
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Peso (g)
Grafeno y PLA	100	1,2	probeta 1	2,93
			probeta 2	3,15
			probeta 3	3,1
			probeta 4	2,92
			probeta 5	3,147
	60	1,2	probeta 1	3,48
			probeta 2	3,38
			probeta 3	3,52
			probeta 4	3,51
			probeta 5	3,35
	20	1,2	probeta 1	3,73
			probeta 2	No ensayada
			probeta 3	No ensayada
			probeta 4	3,71
			probeta 5	No ensayada
Grafeno y HIPS	100	2	probeta 1	2,79
			probeta 2	2,8
			probeta 3	2,8
			probeta 4	2,78
			probeta 5	2,79
			probeta 6	2,8
			probeta 7	2,81
			probeta 8	2,8
			probeta 9	2,79
			probeta 10	2,79

ANEXO III: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN

Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie (PLA)	Límite Elástico (MPa)
100	2	probeta 1	64,81650
		probeta 2	64,81650
		probeta 3	62,77350
		probeta 4	73,33975
		probeta 5	61,44150
60	1,2	probeta 1	51,58200
		probeta 2	46,04880
		probeta 3	57,02930
		probeta 4	57,60740
		probeta 5	39,25980
	1,6	probeta 1	67,13280
		probeta 2	63,87500
		probeta 3	63,94530
		probeta 4	65,26560
		probeta 5	65,59380
	2	probeta 1	65,28900
		probeta 2	65,41800
		probeta 3	59,36925
		probeta 4	66,51950
		probeta 5	65,97650
20	1,2	probeta 1	No ensayada
		probeta 2	No ensayada
		probeta 3	No ensayada
		probeta 4	43,54300
		probeta 5	38,90820
	1,6	probeta 1	44,98630
		probeta 2	57,09570
		probeta 3	55,10350
		probeta 4	55,19530
		probeta 5	42,31250
	2	probeta 1	54,53125
		probeta 2	44,11325
		probeta 3	57,47850
		probeta 4	56,84175
		probeta 5	54,32225

Probetas para ensayos de tracción (Grafeno)				
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Límite Elástico (MPa)
Grafeno y PLA	100%	2	probeta 1	32,34960
			probeta 2	37,53520
			probeta 3	40,19920
Grafeno y PLA	20%	2	probeta 1	24,84960
			probeta 2	29,39840
			probeta 3	38,95310
Grafeno y HIPS	100%	2	probeta 1	23,17770
			probeta 2	41,98630
			probeta 3	42,32230

Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie (PLA)	Elongación (%)
100	2	probeta 1	3,47846
		probeta 2	3,25852
		probeta 3	2,01185
		probeta 4	3,36963
		probeta 5	3,09852
60	1,2	probeta 1	2,43185
		probeta 2	3,09852
		probeta 3	1,87630
		probeta 4	2,13556
		probeta 5	3,46889
	1,6	probeta 1	2,98741
		probeta 2	2,92519
		probeta 3	3,01185
		probeta 4	2,98741
		probeta 5	2,78963
	2	probeta 1	2,33259
		probeta 2	2,49333
		probeta 3	2,04889
		probeta 4	2,85111
		probeta 5	3,30815
20	1,2	probeta 1	No ensayada
		probeta 2	No ensayada
		probeta 3	No ensayada
		probeta 4	1,75259
		probeta 5	2,14741
	1,6	probeta 1	2,74000
		probeta 2	2,08593
		probeta 3	2,11037
		probeta 4	2,16000
		probeta 5	2,64148
	2	probeta 1	2,41926
		probeta 2	2,29556
		probeta 3	1,90074
		probeta 4	2,20963
		probeta 5	2,64148

Probetas para ensayos de tracción (Grafeno)				
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Elongación (%)
Grafeno y PLA	100%	2	probeta 1	1,88815
			probeta 2	1,83852
			probeta 3	1,88815
Grafeno y PLA	20%	2	probeta 1	1,51778
			probeta 2	1,80222
			probeta 3	1,54296
Grafeno y HIPS	100%	2	probeta 1	2,35778
			probeta 2	1,35778
			probeta 3	1,34519

Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie (PLA)	Módulo de Elasticidad (GPa)
100	2	probeta 1	5,54
		probeta 2	5,63
		probeta 3	5,58
		probeta 4	5,77
		probeta 5	5,87
60	1,2	probeta 1	4,41
		probeta 2	4,51
		probeta 3	3,74
		probeta 4	4,45
		probeta 5	4,16
	1,6	probeta 1	4,78
		probeta 2	2,85
		probeta 3	4,67
		probeta 4	4,86
		probeta 5	4,36
	2	probeta 1	5,06
		probeta 2	5,10
		probeta 3	5,07
		probeta 4	5,10
		probeta 5	5,11
20	1,2	probeta 1	3,13
		probeta 2	No ensayada
		probeta 3	No ensayada
		probeta 4	3,50
		probeta 5	3,31
	1,6	probeta 1	4,05
		probeta 2	4,03
		probeta 3	4,07
		probeta 4	4,15
		probeta 5	3,82
	2	probeta 1	4,42
		probeta 2	4,16
		probeta 3	4,48
		probeta 4	4,61
		probeta 5	4,64

Probetas para ensayos de tracción (Grafeno)				
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Módulo de Elasticidad (GPa)
Grafeno y PLA	100%	2	probeta 1	4,40
			probeta 2	5,25
			probeta 3	4,64
Grafeno y PLA	20%	2	probeta 1	3,08
			probeta 2	4,15
			probeta 3	4,32
Grafeno y HIPS	100%	2	probeta 1	3,42
			probeta 2	5,02
			probeta 3	5,08

Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie (PLA)	Tensión máx. (Mpa)
100	2	probeta 1	92,26950
		probeta 2	85,70700
		probeta 3	81,27730
		probeta 4	85,92580
		probeta 5	85,71090
60	1,2	probeta 1	73,50000
		probeta 2	72,66410
		probeta 3	60,83590
		probeta 4	72,50780
		probeta 5	73,53520
	1,6	probeta 1	75,26560
		probeta 2	74,28520
		probeta 3	71,80080
		probeta 4	75,42580
		probeta 5	72,53520
	2	probeta 1	75,12890
		probeta 2	74,08200
		probeta 3	74,41800
		probeta 4	75,55470
		probeta 5	74,82420
20	1,2	probeta 1	41,60160
		probeta 2	No ensayada
		probeta 3	No ensayada
		probeta 4	47,56840
		probeta 5	49,72660
	1,6	probeta 1	61,91800
		probeta 2	61,51950
		probeta 3	61,39060
		probeta 4	62,42190
		probeta 5	62,73440
	2	probeta 1	68,57030
		probeta 2	60,95310
		probeta 3	63,25780
		probeta 4	66,78520
		probeta 5	69,96090

Probetas para ensayos de tracción (Grafeno)				
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie	Tensión máx. (Mpa)
Grafeno y PLA	100%	2	probeta 1	50,39450
			probeta 2	60,33980
			probeta 3	51,18950
Grafeno y PLA	20%	2	probeta 1	34,18750
			probeta 2	44,65630
			probeta 3	47,03910
Grafeno y HIPS	100%	2	probeta 1	41,02150
			probeta 2	48,22850
			probeta 3	48,64260

ANEXO IV: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE RESILIENCIA

Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie (PLA)	Energía absorbida (J)
100	2	probeta 1	0,15
		probeta 2	0,13
		probeta 3	0,13
		probeta 4	0,12
		probeta 5	0,16
60	1,2	probeta 1	0,13
		probeta 2	0,14
		probeta 3	0,12
		probeta 4	0,12
		probeta 5	0,13
	1,6	probeta 1	0,13
		probeta 2	0,14
		probeta 3	0,13
		probeta 4	0,16
		probeta 5	0,12
	2	probeta 1	0,13
		probeta 2	0,13
		probeta 3	0,17
		probeta 4	0,13
		probeta 5	0,14
20	1,2	probeta 1	0,13
		probeta 2	0,11
		probeta 3	0,12
		probeta 4	0,15
		probeta 5	0,12
	1,6	probeta 1	0,13
		probeta 2	0,12
		probeta 3	0,13
		probeta 4	0,13
		probeta 5	0,17
	2	probeta 1	0,13
		probeta 2	0,12
		probeta 3	0,13
		probeta 4	0,13
		probeta 5	0.14

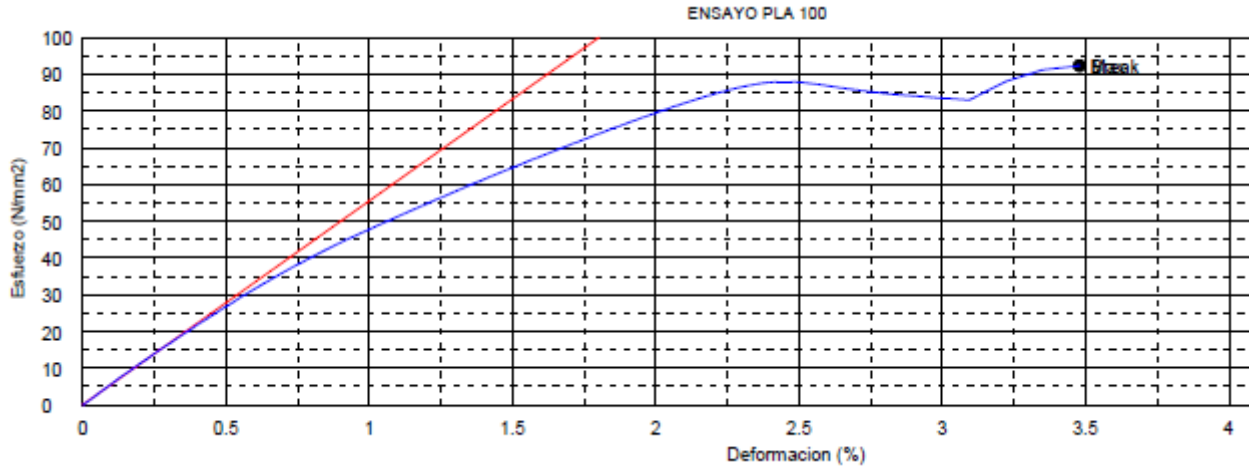
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie (Grafeno)	Energía absorbida (J)
Grafeno y PLA	100	1,2	probeta 1	0,2
			probeta 2	No ensayada
			probeta 3	No ensayada
			probeta 4	0,18
			probeta 5	No ensayada
	60	1,2	probeta 1	0,17
			probeta 2	0,19
			probeta 3	0,17
			probeta 4	0,21
			probeta 5	0,19
	20	1,2	probeta 1	0,19
			probeta 2	0,15
			probeta 3	0,18
			probeta 4	0,18
			probeta 5	0,15
Grafeno y HIPS	100	2	probeta 1	0,38
			probeta 2	0,4
			probeta 3	0,42
			probeta 4	0,38
			probeta 5	0,4
			probeta 6	0,33
			probeta 7	0,39
			probeta 8	0,39
			probeta 9	0,43
			probeta 10	0,38

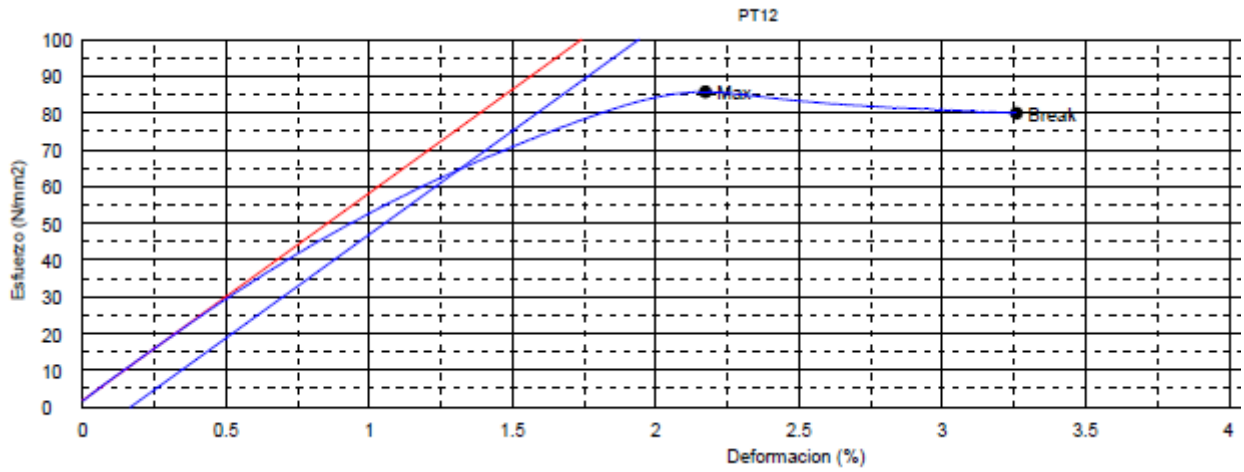
ANEXO V: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DUREZA

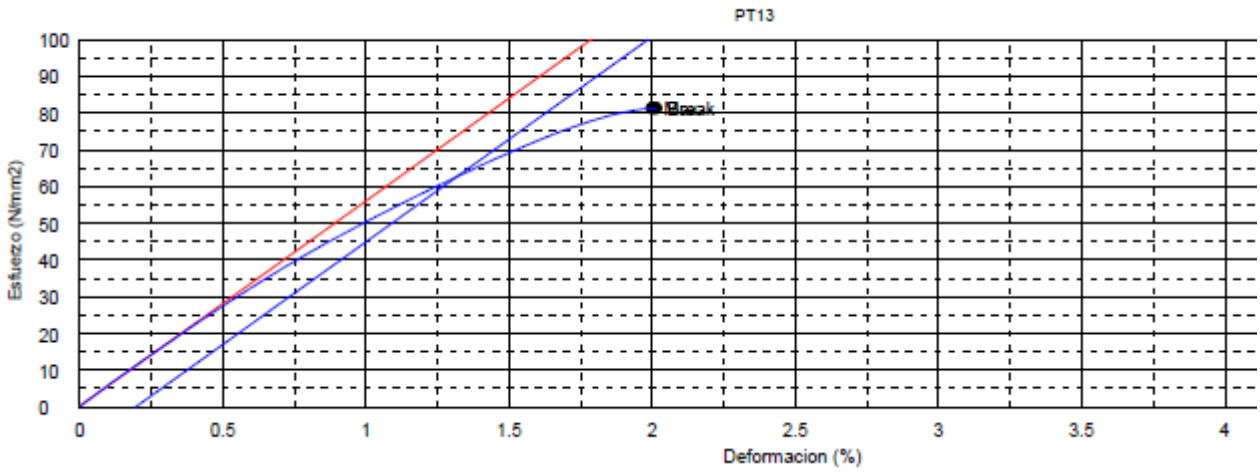
Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared(mm)	Serie (PLA)	Dureza
100	2	probeta 1	82
		probeta 2	84,1
		probeta 3	83,9
		probeta 4	82
		probeta 5	84
60	1,2	probeta 1	85
		probeta 2	86
		probeta 3	85,9
		probeta 4	86
		probeta 5	86
	1,6	probeta 1	85,5
		probeta 2	84
		probeta 3	86
		probeta 4	85
		probeta 5	86
	2	probeta 1	85
		probeta 2	85
		probeta 3	87
		probeta 4	86
		probeta 5	87
20	1,2	probeta 1	85
		probeta 2	86
		probeta 3	86
		probeta 4	85
		probeta 5	86
	1,6	probeta 1	86
		probeta 2	86
		probeta 3	85,9
		probeta 4	87
		probeta 5	86
	2	probeta 1	86,1
		probeta 2	85,9
		probeta 3	86
		probeta 4	84
		probeta 5	84

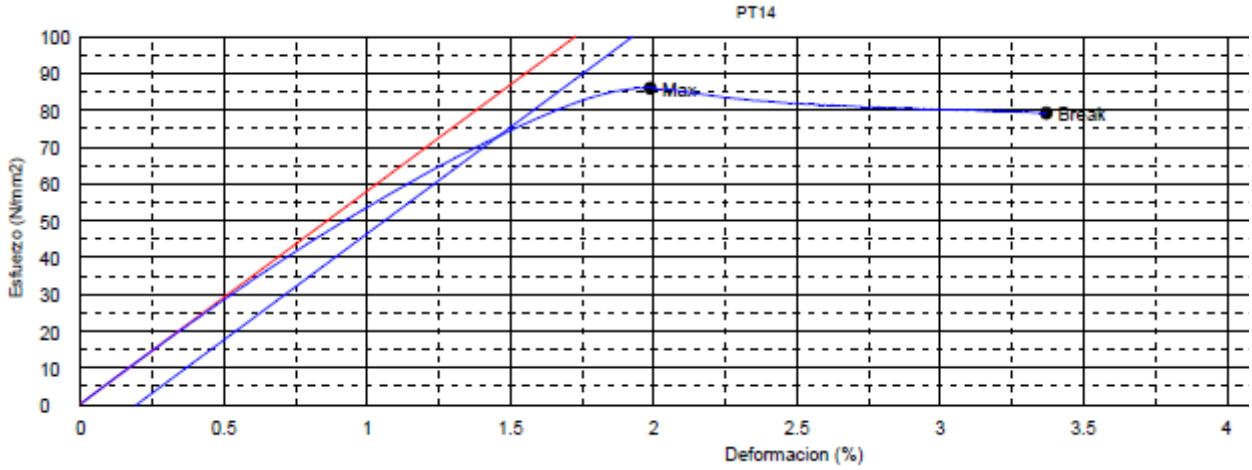
Material	Porcentaje de relleno (%)	Espesor de pared (mm)	Serie (Grafeno)	Dureza
Grafeno y PLA	100	1,2	probeta 1	82
			probeta 2	84
			probeta 3	81
			probeta 4	80
			probeta 5	85
	60	1,2	probeta 1	85
			probeta 2	87
			probeta 3	86
			probeta 4	86
			probeta 5	86
	20	1,2	probeta 1	86
			probeta 2	86
			probeta 3	86
			probeta 4	86
			probeta 5	86
Grafeno y HIPS	100	2	probeta 1	75
			probeta 2	72
			probeta 3	72
			probeta 4	74
			probeta 5	72
			probeta 6	72
			probeta 7	72
			probeta 8	72
			probeta 9	74
			probeta 10	74

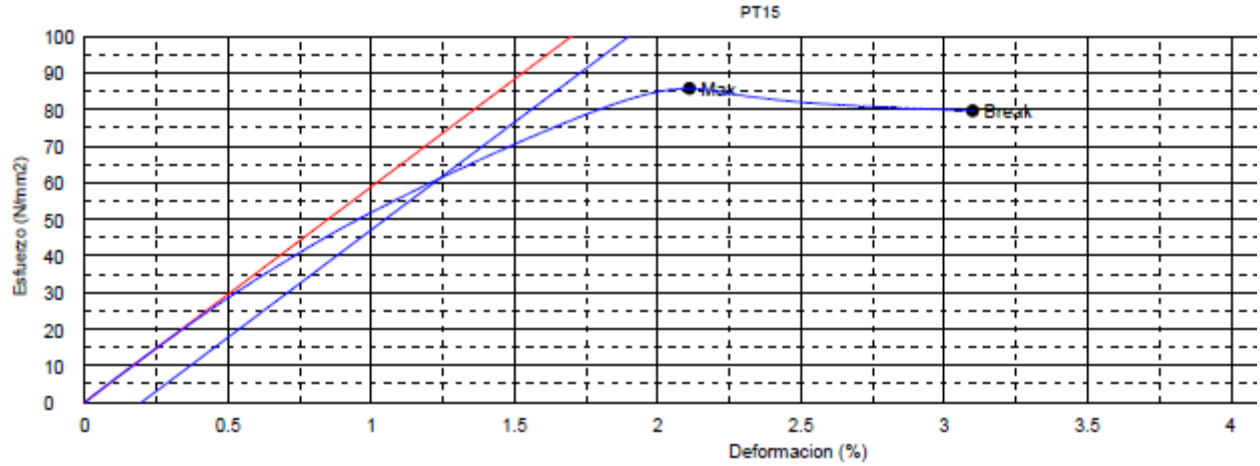
ANEXO VI: CURVAS TENSIÓN-DEFORMACIÓN DE LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN.

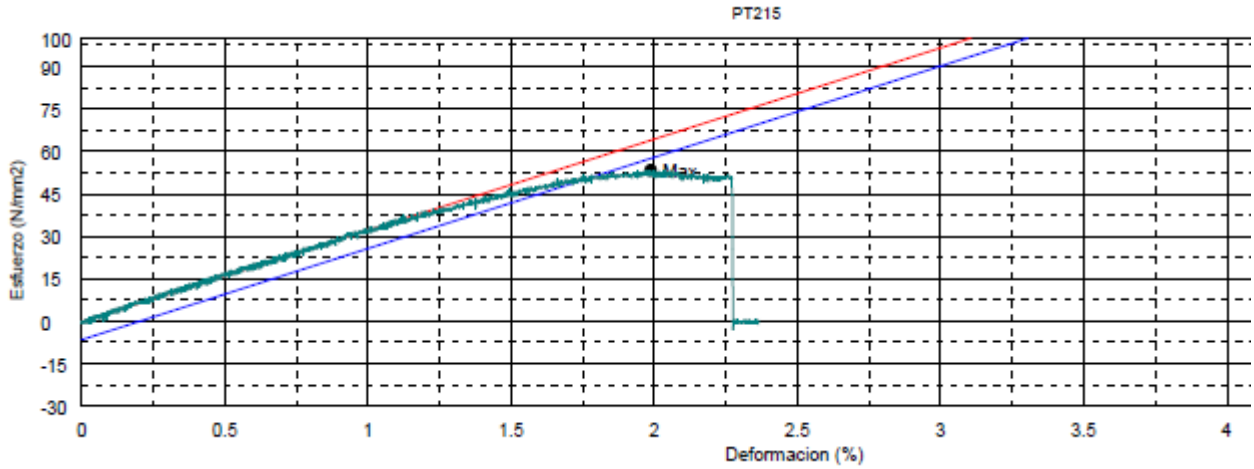


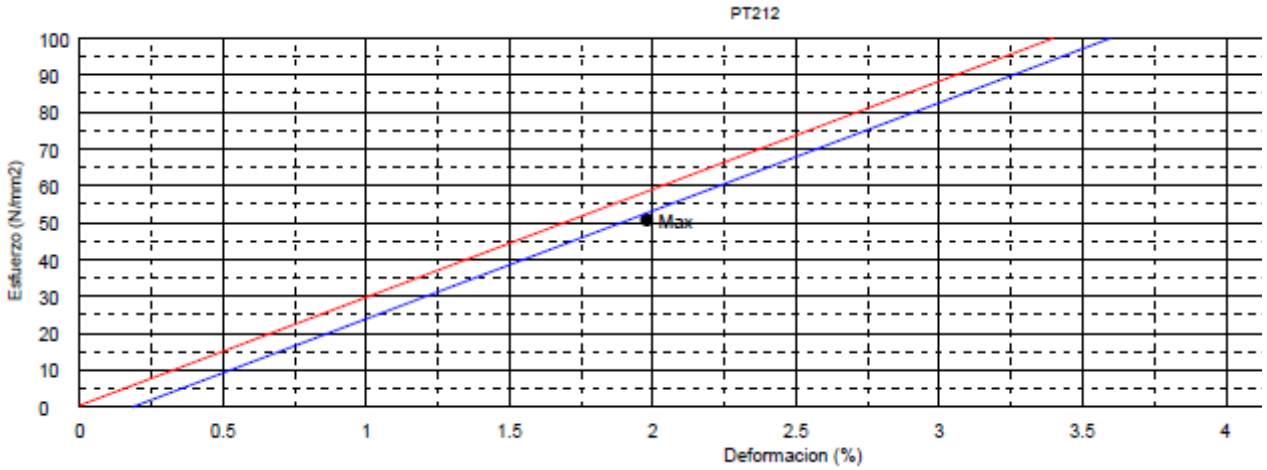


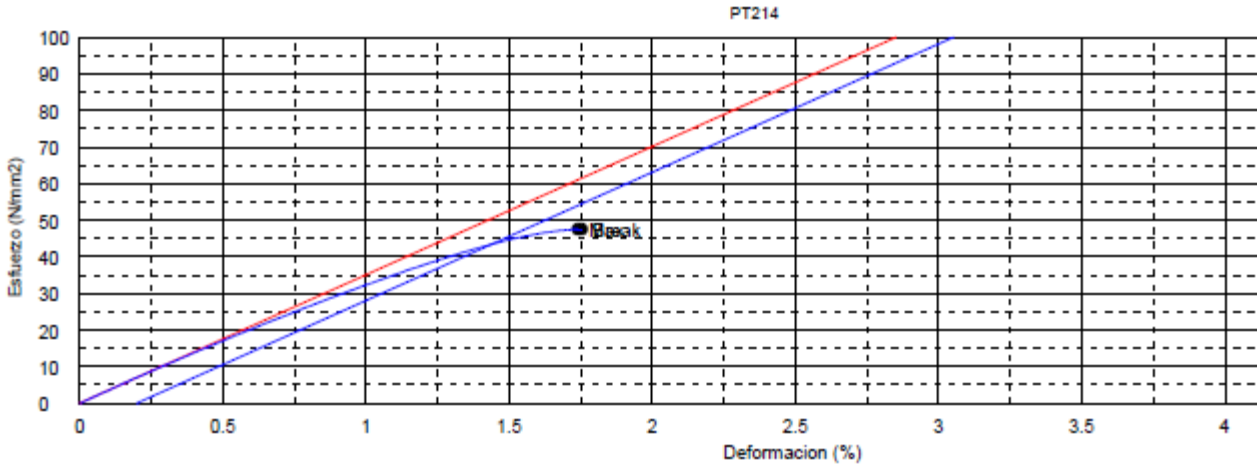


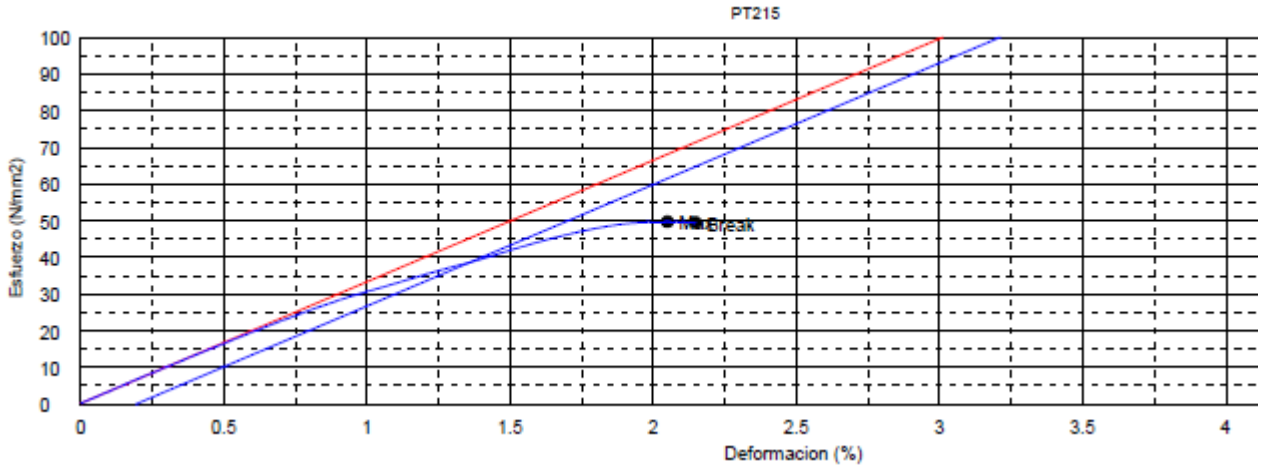

PT14
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

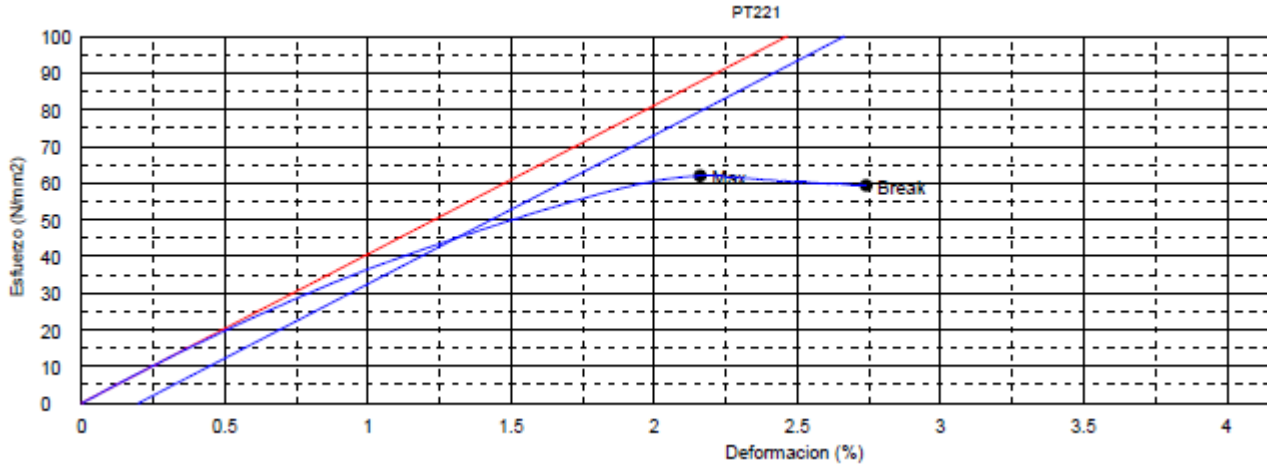

PT15
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

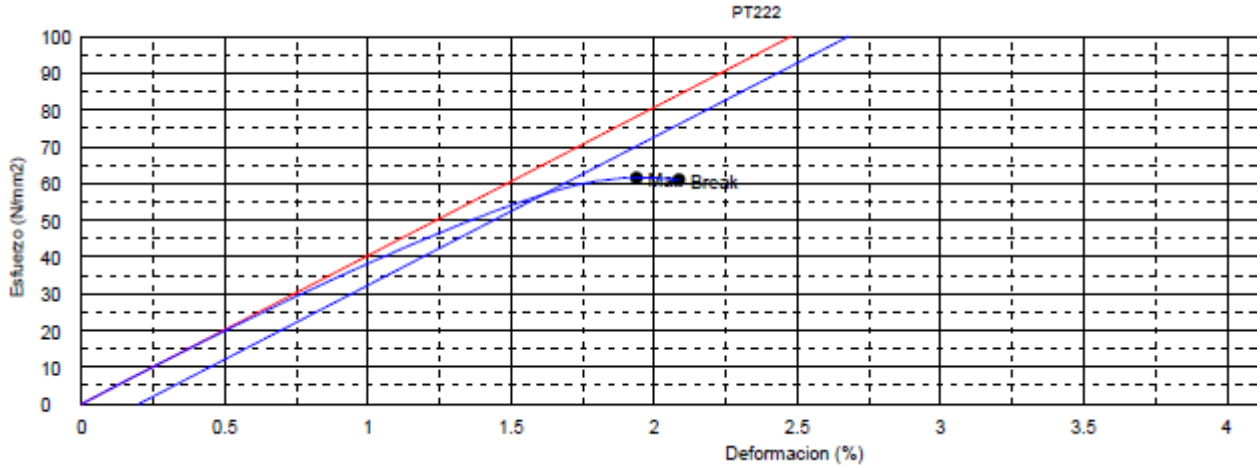

PT215
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max

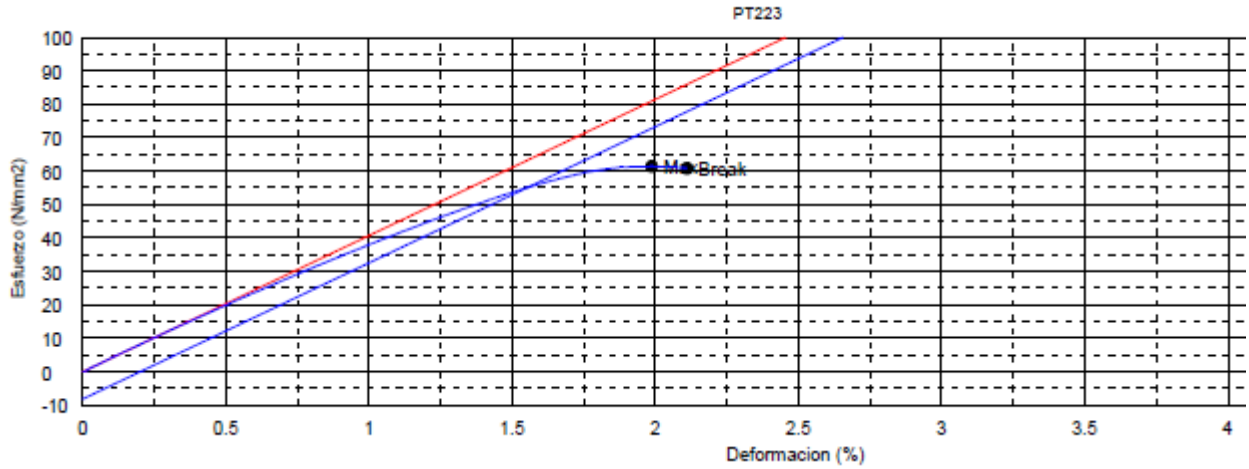

PT212
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

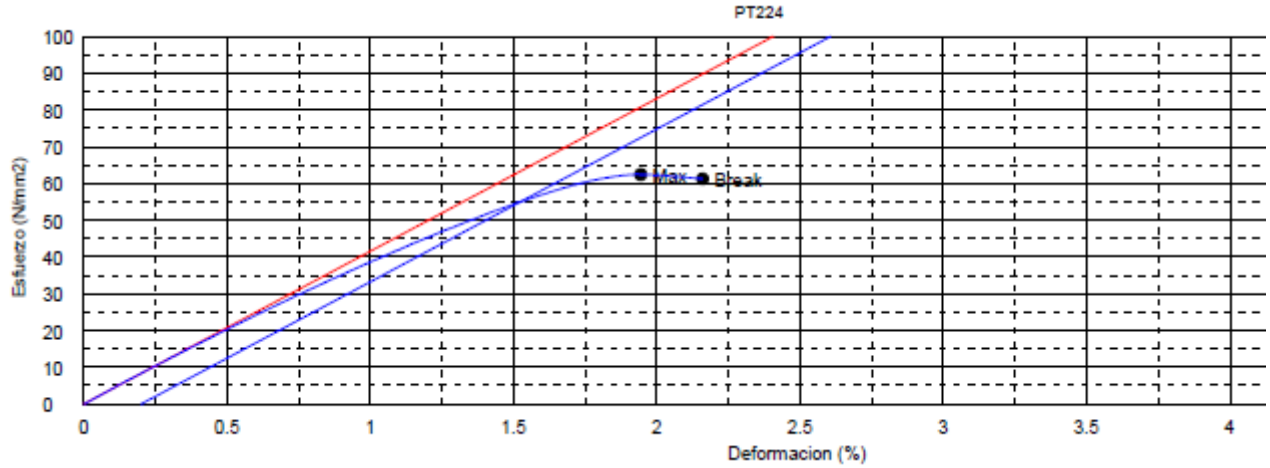

PT214
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

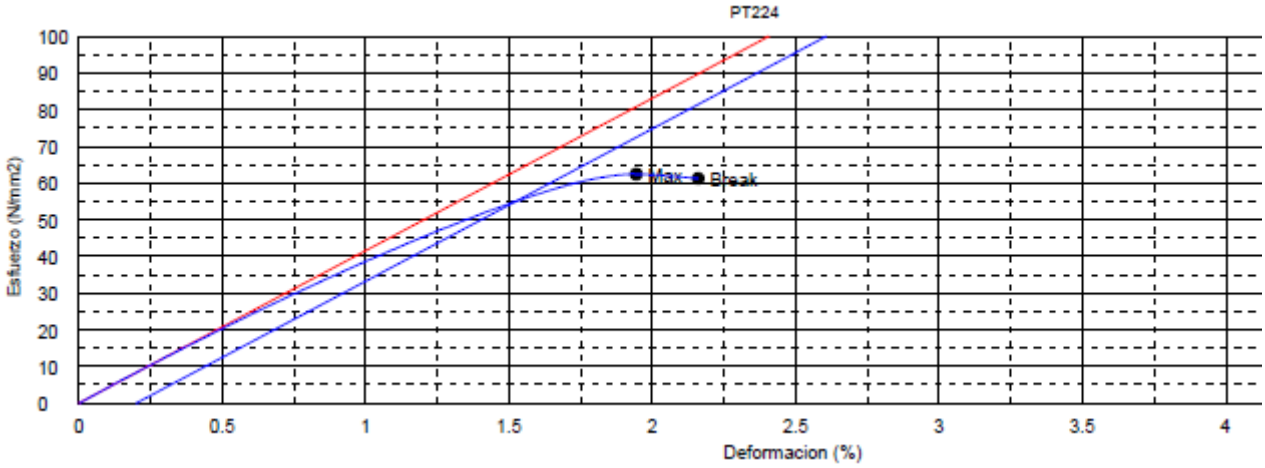

PT215
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

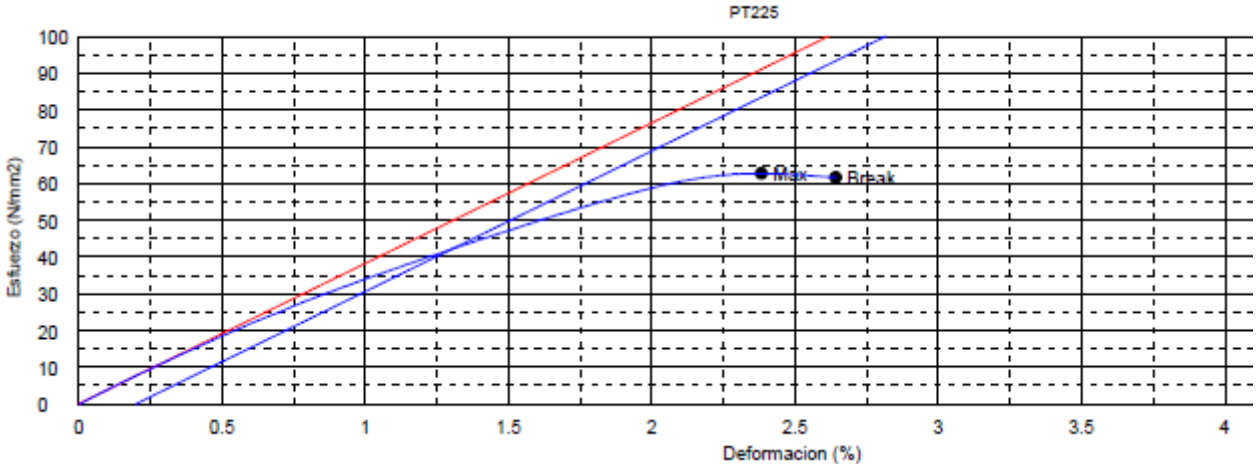

PT221
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

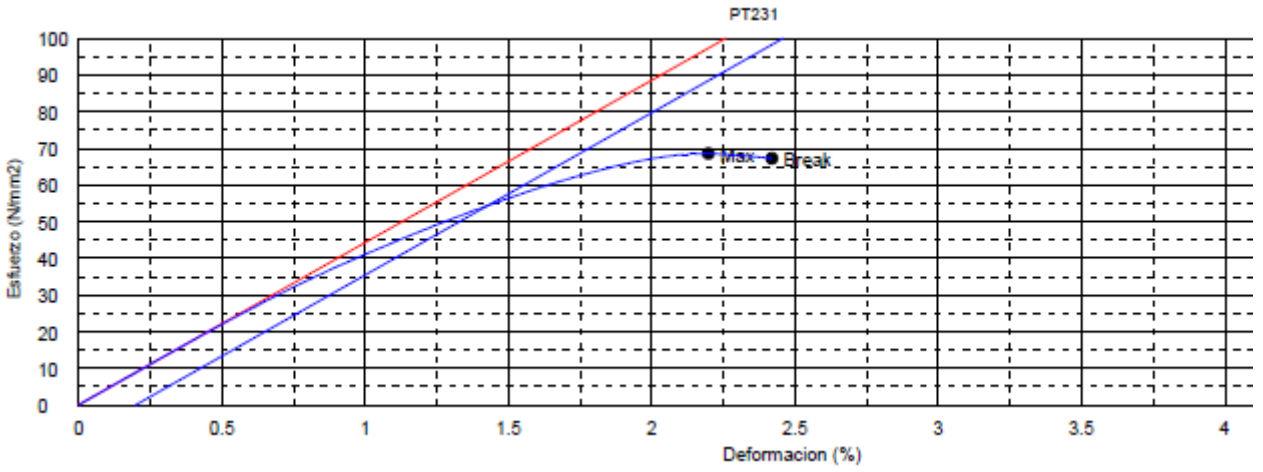

PT222
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

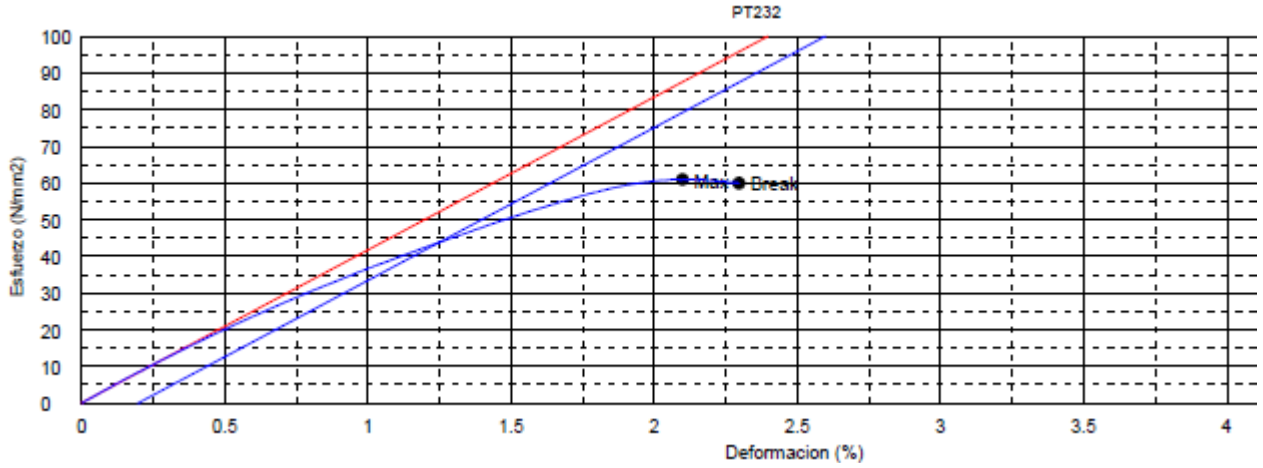

PT223
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

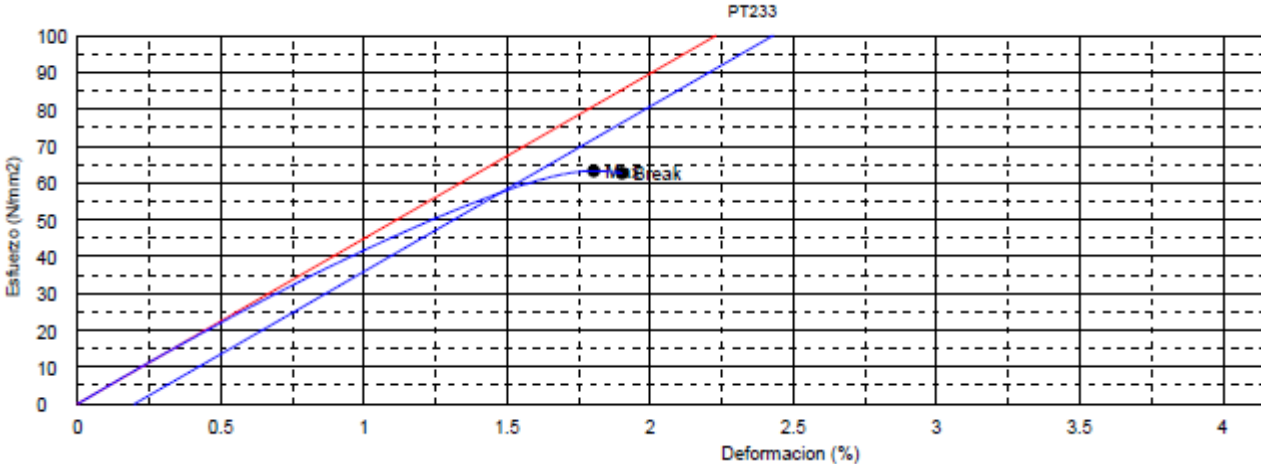

PT224
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

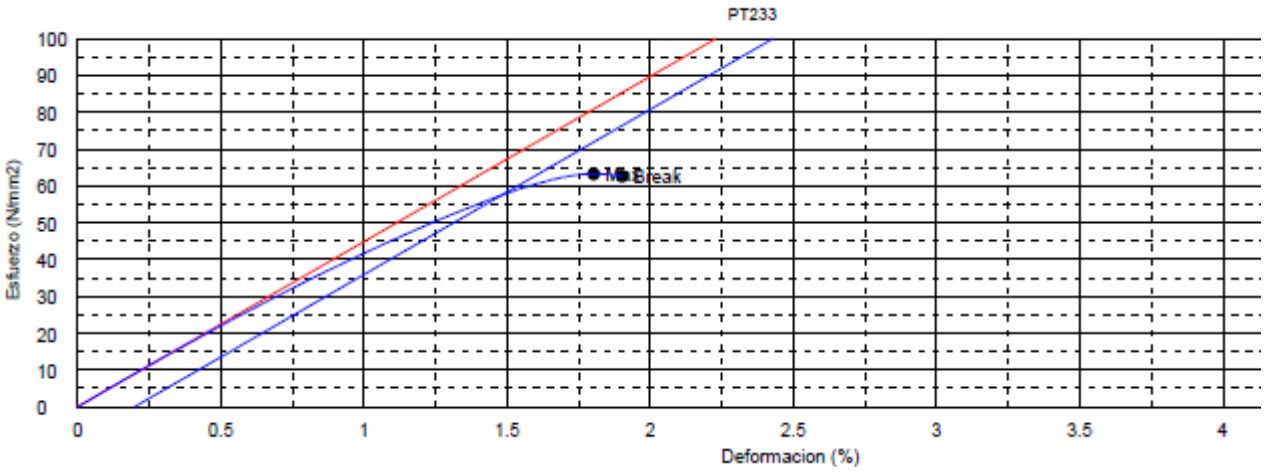

PT224
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

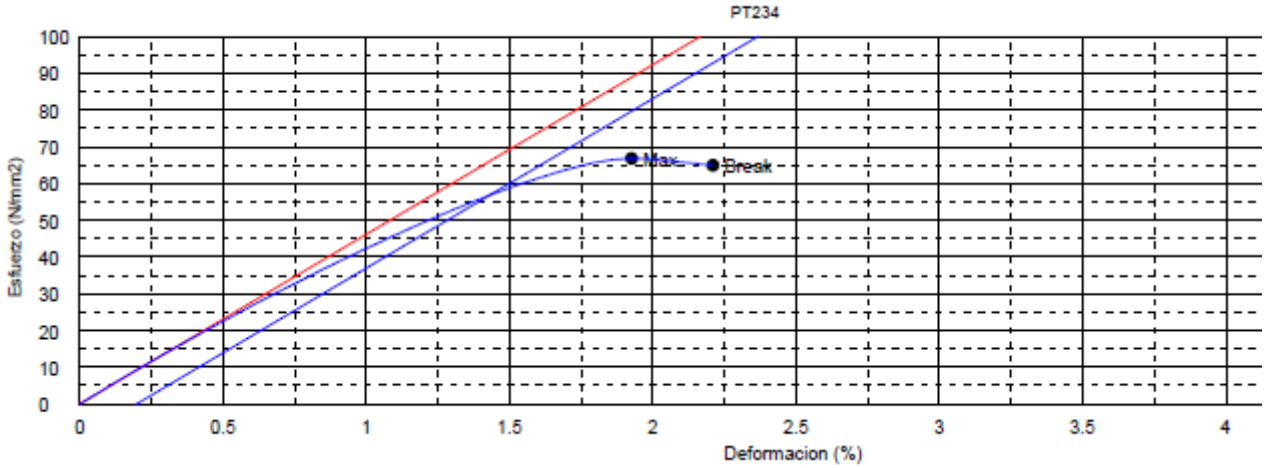

PT225
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

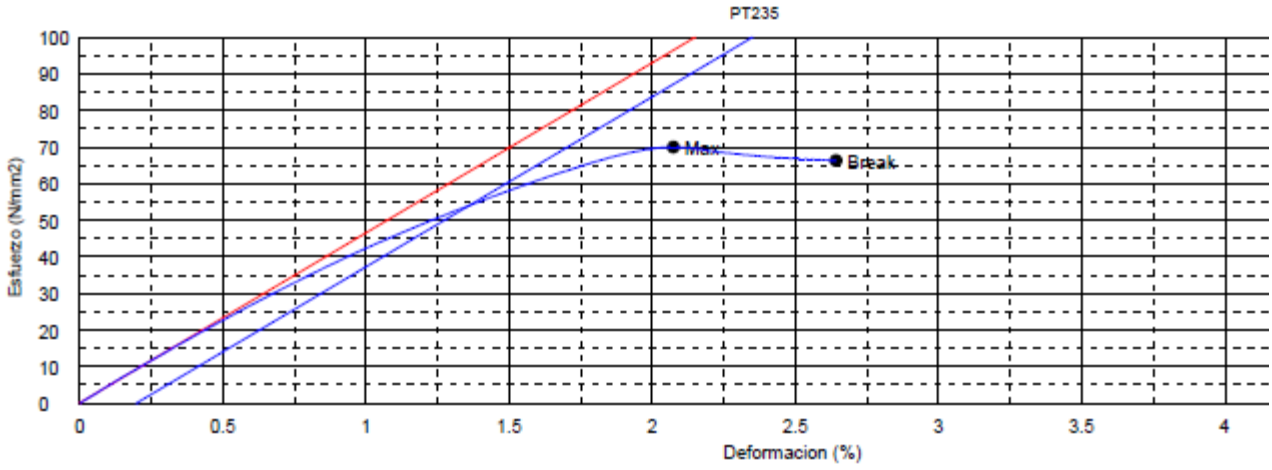

PT231
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

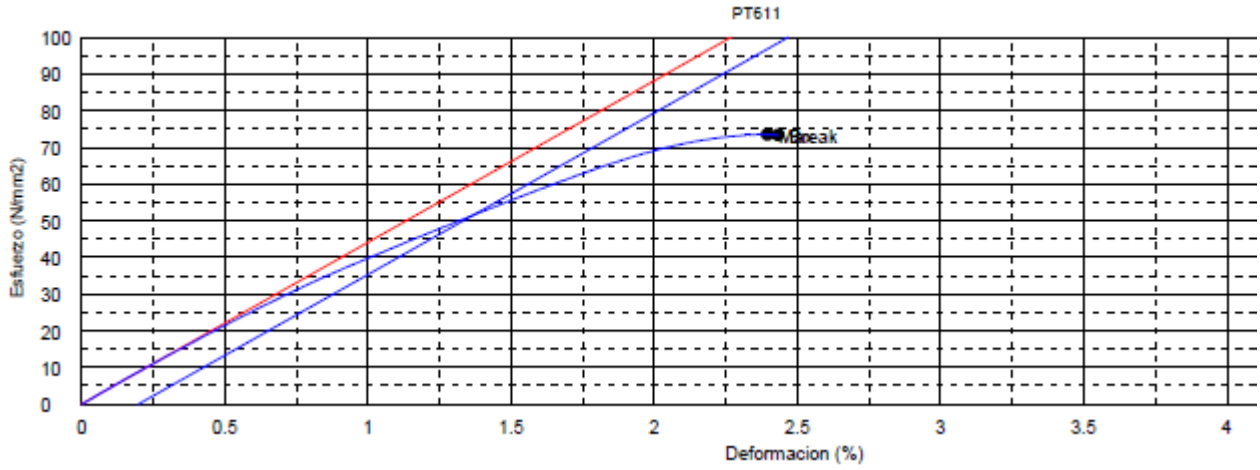

PT232
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

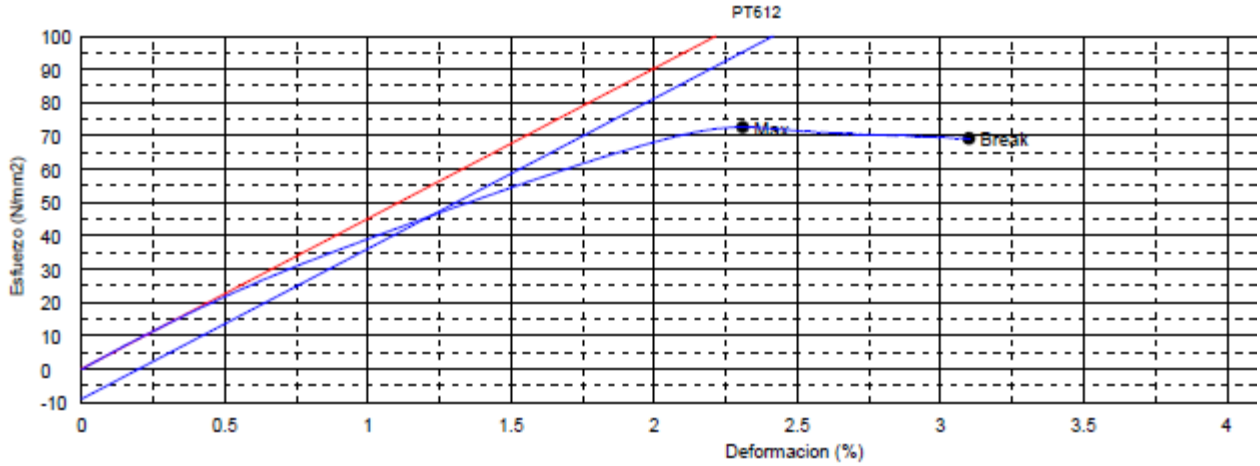

PT233
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break

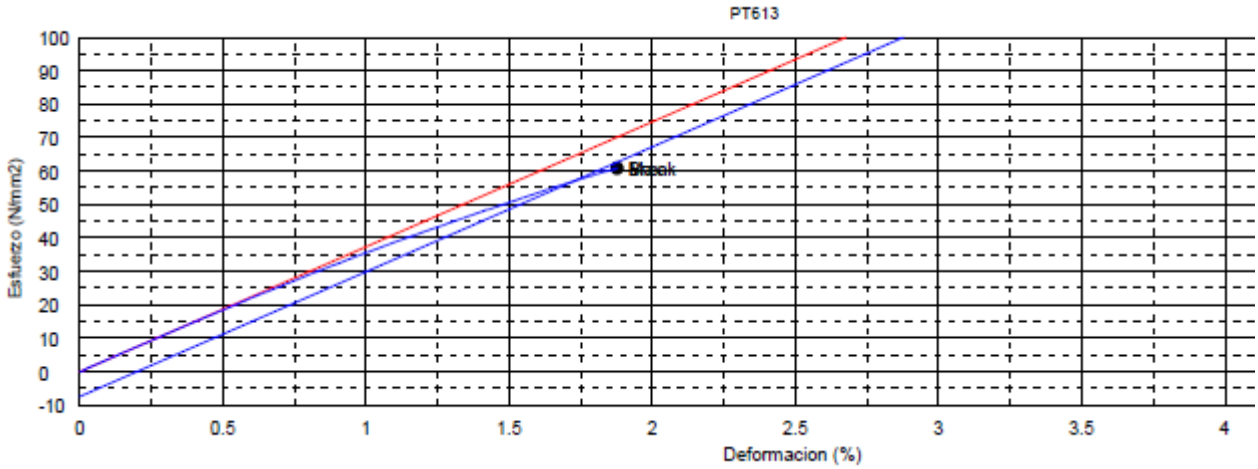

PT233
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break

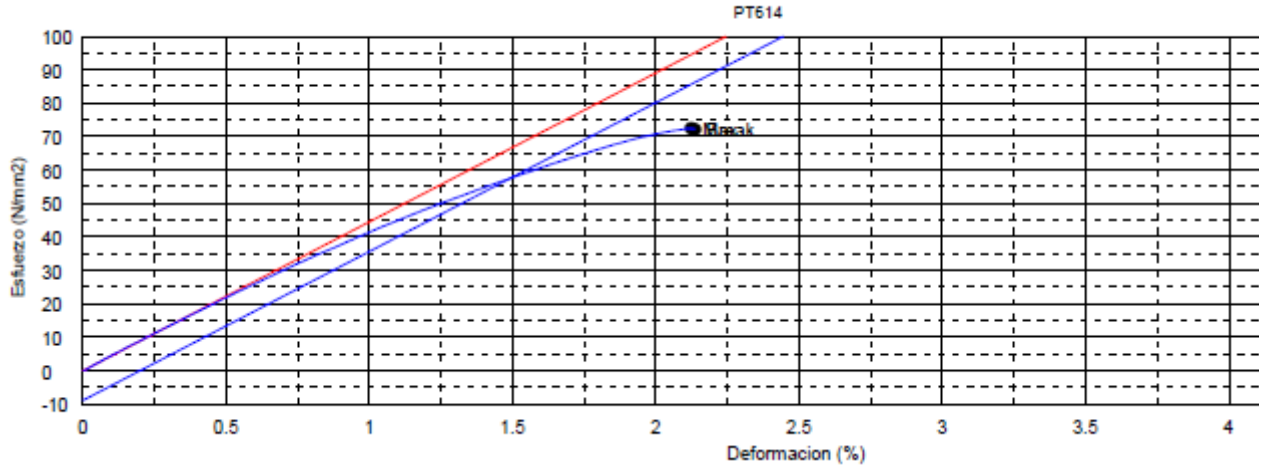

PT234
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

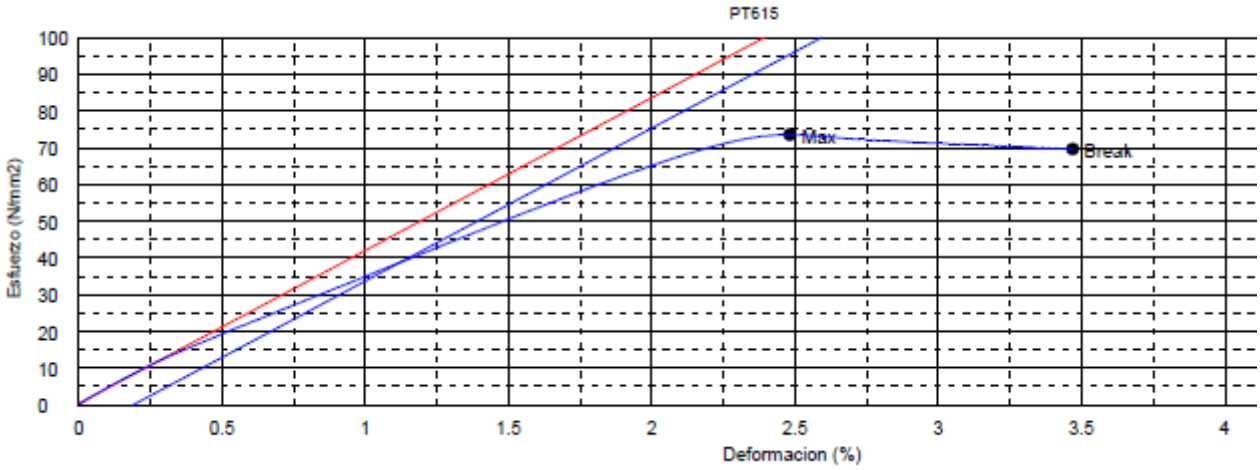

PT235
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

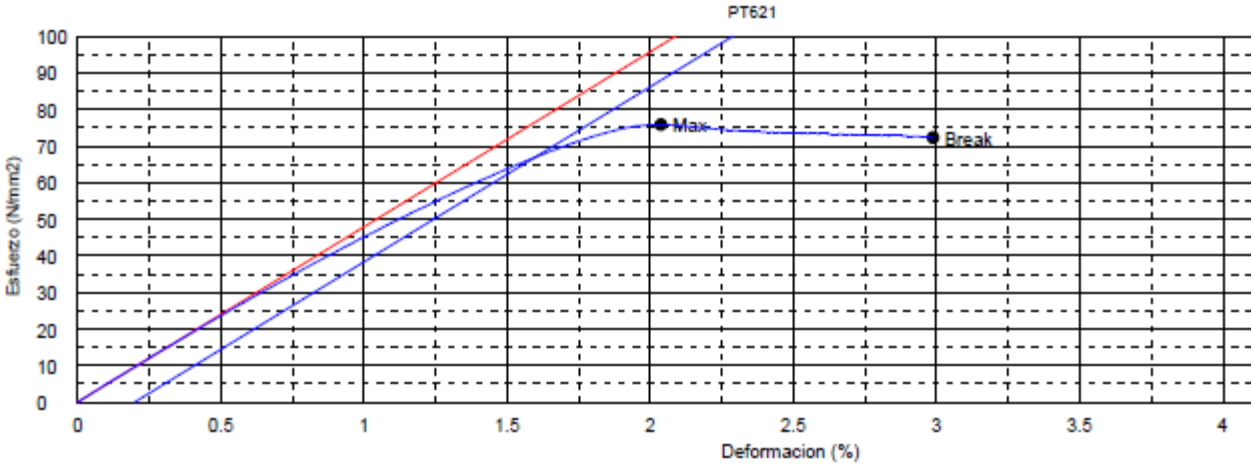

PT611
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break

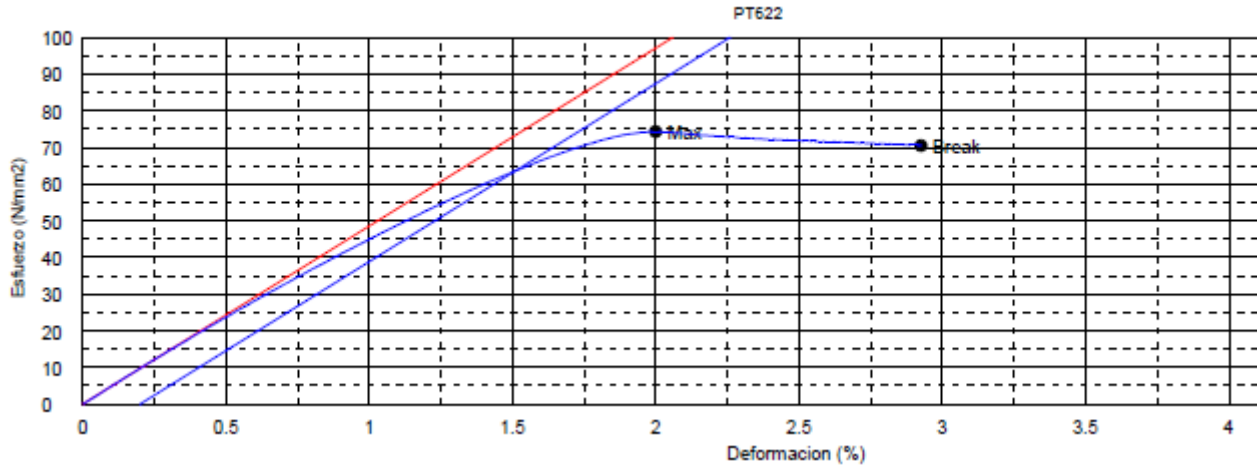

PT612
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

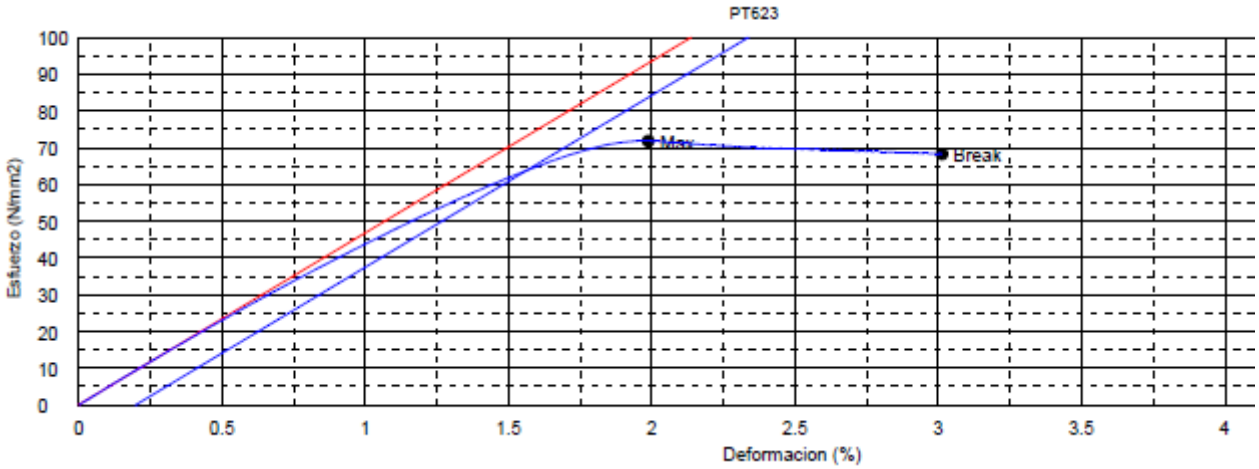

PT613
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break

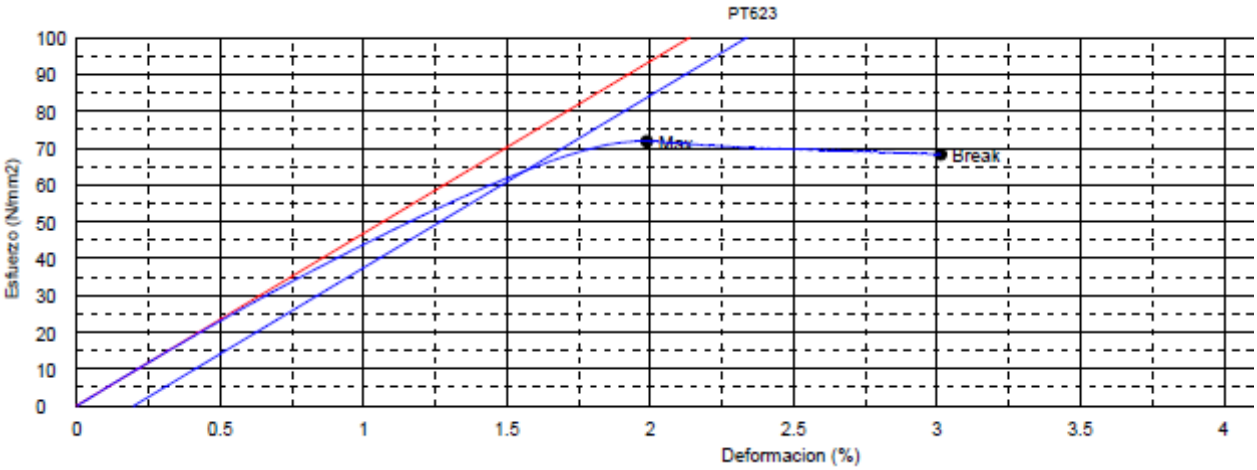

PT614
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break

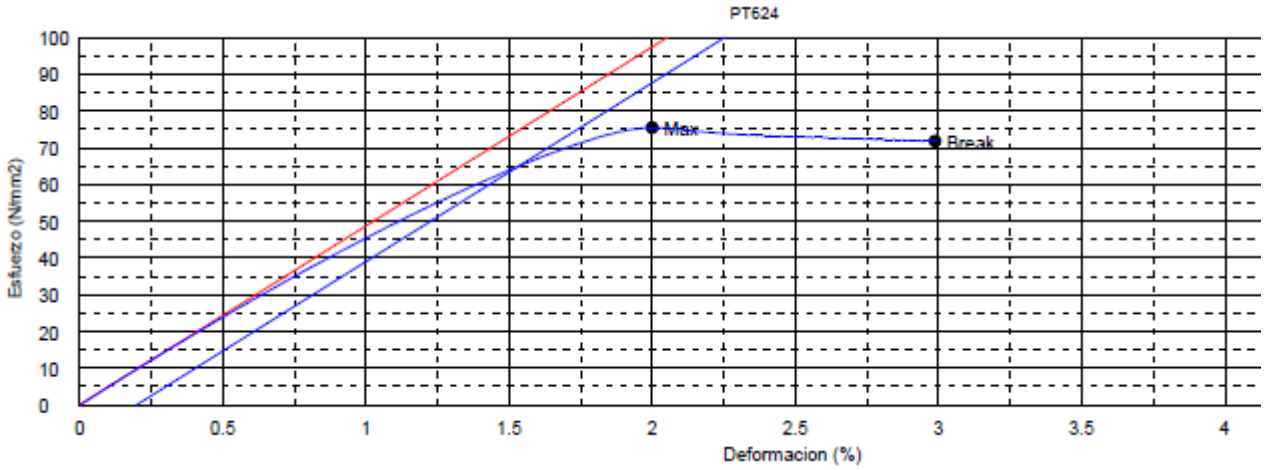

PT615
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

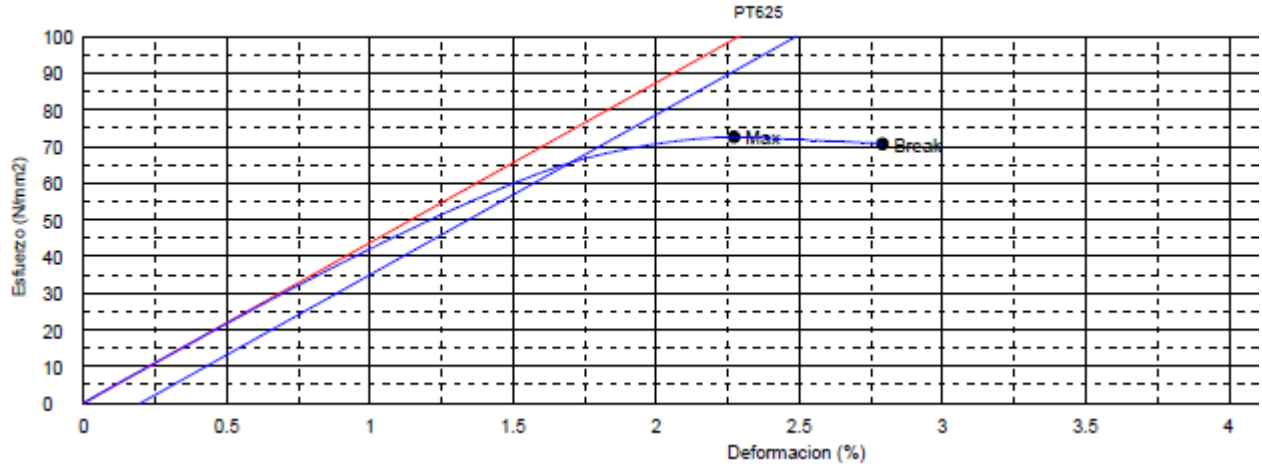

PT621
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

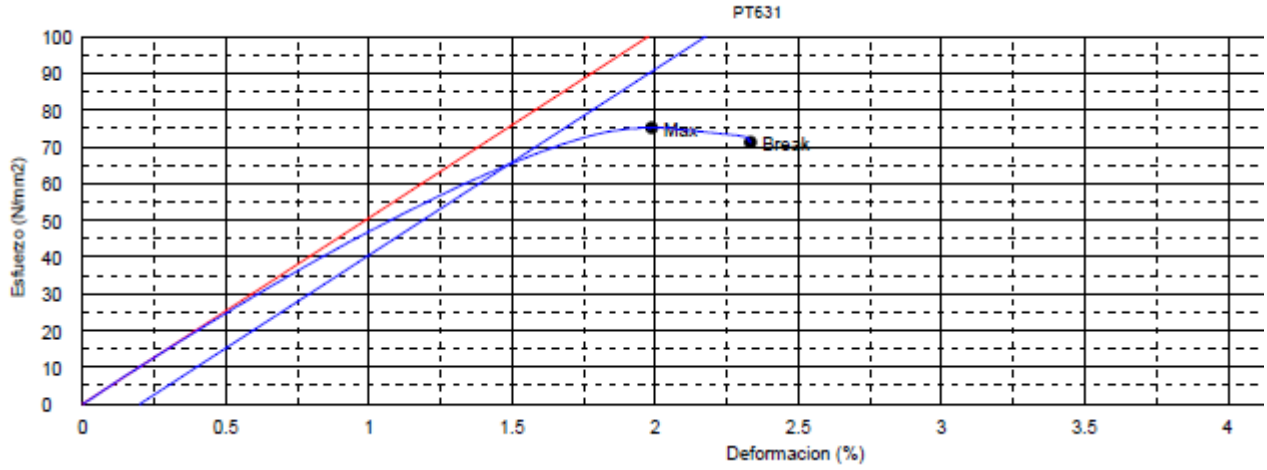

PT622
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

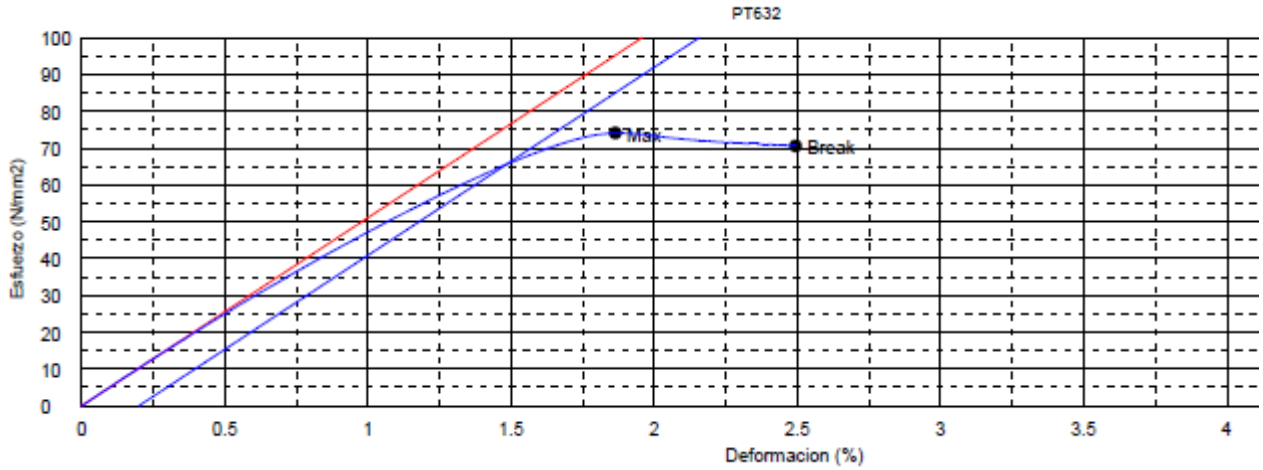

PT623
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

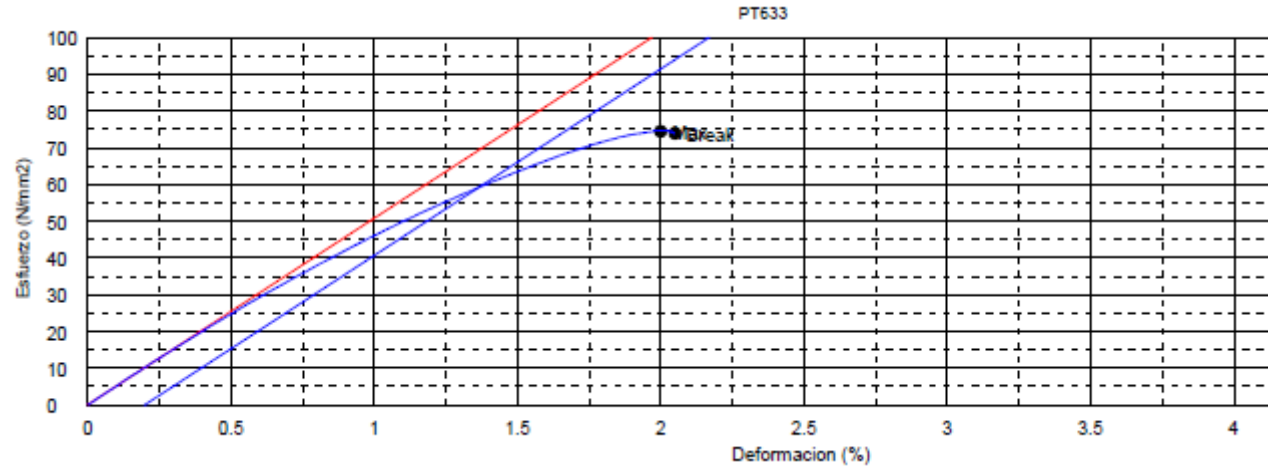

PT623
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

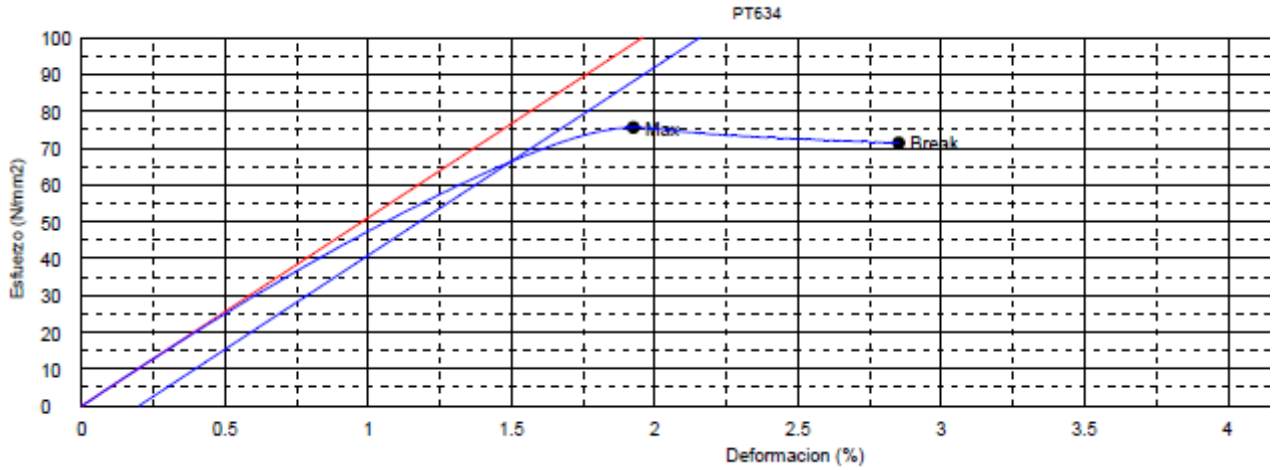

PT624
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

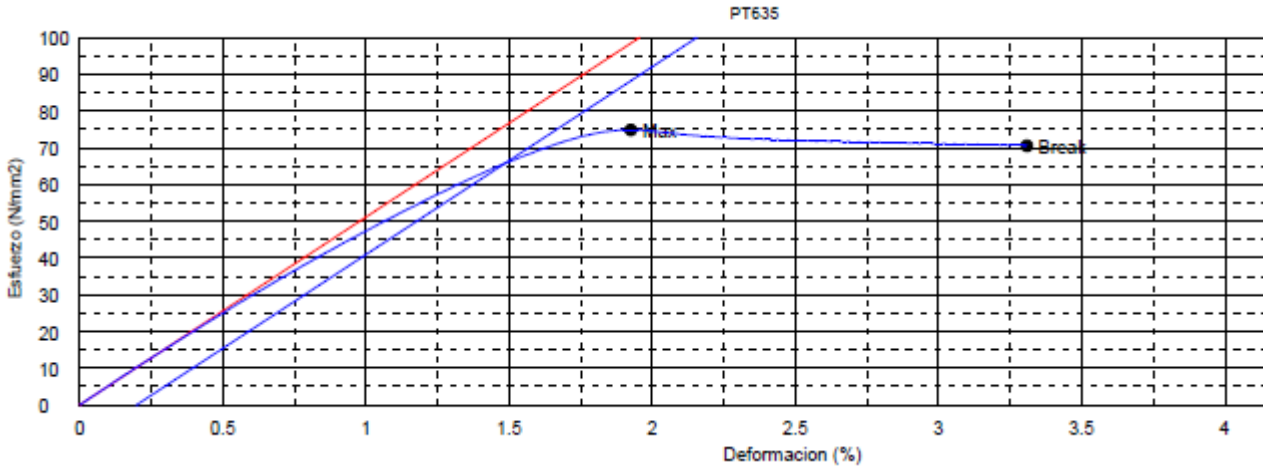

PT625
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break


PT631
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

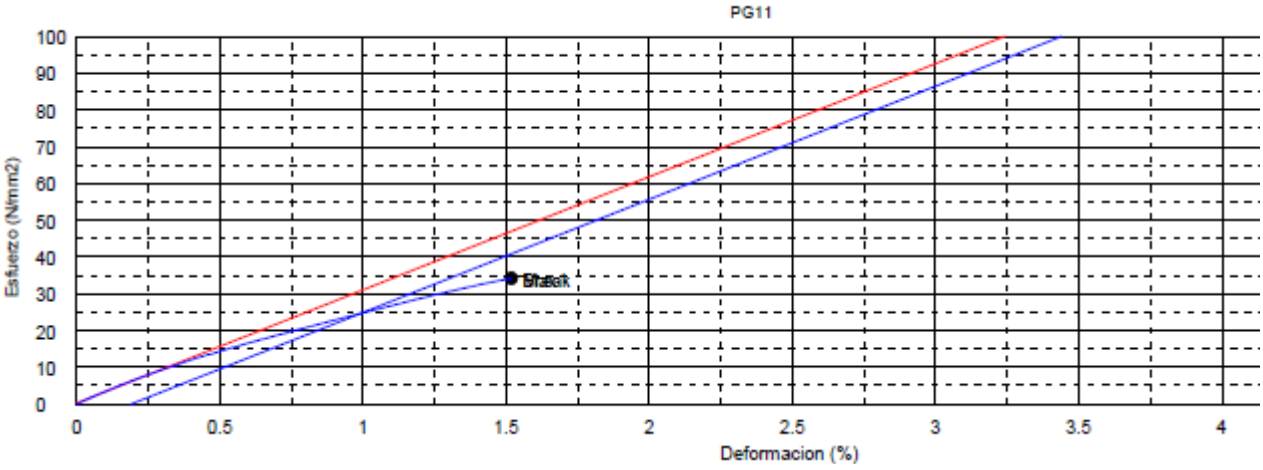

PT632
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

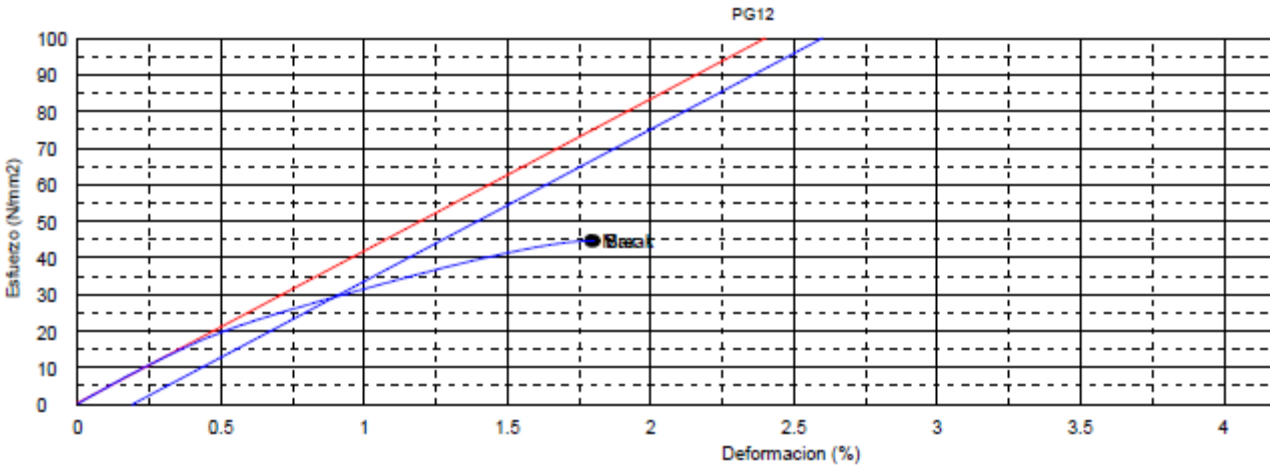

PT633
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break

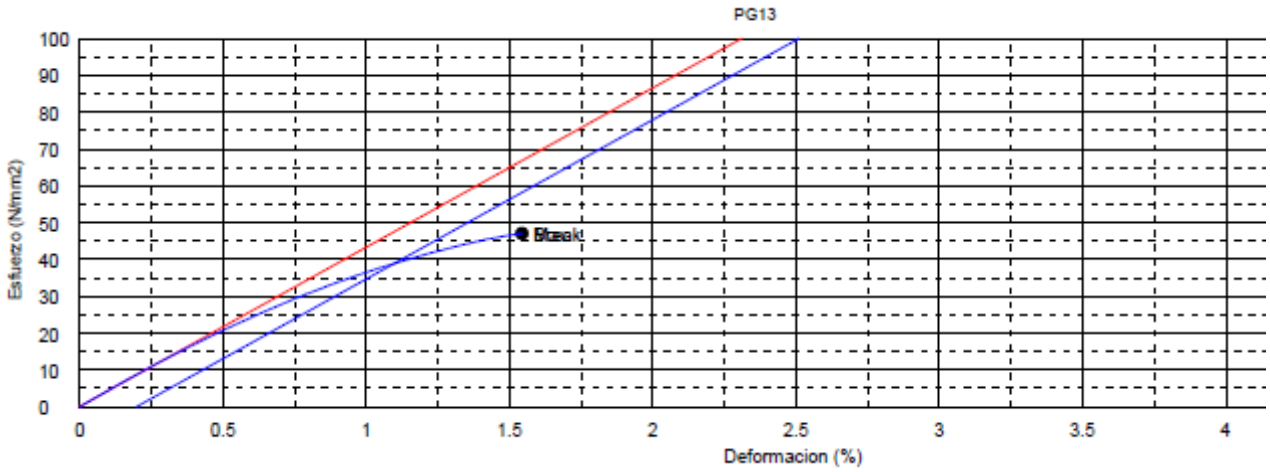

PT634
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

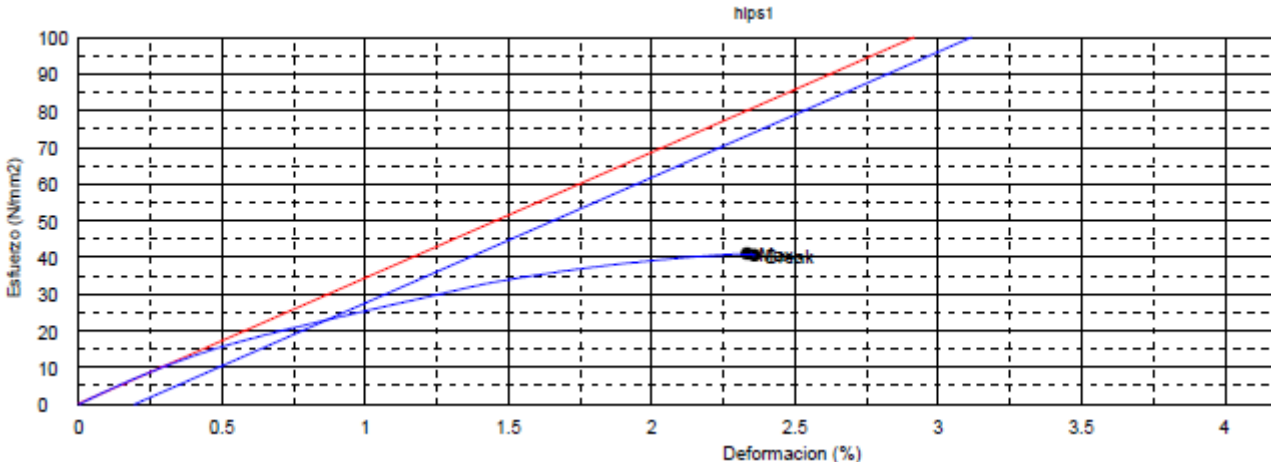

PT635
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)
Max
Break

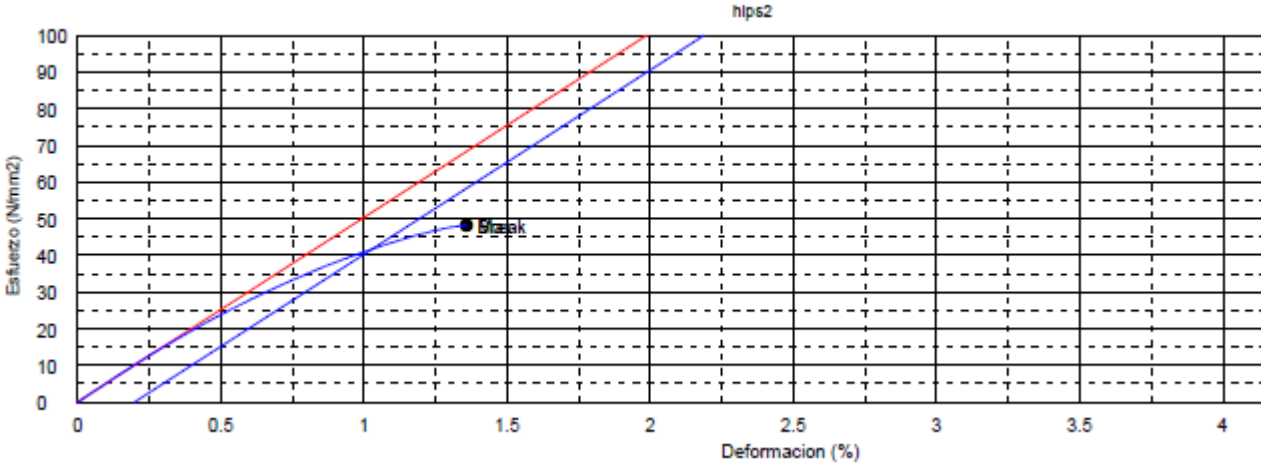
Grafeno

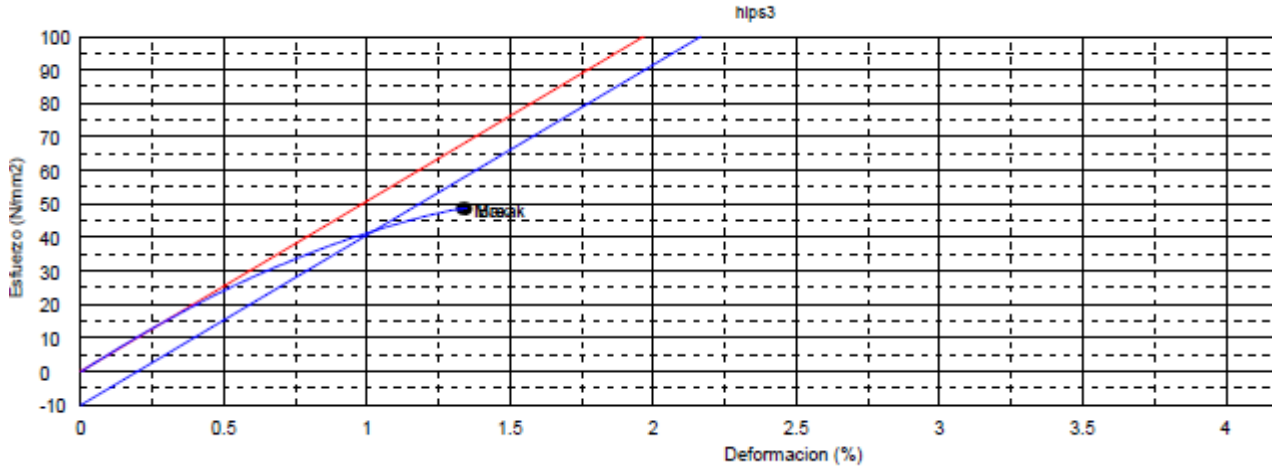

PG11
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)

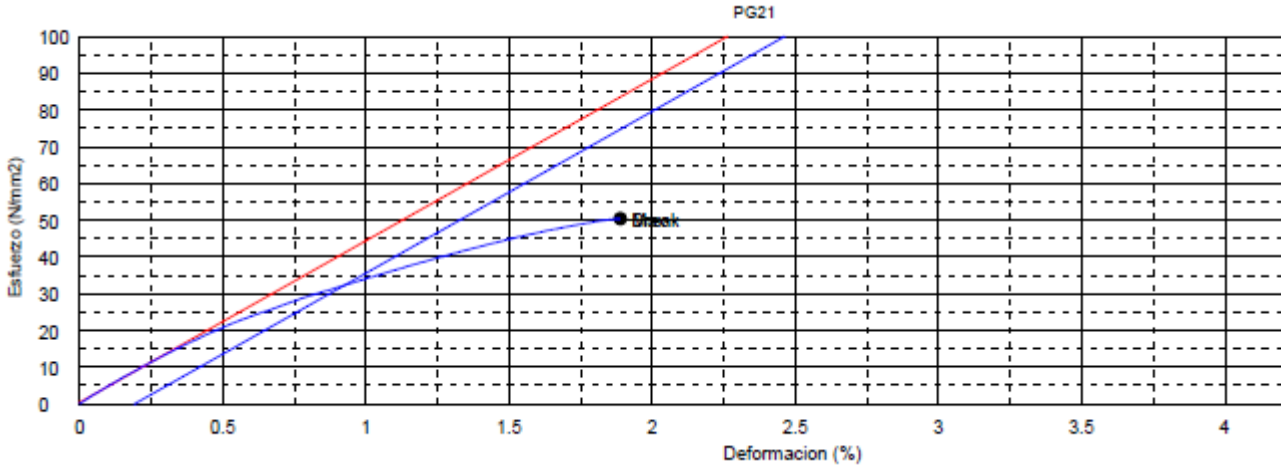

PG12
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)

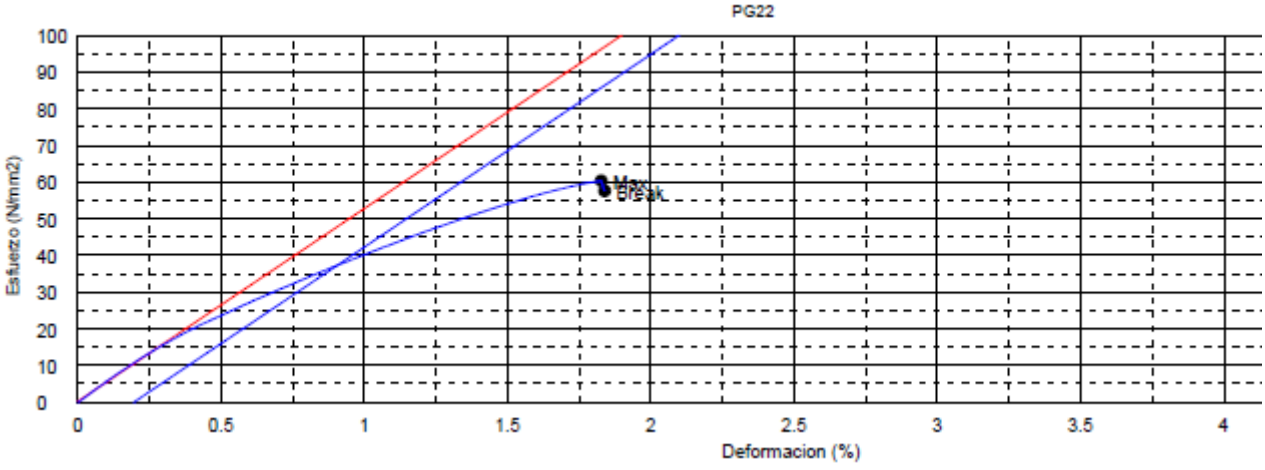

PG13
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

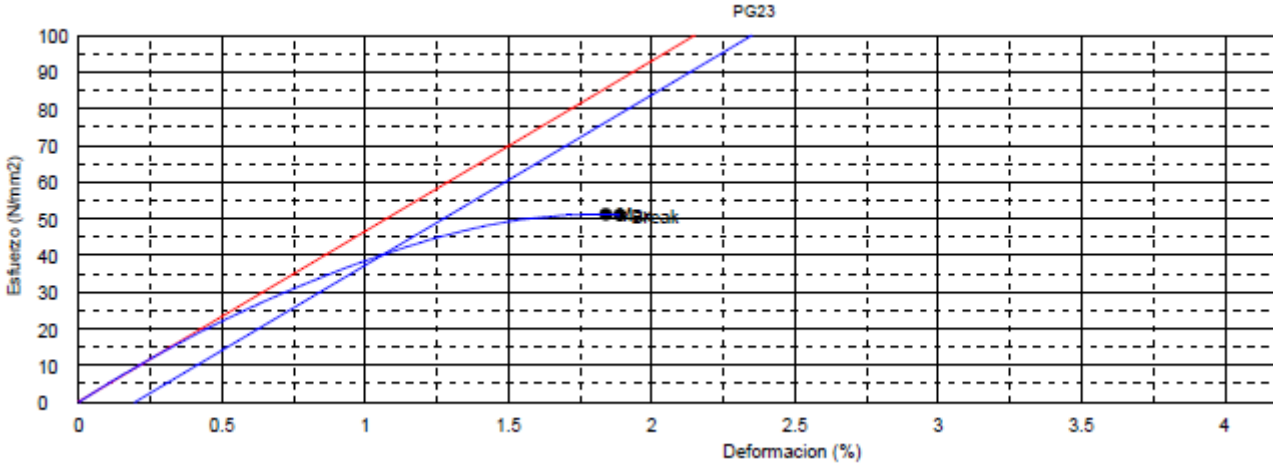

hlps1
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4


hlps2
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4


hips3
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break


PG21
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break


PG22
Esfuezo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break


PG23
Esfuerzo (N/mm2)
Deformacion (%)
Break
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4

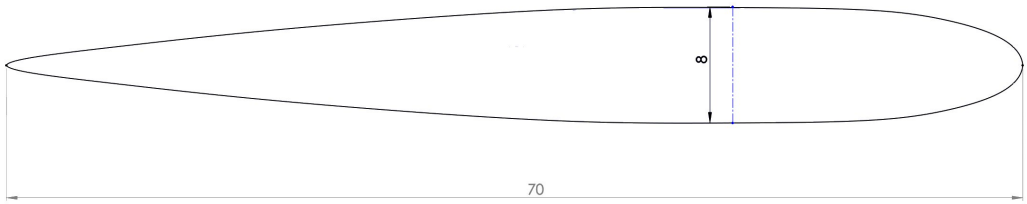
ANEXO VII: CARACTERÍSTICAS DEL AUV ANALIZADO.



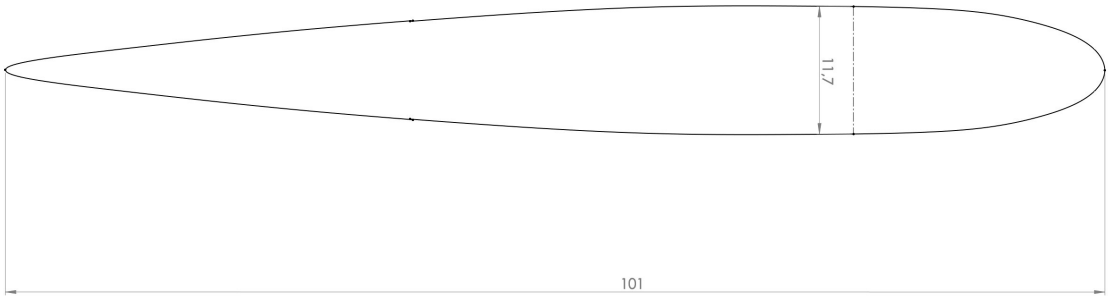
Las principales características del equipo analizado son las siguientes:

- Eslora: 180 cm aprox.
- Diámetro: 15 cm.
- Peso: 24,2 kg.
- Profundidad máxima: 100 m.
- Autonomía: 8 horas a 2,5 kn aprox.
- Rango de velocidades: 1- 4 kn.
- Comunicaciones: Wi-fi 802,11n.
- Potencia: 18 – 24V corriente continua.
- Navegación: GPS en superficie; DVL, sensores, software y brújula en inmersión.
- Baterías: 6 baterías de Li-ion, 570 Wh.
- 4 aletas en cruz de control direccional.

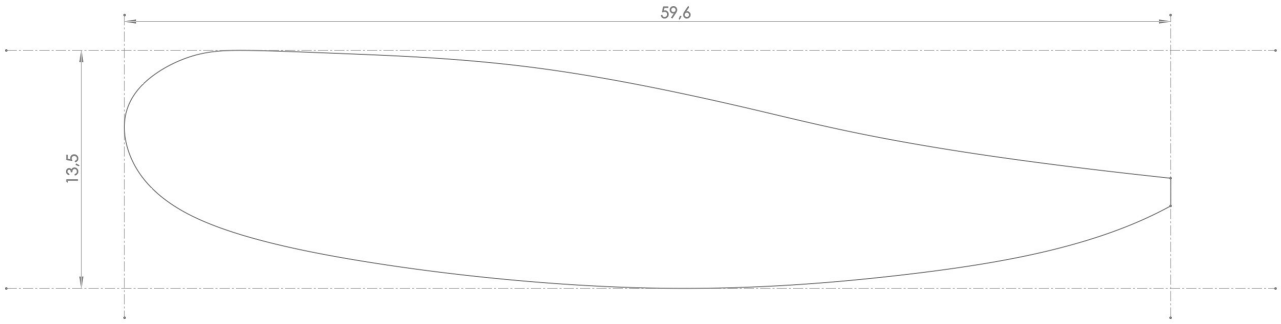
ANEXO VIII: PLANOS DE DISEÑO DEL TIMÓN Y LA TOBERA



Representación esquemática y medidas del perfil (NACA) de la parte superior de la aleta/timón



Representación esquemática y medidas del perfil (NACA) de la parte inferior de la aleta/timón



Representación esquemática y medidas del perfil (NACA) de la tobera