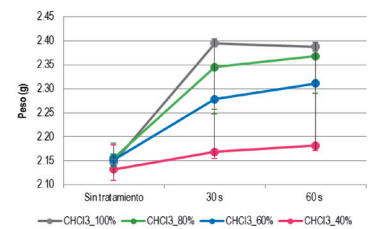


Post-procesado de piezas en PLA tras su fabricación aditiva por deposición fundida (FDM)



Post-processing of PLA parts after additive manufacturing by FDM technology



Ana-Pilar Valerga-Puerta¹, Moisés Batista-Ponce¹, Severo-Raúl Fernández-Vidal¹ y Frank Giroto-Mata^{2,3}

¹ Universidad de Cádiz. Avenida Universidad de Cádiz, 10 – 11519 Puerto Real, Cádiz (España).

² IKERBASQUE. Fundación Vasca para la Ciencia. Calle María Díaz de Haro, 3 – 48013 Bilbao, Vizcaya (España).

³ Universidad del País Vasco. ETSII. Alameda de Urquijo, s/n – 48013 Bilbao, Bizkaia (España).

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8859> | Recibido: 25/05/2018 • Inicio Evaluación: 25/05/2018 • Aceptado: 31/07/2018

ABSTRACT

• At present, Additive Manufacturing (AM) with post-processing tasks combination is an interesting as well as a necessary procedure in many industrial areas that work with polymeric components. However, there are not enough studies related to finishing treatments on AM parts. This contribution analyses different post-treatments in order to achieve improvements in the physical aspect, superficial and mechanical properties of specimens manufactured by Fused Deposition Modelling technology (FDM). The material used in this case is Poly(lactic acid) (PLA) because it is one of the most used materials in this type of technology and at the same time, it is one of the least studied.

Immersion in different organic solvents is the proposal, varying concentration and dipping time. The results are evaluated obtaining very different effects for each solvent. In all cases, several variations are observed in the physical aspect and in the mechanical properties obtained, in particular, tensile strength.

• **Keywords:** FDM; Chemical treatment; PLA; Post-processing; Mechanical properties; Surface quality.

RESUMEN

La combinación de los procesos de Fabricación Aditiva (AM) con tareas de post-procesado actualmente es interesante a la vez de necesaria en muchos sectores industriales que fabrican componentes poliméricos. Sin embargo, no existen estudios suficientes relacionados con tratamientos de acabado de piezas fabricadas por AM. En este trabajo en concreto, se realiza un análisis de tratamientos de post-procesado aplicados para conseguir mejoras en el aspecto físico, en las propiedades superficiales y mecánicas de probetas que han sido fabricadas con la tecnología de Modelado por Deposición Fundida (FDM). El material empleado en este caso es el ácido poliláctico (PLA) por ser uno de los materiales más utilizados en este tipo de tecnología y a su vez uno de los menos estudiados.

Se proponen inmersiones en distintos disolventes orgánicos, a distintas concentraciones y de diferente duración. Se evalúan los resultados obteniéndose efectos muy diferentes para cada disolvente. En todos los casos se observan cambios en el aspecto físico y en las propiedades mecánicas obtenidas, en concreto, de resistencia a la tracción.

Palabras clave: FDM; Tratamiento químico; PLA; Post-procesado; Propiedades mecánicas; Calidad superficial.

1. INTRODUCCIÓN

La Fabricación Aditiva (Additive Manufacturing, AM) es una de las tecnologías habilitadoras de la Industria 4.0. La integración de sistemas de tecnologías de la información avanzada o sistemas de producción inteligentes es la base de esta revolución industrial, en la que destaca la limitada capacidad de los sistemas de fabricación existentes. Por este motivo, AM juega un papel muy importante, sobre todo en la personalización de productos debido a su gran capacidad de creación de nuevos productos con materiales y formas avanzadas [1,2]. Sin embargo, todavía existen dudas sobre su aplicación en la fabricación de productos en masa.

Una de las tecnologías más utilizadas es el modelado por deposición fundida, por sus siglas en inglés FDM (Fused Deposition Modelling).

Siendo una tecnología en desarrollo para crear objetos de precisión y gran posibilidad de materiales, FDM puede ofrecer una forma de reemplazar en algunos casos las técnicas de fabricación convencionales en el futuro cercano [3,4].

Como en cualquier tecnología AM, el proceso de conversión del modelo en formato .stl (malla de triángulos) y el posterior corte en capas finas (slicing) para la obtención del código de fabricación, simplifica la geometría perdiendo resolución en la mayoría de los casos, sobre todo cuando se procesan partes circulares o de reducido tamaño [5].

A esto hay que añadirle la restricción de alcanzar detalles pequeños debido a la propia tecnología, y a los defectos característicos de la misma. Estos defectos pueden ser reducidos con el uso de algunos parámetros de fabricación, así como otras variables del sistema. Sin embargo, el acabado superficial de las piezas dependerá en mayor medida del cabezal de extrusión y de la altura de capa utilizados. Por lo tanto, el pobre acabado superficial y la baja precisión dimensional parecen ser un obstáculo importante contra la producción comercial de piezas, personalizadas o no, por FDM [6–8].

Las técnicas que se utilizan para mejorar el acabado superficial se clasifican en dos categorías, pre-procesamiento y post-procesamiento. Todos los métodos de refinamiento de superficie adoptados antes de la fabricación de piezas de FDM se clasifican en pre-procesamiento y tienen que ver con la modificación en el diseño y parámetros de fabricación. Por otro lado en el post-procesamiento, las piezas se tratan después de que se completa la extrusión bajo la boquilla [7].

El estudio de los parámetros y trayectorias para mejorar el acabado superficial es algo extendido y muy investigado actualmente. Sin embargo, los post-procesados van a depender en mayor

medida del material que se quiera utilizar. En principio existen 2 tipos de post-procesados: mecanizado y tratamientos químicos. Este último tipo ha sido estudiado por algunos investigadores para el material ABS, pero no para otros materiales [7,9–13].

Por otro lado, la tendencia actual que existe para eliminar o reducir los materiales plásticos en la industria debido a la alta cantidad de residuos que generan, conlleva cierta adaptación. En este sentido, el poliláctico (PLA) es un material cada vez más utilizado en algunos sectores como los envases y embalajes, la industria textil e incluso la medicina. Una de las características que ha suscitado gran interés en el PLA es su capacidad de biodegradarse bajo condiciones adecuadas, a diferencia de otros polímeros, además de ser un polímero obtenido de recursos renovables. Por este motivo se ha realizado un estudio preliminar de la mejora del acabado superficial de piezas de PLA fabricadas mediante FDM con diversos tipos de tratamientos. Además, se ha evaluado como afectan dichos tratamientos a la resistencia a la tracción. Esta mejora tiene como objeto reducir e incluso eliminar la textura de las piezas fabricadas con FDM, en las que se aprecia el material extruido en forma de filamento. De esta manera, las piezas pueden obtener acabados comparables incluso mejores a los propios de la inyección de plásticos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha llevado a cabo un estudio de la mejora del acabado superficial y el cambio en las propiedades mecánicas de piezas fabricadas con PLA y sometidas a diferentes post-procesados químicos.

Las características principales del PLA suministradas por el fabricante se encuentran en la siguiente Tabla I.

Propiedad	Valor
Resistencia a la tracción	50 MPa
Deformación en la rotura	9 %
Módulo elástico	1230 MPa
Densidad	1.24 g/cm ³
Temperatura de fusión	145-160 °C
Color	Azul intenso
Diámetro del hilo sin extruir	1.75 mm

Tabla I: Propiedades principales del Poliláctico [14]

Se han fabricado probetas de tracción monocapa cuya trayectoria y parámetros fueron optimizados en otros trabajos [6], Fig. 1. Los parámetros principales utilizados para la fabricación se encuentran reflejados en la Tabla II.

Parámetro	Valor
Trayectoria	Concéntrica
Temperatura de extrusión	200 °C
Velocidad de avance	15 mm/s
Altura de capa	0.25 mm
Espacio entre trayectorias	1.53 mm

Tabla II. Parámetros utilizados en la fabricación de las probetas

Una vez fabricadas, las probetas fueron evaluadas en peso, dimensiones principales, análisis de la superficie y calidad superficial (Ra).

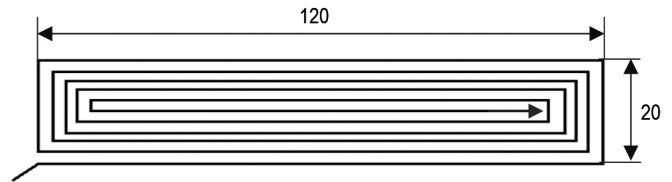


Fig. 1: Dimensiones y trayectorias de las probetas de tracción monocapa utilizadas

Los baños de acetona no afectan aparentemente en la calidad superficial de este material. Por este motivo, se decide hacer uso de otros disolventes orgánicos. En este caso se utilizaron disolventes halogenados como cloroformo (CHCl₃) y diclorometano (CH₂Cl₂), y no halogenados como tetrahidrofurano (C₄H₈O) y acetato de etilo (C₄H₈O₂) en estado puro, por ser algunos de los disolventes más comunes. Se realizó la inmersión de las probetas durante 30 y 60 segundos, para observar como afectaba el tiempo de inmersión. Por último y para un único disolvente, el cloroformo, se realizaron 3 concentraciones adicionales de este disolvente con agua destilada (40%, 60%, 80%).

Una vez realizados los tratamientos químicos, las probetas son sometidas a un tratamiento de desecado, y se realiza una evaluación similar a la anterior en peso, dimensiones y calidad superficial.

Adicionalmente se obtienen análisis de difracción de rayos X (DRX) para analizar las posibles modificaciones en la microestructura del PLA, y se realizaron y compararon diferentes espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) en cloroformo deuterado (CDCl₃). Estos análisis se realizan en probetas similares a las descritas anteriormente.

Una vez finalizada la evaluación, las probetas se sometieron a ensayos de tracción, a velocidad constante de 2 mm/s, colocando las probetas de manera en que los filamentos depositados vayan en dirección de la fuerza.

3. RESULTADOS

El objetivo del trabajo consiste en mejorar el acabado de piezas fabricadas mediante la tecnología FDM. Por este motivo, lo principal es evaluar tanto el acabado de la superficie en términos de rugosidad como el aspecto que ofrecen.

Mediante microscopía óptica estereoscópica (SOM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) se evaluaron las piezas una vez tratadas con disolventes, y se observa un cambio en el color de las mismas, Tabla III. Las probetas tratadas con acetato de etilo pierden el color considerablemente, mientras que el resto de disolventes no parece afectar a esta cualidad. Sin embargo, aparecen burbujas en la aplicación del diclorometano, y también, aunque de menor tamaño con el tetrahidrofurano y el cloroformo. Esta aparición además se incrementa si se someten a un tratamiento de mayor duración y se relaciona a la ebullición provocada por la reacción exotérmica que aparece al introducir las probetas de PLA en estos disolventes. Sin embargo, el análisis microscópico muestra que la textura inicial del material extruido disminuye en todos los casos, llegando incluso a desaparecer para el tratamiento con CHCl₃.

El cloroformo por tanto, es el que ofrece mejores resultados en cuanto a aspecto, por lo que se estudiaron diferentes concentraciones del mismo. En la Tabla IV se observa como a menor concentración de cloroformo, también se incrementa la aparición de burbujas.

Por otro lado, se hizo un análisis de la calidad superficial analizando principalmente la rugosidad media aritmética. Para todos los casos este acabado mejora, llegando a alcanzar un Ra inferior

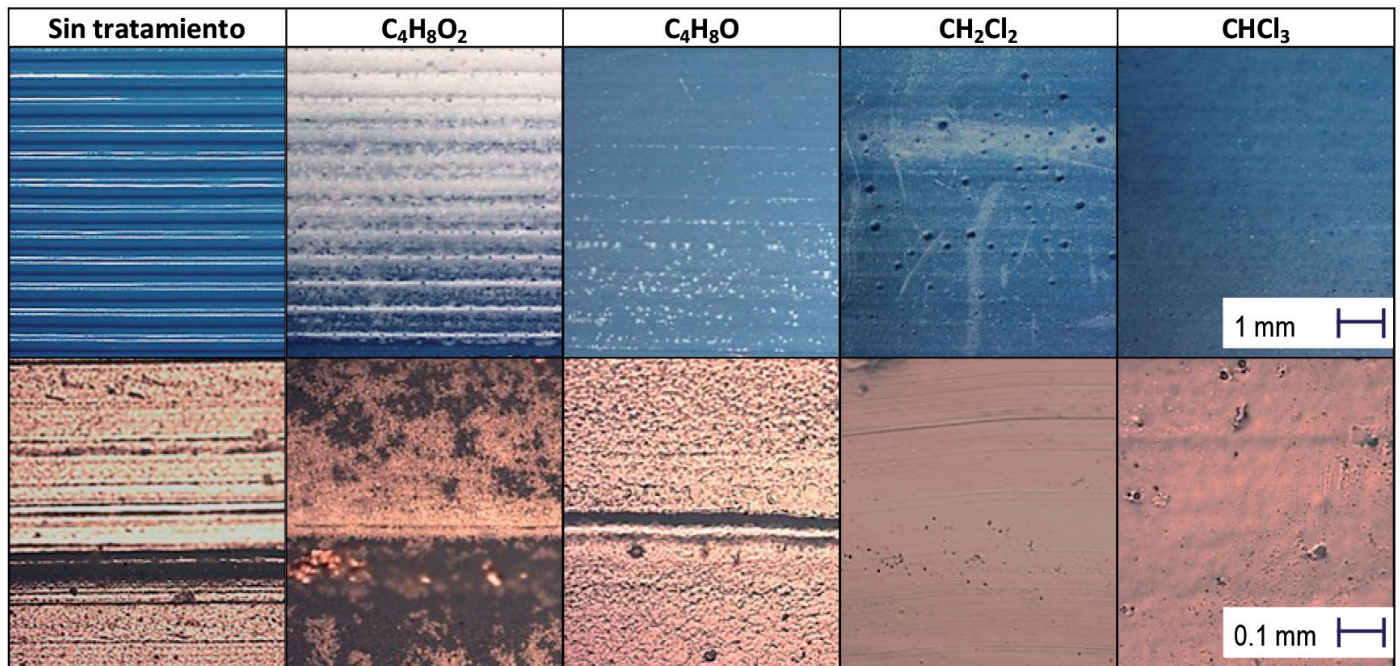


Tabla III: Probetas tratadas con los diferentes disolventes con inmersiones de 30 segundos

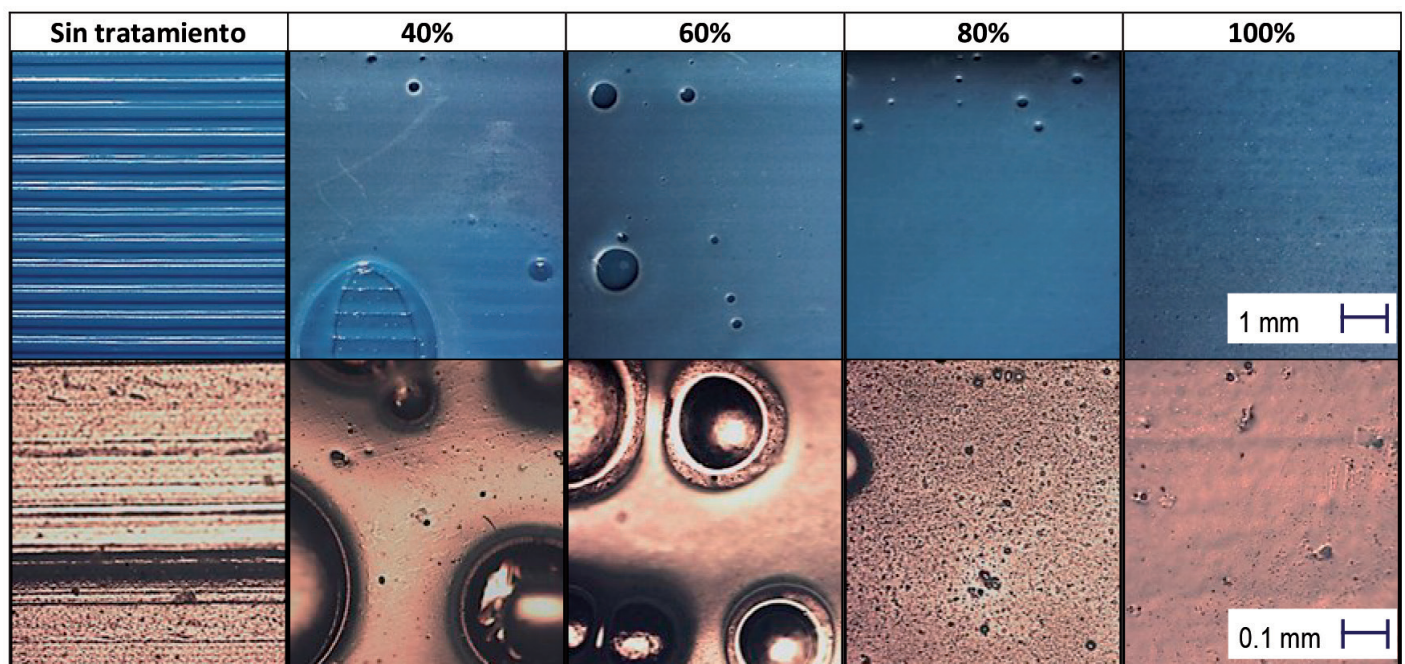


Tabla IV: Probetas tratadas con $CHCl_3$ a diferentes concentraciones

a $1 \mu m$ para el caso del cloroformo (Fig. 2). Los tratamientos con cloroformo y tetrahidrofurano conducen una disminución continua de R_a , aunque a partir de 60 segundos parece que esta mejora llega a un límite. Por el contrario, la exposición del PLA al acetato de etilo o diclorometano permiten mejorar la calidad superficial únicamente en los primeros segundos, aumentando después considerablemente. Esto es provocado debido al reblandecimiento del material de la superficie, que incluso llega a disolverse en una pequeña proporción de un modo más homogéneo en los primeros disolventes mencionados. Por otro lado, con una variación de la concentración de $CHCl_3$ no se observan cambios significativos en la rugosidad obtenida, solo un incremento de defectos en la superficie como se ha observado en las imágenes anteriores, Fig. 3.

Otro de los análisis realizados fue la toma de peso para el cálculo de la densidad del material. Para todos los casos, se observa

un aumento del peso, Fig. 4. Sin embargo, se observa como después del proceso de deshumidificación, todas las probetas tratadas con los distintos disolventes vuelven a un valor cercano al inicial y parecido entre ellas a excepción del cloroformo, en el que el peso sigue un 12 % por encima del original. Esto quiere decir que, parte del disolvente queda ocluido en la probeta. No obstante y además, existe un incremento de densidad que puede atribuirse a una cristalización parcial del material.

Por otro lado, si se analizan los datos con las probetas tratadas con diferentes concentraciones del cloroformo, se corrobora la anterior premisa, observando que cuanto más cantidad de $CHCl_3$ se aplique, más cantidad de disolvente parece quedar ocluido, Fig. 5.

Se registran los diagramas de refracción de Rayos X (DRX) de una probeta sin tratar, y una vez inmersa durante 30 segundos en $CHCl_3$ obteniéndose los datos reflejados en la Fig. 6. El diagrama

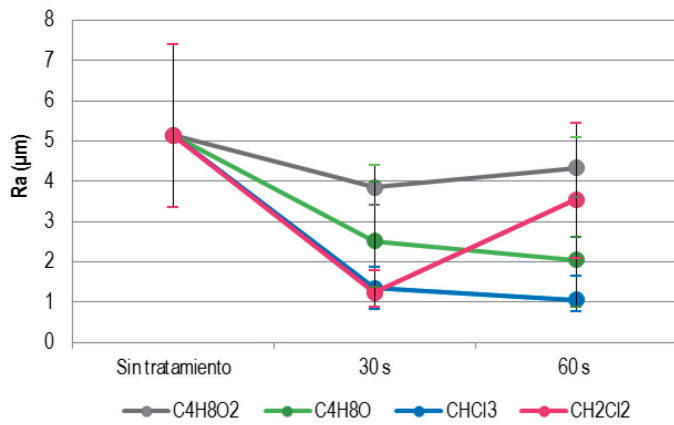


Fig. 2: Rugosidad media aritmética obtenida en las probetas tratadas con diferentes disolventes y a distintos tiempos de inmersión

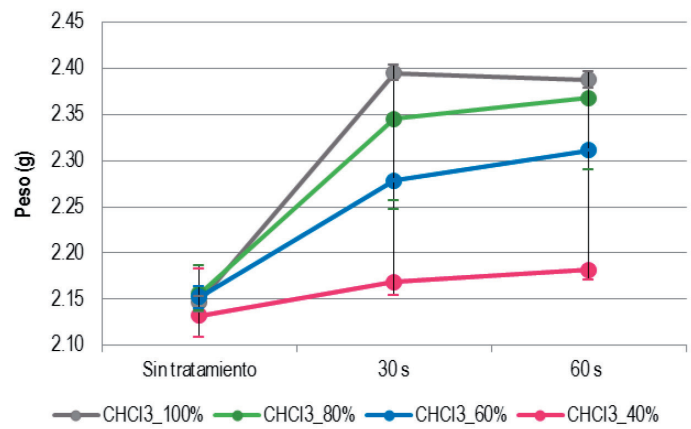


Fig. 5: Evolución del peso en las probetas tratadas con cloroformo a diferentes concentraciones

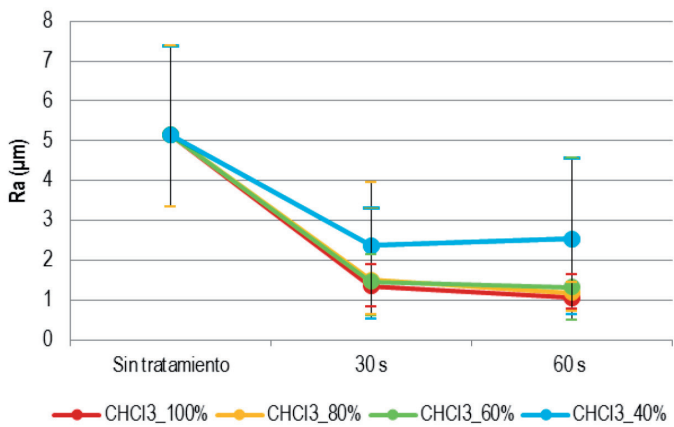


Fig. 3: Rugosidad media aritmética obtenida en las probetas tratadas con CHCl₃ a distintas concentraciones y tiempos de inmersión

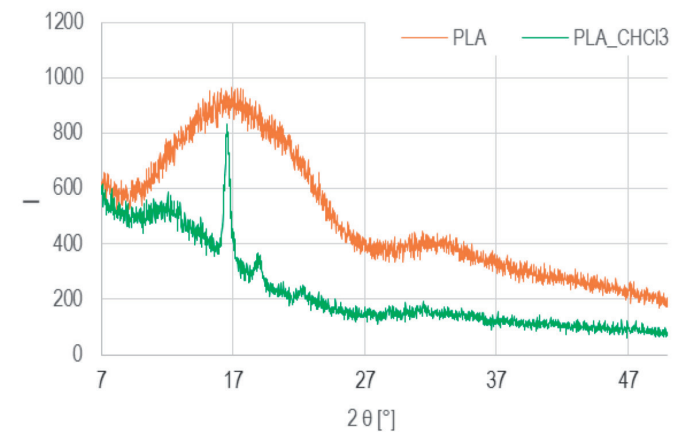


Fig. 6: DRX de la muestra de PLA y de la misma muestra tratada con CHCl₃. Intensidad relativa frente al ángulo de difracción

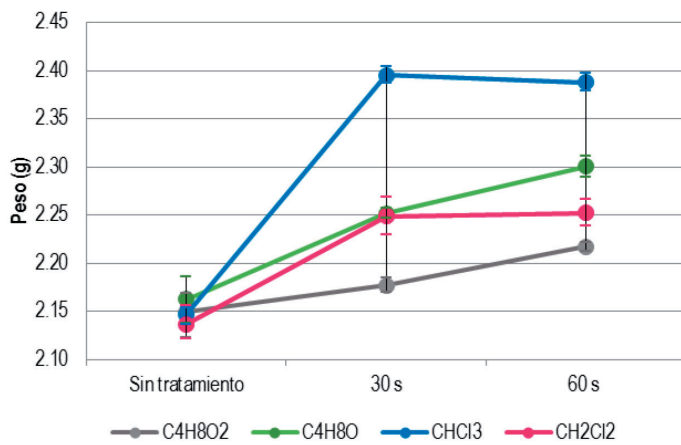


Fig. 4: Evolución del peso en las probetas tratadas con diferentes disolventes

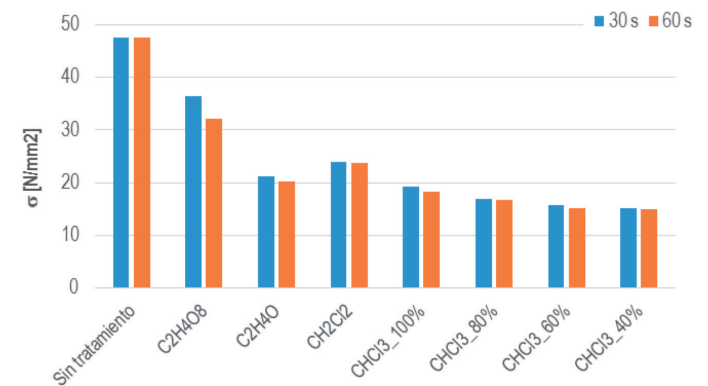


Fig. 7: Tensión máxima que presentan las probetas tratadas con diferentes tratamientos químicos

de difracción de rayos X de la muestra previa al tratamiento refleja dos bandas anchas características de un polímero amorfo. El primer espaciado es aproximadamente el doble del segundo, lo que significa que, con toda probabilidad corresponden a la misma fase del polímero. Por otro lado, el DRX de la muestra de PLA después del tratamiento, además de conservar parcialmente las bandas de la forma amorfa, presenta tres picos característicos de una nueva fase más cristalina. En principio se puede identificar como la fase cristalina denominada α [15,16]. Con los valores obtenidos puede estimarse que poco más del 50% de la muestra ha cristalizado. Esta cristalización parcial confirma la diferencia entre el aumento de peso y de volumen que se obtiene con el aumento aproximado de un 5% en la densidad. Además, una cristalización parcial del

PLA, según la literatura, otorga una mayor resistencia térmica de las piezas, lo cual podría permitir reemplazar el uso de algunos plásticos derivados del petróleo.

En cuanto al RMN, los espectros obtenidos de la muestra de PLA sin tratamiento, y las sometidas a los tratamientos en los distintos disolventes son superponibles, es decir, no muestran diferencia apreciable.

Por último, los tratamientos afectan directamente a las propiedades mecánicas de las piezas. En la Fig. 7 se observa la resistencia a la tracción (σ) que prestan las probetas sometidas a los tratamientos con diferentes disolventes y a distintos tiempos de inmersión. Se aprecia un descenso en dicha resistencia para cualquiera de los tratamientos. Se puede deducir tras los resultados de

DRX, que el material está sufriendo un cambio de fase, y por tanto, las probetas se vuelven más frágiles y con menos resistencia a la tracción, pero otorgan una mayor elongación (ϵ) y recuperación elástica (Fig. 8), lo cual puede ser muy interesante para algunas aplicaciones.

Por otro lado, el tiempo no parece ser una variable demasiado representativa para la resistencia a la tracción, por el contrario que para la deformación, puesto que aparece una fractura menos frágil en las probetas inmersas a mayor tiempo en la mayoría de los casos, y por tanto una mayor elongación. En definitiva, una cristalización parcial disminuye la resistencia a la tracción del material y aumenta su deformación a ruptura.

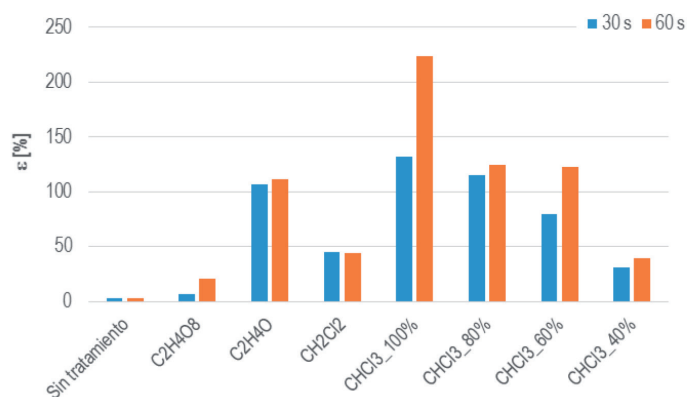


Fig. 8: Elongación máxima que presentan las probetas con diferentes tratamientos químicos

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio de la mejora del acabado superficial para piezas fabricadas mediante Modelado por Deposición Fundida (FDM) con PLA mediante la aplicación de post-procesados químicos con diversos disolventes orgánicos: cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano y acetato de etilo. Para ello, se han llevado a cabo diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

Se han obtenido resultados muy dispares de acabado superficial, no únicamente en términos de rugosidad, sino también en apariencia y color, así como aparición de burbujas.

Todos los disolventes estudiados mejoran la calidad superficial de las piezas fabricadas con PLA. En concreto, el tratamiento con cloroformo, que es el que ofrece mejores resultados de calidad superficial, disminuye en más de un 80% la rugosidad media aritmética, elimina la textura propia de esta tecnología de extrusión, y permite disminuir la fragilidad, ya que la muestra cristaliza parcialmente.

Además, se ha estudiado el comportamiento mecánico a tracción en las diferentes probetas, variando notablemente de la original (sin tratamiento). Esto indica que el material ha sufrido una transformación en su microestructura que hace que se comporte de un modo diferente. El estudio de esta variación en mayor profundidad y para otros tratamientos será una línea futura del presente trabajo. Según lo observado, en algunos de los tratamientos aparece una cristalización parcial de las muestras. Esta cristalización reduce la resistencia a la tracción, aunque aumenta la elongación a ruptura, la recuperación elástica y la resistencia a la temperatura del material, lo cual puede ser interesante para ciertas aplicaciones.

También se requiere ampliar el estudio para evaluar la precisión dimensional y la dureza de la superficie de las réplicas sometidas al tratamiento, ya que son limitaciones fundamentales para la fabricación de piezas precisas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] U.M. Dilberoglu, B. Gharehpapagh, U. Yaman, M. Dolen, "The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0", *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 11 p. 545–554. <http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.148>.
- [2] E. MacDonald, R. Wicker, "Multiprocess 3D printing for increasing component functionality", *Science* 2016, Vol. 353. 6307. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaf2093>.
- [3] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, "Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing", *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. p. 0212–10290. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>.
- [4] B.R. L. Bechthold, V. Fischer, A. Hainzmaier, D. Hugenroth, L. Ivanova, K. Kroth, V.S. E. Sikorska, 3D Printing. "A Qualitative Assessment of Applications", *Recent Trends and the Technology's Future Potential*, Cent. Digit. Technol. Manag. München 2015.
- [5] H. Ko, S.K. Moon, J. Hwang, "Design for additive manufacturing in customized products", *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 2015. Vol. 16. p. 2369–2375. <http://dx.doi.org/10.1007/s12541-015-0305-9>.
- [6] C. Wendt, S.R. Fernández-Vidal, Á. Gómez-Parra, M. Batista, M. Marcos, "Processing and Quality Evaluation of Additive Manufacturing Monolayer Specimens", *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016. p. 1-8. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5780693>.
- [7] J. Singh, C.R. Singh, "Pre and post processing techniques to improve surface characteristics of FDM parts: a state of art review and future applications", *Rapid Prototyp. J.* 2017. Vol. 23. Iss. 3. <http://dx.doi.org/10.1108/RPJ-05-2015-0059>.
- [8] J.M. Chacón, M.A. Caminero, E. García-Plaza, P.J. Núñez, "Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection", *Mater. Des.* 2017. Vol. 124. p. 143–157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.065>.
- [9] A. Hanus, N. Špirutová, J. Beňo, "Surface quality of foundry pattern manufactured by FDM method". *Rapid prototyping.* 2011. Vol. 11. p. 15–20.
- [10] W. Kuczko, F. Górski, R. Wichniarek, P. Buń, "Influence of Post-Processing on Accuracy of Fdm Products", *Adv. Sci. Technol. Res. J.* 2017. Vol. 11. p. 172–179. <http://dx.doi.org/10.12913/22998624/70996>.
- [11] A. Lalehpour, A. Barari, "Post processing for Fused Deposition Modeling Parts with Acetone Vapour Bath", *IFAC-PapersOnLine.* 2016. Vol. 49. p. 42–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifacol.2016.12.159>.
- [12] A. Yadollahi, N. Shamsaei, "Additive manufacturing of fatigue resistant materials: Challenges and opportunities", *Int. J. Fatigue.* 2017. Vol. 98. p. 14–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.01.001>.
- [13] R.H. Hambali, K.M. Cheong, N. Azizan, "Analysis of the influence of chemical treatment to the strength and surface roughness of FDM", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 210. p. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/210/1/012063>.
- [14] BQ, PLA filament, Available Online: <https://www.bq.com>.
- [15] S. Saeidlou, M.A. Huneault, H. Li, C.B. Park, "Poly(lactic acid) crystallization", *Prog. Polym. Sci.* 2012. Vol. 37. p. 1657–1677. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
- [16] L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)", *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33. p. 820–852. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad, y del Gobierno de Andalucía