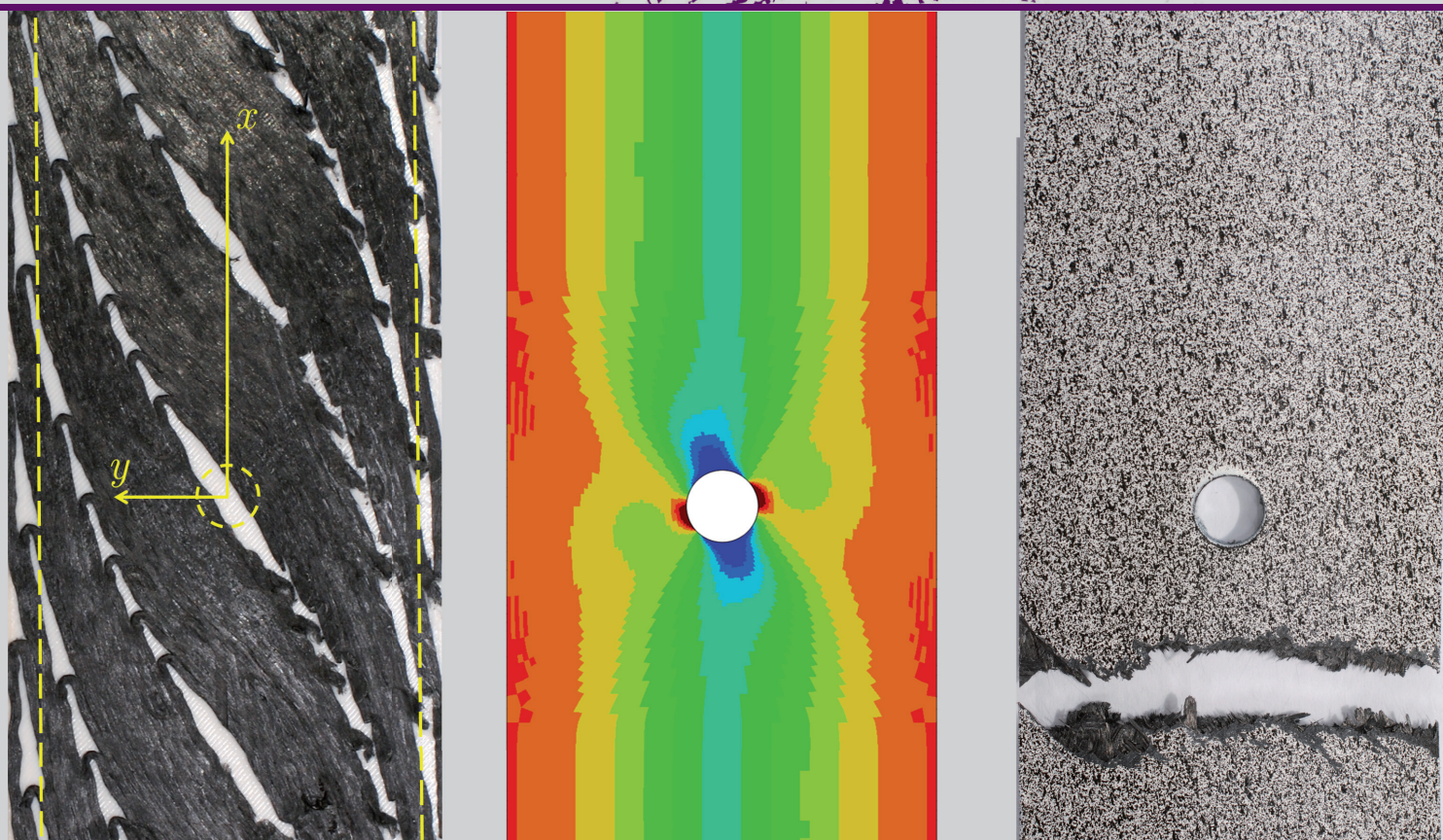
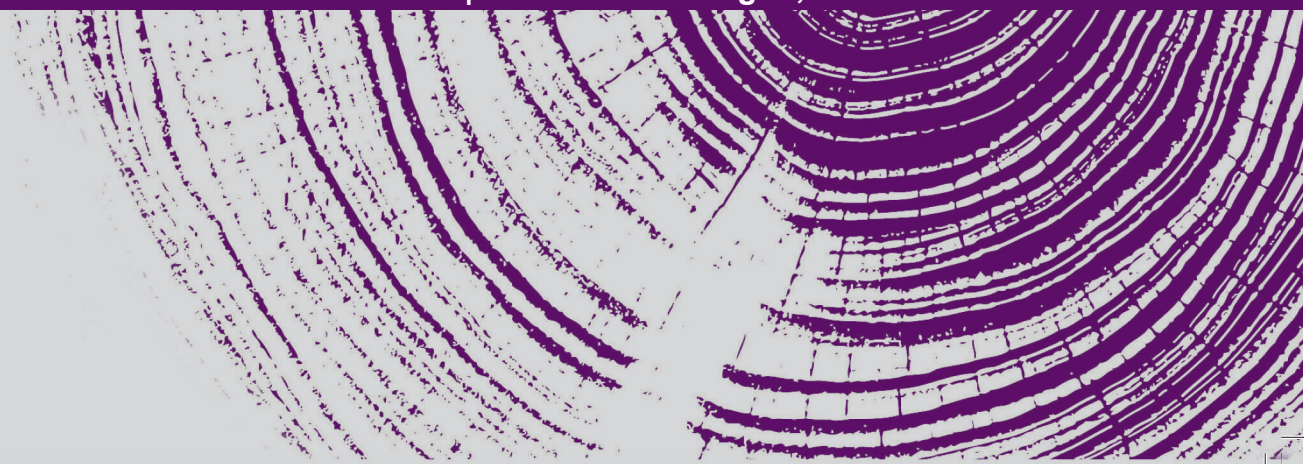


DOCTORAL THESIS

**CARACTERIZACIÓN Y MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE
MATERIALES COMPUESTOS DE FIBRA CONTINUA CON ORIENTACIONES
NO-CONVENCIONALES FABRICADOS MEDIANTE IMPRESIÓN 3D**



MIKEL IRAGI SAMPEDRO | Arrasate-Mondragón, 2023





**Mondragon
Unibertsitatea**

**Goi Eskola Politeknikoa
Escuela Politécnica Superior**

**Caracterización y Modelización del Comportamiento
Mecánico de Materiales Compuestos de Fibra
Continua con Orientaciones No-Convencionales
fabricados mediante Impresión 3D**

Mikel Iragi Sampedro

Departamento de Mecánica y Producción Industrial
Programa de Doctorado en Ingeniería Aplicada

Directores de tesis:

Dr. Laurentzi Aretxabaleta Ramos

Dr. Cláudio Saúl Faria Lopes

Arrasate - Mondragón
Diciembre 2022

Nereari,
Unairi eta Markeli.
Maitasunez.

Laburpena

Garraioaren sektorean zero emisioko erronka lortzeko, ibilgailuen pisua nabarmen murrizten lagundu dezaketen material eta teknologia berriak garatu behar dira. FFF *Fused Filament Fabrication* estrusio-teknologian berriki egindako aurrerapenei esker, zuntz jarraituz indartutako termoplastikoak inprimatu ahal dira. Teknologia honek, gaur egun zuntzak kurbatzeko beste edozein prozesu automatizatuk baino gaitasun handiagoa ematen du. Ezaugarri horri esker, ezin hobea da fibra-gidatutako material konposatuen diseinu- eta fabrikazio-espazioak handitzeko, adibidez, zulo estrukturalak dituzten osagaietan aplikatzeko. Egoera horrek eragin zuen doktorego-tesi hau. Tesi honen helburua, 3D inprimaketaren bidez fabrikatutako zuntz jarraituko konpositeen portaera mekanikoa karakterizatzea eta modelizatzea da, zuntz orientazio ez-konbentzionalak dituzten osagai estrukturalak diseinatzeke.

Tesi honetan osagaien eta konposite inprimatuaren konposizioa, mikroegitura eta propietate mekanikoak karakterizatu ziren. Horretarako, ohiko konpositeen karakterizazio fisiko eta mekanikorako araututako teknika esperimentalak aplikatu ziren. Inprimatutako laminatuan fabrikazio-akatsak identifikatu ziren: porositate handia, zuntzen banaketa ez-homogeneoa, eta kordoen eta laminen arteko atxikidura baxua. Akats horiek, inprimaketa-prozesuan ematen den materialaren kontsolidazio termomekaniko urriaren ondorio dira. Zuntzen norabidean materialaren portaera mekanikoa egokia da; hala ere, matrizea nagusi den zeharkako eta laminarteko kargapeko portaeran fabrikazio-akatsak eragin handia dute, eta propietateak eskasak dira. Ezaugarri altuko aplikazio estrukturaletan bideragarritzat jotzeko FFF inprimaketa prozesuak garapen handiagoa behar duela ondorioztatzen da. Ildo horretan, ikusi zen beroan prentsatu ondoren nabarmen hobetzen dela konposite inprimatuaren laminarteko portaera.

Bestalde, zurruntasun aldakorreko VS (*Variable-Stiffness*) laminatuak diseinatu, fabrikatu eta probatu ziren. Funtzio kurboa erabili zen VS laminatuen zuntzaren ibilbidea deskribatzeko, eta, horrek, diseinura bideratutako meso eskalako elementu finituen eredu parametrizatzea ahalbidetu zuen. Materialaren hausturaren hasiera eta azken haustura aurreikusteko, tentsio-egoeran oinarritutako eredu konbentzionalak erabili ziren, baina inprimatutako material konposatuaren ezaugarrietara egokituta. Eredu horiek, laminatu inprimatuaren zuntzak nagusi diren portaera zuzen aurreikusi zuten. Gaur egungo inprimagailu komertzialek muga handiak dituzte zuntzaren ibilbidea konfiguratzeko, eta, beraz, laminatuaren diseinua egokitu behar izan zen fabrikazio-baldintzak betetzeko. Diseinatutako VS laminatuek nabarmen hobetu zuten erreferentziatzeko laminatu kuasi-isotropoen trakziozko *open-hole* portaera. Honela, baieztatzen da 3D inprimaketa teknologia egokia dela etendura txikiak dituzten osagai arinak fabrikatzeko.

Resumen

Alcanzar el ambicioso objetivo de cero emisiones en el sector del transporte requiere del desarrollo de nuevos materiales y tecnologías que puedan contribuir significativamente a la reducción de peso. Los recientes avances en la tecnología de impresión 3D por extrusión FFF *Fused Filament Fabrication* han hecho posible la impresión de termoplásticos reforzados con fibra continua. Esta tecnología ofrece actualmente una capacidad de curvado de fibras superior a la de cualquier otro proceso automatizado. Esto lo hace ideal para ampliar los espacios de diseño y fabricación de los materiales compuestos con fibra-dirigida para su aplicación, por ejemplo, en componentes con agujeros estructuralmente críticos. Esta situación ha motivado la presente tesis doctoral, cuyo objetivo es caracterizar y modelizar el comportamiento mecánico de composites de fibra continua fabricados mediante impresión 3D para el diseño de componentes estructurales con orientaciones de fibra no-convencionales.

En esta tesis se caracterizaron la composición, la microestructura y las propiedades mecánicas de los constituyentes y del composite impreso. Para ello, se aplicaron las técnicas experimentales normalizadas para la caracterización física y mecánica de los composites convencionales. Se identificaron defectos como un gran número de vacíos, una distribución no homogénea de fibras y una baja adhesión entre cordones y capas. Estos defectos son el resultado de una consolidación termomecánica insuficiente del material durante el proceso de impresión. El comportamiento mecánico en la dirección longitudinal es satisfactorio; sin embargo, el comportamiento bajo cargas transversales e interlaminares, dominado por la matriz, está muy influenciado por los defectos de fabricación. Se concluye que este proceso necesita un mayor desarrollo para ser considerado viable para aplicaciones estructurales de altas prestaciones. En este sentido, se observó que el postratamiento de prensado en caliente mejora significativamente el comportamiento interlaminar del composite impreso.

Por otro lado, se diseñaron, fabricaron y ensayaron laminados impresos de rigidez-variable VS (*Variable-Stiffness*). Se utilizó una función curvilínea para describir la trayectoria de la fibra, lo que permitió parametrizar un modelo de elementos finitos a escala meso orientado al diseño. La predicción del inicio de daño y del fallo último se realizó utilizando modelos convencionales basados en el estado tensional de la lámina, pero adaptados a las características del material compuesto impreso. Estos modelos reprodujeron con éxito el comportamiento dominado por la fibra del laminado impreso. Las impresoras comerciales actuales presentan grandes limitaciones para la configuración de la trayectoria de la fibra, por lo que hubo que adaptar el diseño del laminado para cumplir los requisitos de fabricación. Los laminados VS diseñados mejoraron significativamente el comportamiento *open-hole* a tracción de los laminados cuasi-isótropos de referencia, confirmando que la impresión 3D de composites es una tecnología apropiada para la fabricación de componentes ligeros con pequeñas discontinuidades.

Abstract

The ambitious goal of zero emissions in the transport sector requires the development of new materials and technologies that can significantly contribute to weight reduction. Recent advances in Fused Filament Fabrication FFF extrusion 3D printing technology have made it possible to print continuous fibre-reinforced thermoplastics. This technology currently offers higher fibre bending capability than any other automated process. This makes it ideal for expanding the design and manufacturing spaces of steered-fibre composite materials for its application, for example, in components with structurally critical holes. This situation motivated the present thesis. The objective of the thesis is to characterise and model the mechanical behaviour of 3D printed continuous fibre composites for the design of structural components with non-conventional fibre orientations.

In this thesis the composition, microstructure and mechanical properties of both the constituents and the printed composite were characterised. For this purpose, standard experimental methods for the physical and mechanical characterisation of conventional composite materials were applied. Defects such as a large number of voids, non-homogeneous distribution of fibres and poor bonding between beads and layers were identified. These defects are the result of insufficient thermo-mechanical consolidation of the material during the printing process. The mechanical behaviour in the longitudinal direction is satisfactory; however, the mechanical performance under transverse and interlaminar loads, which is matrix-dominated, is highly influenced by the manufacturing defects. It is concluded that this process needs further development to be considered viable for high-performance structural applications. In this respect, it was observed that hot-pressing post-treatment improves significantly the interlaminar behaviour of the printed composite.

On the other hand, 3D printed Variable-Stiffness (VS) laminates were designed, manufactured and tested. A curvilinear function was used to describe the fibre trajectory, which enabled the parametrisation of a design-oriented meso-scale model based on the finite element method. Conventional stress-based models for the estimation of damage initiation and ultimate failure strengths were adapted to the characteristics of the 3D printed composite material. These models successfully reproduced the fibre-dominated behaviour of the printed laminate. Current commercial printers have severe limitations for fibre path planning, so the design had to be adapted to meet manufacturing requirements. The designed VS laminates improved significantly the open-hole tensile behaviour of the reference quasi-isotropic laminates, demonstrating that composite 3D printing is a suitable technology for the manufacture of lightweight components with small discontinuities.

En recuerdo de Cláudio

Su reconocido trabajo sobre *fibre-steering* fue nuestra inspiración para emprender la investigación. Aceptó nuestra propuesta de colaboración desde el principio y me facilitó todos los recursos a su alcance; hizo que mis cortas estancias en IMDEA fueran provechosas y agradables dentro del grupo de composites; su generosa disposición hizo que la distancia no fuera un impedimento para el seguimiento de la tesis; sus aportaciones fueron fundamentales para el progreso de la investigación; siempre hizo una lectura positiva de los resultados, lo que me impulsó a continuar; y siempre tuvo palabras de ánimo. Considero que he sido muy afortunado por haber conocido a Cláudio y haber compartido con él estos años de trabajo de tesis.

Eskertzak - Agradecimientos

Eskerrik asko Polimero eta Konpositeen Teknologiako ikerketa-taldeari tesia egiteko emandako aukeragatik. Eskerrik asko ere ikertzeko baliabideak izateko egin duzuen esfortzuagatik, eta garapen teknikoa burutzeko eskaini didazuen laguntzagatik. Taldeko lankide eta doktoregaien berotasuna sentitu dut urte hauetan, mila esker! Eta bereziki eskerrak eman nire tesi zuzendariari, Laurentziri. Urte hauetan emandako orientabideak oso lagungarriak izan dira, tesia nire erritmora egiteko askatasuna eman didazu eta saiatu zara niretzat egokienak diren baldintzak lortzen. Eskerrik asko, bihotzez!

Eskerrik asko Mondragon Goi Eskola Politeknikoari, bere langileen kapazitaziorako planaren bidez tesi hau egiteko emandako aukeragatik, eta horretarako jarritako baliabideengatik. Baita ere, Mekanika Aplikatua arloko lankideei, trebakuntza-orduak izateko eta nire kargak egokitzeko egindako esfortzuagatik.

Me gustaría agradecer al Instituto IMDEA Materiales por el apoyo recibido en el marco de colaboración. En especial a Cristina, cuya contribución al desarrollo de esta tesis ha sido fundamental. Pero sobre todo me gustaría agradecer tu cercanía y generosidad durante estos años de colaboración, ¡muchas gracias Cristina! Tampoco me puedo olvidar de Joseba, Andrea e Iker, que me hicieron sentir como en casa desde el primer día. También agradecer la ayuda de los técnicos de laboratorio, Vanesa y José Luis. Por otro lado, me gustaría agradecer a Juan Pedro (IMDEA) y Norbert (Universitat de Girona) por las valiosas aportaciones realizadas en el trabajo de investigación de la tesis.

Eskerrik asko tesiaren zailtasun teknikoen aurrean eskuzabaltasunez lagundu didazuen guztioi: Unai eta Aritz, inpresoraren prestaketan eta probeten fabrikazioan; Erika eta Larraitz, laborategiko tresna guztien erabileran; Mariasun, materialen analisi eta tratamendu kimikoan; Julen, tailerraren erabileran; Josu eta Ivan, probeten prestaketetan eta SEM analisisian; Joseba, DIC sistemaren erabileran; Iñigo eta Ireneo, elementu finitutako modelo eta subrutinetan; Andoni, probeten prestaketa eta zulaketan, eta beste asko. Laguntza hori funtsezkoa izan da tesia garatzeko. Sharon-i ere eskerrak artikuluak argitagarriak egiteko hartutako arduragatik.

Eskerrik asko urte hauetan babesa eta animoak eman dizkidazuen lankide guztiei. Alde batetik, egoera berean egon diren eta bidea erraztu didaten lankideei (Mikel, Unai, Peru eta Iñigo). Bestalde, bulegoetan, pasillotan eta lorategian maiz tesiaren/nire egoerari buruz galdetu eta bultzada eman didazuenei, mila esker benetan! Eskerrik asko doktorego-gelan lekua egin didaten eta hain ondo zaindu nauten gazteei ere. Eta nola ez, lankide baino gehiago lagunak diren Miren eta Pedrori; zuen eguneroko babesa funtsezkoa izan da tesia aurrera eramateko. Eskerrak ere unibertsitate-eremutik kanpo bultzaka ibili zareten lagunei eta senideei.

Bukatzeko, mila esker ama, aita, arreba, Koro, Angel (zauden lekuan zaudela), Miriam eta Ion, betidanik ematen didazuen babesagatik. Eta nola ez, eskerrik asko nire bizitzako zutabeak zareten Nerea, Unai eta Markeli. Zuen eguneroko maitasun eta babesak bultzatu nau lana aurrera eramatera. Tesi honen emaitza ere zuena da!

Declaración

Declaro que esta tesis es fruto de mi trabajo personal, y que no ha sido previamente presentada para obtener otro título o calificación profesional. Las ideas, formulaciones, imágenes, ilustraciones tomadas de fuentes ajenas han sido debidamente citadas y referenciadas. Autorizo a la Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea con carácter gratuito y con fines exclusivamente de investigación y docencia, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de este documento siempre que se cite al autor, el uso que se haga de la obra no sea comercial y no se cree una obra derivada a partir del original.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'M. Iragi Sampedro', with a large, stylized flourish extending to the left.

Mikel Iragi Sampedro
Diciembre 2022

Tabla de contenidos

Lista de figuras	xxi
Lista de tablas	xxv
Glosario	xxvii
1. Introducción	1
1.1. Laminados no-convencionales de FRP	2
1.2. Impresión 3D de FRP	4
1.2.1. Oportunidades de investigación	6
1.3. Objetivos e hipótesis	9
1.4. Estructura de la tesis	10
2. Revisión bibliográfica	13
2.1. Impresión 3D por extrusión de cFRTP	13
2.1.1. Tecnología y materiales	13
2.1.2. Fundamentos del proceso FFF	17
2.1.3. Parámetros del proceso FFF	20
2.1.4. Mejora del proceso FFF y postratamiento	22
2.2. Tecnología de impresión FFF de Markforged	23
2.2.1. Tecnología y materiales	23
2.2.2. Microestructura y límites de impresión	26
2.2.3. Comportamiento mecánico	27
2.3. Modelizado del comportamiento mecánico del cFRTP impreso	28
2.3.1. Predicción de las propiedades elásticas	29
2.3.2. Predicción del fallo	30
2.4. Diseño de componentes estructurales de cFRTP impreso	32
2.4.1. Diseño multiescala	32
2.4.2. Laminados de rigidez-variable por impresión 3D	33

3. Caracterización de los constituyentes y de la microestructura	37
3.1. Metodología experimental	38
3.1.1. Composición y propiedades calorimétricas	38
3.1.2. Microestructura y contenido de fibra	38
3.1.3. Caracterización mecánica	39
3.2. Composición y propiedades calorimétricas	39
3.2.1. Discusión: historial térmico	43
3.3. Microestructura y contenido de fibra	45
3.3.1. Microestructura y contenido de fibra de los filamentos	45
3.3.2. Microestructura y contenido de fibra del material impreso	47
3.4. Comportamiento mecánico	49
3.4.1. Propiedades mecánicas de las fibras	49
3.4.2. Comportamiento mecánico del Nylon puro y reforzado	51
3.5. Conclusiones del Capítulo 3	52
4. Caracterización mecánica del CF/PA impreso	55
4.1. Metodología experimental	56
4.1.1. Descripción de los ensayos	56
4.1.2. Descripción y preparación de las probetas	57
4.2. Comportamiento intralaminar	59
4.2.1. Comportamiento longitudinal	59
4.2.2. Comportamiento transversal	61
4.2.3. Comportamiento a cizalladura intralaminar	63
4.3. Comportamiento interlaminar	64
4.3.1. Comportamiento a cizalladura interlaminar	64
4.3.2. Comportamiento a fractura interlaminar	65
4.4. Discusión	67
4.4.1. Comparación con otras publicaciones	67
4.4.2. Evaluación de las prestaciones	68
4.4.3. Consolidación termomecánica mediante posprocesado	70
4.5. Conclusiones del Capítulo 4	72
5. Impresión 3D de laminados de rigidez-variable	75
5.1. Limitaciones en el direccionamiento de la fibra	75
5.2. Diseño para el direccionamiento de la fibra	77
5.2.1. Trayectoria de la fibra	77
5.2.2. Diseño para la fabricación	78
5.2.3. Influencia de los parámetros de diseño	80
5.3. Proceso de impresión 3D de un laminado VS	82

5.4. Conclusiones del Capítulo 5	84
6. Modelizado del comportamiento estructural del CF/PA impreso	87
6.1. Predicción de las propiedades de la lámina	87
6.2. Fallo de la primera capa	90
6.2.1. Efecto in situ	90
6.2.2. Fallo de la matriz	93
6.2.3. Fallo a compresión longitudinal	96
6.2.4. Fallo a tracción longitudinal	98
6.2.5. Envolventes de fallo	99
6.3. Fallo último de laminados entallados	100
6.4. Conclusiones del Capítulo 6	103
7. Diseño de un laminado de rigidez-variable para OH a tracción	105
7.1. Planteamiento del caso	105
7.2. Diseño del laminado	107
7.2.1. Metodología	107
7.2.2. Resultados del modelo	111
7.3. Validación experimental	115
7.3.1. Plan de ensayos y metodología	115
7.3.2. Resultados de los ensayos	116
7.4. Discusión	120
7.5. Conclusiones del Capítulo 7	123
8. Conclusiones y líneas futuras	125
8.1. Conclusiones	126
8.2. Líneas futuras	128
8.3. Contribución científica	128
Referencias bibliográficas	131

Lista de figuras

1.1.	Panel VS con recorte central a compresión	3
1.2.	Esquema general del proceso FFF de filamento preimpreganado	5
1.3.	Estructura de la tesis	10
2.1.	Técnicas de impregnación de la fibra continua en el proceso FFF	14
2.2.	Fases del proceso de impresión FFF	17
2.3.	Fundamentos del proceso de impresión FFF	18
2.4.	Mejoras in situ del proceso FFF	23
2.5.	Esquema del sistema de doble extrusora de la impresora Mark Two	24
2.6.	Tipos de trazado y relleno de la impresora Mark Two	25
2.7.	Defectos producidos en los cambios de orientación del cordón	27
2.8.	Metodología multiescala para la determinación de las propiedades mecánicas	29
2.9.	Elementos de volumen representativos RVE utilizados a diferentes escalas	30
2.10.	Modelo de micromecánica computacional para la determinación del fallo	31
2.11.	Modelizado del daño progresivo de un laminado a OHT	32
2.12.	Diseño multiescala de componentes estructurales impresos	33
2.13.	Diseño y fabricación probeta para unión atornillada a cortadura	34
2.14.	Probetas OH con fibra continua en direcciones principales	35
3.1.	Curvas DSC para el ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento	40
3.2.	Curvas TGA de los materiales imprimibles analizados	41
3.3.	Curvas DMA de los materiales imprimibles analizados	42
3.4.	Historial térmico del composite CF/PA en la impresión	44
3.5.	Micrografías de la sección transversal de los filamentos	46
3.6.	Imagen SEM de la sección transversal del filamento de Onyx	47
3.7.	Micrografías de la sección transversal del CF/PA impreso	48
3.8.	Propiedades mecánicas de las fibras recuperadas mediante pirólisis	50
3.9.	Curvas tensión-deformación a tracción del Nylon y Onyx	51
3.10.	Imagen SEM de la superficie de fractura de la probeta de Onyx	52

4.1. Fabricación de las probetas para caracterización lámina CF/PA	57
4.2. Probeta reforzada para la caracterización a fractura interlaminar en modo I .	58
4.3. Curvas tensión-deformación en dirección longitudinal	60
4.4. Fractura a tracción longitudinal	60
4.5. Fractura a compresión longitudinal	61
4.6. Curvas tensión-deformación en dirección transversal	62
4.7. Fractura a tracción transversal	62
4.8. Fractura a compresión transversal	63
4.9. Comportamiento a cizalladura intralaminar, modo fractura.	63
4.10. Comportamiento a cizalladura intralaminar, curva y mecanismos de fractura .	64
4.11. Comportamiento a cizalladura interlaminar	64
4.12. Comportamiento a fractura interlaminar en modo I: curvas	65
4.13. Comportamiento a fractura interlaminar en modo I: fractura	66
4.14. Comportamiento a fractura interlaminar en modo II	66
4.15. Frontera entre las fracturas de modo I y II para la muestra posprocesada . .	72
5.1. Defectos producidos en la impresión de orientaciones curvas	76
5.2. Relleno concéntrico de la superficie de control con CF/PA	77
5.3. Impresión 3D de la capa con fibra-dirigida	79
5.4. Configuración $\langle 45 10 \rangle$ impresa	79
5.5. Modelos desarrollados para la estimación de v_f y θ	80
5.6. Influencia de los parámetros de diseño del extremo (T_1 y n_1)	82
5.7. Influencia de la orientación de fibra central T_0	82
5.8. Configuración de la impresión del refuerzo de CF/PA	83
5.9. Configuración de la impresión del relleno de Onyx	84
6.1. Metodología multiescala para homogeneización propiedades mecánicas	88
6.2. Propiedades elásticas de lámina del CF/PA impreso	91
6.3. Idealización de la grieta efectiva en una capa restringida	91
6.4. Fractura de la matriz de una lámina unidireccional sometida tensión plana . .	94
6.5. Círculos de Mohr y envolvente de fallo según LaRC05	95
6.6. Envolvente de fallo en el plano (σ_{22}, τ_{12}) del CF/PA	96
6.7. Fallo por plegado de fibras	97
6.8. Envolvente de fallo en el plano $(\sigma_{11}, \sigma_{22})$ del CF/PA	98
6.9. Envoltentes de fallo de la lámina UD de CF/PA	99
6.10. Envoltentes de fallo para las diferentes configuraciones de lámina	101
6.11. Aplicación del modelo PSC en la capa de fibra-dirigida	102
7.1. Diseño y fabricación de las probetas OH	106
7.2. Diagrama de flujo del modelo paramétrico para Abaqus	108

7.3. Condiciones de contorno y mallado del modelo FE	109
7.4. Diagramas de flujo de la subrutina de los criterios de fallo	111
7.5. Curvas de resistencia FPF y UF del laminado VS para $\varnothing 6$ mm	112
7.6. Índice de fallo de la fibra a tracción para los laminados QI y VS	113
7.7. Rigidez en el plano del laminado VS	114
7.8. Resistencia OHT de los laminados VS para diferentes tamaños de agujero . .	114
7.9. Curvas tensión-deformación de los ensayos OHT	117
7.10. Resultados de ensayo del laminado QI: mapas DIC y fracturas	118
7.11. Resultados de ensayo de los laminados VS: mapas DIC y fracturas	119
7.12. Efecto del tamaño del agujero en la resistencia OHT de los laminados QI y VS	120
7.13. Modelización según-fabricación	121
7.14. Resultados modelo según-fabricación para VS $\langle 45 10 \rangle$ y $\varnothing 6$ mm	122

Lista de tablas

2.1.	Parámetros de extrusión de la impresora Mark Two	24
2.2.	Propiedades mecánicas publicadas por Markforged	27
3.1.	Contenido de agua en los filamentos	41
3.2.	Propiedades térmicas de los materiales imprimibles	43
3.3.	Contenido de fibra en los filamentos	45
3.4.	Propiedades geométricas de los filamentos	47
3.5.	Contenido de fibra y de vacíos del CF/PA impreso	49
3.6.	Propiedades geométricas y mecánicas de las fibras recuperadas	50
3.7.	Propiedades mecánicas a tracción del Nylon y Onyx impreso	51
4.1.	Plan de ensayos de caracterización mecánica del CF/PA impreso	56
4.2.	Comparación de la tenacidad a la fractura en modo I y II	68
4.3.	Propiedades mecánicas del CF/PA impreso	69
4.4.	Propiedades interlaminares del CF/PA posprocesado y no posprocesado	71
6.1.	Propiedades mecánicas efectivas de los constituyentes	90
6.2.	Ecuaciones para la determinación de las resistencias in situ	93
6.3.	Resistencias in situ del composite CF/PA impreso	93
7.1.	Características de los laminados QI y VS estudiados	107
7.2.	Secuencia de apilamiento de los laminados QI y VS estudiados	116
7.3.	Propiedades mecánicas de los laminados QI y VS ensayados	119

Glosario

Lista de símbolos

α, α_0	[deg] ángulo del plano de fractura, ángulo de fractura a compresión pura
β	[deg] inclinación banda de plegado
ε	[-] deformación lineal
η_L, η_T	[-] coeficientes de pendiente longitudinal y transversal
γ	[-] deformación angular
ν_{12}	[-] coeficiente de Poisson
ρ	[kg/dm ³] densidad filamento y material impreso
ρ_1	[-] densidad de vacíos en el plano perpendicular a la dirección 1
ρ_l	[dtex] densidad lineal de la fibra
σ	[MPa] tensión normal
$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \tau_{12}$	[MPa] estado tensional plano en la lámina
σ_0	[MPa] resistencia característica de Weibull
σ_N, τ_T, τ_L	[MPa] estado tensional en el plano de fractura
τ	[MPa] tensión de cortadura
θ	[deg] orientación de la trayectoria del cordón
φ, φ^0	[deg] ángulo de desalineación de la fibra, ángulo de desalineación inicial
ξ	[MPa] área bajo la curva tensión-deformación
$\Delta\theta, \overline{\Delta\theta}$	[%] desviación de la orientación de la fibra, desviación promedio
d_0	[mm] distancia característica
d_f	[μ m] diámetro de la fibra
d_g	[mm] distancia axial no reforzada
d_s	[mm] distancia de desplazamiento axial
m	[-] módulo característico de Weibull

n, n_1	[-] número de anillos de relleno, número de anillos en borde
t	[mm] espesor de capa
v_f, \bar{v}_f	[-] fracción de volumen de fibra y promedio
v_v	[-] fracción de volumen de vacíos
w, w_1	[mm] anchura superficie de control, anchura en borde
w_b	[mm] anchura nominal del cordón
w_c	[mm] anchura nominal del contorno de Onyx
w_g	[mm] anchura hueco central
x, y	[mm] coordenadas globales axial y transversal
A	[mm ²] área reforzada de la superficie de control
D	[mm] diámetro del agujero
E_{11}, E_{22}	[GPa] propiedades elásticas lineales
G_{12}, G_{13}, G_{23}	[GPa] propiedades elásticas a cortadura
E_x, E_y, G_{xy}	[GPa] rigidez en el plano del laminado
FI_{FT}	[-] índice de fallo de la fibra a tracción
$FI_{Kink/Split}$	[-] índice de fallo de a compresión longitudinal
FI_M	[-] índice de fallo de la matriz
G_{Ic}, G_{IIc}	[J/m ²] tenacidad a la fractura interlaminar en modo I y modo II
ILSS	[MPa] <i>InterLaminar Shear Strength</i>
L, L_0	[mm] longitud de la fibra, longitud de la galga
T_0, T_1	[deg] orientación de la trayectoria de la fibra en el centro y en el borde
T_c	[°C] temperatura de cristalización
T_d	[°C] temperatura de descomposición
T_g	[°C] temperatura de transición vítrea
T_m	[°C] temperatura de fusión
T_p	[°C] temperatura de pirólisis
W	[mm] anchura de la probeta
X_T, X_C, Y_T, Y_C	[MPa] propiedades de resistencia normal
S_L, S_T	[MPa] propiedades de resistencia a cortadura

Lista de subíndices y superíndices

f, m	fibra y matriz, para las propiedades mecánicas
is	in situ
m	coordenadas desalineadas
raw	material en bruto (filamento)
x, y	direcciones axial y transversal
L, T	Longitudinal y Transversal, para los casos de cortadura
T, C	Tracción y Compresión

Lista de abreviaturas

AF/PA	<i>Aramid Fibre reinforced Polyamide</i>
AFP	<i>Automated Fibre Placement</i>
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
CF/PA	<i>Carbon Fibre reinforced Polyamide</i>
cFRTP	<i>continuous Fibre Reinforced ThermoPlastic</i>
CS	<i>Constant-Stiffness</i>
DCB	<i>Double Cantilever Beam</i>
DIC	<i>Digital Image Correlation</i>
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
ENF	<i>End-Notched Flexure</i>
FE	<i>Finite Element</i>
FFF	<i>Fused Filament Fabrication</i>
FPF	<i>First Ply Failure</i>
FRP	<i>Fibre Reinforced Polymers</i>
GF/PA	<i>Glass Fibre reinforced Polyamide</i>
HCM	<i>Hot Compression Moulding</i>
HGF/PA	<i>High-strength and High-temperature Glass Fibre reinforced Polyamide</i>
IFF	<i>Inter-Fibre Failure</i>
OH	<i>Open-Hole</i>

OHT	<i>Open-Hole Tensile</i>
PA	Poliamida
PSC	<i>Point Stress Criterion</i>
QI	<i>Quasi-Isotropic</i>
RVE	<i>Representative Volume Element</i>
SBS	<i>Short Beam Shear</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
UF	<i>Ultimate Failure</i>
VS	<i>Variable-Stiffness</i>

Capítulo 1

Introducción

En la comunidad científica existe un consenso generalizado sobre el efecto negativo que nuestro modelo de desarrollo está teniendo sobre el sistema climático y el medio ambiente y, en consecuencia, en la diversidad biológica¹. Ante esta situación, los países se comprometieron, en el Acuerdo de París de 2015, a reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero a niveles compatibles con la seguridad climática (reducción de un 55 % para el 2030, y el alcance de cero emisiones netas para 2050)². El objetivo es limitar el aumento de la temperatura media mundial a 1,5°C con respecto a los niveles preindustriales. El transporte produce aproximadamente una cuarta parte de las emisiones de gases de efecto invernadero en Europa³. Alcanzar el ambicioso objetivo de cero emisiones en el sector del transporte requiere del desarrollo de nuevas tecnologías y materiales, entre ellas los materiales compuestos (composites) no-convencionales, que puedan contribuir significativamente a la reducción de peso y a la multifuncionalidad.

La impresión 3D de composites es una tecnología que está despertando un gran interés por la libertad de diseño que ofrece para crear productos complejos en cuanto a material, estructura y aplicación. Una de las mayores oportunidades que ofrece la impresión 3D de composites de fibra continua es su capacidad de dirigir las fibras a través de trayectorias curvas, lo que la hace adecuada para la fabricación de laminados de rigidez-variable. A pesar de su potencial, la impresión 3D de fibra continua se encuentra en una fase temprana de desarrollo y presenta limitaciones que restringen su uso en aplicaciones reales. Esta situación motivó la realización de la presente tesis doctoral, que explora la capacidad de esta tecnología emergente para el diseño y la fabricación de componentes estructurales ligeros y de altas prestaciones.

¹Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) <https://archive.ipcc.ch>

²Resolución del Parlamento Europeo, de 28 de noviembre de 2019 (2019/2930(RSP)).

³Agencia Europea del Medioambiente (EEA) <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps>

En este primer capítulo se presenta la motivación, los objetivos y la estructura de la tesis doctoral. Esta tesis se ha realizado dentro del programa de doctorado de Ingeniería Aplicada, en el Grupo de Investigación de Tecnología de Plásticos y Composites de Mondragon Unibertsitatea, y en colaboración con el Grupo de Materiales Compuestos del Instituto IMDEA Materiales.

1.1. Laminados no-convencionales de FRP

Los polímeros reforzados con fibras FRP (*Fibre-Reinforced Polymers*) son materiales compuestos ligeros, resistentes y rígidos con excelentes propiedades de fatiga y buena resistencia a los efectos ambientales. La combinación de buenas propiedades mecánicas y baja densidad hace que estos materiales sean idóneos para la mayoría de las aplicaciones en las que el peso es un factor clave. Los composites de FRP para aplicaciones estructurales se fabrican principalmente en laminados cuasi-isótropos utilizando orientaciones de fibras tradicionales (0° , $\pm 45^\circ$, 90°). Esto hace que no se aprovechen del todo las ventajosas propiedades direccionales de los materiales compuestos, lo que deja margen para la optimización y el desarrollo de estructuras más ligeras y eficientes, como los laminados no-convencionales [1].

Los laminados no-convencionales incluyen los que contienen capas con orientaciones dispersas y los que contienen capas con fibra-dirigida. Los laminados dispersos están formados por capas cuyas orientaciones difieren de las orientaciones estándar y, con la combinación adecuada, pueden ofrecer mejores prestaciones que los laminados convencionales. En estos laminados, toda la serie de orientaciones posibles entre 0° y 90° es analizada en incrementos discretos de ángulo. Esto da lugar a un gran número de orientaciones y secuencias de apilamiento posibles para un laminado, por lo que se utilizan algoritmos de optimización para determinar la mejor combinación para cada aplicación [2, 3]. Lopes et al. [4, 5] observaron una mejora significativa en la resistencia al daño y la tolerancia al daño en laminados dispersos sometidos a impacto de baja velocidad y a compresión después del impacto en comparación con laminados convencionales de rigidez equivalente.

En los laminados no-convencionales de fibra-dirigida (*steered-fibre*), la fibra es depositada a lo largo de trayectorias curvilíneas. El direccionamiento de la fibra ha ampliado el espacio de diseño de los laminados de composite, especialmente en el desarrollo de componentes ligeros de alto rendimiento, y se ha convertido en objeto de estudio en las últimas décadas [6, 7]. La rigidez de estos laminados no-convencionales es adaptada para crear una distribución de carga más favorable. Como resultado, se obtienen laminados en los que las propiedades de rigidez varían de un punto a otro. Conocidos como laminados de rigidez-variable VS (*Variable-Stiffness*), éstos aprovechan al máximo las propiedades direccionales de los materiales compuestos y mejoran el rendimiento de los componentes en comparación con los laminados convencionales de fibra-recta, o de rigidez-constante. Esta mejora ha sido demostrada para

diferentes criterios como la rigidez, la resistencia, el comportamiento dinámico y la resistencia al pandeo [7].

En el diseño de los laminados VS y la optimización de su comportamiento se han propuesto dos enfoques [8]: la discretización de la rigidez del laminado y la parametrización de la trayectoria de las fibras. En el primero, se determinan las propiedades de rigidez causadas por la orientación de la fibra en regiones discretas del laminado, como puede ser los elementos en los modelos de elementos finitos. Hyer y Lee [9, 10] fueron pioneros en la aplicación de este modelo para la mejora de la resistencia al pandeo de paneles de FRP con agujeros centrales. Desde entonces, este enfoque ha sido ampliamente utilizado para determinar las trayectorias de las fibras, como las direcciones principales y las direcciones de carga. La segunda estrategia utiliza una función curvilínea para describir la trayectoria de las fibras. Introducido por primera vez por Gürdal y Olmedo [11], el ángulo de orientación de las fibras de este ingenioso enfoque variaba linealmente con la posición. Estas estructuras se denominan paneles VS y fueron la base de muchos desarrollos posteriores, principalmente por su facilidad de fabricación. En particular, Lopes et al. analizaron el daño progresivo y el fallo de los paneles VS [12, 13], y diseñaron paneles con grandes recortes sometidos a compresión [6]. Los resultados muestran que la resistencia al pandeo se llega incluso a duplicar frente a un laminado tradicional (Figura 1.1). Esta mejoría es debida a la redistribución de la carga y a la reducción de la concentración de tensiones.

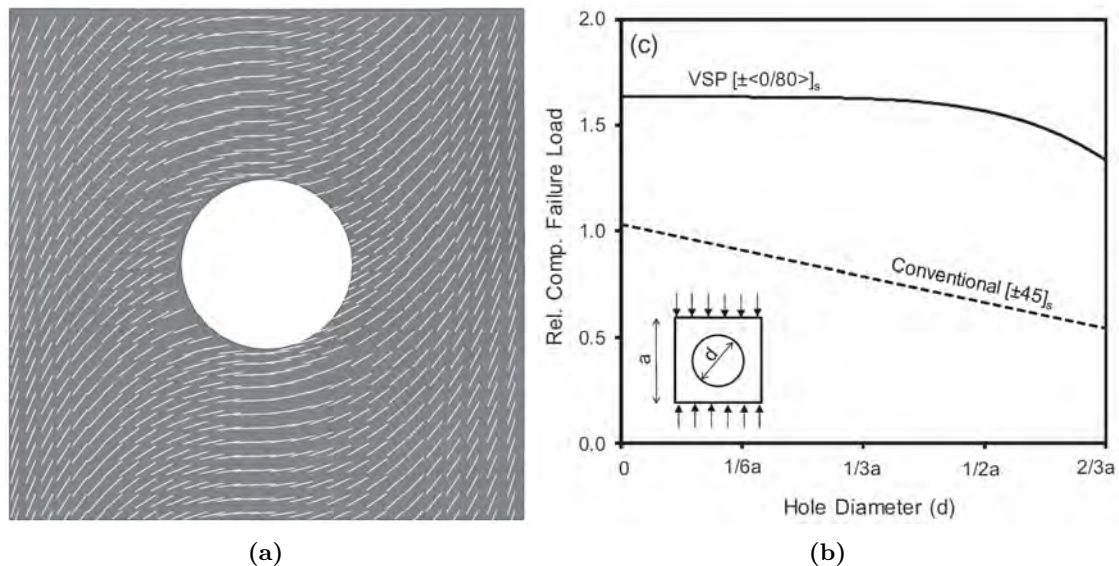


Figura 1.1 Panel VS con recorte central a compresión: (a) direccionamiento de la fibra con 0° en la zona central y 80° en el borde [6], y (b) resistencia a compresión del laminado tradicional frente al laminado VS [1].

La fabricación de los laminados no-convencionales ha ido de la mano del desarrollo tecnológico [14]. En los últimos años, se han desarrollado tecnologías de fabricación automatizada, como la *Automated Tape Layup* (ATL) o la *Automated Fiber Placement* (AFP). Se tratan de

procesos de fabricación aditiva capa a capa, que utilizan fibras continuas preimpregnadas en formatos de banda o de mechas, y se realizan en máquinas con movimiento de carros y cabezal programables. Esta automatización no sólo mejora la calidad de las piezas y su reproducibilidad, sino que también ofrece la posibilidad de fabricar laminados no-convencionales. Generalmente se aplican en el sector aeroespacial, y para la fabricación de componentes de grandes dimensiones para series medias o altas. Sin embargo, las limitaciones impuestas por esta tecnología (en AFP el radio de curvatura mínimo es de aproximadamente 500 mm para mechas de 3 mm), los defectos producidos durante la fabricación (huecos y solapamientos) [15], y los altos costes de fabricación han obstaculizado un uso más amplio de los laminados VS.

Los avances tecnológicos de los últimos años han hecho posible el desarrollo de una nueva tecnología para la fabricación aditiva de componentes de FRP, la impresión 3D. Esta tecnología está despertando un gran interés por la libertad de diseño que ofrece para crear productos complejos en cuanto a material, estructura y aplicación [16, 17].

1.2. Impresión 3D de FRP

La impresión 3D es una tecnología de fabricación aditiva por capas que parte de un modelo CAD y permite fabricar componentes de arquitectura compleja. La impresión 3D de materiales compuestos de matriz polimérica ha experimentado un desarrollo considerable en los últimos años. Esto se debe principalmente a la capacidad del proceso para producir componentes finales en menos etapas que los procesos convencionales, sin necesidad de utillajes especiales y generando poca cantidad de desechos. La impresión 3D de materiales compuestos, con la inclusión de fibras en la matriz, ha mejorado sustancialmente las propiedades mecánicas así como la estabilidad dimensional del material durante el proceso, permitiendo la producción de piezas más grandes [18, 19]. Debido a la mejora de las prestaciones mecánicas, además de la creación de prototipos, la impresión 3D de materiales compuestos también es adecuada para la fabricación de utillajes de fábrica, piezas de recambio y productos personalizados. Como resultado, su uso está aumentando en sectores como el biomédico, el aeroespacial, el de la automoción y el industrial [20, 21].

El proceso *Fused Filament Fabrication* (FFF) o *Fusion Deposition Modelling* (FDM) es una tecnología de impresión 3D basada en la extrusión de material [14, 17, 22]. En este proceso, un filamento, normalmente de matriz termoplástica, es fundido y depositado sobre una plataforma o capa preimpresa (Figura 1.2). El cabezal extrusor realiza el relleno de cada capa en el plano xy , mientras que la plataforma de impresión se desplaza en vertical (eje z) una vez finalizada cada una de las capas. La impresión se realiza capa a capa hasta que se fabrica la pieza completa. Actualmente es la tecnología de impresión 3D más extendida debido a la simplicidad del proceso, al escaso desperdicio de material y al bajo coste de las impresoras.

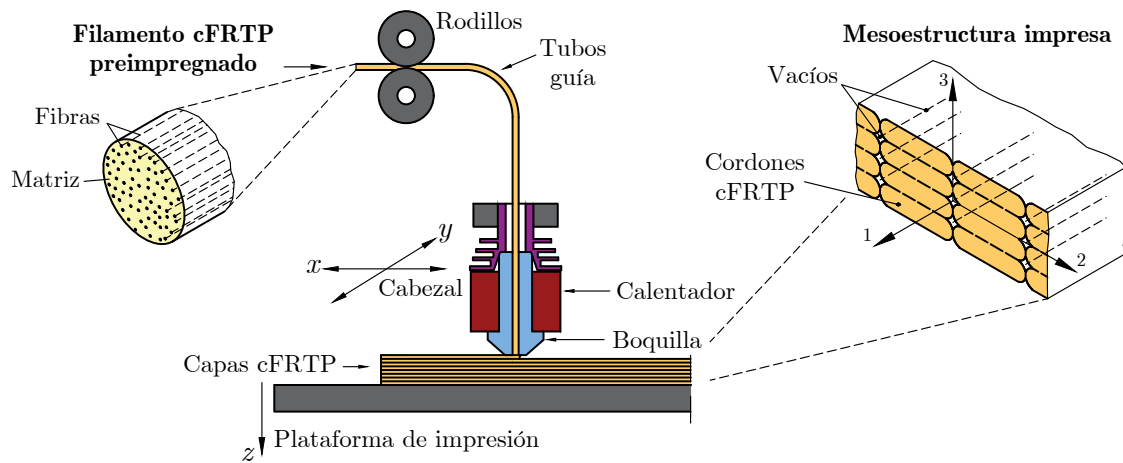


Figura 1.2 Esquema general del proceso FFF de filamento preimpregnado de fibra continua.

Hasta la fecha, en el proceso FFF se han utilizado principalmente fibras discontinuas de carbono o de vidrio para reforzar el polímero, pero en los últimos años se han desarrollado impresoras para termoplástico reforzado con fibra continua cFRTP (*continuous Fibre Reinforced ThermoPlastic*), que han mejorado significativamente el comportamiento mecánico y han ampliado enormemente el campo de aplicación de los composites impresos en 3D [16, 23, 24]. En concreto, desde 2014 se han producido importantes avances en este campo gracias a la comercialización de las impresoras 3D de fibra continua de Markforged® [25] (en adelante Markforged).

En este proceso FFF evolucionado, la fibra continua seca debe ser impregnada con la matriz antes de la impresión del material. En general existen dos técnicas de impregnación [26–28]: impregnación matriz-fibra dentro del cabezal extrusor (impregnación in situ) y fabricación de filamento preimpregnado (Figura 1.2). La tecnología de impregnación in situ no requiere un proceso de pre-extrusión del material, por lo que es más económico. Además, es posible combinar diferentes materiales y sus respectivas proporciones en la misma impresora. Sin embargo, estudios preliminares han mostrado que las propiedades mecánicas obtenidas son inferiores a las de los filamentos preimpregnados, debido a la insuficiente impregnación matriz-fibra [29, 30] causada por la alta viscosidad de los termoplásticos fundidos y a los tiempos de impregnación extremadamente cortos.

Las prestaciones mecánicas del composite impreso dependen en gran medida de la calidad de la unión entre los cordones adyacentes. El proceso de adhesión entre los cordones implica la creación y el crecimiento de la superficie de contacto (interfaz) y la difusión molecular de las cadenas poliméricas a través de la superficie de contacto. El historial de temperatura en la interfaz entre los cordones es un factor crucial en la adhesión; cuanto más tiempo se mantenga el material por encima de la temperatura de transición vítrea, mayor será la difusión que se produzca. Por otro lado, las propiedades reológicas y térmicas del material también juegan

un papel fundamental, donde las fibras tienen una gran influencia. La energía térmica del cordón extruido no es suficiente para un crecimiento completo de la superficie de contacto y se generan huecos entre los cordones, dando lugar a la típica mesoestructura de las piezas impresas en 3D (Figura 1.2).

La tecnología de Markforged está basada en el proceso FFF de filamento preimpregnado de matriz termoplástica de poliamida (PA), y fibras continuas de carbono (CF), vidrio (GF) y aramida (AF) [25]. Las impresoras de Markforged son de configuración cerrada: la gama de materiales es limitada y es suministrada por el fabricante, los parámetros de impresión (velocidad de impresión, temperatura de extrusión y espesor de capa) son fijos, y las opciones que ofrece para el direccionamiento de fibra son limitadas. A pesar de estas restricciones, ésta fue la tecnología seleccionada para la realización de la tesis doctoral por ser una tecnología comercialmente disponible que ofrecía unas prestaciones prometedoras. En el Capítulo 2.2 de la Revisión Bibliográfica se describen en detalle el proceso, los materiales y las prestaciones de la tecnología FFF de Markforged.

En comparación con la tecnología industrial AFP, la impresión 3D de cFRTP aún se encuentra en fase de desarrollo y la escala de los componentes que se fabrican en ambas tecnologías es muy diferente. Sin embargo, la tendencia actual es fabricar máquinas más pequeñas y flexibles en el caso de la tecnología AFP, al contrario de la impresión 3D donde se están desarrollando impresoras de mayores dimensiones y capacidades productivas. Esto hace que se estén desarrollando máquinas flexibles para fabricación aditiva de composite que se encuentran entre las máquinas AFP y las impresoras 3D actuales (Sección 2.1.1 de la Revisión Bibliográfica).

1.2.1. Oportunidades de investigación

Una de las mayores oportunidades que ofrece la tecnología FFF de cFRTP es su capacidad de dirigir las fibras a través de trayectorias curvas, lo que la hace adecuada para la fabricación de laminados de rigidez-variable. La tecnología FFF permite además una mayor libertad de curvatura de la fibra y una menor anchura de cordón de material que el proceso AFP. Por lo tanto, esta tecnología puede ser ideal para ampliar los espacios de diseño y de fabricación de materiales compuestos con fibra-dirigida para incluirse, por ejemplo, en aplicaciones con agujeros estructuralmente críticos o agujeros de fijación.

Al comienzo de la tesis doctoral (Curso 2017-2018) la impresión 3D de cFRTP estaba en una fase muy temprana de desarrollo, y su aplicabilidad en la fabricación de laminados no-convencionales en términos de fabricación, modelizado y diseño estaba aún por explorar. En julio de 2018, fecha en la que se presentó el proyecto de investigación, apenas se habían publicado 10 artículos científicos relativos a la impresión 3D de cFRTP de filamento preimpregnado. El potencial de este proceso despertó el interés de los investigadores y esto ha llevado a la publicación de numerosos trabajos durante el periodo de desarrollo de la

tesis. En el Capítulo 2 de esta memoria se recoge la Revisión Bibliográfica actualizada sobre las temáticas abordadas en la tesis doctoral, la cual ha servido para orientar el trabajo e interpretar y contrastar los resultados obtenidos en la misma.

A continuación se presenta el análisis crítico del estado del arte de la tecnología FFF de cFRTP preimpregnado llevado a cabo al inicio de la tesis doctoral, el cual justifica la realización y el planteamiento de la misma. Se ha dividido en las 4 temáticas principales relacionadas con la investigación que se desarrolla en la tesis doctoral.

Material-proceso-estructura

La microestructura de los filamentos y del composite impreso de Markforged fue estudiado en [19, 31–33]. Los autores midieron un contenido de fibra en volumen de aproximadamente un 30 % de los materiales reforzados con fibra de carbono y fibra de vidrio. En estos trabajos también se identificaron una distribución de fibras no uniforme y una gran cantidad de vacíos en el composite impreso.

La matriz de los filamentos preimpregnados disponibles es de poliamida, pero se desconoce su naturaleza concreta (el fabricante, Markforged, no facilita dicha información). El conocimiento de las propiedades calorimétricas de estos materiales es fundamental para comprender las condiciones de procesamiento y su influencia en los defectos de fabricación. Por otro lado, para poder aplicar los modelos de micromecánica, es necesario conocer las propiedades mecánicas de los constituyentes (matriz y fibra) de los composites imprimibles. Esta información es desconocida hasta la fecha.

Propiedades mecánicas

Diferentes estudios abordaron la caracterización mecánica del cFRTP impreso para diferentes casos de carga: tracción [19, 31–34], compresión [33], cortadura intralaminar [33] y cortadura interlaminar [35]. En estos estudios, se observó que las propiedades mecánicas de los composites impresos son inferiores a las obtenidas por métodos de fabricación convencionales, debido a los defectos inducidos por el proceso y a la menor fracción de volumen de fibra.

Estos estudios constituyen una importante contribución al desarrollo de esta tecnología de impresión 3D; sin embargo, la caracterización mecánica del composite impreso aún es incompleta. Por un lado, los trabajos publicados han caracterizado las propiedades del laminado obtenido directamente de la impresión, que incluyen contornos y capas exteriores del material no reforzado, y no las propiedades de la lámina del cFRTP impreso. Las propiedades de la lámina son necesarias para la simulación y el diseño de estos materiales laminados. Por otro lado, no hay ninguna investigación publicada sobre la caracterización del comportamiento a fractura interlaminar del cFRTP, la cual es necesaria para aplicar los criterios de fallo.

Direccionamiento de la fibra

En dos publicaciones se analizaron los límites de trazado y de relleno del proceso de impresión FFF de Markforged [19, 32]. Goh et al. [19] observaron que el filamento sufre un aplastamiento considerable durante la impresión pasando de un diámetro de 370 μm a un cordón de 1 mm de ancho y 180 μm de espesor. También identificaron el solape entre cordones impresos, y los vacíos que se producen entre ellos. Blok et al. [32] analizaron los límites y los defectos de la tecnología en el trazado de diferentes geometrías (cuadrada, triangular y circular). Se observó que la impresora realiza un trazado continuo del cordón desde el exterior hacia el interior, dejando huecos sin fibras. Se identificó un radio mínimo de la trayectoria de aproximadamente 2 mm, y una longitud mínima de trazado de 50 mm. Estas limitaciones son mucho más favorables que las obtenidas con la tecnología AFP.

A pesar a estos estudios, la capacidad de esta nueva tecnología para la fabricación de componentes con un direccionamiento de fibra libre y no-convencional está aun por evaluar. Tal y como se ha comentado anteriormente, la tecnología de Markforged es cerrada, y este hecho puede suponer una limitación importante para el desarrollo de laminados no-convencionales.

Modelización del comportamiento mecánico

Al inicio de la tesis solamente Melenka et al. [34] habían aplicado un modelo analítico para la predicción de las propiedades elásticas a tracción de laminados cFRTP impresos. Se trataban de laminados reforzados con fibras de aramida con diferente cantidad de refuerzo. Las propiedades elásticas del laminado fueron obtenidas aplicando un modelo multiescala (*volume average stiffness method*). En este estudio preliminar la correlación del modelo con los resultados experimentales solamente fue aceptable para las configuraciones con la mayor cantidad de fibra. Cabe destacar que, a nivel de la mesoestructura, se utilizó el modelo de vacíos de Rodríguez et al. [36], desarrollado para polímeros impresos no reforzados. En este estudio se concluyó que la geometría del vacío generado entre los cordones tiene gran influencia en las propiedades mecánicas del conjunto.

Por lo tanto, se puede decir que a nivel de modelizado del comportamiento mecánico del cFRTP impreso, todo está por realizar. En este sentido, es necesario analizar si los modelos y herramientas de análisis desarrollados para los composites convencionales son capaces de reproducir las singularidades microestructurales de estos materiales, y adaptarlos si fuera necesario.

Del análisis crítico del estado del arte se concluye que, a pesar de su potencial, la impresión 3D de fibra continua se encuentra en una fase temprana de desarrollo y presenta limitaciones que restringen su uso en aplicaciones reales. Esta situación motivó la realización de la presente tesis doctoral, que explora la capacidad de esta tecnología emergente para el diseño y la fabricación de componentes estructurales ligeros y de altas prestaciones.

1.3. Objetivos e hipótesis

El objetivo principal de la tesis doctoral es el **caracterizar y modelizar el comportamiento mecánico de materiales compuestos de fibra continua fabricados mediante impresión 3D para el diseño de componentes estructurales con orientaciones de fibra no-convencionales**. Para ello, se han definido los siguientes objetivos específicos:

- **O.1:** Caracterizar los constituyentes y la microestructura de los composites de fibra continua imprimibles, e identificar los factores que influyen en su comportamiento mecánico.
- **O.2:** Caracterizar el comportamiento mecánico de los composites de fibra continua impresos a nivel de capa e interlaminar, y evaluar el efecto del postratamiento de prensado en caliente en las propiedades mecánicas.
- **O.3:** Desarrollar modelos de simulación numérica para el diseño de laminados de rigidez-variable basados en modelos de mesoescala existentes, y diseñar un demostrador.
- **O.4:** Evaluar la capacidad de la impresión 3D para la fabricación de laminados de rigidez-variable, y fabricar un demostrador.

Los objetivos propuestos están basados en las siguientes hipótesis de investigación:

- **H.1:** Los mecanismos de fractura y los modos de fallo de los composites impresos son equiparables a los de los composites laminados tradicionales y, por tanto, la metodología estándar de caracterización mecánica es aplicable a los composites impresos.
- **H.2:** El postratamiento de prensado en caliente del material impreso reduce los defectos producidos por el proceso de impresión y mejora las propiedades mecánicas del material.
- **H.3:** El comportamiento mecánico de los materiales compuestos impresos es equiparable al de los laminados de composite tradicionales y, por tanto, los modelos de simulación convencionales son aplicables a los composites impresos.
- **H.4:** Los beneficios del direccionamiento de la fibra en los paneles VS son trasladables a componentes estructurales de menor escala mediante la tecnología de impresión 3D de fibra continua.

1.4. Estructura de la tesis

La investigación de la tesis se desarrolla en dos áreas principales (Figura 1.3): la **caracterización** del material-proceso-estructura-comportamiento de la tecnología FFF de composites reforzados con fibra continua disponible, y el **diseño y fabricación** de laminados de rigidez-variable impresos de altas prestaciones. Las propiedades físicas y mecánicas determinadas en la fase de caracterización son utilizadas en diferentes modelos para el diseño de los laminados de rigidez-variable. Ambos trabajos se nutren y a su vez contribuyen al **estado del arte** de la tecnología, y responden a los objetivos planteados en la tesis doctoral. La memoria de la tesis se divide en 8 capítulos (Figura 1.3), que se describen a continuación.

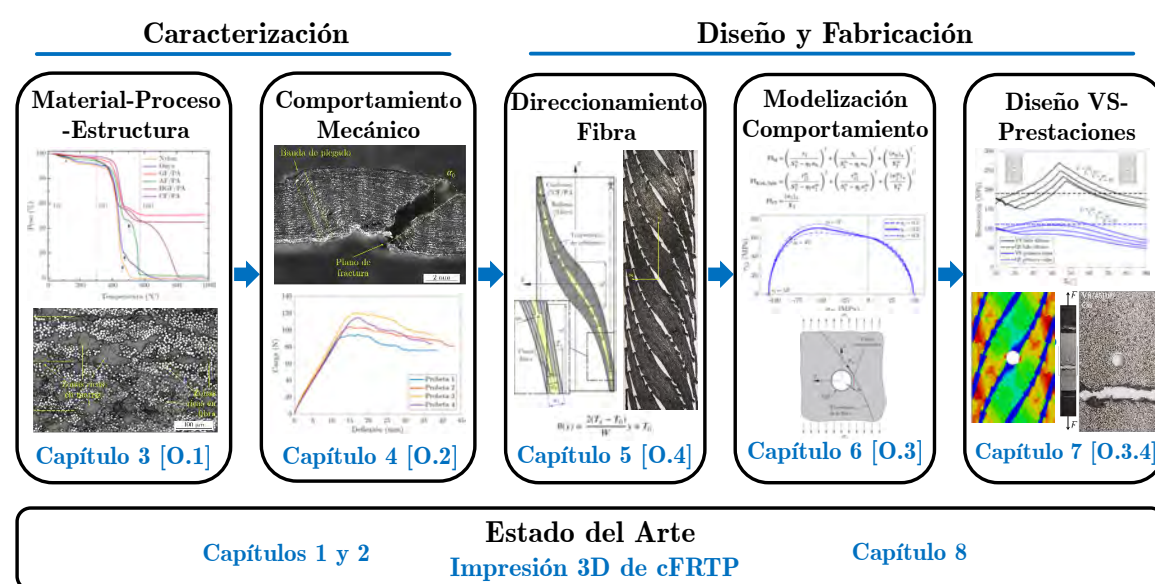


Figura 1.3 Estructura de la tesis.

En el **Capítulo 1** se presenta la motivación, los objetivos y la estructura de la tesis doctoral. La justificación de la investigación se basa en un análisis crítico del estado del arte de la impresión 3D de cFRTP al comienzo de la tesis doctoral.

El **Capítulo 2** contiene la Revisión Bibliográfica actualizada sobre la impresión 3D de cFRTP en los temas relevantes relacionados con la investigación desarrollada en la tesis: tecnología y material, estructura y comportamiento del material, modelizado del comportamiento mecánico y diseño de componentes estructurales. Esta Revisión Bibliográfica ha servido en esta tesis para orientar la investigación realizada, contrastar los resultados obtenidos y completar los estudios realizados.

El **Capítulo 3** da respuesta al Objetivo O.1 de la tesis doctoral. En este capítulo se caracterizan la composición, la microestructura y las propiedades mecánicas de los constituyentes de los composites imprimibles, y se identifican los factores que influyen en su comportamiento mecánico (relación material-proceso-estructura). Esto incluye: (i) la caracterización de la composición y de las propiedades calorimétricas y su evaluación frente al historial térmico del material en el proceso de impresión, (ii) extracción de las fibras continuas y determinación de la cantidad de fibra y de las propiedades mecánicas, y (iii) análisis óptico de la microestructura del filamento y del material impreso e identificación de los defectos inducidos por la fabricación.

El **Capítulo 4** da respuesta al Objetivo O.2 de la tesis doctoral. En particular, se caracteriza el comportamiento de lámina e interlaminar del composite CF/PA impreso con el fin de determinar las propiedades elásticas, de resistencia y de fractura, y de identificar los mecanismos de fractura más relevantes. Además, se evalúa el impacto de los defectos de fabricación (identificados en el Capítulo 3) en el comportamiento mecánico resultante. Por último, se analiza la influencia del posprocesado mediante prensado en caliente en el comportamiento interlaminar del CF/PA.

El **Capítulo 5** está alineado con el Objetivo O.4 de la tesis. En este capítulo se define el proceso de fabricación por impresión 3D de laminados de rigidez-variable. En primer lugar, se identifican los límites y las restricciones para el trazado de trayectorias curvas de la tecnología FFF de Markforged. A continuación, se diseña una solución para la impresión de capas con fibra-dirigida con orientación de fibra basada en una función curvilínea parametrizada. Por último, se define el proceso para la impresión de laminados que combinen capas de fibra-dirigida y capas de fibra-recta.

El **Capítulo 6** está alineado con el Objetivo O.3 de la tesis. En este capítulo se desarrollan modelos para la estimación de las propiedades mecánicas de la lámina y la predicción del fallo del laminado, tanto el fallo de la primera capa como el fallo último de laminados entallados. Estos modelos utilizan las propiedades mecánicas de los constituyentes y de la lámina determinadas en los Capítulos 3 y 4, y están orientados al diseño de laminados cFRTP impresos.

En el **Capítulo 7**, se diseña, fabrica y ensaya un laminado VS para el caso *open-hole* a tracción (demostrador), y se compara con el laminado de referencia QI para diferentes tamaños de agujero. Este trabajo completa los Objetivos O.3 y O.4 de la tesis. La trayectoria de la fibra y la fabricación del laminado VS se realiza según el planteamiento realizado en el Capítulo 5. El diseño se lleva a cabo con un modelo de elementos finitos parametrizado

basado en los modelos desarrollados en el Capítulo 6. Finalmente, el laminado VS es ensayado y sus prestaciones son evaluadas.

En el **Capítulo 8** se presentan las principales conclusiones de la tesis, así como las futuras líneas de estudio que se consideran de interés. Por último, se enumeran las contribuciones científicas derivadas de los resultados obtenidos en esta tesis.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

Tal y como se ha indicado en el Capítulo 1, la mayoría de los estudios y publicaciones sobre la impresión 3D de composites de fibra continua se han realizado durante el desarrollo de la tesis doctoral. En este capítulo se recoge la Revisión Bibliográfica actualizada sobre la impresión 3D de cFRTP en los temas relevantes relacionados con la investigación desarrollada en la tesis: tecnología y material, estructura y comportamiento del material, modelizado del comportamiento mecánico y diseño de componentes estructurales. Las aportaciones de esta Revisión Bibliográfica han servido para orientar la investigación realizada en la tesis, contrastar los resultados obtenidos y completar los estudios realizados.

2.1. Impresión 3D por extrusión de cFRTP

2.1.1. Tecnología y materiales

En los últimos años, la tecnología de impresión 3D por extrusión FFF ha sido adaptada para la impresión de materiales compuestos de fibra continua (Sección 1.2). El material utilizado en la impresión de cFRTP es limitado. Las matrices termoplásticas más utilizadas son: PLA (ácido poliláctico), ABS (estireno de acrilonitrilo-butadieno), PP (polipropileno), PA (poliamida) y PEEK (poliéter-cetona) [16]. Esta limitación se debe posiblemente a las propiedades reológicas requeridas para la impregnación de las fibras y la extrusión por impresión 3D, así como a las prestaciones mecánicas requeridas en dicho composite. En cuanto al refuerzo, en el proceso FFF de fibra continua se utilizan refuerzos habitualmente utilizados en los materiales compuestos convencionales, como fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de aramida y fibras naturales [16]. Debido a la limitación del tamaño de la boquilla, se utilizan principalmente paquetes de fibras pequeños entre 1 K y 3 K. Estas fibras suelen estar tratadas para mejorar la adhesión fibra-matriz [37].

La fibra continua seca debe ser impregnada con la matriz para su aplicación en la impresión FFF. Los últimos años se han desarrollado diferentes procesos y dispositivos para impregnar

e imprimir las fibras continuas. En general existen dos técnicas de impregnación [26, 27]: impregnación matriz-fibra dentro del cabezal extrusor (impregnación in situ) y fabricación de filamento preimpregnado.

En la impregnación in situ, las fibras continuas secas y el filamento de matriz termoplástica se introducen en el cabezal de impresión simultáneamente en proporciones concretas (Figura 2.1a). El polímero termoplástico se calienta por encima de su punto de fusión en el cabezal, mientras que las fibras se precalientan antes de entrar en el cabezal y luego son impregnadas por el termoplástico fundido dentro del mismo. El cordón compuesto de fibra impregnada se extruye desde la boquilla, y se deposita directamente en la plataforma de impresión. Los primeros desarrollos de esta tecnología son de Matsuzaki et al. [29] y Tian et al. [30, 38]. La cantidad de fibra que se obtiene es muy baja (inferior al 10%), y la impregnación de la fibra es media. En general las fibras no se distribuyen uniformemente y forman paquetes, con una cantidad de vacíos también importante. Estos defectos se pueden asociar a la dificultad de impregnar la mecha de fibra seca, debido a la alta viscosidad de los termoplásticos fundidos (muy superior a la de las resinas termoestables), a los tiempos de impregnación extremadamente cortos y a la falta de compactación durante el proceso de impresión.

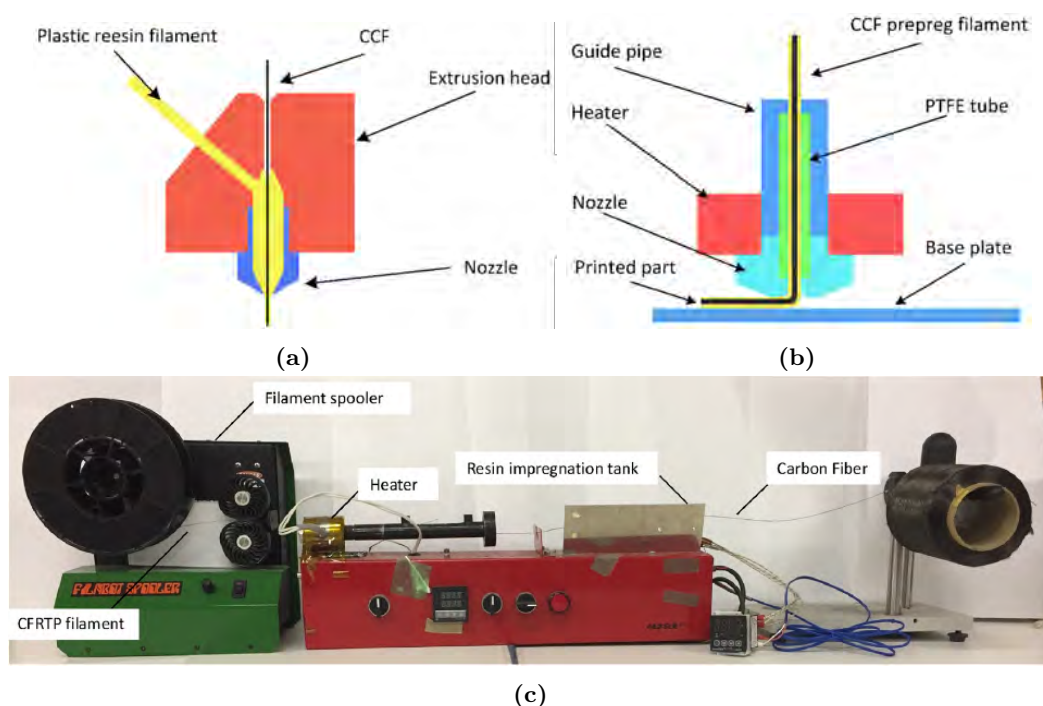


Figura 2.1 Técnicas de impregnación de la fibra continua en el proceso FFF: (a) impregnación in situ [26], (b) FFF de filamento preimpregnado [26], y (c) fabricación de filamento de ABS reforzado con fibra de carbono [39].

Dada la dificultad para la impregnación de las fibras en el proceso de impresión in situ, se ha desarrollado la tecnología de fabricación e impresión de filamento preimpregnado (Figura

2.1b). Con esta tecnología se consigue una buena impregnación de fibras y un contenido de fibra por encima del 30 %. Existen diferentes métodos de fabricación del filamento preimpregnado [26]. Entre ellos, Matsuzaki et al. [39] desarrollaron un proceso de pultrusión en el que la fibra de carbono se sumerge en un tanque de resina ABS bajo diferentes rodillos, y luego se hace pasar por una matriz de $\varnothing 0,4$ mm, a 250°C y a una velocidad de 500 mm/min (Figura 2.1c). Se observó una impregnación completa en el filamento de 1 K.

La tecnología de impregnación de la fibra in situ es más económica (no se necesita un proceso adicional de preimpregnación del material), y además permite combinar diferentes materiales y proporciones de fibra en una misma impresora. En cambio, la insuficiente impregnación de la fibra en la matriz y la limitada cantidad de fibra hacen que las propiedades mecánicas obtenidas sean inferiores. En consecuencia, se están realizando esfuerzos para mejorar la adhesión fibra-matriz de los materiales compuestos fabricados por extrusión [24].

A partir de estos procesos de base, se han desarrollado otras variantes como la coextrusión o la impregnación en línea [27, 40]. Un ejemplo de coextrusión es el desarrollado por Azarov et al. [41], que realizan la impregnación en dos pasos. Primeramente se preimpregnan las fibras secas de carbono con una resina epoxi, cuya viscosidad es mucho menor que la de la resina termoplástica, asegurando de esta manera una buena impregnación de las fibras. A continuación, el filamento de composite preimpregnado es coextruido en la impresora junto con una poliamida no reforzada, que se encarga de la unión entre cordones. Esta tecnología presenta varios inconvenientes, como la distribución de fibra no uniforme y la débil adhesión entre matrices.

También es posible imprimir resinas termoestables [42, 43], pero la dificultad de mantener la consistencia de la pieza tras la extrusión y la necesidad de un tratamiento de curado posterior hacen que el proceso sea más complejo. Uno de los últimos desarrollos es el proceso Liquid Deposition Modeling (LDM) [42]. En este proceso, se hace pasar la fibra continua a través de un baño de resina epoxi antes de introducirlo en el cabezal de impresión. A continuación, el material es extruido y curado instantáneamente con luz UV, por lo que no necesita de material de soporte.

Markforged, Anisoprint LLC y Desktop Metal[®] son actualmente los únicos fabricantes de impresoras de sobremesa comerciales para fibra continua. Markforged [25] fue la primera empresa en comercializar este tipo de impresoras en 2014 y, desde entonces, ha realizado una importante contribución al desarrollo de esta tecnología. La tecnología de Markforged está basada en FFF de filamento preimpregnado de matriz termoplástica de PA, y fibras de carbono, vidrio y aramida [25]. La tecnología de Anisoprint LLC está basada en la coextrusión de PA y de un filamento preimpregnado de fibra de carbono y matriz termoestable [44]. La tecnología Desktop Metal[®] es similar al proceso AFP, pero a pequeña escala [45]. Imprime bandas de 3 mm de ancho que se consolidan a altas temperaturas con la ayuda de un rodillo de compactación. La matriz es PA o termoplásticos para altas temperaturas como el PEEK, reforzado con fibra de vidrio o carbono. Debido a su alto contenido de fibra (hasta

un 60 % en volumen), ofrece unas propiedades mecánicas superiores a las de Markforged y Anisoprint LLC. Sin embargo, la mayor anchura de la banda impresa limita su capacidad para el direccionamiento de la fibra.

Además de las impresoras FFF de sobremesa, también se están desarrollando sistemas robóticos basados en la extrusión de material (Arevo Inc., Orbital Composites, Mantis Composites, etc.) [40]. Estos sistemas llevan incorporado el cabezal de impresión en el brazo robótico. De esta manera se consigue aumentar el número de grados de libertad del cabezal de impresión, además de aumentar considerablemente el volumen de construcción. Arevo destaca por imprimir piezas de gran tamaño con un enfoque similar al de AFP, con un compuesto de matriz de PA y fibra de carbono de hasta el 50 % en volumen. Por otro lado, Continuous Composites y Moi Composites utilizan resinas termoestables en el proceso LDM fuera del autoclave. Se llegan a imprimir cordones con mechas de fibra de 12 K, dando como resultado un volumen de fibra de hasta el 60 %.

Las impresoras comerciales en general son de código cerrado, y presentan grandes restricciones y limitaciones a la hora de configurar la impresión. Por ello, algunos investigadores han desarrollado sus propias impresoras a partir de las de código abierto disponibles [46–48]. Muchas de estas soluciones están basadas en las impresoras libres como RepRap, controladas por una aplicación programable como G-Code, que ofrece libertad en el diseño del recorrido de las fibras. Un ejemplo es la impresora de fibra continua con sistema de compactación integrada desarrollada por Ueda et al. [48], con la que se mejora en un 62 % la resistencia a flexión obtenida frente a una impresora comercial.

Recientemente, se ha desarrollado otra tecnología para la impresión 3D de composite de fibra continua que no pertenece a la extrusión de material, denominada *Laminated Object Manufacturing* (LOM) [49]. En esta tecnología, las piezas son fabricadas mediante la compactación de láminas de material preimpregnado que han sido previamente cortadas con un sistema láser. Se utilizan láminas preimpregnadas de termoplástico o termoestable como materia prima. Debido al proceso de laminación, no es posible fabricar piezas de geometría compleja ni direccionar las fibras en trayectorias curvas. Sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas son elevadas y el tiempo de fabricación es significativamente menor que el de la tecnología FFF.

En el año de comienzo de la tesis, año 2017, solamente Markforged comercializaba impresoras FFF de fibra continua. Por este motivo y por las buenas prestaciones que ofrece en general, siendo hoy en día también la impresora de referencia, fue la impresora seleccionada para el desarrollo de la tesis. En el Capítulo 2.2 se describe en detalle la tecnología, materiales y prestaciones de la tecnología FFF de Markforged.

2.1.2. Fundamentos del proceso FFF

El proceso FFF está dividido en tres etapas principales [21, 50–52]: la extrusión de material, la adhesión entre cordones y finalmente la solidificación y enfriamiento del material (Figura 2.2). En la extrusión, el material fundido es empujado a través de la boquilla y depositado sobre la plataforma de impresión o capa de material anteriormente impresa. Un mecanismo controla la velocidad de alimentación del filamento sólido y como consecuencia la velocidad de extrusión del material fundido. El filamento comienza a cambiar su fase a un estado viscoso al entrar en la zona de calentamiento, y se transforma en material totalmente fundido antes de la extrusión a través de la boquilla de salida. La cámara de calentamiento metálica y la boquilla tienen una conductividad térmica elevada y garantizan una distribución uniforme de la temperatura dentro de la boquilla. Se requiere una viscosidad de fusión relativamente baja para que el material fluya a través de la boquilla. Por lo tanto, la temperatura de extrusión debe ser elevada, pero inferior a la de degradación del polímero.

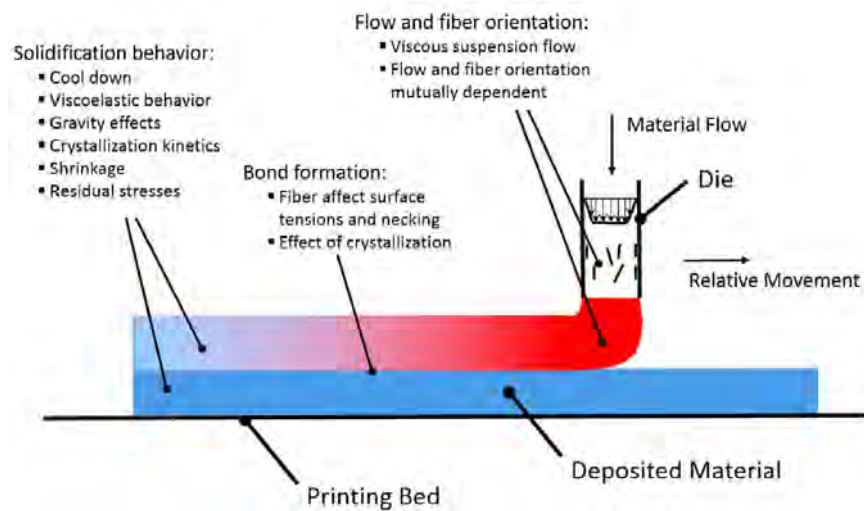


Figura 2.2 Fases principales del proceso de impresión FFF [21].

La geometría de la sección transversal de la boquilla y la velocidad de salida del material definen la forma del cordón extruido. En el caso de la extrusión de composites de fibra discontinua, el flujo de material además determina la orientación de las fibras. El flujo de material depende de la viscosidad del mismo, y en caso del material compuesto, las fibras tienen gran influencia en esta propiedad.

Una vez depositado el cordón, comienza el proceso de adhesión entre cordones adyacentes. Las prestaciones mecánicas en la dirección más débil del componente, la dirección transversal a los cordones y la perpendicular a la capa, dependen directamente del nivel de adhesión entre el material depositado. En el proceso de adhesión entre cordones se producen dos fenómenos principales [53, 54]: la creación y crecimiento de la superficie de contacto o interfaz entre

cordones (coalescencia), y la difusión molecular de las cadenas de polímeros a través de la superficie de contacto (Figura 2.3a).

El área de contacto entre cordones depende de la viscosidad transversal y de la tensión superficial del material de impresión. En el proceso FFF básico sin fuentes de energía adicionales, el material recién depositado es la única fuente de calor disponible para formar la unión entre los cordones. Esta energía no es suficiente para un crecimiento completo de la superficie de contacto y se generan huecos entre los cordones, dando lugar a la típica mesoestructura de las piezas impresas en 3D (Figura 2.3a).

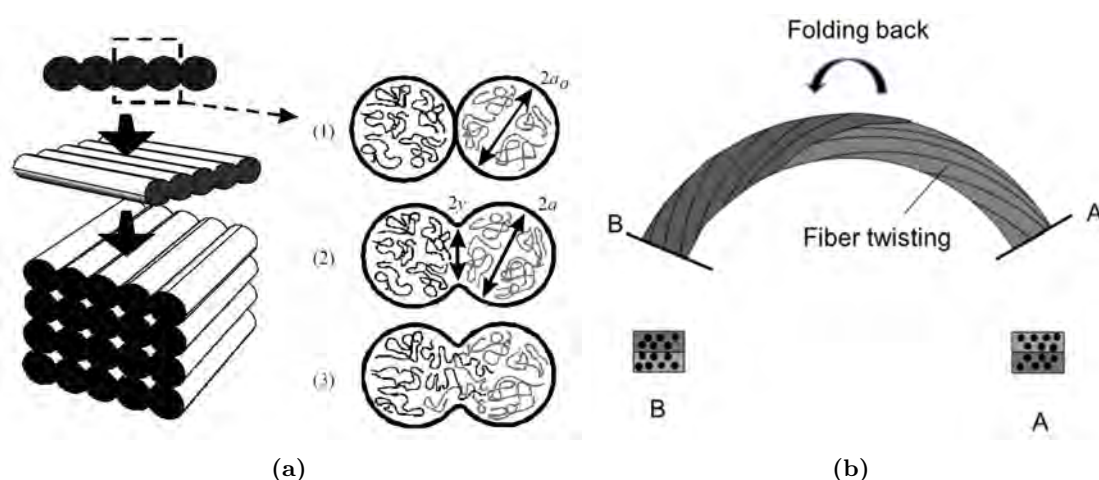


Figura 2.3 Fundamentos del proceso de impresión FFF: (a) fases del proceso de adhesión de los cordones: (1) deposición cordón, (2) creación y crecimiento de la interfaz y (3) difusión molecular [53], y (b) comportamiento del cordón impreso con fibra continua en trayectorias de gran curvatura [39].

La difusión molecular de las cadenas de polímeros se ve afectada principalmente por el historial de temperatura en el material. Cuanto más tiempo se mantenga el material a alta temperatura y cuanto más uniforme sea la temperatura, mayor será la difusión. Por tanto, a mayor capacidad calorífica y conductividad térmica del material, mayor capacidad para mantener y distribuir el calor y mejores condiciones para la difusión molecular del material. Sin embargo, a temperaturas demasiado altas, el polímero puede degradarse y la precisión dimensional puede disminuir debido a una viscosidad de material demasiado baja.

Al enfriarse, la movilidad molecular disminuye y el proceso de difusión se ve obstaculizado. Además, en el caso de los polímeros semicristalinos, la viscosidad aumenta rápidamente a medida que el material comienza a cristalizarse y, por lo tanto, el proceso de formación de enlaces se ve interrumpido, lo que da lugar a un bajo nivel de cristalinidad y una baja difusión molecular. Se concluye que, el historial de temperatura en la interfaz entre cordones es un factor crucial para la formación de la unión.

Las fibras influyen en el proceso de adhesión de los cordones [55, 56]. Por un lado, las fibras afectan a la viscosidad transversal y a la tensión superficial que gobierna la creación de la superficie de contacto entre cordones. Además, dado que no es posible que las cadenas

de polímeros penetren en las fibras, éstas imponen restricciones adicionales que dificultan la difusión molecular. Por último, las fibras afectan a las propiedades térmicas del material de forma significativa (capacidad térmica y la conductividad) y, por lo tanto, cambian el historial térmico del composite impreso.

La última fase es la de solidificación y enfriamiento del material. A medida que la pieza se enfría, el material pasa de ser un fluido viscoso a un sólido viscoelástico. El enfriamiento del material no es uniforme en la impresión FFF, el material se contrae y las tensiones internas comienzan a acumularse debido a la evolución de la rigidez del material al solidificarse. En el caso de un polímero semicristalino, la reacción de cristalización cambia las propiedades mecánicas y térmicas del polímero durante el enfriamiento. Esto hace que se produzcan tensiones y deformaciones adicionales. Además, este comportamiento es anisótropo, debido a la orientación de los cordones y a las fibras generalmente alineadas en la dirección del cordón. En consecuencia, la pieza final presenta deformaciones y tensiones residuales debido a un enfriamiento no uniforme y a la propia anisotropía del material. Una temperatura baja de fusión reduce las tensiones y deformaciones residuales, pero entra en conflicto con aplicaciones estructurales de media o alta temperatura. La inclusión de fibras en el material aumenta la rigidez del mismo y las deformaciones residuales se ven reducidas, obteniendo componentes con mayor estabilidad dimensional. Una temperatura más alta en la plataforma y en la cámara de impresión también puede reducir el gradiente de temperatura y mejorar así la estabilidad dimensional final.

La tecnología FFF de composites de fibra continua tiene características particulares en comparación con la FFF convencional. Por un lado, los filamentos preimpregnados sufren un aplastamiento considerable durante el proceso de impresión con el fin de asegurar una impregnación suficiente sobre el cordón adyacente [19]. A pesar de ello, se producen vacíos en la interfaz del cordón debido a la limitada fluidez transversal del material. La refundición de la matriz a medida que el filamento pasa por la boquilla permite que la hebra de fibra continua se relaje en la dirección radial, lo que también facilita la expansión de los pequeños vacíos atrapados en el filamento [57]. Otra dificultad de la impresión FFF de cFRTP es la alineación de las fibras continuas en la dirección del cordón para trayectorias curvas. Se ha observado que para ángulos de giro severos o pequeños radios de curvatura, se producen defectos de fabricación como la desalineación, la torsión y el plegado de la fibra (Figura 2.3b), o incluso la fractura de las fibras [39, 58]. También se han identificado daños en las fibras continuas durante el proceso de extrusión FFF, lo que provoca una reducción de la resistencia longitudinal del 33% con respecto a la materia prima inicial [59]. A pesar de estos estudios, es necesario comprender mejor el proceso de impresión FFF de cFRTP a fin de optimizar los parámetros de impresión y mejorar la calidad de las piezas impresas.

2.1.3. Parámetros del proceso FFF

Una configuración adecuada de parámetros de proceso es clave para la obtención de componentes impresos de calidad. En la siguiente lista se muestran los factores de diseño, material, proceso y máquina que determinan las propiedades de una pieza impresa (basada en los planteamientos de Mohamed et al. [60] y Kabir et al. [23]). Muchos de estos parámetros influyen en el historial térmico del material y, por tanto, en la microestructura y las propiedades mecánicas que se obtienen de las piezas impresas.

- **Material:** tipo de matriz, tipo de refuerzo, cantidad de refuerzo, adhesión fibra-matriz, distribución y orientación de la fibra en la matriz, contenido de humedad.
- **Extrusión del material:** temperatura de extrusión, velocidad de extrusión, diámetro y geometría de la boquilla, espesor de capa, anchura del cordón.
- **Trazado de los cordones:** velocidad de impresión, tensión de la fibra, ángulo de trazado, distancia entre cordones (*air gap*), patrón y densidad de relleno, número de contornos, número de capas externas en suelo y techo.
- **Diseño del componente:** diseño y dimensiones del componente, orientación de la pieza en la impresión, configuración de impresión de cada una de las capas.
- **Entorno de impresión:** temperatura de la plataforma, temperatura de la cámara, humedad de la cámara.
- **Impresora:** prestaciones de la máquina, estado de mantenimiento, calibración de la máquina.

Diferentes estudios han analizado la influencia de los parámetros más influyentes del proceso, como la temperatura de extrusión, el espesor de capa, la velocidad de impresión y la distancia entre cordones, en las propiedades mecánicas del cFRTP impreso. A continuación se describen las principales conclusiones obtenidas.

Temperatura de extrusión

Cuanto mayor sea la temperatura de extrusión, mayor será la adhesión entre los cordones adyacentes. Esto se debe a que hay una mayor impregnación y superficie de contacto, y una mayor difusión molecular, por lo que las propiedades mecánicas mejoran sustancialmente [61–64]. Tian et al. [30] optimizaron el proceso de impresión de PLA con fibra continua de fibra de carbono. El rango de temperaturas de impresión fue de 200°C a 230°C, siendo 230°C la temperatura ideal de impresión. Por debajo de 200°C el material presentaba muy poca fluidez y la extrusión de material era más costosa. A más de 230°C la excesiva fluidez de la matriz hacía difícil obtener una calidad dimensional y superficial adecuada. Hu et al. [26]

obtuvieron resultados similares, y observaron que para temperaturas superiores a 230°C la matriz de PLA comenzaba a degradarse.

Velocidad de impresión

En general los diferentes autores coinciden en que las propiedades mecánicas del material impreso disminuyen cuanto mayor es la velocidad de impresión [26, 30, 61–63]. A mayor velocidad, la interacción entre cordones es inferior, y desciende la presión de impresión y el periodo de impregnación, lo cual tiene un efecto negativo. Además, tal y como recoge Hu et al. [26], cuanto más lenta es la extrusión, más tiempo pasa el composite a alta temperatura en el extrusor, y la impregnación matriz-fibra es mayor. Hu et al. [26] estima un tiempo ideal de 200 s de mantenimiento del composite a alta temperatura dentro del extrusor. Esto supone velocidades muy lentas y muy baja productividad de la impresora. En busca de un compromiso entre calidad y productividad, el autor propone un rango de velocidad de 60-120 mm/min.

Goh et al. [63] analizaron la influencia de la velocidad de impresión (entre 7 mm/s y 14 mm/s) en la calidad del cFRTP impreso. En este estudio se observó que el material compuesto se vuelve menos viscoso a mayor velocidad de impresión debido al efecto de adelgazamiento por cizalladura. Como resultado, el cFRTP es más flexible y más susceptible a sufrir pequeñas perturbaciones durante la impresión que causan la ondulación del filamento y el aumento del número de vacíos y poros en el material impreso.

Espesor de capa

Todos los autores coinciden en que a menor espesor de capa mejores propiedades mecánicas [37, 64–67]. Un menor espesor de capa supone una distancia entre boquilla y plataforma menor, y al haber menos espacio, la presión de deposición aumenta, la impregnación matriz-fibra mejora, la cantidad de vacíos disminuye y se consigue una mayor difusión molecular entre cordones. A su vez, un espesor de capa pequeño también supone un tiempo de impresión superior y por tanto una menor productividad. El mínimo espesor se encuentra limitado por la capacidad de extrusión de la impresora.

Distancia entre cordones

La influencia de la distancia entre cordones se analizó en [30, 37, 65]. Se concluye que para la obtención de buenas prestaciones, debe haber solapamiento entre cordones adyacentes. Tian et al. [30] fijó un solapamiento mínimo del 10 % y un máximo del 80 %. A mayor solapamiento se produce la obstrucción del material en la boquilla. Las mejores propiedades mecánicas se dan para la menor distancia imprimible, en este caso también la cantidad de fibra se ve incrementada, debido a la disminución de la cantidad de vacíos. Al igual que en la influencia

del espesor, un mayor solapamiento, aumenta la presión de contacto entre cordones, y la impregnación y la difusión molecular mejoran.

Tensión de la fibra y velocidad de extrusión matriz

También hay parámetros exclusivos de la FFF de composite de fibra continua, como la tensión de la fibra y la velocidad de extrusión del filamento para la tecnología con impregnación in situ. En la extrusión del material, la fibra queda traccionada entre el cordón solidificado y la boquilla. Esta tensión puede ayudar a obtener una mayor precisión geométrica, fabricar estructuras sin soporte tipo puente [68], y prevenir la obstrucción de la boquilla. Sin embargo, un tracción excesiva de la fibra puede hacer que ésta se desprenda de la matriz fundida o que se rompa parcialmente. Por otro lado, la tasa de alimentación del filamento de la matriz influye en la fracción de volumen de la fibra y en la adhesión entre cordones [67, 69]. A pesar de la importancia de estos parámetros para la obtención de componentes de calidad, aún no han sido estudiados en profundidad.

2.1.4. Mejora del proceso FFF y postratamiento

En los últimos años se están implementando mejoras en el proceso FFF con el fin de reducir el número de vacíos y mejorar la adhesión entre los cordones y las capas [70–73].

El precalentamiento in situ del material base antes de la impresión del cordón favorece la difusión molecular y mejora la adhesión entre capas. Se aplicaron diferentes sistemas de calentamiento, como sistemas láser [65] o lámparas de infrarrojos [74]. Luo et al. [65] adaptaron una impresora FFF equipada con sistema láser de calentamiento in situ para la impresión de PEEK reforzado con fibra continua de carbono (Figura 2.4a). La temperatura óptima de precalentamiento se fijó entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de degradación del PEEK. En estas condiciones, la resistencia a la cizalladura interlaminar fue tres veces superior a la del laminado no precalentado.

Zhang et al. [71] y Ueda et al. [48] instalaron un rodillo de compactación en caliente en una impresora FFF inmediatamente después de la extrusión del composite. Ueda et al. [48] imprimieron filamento preimpregnado de fibra de carbono de Markforged en una impresora RepRap modificada (Figura 2.4b). La compactación en caliente in situ redujo el contenido de vacíos de un 10 % a un 3 %. Además, los resultados de los ensayos mostraron que la resistencia a la tracción longitudinal y la resistencia a la flexión mejoran en un 33 % y 62 %, respectivamente.

Por otro lado, también se están aplicando tratamientos posimpresión como tratamientos térmicos [75, 76] o tratamientos de presión en caliente [57, 77, 78]. Este posprocesado implica una nueva etapa en la fabricación del componente y, en algunos casos, la necesidad de utillajes o moldes, lo que reduce la ventaja de la fabricación aditiva. En esta tesis, el cFRTP impreso fue posprocesado en un tratamiento de prensado en caliente para evaluar la influencia de la

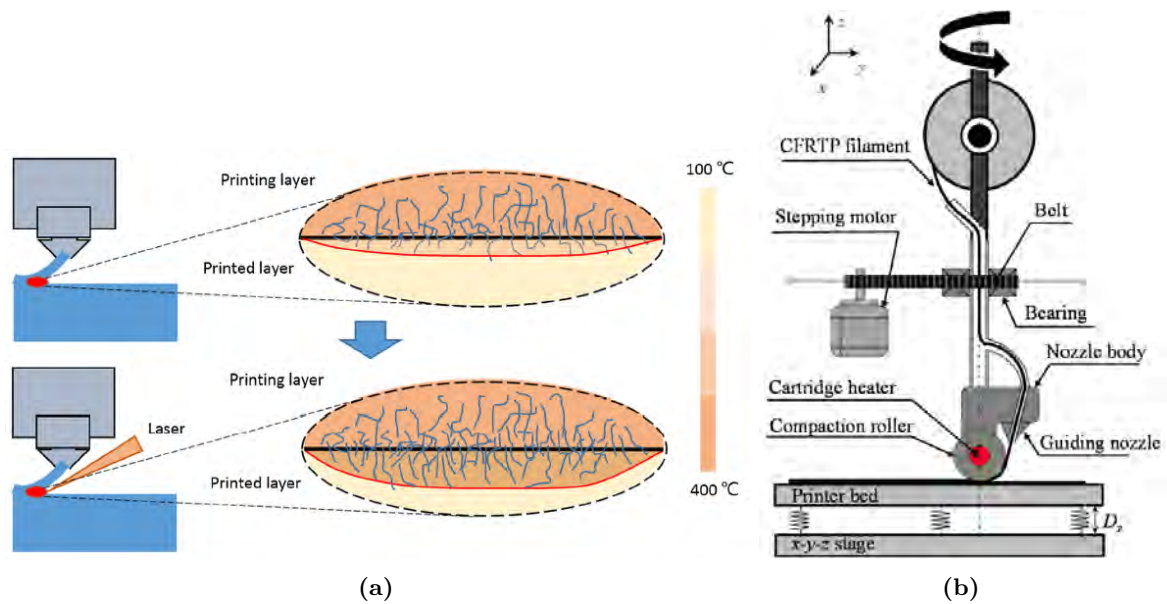


Figura 2.4 Mejoras in situ del proceso FFF: (a) sistema de precalentamiento láser [65], (b) sistema de compactación en caliente [48].

consolidación termomecánica en el comportamiento interlaminar del material. Los resultados obtenidos, junto con los publicados en los estudios mencionados, se analizan en la Sección 4.4.3.

2.2. Tecnología de impresión FFF de Markforged

2.2.1. Tecnología y materiales

En 2016, Markforged lanzó el modelo Mark TwoTM (en adelante Mark Two) con tecnología FFF de extrusión de filamento preimpregnado [25, 79]. Se trata de una impresora de tamaño medio, con un volumen de construcción de 320 mm × 132 mm × 160 mm. Dispone de dos boquillas de extrusión montadas en un mismo cabezal (Figura 2.5), una para el material de construcción, Nylon (PA6) sin reforzar o Nylon reforzado con fibra corta de carbono (comercialmente conocido como OnyxTM, en adelante Onyx); y otro para la extrusión de cFRTP. En este último se pueden extruir 4 tipos de filamento de fibra continua: poliamida reforzada con fibra de carbono (CF/PA), poliamida reforzada con fibra de vidrio estándar (GF/PA) y para altas temperaturas (HGF/PA - *high-strength and high-temperature*) y poliamida con fibra de aramida/Kevlar[®] (AF/PA).

En la Figura 2.5 se muestra de manera esquemática el sistema de impresión de la impresora Mark Two. Los rodillos de alimentación impulsan el filamento por los tubos guía. El filamento comienza a calentarse al pasar por la boquilla de conducción y se funde en la boquilla caliente. Finalmente, el material fundido llega a la punta (*tip*) de la boquilla que lo imprime sobre la

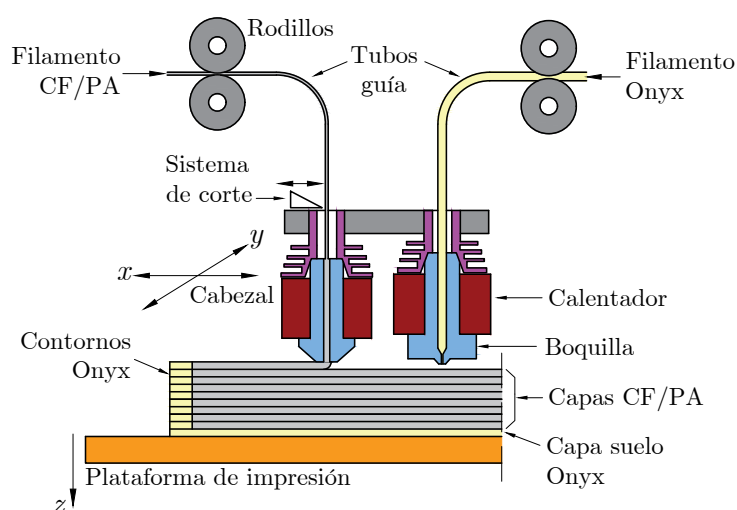


Figura 2.5 Esquema del sistema de doble extrusora de la impresora Mark Two.

capa previamente impresa que se encuentra sobre la plataforma de impresión. Se dispone de un sistema de corte de filamento para el corte previo a la finalización de la impresión del composite con fibra continua. Las dos extrusoras no trabajan simultáneamente, sino que una se detiene mientras que la otra está trabajando. Al igual que en el proceso FFF convencional, el cabezal se mueve en el plano xy para la impresión de la capa, mientras que la plataforma posiciona la pieza en el eje z cada vez que finaliza la impresión de cada una de las capas.

Los parámetros de extrusión de la impresora Mark Two para los diferentes materiales se recogen en la Tabla 2.1. Exceptuando el espesor de capa para el Nylon y el Onyx, el resto de parámetros son fijos. Presumiblemente, los desarrolladores de Markforged han establecido estos parámetros buscando un compromiso entre las prestaciones mecánicas del material impreso y la capacidad productiva de la impresora. En cuanto a la temperatura del entorno de impresión, no hay precalentamiento de la mesa o de la cámara, ni se controla la temperatura durante la impresión.

Tabla 2.1 Parámetros de extrusión de la impresora Mark Two.

Material	Nylon/Onyx	CF/PA	GF/PA	HGF/PA	AF/PA
Temperatura extrusión (°C)	275	252	252	252	252
Diámetro filamento (mm)	1,75	0,38	0,34	0,34	0,34
Diámetro boquilla (mm)	0,4	0,9	0,9	0,9	0,9
Espesor de capa (mm)	0,1-0,2	0,125	0,1	0,1	0,1
Velocidad impresión (mm/s)	33	14	14	7	14

La impresora dispone de un software basado en web, denominado EigerTM [25] (en adelante Eiger), donde a partir del CAD importado en formato STL, se realiza la configuración completa

de la impresión: orientación de la pieza, material, espesor de capa y configuración de cada una de las capas (cantidad de refuerzo, patrón de relleno y refuerzo, etc). La impresora ofrece dos tipos de relleno de cFRTP, denominados relleno isotrópico y relleno concéntrico. El patrón isotrópico rellena la capa con cordones rectos y paralelos en una orientación determinada, creando una capa unidireccional similar a los composites laminados tradicionales (Figura 2.6). En cambio, en el relleno concéntrico, el recorrido de la fibra sigue el contorno exterior o interior de la pieza, trazando una espiral de fuera hacia dentro en el caso de contornos externos, y al contrario en el caso de contornos internos (Figura 2.6). En este caso se puede configurar el número de contornos que se quieren, y el punto de inicio y final de la impresión de fibra. También existe la posibilidad de combinar los dos anteriores (Figura 2.6). Además, la plataforma de la impresora es extraíble, y es posible detener la impresión entre dos capas e introducir insertos que queden embebidos en la pieza final. Cabe mencionar que este tipo de relleno genera zonas singulares como los retornos y el principio y el final de los cordones, que pueden influir negativamente en la resistencia del componente impreso.

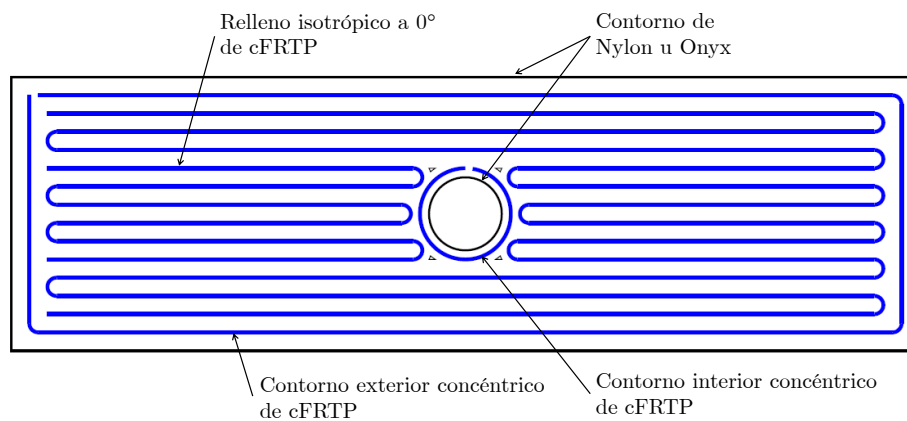


Figura 2.6 Tipos de trazado y relleno de la impresora Mark Two.

Las primeras y últimas capas (Figura 2.5), denominadas respectivamente suelo y techo, se rellenan al 100 % con un patrón rectangular a $\pm 45^\circ$ de material de construcción (Nylon u Onyx). Además, todas las capas llevan contornos externos trazados con material de construcción (Figuras 2.5 y 2.6). El fabricante recomienda 4 capas de suelo y techo, y dos cordones de contorno para obtener una buena calidad superficial y mayor impermeabilidad. De esta manera, toda la pieza queda protegida con material de construcción.

En cuanto a la puesta a punto de la impresora, antes de cada impresión es necesario realizar el nivelado de la mesa y el ajuste de la altura de las boquillas mediante un procedimiento manual. Un nivelado inadecuado puede provocar problemas de impresión o defectos de fabricación. Cuando la distancia entre la boquilla y la mesa es excesiva, la presión ejercida sobre la impresión es menor, lo que provoca una menor compactación del material y más vacíos, afectando negativamente al comportamiento mecánico de las piezas impresas. Al

contrario, si el hueco entre mesa y boquilla es demasiado pequeño, la impresora no tiene espacio para extruir el material, lo que provoca la subimpresión o falta de material en la pieza, así como atascos y roturas en la impresora.

La poliamida es higroscópica y absorbe una cantidad de agua significativa en un corto periodo de tiempo. La existencia de agua en el filamento puede provocar problemas durante la impresión y defectos en las piezas impresa, principalmente vacíos. Para evitar este problema, las bobinas de filamento de Nylon y Onyx van almacenadas en una caja estanca.

2.2.2. Microestructura y límites de impresión

En los últimos años, diferentes estudios han analizado la microestructura de los filamentos y del material impreso de Markforged. Por un lado, se midió la cantidad de fibra y se analizó la morfología de los filamentos de CF/PA y GF/PA en [31, 33, 80]. Se obtuvieron cantidades de fibra inferiores al 40 % en volumen. También se observó una distribución de fibras no uniforme, con zonas ricas en matriz, pero con muy pocos poros y vacíos. Por otro lado, se analizó la microestructura y el contenido en fibra y de vacíos del material impreso [19, 32, 33]. Los autores observaron que el filamento sufre una aplastamiento considerable en el proceso de impresión. Se estimó una cantidad de vacíos elevada (superior al 10 % para el CF/PA y GF/PA), que fueron identificados principalmente entre las capas y entre los cordones de una misma capa. Al igual que en el filamento, en los componentes impresos también se observó una distribución de fibras no uniforme, con zonas ricas en matriz. En esta tesis, en el Capítulo 3, se analiza la microestructura y el contenido de fibra de los diferentes filamentos de Markforged. Los resultados obtenidos son comparados con los trabajos citados (Sección 3.3).

Los límites del direccionamiento de la fibra fueron analizados en [39, 58, 81]. Se observó que para pequeños cambios de orientación y grandes radios de curvatura, la anchura del cordón impreso se mantiene constante. En cambio, a medida que el ángulo del cambio de orientación y la curvatura aumentan, se producen y agravan muchos de los defectos de impresión, como errores de trayectoria, desalineación de la fibra y torsión y plegado del cordón (Figura 2.7). Se identificaron como posibles causas la excesiva fuerza de tracción de la boquilla, la separación del cordón respecto a la plataforma de impresión y la incoherencia del diámetro de salida de la boquilla y de la anchura del cordón. En muestras de CF/PA con cambios de orientación superiores a 120° o radios de curvatura inferiores a 5 mm, se observaron rotura de fibras y un cambio significativo en el grosor del cordón (Figura 2.7), y se pueden considerar como límites en el diseño de trayectorias de impresión 3D de fibra continua [58]. De hecho, no se recomiendan radios de curvatura inferiores a 15 mm para evitar estos defectos en el cordón impreso y obtener un trazado de calidad [81]. La longitud mínima de corte es de aproximadamente 50 mm, que corresponde a la longitud mínima del cordón imprimible.

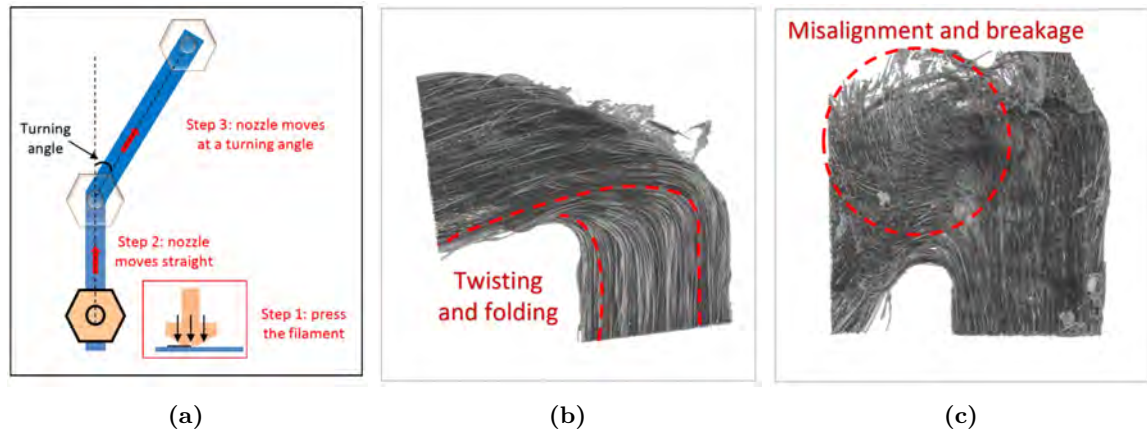


Figura 2.7 Defectos producidos en los cambios de orientación del cordón: (a) modelo del cambio de orientación, (b) cambio de orientación de 120°, y (c) cambio de orientación de 150° [58].

En esta tesis, las limitaciones de trazado identificadas en estos estudios han sido consideradas en el diseño de los laminados de rigidez-variable, tal y como se describe en el Capítulo 5.

2.2.3. Comportamiento mecánico

Las propiedades mecánicas de los cFRTP imprimibles publicadas por Markforged se muestran en la Tabla 2.2. Se trata de propiedades fundamentales obtenidas en la dirección longitudinal de la fibra, que es la más favorable. Tal y como muestran los resultados, el composite CF/PA es el más rígido y resistente, y presenta el comportamiento más frágil. Los composites de fibra de vidrio son los más tenaces. Además, el composite HGF/PA soporta temperaturas de trabajo más elevadas, con una temperatura de deflexión térmica HDT (*Heat Deflection Temperature*) de 150°C frente a los 105°C del resto de materiales.

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas del cFRTP impreso publicadas por Markforged [82].

Material	CF/PA	GF/PA	HGF/PA	AF/PA
Resistencia a tracción (MPa)	800	590	600	610
Módulo a tracción (GPa)	60	21	21	27
Deformación a tracción (%)	1,5	3,8	3,9	2,7
Resistencia a compresión (MPa)	420	180	216	130
Módulo a compresión (GPa)	62	24	21	25
Deformación a compresión (%)	0,7	-	0,8	1,5
Resistencia a flexión (MPa)	540	200	420	240
Módulo a flexión (GPa)	51	22	21	26
Temp. deflexión térmica (HDT) (°C)	105	105	150	105
Tenacidad - Impacto Izod (J/m)	960	2600	3100	2000

En los últimos años, diferentes estudios han abordado la caracterización mecánica del composite cFRTP impreso con la tecnología FFF de Markforged. En particular, la caracterización mecánica del CF/PA impreso se llevó a cabo para diferentes casos de carga: tracción [19, 31–33, 83], compresión [33, 84], cizalladura en el plano [33, 83] y cizalladura interlaminar [35, 85]. En otros estudios se analizó la influencia de la secuencia de apilamiento, el tipo y la cantidad del refuerzo y los patrones de relleno en el comportamiento a tracción, compresión y flexión de los componentes impresos [86–92]. También se analizaron otros fenómenos como la fluencia [93–95], la fatiga [94, 96, 97], la indentación cuasiestática [19], la resistencia al impacto [98, 99], el desgaste y el rayado [100, 101], el comportamiento mecánico fuera del plano [102, 103] y el comportamiento higromecánico [80, 104]. Recientemente se han publicado trabajos que contienen la caracterización a fractura interlaminar del CF/PA impreso [57, 105, 106].

El Capítulo 4 recoge la caracterización mecánica del CF/PA impreso realizada en esta tesis doctoral. En la discusión (Sección 4.4), se analizan los resultados obtenidos en la tesis en relación a los obtenidos en los trabajos citados.

Cabe destacar el efecto de la humedad en las propiedades mecánicas del cFRTP impreso. Chabaud et al. [80] y Kikuchi et al. [104] evaluaron en profundidad este fenómeno para el CF/PA de Markforged. Los resultados experimentales mostraron que la humedad afecta significativamente a la adhesión entre los filamentos impresos, así como a la interfaz fibra/matriz. Estos efectos condujeron a una disminución de las propiedades mecánicas generales en el estado de saturación, incluidas las de la dirección de la fibra. Chabaud et al. [80] cuantificó la reducción de la resistencia a tracción longitudinal en un 18 % y de la resistencia a tracción transversal en un 70 %, al pasar de un 10 % a un 98 % de humedad relativa en el ambiente. Además, se observó una degradación permanente de algunas propiedades tras el secado. Estos resultados destacan la importancia de tener en cuenta el contenido de agua y el efecto del envejecimiento en el diseño de los componentes de CF/PA impresos en 3D.

2.3. Modelizado del comportamiento mecánico del cFRTP impreso

En los últimos años, varios estudios han aplicado y desarrollado modelos analíticos y numéricos para el análisis del comportamiento mecánico del cFRTP impreso. Se trata de estudios preliminares que necesitan un mayor desarrollo y correlación experimental para su validación. A continuación se describen los más destacados. En esta tesis, a partir de estos estudios preliminares y sobre la base de los métodos tradicionales, se han desarrollado modelos para el diseño de laminados impresos, como se describe en el Capítulo 6.

2.3.1. Predicción de las propiedades elásticas

Varios estudios aplicaron y desarrollaron modelos analíticos y numéricos para la determinación de las propiedades elásticas del cFRTP impreso [107–110].

Polyzos et al. [107] propuso una metodología analítica multiescala para la predicción de las propiedades elásticas de los materiales cFRTP impresos. Esta metodología permite obtener las propiedades homogeneizadas a nivel de filamento (microescala), lámina impresa (mesoescala) o laminado (macroescala), tal y como se muestra en la Figura 2.8. A escala micro, las propiedades homogeneizadas del filamento fueron determinadas mediante modelos de micromecánica aplicados ya en composites tradicionales, como el de Chamis. A continuación, en la mesoescala, se estudiaron el efecto de los vacíos que se encuentran entre los cordones impresos. Por último, se determinaron las propiedades a macroescala mediante la combinación de capas con diferentes orientaciones en la teoría clásica de laminados. La metodología propuesta fue validada con datos experimentales obtenidos sobre los cFRTP de Markforged. Los autores recomendaron la combinación del modelo de micromecánica de Chamis [111] y el modelo de vacíos modificado de Rodríguez et al. [36] para la determinación eficiente de las 5 propiedades elásticas independientes de la capa.

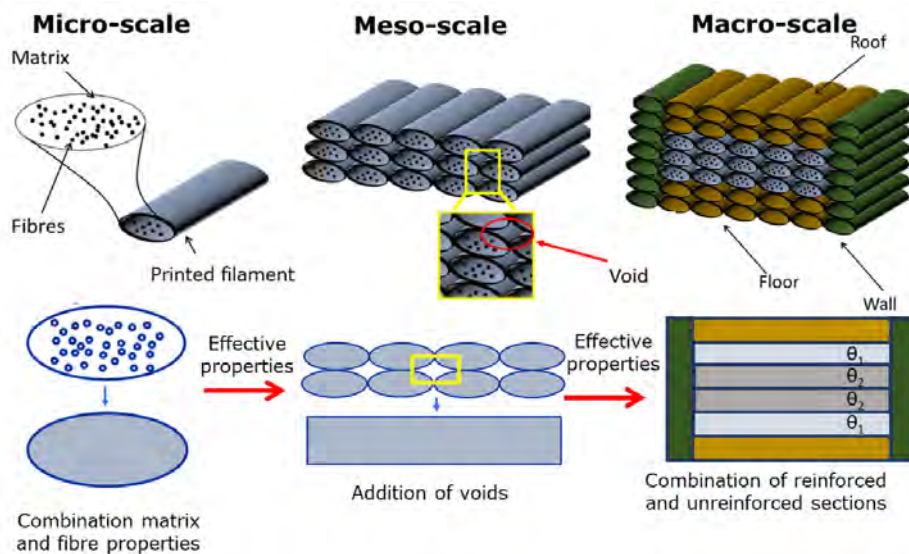


Figura 2.8 Aplicación de la metodología multiescala para la determinación de las propiedades mecánicas del cFRTP impreso [108].

Polyzos et al. [108] y Tassarín et al. [109] también aplicaron la metodología multiescala para la determinación de las propiedades elásticas, pero esta vez mediante modelos numéricos de elementos finitos FE (*Finite Element*). Se utilizó el concepto de elemento de volumen representativo RVE (*Representative Volume Element*) con la combinación de matriz y fibras a nivel de microescala (Figura 2.9a), y la adición de vacíos en la mesoescala (Figura 2.9b). Se consideró que la mesoescala está formada por cordones impresos perfectamente unidos

que forman una estructura totalmente periódica. Los resultados fueron validados mediante modelos analíticos y datos experimentales de los composites cFRTP de Markforged. Polyzos et al. [108] concluyeron que la configuración RVE hexagonal se ajusta bien a los modelos micro y mesomecánicos analíticos, lo que indica que los modelos RVE periódicos pueden utilizarse para estimar las propiedades elásticas de materiales con una distribución de fibra aleatoria. Tessarin et al. [109] también desarrollaron la configuración RVE con disposición aleatoria de fibras, más parecida a la realidad, obteniendo una rigidez transversal y de cortadura aproximadamente un 10 % superior a la de la configuración hexagonal. Las propiedades elásticas efectivas determinadas para las fibras fueron inferiores a las habituales, posiblemente debido al daño que sufren las fibras durante el proceso de impresión [108]. Por otro lado, las propiedades elásticas de la matriz fueron superiores a las de la PA6 del filamento no reforzado, lo cual puede indicar que se trata de otro tipo de PA [108].

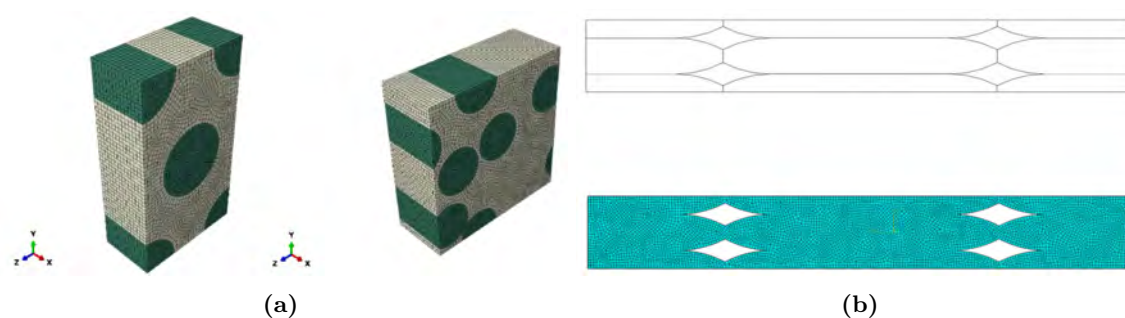


Figura 2.9 Elementos de volumen representativos RVE utilizados a diferentes escalas: (a) RVE hexagonal y de distribución aleatoria a micro-escala, y (b) estructura periódica de vacíos en la mesoescala [109].

Dutra et al. [110] desarrollaron una metodología para el diseño de los modelos RVE a escala micro, basada en una caracterización estadística de la distribución de fibras. A diferencia de los trabajos anteriores, la distribución de fibras se determinó directamente a partir de micrografías de secciones transversales, en lugar de generar una disposición aleatoria de fibras. Se confirmó que la disposición de las fibras no era ni periódica ni completamente aleatoria. También se concluyó que los RVE con un tamaño de 25 veces el diámetro de la fibra pueden reproducir con gran fidelidad la distribución espacial de las fibras del cFRTP impreso.

2.3.2. Predicción del fallo

Varios estudios desarrollaron modelos para la determinación de la envolvente de fallo a nivel de capa [112–114]. Gu y Chen [112] y Dutra et al. [113] ampliaron el criterio de fractura interfibra IFF (*Inter-Fibre Failure*) de Puck y Schürmann [115] a materiales cuyo comportamiento es más dúctil que los composites tradicionales, entre ellos los composites impresos de matriz termoplástica. En función del comportamiento del material, se propusieron

diferentes algoritmos para la determinación de los parámetros (resistencia transversal al plano de fractura y parámetros de inclinación) del criterio de Puck. En un trabajo posterior, Dutra et al. [114] determinaron las envolventes de fallo del CF/PA impreso mediante micromecánica computacional. Se desarrolló un modelo multiescala para la determinación de la resistencia de la lámina teniendo en cuenta la fractura de las diferentes fases, es decir, la fibra, la matriz y la interfaz fibra-matriz (Figura 2.10). Las envolventes de fallo resultantes se compararon con las obtenidas con los modelos analíticos [112, 113], existiendo diferencias en regiones concretas. Se concluyó que las envolventes obtenidas numéricamente son más realistas al tener en cuenta las características de la microestructura, como la disposición de las fibras. Estos estudios señalaron la necesidad de una caracterización biaxial del material para el ajuste y la validación de los modelos desarrollados.

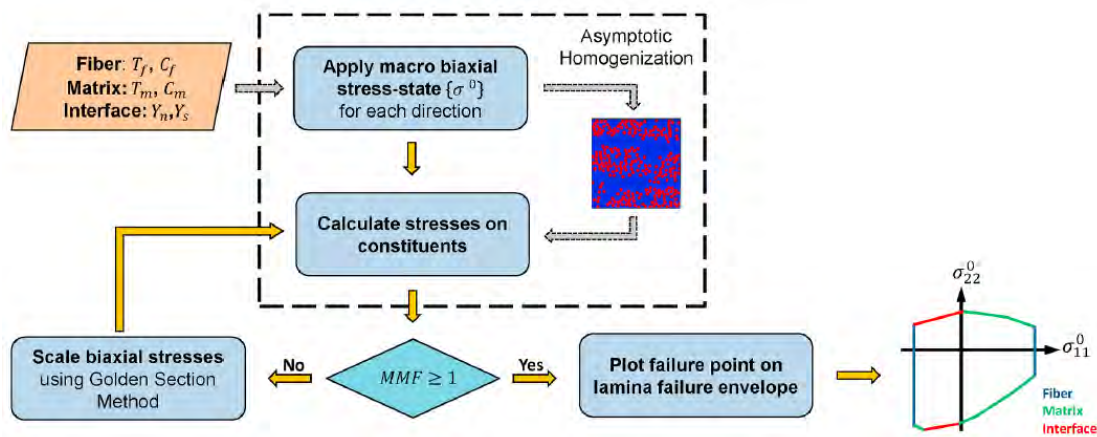


Figura 2.10 Diagrama de flujo del modelo de micromecánica computacional desarrollado para la determinación de las envolventes de fallo [114].

El daño progresivo del composite impreso fue modelizado en [116, 117]. Gljušić et al. [116] aplicaron un modelo de daño progresivo basado en el criterio de Puck y Schürmann en laminados impresos de CF/PA sometidos a *open-hole* a tracción (OHT) (Figura 2.11). Analizaron el comportamiento de diferentes laminados que combinaban capas a 0° con capas a 45° , 60° y 90° . El modelo de daño fue implementado en un subrutina para el software de elementos finitos Abaqus. Los resultados iniciales subestimaron la resistencia última de los laminados, por lo que el modelo tuvo que ser calibrado. Ichihara et al. [117] desarrollaron un modelo de daño continuo basado en elementos finitos para predecir el comportamiento mecánico de composite CF/PA impreso en trayectorias curvas. Se identificaron las propiedades elastoplásticas del composite impreso, incluyendo la iniciación, la evolución y la propagación del daño mediante ensayos de tracción monotónicos y cíclicos sobre diferentes laminados. Tang et al. [84] desarrollaron un modelo multiescala para el análisis del comportamiento a compresión longitudinal del CF/PA impreso. En la determinación de la carga de rotura, se consideró la fluencia del material y se aplicó un criterio de fallo simplificado de Tsai-Wu.

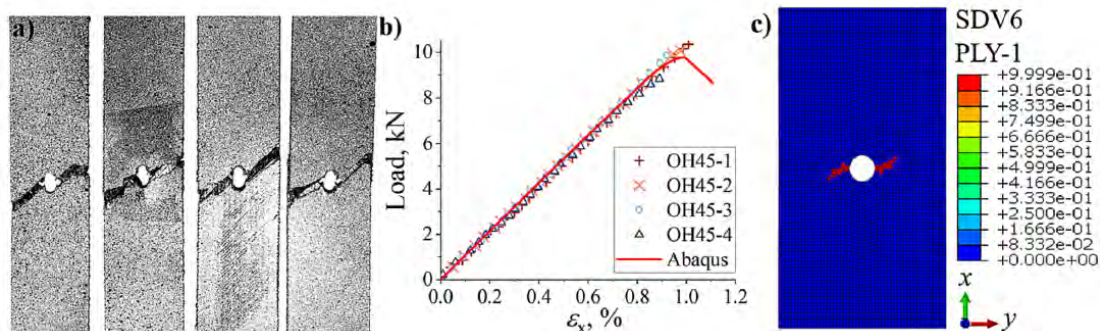


Figura 2.11 Modelizado del daño progresivo a OHT de un laminado $[0/45_2/0/-45_2]_s$ de CF/PA impreso en 3D [116]: (a) probetas fracturadas, (b) curva fuerza-deformación, y (c) fallo de la fibra a tracción bajo carga última.

Por último, Zhang et al. [118] simularon el comportamiento de una estructura sándwich de cFRTP impresa en 3D sometida a aplastamiento. Además de modelizar el comportamiento de la lámina, también modelizaron el daño interlaminar y la delaminación, para lo cual desarrollaron un modelo de EF con contactos cohesivos. La correlación entre el modelo y los resultados experimentales fue aceptable.

2.4. Diseño de componentes estructurales de cFRTP impreso

2.4.1. Diseño multiescala

La impresión en 3D de materiales compuestos está despertando un gran interés por la libertad de diseño que ofrece para crear productos complejos en cuanto a material, estructura y funcionalidad. Esta tecnología permite el desarrollo de composites de arquitectura multiescala [16, 17, 24, 119, 120]: i) optimización topológica en la macroescala, ii) diseño de las trayectorias de fibra continua y diseño de estructuras celulares en la mesoescala, y iii) control de los constituyentes a nivel microestructural para obtener, por ejemplo, composites con gradientes funcionales.

Un ejemplo del potencial de la impresión 3D de cFRTP se muestra en la investigación de Morales et al. [121, 122], en el que se desarrollaron perfiles tubulares de pared delgada por impresión 3D. En estos trabajos se analizó el efecto del tipo de perfil, del patrón de impresión y del material en el comportamiento a aplastamiento axial y radial. Los resultados mostraron que la impresión 3D de fibra continua es adecuada para aplicaciones de perfiles huecos sometidos a cargas de impacto radiales. El perfil de geometría reentrante con un relleno concéntrico de GF/PA (Figura 2.12) fue el que absorbió la mayor energía específica (SEA) a compresión radial, más del doble que la determinada para componentes fabricados con tecnologías convencionales. El comportamiento del perfil mejoró al incluir un núcleo auxético en el perfil [123], debido al efecto sinérgico del colapso y de la densificación progresiva del núcleo (Figura 2.12).

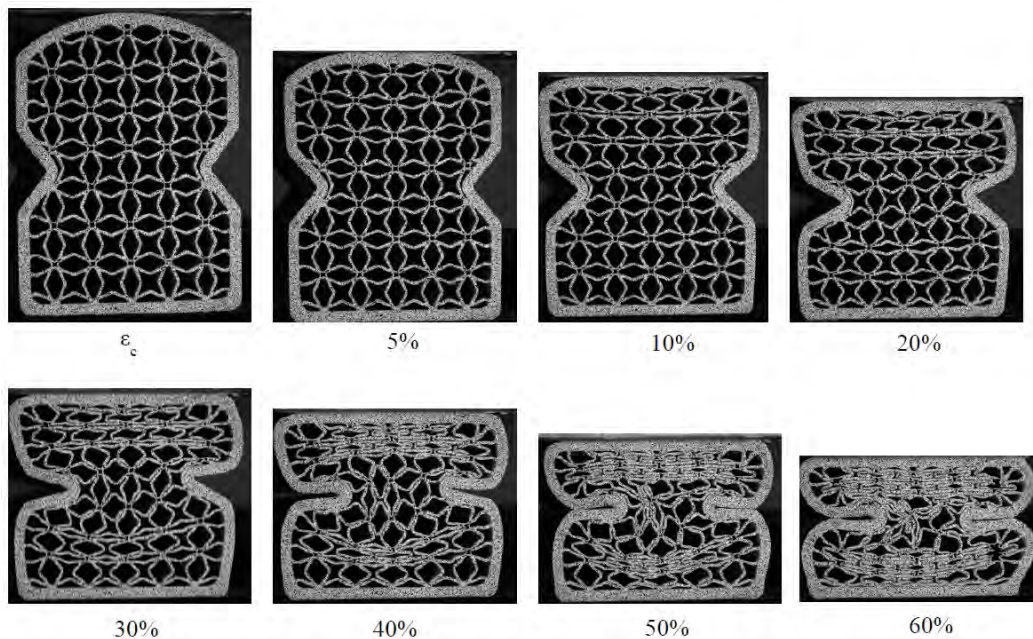


Figura 2.12 Aplastamiento radial de un perfil tubular reentrante de GF/PA con núcleo auxético [123].

2.4.2. Laminados de rigidez-variable por impresión 3D

La notable capacidad de curvatura de la fibra y la pequeña anchura de los cordones de material hacen que la impresión 3D de cFRTP sea ideal para el diseño y la fabricación de laminados con fibra-dirigida para aplicaciones con agujeros estructuralmente críticos o de fijación. Basándose en esta idea, recientemente se han desarrollado varias soluciones de impresión 3D para el caso de *open-hole* a tracción OHT [69, 70, 124–131]. En estos trabajos se proponen diferentes trayectorias de fibra, tales como: direcciones principales [69, 131], direcciones de carga [124, 125, 130], líneas de flujo de fluidos [127, 128], contorno del agujero [70, 129] y otras resultantes de procesos de optimización numérica [126, 127]. Como resultado, se consigue una redistribución de la carga que aumenta la rigidez de los componentes [125, 127, 131], reduce la concentración de tensiones [69, 129] y aumenta significativamente la resistencia última [69, 70, 125–128, 130, 131].

Dickson et al. [132, 133] desarrollaron una técnica para la fabricación aditiva de tejido a 0/90. En este estudio se utilizó el filamento de CF/PA de Markforged, y una impresora libre. Para evaluar las prestaciones del tejido, se fabricaron probetas OHT y probetas para uniones atornilladas a cortadura, ambas con agujeros de 6 mm de diámetro. Los resultados del laminado con agujero mecanizado se compararon con los del laminado con agujero impreso con una trayectoria de fibra que recorre el contorno del agujero. Este último mostró una resistencia un 44 % superior a OHT y una resistencia un 63 % superior en la unión a doble cortadura.

Malakhov et al. [69, 134] desarrollaron un modelo para optimizar la orientación de la fibra continua con el fin de reducir la concentración de tensiones. Este modelo iterativo tiene en cuenta la variación en la cantidad de fibra causada por la separación de los cordones de material. Las orientaciones resultantes coincidieron con la dirección de las tensiones principales. Aplicaron esta metodología en el diseño de probetas OHT [69] y de probetas para uniones atornillada sometidas a cortadura [134]. En el caso OHT, la concentración de tensiones se redujo en un 36 %, y la resistencia última aumento en un 42 % frente al laminado unidireccional. En la unión atornillada, la resistencia última aumento un 60 % frente al laminado con capas rectas longitudinales (la lámina diseñada se muestra en la Figura 2.13). En este caso también el filamento de composite utilizado fue el CF/PA de Markforged.

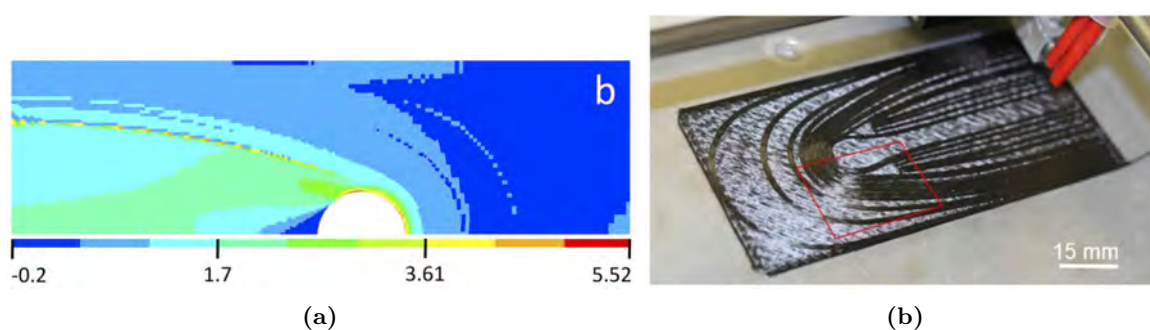


Figura 2.13 Diseño y fabricación de lámina para unión atornillada a cortadura: (a) factor de concentración de tensiones tras la optimización, y (b) capa impresa con fibra-dirigida [134].

Zhang et al. [131] recientemente han publicado un trabajo donde se analiza el efecto de la orientación de la fibra en direcciones principales de tensión en el comportamiento a OHT. En este estudio, se utilizó un proceso de fabricación híbrido con una primera fase de impresión del filamento CF/PA de Markforged, y una segunda fase de relleno de los huecos entre cordones con una resina epoxi. Esta segunda fase asegura la unión entre cordones, y reduce la cantidad de vacíos y poros en el composite impreso. La resina epoxi fue aplicada en formato de polvo y fue sometida a un ciclo térmico que aseguró en relleno de la probeta y el curado del material. Las trayectorias de fibra aplicadas más interesantes se muestran en la Figura 2.14a. En el caso 2 la fibra se situó en las direcciones principales de la tensión (máximas y mínimas), y en el caso 3 se combinaron las trayectorias en direcciones principales máximas y un refuerzo concéntrico alrededor del agujero. Con estas configuraciones, la resistencia última aumento hasta en un 50 % respecto al laminado unidireccional. Además, el comportamiento mecánico y el modo de fallo cambió significativamente. El trazado transversal (dirección tensión principal mínima y trazado concéntrico) impidió la fractura longitudinal de la probeta, produciéndose la fractura fuera del agujero (Figura 2.14b).

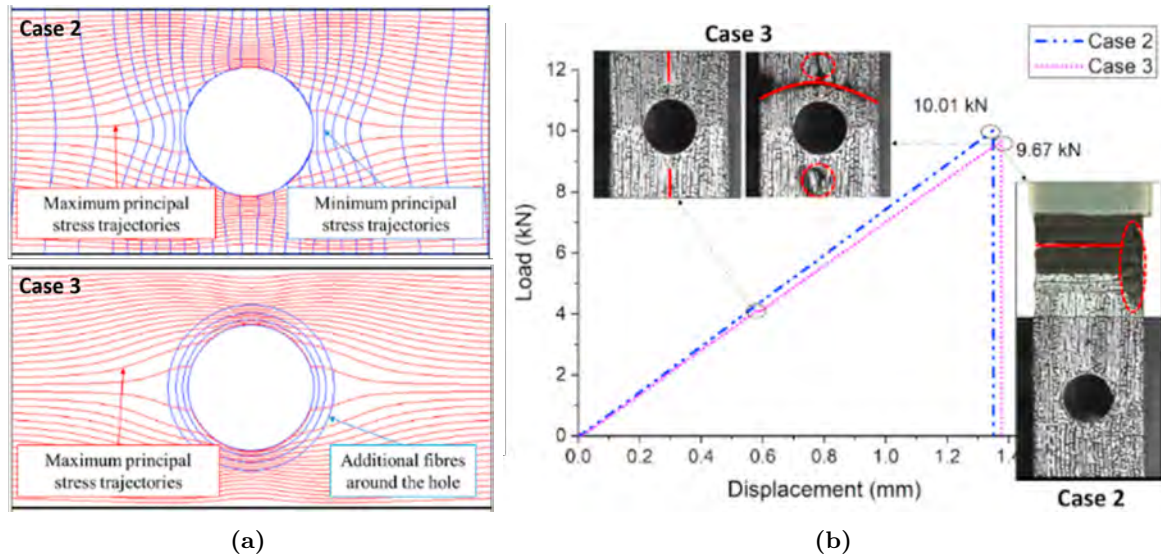


Figura 2.14 Diseño y comportamiento de las probetas con trayectoria de fibra en direcciones principales: (a) trayectoria de los cordones de CF/PA de fibra continua, y (b) Comportamiento mecánico y modo de fallo [131].

Las ventajas del trazado de la fibra en direcciones principales fueron inicialmente estudiadas por Hyer y Lee [10] y Tosh y Kelly [135], antes del desarrollo de la impresión 3D. Estos estudios numéricos y experimentales mostraron un aumento de la resistencia OHT (en más del 60%) de los laminados que combinan capas de fibra-dirigida y fibra-recta frente a los laminados de rigidez-constante. Estos trabajos, junto con los desarrollados por Gürdal y Olmedo [11], fueron los precursores de los desarrollos actuales.

Esta tesis doctoral también contribuye al desarrollo de laminados de rigidez-variable mediante impresión 3D con el caso a OHT desarrollado en el Capítulo 7.

Capítulo 3

Caracterización de los constituyentes y de la microestructura

En este capítulo se caracterizan la composición, la microestructura y las propiedades mecánicas de los constituyentes de los composites imprimibles, y se identifican los factores que influyen en su comportamiento mecánico (relación material-proceso-estructura). Este trabajo da respuesta al Objetivo 0.1 de la tesis. Primeramente, se caracterizan la composición y las propiedades calorimétricas de los materiales imprimibles mediante calorimetría diferencial de barrido DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), análisis termogravimétrico TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*) y análisis mecánico dinámico DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*). Las propiedades calorimétricas obtenidas son evaluadas frente al historial térmico del material durante el proceso de impresión. A continuación, se determina el contenido de fibra en los filamentos reforzados mediante tres técnicas: (i) digestión de la matriz en ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, (ii) TGA y (iii) descomposición térmica de la matriz polimérica en nitrógeno (pirólisis). Además, se realiza el análisis óptico de la microestructura del filamento y del material impreso para identificar los defectos inducidos por la fabricación. Por último, se realiza la caracterización mecánica de las fibras individuales extraídas mediante digestión y pirólisis, y de la resina pura y la reforzada con fibra de carbono corta. Se estudian los 6 materiales disponibles para la impresora Mark Two: 4 tipos de filamento de fibra continua, (i) poliamida reforzada con fibra de carbono (CF/PA), (ii) poliamida reforzada con fibra de vidrio (GF/PA), (iii) poliamida reforzada con fibra de vidrio para altas temperaturas (HGF/PA) y (iv) poliamida reforzada con fibra de aramida (AF/PA); (v) poliamida reforzada con fibra corta de carbono (Onyx), y (vi) Nylon sin reforzar.

3.1. Metodología experimental

3.1.1. Composición y propiedades calorimétricas

Los fenómenos termodinámicos de los materiales imprimibles (filamentos en bruto) fueron observados mediante DSC con un calorímetro Q200 (TA Instruments) desde la temperatura ambiente hasta los 300°C, y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizó un equipo TGA (Q50, TA Instruments) para evaluar la estabilidad térmica y la composición de los materiales hasta los 1000°C, analizando la variación del peso en función de la temperatura en atmósfera de aire. El estudio del comportamiento elástico y visco-elástico a tracción se realizó mediante el DMA (Q800, TA Instruments) con una fuerza de precarga de 0,2 N y a 3 Hz. Para ello, se cortaron muestras impresas unidireccionales de un grosor de $130 \pm 5 \mu\text{m}$ (una capa impresa) en rectángulos de aproximadamente $3,5 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$. El calentamiento de las muestras se realizó de -110°C a 150°C, a una velocidad de 2°C/min.

3.1.2. Microestructura y contenido de fibra

Además del TGA, descrito en el apartado anterior, se utilizaron otros dos métodos para la determinación del contenido en fibra de los diferentes filamentos: termo-descomposición de la matriz polimérica en nitrógeno (pirólisis) y digestión de la matriz en ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno. El proceso de pirólisis se realizó siguiendo el ciclo desarrollado por Fernández et al. [136] para preimpregnados curados: termólisis de cuatro muestras para cada material, durante 6 h a 380°C-450°C en una atmósfera prácticamente sin oxígeno. La digestión de la matriz se realizó según la norma ASTM D3171 [137]: digestión de tres muestras de aproximadamente 1 g en 50 ml de ácido sulfúrico sobre placa caliente a 275°C y durante 5 horas, y oxidación posterior de la matriz en 50 ml de peróxido de hidrógeno al 30 %.

Por otro lado, se midió el volumen de fibra y de vacíos del composite CF/PA impreso. Para ello, se utilizó la técnica de la digestión en ácido descrita en el párrafo anterior. Se imprimieron tres muestras cuadradas de 25 mm de lado y 2 mm de espesor con un laminado $[0/90]_8$. Las capas de suelo y techo, y los contornos de Nylon, fueron eliminadas con el fin de caracterizar exclusivamente el material compuesto CF/PA. La densidad del composite impreso, propiedad necesaria para la determinación del volumen de fibra y de vacíos, se determinó mediante el pesado de las muestras en aire y en agua, de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D792 [138], mientras que las densidades de la matriz de PA y del refuerzo de CF se obtuvieron de bibliografía [139, 140].

Además, se examinó mediante microscopía óptica (Leica DM i8C) la sección transversal de los filamentos y de un laminado unidireccional $[0]_8$ impreso de CF/PA. La preparación de las muestras fue la siguiente: (i) engaste de la muestras en una matriz de poliéster, (ii) lijado con papel de SiC de 600, 1200 y 4000 granos consecutivamente, y (iii) pulido en suspensión de diamante monocristalino de $6 \mu\text{m}$ y $3 \mu\text{m}$ sobre un paño de pulido.

3.1.3. Caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas (resistencia y módulo a tracción) de cada una de las fibras recuperadas fueron determinadas mediante ensayos de fibras individuales (Favimat+, Textechno), tal como se describe en [141]. Cada fibra individual se amarró entre mordazas mecánicas con una longitud calibrada de 20 mm, y se sometió a tracción longitudinal hasta la rotura. La densidad lineal se determinó mediante el método de la frecuencia según la norma ASTM D1577 [142]; el área transversal de los filamentos se estimó a partir de las densidades típicas de las fibras comerciales [143–145], para obtener finalmente una aproximación de los diámetros medios de las fibras.

Se ensayaron aproximadamente 30 muestras de cada fibra (CF, GF, HGF y AF). Los datos de resistencia de cada grupo de fibras se organizaron en orden ascendente y se asignó la probabilidad de fallo $(i - 0,5)/N$ a cada resistencia individual, σ , donde i es la posición del rango y N el número total de población de fibras. Según la distribución de Weibull [146], la función de probabilidad de fractura acumulada viene dada por

$$F = 1 - \exp \left[-\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3.1)$$

donde L es la longitud de la fibra, L_0 es la longitud de la galga de ensayo, y σ_0 y m representan, respectivamente, la resistencia y el módulo característicos Weibull. Estos parámetros pueden obtenerse mediante la técnica de ajuste por mínimos cuadrados de los resultados experimentales de la fractura acumulada de la fibra.

Por otro lado, se llevó a cabo la caracterización mecánica a tracción de probetas impresas de Nylon no reforzado y de Onyx. Los ensayos fueron realizados según la norma ASTM D638 [147], en una máquina de ensayos universal (Instron 3384) y en combinación con la técnica de correlación digital de imágenes DIC (*Digital Image Correlation - Correlated Solutions VIC-2D*). La velocidad de carga fue de 20 mm/min. Se utilizó una geometría de probeta tipo IV [147], impresa con un relleno sólido de cordones a ± 45 . Además, se examinaron la microestructura y la superficie de fractura de las probetas de Onyx mediante microscopía electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope - Helios NanoLab 600i, FEI*).

3.2. Composición y propiedades calorimétricas

Las curvas DSC correspondientes a la aplicación del ciclo de enfriamiento y calentamiento en todos los filamentos preimpregnados se muestran en la Figura 3.1. En la primera fase de calentamiento se observa un aumento considerable del flujo de calor a 100°C, indicado con flechas. Este fenómeno está relacionado con procesos endotérmicos debidos a la eliminación del agua absorbida por el material, tal y como se observa en el paso posterior de calentamiento. El Nylon y el Onyx absorben más agua que el resto de los materiales, lo cual es coherente por el mayor contenido polimérico de estos filamentos. La presencia de un pequeño pico en el

rango de 40°C-50°C (marcado con * en la Figura 3.1) puede atribuirse a la transición vítrea de la poliamida semicristalina [148]. La curva DSC del CF/PA muestra el comportamiento típico de un material amorfo, ya que sólo presenta un punto de transición vítrea a 122°C (marcado con ** en la Figura 3.1), sin picos de fusión o cristalización. Para los otros filamentos, los termogramas DSC muestran puntos de fusión entre 195°C-200°C. Estos puntos de fusión pueden atribuirse al comportamiento del polímero PA6 [149, 150]. Durante el enfriamiento, los picos de cristalización en estos materiales aparecen entre 145°C-160°C. En el segundo ciclo de calentamiento, se observa un ligero desplazamiento de las temperaturas de fusión hacia valores más elevados, lo que puede ser atribuido a la formación de una fase con mayor cristalinidad en el paso previo de enfriamiento, lo que da lugar a temperaturas de fusión más altas [149]. Además, las curvas DSC de recalentamiento revelan un punto de fusión doble, también recogido anteriormente en la literatura para la PA6 [149].

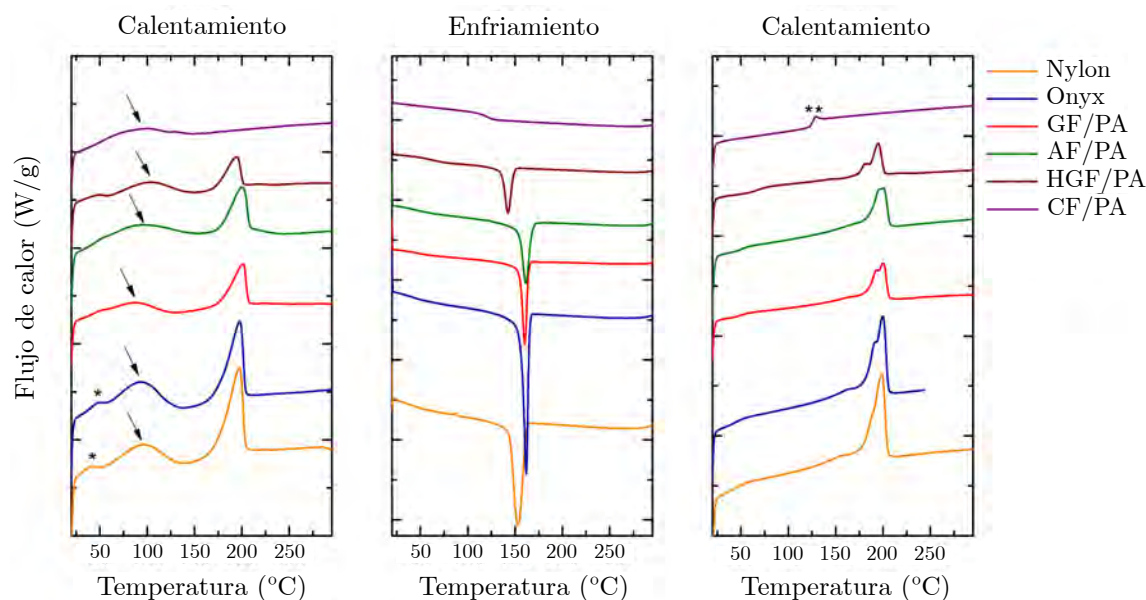


Figura 3.1 Curvas DSC para el ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento aplicado a los diferentes materiales imprimibles.

Las curvas TGA de los filamentos, de 0°C a 1000°C, pueden dividirse en tres etapas (marcadas en la Figura 3.2 como (i), (ii) y (iii)). En la primera etapa se produce una pérdida de peso entre el 2%-8% a 120°C para todos los materiales, que puede atribuirse a la evaporación del agua contenida en el material (indicada con * en la Figura 3.2). En la Tabla 3.1 se muestra la cantidad de agua absorbida por cada material según las curvas TGA. En concordancia con los resultados del DSC, los filamentos de Nylon y Onyx absorben más agua que el resto de materiales. Chabaud et al. [80] obtuvieron valores similares en muestras de CF/PA y GF/PA acondicionadas al 50% de humedad relativa. El mayor contenido de

humedad de las muestras de vidrio en comparación con las muestras de carbono puede deberse a la diferencia en la naturaleza de la matriz.

Tabla 3.1 Contenido de agua en los filamentos determinado mediante TGA.

Material	Contenido de agua (%)
Nylon	$8,1 \pm 0,3$
Onyx	$6,7 \pm 0,3$
CF/PA	$2,1 \pm 0,4$
GF/PA	$2,7 \pm 0,3$
HGF/PA	$2,6 \pm 0,3$
AF/PA	$4,8 \pm 0,4$

En la segunda etapa de las curvas TGA (ver Figura 3.2), todos los polímeros comienzan a degradarse alrededor de los 400°C y alcanzan la máxima descomposición a una temperatura de alrededor de 440°C (T_d). Una ligera detención de la degradación (indicado con flechas en la Figura 3.2) sugiere que el proceso de degradación ha generado un residuo polimérico, que requiere una temperatura más alta para descomponerse completamente. Las fibras de aramida se degradan rápidamente entre 400°C y 575°C, lo que coincide con la máxima pérdida de peso y el punto de despolimerización recogidos en la literatura [151]. En la última etapa, se produce la degradación total de las fibras de carbono en torno a los 800°C, mientras que no se produce la degradación de las fibras de vidrio en el rango de temperaturas estudiado.

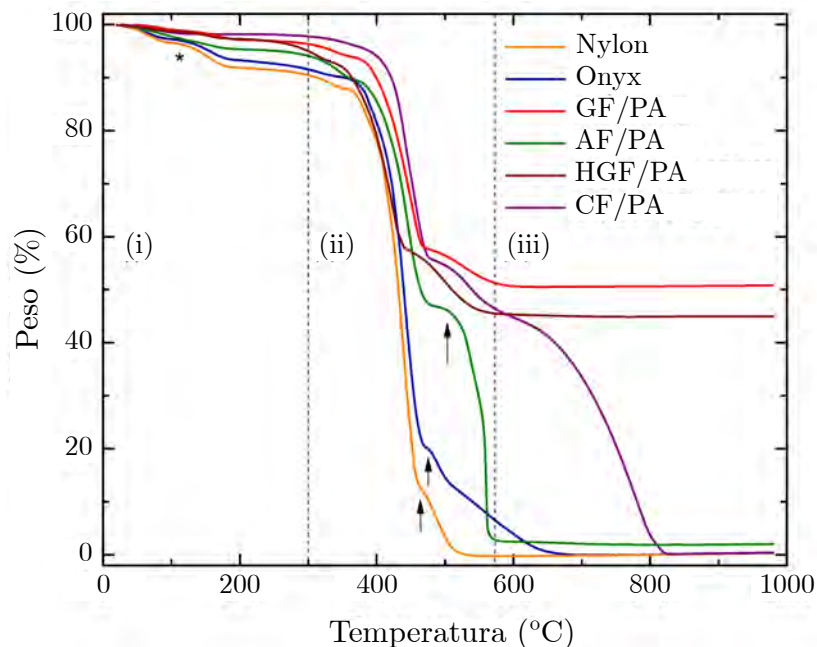


Figura 3.2 Curvas TGA de los materiales imprimibles analizados.

El módulo de almacenamiento E' y el factor de pérdida $\tan \delta$ evaluados por DMA para los filamentos, desde -100°C hasta 150°C , se muestran en la Figura 3.3. Las curvas del factor de pérdida $\tan \delta$ del Nylon y Onyx muestran tres picos diferentes correspondientes a las transiciones α' , α y β en orden decreciente de temperatura. La transición α a 25°C determina la T_g para el Nylon y el Onyx, coincidiendo con una importante disminución del módulo. Este valor coincide con la T_g del PA6 [152], y se atribuye al movimiento segmentado de la cadena larga dentro de la cadena principal del polímero. Las transiciones β se producen entre -60°C y -70°C . La relajación α' es más evidente en el Onyx que en el Nylon. Este evento α' se observó previamente en [153], y se asoció con la movilidad de la fase amorfa en la interfaz en composites de Nylon 66 reforzados con fibra. Además, el Onyx presenta un módulo de almacenamiento E' ligeramente superior al del Nylon, probablemente debido a la presencia de fibras cortas de carbono. Los filamentos de fibra continua presentan un módulo de almacenamiento más alto debido a la influencia de las fibras continuas, ocultando las propiedades térmicas de las matrices poliméricas.

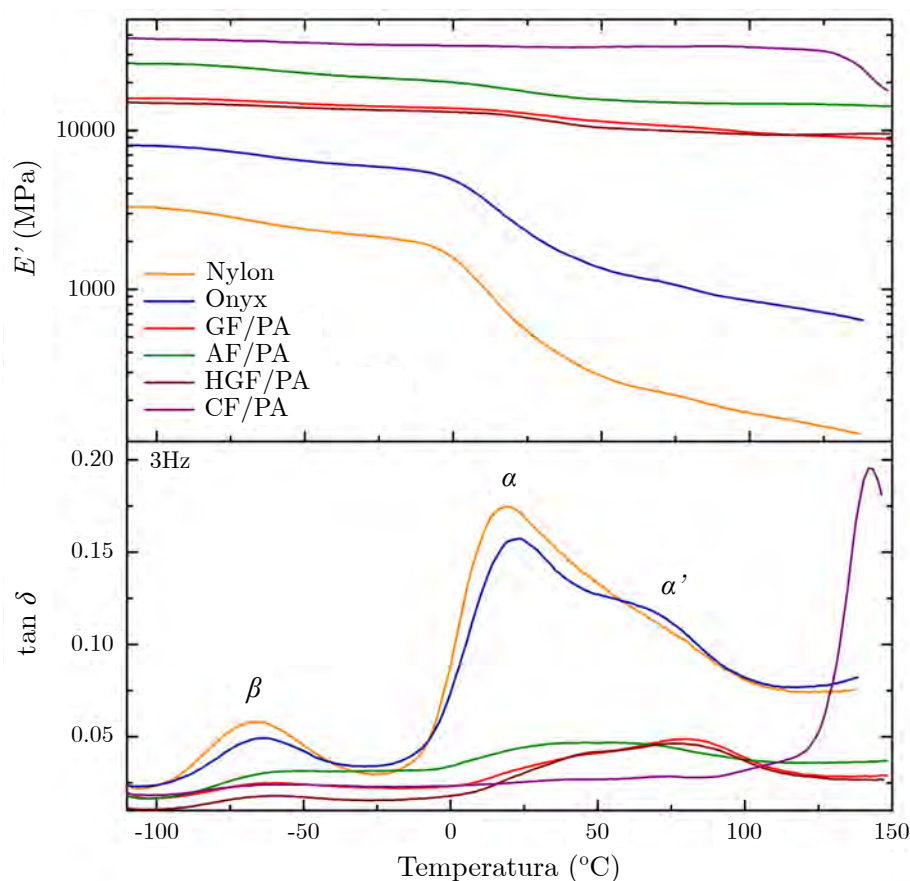


Figura 3.3 Curvas DMA de los materiales imprimibles analizados. Se muestran el módulo de almacenamiento E' y el factor de pérdida $\tan \delta$.

El CF/PA muestra un comportamiento completamente diferente (Figura 3.3). El módulo de almacenamiento E' cae bruscamente a 143°C, lo que corresponde al máximo de la curva tan δ , confirmando la naturaleza amorfa de la matriz del CF/PA. Tras la revisión bibliográfica de las propiedades térmicas de la familia de polímeros del Nylon, se puede concluir que este material coincide con el perfil del PA 6/3T [139, 154]. Chabaud et al. [80] también concluyeron que se trata de una matriz amorfa con una T_g de 135°C.

En la Tabla 3.2 se recopilan las propiedades térmicas de los materiales imprimibles analizados, incluyendo la temperatura de transición vítrea T_g determinada mediante DMA (entre corchetes mediante DSC), temperaturas de cristalización T_c y de fusión T_m determinadas mediante DSC, y la temperatura de degradación T_d de la matriz obtenida a partir del ensayo TGA. La tabla también contiene las temperaturas aproximadas a las que los polímeros se descomponen químicamente cuando se someten a un proceso de pirólisis optimizado. La estimación de la temperatura de pirólisis T_p se basó en la calidad de la superficie de la fibra, en la facilidad en la extracción de fibras individuales del material tratado y en su pérdida de peso. Los valores óptimos de T_p para las fibras de vidrio y de aramida se situaron en torno a los 380°C (inferiores a los medidos por TGA), mientras que para la fibra de carbono fue de aproximadamente 450°C.

Tabla 3.2 Propiedades térmicas de los materiales imprimibles: temperatura de transición vítrea T_g (entre corchetes mediante DSC), temperaturas de cristalización T_c , temperatura de fusión T_m , temperatura de descomposición T_d y temperatura de pirólisis T_p .

Material	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)	T_p (°C)
Nylon	22	152	197	-	-
Onyx	27	161	197	443	450
CF/PA	143 [122]	-	-	441	450
GF/PA	47	160	200	442	380
HGF/PA	50	142	195	420	380
AF/PA	50	161	199	445	380

3.2.1. Discusión: historial térmico

El comportamiento mecánico del material impreso depende en gran medida de la calidad de la unión entre los cordones impresos. En el proceso de unión de los cordones se producen dos fenómenos: la creación y crecimiento de la superficie de contacto entre los cordones, y la difusión molecular de las cadenas de polímero en la superficie de contacto (Sección 2.1.2 de la Revisión Bibliográfica). Ambos fenómenos dependen de la historia térmica del material, es decir, cuanto más tiempo permanece el material por encima de la temperatura de transición vítrea T_g , mayor es la difusión molecular entre los cordones. El diseño de la pieza, los parámetros del proceso y las propiedades térmicas del material influyen directamente en el historial de temperatura [21, 53].

En la impresora Mark Two, el filamento de CF/PA es extruido a una temperatura de 252°C, mientras que la T_g de la matriz de poliamida amorfa es de 143°C, tal y como se ha determinado de la curva DMA (Figura 3.3). Con el fin de estudiar el historial térmico del CF/PA impreso, se midió la temperatura del material durante la impresión de una muestra unidireccional de 40 mm de longitud. Para ello se utilizó una cámara de infrarrojos (FLIR Titanium 550 M). La emisividad se ajustó a 0,75 teniendo en cuenta la temperatura de extrusión del material en la boquilla.

Los resultados del ensayo se muestran en la Figura 3.4. El enfriamiento del cordón impreso fue muy rápido, llegando a temperaturas por debajo de la T_g en menos de un segundo (ver Figura 3.4b, la velocidad de impresión fue de 14 mm/s). En la zona donde se deposita el material, al menos tres capas por debajo del punto de impresión superaron la T_g del material. La temperatura del material depositado se estabilizó a una temperatura ligeramente superior a 50°C (Figura 3.4b), mientras que la temperatura en la cámara de impresión se estabilizó a 28°C.

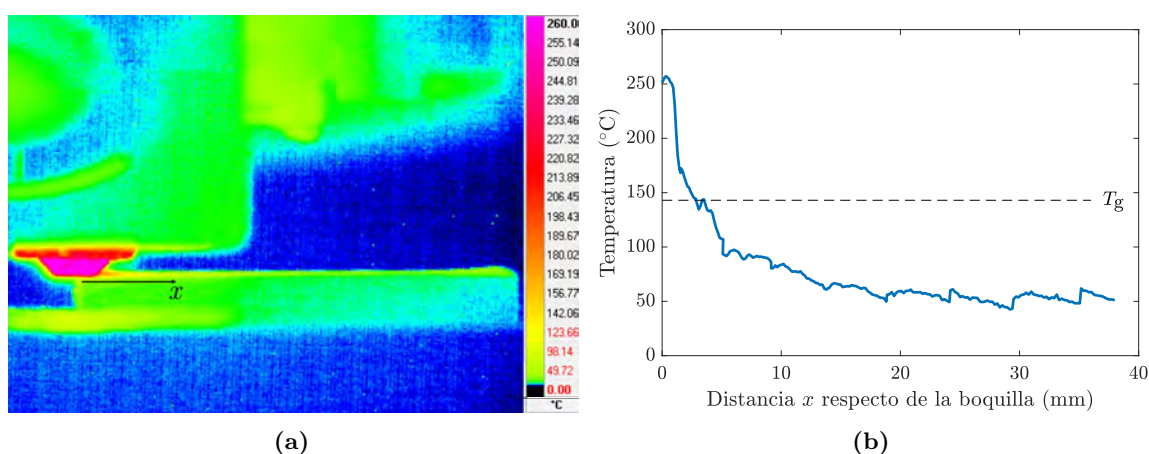


Figura 3.4 Historial térmico del composite CF/PA impreso: (a) distribución de la temperatura tras la impresión de un cordón de 40 mm de longitud y (b) temperatura a lo largo del cordón depositado para el mismo instante.

De estos resultados se deduce que el material depositado calienta suficientemente la capa inferior; sin embargo, el rápido enfriamiento hace que la difusión molecular se detenga en un periodo de tiempo muy corto, lo que no permite una consolidación completa de la unión entre capas. Como resultado, las zonas de unión entre capas se convierten en regiones débiles en los laminados producidos por FFF. Presumiblemente, los ajustes preestablecidos (temperatura y velocidad de impresión) en la impresora Mark Two buscan un compromiso entre el comportamiento mecánico del material impreso y la capacidad productiva de la impresora.

En los filamentos con matriz de PA6, la diferencia entre T_c y T_m fue de aproximadamente 40°C (Tabla 3.2), inferior a la de otros termoplásticos comúnmente utilizados en la tecnología

FFF, como el PLA [155]. Esta circunstancia puede tener consecuencias negativas en la calidad del proceso de impresión. El enfriamiento rápido hace que la cristalización del termoplástico comience inmediatamente, impidiendo la adhesión efectiva entre los cordones.

3.3. Microestructura y contenido de fibra

3.3.1. Microestructura y contenido de fibra de los filamentos

En la Tabla 3.3 se recoge la fracción de volumen de fibra en cada filamento determinada mediante los diferentes métodos. La pirólisis parece ser el método menos preciso para la determinación de la cantidad de fibra, debido a la gran dispersión de los resultados experimentales. No fue posible determinar el contenido de fibra del filamento AF/PA mediante el método de digestión porque el ácido sulfúrico descompone químicamente las fibras de aramida. Además, la pirólisis no parece ser un método adecuado para recuperar las fibras de aramida. Según el análisis TGA realizado, los constituyentes de los filamentos de AF/PA presentan temperaturas de degradación en el rango de 500°C-575°C (ver Figura 3.2). A pesar de realizar la pirólisis entre 380°C-450°C, las fibras de aramida comenzaron a degradarse, adquiriendo un aspecto calcinado y mostrando una considerable pérdida de peso.

Tabla 3.3 Fracción de volumen de fibra en los filamentos obtenida mediante tres métodos. (*) se observó degradación y pérdida de peso en las fibras de aramida.

Filamento	Digestión (%)	Pirólisis (%)	TGA (%)
Onyx	10,9 ± 0,1	11 ± 1	9,6 ± 0,3
CF/PA	33,9 ± 0,2	36 ± 2	36,4 ± 0,4
GF/PA	31,5 ± 0,1	38 ± 2	31,7 ± 0,3
HGF/PA	30,6 ± 0,1	31 ± 4	27,3 ± 0,2
AF/PA	-	38 ± 3*	40,4 ± 0,4

El contenido de fibra corta de carbono en el filamento de Onyx fue de aproximadamente 11 % en volumen (ver Tabla 3.3), en línea con el valor publicado en la literatura [156]. Se constata que la cantidad de fibra en los filamentos de fibra continua es de alrededor del 30-40 % en volumen, inferior a la obtenida en los procesos tradicionales de fabricación de composites.

Las secciones transversales de los filamentos de fibra continua se muestran en la Figura 3.5. La inspección morfológica evidenció una distribución no uniforme de fibras dentro de los filamentos. De hecho, es posible distinguir la banda (*tape*) de material compuesto plegada y extruida como resultado del proceso de fabricación de Markforged [79], especialmente en los filamentos reforzados con fibra de vidrio GF/PA y HGF/PA (Figuras 3.5b y 3.5c). Las micrografías muestran claramente regiones ricas en matriz dentro de los pliegues de la banda, y regiones de alta densidad de fibra.

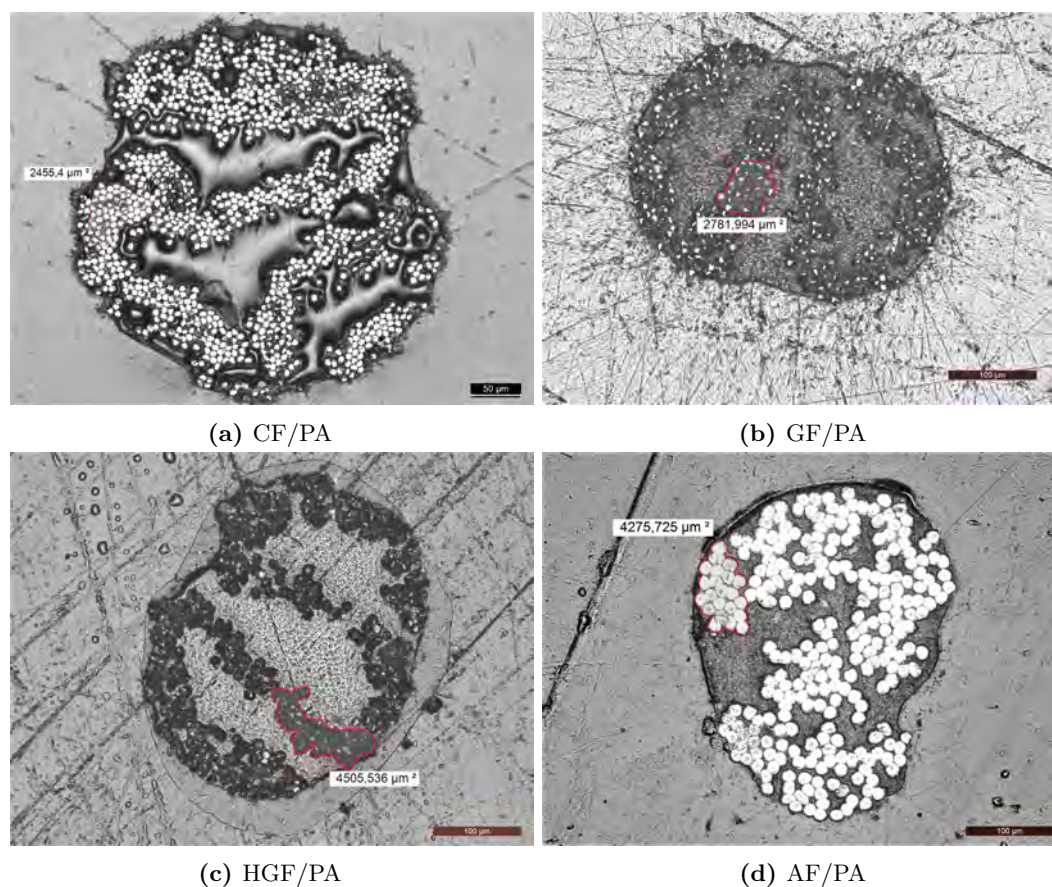


Figura 3.5 Micrografías de la sección transversal de los filamentos. En las imágenes se indican las regiones de alta concentración de fibras analizadas.

En la Tabla 3.4 se resumen las propiedades geométricas obtenidas mediante el análisis de las imágenes de las cuatro secciones transversales. La estimación del número de fibras en GF es aproximada, debido a la dificultad de distinguir las fibras entre sí. En general, los diámetros nominales publicados por el fabricante son aproximadamente un 5% superiores a los valores obtenidos experimentalmente. Se contabilizaron 1007, 380 y 266 fibras en los filamentos de CF/PA, GF/PA y AF/PA, respectivamente, en concordancia con los valores publicados por Justo et al. [33]. Además, para poner en evidencia la falta de homogeneidad en la microestructura de los filamentos, los valores máximos de la fracción de volumen de fibra (correspondientes a regiones específicas marcadas en las micrografías de la Figura 3.5 y recogidas en la Tabla 3.4) se estimaron en aproximadamente 90%, 68% y 55% para los filamentos de CF/PA, GF/PA y AF/PA, respectivamente. Estos valores son más del doble de los valores medios obtenidos para los filamentos (Tabla 3.3), lo que confirma la falta de uniformidad en la distribución de las fibras en las secciones transversales de los filamentos, probablemente debida al método de fabricación de los mismos. Las fibras parecen estar bien

impregnadas de resina, y el número y tamaño de los poros, que aparecen principalmente en las regiones de alta densidad de fibra, es muy bajo.

Tabla 3.4 Propiedades geométricas obtenidas a partir del análisis morfológico de las sección transversal completa y local (marcadas en las Figuras 3.5) de los filamentos. (*) sin significación estadística.

Región		CF/PA	GF/PA	HGF/PA	AF/PA
Filamento	Área medida (μm^2)	104 ± 2	83 ± 1	85 ± 6	85 ± 1
	Diámetro estimado (μm)	363 ± 3	324 ± 4	329 ± 12	328 ± 2
	Diámetro nominal (μm)	380	340	340	340
	Número de fibras	1007 ± 7	$\approx 380^*$	$\approx 380^*$	266 ± 2
Local	Área medida (μm^2)	2,5	2,8	4,5	4,3
	Número de fibras	54	29	46	22
	Volumen de fibra (%)	90	68	68	55

En la Figura 3.6 se muestra la imagen SEM de la sección transversal del filamento de Onyx sin deformar. Se observa una distribución uniforme de fibras cortas de carbono, aunque con orientaciones aleatorias. El diámetro y la longitud media de las fibras, calculado sobre 30 mediciones, es de $8,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ y $35 \pm 5 \mu\text{m}$ respectivamente.

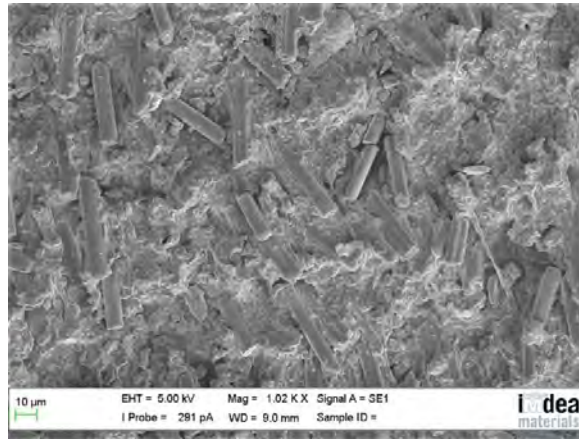


Figura 3.6 Imagen SEM de la sección transversal del filamento de Onyx.

3.3.2. Microestructura y contenido de fibra del material impreso

La sección transversal del laminado unidireccional impreso de CF/PA se muestra en las micrografías de la Figura 3.7. Los límites entre capas son visibles (señalados con líneas horizontales discontinuas en las figuras 3.7b y 3.7c), lo que puede indicar una difusión molecular de la matriz incompleta durante el proceso de impresión. La interfaz entre los cordones adyacentes también es identificable (marcada con líneas discontinuas verticales en las Figuras 3.7a y 3.7b), debido a la presencia de grandes vacíos. Esta observación también se hizo

en [19, 80], donde se identificó la superposición de los cordones. Además, este solapamiento no es uniforme, y los límites de los cordones se alternan con más o menos vacíos (Figura 3.7a). El gran número de vacíos puede indicar que el proceso de impresión no es capaz de compactar adecuadamente el filamento extruido en la pieza impresa. Al igual que en el filamento, la distribución de las fibras no es uniforme, y hay zonas dominadas por la matriz y zonas de alta densidad de fibras (Figura 3.7c).

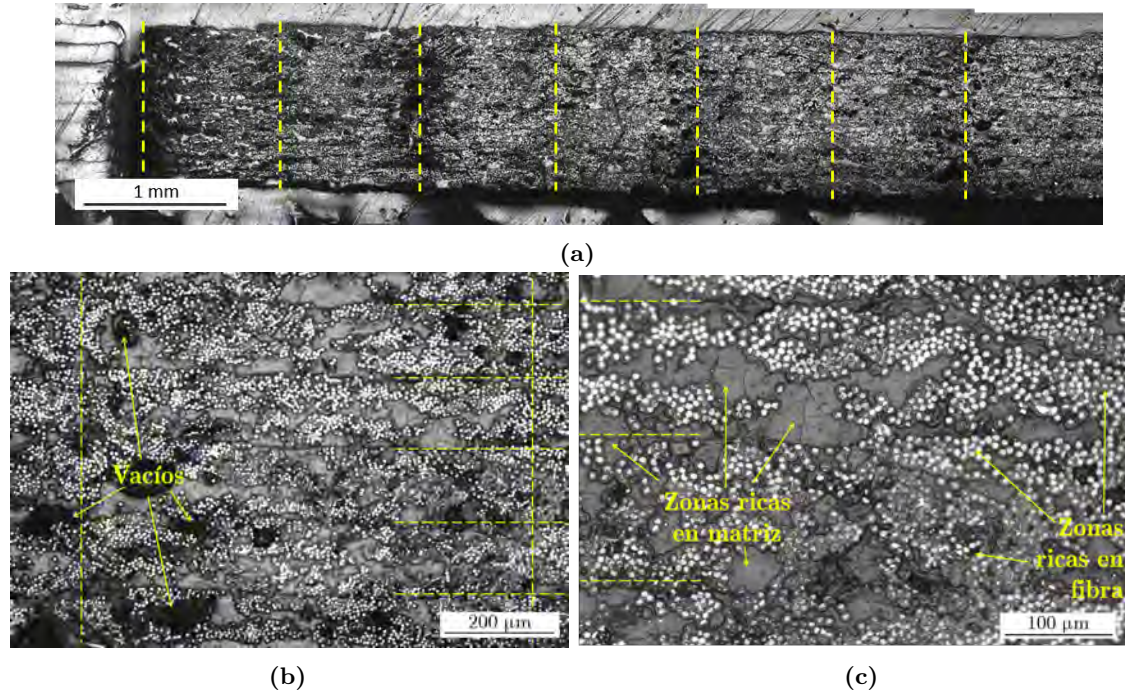


Figura 3.7 Micrografías de la sección transversal de la muestra de CF/PA unidireccional impresa para tres niveles de aumento. Las regiones de frontera entre cordones y entre capas están indicadas con líneas discontinuas verticales y horizontales, respectivamente.

En la Tabla 3.5 se comparan la densidad, el contenido de fibra y el contenido de vacíos del filamento y del laminado impreso de CF/PA, obtenidos mediante digestión en ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno. La cantidad de volumen de fibra obtenida en el composite CF/PA impreso fue de 31,4% frente al 33,9% del filamento. Se obtuvieron contenidos de fibra similares utilizando la técnica de calcinado de la matriz en [31] y el procesamiento de micrografías en [32]. La cantidad de vacíos aumenta considerablemente en el proceso de impresión, hasta el 7,5%, principalmente debido a los vacíos que quedan entre los cordones de material durante la impresión (ver Figura 3.7). La fracción volumétrica de fibra del laminado impreso es inferior a la fracción volumétrica obtenida con los procesos tradicionales. Naturalmente, la cantidad de fibra en la muestra impresa está limitada por la cantidad de fibra en el filamento.

Tabla 3.5 Comparación de la densidad ρ , el volumen de fibra v_f y el volumen de vacíos v_v entre el filamento y la muestra impresa de CF/PA. (*) sin significación estadística.

Propiedad	ρ (kg/dm ³)	v_f (%)	v_v (%)
Filamento	$1,35 \pm 0,01$	$33,9 \pm 0,2$	$0,2^*$
Muestra impresa	$1,25 \pm 0,01$	$31,4 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,3$

3.4. Comportamiento mecánico

3.4.1. Propiedades mecánicas de las fibras

Los valores medios de la densidad lineal ρ_l , el diámetro d_f , el módulo elástico E_f y la resistencia a la tracción σ_f de las fibras individuales recuperadas mediante pirólisis y digestión de los filamentos, así como sus resistencias σ_0 y módulos m de Weibull, se resumen en la Tabla 3.6. Ambos métodos de recuperación condujeron a resultados de caracterización similares para las propiedades geométricas y mecánicas de las fibras de carbono. De hecho, los valores del módulo elástico y la resistencia a la tracción de las fibras de carbono obtenidos mediante ambos métodos están dentro del rango de desviación estándar. Los valores de densidad y diámetros obtenidos son típicos de las fibras de carbono, lo que puede indicar una baja degradación del material durante los tratamientos de pirólisis y digestión.

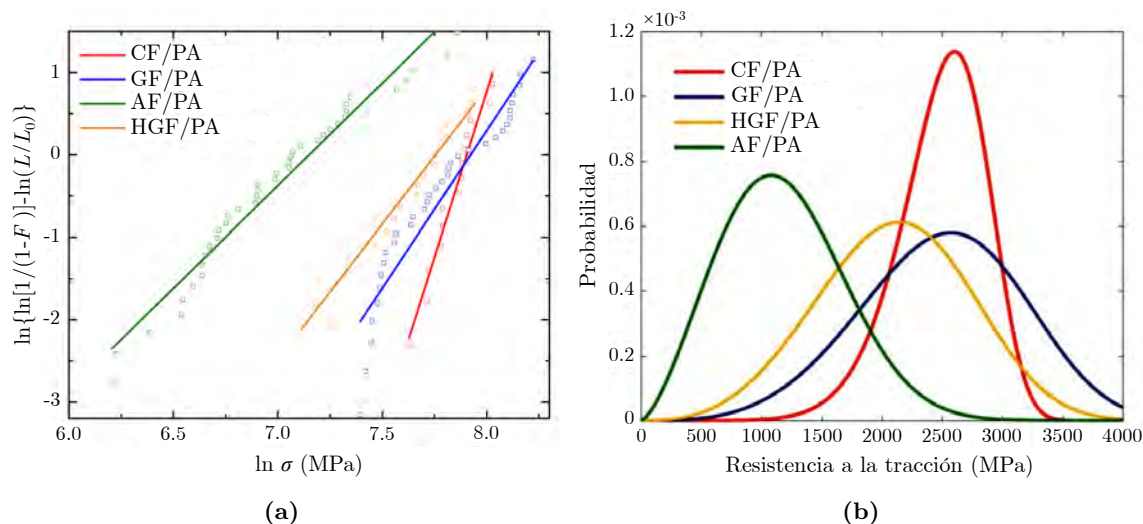
Las fibras de vidrio (GF y HGF) recuperadas mediante digestión presentaron densidades y diámetros ligeramente superiores ($\approx 10\%$) que las extraídas mediante pirólisis. Sin embargo, los valores del módulo elástico y de la resistencia a la tracción de las fibras de vidrio extraídas por digestión fueron un 20% y un 40% inferiores a los de las fibras recuperadas por pirólisis. Esto puede indicar que el proceso de digestión tiene efectos perjudiciales en las propiedades mecánicas de las fibras de vidrio.

En cuanto a las fibras de aramida, que solamente pudieron ser recuperadas mediante pirólisis, su densidad y diámetro resultantes coinciden con los valores publicados para las fibras puras, respectivamente 1,7 dtex y 11,9 μm [145, 157]. Su módulo de elasticidad se aproxima al del Kevlar 49 de alto módulo (131 GPa). Sin embargo, la resistencia medida es considerablemente inferior (2,76 GPa para las fibras K49 puras), lo que confirma que el ciclo de pirólisis empleado tiene un efecto perjudicial en el comportamiento mecánico de las fibras [158]. Este resultado es predecible a partir del análisis TGA del filamento de AF/PA que revela una rápida degradación de las fibras de aramida desde 500°C hasta 575°C (ver Figura 3.2), rango de temperatura cercano a la temperatura de termólisis aplicada.

Tabla 3.6 Propiedades geométricas y mecánicas de las fibras recuperadas mediante pirólisis y digestión ácida de los filamentos.

Fibra	ρ_l (dtex)	d_f (μm)	E_f (GPa)	σ_f (GPa)	m (-)	σ_0 (GPa)
Recuperado mediante pirólisis						
CF	$0,74 \pm 0,05$	$7,2 \pm 0,2$	191 ± 6	$2,6 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,5$	$2,71 \pm 0,04$
GF	$1,59 \pm 0,12$	$9,1 \pm 0,3$	80 ± 3	$2,4 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,2$	$2,76 \pm 0,02$
HGF	$1,66 \pm 0,10$	$9,2 \pm 0,2$	82 ± 2	$2,1 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,1$	$2,33 \pm 0,01$
AF	$1,60 \pm 0,10$	$11,7 \pm 0,3$	117 ± 7	$1,1 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,1$	$1,27 \pm 0,01$
Recuperado mediante digestión						
CF	$0,69 \pm 0,05$	$7,0 \pm 0,2$	187 ± 30	$2,7 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,2$
GF	$1,77 \pm 0,20$	$10,6 \pm 0,7$	65 ± 6	$1,5 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$
HGF	$1,81 \pm 0,20$	$10,8 \pm 0,6$	65 ± 2	$1,2 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,8$

Los gráficos de distribución de resistencia de Weibull y los parámetros determinados para las diferentes fibras recuperadas por pirólisis se muestran en la Figura 3.8. La distribución para las fibras CF recuperadas es más alta y estrecha que las demás, correspondiendo también a un módulo de Weibull más alto, lo que indica una baja dispersión de sus valores de resistencia a la tracción. Esto puede indicar que estas fibras sufren menos agresiones mecánicas, y por tanto menos defectos inducidos, durante el proceso de pirólisis.

**Figura 3.8** Propiedades mecánicas de las fibras recuperadas mediante pirólisis: (a) Distribución de Weibull (las líneas continuas corresponden al ajuste según la Ecuación 3.1). (b) Distribuciones de Weibull de la resistencia de las fibras.

3.4.2. Comportamiento mecánico del Nylon puro y reforzado

Las curvas tensión-deformación a tracción de las probetas impresas de Nylon y Onyx se muestran en la Figura 3.9, y las propiedades mecánicas obtenidas se resumen en la Tabla 3.7. El Nylon mostró un comportamiento elástico lineal con un módulo de 0,76 GPa y un límite elástico de aproximadamente 25 MPa. A continuación se produjo un notable endurecimiento, con una pendiente creciente, hasta alcanzar una resistencia última de 69 MPa y una elevada deformación máxima del 311 %. El Onyx mostró un comportamiento elasto-plástico aproximadamente bilineal con un módulo de elasticidad E de 1,2 GPa y un límite elástico σ_y de 39,3 MPa, seguido de un endurecimiento hasta una deformación última ε_u de aproximadamente 38,7 %, con una resistencia a la tracción σ_u resultante de 52,5 MPa. Como era de esperar, el refuerzo con fibras cortas provoca un aumento de la rigidez y la resistencia, pero al mismo tiempo aumenta la fragilidad del material.

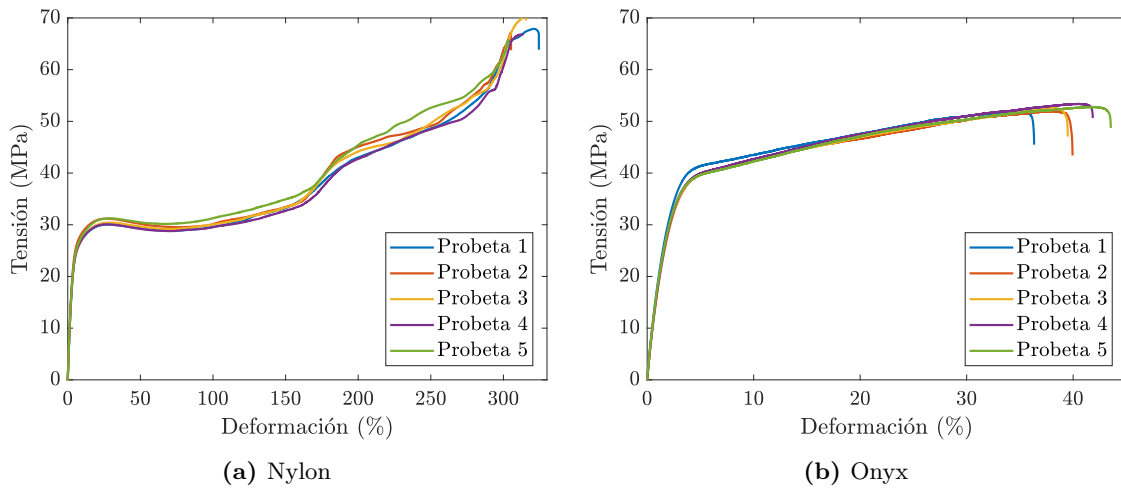


Figura 3.9 Curvas tensión-deformación a tracción de las probetas impresas.

En general, los valores medidos son ligeramente inferiores a los proporcionados por Markforged [82], excepto en el caso de la resistencia a la tracción, que es significativamente superior en ambos casos. Probablemente esto se deba a la diferencia en las condiciones de fabricación de las probetas.

Tabla 3.7 Propiedades mecánicas a tracción del Nylon y Onyx impreso.

Material	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	ε_u (%)
Nylon	$0,76 \pm 0,02$	$30,6 \pm 0,6$	$68,0 \pm 1,7$	$311,2 \pm 7,3$
Onyx	$1,20 \pm 0,03$	$39,3 \pm 0,7$	$52,5 \pm 0,6$	$38,7 \pm 2,7$

La superficie de fractura a tracción de la probeta de Onyx se muestra en la Figura 3.10. El mecanismo de fallo combina la extracción de fibras (*pull-out*) con la fractura de la matriz, lo que puede resultar efectivo para la absorción de energía.

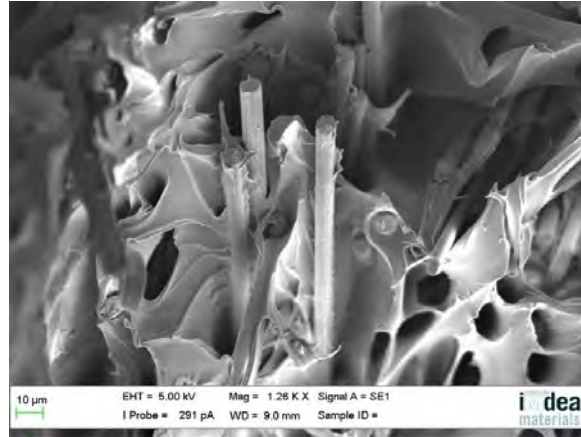


Figura 3.10 Imagen SEM de la superficie de fractura de la probeta de Onyx.

3.5. Conclusiones del Capítulo 3

Los materiales compuestos disponibles en el mercado (Markforged) para el proceso de impresión 3D FFF han sido caracterizados en cuanto a su composición, microestructura y propiedades mecánicas. Los resultados revelan que los filamentos absorben agua del ambiente, hasta un 8% de su peso. Durante el proceso de impresión, el agua absorbida crea burbujas y vacíos en el cordón depositado, lo que debilita la unión entre capas de la pieza final. Por lo tanto, la inclusión de un paso de presecado antes de la impresión podría mejorar el comportamiento mecánico de las piezas finales.

En el historial térmico del material impreso, se observó un rápido enfriamiento por debajo de la temperatura de transición vítrea. Esto impide la completa adhesión entre capas. Dado este comportamiento, las propiedades calorimétricas de los materiales pueden desempeñar un papel importante en las prestaciones mecánicas resultantes. Se identificó una matriz polimérica amorfa en el filamento CF/PA en contraste con el resto de matrices semicristalinas de los filamentos con fibra de vidrio y aramida. La diferencia entre las temperaturas de fusión y de cristalización de las matrices termoplásticas es menor que la de otros termoplásticos utilizados habitualmente en la tecnología FFF, lo que puede dificultar aún más la adhesión entre capas.

En las micrografías se observaron una distribución de fibras no homogénea y un gran número de vacíos entre los cordones impresos. Esto puede reducir significativamente las prestaciones mecánicas del material impreso. Por lo tanto, el desarrollo de un método mejorado de fabricación de filamentos que garantice una distribución más uniforme de las fibras y una mayor compactación durante el proceso de impresión podría mejorar las

propiedades mecánicas de las piezas impresas mediante FFF. Algunas de las mejoras ya implementadas se muestran en la Sección 2.1.4 de la Revisión Bibliográfica.

Las fibras fueron recuperadas mediante digestión en ácido y pirólisis. Las fibras de aramida resultaron ser especialmente sensibles a estos procesos, y por tanto se descartan como posibles vías de recuperación de este tipo de fibra. Las fibras de carbono y de vidrio quedaron prácticamente intactas después del tratamiento en cuanto a su comportamiento mecánico y, por lo tanto, estos procesos pueden tener potencial para su uso en el reciclado de los materiales compuestos. Se puede deducir que, posiblemente combinado con una mayor resistencia al entorno de las fibras de carbono, la naturaleza amorfa de la matriz polimérica del composite CF/PA hace que las fibras sean más fáciles de recuperar mediante tratamientos químicos y térmicos. La fracción de volumen de fibra obtenida en los diferentes materiales imprimibles (en torno al 30%) es menor que en los procesos tradicionales de fabricación de materiales compuestos.

Por último, cabe señalar que la metodología propuesta en este capítulo es extensible a la caracterización de otros filamentos de composite para la impresión 3D. Los resultados obtenidos en este capítulo se utilizan posteriormente para el desarrollo de esta tesis: (i) los defectos de fabricación identificados son utilizados para explicar el comportamiento mecánico del laminado impreso (Capítulo 4), (ii) las propiedades calorimétricas de la matriz son utilizadas para fijar la temperatura del posprocesado en caliente (Capítulo 4), y (iii) el volumen de fibra y de vacíos, junto con las propiedades de los constituyentes, son utilizados para aplicar los modelos de micro-mecánica (Capítulo 6).

Capítulo 4

Caracterización mecánica del CF/PA impreso

Este capítulo responde al Objetivo 0.2 de la tesis. En particular, se caracteriza el comportamiento de lámina e interlaminar del composite CF/PA impreso con el fin de determinar las propiedades elásticas, de resistencia y de fractura, y de identificar los mecanismos de fractura más relevantes. A nivel de lámina, se analizan las diferentes direcciones ortotrópicas del material, es decir, longitudinal, transversal y cizalladura en el plano, así como casos de carga (tracción y compresión). A nivel de la interfaz entre capas, se determina la resistencia interlaminar y los ratios de liberación de energía crítica bajo cargas en modo I y modo II. En la discusión, las propiedades obtenidas se comparan con las de los laminados de fibra de carbono/poliamida fabricados mediante moldeo por compresión en caliente, considerado como proceso de referencia debido a que los requisitos de fabricación son de mayor calidad. Además, se evalúa el impacto de los defectos de fabricación (identificados en el Capítulo 3) en el comportamiento mecánico resultante. Por último, se analiza la influencia del posprocesado mediante prensado en caliente en el comportamiento interlaminar del CF/PA.

4.1. Metodología experimental

4.1.1. Descripción de los ensayos

Los ensayos realizados para la caracterización del CF/PA impreso se muestran en la Tabla 4.1 junto con las normas utilizadas para la configuración de los mismos. Se utilizaron las mismas normas que en la caracterización mecánica de composites tradicionales.

Tabla 4.1 Caracterización realizada, normas utilizadas, laminado (orientación del cordón/fibra y número de capas de composite) y dimensiones (espesor \times ancho \times longitud) de las probetas ensayadas.

Test	ASTM	Laminado	Dimensiones (mm)
Tracción longitudinal	D 3039	$[0]_{16}$	$2,25 \times 15 \times 250$
Compresión longitudinal	D 3410	$[0]_{16}$	$2,25 \times 12,5 \times 135$
Tracción transversal	D 3039	$[90]_{18}$	$2,5 \times 22 \times 200$
Compresión transversal	D 3410	$[90]_{26}$	$3,5 \times 20 \times 135$
Cizalladura en el plano	D 3518	$[\pm 45]_{4s}$	$2,25 \times 22 \times 210$
Cizalladura interlaminar	D 2344	$[0]_{46}$	$6 \times 12 \times 40$
Fractura interlaminar en modo I	D 5528	$[0]_{24}$	$9 \times 25 \times 180$
Fractura interlaminar en modo II	D 7905	$[0]_{24}$	$9 \times 25 \times 130$

Las propiedades longitudinales y transversales del composite CF/PA impreso fueron determinadas mediante ensayos de tracción y compresión según las normas ASTM D3039 [159] y ASTM D3410 [160], respectivamente. Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina de ensayos universal Zwick/Roell equipada con una célula de carga de 50 kN y a una velocidad de carga de 1,5 mm/min. Las deformaciones longitudinales y transversales de la zona calibrada fueron medidas con el sistema de correlación digital de imágenes DIC (Gom-Aramis). En el caso de los ensayos de compresión, se utilizó una máquina de ensayos universal Instron equipada con el utillaje de sujeción en cuña, y con una célula de carga de 150 kN y a una velocidad de carga de 1,5 mm/min. La deformación longitudinal se midió con galgas extensométricas de rejilla activa de 3,18 mm y en ambas caras de las probetas, con el fin de determinar el nivel de flexión en las mismas. La caracterización del comportamiento a cizalladura en el plano se realizó según la norma ASTM D3518 [161] mediante ensayos de tracción de laminados $[\pm 45]_{4s}$. En este caso, la velocidad de carga fue de 5 mm/min.

La resistencia a la cizalladura interlaminar fue determinada mediante el ensayo de viga corta SBS (*Short Beam Shear test*) según la norma ASTM D2344 [162]. Para ello se utilizó una máquina de ensayos universal Zwick/Roell equipada con una célula de carga de 5 kN, a una velocidad de carga de 1 mm/min y una distancia entre apoyos de 24 mm.

Las caracterización de la tenacidad a la fractura interlaminar en modo I y modo II se llevó a cabo mediante los ensayos DCB (*Double Cantilever Beam test*) y ENF (*End-Notched Flexure test*), respectivamente, de acuerdo con las normas ASTM D5528 [163] y ASTM D7905

[164]. Los ensayos DCB se realizaron en una máquina de ensayos universal Instron equipada con una célula de carga de 500 N y a una velocidad de 1 mm/min. La longitud de la pregrieta fue de 50 mm y se propagó hasta 80 mm bajo la carga de apertura. Los ensayos de flexión 3 puntos ENF se realizaron en una máquina de ensayos universal Instron equipada con una célula de carga de 10 kN y con una velocidad de carga de 0,5 mm/min. La distancia entre apoyos nominal fue de 100 mm, y la longitud media de pregrieta fue de 30 mm.

Las superficies de fractura producidas por los diferentes tipos de ensayo fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido SEM (FEI Nova NanoSEM 450) y macroscopía óptica (Leica Z16 APO).

4.1.2. Descripción y preparación de las probetas

La configuración y las dimensiones de las probetas de CF/PA para los diferentes ensayos se muestran en la Tabla 4.1. Las dimensiones se establecieron siguiendo las recomendaciones de las normas ASTM para laminados de material compuesto. Las probetas de compresión, cizalladura interlaminar y fractura fueron de mayor espesor que las de tracción, reduciendo así los efectos de pandeo y flexión. En general, se realizaron cinco repeticiones por cada ensayo. Todas las probetas, excepto las de fractura, fueron obtenidas a partir del corte de una placa impresa, eliminando así el contorno de Nylon y la discontinuidad de la fibra, tal y como se muestra en la Figura 4.1a. En la fabricación de estas placas se utilizó una sola capa de suelo y de techo de Nylon (Figura 4.1b). Las probetas sometidas a tracción y a compresión requirieron de talones para garantizar una correcta transferencia de la carga. Estos talones se fabricaron mediante impresión 3D de composite de fibra de vidrio (GF/PA), que fueron encolados a las probetas con un adhesivo epoxi (Loctite® EA 9466™).

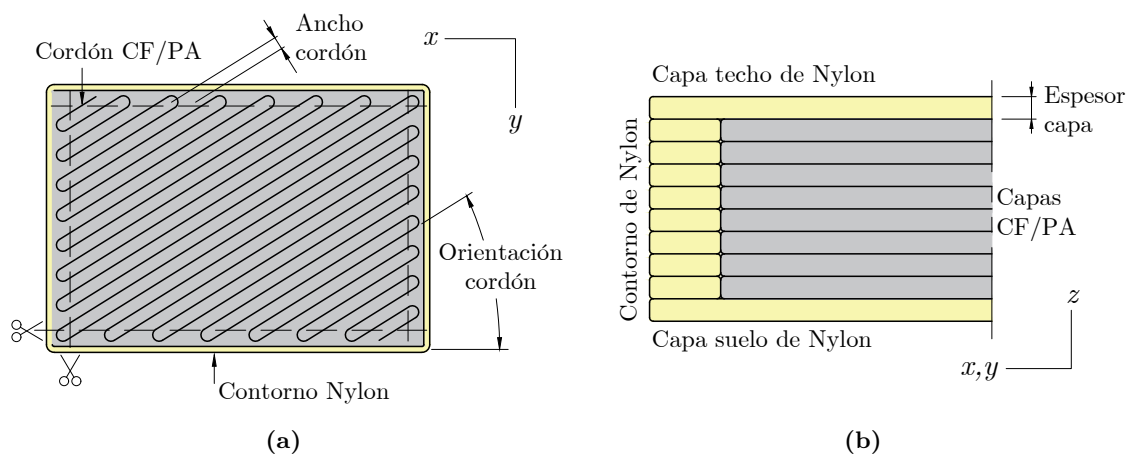


Figura 4.1 Fabricación de las probetas: (a) relleno rectangular de una capa y corte de los bordes y (b) sección transversal de la placa.

A fin de determinar exclusivamente las propiedades de lámina del material CF/PA impreso, se recalcularon los resultados de los ensayos basándose en la regla de mezclas aplicada a dos materiales homogéneos, el Nylon de las capas exteriores y el CF/PA de las capas interiores. La caracterización mecánica del Nylon se recoge en la Sección 3.4.2, y sus propiedades a tracción se muestran en la Tabla 3.7.

En cuanto a las probetas de fractura, se utilizaron las mismas probetas para los ensayos de fractura interlaminar del modo I y del modo II, es decir, la grieta del modo I se utilizó como pregrieta para el modo II. Debido a problemas de contracción y alabeo (*warping*) del CF/PA durante el proceso de impresión, no fue posible imprimir laminados monolíticos lo suficientemente gruesos como para realizar el ensayo sin que se produjera la fractura por flexión de los brazos de carga. Por este motivo, se fabricaron probetas tipo sándwich, consistentes en un núcleo de material CF/PA impreso de 3 mm de espesor, reforzado con pieles de composite no impreso de resina epoxi y tejido Dyneema® (Figura 4.2). Esta solución fue previamente implementada por Young et al. [165] con resultados satisfactorios. Para crear el iniciador de grieta, se detuvo la impresión en la capa de delaminación y se cubrió el área requerida con cinta adhesiva de papel. Se fabricaron y ensayaron un total de cuatro probetas.

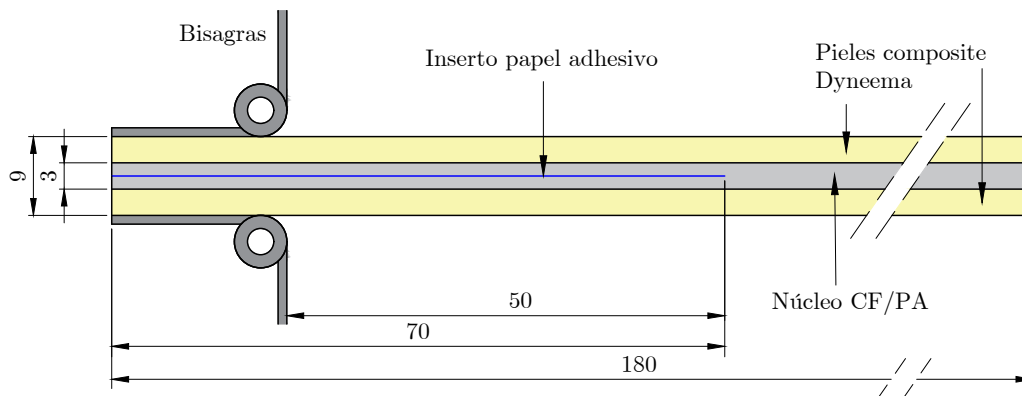


Figura 4.2 Probeta reforzada con pieles de composite de Dyneema® para la caracterización a fractura interlaminar en modo I. La anchura de la probeta fue de 25 mm.

Para garantizar una compactación suficiente del cordón impreso y, por tanto, una adherencia adecuada entre las capas, se tuvo especial cuidado en la nivelación de la mesa y en el ajuste de la altura de las boquillas. Para ello, se realizaron las pruebas de calibración disponibles en la impresora, tal y como recomienda el fabricante. Esta calibración también minimiza la ondulación de la fibra durante el proceso de impresión. A pesar del ajuste, el espesor medio de las probetas impresas fue un 3,9% mayor que el nominal. Este resultado es coherente con otros estudios que evaluaron la precisión dimensional de las piezas de composite impresas en 3D [34, 78]. Pascual-González et al. [78] observaron que este error es mayor que el que se produce en la impresión del polímero no reforzado, lo que puede atribuirse a la dificultad de depositar un filamento con fibra continua.

También se identificaron problemas de alabeo en las placas impresas. Este comportamiento se debe al método de fabricación FFF, en el que el material es depositado cordón a cordón y capa a capa. Esto hace que el composite se enfríe de forma no uniforme, lo que provoca la acumulación de tensiones residuales internas en el material. Este fenómeno es más significativo en piezas flexibles (piezas largas y de pequeño espesor) como las placas impresas en esta tesis para la fabricación de probetas, y cuando el comportamiento está dominado por la matriz. Kikuchi et al. [104] también observó este efecto en probetas de tracción transversal, el cual se intensificó durante el proceso de acondicionamiento a diferentes niveles de humedad. Kousiatza et al. [166] midió el historial de temperatura y de deformaciones del CF/PA mediante sensores embebidos en el material. El estudio concluyó que la orientación de las fibras influye en gran medida en el historial de temperatura y de deformaciones residuales generadas por el proceso.

La PA es un polímero higroscópico, tal y como se ha demostrado en la Sección 3.2, y sus propiedades mecánicas dependen de la cantidad de humedad absorbida [80, 104]. Para garantizar las mismas condiciones de ensayo en las diferentes configuraciones, todas las muestras fueron acondicionadas en una cámara climática a 23°C y 50 % de humedad relativa durante al menos 4 días antes de la realización del ensayo.

4.2. Comportamiento intralaminar

4.2.1. Comportamiento longitudinal

Las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción y compresión longitudinal se muestran en la Tabla 4.3. A tracción longitudinal, se produjo una fractura frágil para una deformación del 1,27 % (Figura 4.3a). La relación tensión-deformación fue aproximadamente lineal, con un ligero aumento de la rigidez que es característico de los composites reforzados con fibra continua de carbono, y posiblemente sea causado por el cambio de morfología de las fibras al aumentar la carga [167]. Los valores medios del módulo de elasticidad inicial E_{11}^T y de la resistencia a la tracción X_T fueron 69,4 GPa y 905,3 MPa, respectivamente.

En cuanto al comportamiento a fractura, se observó un modo de fractura longitudinal (*longitudinal splitting*) principalmente entre los cordones impresos (Figura 4.4a). En las imágenes SEM de la superficie de fractura se identifican mecanismos de rotura de fibras, extracción de fibras y fractura de matriz (Figuras 4.4b y 4.4c). Las fibras extraídas tienen residuos de matriz en la superficie (Figura 4.4c), lo que puede indicar una adecuada unión fibra/matriz en el interior de los cordones.

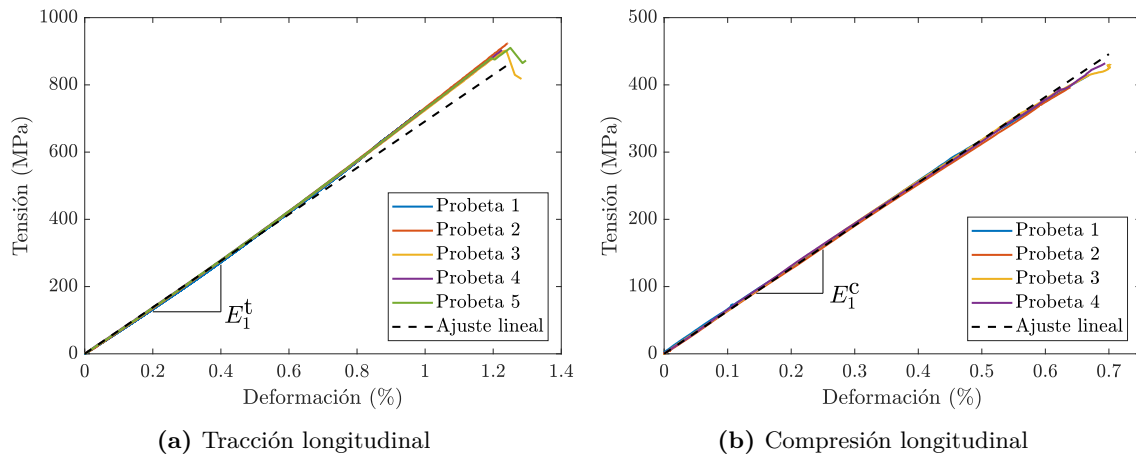


Figura 4.3 Curvas tensión-deformación y ajuste lineal en dirección longitudinal. El ajuste lineal ha sido realizado en el rango de deformación 0,1-0,3 %.

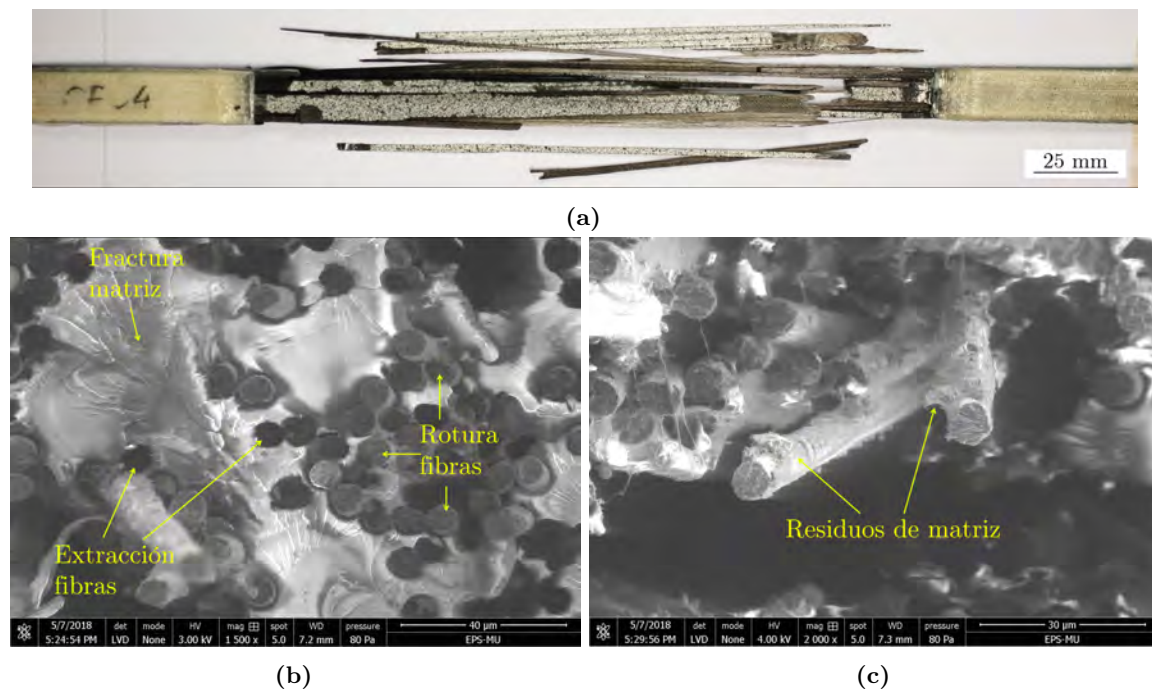


Figura 4.4 Fractura a tracción longitudinal: (a) modo de fractura longitudinal, (b) y (c) superficie de fractura.

El comportamiento a compresión longitudinal podría considerarse lineal-elástico hasta la rotura, con una deformación máxima del 0,69 % (Figura 4.3b). Los valores medios del módulo de compresión E_1^C y de la resistencia a la compresión X_C fueron 63,9 GPa y 426 MPa, respectivamente. En comparación con las propiedades a tracción, la rigidez a la compresión fue ligeramente inferior, mientras que la resistencia a la compresión fue el 47 % de la resistencia a la tracción. En la Figura 4.5 se muestran imágenes de macroscopio de la vista lateral de

la probeta fracturada para dos aumentos diferentes. Se identifica el mecanismo de plegado de fibras (*fibre kinking*) cerca del talón (Figura 4.5a). La inclinación media de la banda de plegado, β , fue de $29^\circ \pm 8^\circ$, considerando la media de las 5 muestras.

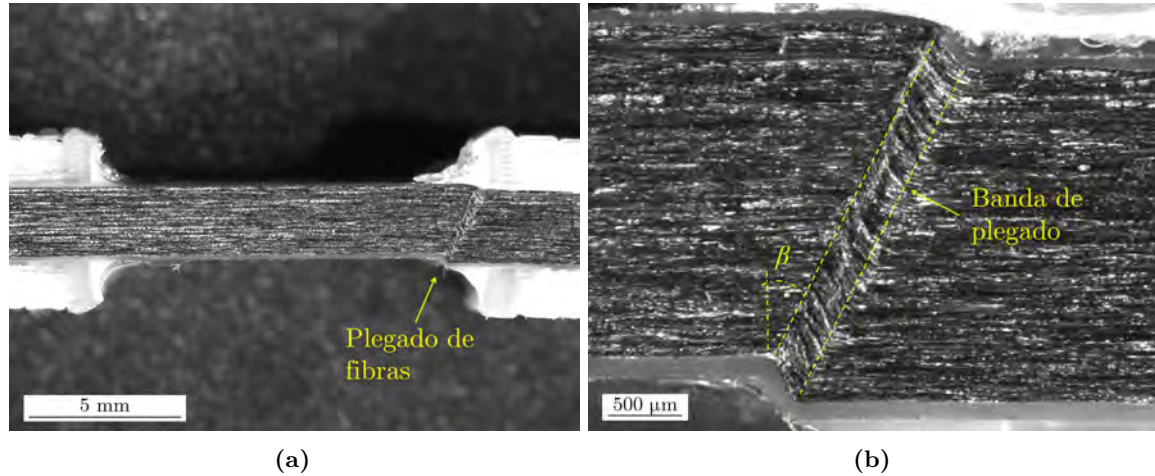


Figura 4.5 Imágenes de macroscopio de la vista lateral de la fractura a compresión longitudinal: (a) mecanismo de plegado de fibras cerca del talón y (b) banda de plegado e inclinación β .

Las propiedades de tracción y compresión longitudinales fueron aproximadamente un 16 % superiores a las publicadas por Markforged [82]. Posiblemente esto se deba a que Markforged obtuvo las propiedades de la configuración en sándwich (con capas interiores de CF/PA y exteriores de Nylon), y no las de la lámina.

4.2.2. Comportamiento transversal

Las curvas tensión-deformación resultantes de los ensayos de tracción y compresión transversal se representan en la Figura 4.6. Las imágenes de las fracturas correspondientes se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8.

En cuanto al comportamiento a tracción transversal, se observó muy poca deformación plástica y se puede considerar una fractura frágil (Figura 4.6a). Los valores medios del módulo E_2^T y de la resistencia a la tracción Y_T fueron 3,5 GPa y 17,9 MPa, respectivamente (véase tabla 4.3). Tal y como se muestra en la Figura 4.7a, la fractura se produjo en un plano perpendicular a la carga y paralelo a las fibras, coincidiendo con la interfaz entre cordones impresos. La superficie de fractura es muy irregular y muestra zonas de fractura de matriz localizada, rotura de fibras, despegue de fibras, vacíos y fibras desnudas con muy poca resina impregnada (Figuras 4.7b y 4.7c).

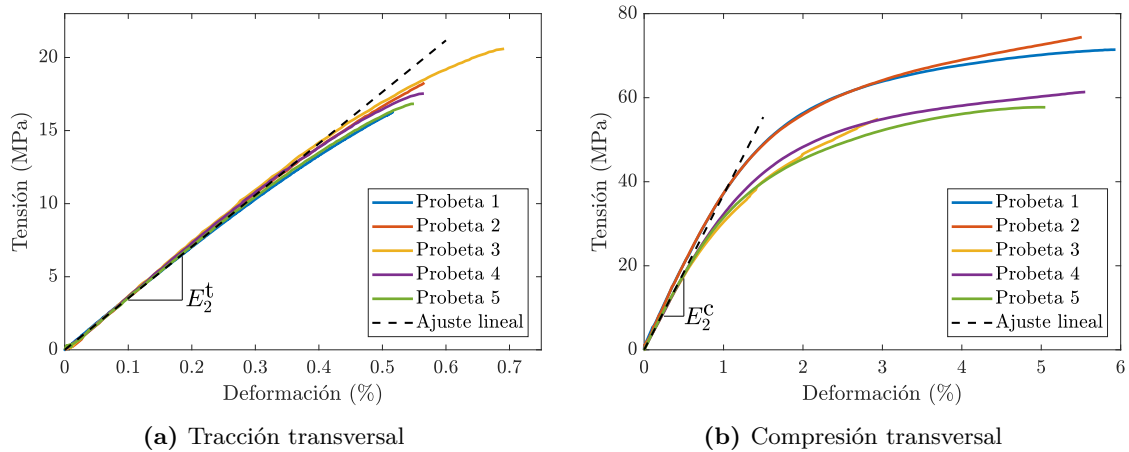


Figura 4.6 Curvas tensión-deformación y ajuste lineal en dirección transversal. El ajuste lineal ha sido realizado en el rango de deformación 0.1-0.3 %.

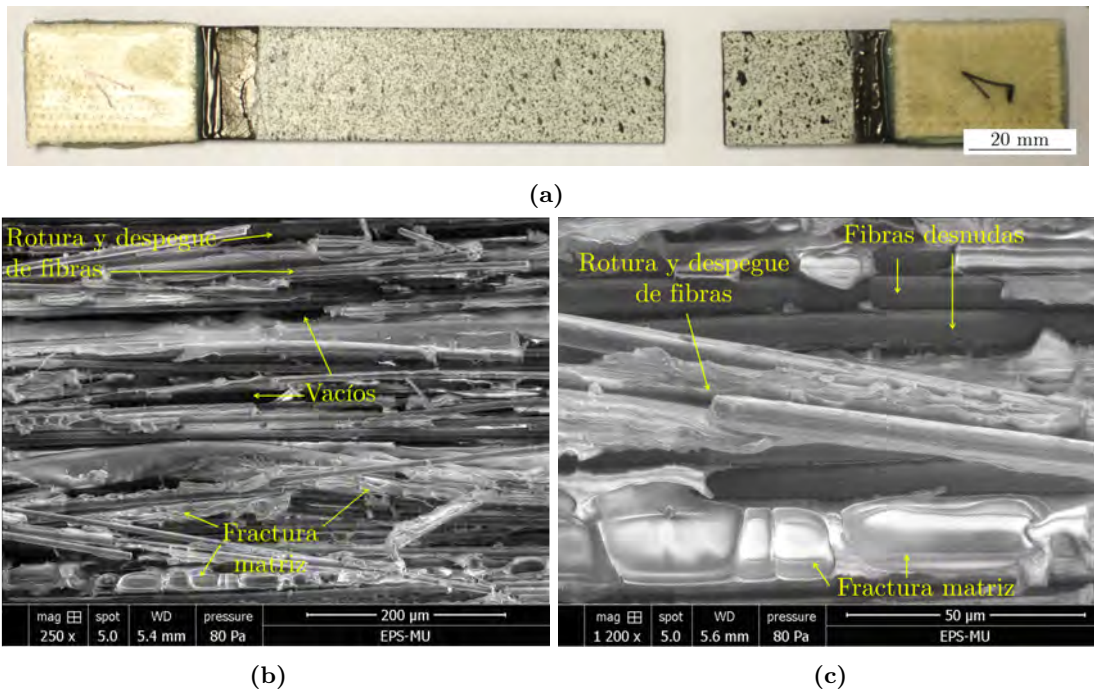


Figura 4.7 Fractura a tracción transversal: (a) plano de fractura perpendicular a la carga, (b) y (c) imágenes SEM de la superficie de fractura para dos niveles de aumento.

Bajo compresión transversal, el material mostró un comportamiento más dúctil y superó el 5% de deformación a rotura (Figura 4.6b). Este efecto puede deberse al comportamiento elasto-plástico de la matriz de PA. Las propiedades mecánicas a compresión mostraron una mayor dispersión que a tracción (Tabla 4.3 y Figura 4.6b). El módulo de compresión E_2^C fue de 3,7 GPa, ligeramente superior al módulo de tracción, y la resistencia a la compresión Y_C fue de 66 MPa, más de tres veces la resistencia a la tracción. No se produjo un plano

de fractura limpio, sino que los planos de fractura se combinaron con bandas de plegado posiblemente formadas por el micropandeo de las capas de composite (Figura 4.8). Estas bandas de plegado se crearon en forma de X y V. En ángulo promedio de los planos de fractura α_0 fue $57^\circ \pm 6^\circ$, teniendo en cuenta las 5 muestras.

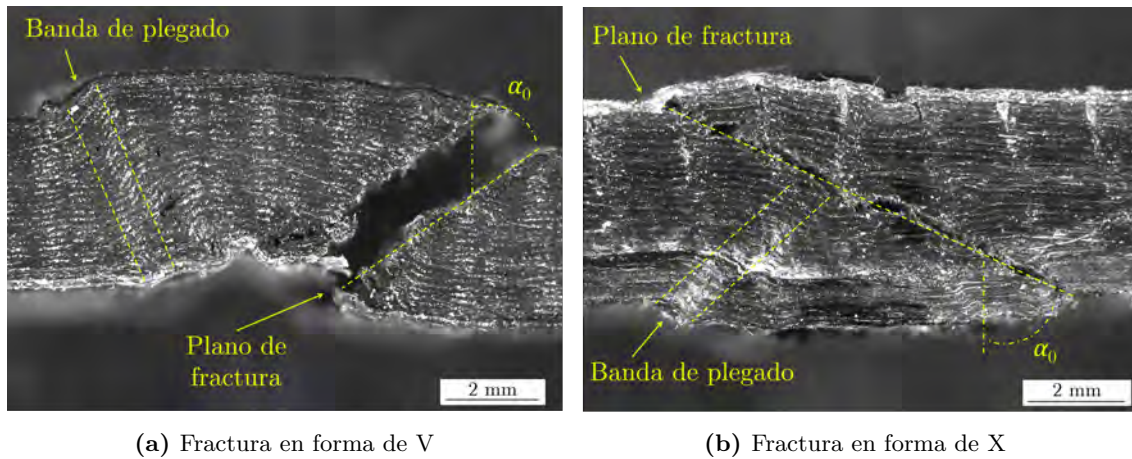


Figura 4.8 Imágenes de macroscopio de la vista lateral de la fractura a compresión transversal. Se identifican bandas de plegado con delaminación y planos de fractura de inclinación α_0 .

4.2.3. Comportamiento a cizalladura intralaminar

En los ensayos de cizalladura en el plano se alcanzaron deformaciones muy elevadas (Figuras 4.9 y 4.10a), lo que podría deberse a la naturaleza dúctil de la matriz de PA. También se observó un efecto de rigidización a altas deformaciones, probablemente debido a la alineación de las fibras con respecto a la dirección de la carga. Se consideró una resistencia a la cizalladura longitudinal S_L de 61,5 MPa, justo antes del inicio del fenómeno de alineación de las fibras (punto de inflexión), que corresponde a una deformación angular de aproximadamente 25%. También se determinó la resistencia a la cizalladura para una deformación angular del 5%, tal y como se recomienda en la norma de ensayo (Tabla 4.3). El módulo de cizalladura G_{12} fue de 1,9 GPa. En la fractura se observó rotura y extracción de fibras, cizalladura entre cordones de impresión y delaminación entre capas (Figura 4.10b).



Figura 4.9 Comportamiento a cizalladura intralaminar. Aspecto de la probeta antes y después del ensayo.

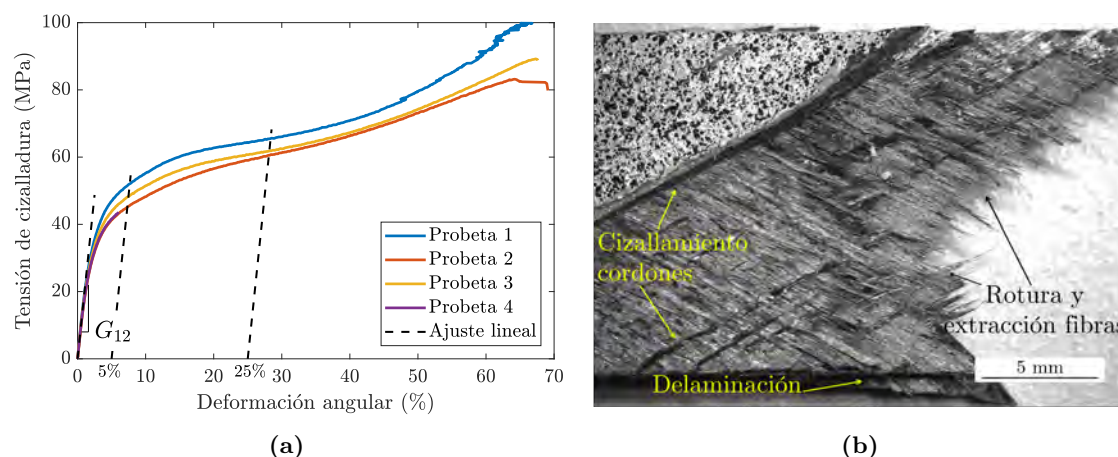


Figura 4.10 Comportamiento a cizalladura intralaminar: (a) curvas tensión-deformación y ajuste lineal medio, y (b) imagen de macroscopio de la fractura. El ajuste lineal ha sido realizado entre 0,2 y 0,6 % de deformación angular.

4.3. Comportamiento interlaminar

4.3.1. Comportamiento a cizalladura interlaminar

En los ensayos SBS, se observaron pequeñas delaminaciones en algunas probetas entre los puntos de carga y apoyo, correspondientes a la zona de máxima tensión de cizalladura interlaminar (ver Figura 4.11b). También se observó un comportamiento inelástico del material, como indica la forma de la probeta fracturada (Figura 4.11b). La resistencia a la cizalladura interlaminar ILSS (*interlaminar shear strength*) fue de 34,1 MPa (Figura 4.11a).

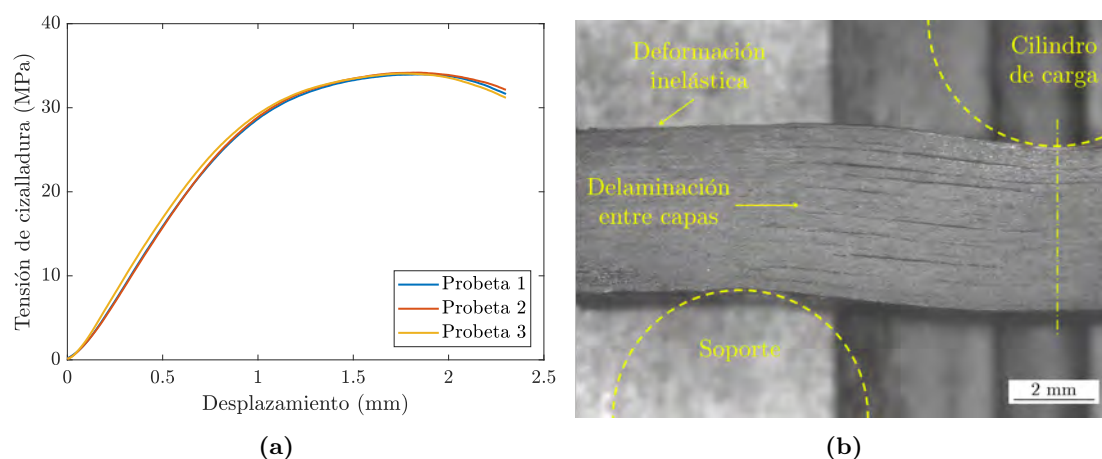


Figura 4.11 Comportamiento a cizalladura interlaminar: (a) curvas tensión-desplazamiento del ensayo SBS y (b) vista lateral de la probeta fracturada.

4.3.2. Comportamiento a fractura interlaminar

Las curvas fuerza-deflexión de los ensayos DCB se muestran en la Figura 4.12a. La relación fuerza-deflexión fue lineal, con una ligera desviación antes de la propagación de la fractura, un comportamiento característico de compuestos de matriz tenaz. En la fase de propagación se observó una gran dispersión, si bien el crecimiento de la grieta fue estable durante todo el ensayo. La tenacidad a la fractura interlaminar en modo I fue calculada utilizando la teoría de vigas modificada que se describe en la norma ASTM D5528 [163]. En el comportamiento a fractura se pudo observar la resistencia al crecimiento de grieta (Curva R en Figura 4.12b): la tenacidad aumenta en la fase de iniciación de la fractura y a continuación tiende a estabilizarse en la fase de propagación. La causa del aumento de la resistencia a la delaminación podría ser el desarrollo de puentes de fibras (Figura 4.13a). Se estimó una tenacidad de propagación en modo I de $1886 \pm 78 \text{ J/m}^2$ considerando el promedio de valores para longitudes de grieta entre 60 y 80 mm (siguiendo las recomendaciones de Santos et al. [105]).

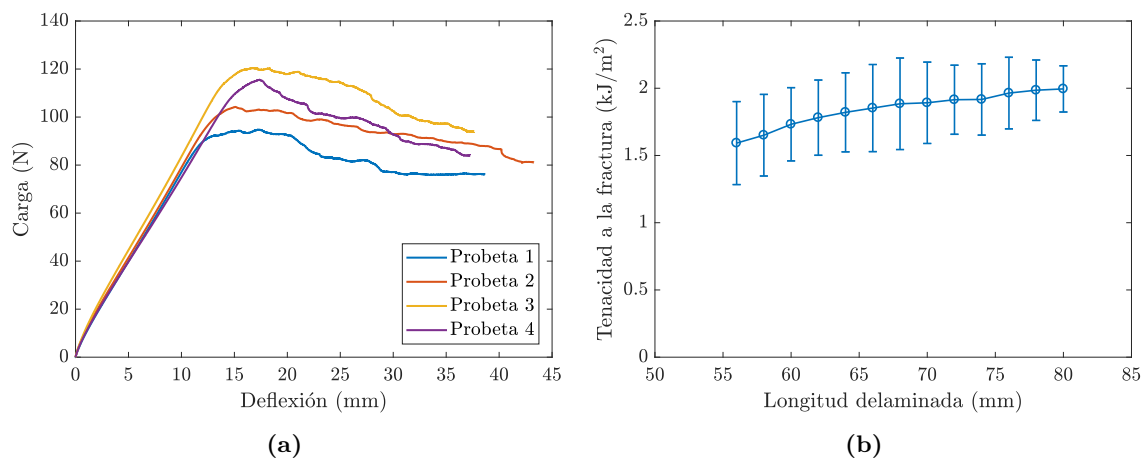


Figura 4.12 Comportamiento a fractura interlaminar en modo I: (a) curvas carga-deflexión del ensayo DCB y (b) curva R (valores medios y desviación estándar).

La superficie de fractura de las probetas DCB es muy irregular (Figura 4.13b): se observa el despegue y la rotura de fibras, que probablemente han formado puentes entre las superficies de las grietas. Estas fibras despegadas contienen poca matriz en la superficie, y las huellas dejadas en la matriz por las fibras son claramente visibles. También son visibles microfisuras en la matriz en zonas ricas en matriz y en zonas donde se ha despegado la fibra.

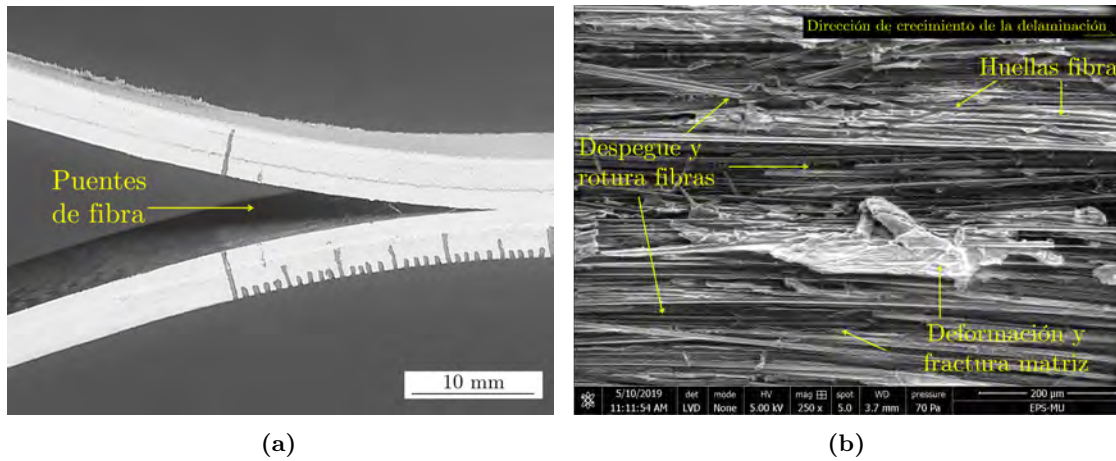


Figura 4.13 Comportamiento a fractura interlaminar en modo I: (a) puentes de fibra e (b) imagen SEM de la superficie fracturada.

Las curvas fuerza-deflexión de los tres ensayos ENF validados se muestran en la Figura 4.14a para longitudes de grieta ligeramente diferentes (valor entre paréntesis). Las curvas son levemente no lineales y la rigidez disminuye con la carga. La tenacidad a la fractura fue de $1590 \pm 330 \text{ J/m}^2$, determinada mediante el método de la calibración de la flexibilidad según la norma ASTM D7905 [164]. Al igual que en modo I, la superficie de fractura es muy irregular, y se identifican fibras despegadas y fracturadas, huellas de fibras, deformación plástica y microfracturas en la matriz (Figura 4.14b).

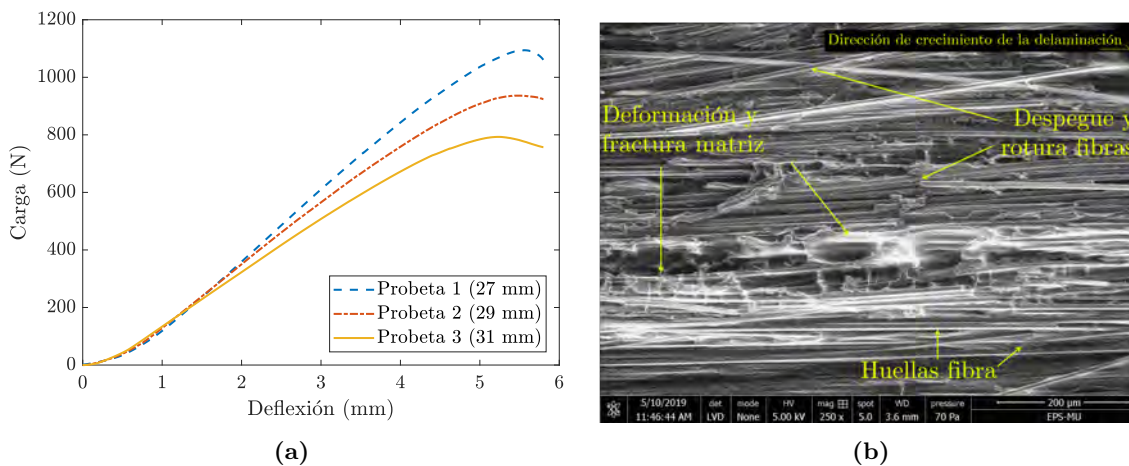


Figura 4.14 Comportamiento a fractura interlaminar en modo II: (a) curvas carga-deflexión del ensayo ENF con diferentes longitudes de grieta (valor entre paréntesis) y (b) imagen SEM de la superficie fracturada.

La tenacidad a la fractura en modo II fue menor que en modo I. Este comportamiento es inusual, y puede deberse al tipo de estructura del material, que produce gran cantidad de

puentes de fibra en modo I y no favorece el modo de microfractura interlaminar de la matriz en el modo II. A continuación, en la Sección 4.4.1, se amplía la discusión de estos resultados.

4.4. Discusión

4.4.1. Comparación con otras publicaciones

Tal y como se recoge en la Sección 2.2.3 de la Revisión Bibliográfica, varios estudios han abordado la caracterización mecánica del CF/PA impreso durante el desarrollo de la tesis.

En cuanto al comportamiento a tracción longitudinal, el efecto de rigidización en la curva tensión-deformación y el modo de fractura por fractura longitudinal mostrados en esta tesis también fueron recogidos en la literatura [19, 32, 80, 83]. A compresión longitudinal, se publicaron [33, 84] mecanismos de fallo similares a los obtenidos en esta tesis. En los trabajos mencionados, se obtuvieron las propiedades mecánicas del laminado impreso, que incluye los contornos y las capas exteriores de Nylon no reforzado, y no las de la lámina de CF/PA. Esto justifica que las propiedades de rigidez y resistencia publicadas sean inferiores a las obtenidas en esta tesis.

Las propiedades elásticas de la lámina E_{11}^T , E_{22}^T y G_{12} fueron estudiadas por Dutra et al. [83]. Los valores publicados son superiores a los medidos en la presente tesis: 8% en E_{11}^T , 24% en G_{12} y 57% en E_{22}^T . En ese estudio [83], se ensayaron probetas significativamente más delgadas, lo que dio lugar a una menor proporción de capas reforzadas y no reforzadas. Además, se consideró un módulo de elasticidad inferior para el Nylon de las capas exteriores en la determinación de las propiedades de lámina del CF/PA. Estos podrían ser los motivos de las diferencias en las propiedades mecánicas obtenidas en los dos estudios.

El efecto del tamaño (espesores de probeta y proporción de refuerzo) se estudió en [80, 88, 91] para el CF/PA impreso y bajo carga de tracción longitudinal. Se observó que la resistencia del composite impreso disminuye a medida que aumenta el tamaño de la probeta. Este comportamiento también se ha observado y estudiado en los materiales compuestos tradicionales; es debido a la acumulación de defectos y puede ser modelizado con una distribución probabilística de Weibull [168]. Aunque está fuera del alcance de esta tesis, el efecto del tamaño merece ser investigado en futuros estudios en vista de la relevancia de los defectos en las piezas impresas en 3D.

La tenacidad a fractura interlaminar del CF/PA impreso fue estudiada en profundidad en [105, 106]. Santos et al. [105] caracterizaron la fractura interlaminar en modo I y II utilizando probetas monolíticas de diferente espesor y mediante los diferentes métodos normalizados. La caracterización del modo I se realizó con el ensayo DCB, mientras que para el modo II se utilizaron 2 configuraciones, el ensayo ENF y el *End-Loaded Split test* ELS. De esta manera se obtuvieron valores de tenacidad tanto de inicio como de propagación. Polyzos et al. [106] determinaron los valores de inicio en modo I y II, también con probetas monolíticas y

mediante la realización de los ensayos DCB y ELS. Los resultados obtenidos en estos estudios se muestran en la Tabla 4.2 junto con los determinados en esta tesis.

Tabla 4.2 Comparación de los valores de tenacidad a la fractura en modo I y II publicados [105, 106] y los obtenidos en la tesis.

Referencia	Tenacidad G_{Ic} (J/m ²)			Tenacidad G_{IIc} (J/m ²)		
	Método	Inicio	Propagación	Método	Inicio	Propagación
Santos et al. [105]	DCB	1497	1720	ENF	1991	-
Santos et al. [105]	-	-	-	ELS	1950	2307
Polyzos et al. [106]	DCB	1380	-	ELS	2020	-
Esta tesis	DCB	-	1886	ENF	1590	-

Las propiedades en modo I son similares en los tres trabajos. La tenacidad a la propagación obtenida en la tesis es un 8,5% superior a la obtenida en [105]. Santos et al. [105] concluyeron que el uso de probetas gruesas no es apropiado para la caracterización interlaminar de este tipo de material. Se comprobó que en las probetas de 3 mm, en comparación con las de 5 mm, la propagación de la grieta es más suave, se producen menos puentes de fibra, y se reducen las ramificaciones y los saltos de la grieta. La dispersión de los resultados obtenidos en estos trabajos fue inferior a la obtenida en esta tesis.

En modo II, los valores de tenacidad a la fractura G_{IIc} obtenida por Santos et al. [105] y Polyzos et al. [106] son similares y superiores a G_{Ic} (Tabla 4.2), un comportamiento habitual en los composites tradicionales. Por el contrario, la tenacidad a la fractura del modo II obtenida en la tesis es inferior a la del modo I, y su valor es al menos un 23% inferior al obtenido en los otros trabajos. Estos resultados sugieren que el valor obtenido en la caracterización mecánica para el modo II no es correcto. El motivo puede ser una configuración de probeta inadecuada para este tipo de caracterización, tal y como se discute en [105]. El uso de probetas gruesas (casi el doble del límite indicado en la norma) con pieles de refuerzo pudo haber afectado a esta medición. Un indicador es que en los ensayos realizados en la tesis se observaron deformaciones permanentes en los brazos de las probetas después de los ensayos DCB. Este efecto también fue observado por Santos et al. [105] para las probetas más gruesas. Ante esta circunstancia, en las siguientes fases de la tesis se ha considerado una tenacidad a la fractura G_{IIc} de 1950 J/m², valor determinado por Santos et al. [105].

4.4.2. Evaluación de las prestaciones

Con el fin de evaluar las prestaciones del composite impreso, se compararon las propiedades mecánicas obtenidas en la tesis con las de un material CF/PA fabricado por moldeo por compresión en caliente HCM (*Hot Compression Moulding*) [169–172]. Este proceso fue

seleccionado como referencia por su similitud con los materiales de impresión 3D pero con una mayor calidad de procesamiento que se refleja en la alta consolidación termomecánica del material, la alta compactación y la baja presencia de defectos. Las propiedades de referencia se muestran en la Tabla 4.3 junto con las caracterizadas en esta tesis. Se puede observar que las propiedades mecánicas de tracción en dirección longitudinal son similares a los valores publicados para las probetas fabricadas por HCM [171]. Sin embargo, para el resto de modos de carga, especialmente para la carga transversal, las propiedades son significativamente inferiores. Este resultado se debe probablemente a la influencia de los defectos inducidos por el proceso de impresión 3D, que tienen mayor impacto en las propiedades dominadas por la matriz.

Tabla 4.3 Propiedades mecánicas obtenidas de la caracterización del CF/PA impreso. Se incluyen las propiedades obtenidas mediante moldeo por compresión en caliente HCM publicadas en [170–172].

Ensayo	Propiedad	Medida	Referencia HCM
Tracción longitudinal	Módulo E_{11}^T (GPa)	$69,4 \pm 0,2$	72,2 [171]
	Coefficiente de Poisson ν_{12}	$0,41 \pm 0,01$	-
	Resistencia X_T (MPa)	$905,3 \pm 4,3$	1047 [171]
	Deformación última (%)	$1,27 \pm 0,04$	-
Compresión longitudinal	Módulo E_{11}^C (GPa)	$63,9 \pm 1,3$	-
	Resistencia X_C (MPa)	$426,0 \pm 9,7$	-
	Deformación última (%)	$0,69 \pm 0,02$	-
Tracción transversal	Módulo E_{22}^T (GPa)	$3,5 \pm 0,1$	7,4 [171]
	Resistencia Y_T (MPa)	$17,9 \pm 1,7$	33,3 [171]
	Deformación última (%)	$0,58 \pm 0,07$	-
Compresión transversal	Módulo E_{22}^C (GPa)	$3,7 \pm 0,2$	-
	Resistencia Y_C (MPa)	$66,0 \pm 6,6$	-
Cortadura en el plano	Módulo G_{12} (GPa)	$1,9 \pm 0,1$	-
	Resistencia S_L al 5% (MPa)	$43,4 \pm 2,6$	-
	Resistencia S_L al 25% (MPa)	$61,5 \pm 2,0$	-
Cortadura interlaminar	Resistencia ILSS (MPa)	$34,1 \pm 0,1$	46,7 [170]
Fractura interlaminar	Tenacidad modo I G_{Ic} (J/m ²)	1886 ± 78	2200 [172]
	Tenacidad modo II G_{IIc} (J/m ²)	1950 [105]	2680 [172]

El comportamiento mecánico del material impreso depende en gran medida del nivel de adhesión entre los cordones. Tal y como se muestra en la Sección 3.2.1 del Capítulo 3, el material depositado sufre un rápido enfriamiento, lo que impide la completa consolidación de la unión entre capas. Esto hace que los límites entre los cordones y las capas sean visibles (Figura 3.7). Además, la presencia de grandes vacíos entre cordones puede indicar que el proceso de impresión es incapaz de compactar adecuadamente el filamento extruido. Como resultado, las interfaces entre cordones y capas se convierten en regiones débiles en los

laminados producidos por FFF. En cambio, en el proceso de HCM, la difusión del material está garantizada al mantenerlo a alta presión y a temperaturas superiores a la T_g durante un largo período de tiempo (280°C durante 3,5 min bajo una compresión de 4 kg/cm² para láminas de prepreg de CF/PA6 en [171]).

La fracción volumétrica de fibra del laminado de CF/PA impreso fue de 31,4% y la cantidad de vacíos fue de 7,5% (Sección 3.3.2). Estos valores están muy lejos de los que se obtienen mediante el proceso de HCM. Botelho et al. [169] obtuvieron una fracción de volumen de fibra de hasta el 60% con un contenido de poros inferior al 1% para un material CF/PA6 fabricado en HCM. También se observó una distribución no uniforme de las fibras en el material impreso, con grandes zonas dominadas por la matriz y zonas de alta densidad de fibras (ver Sección 3.3.2).

Estos defectos inducidos por el proceso tienen una gran influencia en el comportamiento mecánico del composite impreso. En primer lugar, el alto grado de heterogeneidad del material puede ser la causa de la fractura prematura a tracción transversal debido a la elevada concentración de tensiones que se producen en la matriz cerca de los defectos de fabricación, como los vacíos y las regiones con alta densidad de fibras. Como se muestra en la Tabla 4.3, las propiedades mecánicas a tracción transversal son aproximadamente la mitad de las obtenidas por el proceso HCM [171]. En segundo lugar, la débil unión entre capas hace que la resistencia interlaminar de las muestras impresas sea un 27% menor (Tabla 4.3) que la obtenida por HCM [170]. Además, la baja adhesión interlaminar junto con la alta flexibilidad del composite en la dirección transversal puede ser la causa del micropandeo de las láminas bajo carga de compresión. Por último, los defectos inducidos por el proceso de impresión no penalizan excesivamente la tenacidad a fractura en modo I (la tenacidad es el 91% de la obtenida por HCM [172]). Esto puede ser debido al gran número de puentes de fibra que se crean entre las caras fracturadas. En modo II, sin embargo, parece que no se activa el modo de fractura por cizalladura de la matriz más eficiente en la superficie fracturada, y la tenacidad a fractura se ve más afectada (73% de la obtenida por HCM [172]).

4.4.3. Consolidación termomecánica mediante posprocesado

El composite unidireccional CF/PA impreso fue posprocesado en un tratamiento de prensado en caliente para evaluar la influencia de la consolidación termomecánica en el comportamiento interlaminar del material.

El prensado en caliente se realizó a 210°C durante 15 minutos, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y a una presión constante de 1 MPa (Fortine PressesR©). La temperatura de posprocesado fue superior a la temperatura de transición vítrea T_g de la matriz, que se midió en 143°C (Sección 3.2). El procedimiento de ensayo para la obtención de las propiedades interlaminares fue el mismo que el descrito en la Sección 4.1 para las probetas no posprocesadas. Las dimensiones de las probetas para el ensayo SBS se determinaron a

partir del espesor de las muestras tras el posprocesado, de modo que su longitud fuera seis veces su espesor y su ancho el doble del espesor. Las probetas de fractura fueron obtenidas mediante el prensado en caliente de diferentes placas impresas. Se compactaron un total de 54 capas de material, dando lugar a probetas de 5,8 mm de espesor.

En la Tabla 4.4 se muestran las propiedades mecánicas interlaminares obtenidas para el CF/PA sin posprocesar y posprocesado. La resistencia ILSS aumentó en un 146 % tras el posprocesado. Cabe señalar que el modo de fallo de la probeta posprocesada no correspondió a la cizalladura interlaminar y se observó un comportamiento dúctil con un modo de deformación inelástico.

Tabla 4.4 Propiedades mecánicas interlaminares del CF/PA posprocesado y no posprocesado. (*) los espesores de probeta superan las medidas recomendadas por la norma ASTM D7905. (**) el modo de fractura no es interlaminar.

Proceso	ILSS (MPa)	G_{Ic} (J/m ²)	G_{IIc} (J/m ²)*
CF/PA impreso	34,1	1886	1590
CF/PA impreso y posprocesado	84,0**	250	1801

Por el contrario, la energía de propagación de la fractura en modo I disminuyó considerablemente con el posprocesado (Tabla 4.4). La explicación a este comportamiento se encuentra en las superficies de fractura (Figuras 4.13b y 4.15). La superficie de fractura de las probetas no posprocesadas es muy irregular (Figura 4.13b). Se observan fibras desprendidas y fracturadas, que probablemente han formado puentes entre las superficies de la grieta. La deformación y fractura de la matriz también son visibles en las zonas ricas en matriz y en las zonas donde se han desprendido las fibras. En cambio, la superficie de fractura de las probetas posprocesadas es mucho más lisa, la cantidad de fibra desprendida es mucho menor y se identifican pocas zonas de matriz deformada (Figura 4.15). Parece que el posprocesado dificulta la formación de puentes de fibra entre las superficies de fractura. Así, la cantidad de energía necesaria para propagar la grieta disminuye considerablemente. Este comportamiento también fue observado por He et al. [57].

La tenacidad a la fractura interlaminar en modo II de las probetas posprocesadas fue mucho mayor que la del modo I, e incluso superó la tenacidad de las no posprocesadas (Tabla 4.4). En la superficie de fractura (Figura 4.15), se identifican con claridad las microfracturas producidas por la cizalladura interlaminar en toda la superficie de la matriz. Este modo de fractura hace que el material absorba energía. También se identifican fibras totalmente despojadas de matriz y huellas de fibras.

El efecto del prensado en caliente fue estudiado en profundidad por Pascual-González et al. [78]. En este trabajo se analizó el efecto de la temperatura de posprocesado sobre la microestructura, las propiedades interlaminares y la estabilidad térmica del CF/PA impreso. Las piezas tratadas a 150°C (durante 15 minutos y bajo una presión de 1 MPa) mostraron una

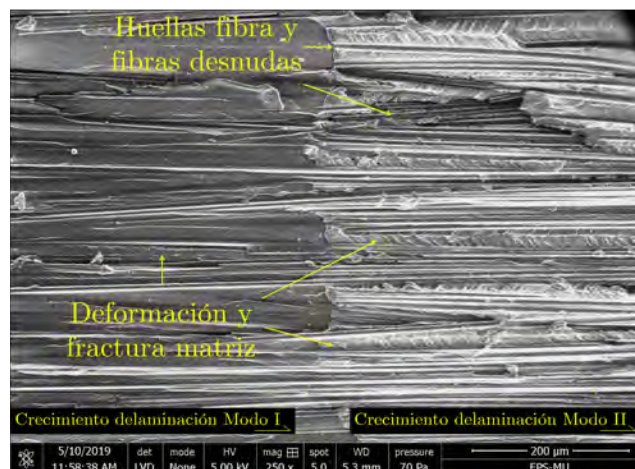


Figura 4.15 Frontera entre las fracturas de modo I y II para la muestra posprocesada.

reducción de la porosidad de aproximadamente un 87 % y mejoraron la resistencia interlaminar en un 145 %, manteniendo las dimensiones nominales. Además, se pudo comprobar en [78] que el efecto de secado durante el postratamiento hace aumentar la T_g del material, reduciendo así la plastificación de las piezas tratadas y contribuyendo a la mejora general de las propiedades mecánicas del CF/PA impreso.

4.5. Conclusiones del Capítulo 4

En este capítulo se ha estudiado el comportamiento mecánico del composite CF/PA impreso, así como la influencia de los defectos y las limitaciones de fabricación en este comportamiento.

Se ha comprobado que el comportamiento mecánico (mecanismos de fractura y modos de fallo) del composite de cFRTP impreso es similar al de los laminados de composites convencionales de matriz polimérica reforzada con fibras de alto módulo. Se identificaron modos de fallo típicos como la fractura frágil longitudinal a tracción, el plegado de las fibras a compresión, puentes de fibras a fractura interlaminar en modo I, etc. Por lo tanto, las normas existentes para la caracterización mecánica de los composites laminados convencionales pueden considerarse aplicables a los composites cFRTP impresos. Esta conclusión confirma la hipótesis formulada al principio de la investigación (H.1 en la Sección 1.3).

Se ha demostrado que las prestaciones mecánicas obtenidas en dirección longitudinal son equivalentes a las obtenidas mediante el proceso de referencia HCM. Sin embargo, bajo cargas transversales e interlaminares (normales y de cizalladura), el comportamiento mecánico está fuertemente influenciado por los defectos de fabricación (gran número de vacíos, distribución de fibras no homogénea y pobre adhesión entre cordones y capas), y las propiedades mecánicas son significativamente inferiores a las obtenidas mediante HCM.

De estos resultados se concluye que este proceso necesita un mayor desarrollo para ser considerado viable para aplicaciones estructurales de altas prestaciones. A este respecto, en este capítulo se ha analizado el efecto del posprocesado de prensado en caliente y se ha comprobado que el comportamiento a cizalladura interlaminar mejora considerablemente. Este resultado confirma la hipótesis formulada al comienzo de la investigación (H.2 en la Sección 1.3). Actualmente se están desarrollando mejoras en el proceso FFF con el fin de reducir los defectos y las limitaciones (Sección 2.1.4 de la Revisión Bibliográfica). Estas mejoras se dirigen principalmente a una mayor consolidación termomecánica del material.

A pesar de las limitaciones identificadas en el proceso actual, la caracterización mecánica llevada a cabo en esta tesis permitirá diseñar componentes estructurales utilizando técnicas de simulación numérica. En este sentido, en el Capítulo 6 de esta tesis, se utilizan las propiedades mecánicas obtenidas para el desarrollo de los modelos de fallo del laminado. Posteriormente, en el Capítulo 7 estos modelos son aplicados para el diseño de laminados de rigidez-variable de altas prestaciones.

Capítulo 5

Impresión 3D de laminados de rigidez-variable

En este capítulo se evalúa la capacidad del proceso FFF de impresión 3D para la fabricación de laminados de rigidez-variable en respuesta al Objetivo 0.4 de la tesis. En primer lugar, se identifican los límites y las restricciones para el trazado de trayectorias curvas de la tecnología FFF disponible en el mercado (Markforged). A continuación, se utiliza una función curvilínea parametrizada para definir la trayectoria de referencia de la fibra, y se diseña la estrategia de impresión considerando las restricciones de fabricación. El contenido y la orientación de la fibra de esta solución son caracterizados mediante modelos analíticos, con los que se establecen los límites de la función parametrizada. Por último, se define el proceso para la impresión del laminado de rigidez-variable que combina capas de fibra-dirigida y capas de fibra-recta.

5.1. Limitaciones en el direccionamiento de la fibra

La tecnología FFF de Markforged es de código cerrado, y presenta restricciones y limitaciones a la hora de configurar el trazado de impresión, tal y como se describe en la Sección 2.2 de la revisión bibliográfica. La impresora Mark Two ofrece dos estrategias de relleno: relleno isotrópico y relleno concéntrico. El patrón isotrópico rellena la capa con cordones rectos y paralelos, creando una capa unidireccional similar a la de los laminados tradicionales. En cambio, en el relleno concéntrico, el recorrido de la fibra sigue el contorno exterior de la pieza, trazando una espiral desde el exterior hacia el interior con un número determinado de anillos. El relleno concéntrico es, por tanto, el único que permite trazar trayectorias de fibra curvas.

Con la impresora Mark Two es posible imprimir fibra continua en trayectorias con radios de curvatura de hasta 1 mm, aunque no se recomiendan radios inferiores a 15 mm a fin de evitar la torsión-plegado del cordón y la rotura de las fibras [39, 58, 81] (también recogido en la Sección 2.2.2 de la Revisión Bibliográfica). La longitud mínima de cordón imprimible es

de aproximadamente 50 mm, que corresponde a la distancia entre el sistema de corte y la boquilla del cabezal de impresión. Durante el proceso de impresión, el filamento de CF/PA de 380 μm de diámetro es aplastado alcanzando una anchura de cordón de aproximadamente 0,9 mm y un grosor de 125 μm (espesor de la capa impresa).

Para constatar estas limitaciones de impresión, en esta tesis se fabricaron 2 muestras (cuadrada y circular) con relleno concéntrico de CF/PA. Ambas muestras fueron analizadas mediante microscopía SEM, tal y como se ilustra en la Figura 5.1. En la muestra cuadrada, se observa que en el cambio de trayectoria de 90° se produce la torsión y el plegado del cordón, lo que provoca la desalineación de las fibras (Figura 5.1a). También se producen vacíos en los codos. En el relleno de la muestra circular, se identifica la torsión y el plegado del cordón para una trayectoria de radio inferior a 6 mm, así como vacíos entre los cordones (Figura 5.1b).

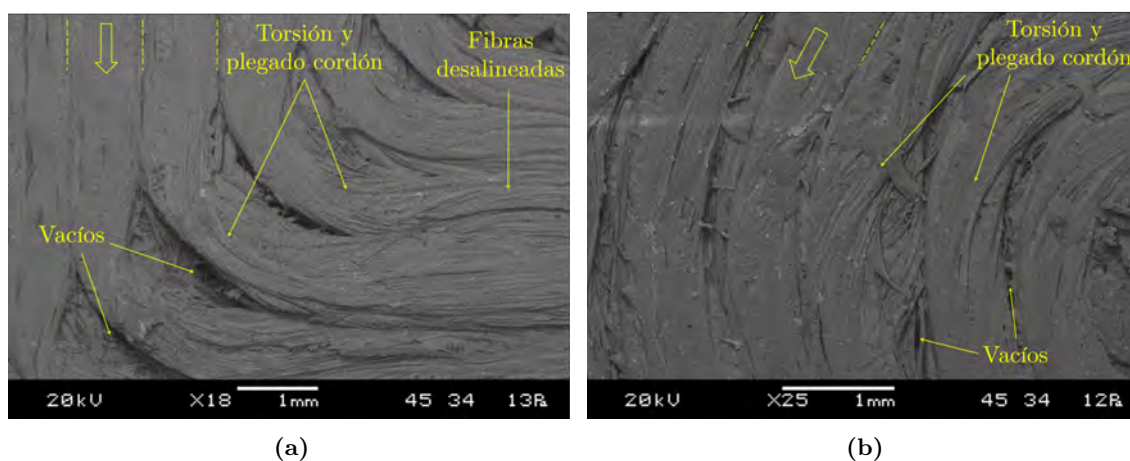


Figura 5.1 Defectos producidos en la impresión de: (a) trayectoria con un cambio de dirección de 90° (b) trayectoria circular de radio inferior a 6 mm. La flecha representa la dirección de impresión.

Estas limitaciones de fabricación en el direccionamiento de la fibra obligan a diseñar los laminados de rigidez-variable teniendo en cuenta el proceso de fabricación. En esta tesis, la trayectoria de fibra requerida se consiguió creando primero superficies de control en CAD cuyos contornos coincidían con la trayectoria de referencia. En la configuración de la impresión, estas superficies fueron rellenas con un relleno concéntrico de varios anillos que copiaron el contorno curvilíneo (Figura 5.2a). Una solución similar fue desarrollada por Catapano et al. [173] para el diseño de componentes de composite optimizados.

En la Figura 5.2 se muestra un ejemplo de esta solución. La Figura 5.2a contiene el esquema del relleno de una capa creado por el software Eiger de Markforged. El contorno de Onyx, representado con un línea blanca, copia el contorno exterior de la pieza. El relleno concéntrico genera anillos interiores de CF/PA equidistantes al contorno exterior (línea azul). En este caso se trata de un único cordón de CF/PA que forma un total de tres anillos, con un punto de inicio y un punto final de impresión. Es posible configurar la posición de estos

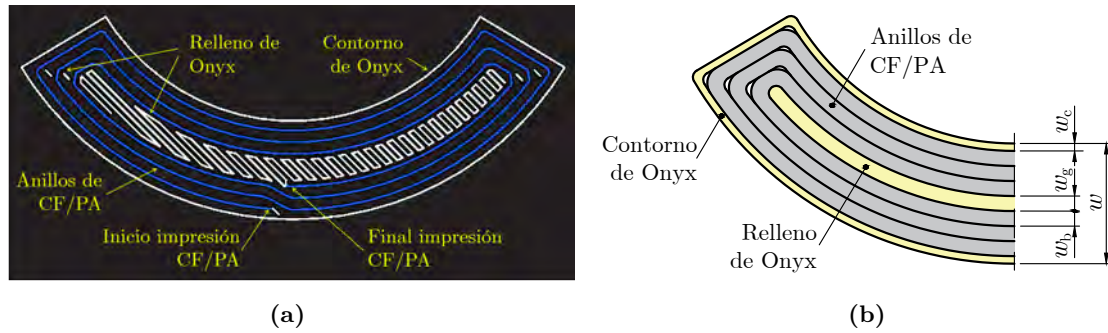


Figura 5.2 Relleno concéntrico de la superficie de control con tres anillos de CF/PA: (a) imagen esquemática generada en Eiger y (b) anchura de los cordones y ancho óptimo w de la superficie de control.

puntos para cada una de las capas. Finalmente, las áreas no reforzadas con fibra continua son rellenadas de Onyx (líneas blancas en zigzag), como el área interior, los huecos formados en los cambios de dirección de la fibra y los huecos formados en los puntos de inicio y final del CF/PA. La secuencia de impresión es la siguiente: primero se imprimen los cordones de CF/PA, a continuación el contorno de Onyx y por último el relleno de Onyx.

La cantidad de anillos y , y por tanto, la cantidad de fibra en la capa depende de la anchura w de la superficie de control (ver Figura 5.2b). La anchura nominal w_b del cordón de CF/PA es de 0,9 mm y la del contorno de Onyx w_c es de 0,5 mm. Siempre queda un hueco interior w_g que la impresora no puede rellenar con CF/PA, de una anchura mínima de 0,9 mm. Por tanto, la anchura óptima (la que maximiza la cantidad de fibra) de la superficie de control viene representada por la Ecuación 5.1, donde n es el número de anillos de CF/PA y w_g es el hueco mínimo de 0,9 mm. Por ejemplo, para el caso de la Figura 5.2 de tres anillos de CF/PA, el ancho óptimo w de la superficie de control es de 7,3 mm.

$$w = 2n w_b + w_g + 2w_c \quad (5.1)$$

5.2. Diseño para el direccionamiento de la fibra

5.2.1. Trayectoria de la fibra

En esta tesis, se implementó la trayectoria curvilínea de fibra comúnmente adoptada de Gürdal y Olmedo [11] (introducida en la Sección 1.1): la orientación $\theta(y)$ de la trayectoria de la fibra varía linealmente con respecto a la posición y , desde T_0 en el centro de la anchura W de la probeta hasta T_1 en el borde libre (Figura 5.3a y Ecuación 5.2). Esta trayectoria de fibra se considera antisimétrica con respecto al origen, y la capa ideal de fibra-dirigida (*steered-fibre*) se crea desplazando la trayectoria de referencia a lo largo de la dirección del eje x . Así, la orientación de cada capa se define con sólo dos parámetros (T_0 y T_1), lo que la hace adecuada para estudios paramétricos y de optimización. Esta configuración de capa con

fibra-dirigida se denomina $\langle T_0|T_1 \rangle$, y suele combinarse con capas con orientaciones iguales pero opuestas formando el conjunto $\pm \langle T_0|T_1 \rangle$.

$$\theta(y) = \frac{2(T_1 - T_0)}{W}y + T_0 \quad (5.2)$$

5.2.2. Diseño para la fabricación

La fabricación de las capas con fibra-dirigida se llevó a cabo aplicando el procedimiento descrito en la Sección 5.1. Esto es, se crearon en un modelo CAD las superficies de control cuyos contornos coincidían con la trayectoria de referencia (Figura 5.3b), y a continuación, en la configuración de impresión, estas superficies fueron rellenadas con un relleno concéntrico de varios anillos de CF/PA que copiaron el contorno curvilíneo (Figura 5.3c).

Este procedimiento genera defectos en la lámina CF/PA de fibra-dirigida. Por una lado, se crean huecos en la zona central de la superficie de control y en los extremos de los anillos (Figura 5.3c). Estos huecos fueron rellenados con Onyx en la fabricación de las probetas. También se produce el corte y el retorno del cordón en los extremos de los anillos (Figura 5.3c), lo que genera discontinuidad en la fibra. Por último, la orientación de los anillos interiores no coincide con la orientación de la trayectoria de referencia definida por la Ecuación 5.2: cuanto más lejos está el cordón respecto a la curva de referencia, mayor es la desviación en la orientación de las fibras (Figura 5.3c).

La distancia axial de separación entre los contornos de referencia se conoce como distancia de desplazamiento d_s (*shift distance*) (Figura 5.3b). Esta distancia tiene gran influencia en el resultado de la impresión. Cuanto mayor es d_s , mayor es el número de anillos CF/PA y, por tanto, la cantidad de fibra en la superficie de control, pero, por el contrario, mayor es la desviación de la orientación de la fibra respecto a la orientación de referencia $\theta(y)$ (Figura 5.3c).

En el caso de la Figura 5.3 la orientación T_0 es superior a T_1 . Esta configuración resulta interesante en esta tesis, tal y como se muestra en el diseño de laminados de rigidez-variable para *open-hole* que se describe en el Capítulo 7. Para esta configuración, la anchura de la superficie de control en los extremos es $w_1 = 2n_1w_b + w_g$ (sin considerar los contornos de Onyx), donde w_b es la anchura del cordón, w_g es el hueco mínimo entre los cordones (siendo ambas dimensiones de 0,9 mm) y n_1 es el número de anillos en el extremo (Figura 5.3c). Tal y como se muestra en el detalle de la Figura 5.3c, la distancia de desplazamiento es $d_s = w_1/\sin(T_1)$. Esto significa que cuanto menor sea el ángulo T_1 y mayor el ancho w_1 (que a su vez depende del número de anillos en el borde n_1), mayor será la distancia d_s entre los contornos de referencia. Por lo tanto, el diseño de esta solución se reduce a tres parámetros: el ángulo central T_0 , el ángulo en el borde T_1 y el número de anillos en el borde n_1 . Estos parámetros determinan el resultado final de la impresión, y su influencia se estudia a continuación (Sección 5.2.3).

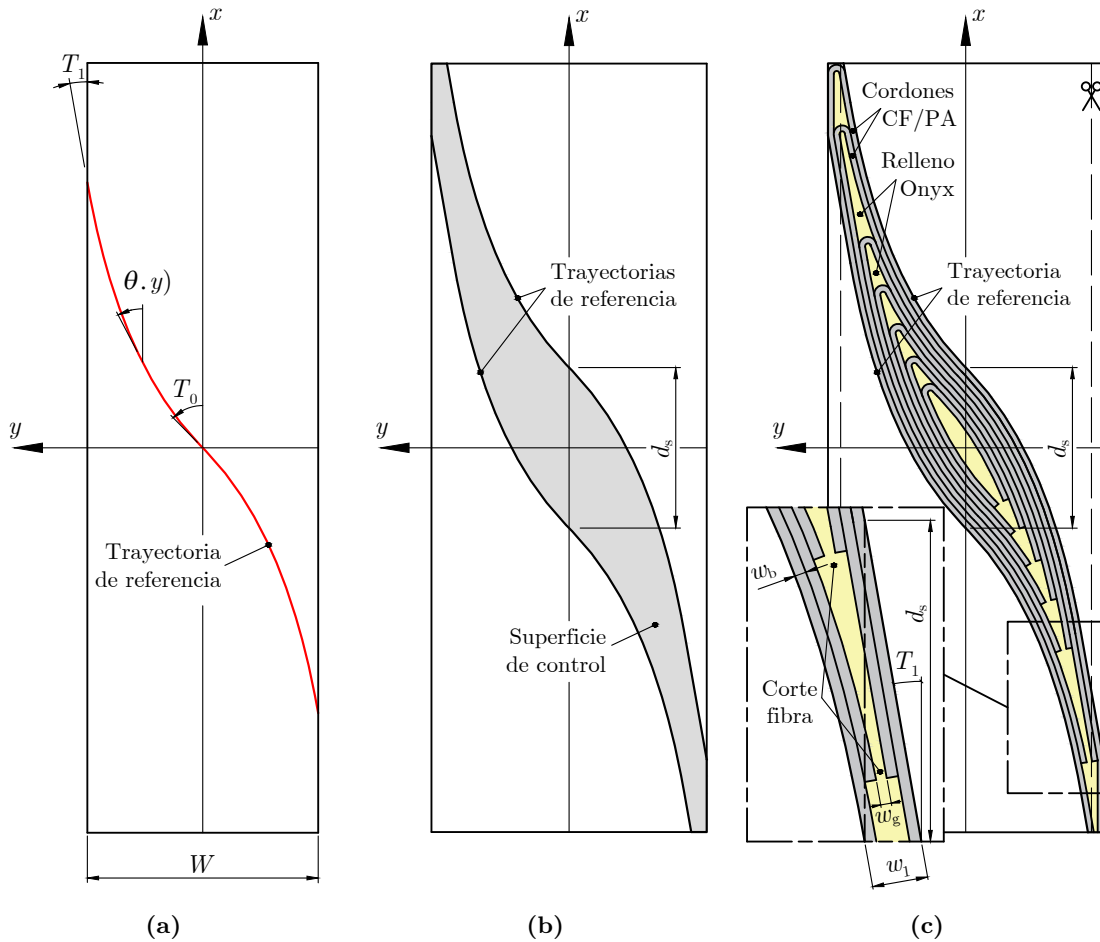


Figura 5.3 Impresión 3D de la capa con fibra-dirigida: (a) trayectoria $\langle T_0|T_1 \rangle$ de referencia de la fibra, (b) superficie de control creada entre las dos trayectorias de referencia desplazadas, y (c) relleno concéntrico de la superficie de control.

La impresión de una capa completa se realizó desplazando la superficie de control tantas veces como fuera necesario a lo largo del eje x , como se muestra en la Figura 5.4. Esto produjo un hilera de cordones entre las zonas no reforzadas similares a los que se forman en la tecnología AFP con el método *tow-drop* [15]. El proceso de fabricación de una capa completa y del laminado de rigidez-variable se describe en la Sección 5.3.



Figura 5.4 Configuración $\langle 45|10 \rangle$ obtenida mediante el desplazamiento axial de la superficie de control, impresa sobre una capa de Nylon blanco y sin relleno de Onyx para una mejor visualización.

5.2.3. Influencia de los parámetros de diseño

Se analizó la influencia de los parámetros de diseño (T_0 , T_1 y n_1) en el resultado del relleno (cantidad de fibra y orientación de la fibra). Para ello se desarrollaron dos modelos: uno para la estimación de la cantidad de fibra y otro para la estimación de la desviación en la orientación de la fibra.

En la Figura 5.5a se muestra el modelo desarrollado para la estimación del contenido de fibra promedio a una distancia transversal y . Se consideró que la zona central no reforzada de la superficie de control era de anchura constante y que seguía la trayectoria de la curva de referencia. El valor de esta anchura es $w_b + w_g$, y coincide con la anchura media del hueco (Figura 5.3b). La distancia de desplazamiento entre los contornos de referencia es $d_s = (2n_1w_b + w_g)/\sin T_1$, como se ha demostrado en la Sección 5.2.2, de la cual la distancia $d_g(y) = (w_b + w_g)/\sin\theta(y)$ no contiene ningún refuerzo (Figura 5.5a). Así, la fracción de volumen de fibra está definida con la siguiente ratio:

$$v_f(y) = v_f^{\text{raw}} \frac{d_s - d_g(y)}{d_s} \quad (5.3)$$

donde $v_f^{\text{raw}} = 33,9\%$ es la fracción de volumen de fibra del filamento en bruto de CF/PA (determinada en la Sección 3.3.1). De la ecuación se deduce que cuanto menor es el ángulo θ , menor es la cantidad de fibra. Este hecho también se observa en la Figura 5.3c, donde el número de cordones y fibras es menor en el borde, una zona con un ángulo de orientación de fibra θ menor.

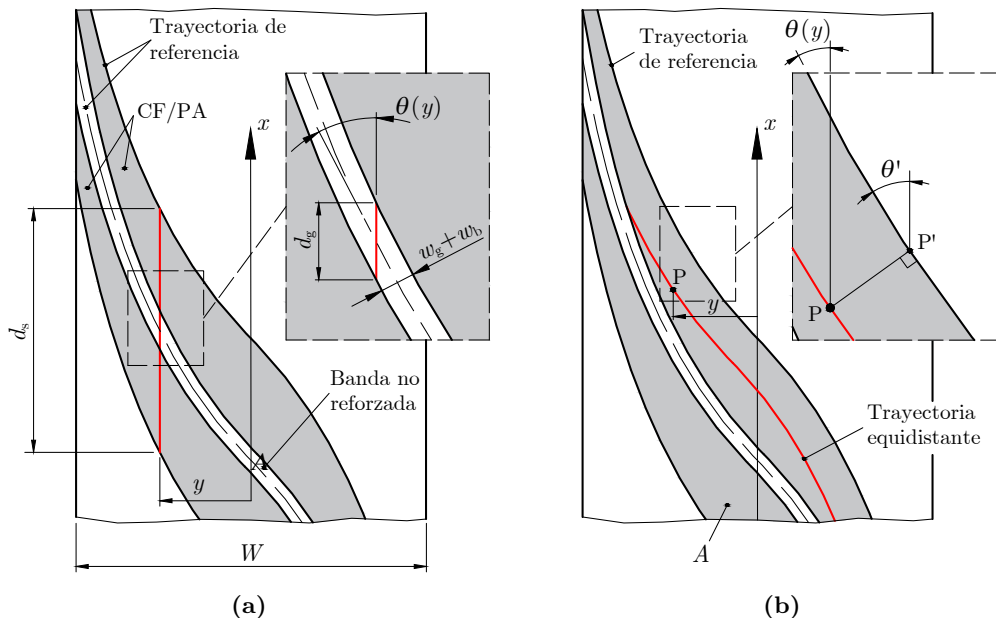


Figura 5.5 Modelos desarrollados para: (a) la estimación del contenido medio de fibra a una distancia transversal y , y (b) la determinación de la orientación de la fibra de un punto cualquiera y su desviación respecto a la trayectoria de referencia.

Integrando la ecuación anterior en la anchura W de la probeta, se estima la fracción de volumen de fibra promedio \bar{v}_f en la superficie de control:

$$\bar{v}_f = \frac{2}{W} \int_0^{\frac{W}{2}} v_f(y) dy \quad (5.4)$$

Por otro lado, se estimó la desviación o el error en la orientación de la fibra respecto a la orientación de la curva de referencia $\theta(y)$ de la Ecuación 5.2. El modelo desarrollado se muestra en la Figura 5.5b. El modelo se basa en el hecho de que la orientación de la fibra de un punto P interior de la superficie de control coincide con la orientación de la fibra θ' de la curva de referencia en su punto más cercano P', debido a que el relleno concéntrico en el proceso de impresión crea trayectorias de fibras equidistantes. Por tanto, la desviación de la orientación en valor absoluto de ese punto es:

$$\Delta_\theta(x, y) = \left| \frac{\theta(y) - \theta'(x, y)}{\theta(y)} \right| \quad (5.5)$$

En esta caso, integrando la Ecuación 5.5 en todo el área A del refuerzo de CF/PA, se obtiene la desviación media de la orientación de la fibra $\bar{\Delta}_\theta$ en la superficie de control:

$$\bar{\Delta}_\theta = \frac{1}{A} \int_A \Delta_\theta(x, y) dA \quad (5.6)$$

A partir de estos modelos, se analizó la influencia de los parámetros de diseño (T_0 , T_1 y n_1) en el contenido de fibra \bar{v}_f y en la desviación de la orientación $\bar{\Delta}_\theta$ de la misma. En la Figura 5.6 se muestra la influencia de los parámetros del extremo de la superficie de control (T_1 y n_1) para una orientación de fibra central T_0 de 45° . Se concluye que cuanto mayor es el número de anillos en el borde n_1 y menor el ángulo T_1 , mayor es la distancia de desplazamiento d_s y, por tanto, también la cantidad de fibra en el relleno de la superficie de control (Figura 5.6a). Sin embargo, este aumento en la cantidad de fibra va acompañado de un aumento en la desviación de la orientación de la misma (Figura 5.6b). Un planteamiento equilibrado es el formado por dos anillos en el borde y una orientación T_1 mínima de 10° . Con esta configuración se obtiene un volumen de fibra promedio superior al 20 %, con una desviación promedio en la orientación inferior al 10 %.

En la Figura 5.7 se muestra la influencia de la orientación de fibra central T_0 para un número de cordones en el extremo n_1 de 2, y una orientación de fibra en el extremo T_1 de 10° . Cuanto mayor es el ángulo T_0 , mayor es la cantidad de fibra, debido a que el número de anillos de refuerzo es mayor (Figura 5.7a). El volumen de fibra supera el 25 % para ángulos centrales T_0 superiores a 20° . También en este caso, el aumento del número de anillos de refuerzo (al aumentar T_0) conduce a un aumento de la desviación de la orientación (Figura 5.7b). Para valores de T_0 inferiores a 55° la desviación media $\bar{\Delta}_\theta$ es inferior al 10 %. Por lo tanto, con orientaciones de fibra central T_0 entre 20° y 55° la cantidad de fibra es aceptable y

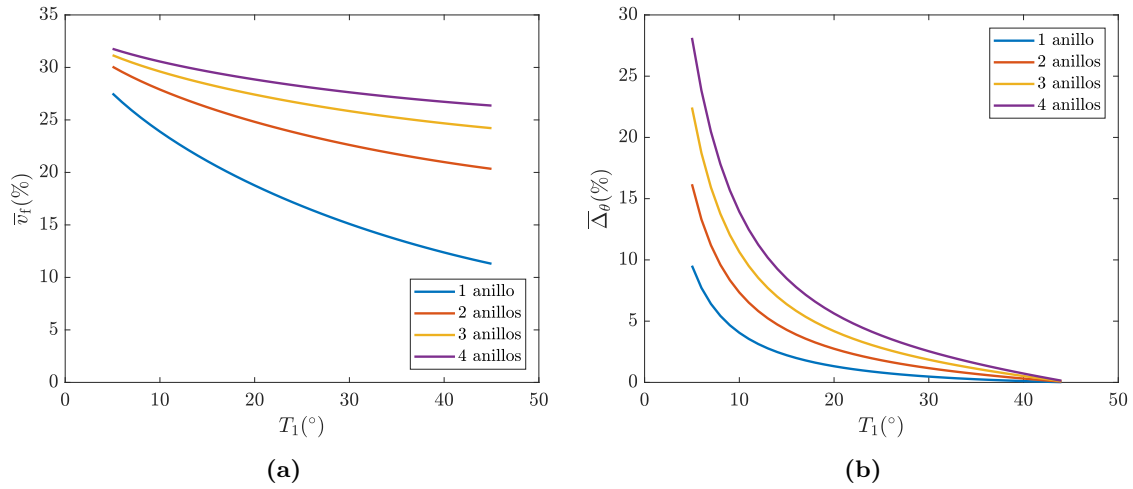


Figura 5.6 Influencia de los parámetros de diseño del extremo (T_1 y n_1) en: (a) el volumen de fibra promedio y (b) la desviación promedio de la orientación de la fibra. Para una orientación de fibra central T_0 de 45° .

la desviación de la orientación no es excesiva para una configuración del borde de 2 anillos y ángulo T_1 de 10° . Esta configuración óptima se tuvo en cuenta en el diseño de laminados de rigidez-variable para *open-hole* (Capítulo 7).

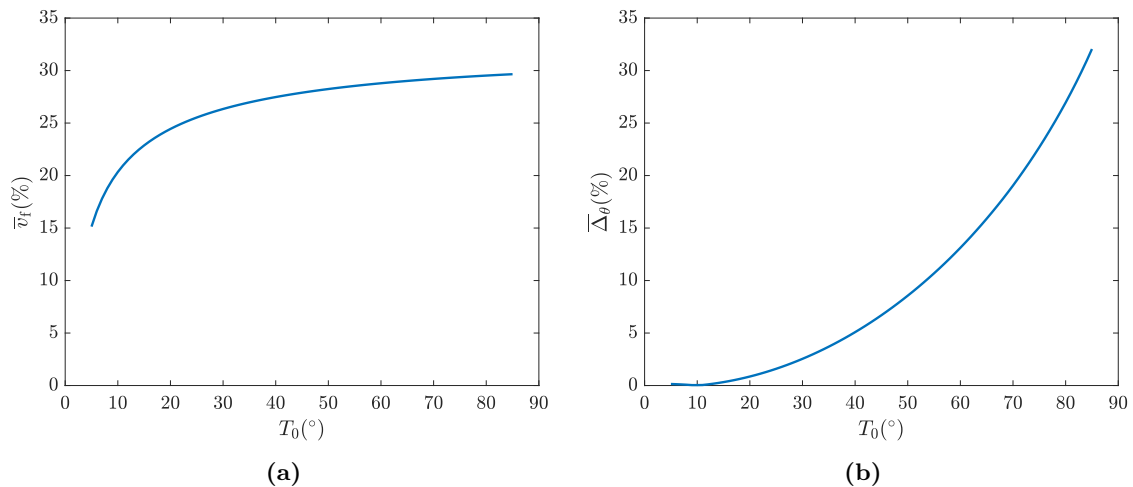


Figura 5.7 Influencia de la orientación de fibra central T_0 en: (a) el volumen de fibra promedio y (b) la desviación promedio de la orientación de la fibra. Para un número de cordones n_1 de 2 y una orientación de fibra T_1 de 10° .

5.3. Proceso de impresión 3D de un laminado VS

Un laminado VS puede estar compuesto de capas de fibra-dirigida de diferente configuración. Cada capa de fibra-dirigida requiere de superficies de control de CAD diferentes, lo que unido a la arquitectura (con capas de suelo, techo y refuerzo) de la tecnología Markforged hace

imposible obtener un laminado VS en una sola impresión. Por este motivo, en esta tesis fue necesario idear una solución para imprimir el laminado VS respetando las limitaciones de la tecnología. El procedimiento propuesto se basó principalmente en la creación de una nueva impresión (pieza) para cada una de las capas. A continuación se describe el procedimiento general.

La fabricación de una capa de fibra-dirigida completa se realiza creando primeramente las superficies de control en un modelo CAD (Figura 5.8). Se crean dos conjuntos en CAD formados por superficies de control complementarias y con un ligero solapamiento (la impresora admite el solapamiento de las piezas en la mesa de impresión). Este planteamiento permite imprimir los contornos de CF/PA (anillo exterior del relleno) sin dejar hueco entre ellos (véase la Figura 5.4).

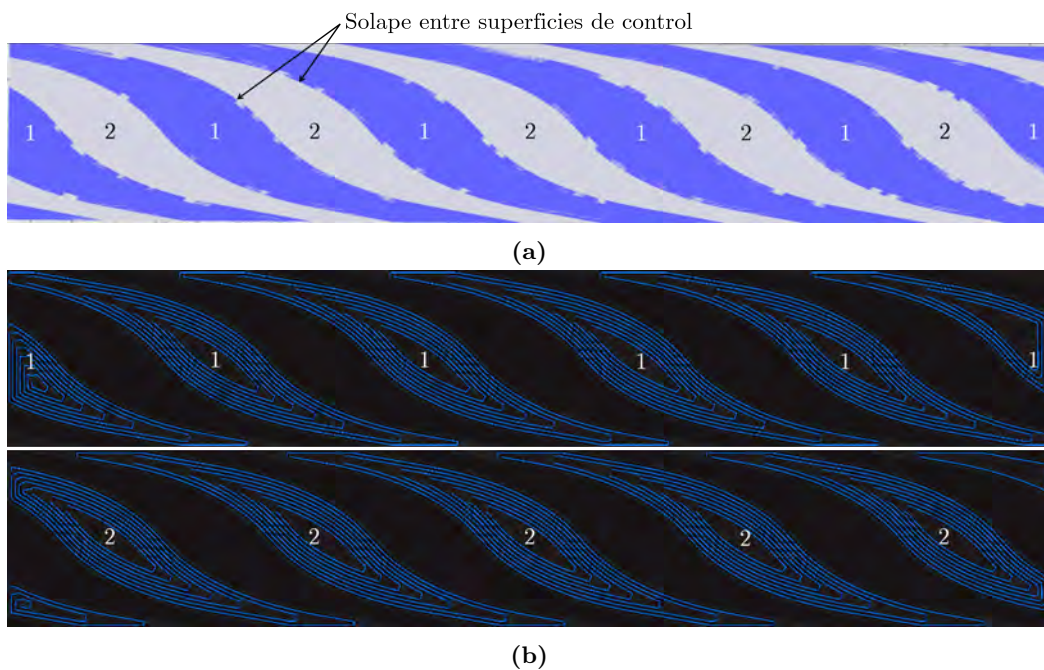


Figura 5.8 Configuración de la impresión del refuerzo de CF/PA (imágenes generadas en Eiger): (a) conjunto de superficies de control 1 y 2 solapadas, y (b) trayectoria del relleno concéntrico de CF/PA de las superficies de control.

Una vez impresos los cordones de CF/PA, se detiene la fabricación para evitar la impresión de los contornos de Onyx característicos de la impresora Mark Two (descritos en la Sección 5.1). A continuación, se rellenan con Onyx los huecos internos generados, para lo cual es necesario crear una nueva impresión basada en el modelo CAD de estos huecos, como se muestra en la Figura 5.9.

Como ya se ha señalado, es necesario configurar una nueva impresión para cada una de las capas de fibra-dirigida. Esto significa que cada nueva impresión debe realizarse a una altura superior, la equivalente al espesor de capa. Para ello, se eleva la posición de las superficies

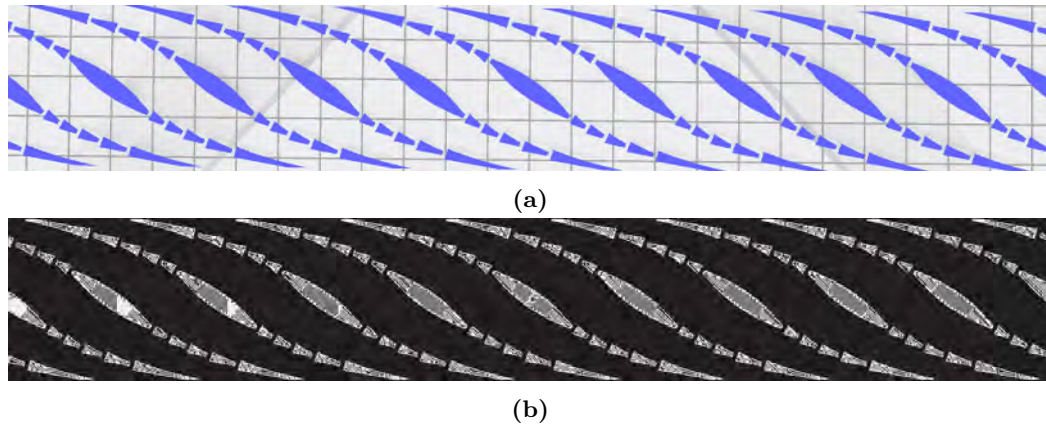


Figura 5.9 Configuración de la impresión del relleno de Onyx (imágenes generadas en Eiger): (a) superficies importadas del modelo CAD, y (b) trayectoria en zigzag del relleno.

de control del modelo CAD mediante pequeños soportes. Las primeras capas de soporte de esta nueva pieza son de Onyx, y se imprimen en vacío (sin mesa), ya que interfieren con las capas anteriores ya impresas. Antes del comienzo de la impresión de refuerzo CF/PA en la capa deseada, la impresión se detiene y se vuelve a colocar la mesa. Al reanudar la impresión, se consigue depositar el cordón de CF/PA en la altura y sobre la capa deseada. El proceso se repite tantas veces como capas de fibra-dirigida tiene el laminado. Esto hace que la fabricación de un laminado de rigidez-variable sea laboriosa y requiera de mucho tiempo (aproximadamente 12 horas para la fabricación de una probeta *open-hole* de 16 capas).

La impresión de capas de fibra-recta resulta más sencilla, debido a que la impresora Mark Two puede realizar un relleno rectangular de CF/PA con la orientación que se quiera. También es posible imprimir varias capas de fibra-recta con diferente orientación de forma consecutiva, sin necesidad de detener la impresión.

5.4. Conclusiones del Capítulo 5

En este capítulo se ha definido el proceso de fabricación por impresión 3D de laminados de rigidez-variable. Se ha comprobado que la tecnología FFF permite imprimir composite de fibra continua en cordones de pequeña anchura y en trayectorias de gran curvatura, lo que actualmente no es posible con otros procesos de fabricación automatizados. Sin embargo, las impresoras comerciales actuales presentan grandes limitaciones para la configuración del recorrido de la fibra, y el diseño debe ser adaptado a los requisitos de fabricación. Para ello, se diseñó una solución basada en el relleno concéntrico de las superficies de control generadas por CAD. Este procedimiento genera defectos como zonas no reforzadas, discontinuidad de las fibras y desviaciones en la orientación de las mismas, similares a los que se producen con la tecnología AFP. También se definió el proceso para la fabricación de un laminado completo de VS, basado en la configuración específica de cada una de las capas, lo que resultó

ser muy laborioso. Una alternativa, que ofrece una libertad de trazado mucho mayor, es la adaptación de impresoras de código abierto para la impresión del filamento de cFRTP de Markforged. Este enfoque ya ha sido aplicado en algunos estudios con resultados satisfactorios [131, 132, 134].

El uso de una función curvilínea para describir la trayectoria de las fibras permitió desarrollar modelos analíticos parametrizados para la determinación de la cantidad de fibra y su orientación en cada punto de la capa. El estudio de los parámetros de diseño permitió determinar los valores más adecuados para la impresión de una capa de fibra-dirigida satisfactoria. Con este planteamiento, hasta el 80% de la superficie de la capa es rellenada con cFRTP sin que se produzca una desviación excesiva en la orientación de las fibras respecto a la referencia (desviación promedio inferior al 10%).

La trayectoria de fibra modelizada y el proceso de fabricación de laminados VS definido en este capítulo son la base para el diseño y la fabricación de las probetas OH a tracción del Capítulo 7.

Capítulo 6

Modelizado del comportamiento estructural del CF/PA impreso

Los modelos y criterios de fallo de los materiales compuestos de fibra continua impresos han sido poco estudiados hasta la fecha. Sin embargo, como se ha podido observar en el Capítulo 4, el material CF/PA impreso presenta un comportamiento mecánico equiparable al de los composites unidireccionales ortotrópicos tradicionales, que han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas. Por lo tanto, sería posible aplicar o adaptar los criterios existentes al comportamiento de los materiales compuestos impresos (como se ha hecho en los trabajos preliminares publicados al respecto y recogidos en la Sección 2.3). Este mismo enfoque ha sido aplicado en esta tesis.

En concreto, en este capítulo se desarrollan modelos para la estimación de las propiedades mecánicas de la lámina y la predicción del fallo del laminado, tanto el fallo de la primera capa como el fallo último de laminados entallados. Estos modelos se basan en el estado tensional de la lámina y están orientados al diseño de laminados de cFRTP impresos. El trabajo de este capítulo está alineado con el Objetivo 0.3 de la tesis.

6.1. Predicción de las propiedades de la lámina

Las propiedades elásticas homogeneizadas de la capa impresa de CF/PA fueron determinadas aplicando la metodología multiescala propuesta por Polyzos et al. [107], basada en dos pasos (ver Figura 6.1). En primer lugar, y mediante el modelo micromecánico de Chamis [111], se determinaron las propiedades del material en bruto compuesto por la fibra de carbono y la matriz de PA. A continuación, se estimaron las propiedades de la mesoestructura característica creada en el proceso de impresión 3D mediante el modelo de vacíos de Rodríguez et al. [36]. Este último paso tiene en cuenta los vacíos que se crean principalmente entre los cordones de CF/PA durante la impresión (Figura 6.1), y que reducen significativamente las propiedades

del material. En la Sección 2.3.1 de la Revisión Bibliográfica se enumeran otros estudios dirigidos a la predicción de las propiedades mecánicas del cFRTP impreso en 3D.

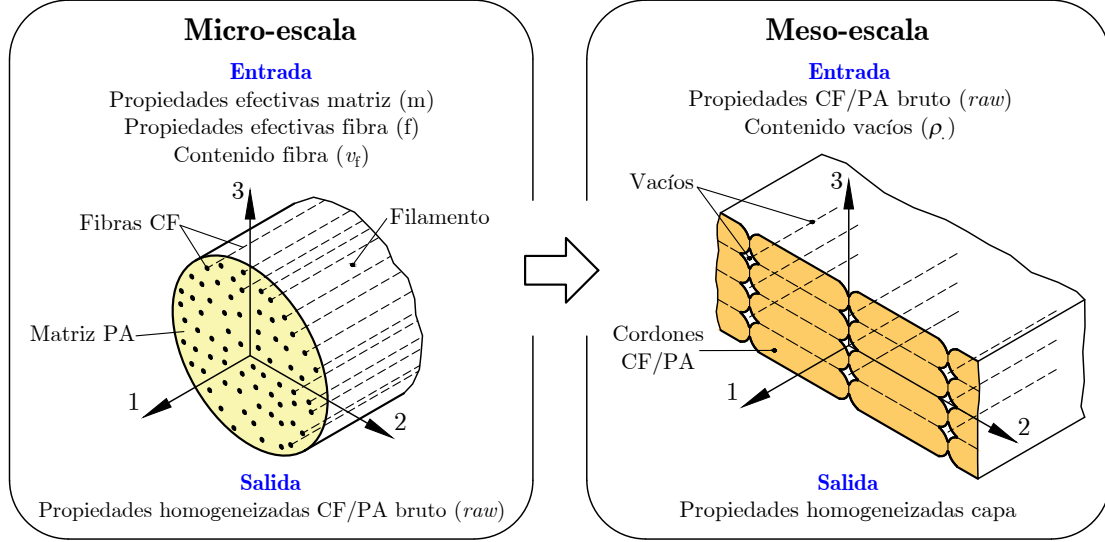


Figura 6.1 Metodología multiscale aplicada para la determinación de las propiedades elásticas homogeneizadas de la capa de CF/PA.

Las expresiones de micromecánica del modelo semiempírico de Chamis [111] para la determinación de las cinco propiedades elásticas independientes del CF/PA bruto (*raw*) son:

$$\begin{aligned}
 E_{11}^{\text{raw}} &= v_f E_{11}^f + (1 - v_f) E^m \\
 E_{22}^{\text{raw}} &= \frac{E^m}{1 - \sqrt{v_f} \left(1 - \frac{E^m}{E_{22}^f}\right)} \\
 \nu_{12}^{\text{raw}} &= v_f \nu_{12}^f + (1 - v_f) \nu^m \\
 G_{12}^{\text{raw}} &= G_{13}^{\text{raw}} = \frac{G^m}{1 - \sqrt{v_f} \left(1 - \frac{G^m}{G_{12}^f}\right)} \\
 G_{23}^{\text{raw}} &= \frac{G^m}{1 - \sqrt{v_f} \left(1 - \frac{G^m}{G_{23}^f}\right)}
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

donde las propiedades de la fibra y de la matriz se denotan con los superíndices *f* y *m*, respectivamente. El comportamiento de la matriz termoplástica se considera isótropo en este modelo. v_f es la fracción de volumen de fibra.

Las propiedades elásticas de la mesoestructura creada en la capa se determinaron a partir de las ecuaciones del modelo de vacíos de Rodríguez, pero adaptadas para el material transversalmente isótropo [107]. En este modelo, el material se considera como un sólido con vacíos prismáticos alineados y de densidad uniforme (ver Figura 6.1). Las cinco propiedades elásticas independientes del CF/PA impreso son:

$$\begin{aligned}
E_{11} &= (1 - \rho_1)E_{11}^{\text{raw}} \\
E_{22} &= (1 - \sqrt{\rho_1})E_{22}^{\text{raw}} \\
\nu_{12} &= (1 - \rho_1)\nu_{12}^{\text{raw}} \\
G_{12} = G_{13} &= 2 \frac{(1 - \rho_1)(1 - \sqrt{\rho_1})}{(1 - \rho_1) + (1 - \sqrt{\rho_1})} G_{12}^{\text{raw}} \\
G_{23} &= (1 - \sqrt{\rho_1})G_{23}^{\text{raw}}
\end{aligned} \tag{6.2}$$

donde el coeficiente ρ_1 representa la densidad de vacíos en el plano perpendicular a la dirección 1 de la fibra o cordón. Se le asignó un valor de 7.5% basado en el análisis experimental realizado sobre muestras unidireccionales de CF/PA (Sección 3.3.2).

Las resistencias a la tracción y a la compresión longitudinal del CF/PA impreso fueron obtenidas mediante las Ecuaciones 6.3 según el modelo de Chamis [174], y que corresponden a la regla de mezclas. En estas ecuaciones no se consideró la contribución de la matriz, ya que predomina el comportamiento de la fibra. En cambio, la resistencia transversal y la resistencia a la cizalladura están dominadas por la matriz, y la influencia de la fibra puede considerarse despreciable para la cantidad de fibra del CF/PA. Por tanto, se consideraron como resistencia transversal y resistencia a la cizalladura las obtenidas en la caracterización mecánica experimental (descrito en el Capítulo 4 y cuyos resultados se recopilan en la Tabla 4.3).

$$\begin{aligned}
X_T &= (1 - \rho_1)v_f X_T^f \\
X_C &= (1 - \rho_1)v_f X_C^f
\end{aligned} \tag{6.3}$$

Las propiedades efectivas de la fibra y de la matriz, necesarias para aplicar el modelo multiescala, fueron estimadas mediante ingeniería inversa a partir de las propiedades experimentales de lámina del CF/PA (caracterizadas en el Capítulo 4 y mostradas en la Tabla 4.3), y utilizando las ecuaciones de micromecánica y el modelo de vacíos (Ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3). Un procedimiento similar fue llevado a cabo por Chamis et al. [174] utilizando subrutinas de optimización. Estas propiedades efectivas incluyen cualquier degradación o mejora en las propiedades del material bruto causadas por el proceso de impresión.

La estimación de las propiedades del CF/PA en bruto se realizó considerando una fracción de volumen v_f de 33,9%, correspondiente a la cantidad de fibra en el filamento (determinado en la Sección 3.3.1). Las propiedades efectivas estimadas se muestran en la Tabla 6.1. Los valores fueron coherentes con las propiedades de la fibra y de la matriz publicadas en literatura [175, 176]. Las propiedades efectivas de las fibras fueron ligeramente superiores a las medidas en la caracterización mecánica de las fibras de la Sección 3.4.1: un 12% superior para el módulo longitudinal y un 9% superior para la resistencia a la tracción. Esto podría deberse a

la degradación de las fibras en el proceso de recuperación por pirólisis o digestión, necesario para la caracterización mecánica de las mismas.

Las propiedades mecánicas homogeneizadas resultantes del modelo multiescala se ajustaron bien a los resultados experimentales obtenidos para la lámina de CF/PA. El error fue inferior al 1 %, excepto en el caso del coeficiente de Poisson ν_{12} , que fue subestimado por el modelo, con un error del 4 %. Este resultado también fue observado por Rodríguez et al. [36], y podría deberse a efectos de orientación molecular en la matriz de los cordones extruidos.

Tabla 6.1 Propiedades mecánicas efectivas de los constituyentes obtenidas mediante ingeniería inversa a partir de las propiedades de lámina experimentales.

Constituyente	Propiedad
CF, propiedades elásticas	$E_{11}^f = 215$ GPa; $E_{22}^f = 8,0$ GPa; $\nu_{12}^f = 0,32$ $G_{12}^f = 20,0$ GPa; $G_{23}^f = 18,0$ GPa
CF, resistencia	$X_T^f = 2900$ MPa; $X_C^f = 1400$ MPa
PA, propiedades elásticas	$E^m = 3.1$ GPa; $\nu^m = 0,48$

En la Figura 6.2 se muestran las propiedades elásticas de lámina del CF/PA impreso determinadas con el modelo multiescala y para un rango de volumen de fibra v_f entre 0 y el máximo de 33,9 %.

6.2. Fallo de la primera capa

El inicio del daño o fallo de la primera capa FPF (*First Ply Failure*) se determinó utilizando el criterio de fallo de LaRC (Langley Research Center, NASA). Este criterio se basa en la física asociada al proceso de fallo a nivel micromecánico, y permite analizar el comportamiento de la lámina y del laminado. Se determina a partir del estado tensional de la lámina, normalmente obtenida por el método FE, y de las resistencias in situ de la lámina. El último desarrollo es el criterio LaRC05 de Pinho et al. [177, 178], donde se distinguen tres tipos de fallo: fallo de la matriz, fallo a compresión longitudinal y fallo de la fibra a tracción longitudinal.

6.2.1. Efecto in situ

En los laminados de composite, el efecto de sujeción de las capas adyacentes aumenta considerablemente la resistencia efectiva de una capa cuando el fallo está dominado por la matriz. Este fenómeno se conoce como efecto in situ. Las resistencias efectivas in situ pueden considerarse propiedades estructurales, y dependen en gran medida de la orientación de las capas vecinas y del espesor de las mismas.

En general, las resistencias in situ se determinan aplicando modelos de mecánica de la fractura en la propagación de grietas en una capa restringida [177, 179, 180]. Para ello se idealiza el sistema con una grieta efectiva que se encuentra en el plano (1,3), tal y como

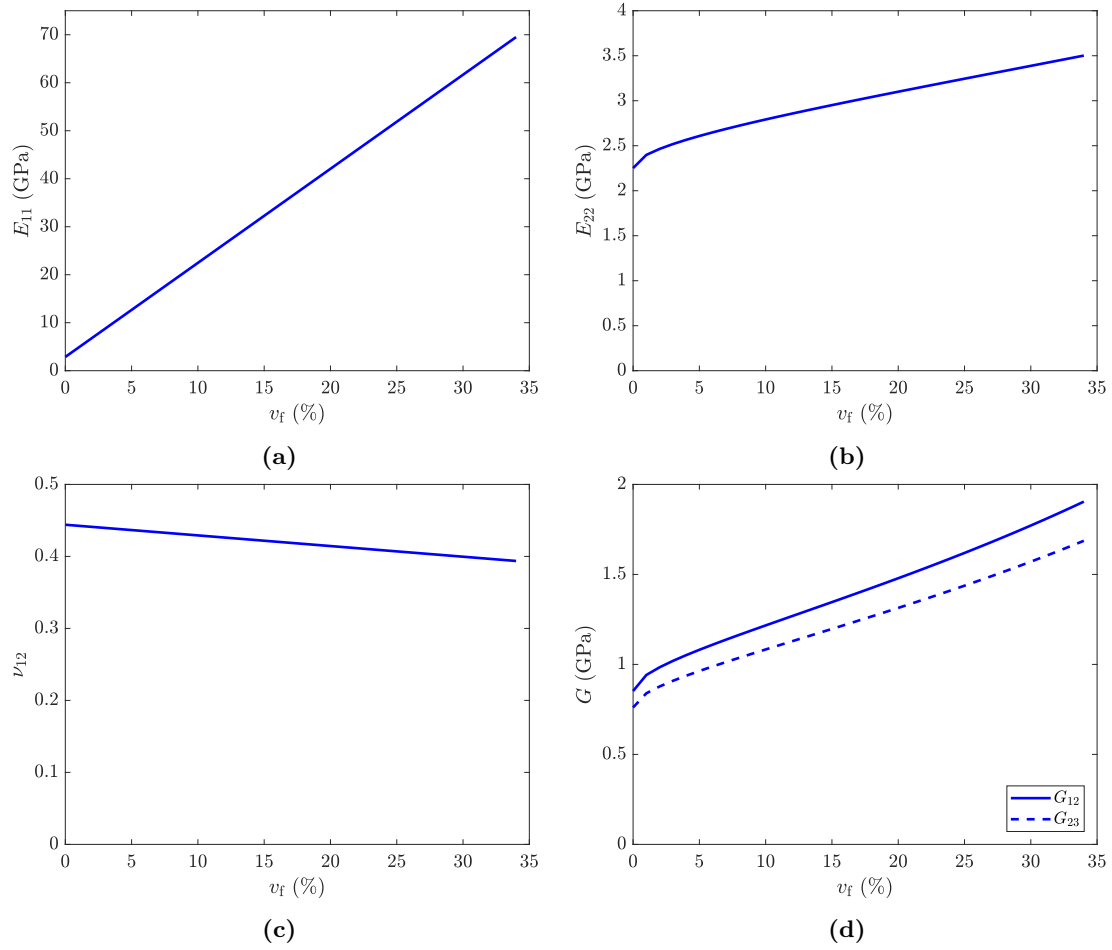


Figura 6.2 Propiedades elásticas de lámina del CF/PA impreso en función del contenido de fibra: (a) módulo longitudinal E_{11} , (b) módulo transversal E_{22} , (c) coeficiente de Poisson ν_{12} , y (d) módulos de cortadura G_{12} y G_{23} .

se representa en la Figura 6.3. Físicamente, esta grieta efectiva representa los vacíos y las microgrietas existentes en la capa, resultantes del proceso de fabricación. La dimensión de la grieta efectiva es $2a_0$, y t es el espesor de la capa.

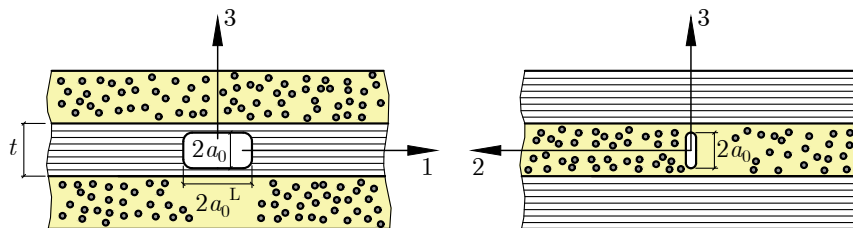


Figura 6.3 Idealización de la grieta efectiva en una capa restringida.

La tracción transversal está asociada al modo I de fractura, mientras que la cizalladura en el plano y transversal están asociadas al modo II de fractura. La grieta representada en la Figura 6.3 puede crecer en la dirección 1 (longitudinal L), en la dirección 3 (transversal T), o en ambas direcciones. Las condiciones de propagación de la grieta se relacionan con las tasas de liberación de energía crítica longitudinal y transversal para el modo I y el modo II según las siguientes ecuaciones [179–181],

$$\begin{aligned} G_{Ic} &= Y \frac{\pi a_0}{m} 4\xi_2 \left(Y_T^{is} \right) \\ G_{IIc}^L &= Y \frac{\pi a_0}{m} \xi_L \left(S_L^{is} \right) \\ G_{IIc}^T &= Y \frac{\pi a_0}{m} \xi_T \left(S_T^{is} \right) \end{aligned} \quad (6.4)$$

donde G_{Ic} , G_{IIc}^L y G_{IIc}^T son la tenacidad a la fractura en modo I y II (longitudinal y transversal), respectivamente. Y es un factor dependiente de la geometría, m es igual a 2, para la propagación en la dirección transversal, o a 4, para la propagación en la dirección longitudinal. Y_T^{is} , S_L^{is} y S_T^{is} son las resistencias in situ a tracción transversal, a cortadura longitudinal y a cortadura transversal, respectivamente. Las funciones $\xi(\sigma)$ representan el área bajo las curvas tensión-deformación hasta el punto (ε, σ) o (γ, τ) , y se definen según las Ecuaciones 6.5. La función $\xi_2(\sigma)$ se obtiene a partir del ensayo de tracción transversal estándar, la función $\xi_L(\tau)$ a partir del ensayo de cortadura longitudinal y la función $\xi_T(\tau)$ a partir del ensayo de compresión transversal.

$$\begin{aligned} \xi_2(\sigma) &= \int_0^{\varepsilon(\sigma)} \sigma_2 d\varepsilon_2 \\ \xi_L(\tau) &= \int_0^{\gamma(\tau)} \tau_L d\gamma_L \\ \xi_T(\tau) &= \int_0^{\gamma(\tau)} \tau_T d\gamma_T \end{aligned} \quad (6.5)$$

El espesor de la capa y la presencia de capas vecinas modifican las condiciones de contorno del problema de mecánica de la fractura en el análisis del crecimiento de la grieta. Las soluciones de la mecánica de la fractura para una capa delgada exterior o embebida en el laminado, que se dan en esta tesis, se resumen en la Tabla 6.2. α_0 es el ángulo del plano de fractura para el caso de compresión transversal pura, que se ha considerado de 53° , tal y como se recoge en el siguiente apartado (Sección 6.2.2).

En esta tesis, se consideró la tasa de liberación de energía inicial, y se supuso un comportamiento transversal y de cizalladura no lineales, basándose en la caracterización mecánica realizada previamente y documentada en el Capítulo 4. Las propiedades de G_{Ic} y G_{IIc} iniciales se muestran en la Tabla 4.2, y fueron determinadas mediante ensayos de

Tabla 6.2 Ecuaciones para la determinación de las resistencias in situ de capas finas [179–181].

Configuración de capa	Y_T^{is}	S_L^{is}	S_T^{is}
Unidireccional (UD)	Y_T	S_L	$S_T = Y_C \cos(\alpha_0) \left(\sin(\alpha_0) + \frac{\cos(\alpha_0)}{\tan(2\alpha_0)} \right)$
Capa fina embebida	$\xi_2^{-1} \left(\frac{2G_{1c}^L}{\pi t} \right)$	$\xi_L^{-1} \left(\frac{4G_{11c}^L}{\pi t} \right)$	$\xi_T^{-1} \left(\frac{4G_{11c}^L \cos \alpha_0}{\pi t} \right)$
Capa fina exterior	$\xi_2^{-1} \left(\frac{2G_{1c}^T}{\pi t} \right)$	$\xi_L^{-1} \left(\frac{2G_{11c}^T}{\pi t} \right)$	$\xi_T^{-1} \left(\frac{2G_{11c}^T \cos \alpha_0}{\pi t} \right)$

fractura interlaminar. Se consideró la misma tenacidad en la dirección longitudinal (L) y en la transversal (T) para la determinación de las resistencias in situ. Por otro lado, para la determinación de las áreas $\xi(\sigma)$, se interpolaron y extrapolaron las curvas de tensión-deformación mediante funciones polinómicas.

Los valores de resistencia in situ resultantes para las diferentes configuraciones de la lámina dentro del laminado se presentan en la Tabla 6.3, en comparación con las del laminado unidireccional determinadas experimentalmente. La resistencia de la capa fina de CF/PA embebida es 2,7 veces superior a la del laminado unidireccional, mientras que las resistencias a cizalladura son aproximadamente 1,5 veces superiores a las obtenidas para el laminado unidireccional, lo que demuestra el aumento de la resistencia en las direcciones dominadas por la matriz debido al efecto de sujeción de las capas adyacentes.

Tabla 6.3 Resistencias in situ del composite CF/PA impreso para las diferentes configuraciones de capa. Valores en MPa.

Configuración de capa	Y_T^{is}	S_L^{is}	S_T^{is}
Unidireccional (UD)	17,9	43,4	24,9
Capa fina embebida	47,9	60,8	40,0
Capa exterior fina / Capas agrupadas y embebidas	39,8	55,2	36,9

6.2.2. Fallo de la matriz

El criterio de fallo de LaRC05 para la matriz es una adaptación del criterio de fallo de Mohr-Coulomb a las láminas unidireccionales de composite. El uso del criterio Mohr-Coulomb se justifica por el comportamiento frágil de los materiales compuestos reforzados con fibra, y fue aplicado por primera vez por Puck y Schürmann [115]. Además de la carga de fractura, el criterio de LaRC también predice el ángulo de fractura α (ver Figura 6.4). En este modelo se considera que la fractura se crea exclusivamente por las tensiones que actúan en el plano de fractura (Figura 6.4): la tensión de cizalladura transversal τ_T , la tensión de cizalladura longitudinal τ_L y la tensión normal σ_N .

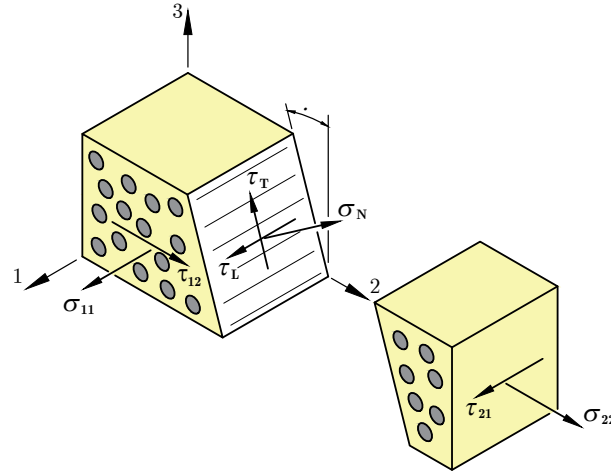


Figura 6.4 Fractura de la matriz de una lámina unidireccional sometida tensión plana.

Estas tensiones se obtienen por transformación de esfuerzos, y para el caso de tensión plana de la Figura 6.4 son:

$$\begin{aligned}\sigma_N &= \frac{\sigma_{22}}{2} (1 + \cos(2\alpha)) \\ \tau_T &= -\frac{\sigma_{22}}{2} \sin(2\alpha) \\ \tau_L &= \tau_{12} \cos(\alpha)\end{aligned}\quad (6.6)$$

El índice de fallo de la matriz FI_M se determina según la Ecuación 6.7. El fallo de la matriz se produce cuando el índice alcanza un valor de 1. El criterio es aplicable tanto para el fallo de la matriz a compresión como a tracción, de ahí el tercer término de la ecuación, el cual representa la contribución de la tracción a la apertura de la grieta (siendo $\langle \sigma_N \rangle_+ = \max(0, x)$). Esta ecuación coincide con el planteamiento inicial de Puck y Schürmann [115] para el fallo de la matriz entre las fibras IFF (*Inter-Fibre Failure*).

$$FI_M = \left(\frac{\tau_T}{S_T^{is} - \eta_T \sigma_N} \right)^2 + \left(\frac{\tau_L}{S_L^{is} - \eta_L \sigma_N} \right)^2 + \left(\frac{\langle \sigma_N \rangle_+}{Y_T^{is}} \right)^2 \quad (6.7)$$

En ángulo α del plano de fractura es el que maximiza el índice FI_M . Se obtiene numéricamente evaluando la ecuación en el rango $0^\circ \leq \alpha < 180^\circ$ [182]. El valor de α para el caso particular de compresión transversal pura, α_0 , es una propiedad del material que se obtiene experimentalmente. En los laminados de composite, este ángulo de fractura suele ser de $53 \pm 2^\circ$. El CF/PA impreso fue caracterizado a compresión transversal en esta tesis, tal y como se ha recogido en la Sección 4.2.2. Se observaron planos de fractura combinados con bandas de plegado, posiblemente formadas por el micropandeo de las láminas de composite (Figura 4.8). En ángulo promedio α_0 medido para los planos de fractura fue de $57^\circ \pm 6^\circ$.

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió considerar el ángulo de fractura α_0 típico de 53° .

Los coeficientes de fricción interna o de pendiente η_L y η_T representan el efecto de la presión en la respuesta al fallo. Bajo tensión normal de compresión, la resistencia efectiva a la cizalladura aumenta, mientras que bajo tensión normal de tracción la resistencia efectiva a la cizalladura disminuye. La pendiente o coeficiente de fricción transversal η_T se obtiene a partir del ensayo de compresión transversal y está en función de α_0 según la ecuación $\eta_T = -1/\tan(2\alpha_0)$ [182]. La pendiente o coeficiente de fricción longitudinal η_L es una propiedad independiente del material que se obtiene mediante ensayos biaxiales. Esta caracterización aún no está disponible para el CF/PA impreso, por lo que se consideró un coeficiente η_L de 0,2, tomando un valor medio de los publicados en bibliografía para los composites tradicionales [178]. Más adelante, en la Figura 6.6, se muestra la influencia del coeficiente η_L en la envolvente de fallo del CF/PA impreso.

En la Figura 6.5 se muestran los círculos de Mohr y la envolvente de fallo de la matriz del CF/PA según el criterio LaRC05. Se puede observar que el criterio de fallo de LaRC05 (Ecuación 6.6) no envuelve completamente los círculos, obteniendo un planteamiento más conservador.

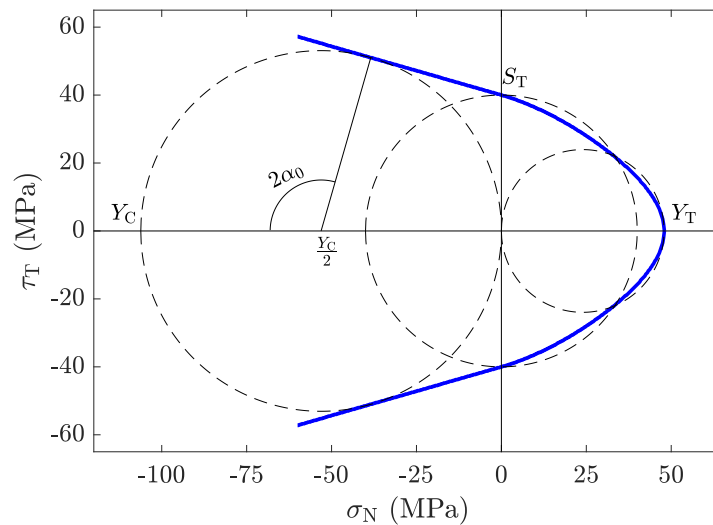


Figura 6.5 Círculos de Mohr y envolvente de fallo según LaRC05 para una capa fina embebida de material CF/PA impreso.

Estudios recientes han extendido el criterio IFF de Puck a materiales compuestos menos frágiles que los tradicionales, incluidos los composites impresos [112, 113] (también recogido en la Sección 2.3.2 de la Revisión Bibliográfica). En estos modelos se proponen diferentes algoritmos para la determinación de los parámetros del criterio de Puck, en función de la categoría del material: materiales semifrágiles, materiales frágiles y materiales intrínsecamente frágiles. Esta categorización se hace según el ratio Y_C/Y_T (para el material CF/PA este ratio

es de 2,22 y se considera un material semifrágil). En esta tesis se ha decidido utilizar el criterio de LaRC05 por su simplicidad y porque la envolvente de fallo se ajusta razonablemente bien al criterio de Mohr-Coulomb (Figura 6.5).

La envolvente de fallo resultante en el plano (σ_{22}, τ_{12}) se muestra en la Figura 6.6. Se constata el aumento de la resistencia a cortadura en la fase inicial de la compresión. Tal y como se ha comentado, se determinó la envolvente para diferentes coeficientes de fricción η_L . Cuanto mayor es el coeficiente η_L , mayor es la pendiente y mayor es el área dentro de la envolvente para la compresión transversal, mientras que el área de la zona de tracción transversal se reduce ligeramente.

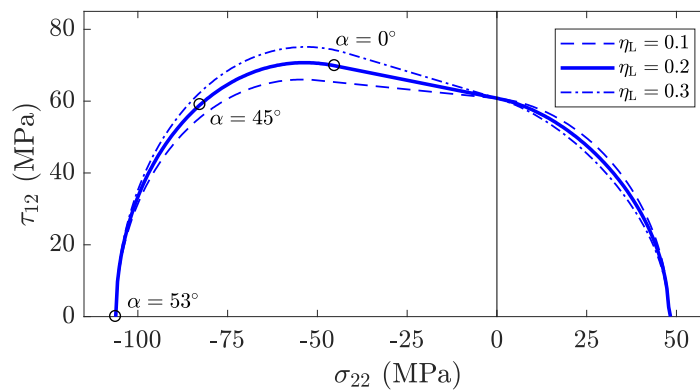


Figura 6.6 Envolvente de fallo en el plano (σ_{22}, τ_{12}) de la capa fina embebida de CF/PA para diferentes coeficientes de fricción η_L .

En cuanto al ángulo de fractura α , en condiciones de tracción transversal y en condiciones de leve compresión transversal, el ángulo es cero, es decir, el plano de fractura se mantiene perpendicular al eje transversal 2. Para una compresión transversal superior, el ángulo α va creciendo hasta los 53° de la compresión pura (ver Figura 6.6).

6.2.3. Fallo a compresión longitudinal

En los materiales compuestos sometidos a compresión longitudinal, se observan bandas de plegado después del fallo (Figura 6.7a). La mecánica del fallo por compresión longitudinal es compleja y existen diferentes teorías [177, 179]. Se puede afirmar que el plegado de las fibras (*fibre kinking*) es el resultado de una compresión longitudinal significativa y del fallo por cizalladura de la matriz próxima a fibras desalineadas. A menor compresión longitudinal, el fallo por cizalladura de la matriz en la región de las fibras desalineadas da lugar a la fractura longitudinal (*longitudinal splitting*) de la matriz, sin que se produzca el plegado de las mismas. En cualquier caso, los diferentes mecanismos de fallo que se producen están provocados fundamentalmente por el fallo de la matriz cercana a fibras desalineadas.

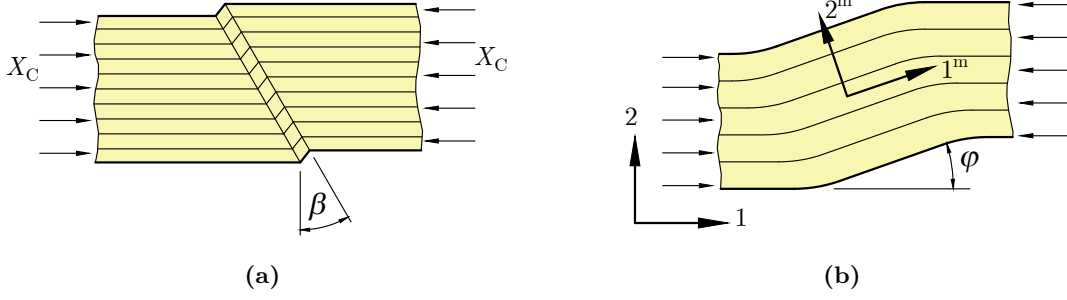


Figura 6.7 Fallo por plegado de fibras: (a) banda de plegado producida en el fallo y (b) región de fibras desalineadas.

En este criterio de fallo, la imperfección en la alineación de las fibras se idealiza como una región local desalineada, tal y como se muestra en la Figura 6.7b. El índice de fallo se determina aplicando el criterio de fallo de la matriz (Ecuación 6.7) en las coordenadas desalineadas de la región local:

$$FI_{\text{Kink/Split}} = \left(\frac{\tau_{12}^m}{S_L^{\text{is}} - \eta_L \sigma_{22}^m} \right)^2 + \left(\frac{\langle \sigma_{22}^m \rangle_+}{Y_T^{\text{is}}} \right)^2 \quad (6.8)$$

donde σ_{22}^m y τ_{12}^m son las tensiones en el sistema de coordenadas desalineado ($1^m, 2^m$). Estos valores se obtienen mediante la transformación de tensiones, y para el modelo 2D son (Figura 6.7b):

$$\begin{aligned} \sigma_{11}^m &= \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} + \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2} \cos(2\varphi) + \tau_{12} \sin(2\varphi) \\ \sigma_{22}^m &= \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} - \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2} \cos(2\varphi) - \tau_{12} \sin(2\varphi) \\ \tau_{12}^m &= -\frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2} \sin(2\varphi) + \tau_{12} \cos(2\varphi) \end{aligned} \quad (6.9)$$

donde φ es el ángulo de desalineación de la fibra (Figura 6.7b). φ depende del ángulo de desalineación inicial φ^0 (generada por los defectos de fabricación) y de la deformación angular γ_{m^0} producida por el estado tensional, siendo:

$$\varphi = \varphi^0 + \gamma_{m^0} \quad (6.10)$$

El ángulo de desalineación inicial φ^0 es una propiedad del material, y puede ser determinada a partir de la resistencia a la compresión longitudinal X_C . El procedimiento para el cálculo del ángulo de desalineación φ es detallado por Pinho et al. [179] para un comportamiento a cizalladura lineal y no lineal.

En el CF/PA impreso analizado en esta tesis se observaron bandas de plegado tras el fallo a compresión longitudinal, tal y como se muestra en la Figura 4.5 de la Sección 4.2.1.

La inclinación β de la banda de plegado fue de 29° , dentro del rango de los composites tradicionales [179]. Se estimó un ángulo de desalineación inicial φ^0 de $4,5^\circ$ a partir de los resultados del ensayo de compresión longitudinal, y considerando un modelo 2D con un comportamiento a cizalladura lineal. Este valor es superior al de los materiales compuestos tradicionales (inferior a $2,5^\circ$ [183]), lo que indica que el material impreso contiene más defectos de fabricación (desalineación y ondulación de las fibras, vacíos, etc.) que favorecen el plegado de las fibras y reducen la resistencia a la compresión. Este comportamiento también fue observado por Tang et al. [84] y Shiratori et al. [81]. Estos estudios revelaron además que la capacidad de carga a compresión se reduce hasta en un 50 % para un trazado curvo de cordones de CF/PA.

En la Figura 6.8 se muestra la envolvente de fallo en el plano $(\sigma_{11}, \sigma_{22})$ para la capa fina embebida de CF/PA estudiada en esta tesis. Se observa que la tracción transversal hace disminuir la resistencia a compresión longitudinal. Por el contrario, la compresión transversal produce un aumento de la resistencia a la compresión longitudinal, siendo el plegado de las fibras el mecanismo de fallo resultante. En condiciones de compresión biaxial significativa, se consideró que el daño se produce en la matriz, y por tanto se aplicó la Ecuación 6.7 al estado tensional en las direcciones desalineadas (tal y como se propuso en el criterio LaRC04 [179]).

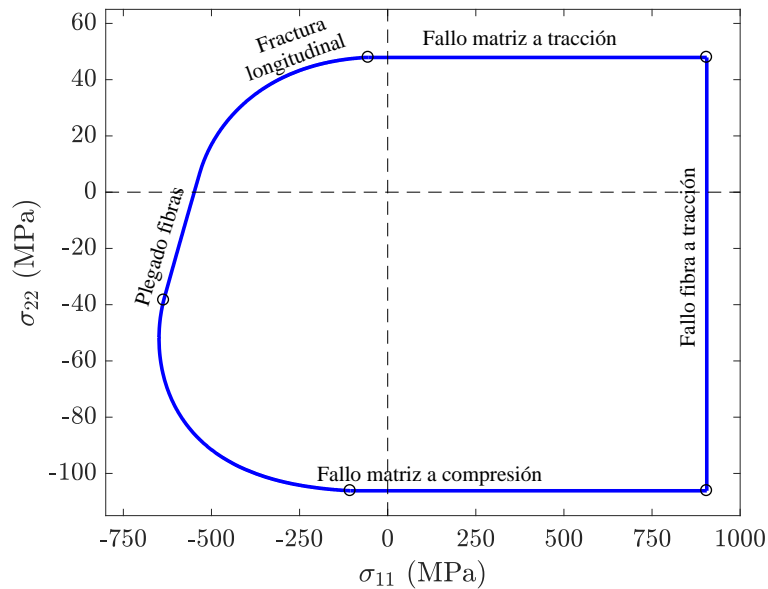


Figura 6.8 Envolvente de fallo en el plano $(\sigma_{11}, \sigma_{22})$ de la capa fina embebida de CF/PA.

6.2.4. Fallo a tracción longitudinal

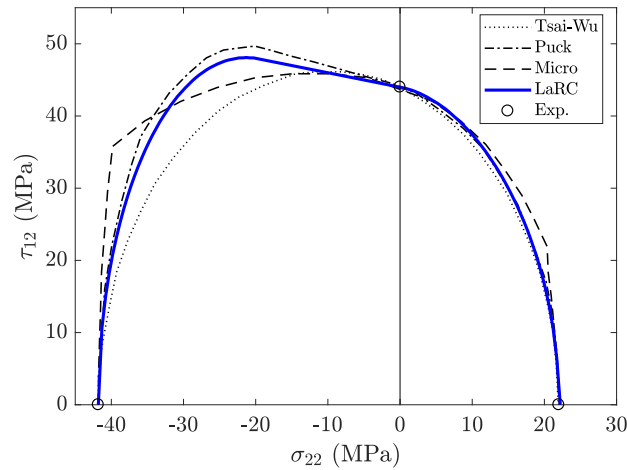
El tercer y último criterio es el de rotura de la fibra a tracción, que se basa en el criterio de tensión máxima según la Ecuación 6.11. X_T es la resistencia a la tracción longitudinal, caracterizada en esta tesis (ver Sección 4.2.1) y cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.3.

Este criterio limita la tensión σ_{11} a tracción en la envolvente del fallo, tal como se muestra en la Figura 6.8.

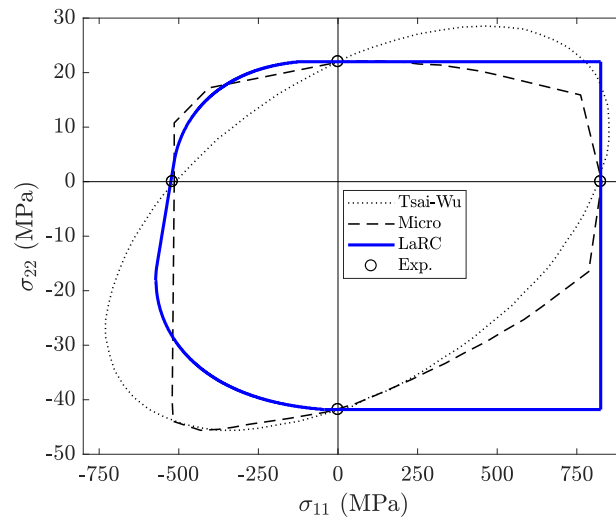
$$FI_{FT} = \frac{\langle \sigma_{11} \rangle_+}{X_T} \quad (6.11)$$

6.2.5. Envoltentes de fallo

En la Figura 6.9 se comparan las envoltentes de fallo resultantes del criterio de LaRC05 empleado en esta tesis y las obtenidas por Dutra et al. con los criterios analíticos de Tsai-Wu y Puck-Schürmann [113], y mediante micromecánica computacional [114]. También se incluyen los resultados experimentales obtenidos para el laminado unidireccional [113].



(a) Plano (σ_{22}, τ_{12})



(b) Plano $(\sigma_{11}, \sigma_{22})$

Figura 6.9 Envoltentes de fallo de la lámina de CF/PA para los criterios Tsai-Wu, Puck-Schürmann, Micromecánica Computacional y LaRC05, y resultados Experimentales).

En el plano (σ_{22}, τ_{12}) (Figura 6.9a) los modelos muestran un comportamiento similar a tracción transversal. En la compresión transversal, en cambio, las diferencias son mayores. Las envolventes LaRC05 y Puck-Schürmann son prácticamente iguales puesto que se basan en el mismo fenómeno. En el plano $(\sigma_{11}, \sigma_{22})$ (Figura 6.9b) las diferencias son mayores entre el criterio de LaRC05 y el modelo de micromecánica, principalmente a compresión biaxial y para la zona de tracción longitudinal. Estos resultados evidencian la necesidad de una caracterización experimental más completa, que incluya ensayos biaxiales, para poder validar y mejorar los modelos propuestos.

En la Figura 6.10 se muestran las envolventes de fallo resultantes del criterio de LaRC05 para las diferentes configuraciones de la lámina dentro del laminado determinadas en esta tesis. El efecto in situ es notable, con un aumento significativo de la resistencia en configuraciones de capa con restricciones. Esta mejora se produce para los modos de fallo dependientes del comportamiento de la matriz. También se incluyen los resultados experimentales obtenidos para el laminado unidireccional (caracterizados en el Capítulo 4).

6.3. Fallo último de laminados entallados

Los laminados multidireccionales pueden acumular daño y redistribuir la carga tras el inicio del mismo, soportando un aumento considerable de carga antes del fallo último UF (*Ultimate Failure*) [184]. El comportamiento al fallo de un laminado entallado depende de muchas variables, como la configuración del laminado, la forma y el tamaño de la entalla, el tipo de carga, etc., lo que da lugar a complejos mecanismos de fallo. Existen diferentes modelos de fallo para predecir la resistencia a la entalla de un laminado [185], generalmente clasificados en tres grupos: modelos basados en el estado tensional, modelos de mecánica de la fractura y modelos de daño progresivo. La predicción de estos dos últimos es más precisa, pero por otro lado requieren una caracterización completa y compleja del material y un alto coste computacional, lo que los hace inadecuados para modelos de diseño. Por el contrario, los modelos basados en el estado tensional proporcionan una predicción razonablemente precisa de la resistencia a la entalla con cálculos sencillos y una cantidad reducida de ensayos mecánicos. Esto los hace adecuados para diseños preliminares basados en estudios paramétricos, como el realizado en esta tesis para el diseño de laminados de rigidez-variable para *open-hole* OH (desarrollado en el Capítulo 7).

Uno de los primeros y de los más utilizados modelos basados en el estado tensional es el propuesto por Whitney y Nuismer [186], desarrollado para la predicción de la resistencia a la entalla de un laminado frágil. En este modelo, el fallo último se produce cuando la tensión elástica a una distancia del borde del agujero (*Point Stress Criterion* PSC), o la tensión media a lo largo de una distancia (*Average Stress Criterion* ASC) alcanza la resistencia sin entalla del laminado. Esta dimensión se conoce como distancia característica d_0 , y representa la distancia por debajo de la cual el material debe estar sometido a una tensión crítica para

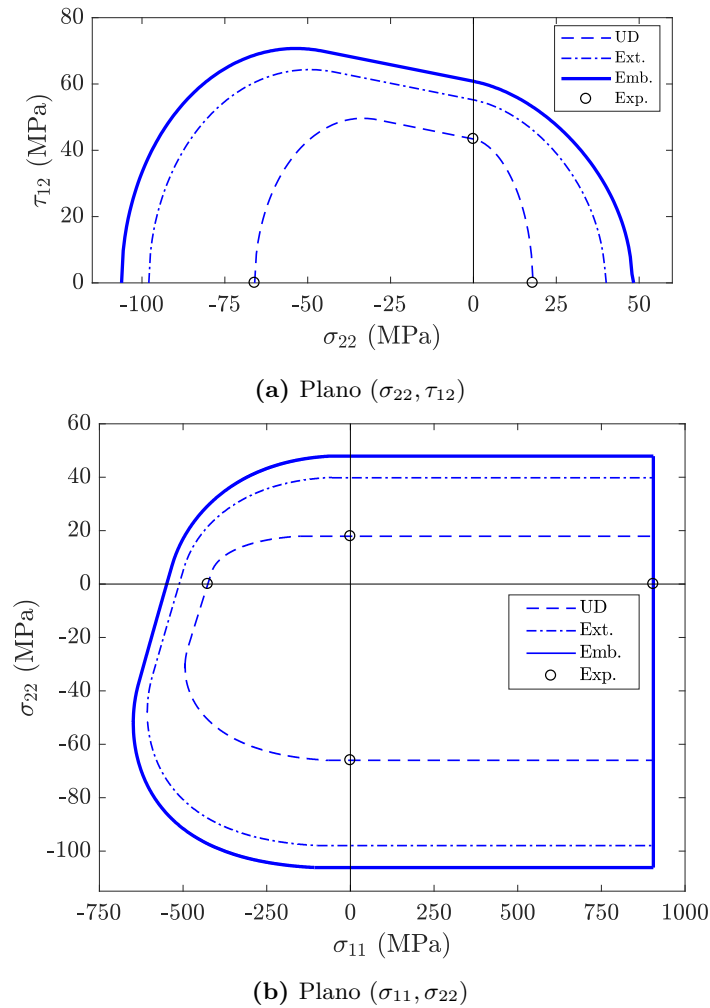


Figura 6.10 Envolturas de fallo de la lámina de CF/PA para las diferentes configuraciones dentro del laminado (UD: unidireccional, Ext.: capa fina exterior, Emb.: capa fina embebida, Exp.: resultados experimentales).

provocar el fallo último del laminado. Esta distancia habitualmente se obtiene a partir de ensayos OH del laminado.

Chen et al. [187] amplió el modelo de Whitney-Nuismer y propuso un criterio de fallo independiente del laminado, que utiliza el estado tensional y la resistencia de la capa-portante. De este modo, no es necesario medir la resistencia para cada tipo de laminado, y basta con conocer la resistencia de la lámina. Este modelo se basa en que, en los laminados dominados por la fibra, el fallo de la fibra en las capas que soportan la carga conduce al fallo último del laminado entallado. Por lo tanto, en este modelo PSC modificado, el fallo se produce cuando la tensión en las capas-portantes a la distancia d_0 desde el borde de la entalla alcanza la resistencia longitudinal del laminado unidireccional. En los laminados tradicionales, las capas-portantes suelen ser las capas de 0° , es decir, las capas cuyas fibras están orientadas

en la dirección de la carga. En los laminados dominados por la fibra y bien dispersos con un bajo número de capas a 0° , este criterio es independiente de la disposición del laminado, la forma y el tamaño de la entalla [187]. En estos casos, la distancia característica puede considerarse una propiedad del material.

En esta tesis, en el análisis del caso OH (Capítulo 7), se aplicó el modelo PSC a la capa portante, pero con algunas modificaciones debido a las características de los laminados. Las capas-portantes consideradas fueron la capa de 0° para los laminados de rigidez-constante CS (*Constant-Stiffness*) y la capa de fibra-dirigida para los laminados VS. En este último, la tensión longitudinal máxima σ_{11} , que en los laminados tradicionales se encuentra en el eje transversal que atraviesa el orificio (eje y en la Figura 6.11), está ligeramente desplazada debido a la orientación oblicua de las fibras. Por lo tanto, se definió una curva característica circular de radio $D/2 + d_0$ (Figura 6.11), donde se aplicó el criterio de fallo dado en la Ecuación 6.12. Así, el fallo último del laminado se produce cuando la tensión longitudinal σ_{11} en cualquier punto de la curva característica alcanza la resistencia a la tracción X_T de la lámina. En el caso del laminado CS, el punto de análisis está en la intersección de la curva característica con el eje y (Figura 6.11).

$$FI_{FT} = \frac{\sigma_{11}|_{r=(\frac{D}{2}+d_0)}}{X_T} = 1 \quad (6.12)$$

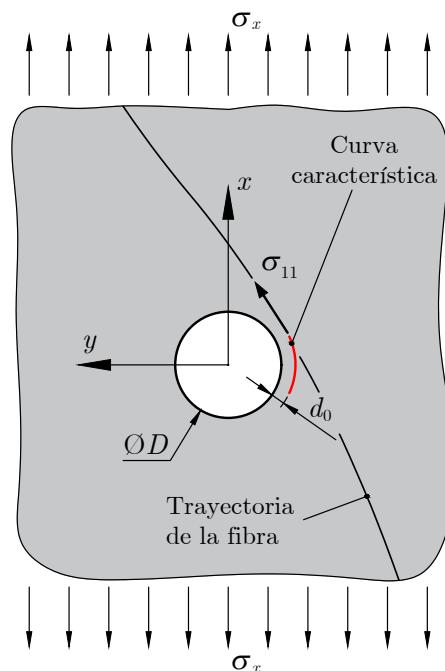


Figura 6.11 Aplicación del modelo PSC de fallo último en la capa-portante de fibra-dirigida.

La distancia característica d_0 fue considerada como una propiedad del laminado independiente del tamaño del agujero, basándose en los resultados publicados por Chen et al. [187] para laminados bien dispersos con un comportamiento dominado por la fibra. La distancia característica se determinó mediante la realización de ensayos OH a tracción en laminados de referencia, como se verá en el Capítulo 7.

6.4. Conclusiones del Capítulo 6

En este capítulo se han desarrollado diferentes modelos para la predicción del comportamiento mecánico de los laminados de cFRTP impresos, basados en los empleados para los composites tradicionales.

El modelo multiescala (modelo micromecánico de Chamis y modelo de vacíos de Rodríguez) empleado para la estimación de las propiedades de lámina se ajustó correctamente a las propiedades de lámina obtenidas en la caracterización experimental, para unas propiedades de los constituyentes coherentes. El modelo de vacíos de Rodríguez tiene en cuenta el efecto de la mesoestructura particular generada en el proceso de impresión 3D por extrusión.

Se utilizó el criterio de LaRC para la determinación del fallo de la primera capa FPF y para la representación de las envolventes de fallo de las diferentes configuraciones de una capa dentro del laminado. Se constató la necesidad de un mayor desarrollo y validación experimental en este modelo. Por último, el criterio PSC de fallo último de laminados entallados fue extendido a los laminados VS con capas-portantes de fibra-dirigida.

Todos estos modelos se emplean en el Capítulo 7 para el diseño de laminados de rigidez-variable, y son evaluados frente a los resultados experimentales (Sección 7.4).

Capítulo 7

Diseño de un laminado de rigidez-variable para OH a tracción

En este capítulo se diseña, fabrica y ensaya un laminado VS para el caso *open-hole* a tracción OHT, y se compara con el laminado de referencia cuasi-isótropo QI (*quasi-isotropic*) para diferentes tamaños de agujero. Con este demostrador se quiere evaluar la capacidad de la impresión 3D para la fabricación de laminados no-convencionales (Objetivo O.4), y validar los modelos desarrollados para el diseño de los mismos (Objetivo O.3).

En primer lugar, se desarrolla un modelo de EF paramétrico para el diseño del laminado VS, basado en la trayectoria de fibra definida en el Capítulo 5 y en los modelos multiescala y de fallo desarrollados en el Capítulo 6. Con este modelo se analiza el comportamiento del laminado y se identifican las configuraciones más prometedoras. Por último, se fabrican y ensayan los laminados seleccionados, y se discuten los resultados.

7.1. Planteamiento del caso

El laminado VS diseñado está compuesto de capas de fibra-recta y capas de fibra-dirigida. El diseño y la fabricación de la capas de fibra-dirigida se llevó a cabo tal y como se describe en la Sección 5.2, y se muestra en la Figura 7.1. Los contornos de la superficie de referencia se separaron lo suficiente como para introducir dos anillos de CF/PA en los extremos de la superficie de control (Figura 7.1a), y se fijó un ángulo mínimo de 10° tanto para T_0 como para T_1 . De este modo, se consigue una cantidad aceptable de material de refuerzo CF/PA, sin una desviación excesiva de la orientación de las fibras respecto a la trayectoria de referencia (Sección 5.2.3). Utilizando esta estrategia de fabricación, hasta el 80% de la superficie de la capa es rellenada con material de refuerzo CF/PA (Figura 7.1b). De este modo, se obtuvo hasta un 25% de fracción de volumen de fibra, mientras que para una capa unidireccional de CF/PA completamente rellena esta fracción alcanzó alrededor del 31,4% (Sección 3.3.2).

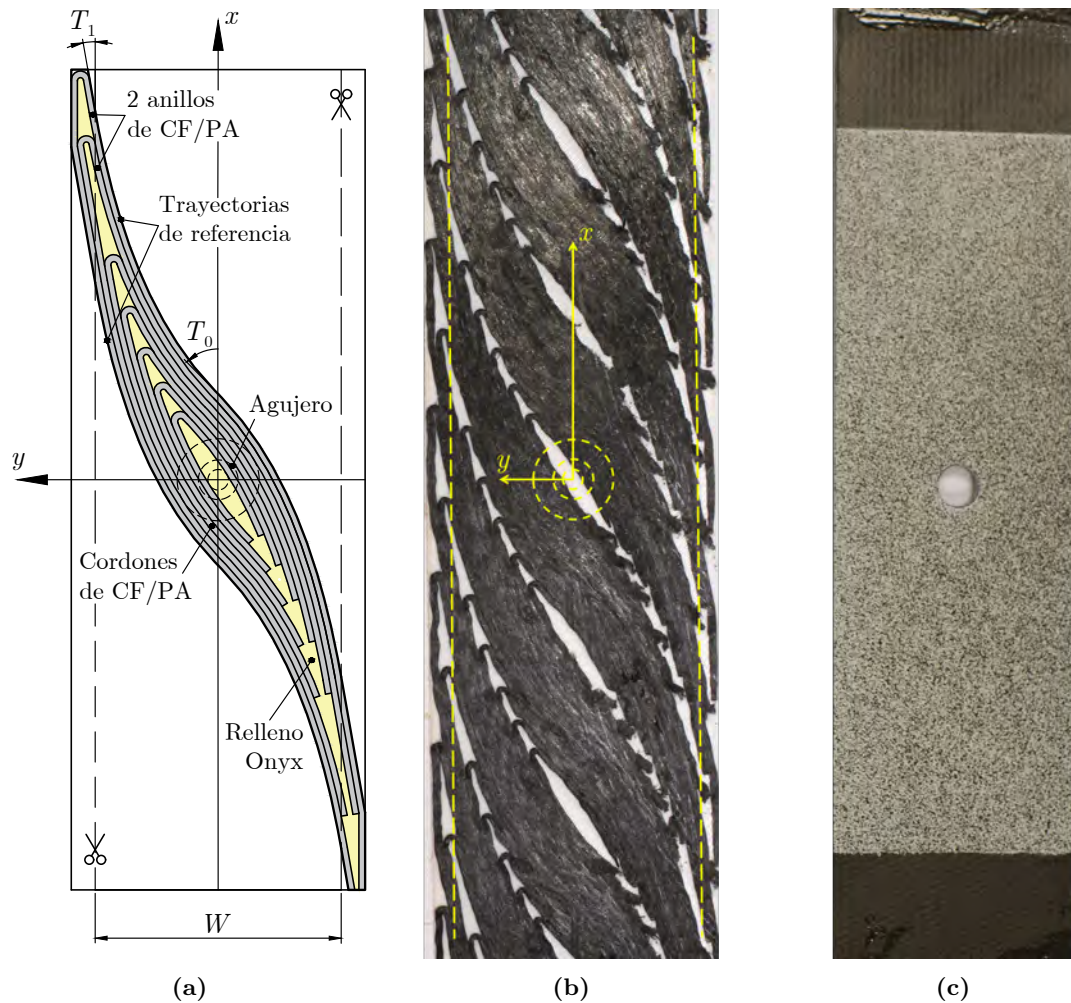


Figura 7.1 Diseño y fabricación de la probeta OH: (a) configuración del relleno de la capa con fibra-dirigida, (b) capa con fibra-dirigida a $\langle 45|10 \rangle$ impresa sobre una capa de Nylon blanco, y (c) probeta con agujero de $\varnothing 6$ mm preparada para ensayo OHT.

La dirección axial de carga a tracción fue el eje x , y la orientación de la fibra $\theta(y)$ se definió con respecto a este eje, como se muestra en la Figura 7.1a. Las dimensiones de las probetas se establecieron siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D5766 para los ensayos OHT [188]. La anchura W de la probeta fue de 36 mm, con un laminado simétrico y equilibrado de 16 capas, lo que resultó en un espesor nominal de 2 mm. El diámetro del agujero de la configuración de referencia fue de $\varnothing 6$ mm, pero también se analizaron configuraciones con agujeros de $\varnothing 3$ mm (mitad de la referencia) y $\varnothing 12$ mm (doble de la referencia), lo que dio una relación entre la anchura de la probeta y el diámetro del agujero de 6, 12 y 3, respectivamente. En la Figura 7.1c se muestra el aspecto final de una probeta con agujero de $\varnothing 6$ mm. El método de fabricación y preparación de las probetas se describe en la Sección 7.3.1.

Las características de los dos tipos de laminados estudiados se muestran en la Tabla 7.1. El laminado QI presenta la estructura estándar, con capas orientadas a 0° , $\pm 45^\circ$ y

90°, en una proporción porcentual de 25/50/25, respectivamente. El laminado VS diseñado combina un 50 % de capas de fibra-dirigida $\pm\langle T_0|T_1 \rangle$, con capas estándar de fibra-recta en un 25 % a $\pm 45^\circ$ y en un 25 % a 90° . Se incluyeron capas de fibra-recta para minimizar el efecto de los defectos de fabricación en las capas de fibra-dirigida y para rigidizar las direcciones más débiles, consiguiendo así un diseño robusto. Esta configuración de laminado fue el resultado de un análisis preliminar realizado con el modelo FE paramétrico que se describe a continuación (Sección 7.2.1). Cabe señalar que el laminado VS no contenía capas de fibra-recta en la dirección de la carga (capas de 0°), ya que se buscaba un comportamiento diferente al de los laminados tradicionales. A partir de ahora, el laminado de rigidez-variable con las características de la Tabla 7.1 se denominará VS $\langle T_0|T_1 \rangle$.

Tabla 7.1 Características de los laminados QI y VS estudiados.

Laminado	Designación	Orientación fibra (°)	Ratio capas (%)
Cuasi-isótropo	QI	0/ ± 45 /90	25/50/25
Rigidez-variable	VS $\langle T_0 T_1 \rangle$	$\pm\langle T_0 T_1 \rangle$ / ± 45 /90	50/25/25

7.2. Diseño del laminado

7.2.1. Metodología

Con este planteamiento, las variables de diseño del laminado VS se redujeron a dos: la orientación de la fibra en el centro T_0 y la orientación de la fibra en el borde libre T_1 . Estas orientaciones fueron determinadas mediante un estudio paramétrico en el rango de ángulos $\langle T_0|T_1 \rangle$ potenciales siguiendo un procedimiento similar al aplicado por Lopes et al. [6] para paneles VS y utilizando el software comercial de elementos finitos Abaqus [189]. Este modelo paramétrico estima las cargas OHT a las que se produce el inicio del daño (FPF) y el fallo final (UF) para cada configuración de laminado. Para ello, se implementaron los modelos de fallo del Capítulo 6, basados en el estado tensional, en la subrutina de Fortran UVARM (*User defined VARIables at FE Material points*). Por otra parte, se determinó la rigidez en el plano (lineal y de cizalladura) para cada configuración de laminado.

En este modelo paramétrico orientado al diseño, no se hizo distinción entre las zonas de refuerzo de CF/PA y de relleno de Onyx de las capas con fibra-dirigida, y se utilizaron propiedades homogeneizadas. Se consideró que estas propiedades homogeneizadas varían en la capa con respecto a la posición transversal y , según los modelos desarrollados en las Secciones 5.2 y 6.1. Esta configuración del estudio paramétrico fue implementada en un *script* de Python desarrollado para Abaqus, cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 7.2.

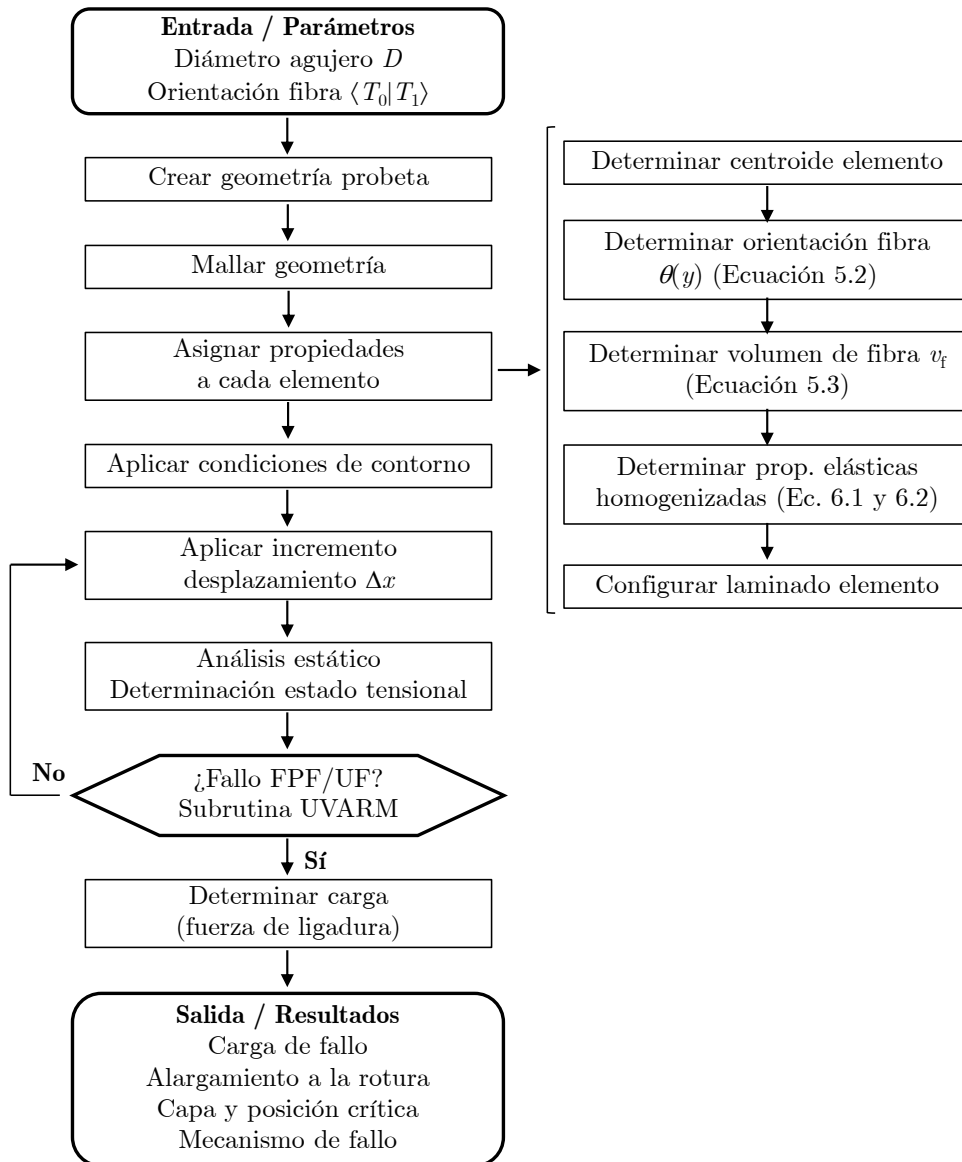


Figura 7.2 Diagrama de flujo del modelo paramétrico implementado en un *script* de Python para Abaqus.

El primer paso del modelo es la creación de la geometría plana de probeta. La longitud de la probeta en el modelo se consideró 3 veces su anchura W , lo cual es suficiente para garantizar que las condiciones de contorno no alteran el comportamiento de la zona crítica. El diámetro D del agujero, necesario para la creación de la geometría, es uno de los parámetros de entrada de este modelo.

Por razones de eficiencia, en el mallado se utilizaron elementos placa. Es decir, se consideró que el fallo es debido principalmente a los componentes en el plano del tensor de tensiones, y que el comportamiento está dominado por la fibra, con poco daño subcrítico y poca

delaminación. Se utilizaron elementos cuadriláteros de integración reducida (S4R), con un tamaño general de $1/44$ de la anchura de la probeta W . En el caso de los laminados VS, a cada elemento del modelo FE se le asocio un laminado y propiedades de material homogeneizadas para las capas con fibra-dirigida (Figura 7.2). Tanto la orientación de la fibra como las propiedades homogeneizadas se determinaron a partir de la posición del centroide de cada elemento, y utilizando las ecuaciones presentadas en las Secciones 5.2 y 6.1. Por lo tanto, la variación de la orientación de las fibras puede considerarse discreta en el modelo. Entre dos elementos vecinos, la máxima diferencia en la orientación de las fibras fue de $3,6^\circ$.

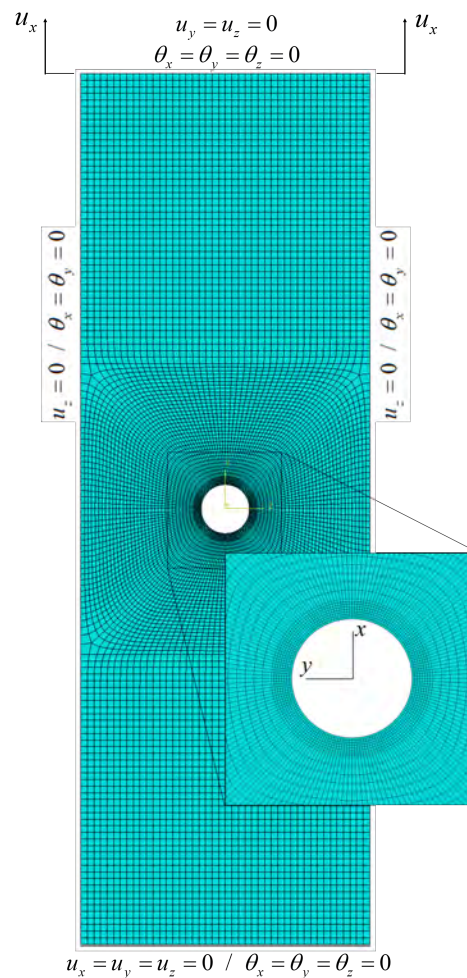


Figura 7.3 Condiciones de contorno y mallado del modelo FE desarrollado para el cálculo de la resistencia a OHT. Se aplicó una malla más fina al contorno del agujero para lograr una predicción precisa.

En el contorno de los agujeros se utilizó una densidad de malla superior, con elementos de alrededor de $0,13$ mm de longitud (Figura 7.3). Esto proporcionó una resolución suficiente como para distinguir la resistencia de los diferentes laminados al aplicar el criterio PSC en la curva característica. En el análisis FPF, el tamaño de malla influye en la predicción del

daño en el borde del agujero y, por tanto, en el cálculo de la resistencia del laminado. Cuanto menor sea el tamaño del elemento, menor será el valor de la resistencia. Green et al. [184] observaron en laminados QI entallados, que el daño subcrítico (fractura de la matriz) se inicia en las capas no alineadas a la carga, acompañado de zonas de delaminación local de tamaño similar al espesor de la capa. Por este motivo, en este modelo se decidió utilizar un tamaño de malla en el borde del agujero similar al grosor de la capa (Figura 7.3).

A continuación, en el modelo FE (Figura 7.2) se establecieron las condiciones de contorno del ensayo OHT según la Figura 7.3:

- En el borde inferior, se modelizó la condición de empotramiento restringiendo todos los grados de libertad.
- En el borde superior, se impuso un desplazamiento longitudinal positivo en la dirección axial x , y se restringieron todos los demás grados de libertad.
- En los bordes libres laterales, se restringieron los grados de libertad fuera del plano.

Los criterios de fallo (FPF y UF) descritos en las Secciones 6.2 y 6.3 fueron implementados en una subrutina Fortran UVARM. En la Figura 7.4 se muestran los diagramas de flujo de ambos criterios. La subrutina posprocesa los componentes tensionales para el cálculo de los índices de fallo de los criterios de LaR05, y se ejecuta en cada incremento de desplazamiento y para cada punto de integración del modelo FE. Un incremento gradual y refinado del desplazamiento garantiza una medida precisa del nivel de carga en el que se cumplen los criterios de FPF y UF. En el criterio PSC aplicado para la obtención del fallo último (Figura 7.4b), la resistencia a la tracción longitudinal X_T de la capa de fibra-dirigida se obtuvo a partir del proceso de homogeneización de propiedades mecánicas (Ecuación 6.3). En este criterio, la distancia característica d_0 fue considerada como una propiedad del laminado independiente del tamaño del agujero, basándose en los resultados publicados por Chen et al. [187] para laminados bien dispersos con un comportamiento dominado por la fibra. La distancia característica se determinó mediante la realización de ensayos OH a tracción en laminados de referencia con agujero de $\varnothing 6$ mm. En el modelo, el nivel de carga es determinado por medio de la fuerza de reacción axial producida en la sujeción de la probeta, a partir de la cual se calcula la resistencia OHT utilizando el área de la sección transversal nominal (sin tener en cuenta el agujero).

La rigidez en el plano (E_x , E_y y G_{xy}) de las diferentes configuraciones se determinó mediante tres modelos de FE desarrollados a partir del modelo de resistencia descrito anteriormente. En estos modelos, se consideró una longitud de probeta de 36 mm (igual a la anchura W). Se utilizaron elementos placa, con un tamaño general de $1/44$ de la anchura de la probeta. En este caso, no se redujo el tamaño de malla alrededor del agujero, ya que tiene poca influencia en la rigidez global de la probeta. Las condiciones de contorno aplicadas para la determinación de la rigidez lineal fueron las mismas que las aplicadas en el modelo FE

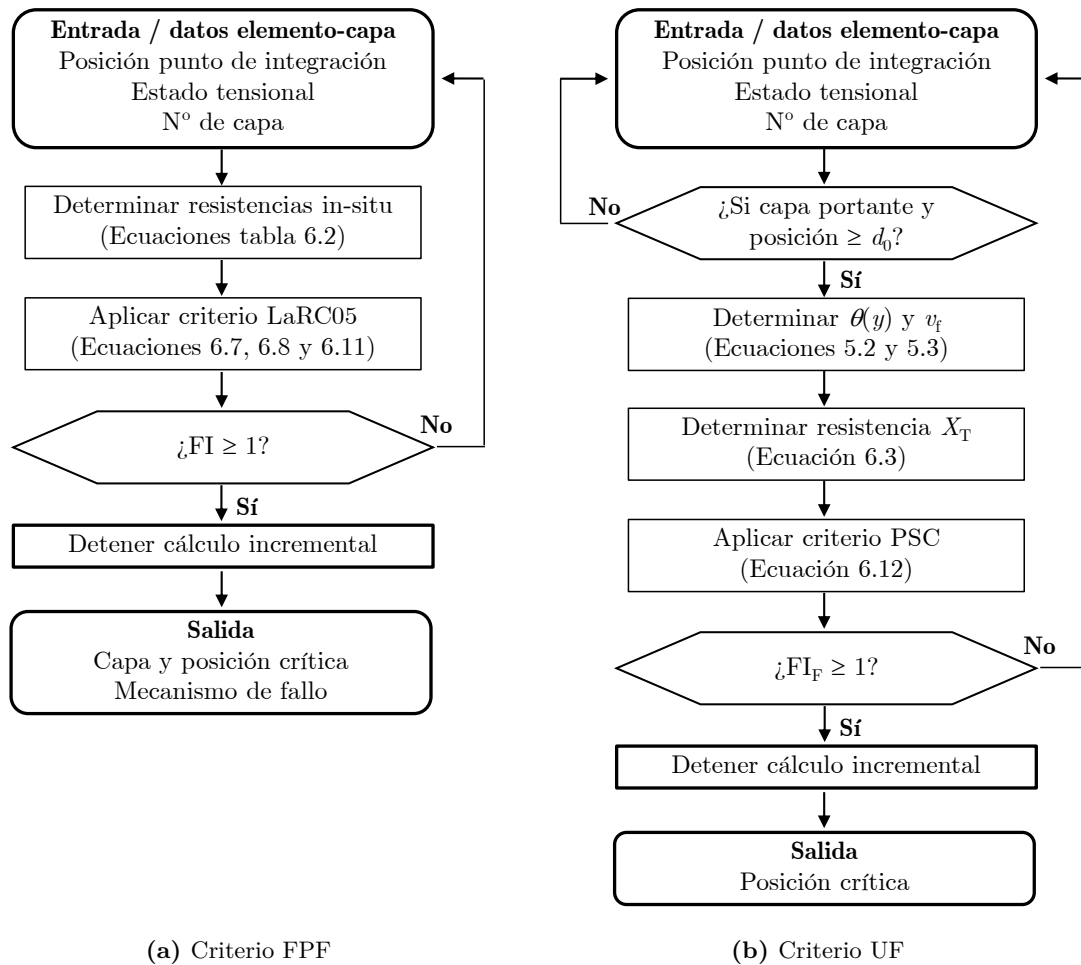


Figura 7.4 Diagramas de flujo de la subrutina UVARM para la aplicación de los criterios de fallo.

de resistencia (Figura 7.3), pero con orientaciones de fibra complementarias en el caso de la rigidez transversal. Para el caso de la rigidez a cizalladura G_{xy} , se impuso un desplazamiento transversal en el borde superior (eje y), manteniendo el borde inferior restringido.

Los cálculos del modelo FE paramétrico se realizaron de forma discreta para cada 1° en T_0 en el rango de $10^\circ - 90^\circ$, y para cada 5° en T_1 en el rango de $10^\circ - 40^\circ$. Tal y como se justifica en la Sección 5.2.3, se recomienda un ángulo mínimo de 20° para T_0 y un ángulo mínimo de 10° para T_1 para garantizar una orientación de fibra cercana a la trayectoria de referencia.

7.2.2. Resultados del modelo

Las resistencias FPF y UF del caso OHT para diferentes combinaciones de $VS\langle T_0|T_1 \rangle$ y para el agujero de referencia de $\varnothing 6$ mm se representan en la Figura 7.5. Cada curva corresponde a un valor de T_1 , y las resistencias del laminado QI de referencia se representan

en líneas discontinuas. La mayor resistencia (FPF y UF) se produce con el ángulo T_1 más bajo de 10° , es decir, con una orientación de fibra en los bordes libres de la probeta cercana a la dirección de carga. En cuanto a T_0 , la máxima resistencia se alcanza para valores entre 40° y 50° . Para valores más bajos, es decir, con una orientación de fibra cercana a la dirección de carga, el fallo se inicia en el borde del agujero, al igual que en el laminado QI. Por el contrario, para valores altos de T_0 , el fallo se inicia en el borde libre, fuera del agujero. La resistencia máxima se produce en la transición de la fractura de una zona a otra, proporcionando una mejora significativa con respecto al laminado QI. De hecho, muchas de las combinaciones de $VS\langle T_0|T_1 \rangle$ son más resistentes que el laminado QI (Figura 7.5).

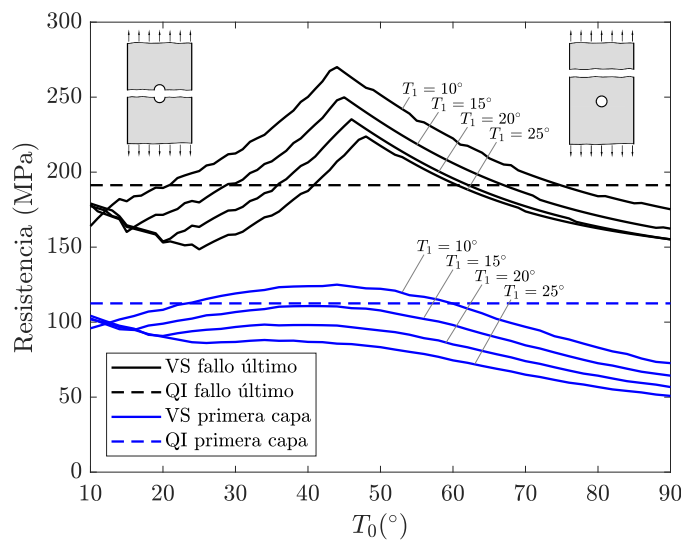


Figura 7.5 Curvas de resistencia FPF y UF del laminado VS para el caso de referencia de agujero de $\varnothing 6$ mm. A valores de T_0 inferiores al de la resistencia máxima, la fractura se produce a través del agujero, mientras que para valores superiores se produce fuera del agujero.

El motivo del mejor comportamiento del laminado VS en comparación con el laminado QI es la distribución favorable de la carga a lo largo de la anchura (coordenada y) de la probeta, tal y como se muestra en los mapas del índice de fallo de la fibra de la Figura 7.6. En el laminado QI (Figura 7.6a), la zona más tensionada se encuentra concentrada en el vértice del agujero, debido al efecto de concentración de tensiones. En el laminado VS, las configuraciones para las que la resistencia OHT es alta presentan valores medios de la orientación de la fibra en la línea central (T_0) y valores pequeños en los bordes libres de la probeta (T_1). Esta configuración es similar a la mostrada en el ejemplo de la Figura 7.1b. La rigidez axial local es elevada en las zonas del laminado donde las fibras están alineadas con la dirección de carga. Esto hace que la mayor parte de la carga sea soportada por las regiones de alta rigidez del laminado cerca de los bordes libres de la probeta (Figura 7.6b) y que la sección central sólo soporte una pequeña fracción de la carga, lo que la hace muy resistente frente a la carga OHT. Además, en el laminado VS una mayor parte del laminado contribuye

a la capacidad de carga de la probeta, ya que el valor del índice de fallo crítico se distribuye más uniformemente en la probeta (Figura 7.6b).

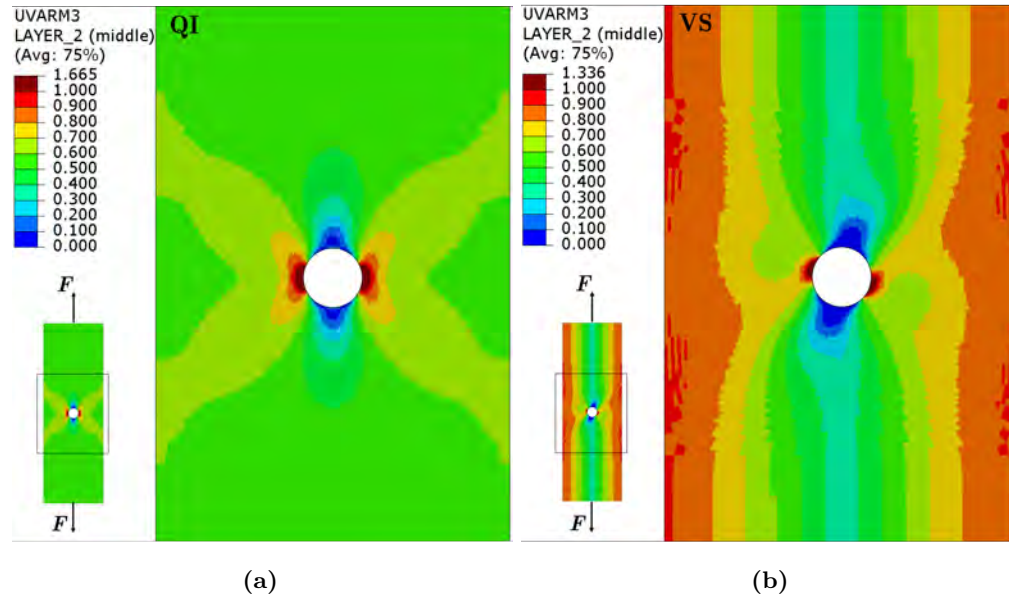


Figura 7.6 Índice de fallo de la fibra a tracción en la capa-portante para el caso de un agujero de $\varnothing 6$ mm y en condiciones de rotura final: (a) capa de 0° del laminado QI, y (b) capa de fibra-dirigida del laminado VS $\langle 42|10 \rangle$.

El inicio del daño o FPF, tanto para el laminado QI como para el VS, se produce en el vértice del agujero de la capa de 90° debido al fallo a tracción de la matriz. Esto ocurre para el laminado QI a aproximadamente el 60 % de la carga última. También en este caso, la resistencia FPF del laminado VS es mayor que la del laminado QI para valores medios de T_0 y bajos de T_1 (Figura 7.5). Esto puede ser debido a la redistribución de la carga, es decir, la zona central del laminado VS está descargada y por lo tanto el material en esta zona sufre menor daño.

En la Figura 7.7 se muestra la rigidez en el plano del laminado VS frente al laminado QI para la orientación óptima de fibra en el borde libre T_1 de 10° . La rigidez lineal del laminado VS es menor que la del laminado QI, excepto para valores bajos y altos de T_0 , donde la fibra está alineada con los ejes x e y respectivamente. Esta disminución de la rigidez se debe a la menor cantidad de fibra en las capas de fibra-dirigida en comparación con las capas de fibra-recta, y al hecho de que el laminado QI contiene láminas a 0° , que proporcionan la mayor rigidez axial. En general, cuanto mayor es el ángulo de T_0 , menor es la rigidez axial E_x y mayor la rigidez transversal E_y . Se puede concluir que el laminado VS más equilibrado es el VS $\langle 42|10 \rangle$ que muestra una rigidez axial y transversal similar al del laminado QI, y una mayor rigidez a la cizalladura. Para esta configuración óptima, la resistencia OHT es un 36,2 % mayor que la del laminado QI, y la rigidez lineal es un 13,2 % menor, según el modelo.

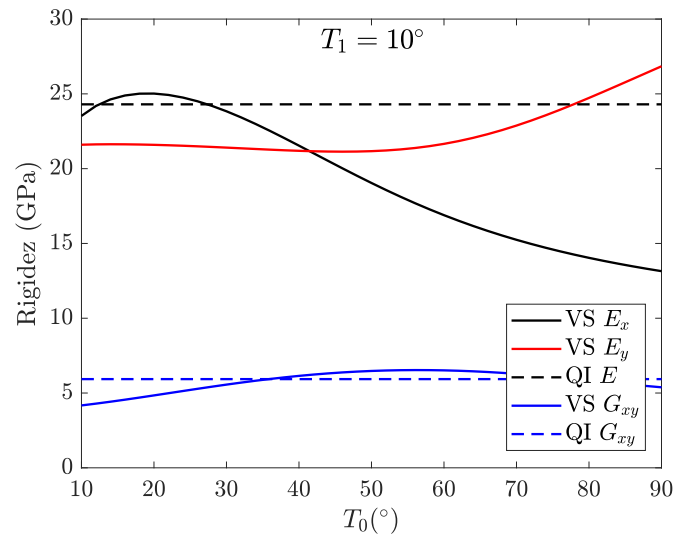


Figura 7.7 Rigidez en el plano del laminado VS para el caso de referencia de $\varnothing 6$ mm y una orientación óptima T_1 de 10° .

El comportamiento OHT del laminado VS para diferentes tamaños de agujero se muestra en la Figura 7.8, para la orientación óptima de fibra en el borde libre T_1 de 10° . Se observa que cuanto mayor es el tamaño del agujero, mayor es la inclinación de la fibra en la zona central T_0 . Esto da lugar a una mayor curvatura de las fibras, lo que permite superar la discontinuidad geométrica producida por el agujero y transferir la carga de la zona central a la banda rígida exterior, lejos del agujero. Además, para ángulos T_0 superiores a 55° , el fallo comienza en el borde libre exterior para los diferentes tamaños de agujero, y la resistencia del laminado VS apenas se ve afectada por la presencia del agujero central (Figura 7.8).

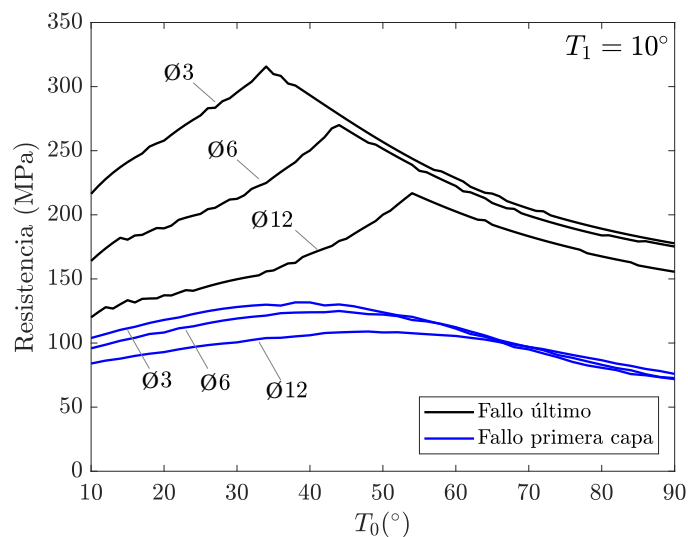


Figura 7.8 Resistencia OHT de los laminados VS para diferentes tamaños de agujero con una orientación óptima T_1 de 10° . Los diámetros están en mm.

Los valores de resistencia última se determinaron utilizando el criterio PSC, que requiere del conocimiento de la distancia característica d_0 , como se describe en la Sección 6.3. Esta calibración del modelo se llevó a cabo para cada tipo de laminado mediante la realización de ensayos OHT sobre configuraciones de referencia. En el laminado QI, la calibración se realizó para un agujero de $\varnothing 6$ mm, y la distancia característica obtenida fue de 0,95 mm. En el laminado VS, la calibración se realizó para una combinación de VS<40|10> y agujero de $\varnothing 6$ mm, y la distancia característica obtenida fue de 0,7 mm. Esta diferencia entre los laminados puede deberse a la configuración del propio laminado y al hecho de que se utilizan propiedades homogeneizadas en el caso del laminado VS. Estos valores de distancia característica se utilizaron para predecir la resistencia del resto de tamaños de agujero y combinaciones de $\langle T_0|T_1 \rangle$ en el caso del laminado VS. El procedimiento experimental de los ensayos OHT se describe a continuación (Sección 7.3.1).

7.3. Validación experimental

7.3.1. Plan de ensayos y metodología

El tipo de laminado y el tamaño del agujero de los ensayos OHT realizados se muestran en las dos primeras columnas de la Tabla 7.3. Se ensayaron tres tamaños de agujero ($\varnothing 3$, $\varnothing 6$ and $\varnothing 12$ mm), además del caso sin agujero para el laminado QI. Los laminados VS se ensayaron en las configuraciones óptimas según los resultados del modelo FE paramétrico (Sección 7.2.2), y en incrementos de ángulo T_0 de 5°: VS<35|10> para $\varnothing 3$ mm, VS<50|10> para $\varnothing 12$ mm y para el agujero de $\varnothing 6$ mm dos configuraciones (VS<40|10> y VS<45|10>). Estas últimas se llevaron a cabo para comprobar el cambio de la zona de fractura del agujero al borde exterior.

Las dimensiones de las probetas y la metodología de ensayo se establecieron siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM D5766 [188]. La longitud de las probetas fue de 250 mm, con una anchura y un grosor nominales de 36 mm y 2 mm, respectivamente, tal y como se describe en la Sección 7.1.

Las secuencias de apilamiento de las 16 capas de los laminados QI y VS se muestran en la Tabla 7.2. El objetivo fue minimizar la diferencia de orientación de las fibras de las capas adyacentes y reducir así la delaminación y la fractura de la matriz. En la fabricación de las probetas se utilizó una sola capa de Onyx de suelo y de techo, lo que dio lugar a un laminado de 18 capas. Estas dos capas exteriores no se tuvieron en cuenta para la sección transversal nominal tanto en el modelo como en el tratamiento de los resultados experimentales. Para garantizar una compactación suficiente del cordón impreso y, por tanto, una adhesión correcta entre las capas, se tuvo especial cuidado en el nivelado de la mesa y en el ajuste de la altura de las boquillas. A pesar de ello, el espesor medio de las probetas impresas fue de $2,10 \pm 0,05$ mm, un 4,8% mayor que el espesor nominal.

Tabla 7.2 Secuencia de apilamiento de los laminados QI y VS estudiados.

Laminado	Designación	Secuencia de apilamiento
Cuasi-isótropo	QI	$[-45/0/45/90]_{2s}$
Rigidez-variable	VS $\langle T_0 T_1 \rangle$	$[-45/+\langle T_0 T_1 \rangle/-\langle T_0 T_1 \rangle/90/45/-\langle T_0 T_1 \rangle/+\langle T_0 T_1 \rangle/90]_s$

Las probetas fueron impresas una a una, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 5.3. El relleno concéntrico de la superficie de control creó contornos en el borde libre cuya orientación no coincidía con la trayectoria de referencia (véase la Figura 7.1b). Por lo tanto, las probetas fueron impresas con una sobre-anchura, que posteriormente fue eliminada hasta la anchura nominal W en una lijadora-pulidora con papel SiC de grano 240. Tras este procedimiento, la anchura media de las probetas fue de $35,95 \pm 0,06$ mm.

Los agujeros fueron mecanizados con fresas frontales de acabado a una velocidad de avance de 100 mm/min y una velocidad de corte de 56 m/min. Las probetas se fijaron previamente entre dos plantillas de acero para minimizar la delaminación u otros daños en el material que rodea el agujero. La posición relativa del agujero con respecto a la trayectoria de referencia de la fibra en las capas de fibra-dirigida se muestra en las Figuras 7.1a y 7.1b. El agujero se mecanizó en el centro de la superficie de control, y no se aplicó ningún desfase axial entre capas sucesivas. El agujero no se obtuvo directamente de la impresión debido a que no es posible producir las trayectorias deseadas en la zona del agujero con las estrategias de relleno disponibles en la impresora Mark Two (descritas en la Sección 5.1). Este procedimiento incluiría fibra continua en el contorno del agujero (refuerzo local), lo que queda fuera del alcance de este estudio, más centrado en el comportamiento global del laminado.

Se utilizaron talones en las probetas QI sin agujero y en todas las probetas VS, asegurando así una transferencia de carga adecuada y la fractura de la probeta en la zona calibrada. Dado que el PA es un polímero higroscópico, todas las probetas fueron acondicionadas antes del ensayo. Se ensayaron tres probetas para cada configuración de laminado.

Los ensayos cuasi-estáticos OHT fueron realizados en una máquina de ensayos universal (Zwick/Roell) equipada con una célula de carga de 50 kN y a una velocidad de 2 mm/min. La deformación longitudinal de las probetas se midió con un extensómetro Zwick/Roell con una longitud calibrada de 80 mm, mientras que el estado de deformaciones se analizó mediante el sistema de correlación digital de imágenes (DIC) Gom-Aramis. El área de medición del sistema DIC fue de 100×85 mm² con una resolución de 5 Mpx. El tamaño del *subset* fue de 19 píxel \times 19 píxel con un paso de 15 píxel, y se capturaron imágenes a una frecuencia de 3 fps.

7.3.2. Resultados de los ensayos

Las curvas de tensión-deformación resultantes de los ensayos OHT se representan en las Figuras 7.9, y las correspondientes imágenes de fractura y mapa de deformaciones DIC de los

laminados QI y VS se muestran en las Figuras 7.10 y 7.11, respectivamente. Las propiedades mecánicas obtenidas se recogen en la Tabla 7.3.

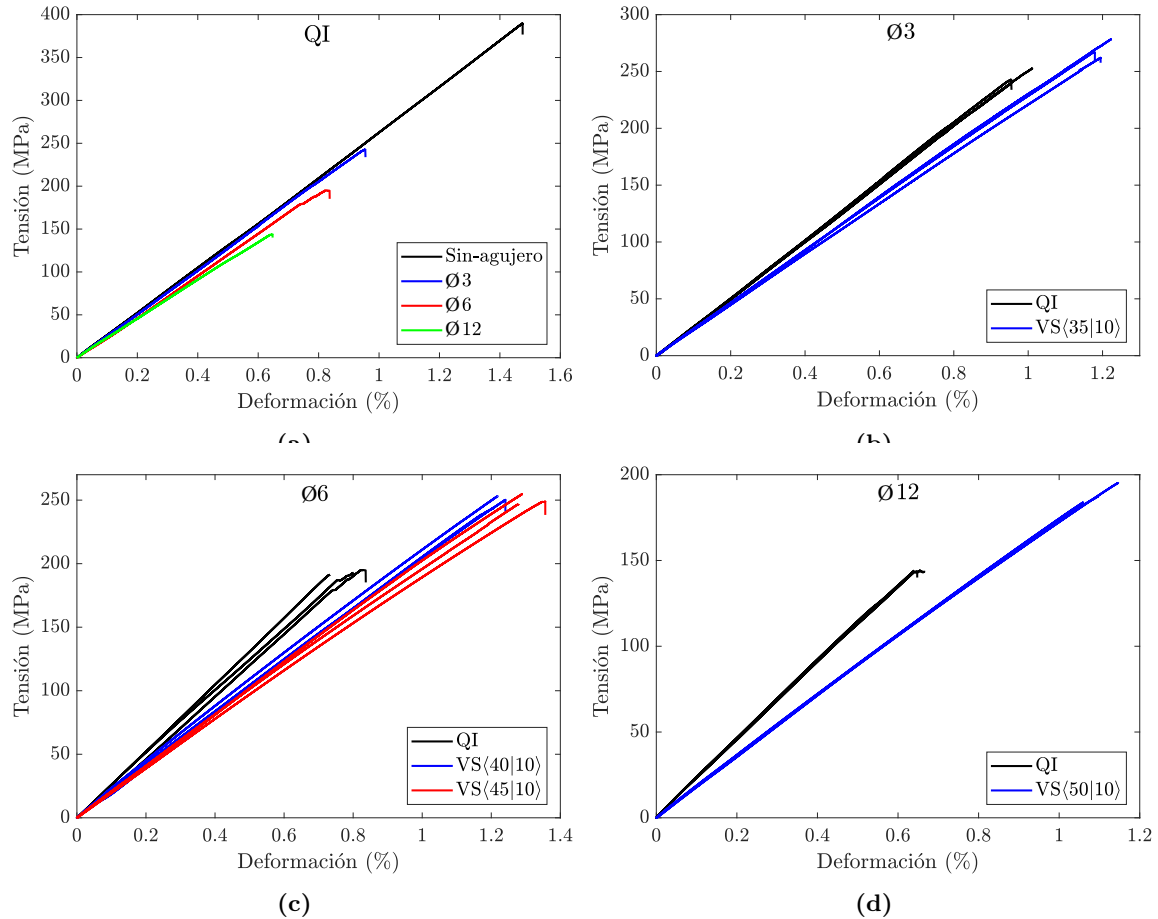


Figura 7.9 Curvas tensión-deformación de los ensayos OHT: (a) comportamiento del laminado QI para diferentes tamaños de agujero y (b), (c), y (d) comportamiento de los laminados QI y VS para tamaños de agujero de Ø3, Ø6, Ø12 mm, respectivamente. Se realizaron tres repeticiones para cada configuración.

El laminado QI presentó un comportamiento lineal y frágil para todos los casos estudiados (Figuras 7.9a y 7.10b). El plano de fractura fue transversal a la dirección de carga (Figura 7.10b), y en los casos de OH, la fractura se inició en el vértice del agujero y se propagó hacia los bordes libres. En las probetas sin agujero, se observaron varios planos de fractura, que podrían estar causados por la alta energía liberada en la rotura del laminado. El campo de deformación ε_x que se muestra en la Figura 7.10a revela un aumento considerable de la deformación en el vértice del agujero antes de la fractura. Esto puede ser debido al daño que se produce en el vértice del agujero, que redistribuye la concentración de tensiones y retrasa la aparición de la fractura final. El principal mecanismo de fallo fue la fractura de las fibras. Sin embargo, también se observó la fractura a cizalladura de la matriz en las capas de 45°, y delaminación entre las capas de 45° y 0°.

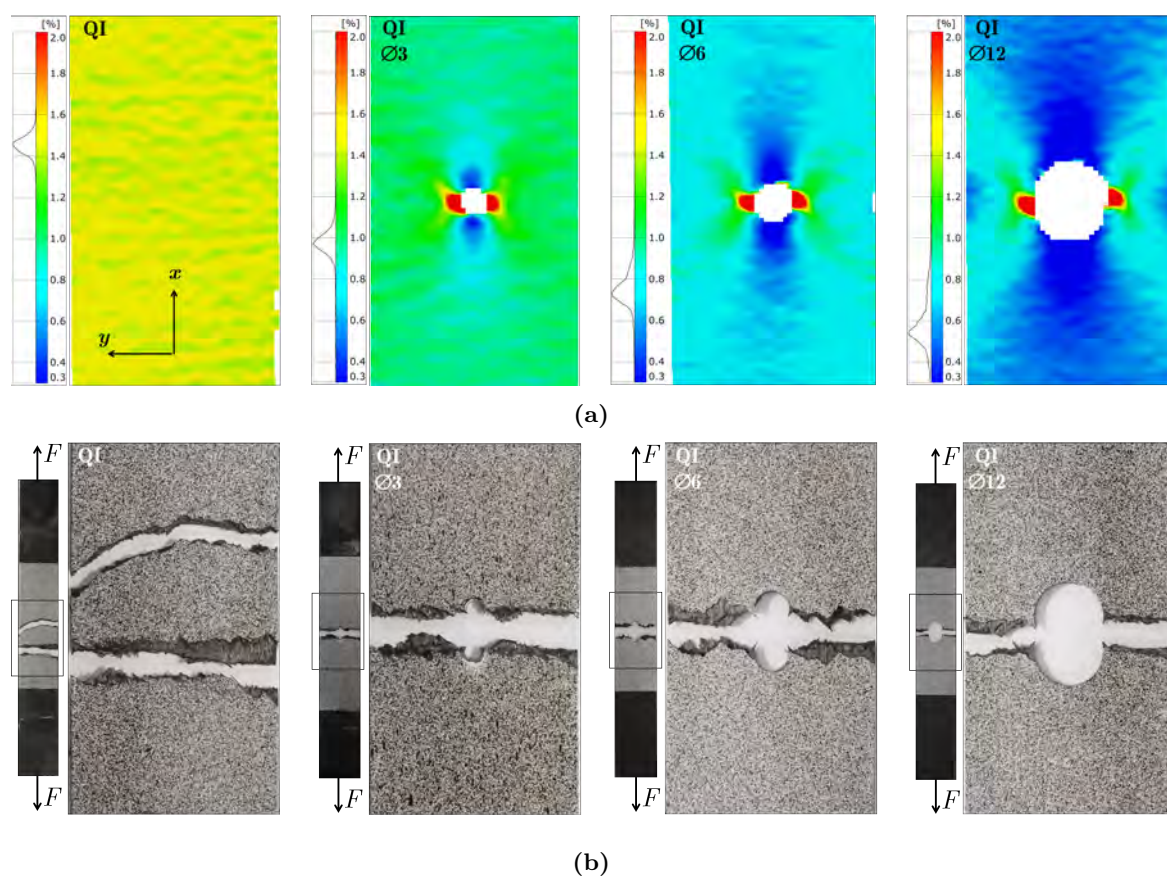


Figura 7.10 Resultados de ensayo del laminado QI sin agujero y con los diferentes tamaños de agujero: (a) mapa DIC de deformaciones ε_x en la capa exterior de 45° justo antes del fallo final, y (b) imágenes de las fracturas. Los diámetros están en mm.

El comportamiento de los laminados VS también fue lineal y frágil, como se puede ver en las Figuras 7.9 y 7.11b. El plano de fractura también fue transversal a la dirección de carga, pero algunas configuraciones se rompieron fuera del agujero, como VS $\langle 35|10 \rangle$ para $\varnothing 3$ mm y VS $\langle 45|10 \rangle$ para $\varnothing 6$ mm (Figura 7.11b). La transición de la rotura a través del agujero a la rotura fuera del agujero predicha por el modelo se confirmó para los laminados VS $\langle 40|10 \rangle$ y VS $\langle 45|10 \rangle$ con un agujero de $\varnothing 6$ mm. En las imágenes DIC justo antes de la fractura, se encontraron niveles máximos de deformación axial ε_x en los vértices del agujero y en zonas localizadas cerca del borde libre (Figura 7.11a). Estas últimas coinciden con la zona de inicio del fallo de los casos de fractura fuera del agujero (Figura 7.11b). Al igual que en los laminados QI, el mecanismo de fallo predominante fue la fractura de la fibra, pero en los laminados VS se observaron cerca del borde libre delaminaciones de forma triangular acompañadas de fractura de la matriz (Figura 7.11b).

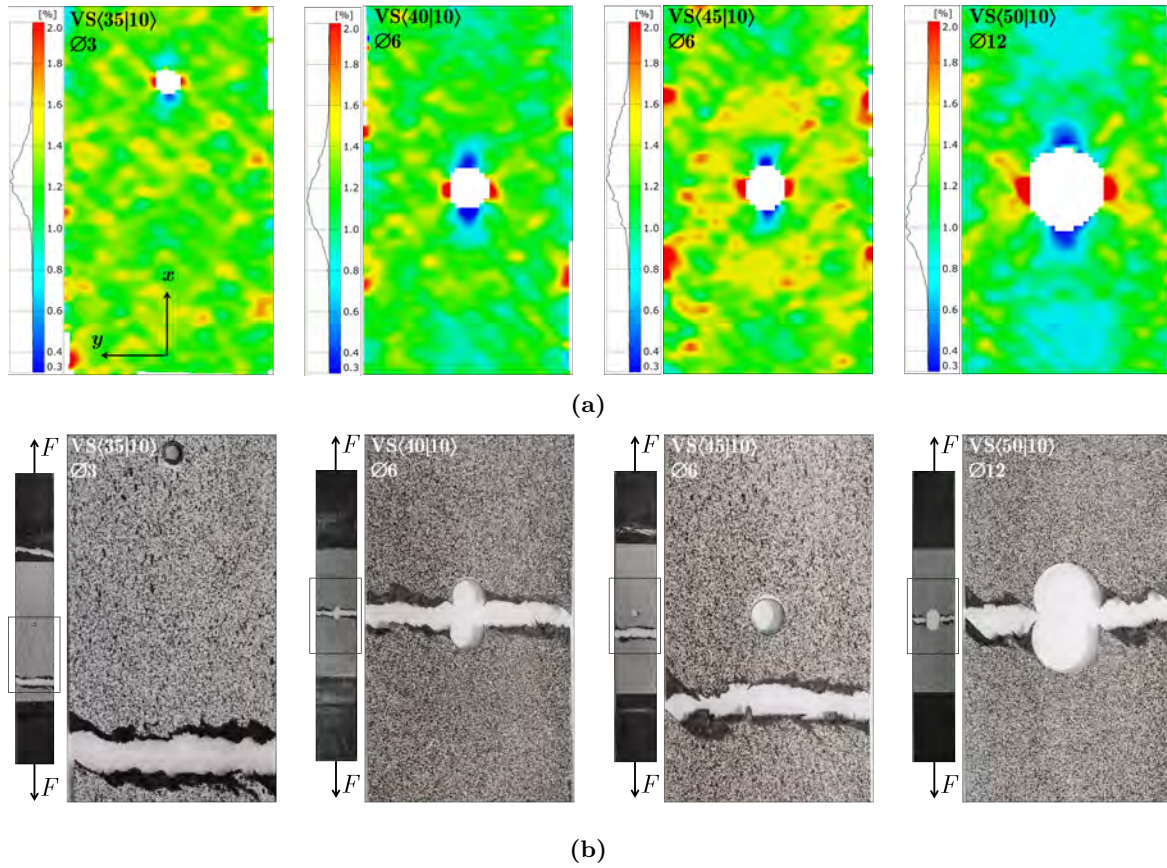


Figura 7.11 Resultados de ensayo de los laminados VS para las diferentes configuraciones y tamaños de agujero: (a) mapa DIC de deformaciones ε_x en la capa exterior de 45° justo antes del fallo final, y (b) imágenes de las fracturas. Los diámetros están en mm. Las configuraciones VS(35|10) para $\varnothing 3$ mm y VS(45|10) para $\varnothing 6$ mm se fracturaron fuera del agujero.

Tabla 7.3 Propiedades mecánicas de los laminados QI y VS ensayados. Se incluyen la resistencia OHT y el módulo E_x determinados con el modelo homogeneizado. La absorción de energía por unidad de volumen hasta la fractura es el área bajo la curva tensión-deformación.

D (mm)	Laminado	Resistencia OHT (MPa)		Módulo E_x (GPa)		Deform. última (%)	Absorción energ. (kJ/m ³)
		Ensayo	Modelo	Ensayo	Modelo	Ensayo	Ensayo
-	QI	382,6 ± 9,3	-	26,2 ± 0,4	-	1,45 ± 0,03	2756 ± 122
$\varnothing 3$	QI	244,7 ± 7,2	252.5	25,3 ± 0,1	25.7	0,97 ± 0,03	1197 ± 78
$\varnothing 3$	VS(35 10)	269,1 ± 8,4	309.8	22,8 ± 0,4	23.6	1,20 ± 0,02	1636 ± 78
$\varnothing 6$	QI	193,0 ± 1,8	191.3	25,2 ± 1,0	25.2	0,79 ± 0,05	779 ± 69
$\varnothing 6$	VS(40 10)	249,1 ± 4,7	250.2	21,2 ± 0,6	21.9	1,22 ± 0,02	1557 ± 53
$\varnothing 6$	VS(45 10)	250,1 ± 4,1	266.5	19,9 ± 0,4	20.6	1,31 ± 0,04	1683 ± 62
$\varnothing 12$	QI	144,0 ± 0,2	138.5	22,7 ± 0,2	22.9	0,65 ± 0,01	484 ± 18
$\varnothing 12$	VS(50 10)	188,8 ± 5,8	200.1	17,8 ± 0,1	18.5	1,10 ± 0,04	1068 ± 79

7.4. Discusión

El efecto del tamaño del agujero en los dos tipos de laminados analizados, según los resultados del ensayo y del modelo, se muestra en la Figura 7.12. El comportamiento del laminado QI presenta la tendencia característica, con una reducción significativa de la resistencia debido al efecto de la entalla. En el laminado de referencia con agujero de $\varnothing 6$ mm, la resistencia disminuye un 49,6 % en comparación con el laminado sin agujero. El modelo FE predice con precisión el comportamiento del laminado entallado (Tabla 7.3 y Figura 7.12): la desviación máxima del modelo con respecto a los resultados experimentales es del 0,9 % para la rigidez y del 3,8 % para la resistencia OHT (para un tamaño de agujero de $\varnothing 12$ mm). Este resultado confirma que el criterio PS con una distancia característica fija es adecuado para la estimación de la resistencia OH de laminados impresos dominados por la fibra y con bajo daño subcrítico, como ya se demostró en trabajos anteriores para materiales compuestos tradicionales [184, 187].

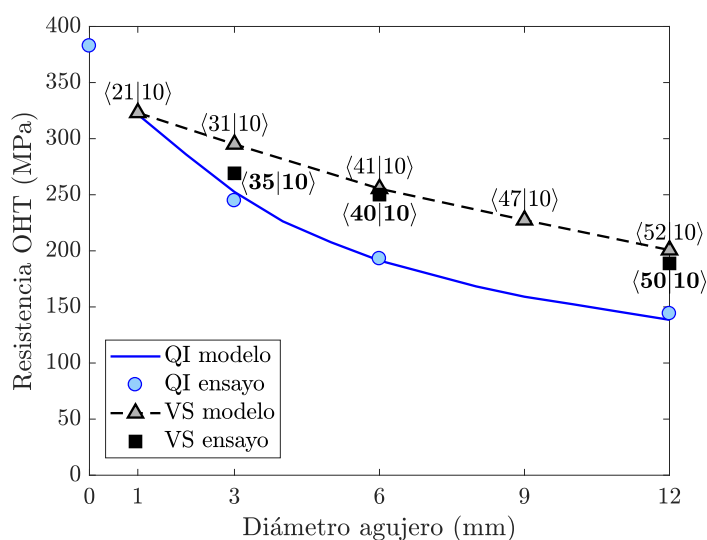


Figura 7.12 Efecto del tamaño del agujero en la resistencia OHT de los laminados QI y VS. Los valores de $\langle T_0|T_1 \rangle$ en negrita son las configuraciones ensayadas, y los que están por encima de la curva son las configuraciones óptimas según el modelo paramétrico calibrado.

En el laminado VS, en cambio, el modelo homogeneizado estima con precisión la rigidez del laminado (desviación máxima de 3,9 %), pero sobrestima la resistencia en los casos en los que se produce la fractura fuera del agujero (hasta un 15,1 % para el caso $\varnothing 3$ mm), tal y como se muestra en la Tabla 7.3. Esto puede ser debido al efecto de los defectos inducidos por las restricciones de fabricación, como los huecos no reforzados y la discontinuidad de la fibra (Figura 7.1a), que no se refleja en el modelo homogeneizado.

Para un análisis más detallado de este efecto, se desarrolló un modelo FE considerando los defectos de fabricación para el caso particular de VS $\langle 45|10 \rangle$ con un agujero de $\varnothing 6$ mm.

Al igual que en el modelo paramétrico, se utilizaron elementos placa pero con un tamaño de malla regular de 0,25 mm. A partir de la posición del centroide de cada elemento, se determinó la orientación de la fibra y el material para la capa de fibra-dirigida: propiedades del Onyx (Tabla 3.7) para los elementos en los huecos y propiedades del CF/PA (Tabla 4.3) para los elementos en los trayectos reforzados. La orientación de la fibra de estos últimos elementos coincide con la orientación de la fibra de la curva de referencia en su punto más cercano, debido a que el relleno concéntrico en el proceso de impresión crea trayectorias de fibras equidistantes (tal y como se describe en la Sección 5.2.3). Una modelización según-fabricación (*as-manufactured*) similar fue llevada a cabo por Falcó et al. [15] para laminados VS fabricados mediante AFP.



Figura 7.13 Modelización según-fabricación: vacíos rellenos de Onyx y trayectoria de la fibra de las dos capas adyacentes $\pm(45|10)$ de fibra-dirigida.

Los resultados de este modelo según-fabricación indican que la fractura por tracción de la fibra se produce en las regiones de alta rigidez cercanas a los bordes libres, que se ve amplificada por el efecto de concentración de tensiones producido por los huecos y la discontinuidad del cordón de CF/PA (Figura 7.14a). En la misma zona, el inicio del daño en la matriz se produce primero en las capas centrales de fibras-rectas a 90° , y después en las capas exteriores de fibras-rectas a 45° (Figure 7.14b). El modelo predice que este daño se inicia al 47% de la carga última, una carga similar a la del inicio del daño del laminado QI en el vértice del agujero. Este comportamiento también se pudo comprobar en los ensayos, en los que se observó que la zona libre de fibras es la de mayor deformación y coincide con el origen del plano de fractura (caso VS $(45|10)$ con $\varnothing 6$ mm en la Figura 7.11a). Además, esta discontinuidad geométrica combinada con el efecto de borde hizo que se amplificaran las tensiones interlaminares, produciéndose pequeñas delaminaciones, tal y como se puede

observar en las imágenes de la fractura (Figura 7.11b). No obstante, la combinación de capas de fibra-recta y fibra-dirigida pudo reducir significativamente el efecto negativo de estos defectos de fabricación.

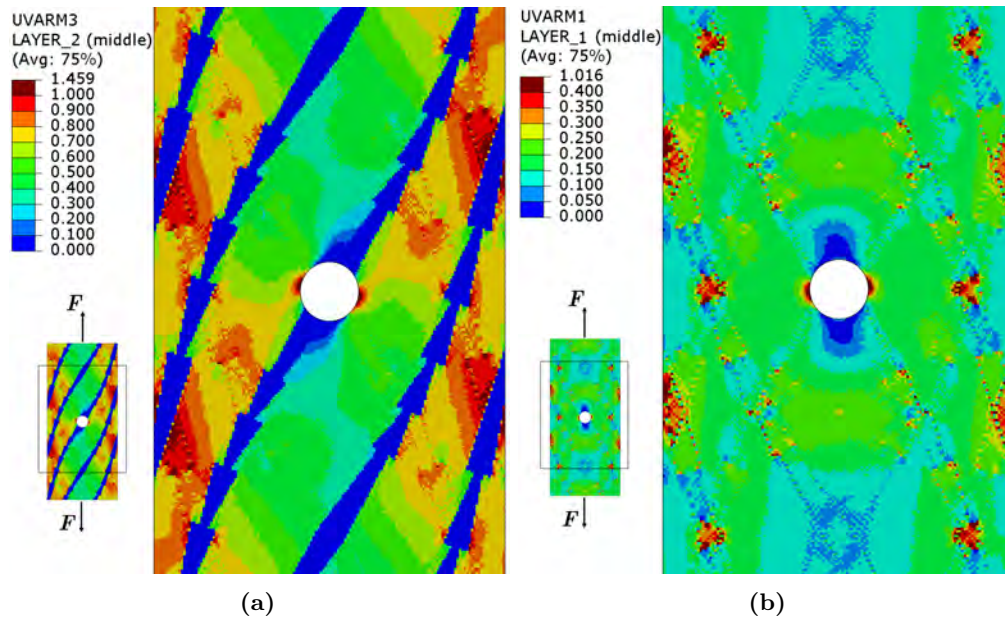


Figura 7.14 Resultados modelo según-fabricación para la configuración VS<45|10> y $\varnothing 6$ mm: (a) índice de fallo de la fibra a tracción en la capa de fibra-dirigida en condiciones de fallo último, y (b) índice de fallo de la matriz en la capa exterior de 45° en condiciones de inicio de fallo, correspondiente al 54 % de la carga última.

En vista de este fenómeno, el modelo paramétrico con propiedades homogeneizadas fue calibrado para considerar el efecto de la concentración de tensiones causado por los defectos de fabricación. Para ello, se consideró un índice de fallo de la fibra más bajo en las bandas exteriores cercanas a los bordes libres. Se estimó un valor medio del FI_{FT} de 0,9 a partir de los resultados de ensayo de los laminados fracturados fuera del agujero. Los resultados de este modelo paramétrico calibrado frente al laminado QI para diferentes tamaños de agujero se muestran en la Figura 7.12. Tal y como se comenta en la Sección 7.2.2, cuanto mayor es el tamaño del agujero, mayor es la inclinación de la fibra en la línea central T_0 . De este modo, la carga se transfiere de la zona central a las bandas exteriores, lejos del agujero, lo que da lugar a una distribución favorable de la carga. Para un agujero de $\varnothing 3$ mm, la configuración ideal del laminado es VS<31|10> y se prevé un aumento del 20,5 % en la resistencia OHT respecto al laminado QI. Para un agujero de $\varnothing 6$ mm el laminado ideal es VS<41|10> con un aumento de la resistencia del 32,4 %, y para un agujero de $\varnothing 12$ mm el laminado óptimo es VS<52|10> con una mejora de la resistencia OHT del 39,4 %. Por lo tanto, se puede afirmar que el laminado VS aprovecha mejor la capacidad de carga del material para agujeros grandes en comparación con el laminado QI. Para agujeros por debajo de $\varnothing 1$ mm, no se estima ninguna mejora. Esto

puede ser debido a que, en este caso, la influencia de los defectos de fabricación es mayor que la del propio agujero.

Tal y como se puede observar en los resultados del laminado VS (Figura 7.9 y Tabla 7.3), el aumento de la resistencia va acompañado de una disminución de la rigidez, lo cual es un comportamiento contra-intuitivo. Habitualmente, en los laminados convencionales, la pérdida de rigidez va acompañada de una pérdida de resistencia y un aumento de la deformación última. En cambio, en los laminados VS de este estudio, la resistencia última y la deformación última aumentan al mismo tiempo. Esto hace que la absorción de energía (área bajo las curvas de tensión-deformación de la Figura 7.9) aumente drásticamente. Por ejemplo, el laminado VS⟨40|10⟩ ensayado para el caso de referencia de $\varnothing 6$ mm mostró una pérdida de rigidez del 15,8 % y un aumento de la resistencia del 29,1 % en comparación con el laminado QI. El resultado fue un aumento de la energía absorbida del 99,9 % (Tabla 7.3). Este comportamiento también se puede observar en las imágenes DIC (Figuras 7.10a y 7.11a), donde la deformación se distribuye más uniformemente en la probeta VS, lo que indica que una porción mucho mayor del laminado está contribuyendo a la capacidad de carga de la probeta.

Por último, cabe destacar que la mejora del comportamiento mecánico se consigue con una menor cantidad de fibra continua (aproximadamente un 10 % menos que el laminado QI). Esto es debido a los huecos generados en la impresión de la capa de fibra-dirigida, y se traduce en un menor coste de material. También hay que señalar que esta solución es diferente a las desarrolladas en los casos OH publicados (recogidos en la Sección 2.4.2), que están más orientados a la reducción de la concentración de tensiones en el contorno del agujero.

7.5. Conclusiones del Capítulo 7

En este capítulo, se han diseñado, fabricado y ensayado laminados de rigidez-variable impresos en 3D que mejoran el comportamiento OH a tracción de los laminados QI de rigidez-constante. Se ha demostrado que el proceso de impresión 3D FFF de composites puede ser utilizado en la fabricación de laminados VS para aplicaciones con pequeñas discontinuidades geométricas. Esto corrobora la hipótesis formulada al principio de la investigación (H.4 en la Sección 1.3).

Los laminados VS mostraron una mayor resistencia que los laminados QI para agujeros mayores de $\varnothing 1$ mm, aumentando en más del 30 % para agujeros de $\varnothing 6$ mm o mayores. Esto se debe a una redistribución favorable de la carga, que alivia la zona central del agujero y carga los bordes, desplazando así la fractura incluso fuera del agujero. Este comportamiento se consigue con una orientación de la fibra en los bordes T_1 alineada con la dirección de carga, y con una orientación de la fibra en el centro T_0 inclinada para superar la discontinuidad geométrica producida por el agujero. Cuanto mayor es el agujero, mayor es la inclinación de la fibra en la línea central T_0 . De hecho, se observa un comportamiento prácticamente

insensible a la presencia de un agujero central para orientaciones de fibra T_0 superiores a 55° . Además, el aumento de la resistencia combinado con la disminución de la rigidez hace que la energía absorbida hasta el fallo aumente en gran medida, incluso se duplique, lo que puede ser muy beneficioso para aplicaciones con entallas, como agujeros estructuralmente críticos o de fijación.

En cuanto a la modelización del comportamiento del laminado, se ha comprobado que el modelo multiescala (microescala de Chamis, mesoescala de Rodriguez y teoría clásica de laminados) predice correctamente la rigidez del laminado QI y del laminado VS. Esto quiere decir que la homogeneización de las propiedades elásticas llevada a cabo en las capas de fibra-dirigida es válida para la determinación de la rigidez global del laminado. Los resultados del laminado QI para diferentes tamaños de agujeros indican que el criterio PS de fallo último desarrollado para los materiales compuestos tradicionales es aplicable a los laminados impresos en 3D. El motivo de la correcta predicción es el comportamiento del laminado, dominado por la fibra, con poco daño subcrítico y poca delaminación. Por el contrario, la homogeneización de las propiedades mecánicas en las capas de fibra-dirigida es válida para el prediseño del laminado VS, pero la predicción precisa de la resistencia del laminado requiere del desarrollo de un modelo que considere los defectos de fabricación, como se discute en la Sección 7.4.

Por lo tanto, en referencia a la hipótesis H.3 relativa a la modelización del comportamiento mecánico del material impreso (Sección 1.3), se concluye que los modelos de simulación convencionales son aplicables al composite impreso, pero adaptados a las particularidades de este material, que es muy heterogéneo.

Capítulo 8

Conclusiones y líneas futuras

La capacidad potencial del proceso FFF para imprimir composite de fibra continua en trayectorias curvas motivó la realización de esta tesis doctoral cuyo objetivo principal es la caracterización y modelización del comportamiento mecánico de composites impresos para el diseño de componentes estructurales con orientaciones de fibra no-convencionales. Este estudio fue impulsado por el Grupo de Investigación en Tecnología de Plásticos y Composites de Mondragon Unibertsitatea en colaboración con el Grupo de Materiales Compuestos del Instituto IMDEA Materiales.

Para lograr este objetivo, en primer lugar se caracterizó el material-proceso-estructura-comportamiento de la tecnología FFF de composites reforzados con fibra continua disponibles y se identificaron los factores que influyen en su comportamiento mecánico. Posteriormente, se diseñaron y fabricaron laminados de rigidez-variable con prestaciones mejoradas a partir de modelos analíticos y numéricos que reprodujeron el comportamiento del componente impreso.

A continuación se presentan las conclusiones generales de la tesis, las líneas de estudio futuras que se consideran de interés y la contribución científica derivada de la investigación realizada.

8.1. Conclusiones

Las principales conclusiones y aportaciones de la tesis se presentan en los siguientes párrafos.

- La composición (propiedades calorimétricas) y la microestructura de los composites disponibles en el mercado (Markforged) fueron caracterizados, y las propiedades mecánicas de las fibras fueron determinadas [190]. En el laminado impreso se identificaron defectos como un gran número de vacíos, una distribución de fibras no homogénea y una insuficiente adhesión entre los cordones y las capas. Estos defectos pueden ser el resultado de una insuficiente consolidación termomecánica del material durante el proceso de impresión que se produce debido a la ausencia de presión y al rápido enfriamiento del material impreso durante el proceso de solidificación. Dado este comportamiento, las propiedades calorimétricas de los materiales pueden desempeñar un papel importante en las prestaciones mecánicas resultantes. Se identificó una matriz polimérica amorfa en el filamento CF/PA en contraste con el resto de matrices semicristalinas de los filamentos con fibra de vidrio y aramida. Las fibras de vidrio y carbono fueron recuperadas con éxito mediante digestión en ácido y pirólisis. Por lo tanto, estos procesos pueden tener potencial para su uso en el reciclado de los materiales compuestos. La fracción de volumen de fibra obtenida en los diferentes materiales imprimibles es menor que en los procesos tradicionales de fabricación de materiales compuestos.

El conocimiento de la naturaleza de los constituyentes, la estructura del material y las propiedades de las fibras permite desarrollar modelos de simulación numérica para la predicción del comportamiento mecánico del material impreso. Además, la metodología propuesta [190] es extrapolable a la caracterización de otros filamentos de composite para impresión 3D.

- Se caracterizó el comportamiento mecánico del composite CF/PA impreso, y se estudió la influencia de los defectos y las limitaciones de fabricación en dicho comportamiento [191, 192]. Las prestaciones mecánicas del CF/PA en dirección longitudinal fueron satisfactorias. Sin embargo, bajo cargas transversales e interlaminares (normales y de cizalladura), el comportamiento mecánico está fuertemente influenciado por los defectos de fabricación. De estos resultados se concluye que el proceso de impresión 3D FFF de cFRTP necesita un mayor desarrollo para ser considerado viable para aplicaciones estructurales de altas prestaciones. En este sentido, en esta tesis se ha analizado el efecto del postratamiento de prensado en caliente en el comportamiento mecánico del laminado [193, 194]. Se ha comprobado que el comportamiento a cizalladura interlaminar mejora considerablemente al consolidar el material por encima de su T_g .

El conocimiento de las propiedades mecánicas de lámina e interlaminares [192] permite desarrollar modelos de simulación numérica a mesoescala del laminado, tal y como se realiza en los Capítulos 6 y 7.

- Se definió un proceso para la fabricación de laminados VS de cFRTP por impresión 3D [195]. Las impresoras comerciales actuales presentan grandes limitaciones para la configuración del recorrido de la fibra, y el diseño debe ser adaptado a los requisitos de fabricación. Para ello, se ideó una solución basada en el relleno concéntrico de superficies de control generadas en CAD. Se definió una función curvilínea para describir la trayectoria de las fibras, lo que permitió desarrollar modelos paramétricos orientados al diseño del laminado VS. Esta solución dio como resultado un laminado VS con una elevada cantidad de refuerzo y con una orientación de la fibra cercana a la de referencia.
- Se desarrollaron modelos para la predicción del comportamiento mecánico del cFRTP impreso y para el diseño de los laminados VS, basados en los modelos empleados en los composites convencionales [195]. El modelo multiescala (modelo micromecánico de Chamis, modelo de vacíos de Rodriguez y teoría de laminados) estimó correctamente las propiedades elásticas de la lámina y del laminado, tanto para el laminado QI como para el VS. Por otro lado, los resultados del laminado QI para diferentes tamaños de agujeros indicaron que el criterio PS de fallo último es aplicable al composite impreso. El motivo es el comportamiento del laminado, dominado por la fibra, y con poco daño subcrítico y poca delaminación. En cambio, la predicción de la resistencia del laminado VS requiere del desarrollo de un modelo que tenga en cuenta las singularidades del material impreso (vacíos no reforzados y discontinuidad de la fibra).
- Se ha demostrado que el proceso de impresión 3D FFF de cFRTP puede ser utilizado en la fabricación de laminados VS para aplicaciones con pequeñas discontinuidades geométricas [195]. Los laminados VS diseñados mostraron una mayor resistencia *open-hole* a tracción que los laminados QI para agujeros mayores de $\varnothing 1$ mm, aumentando en más del 30 % para agujeros de $\varnothing 6$ mm o mayores. Esto se debe a una redistribución favorable de la carga, que alivia la zona central del agujero y carga los bordes, desplazando así la fractura incluso fuera del agujero. Además, el aumento de la resistencia combinado con la disminución de la rigidez hizo que la energía absorbida hasta el fallo aumentara considerablemente, incluso se duplicara, lo que puede ser muy beneficioso en aplicaciones con entallas.

En definitiva, este trabajo es una contribución a la caracterización, modelización, diseño y fabricación de materiales compuestos impresos en 3D, y un paso más hacia el uso de esta tecnología en la fabricación de componentes estructurales de altas prestaciones para aplicaciones reales.

8.2. Líneas futuras

A continuación se describen las futuras líneas de estudio que se consideran de interés:

- Desarrollar modelos de simulación numérica para la predicción del comportamiento mecánico del composite impreso. Primeramente, es necesario completar y validar el criterio de inicio de daño LaRC aplicado en esta tesis, teniendo en cuenta aspectos como el comportamiento no-lineal de la matriz de termoplástico, la tenacidad a la fractura intralaminar para los diferentes modos de fallo de los que dependen las resistencias in situ y los coeficientes de pendiente del efecto de presión. A continuación, se propone seguir desarrollando el modelo computacional a mesoescala, que considere tanto el comportamiento específico de la capa como de la interfaz. Esta tarea requiere completar la caracterización mecánica del material impreso.
- Extender el diseño de laminados de rigidez-variable a otras trayectorias de fibra. En esta tesis se ha diseñado un laminado VS basado en una curva paramétrica. El estudio podría ampliarse con otros tipos de funciones curvilíneas o incluso con orientaciones libres basadas en la discretización de la rigidez del laminado [8]. Ya se han realizado trabajos de este tipo, basados en procesos de optimización y destinados principalmente a aumentar la resistencia de los laminados. Muchos de estos casos han dado como resultado una orientación de la fibra en las direcciones principales de tensión [69, 131]. También se está aplicando la optimización topológica a estos materiales anisótropos, combinando la disposición óptima del material con la orientación de la fibra [24].
- Implementar un sistema de impresión cFRTP, basado en tecnología de código abierto, que ofrezca una mayor libertad de trazado de la trayectoria de la fibra. Ya se han implementado algunas soluciones de este tipo para la impresión de filamento de Markforged, utilizando impresoras libres (RepRap, Prusa, etc.) controladas por una aplicación programable como G-Code [131, 132, 134]. Además, sería posible añadir sistemas que mejoren la prestaciones del composite impreso, como sistemas de precalentamiento in situ del material base [65] o sistemas de postcompactación de la capa impresa [48].

El principal reto de la impresión 3D de composites de fibra continua para aplicaciones estructurales es la integración de los tres puntos anteriores, es decir, el diseño estructural óptimo basado en modelos avanzados de simulación numérica y compatible con la planificación del proceso para su fabricación.

8.3. Contribución científica

En el marco de esta tesis doctoral se han realizado las siguientes contribuciones científicas:

Publicaciones en revistas indexadas

- [192] M. Iragi, C. Pascual-González, A. Esnaola, C. S. Lopes, y L. Aretxabaleta, “Ply and interlaminar behaviours of 3D printed continuous carbon fibre-reinforced thermoplastic laminates; effects of processing conditions and microstructure,” *Additive Manufacturing*, 30, 100884, 2019.

El número de citas en diciembre de 2022 es de 55 según Web of Science.

- [190] C. Pascual-González, M. Iragi, A. Fernández, J. P. Fernández-Blázquez, L. Aretxabaleta, y C. S. Lopes, “An approach to analyse the factors behind the micromechanical response of 3D-printed composites,” *Composites Part B: Engineering*, 186, 107820, 2020.

El número de citas en diciembre de 2022 es de 38 según Web of Science.

- [195] M. Iragi, C. Pascual-González, A. Esnaola, U. Morales, J. Aurrekoetxea, C. S. Lopes y L. Aretxabaleta, “Design, manufacturing and testing of 3D printed variable-stiffness laminates for improved open-hole tensile behaviour,” *Additive Manufacturing*.

En revisión. Entrega el 10 de mayo de 2022, primera revisión el 9 de septiembre de 2022.

Conferencias científicas

- [191] M. Iragi, C. Pascual-González, J. Aurrekoetxea, C. S. Lopes, y L. Aretxabaleta, “Characterization of elastic and resistance behaviours of 3D printed continuous carbon fibre reinforced thermoplastics,” *18th European Conference on Composite Materials ECCM18*, Athens 2018.
- M. Iragi, C. Pascual-González, L. Aretxabaleta, y C. S. Lopes, “Mechanical characterization of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastics,” *55th Annual Technical Meeting of the Society of Engineering Science SES2018*, Leganés 2018.
- [193] P. San Martín, C. Pascual-González, J. L. Jiménez, M. Iragi, L. Aretxabaleta, y C. S. Lopes, “Post-processing effects on the microstructure and on the mechanical response of 3D-printed continuous carbon fibre reinforced polymers,” *XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos MATCOMP19*, Vigo 2019.
- [194] M. Iragi, C. Pascual-González, A. Esnaola, J. Aurrekoetxea, C. S. Lopes, y L. Aretxabaleta, “Interlaminar fracture toughness of 3D printed continuous carbon fibre-reinforced polyamide,” *XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos MATCOMP19*, Vigo 2019.

Referencias bibliográficas

- [1] C. González, J. J. Vilatela, J. M. Molina-Aldareguía, C. S. Lopes, and J. LLorca, “Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends,” *Progress in Materials Science*, vol. 89, pp. 194–251, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.005>
- [2] T. A. Sebaey, C. S. Lopes, N. Blanco, and J. Costa, “Ant Colony Optimization for dispersed laminated composite panels under biaxial loading,” *Composite Structures*, vol. 94, no. 1, pp. 31–36, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.07.021>
- [3] T. A. Sebaey, E. V. González, C. S. Lopes, N. Blanco, and J. Costa, “Damage resistance and damage tolerance of dispersed CFRP laminates: Design and optimization,” *Composite Structures*, vol. 95, pp. 569–576, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.07.005>
- [4] C. S. Lopes, O. Seresta, Y. Coquet, Z. Gürdal, P. P. Camanho, and B. Thuis, “Low-velocity impact damage on dispersed stacking sequence laminates. Part I: Experiments,” *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 7, pp. 926–936, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.009>
- [5] C. S. Lopes, P. P. Camanho, Z. Gürdal, P. Maimí, and E. V. González, “Low-velocity impact damage on dispersed stacking sequence laminates. Part II: Numerical simulations,” *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 7, pp. 937–947, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.015>
- [6] C. S. Lopes, Z. Gürdal, and P. P. Camanho, “Tailoring for strength of composite steered-fibre panels with cutouts,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, no. 12, pp. 1760–1767, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.08.011>
- [7] A. Sabido, L. Bahamonde, R. Harik, and M. J. van Tooren, “Maturity assessment of the laminate variable stiffness design process,” *Composite Structures*, vol. 160, pp. 804–812, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.10.081>
- [8] H. Ghiasi, K. Fayazbakhsh, D. Pasini, and L. Lessard, “Optimum stacking sequence design of composite materials Part II: Variable stiffness design,” *Composite Structures*, vol. 93, no. 1, pp. 1–13, 2010. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.06.001>
- [9] M. W. Hyer and H. H. Lee, “The use of curvilinear fiber format to improve buckling resistance of composite plates with central circular holes,” *Composite Structures*, vol. 18, no. 3, pp. 239–261, 1991. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(91\)90035-W](https://doi.org/10.1016/0263-8223(91)90035-W)
- [10] M. W. Hyer and R. F. Charette, “Use of curvilinear fiber format in composite structure design,” *AIAA*, vol. Paper 89-1404, 1989.
- [11] Z. Gürdal and R. Olmedo, “In-plane response of laminates with spatially varying fiber orientations - Variable stiffness concept,” *AIAA Journal*, vol. 31, no. 4, pp. 751–758, 1993. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2514/3.11613>
- [12] C. S. Lopes, P. P. Camanho, Z. Gürdal, and B. F. Tatting, “Progressive failure analysis of tow-placed, variable-stiffness composite panels,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 44, no. 25–26, pp. 8493–8516, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2007.06.029>

- [13] C. S. Lopes, Z. Gürdal, and P. P. Camanho, “Variable-stiffness composite panels: Buckling and first-ply failure improvements over straight-fibre laminates,” *Computers and Structures*, vol. 86, no. 9, pp. 897–907, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2007.04.016>
- [14] J. Frketic, T. Dickens, and S. Ramakrishnan, “Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing,” *Additive Manufacturing*, vol. 14, pp. 69–86, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.01.003>
- [15] O. Falcó, J. A. Mayugo, C. S. Lopes, N. Gascons, A. Turon, and J. Costa, “Variable-stiffness composite panels: As-manufactured modeling and its influence on the failure behavior,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pp. 660–669, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.09.003>
- [16] P. Zhuo, S. Li, I. A. Ashcroft, and A. I. Jones, “Material extrusion additive manufacturing of continuous fibre reinforced polymer matrix composites: A review and outlook,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 224, p. 109143, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109143>
- [17] S. Yuan, S. Li, J. Zhu, and Y. Tang, “Additive manufacturing of polymeric composites from material processing to structural design,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 219, p. 108903, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108903>
- [18] P. Parandoush and D. Lin, “A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites,” *Composite Structures*, vol. 182, pp. 36–53, dec 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.088>
- [19] G. D. Goh, V. Dikshit, A. P. Nagalingam, G. L. Goh, S. Agarwala, S. L. Sing, J. Wei, and W. Y. Yeong, “Characterization of mechanical properties and fracture mode of additively manufactured carbon fiber and glass fiber reinforced thermoplastics,” *Materials & Design*, vol. 137, pp. 79–89, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.021>
- [20] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, “3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 110, pp. 442–458, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>
- [21] B. Brenken, E. Barocio, A. Favaloro, V. Kunc, and R. B. Pipes, “Fused Filament Fabrication of Fiber-Reinforced Polymers: A Review,” *Additive Manufacturing*, vol. 21, no. October 2017, pp. 1–16, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.002>
- [22] N. van de Werken, H. Tekinalp, P. Khanbolouki, S. Ozcan, A. Williams, and M. Tehrani, “Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective,” *Additive Manufacturing*, vol. 31, p. 100962, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100962>
- [23] S. M. F. Kabir, K. Mathur, and A. F. M. Seyam, “A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties,” *Composite Structures*, vol. 232, p. 111476, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111476>
- [24] G. Liu, Y. Xiong, and L. Zhou, “Additive manufacturing of continuous fiber reinforced polymer composites: Design opportunities and novel applications,” *Composites Communications*, vol. 27, p. 100907, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100907>
- [25] Markforged Inc., “Industrial Additive Manufacturing Platform,” January, 2022. [Online]. Available: <https://markforged.com>
- [26] Q. Hu, Y. Duan, H. Zhang, D. Liu, B. Yan, and F. Peng, “Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament,” *Journal of materials science*, vol. 53, no. 3, pp. 1887–1898, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1624-2>

- [27] C. Pandelidi, S. Bateman, S. Piegert, R. Hoehner, I. Kelbassa, and M. Brandt, “The technology of continuous fibre-reinforced polymers: a review on extrusion additive manufacturing methods,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pp. 1–21, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06837-6>
- [28] H. Qingxi, D. Yongchao, Z. Haiguang, L. Dali, Y. Biao, and P. Fujun, “Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 3, pp. 1887–1898, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1624-2>
- [29] R. Matsuzaki, M. Ueda, M. Namiki, T. K. Jeong, H. Asahara, K. Horiguchi, T. Nakamura, A. Todoroki, and Y. Hirano, “Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. March, pp. 1–7, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/srep23058>
- [30] X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang, and D. Li, “Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 88, pp. 198–205, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.05.032>
- [31] F. Van Der Klift, Y. Koga, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano, and R. Matsuzaki, “3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermo-plastic (CFRTP) tensile test specimens,” *Open Journal of Composite Materials*, vol. 06, no. 01, pp. 18–27, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.4236/ojcm.2016.61003>
- [32] L. G. Blok, M. L. Longana, H. Yu, and B. K. S. Woods, “An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 176–186, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.039>
- [33] J. Justo, L. Távara, L. García-Guzmán, and F. París, “Characterization of 3D printed long fibre reinforced composites,” *Composite Structures*, vol. 185, no. July 2017, pp. 537–548, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.11.052>
- [34] G. W. Melenka, B. K. Cheung, J. S. Schofield, M. R. Dawson, and J. P. Carey, “Evaluation and prediction of the tensile properties of continuous fiber-reinforced 3D printed structures,” *Composite Structures*, vol. 153, pp. 866–875, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.07.018>
- [35] M. A. Caminero, J. M. Chacón, and J. M. Reverte, “Interlaminar bonding performance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling,” *Polymer Testing*, vol. 68, pp. 415–423, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2018.04.038>
- [36] J. F. Rodríguez, J. P. Thomas, and J. E. Renaud, “Mechanical behavior of acrylonitrile butadiene styrene fused deposition materials modeling,” *Rapid Prototyping Journal*, 2003. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1108/13552540310489604>
- [37] T. Liu, X. Tian, M. Zhang, D. Abliz, D. Li, and G. Ziegmann, “Interfacial performance and fracture patterns of 3D printed continuous carbon fiber with sizing reinforced PA6 composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 114, pp. 368–376, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.001>
- [38] X. Tian, T. Liu, Q. Wang, A. Dilmurat, D. Li, and G. Ziegmann, “Recycling and remanufacturing of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 142, pp. 1609–1618, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.139>
- [39] R. Matsuzaki, T. Nakamura, K. Sugiyama, M. Ueda, A. Todoroki, Y. Hirano, and Y. Yamagata, “Effects of Set Curvature and Fiber Bundle Size on the Printed Radius of Curvature by a Continuous Carbon Fiber Composite 3D Printer,” *Additive Manufacturing*, vol. 24, pp. 93–102, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.019>

- [40] H. Mason and G. Gardiner, “3D printing with continuous fiber: A landscape,” *CompositesWorld*, 2020.
- [41] A. Azarov, F. Antonov, V. Vasil’ev, M. Golubev, D. Krasovskii, A. Razin, V. Salov, V. Stupnikov, and A. Khaziev, “Development of a two-matrix composite material fabricated by 3D printing,” *Polymer Science, Series D*, vol. 10, pp. 87–90, 01 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1134/S1995421217010026>
- [42] M. B. A. Tamez and I. Taha, “A review of additive manufacturing technologies and markets for thermosetting resins and their potential for carbon fiber integration,” *Additive Manufacturing*, vol. 37, p. 101748, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101748>
- [43] X. He, Y. Ding, Z. Lei, S. Welch, W. Zhang, M. Dunn, and K. Yu, “3D printing of continuous fiber-reinforced thermoset composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 40, p. 101921, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101921>
- [44] Anisoprint, “Anisoprint Technology,” January, 2022. [Online]. Available: <https://anisoprint.com/>
- [45] Desktop Metal Inc., “Fiber: Industrial-grade composites,” January, 2022. [Online]. Available: <https://www.desktopmetal.com/products/fiber>
- [46] W. de Backer, A. P. Bergs, and M. J. van Tooren, “Multi-axis multi-material fused filament fabrication with continuous fiber reinforcement,” in *2018 AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*, 2018, p. 0091. [Online]. Available: <https://doi.org/10.2514/6.2018-0091>
- [47] X. Tian, Z. Hou, D. Li, and B. Lu, “3D printing of continuous fiber reinforced composites with a robotic system for potential space applications,” in *Proceeding of international symposium on artificial intelligence, robotics and automation in space*, 2016.
- [48] M. Ueda, S. Kishimoto, M. Yamawaki, R. Matsuzaki, A. Todoroki, Y. Hirano, and A. Le Duigou, “3D compaction printing of a continuous carbon fiber reinforced thermoplastic,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 137, p. 105985, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105985>
- [49] P. Parandoush, C. Zhou, and D. Lin, “3D Printing of Ultrahigh Strength Continuous Carbon Fiber Composites,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, p. 1800622, 02 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/adem.201800622>
- [50] L. G. Blok, M. L. Longana, and B. K. S. Woods, “Fabrication and Characterisation of Aligned Discontinuous Carbon Fibre Reinforced Thermoplastics as Feedstock Material for Fused Filament Fabrication,” *Materials*, vol. 13, p. 4671, 10 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma13204671>
- [51] E. A. Papon and A. Haque, “Review on process model, structure-property relationship of composites and future needs in fused filament fabrication,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 39, no. 19-20, pp. 758–789, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0731684420929757>
- [52] C. Duty, C. Ajinjeru, V. Kishore, B. Compton, N. Hmeidat, X. Chen, P. Liu, A. A. Hassen, J. Lindahl, and V. Kunc, “What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers,” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 35, pp. 526–537, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.08.008>
- [53] Q. Sun, G. M. Rizvi, C. T. Bellehumeur, and P. Gu, “Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments,” *Rapid Prototyping Journal*, vol. 14, no. 2, pp. 72–80, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1108/13552540810862028>
- [54] B. N. Turner, R. Strong, and S. A. Gold, “A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling,” *Rapid prototyping journal*, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2013-0012>

- [55] H. L. Tekinalp, V. Kunc, G. M. Velez-Garcia, C. Duty, L. J. Love, A. K. Naskar, C. A. Blue, and S. Ozcan, “Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing,” *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 144–150, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.009>
- [56] S. Bhandari, R. A. Lopez-Anido, and D. J. Gardner, “Enhancing the interlayer tensile strength of 3D printed short carbon fiber reinforced PETG and PLA composites via annealing,” *Additive Manufacturing*, vol. 30, p. 100922, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100922>
- [57] Q. He, H. Wang, K. Fu, and L. Ye, “3D printed continuous CF/PA6 composites: Effect of microscopic voids on mechanical performance,” *Composites Science and Technology*, vol. 191, p. 108077, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108077>
- [58] H. Zhang, J. Chen, and D. Yang, “Fibre misalignment and breakage in 3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermoplastic composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 38, p. 101775, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101775>
- [59] Y. Hu, R. B. Ladani, M. Brandt, Y. Li, and A. P. Mouritz, “Carbon fibre damage during 3D printing of polymer matrix laminates using the FDM process,” *Materials & Design*, vol. 205, p. 109679, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109679>
- [60] O. A. Mohamed, S. H. Masood, and J. L. Bhowmik, “Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects,” *Advances in Manufacturing*, vol. 3, no. 1, pp. 42–53, 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s40436-014-0097-7>
- [61] C. Fan, Z. Shan, G. Zou, L. Zhan, and D. Yan, “Interfacial bonding mechanism and mechanical performance of continuous fiber reinforced composites in additive manufacturing,” *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, vol. 34, no. 1, pp. 1–11, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1186/s10033-021-00538-7>
- [62] F. Ning, W. Cong, Y. Hu, and H. Wang, “Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties,” *Journal of Composite Materials*, vol. 51, no. 4, pp. 451–462, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0021998316646169>
- [63] G. D. Goh, V. Dikshit, J. An, and W. Y. Yeong, “Process-structure-property of additively manufactured continuous carbon fiber reinforced thermoplastic: an investigation of mode I interlaminar fracture toughness,” *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 29, no. 10, pp. 1418–1430, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/15376494.2020.1821266>
- [64] K. Chen, L. Yu, Y. Cui, M. Jia, and K. Pan, “Optimization of printing parameters of 3D-printed continuous glass fiber reinforced polylactic acid composites,” *Thin-Walled Structures*, vol. 164, p. 107717, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.tws.2021.107717>
- [65] M. Luo, X. Tian, J. Shang, W. Zhu, D. Li, and Y. Qin, “Impregnation and interlayer bonding behaviours of 3D-printed continuous carbon-fiber-reinforced poly-ether-ether-ketone composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 121, pp. 130–138, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.020>
- [66] Z. Hou, X. Tian, J. Zhang, and D. Li, “3D printed continuous fibre reinforced composite corrugated structure,” *Composite Structures*, vol. 184, pp. 1005–1010, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.10.080>
- [67] B. Akhouni, A. H. Behraves, and A. B. Saed, “Improving mechanical properties of continuous fiber-reinforced thermoplastic composites produced by FDM 3D printer,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 38, no. 3, pp. 99–116, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0731684418807300>

- [68] K. Sugiyama, R. Matsuzaki, M. Ueda, A. Todoroki, and Y. Hirano, "3D printing of composite sandwich structures using continuous carbon fiber and fiber tension," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 113, pp. 114–121, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.07.029>
- [69] Z. Hou, X. Tian, J. Zhang, Z. Zheng, L. Zhe, D. Li, A. V. Malakhov, and A. N. Polilov, "Optimization design and 3D printing of curvilinear fiber reinforced variable stiffness composites," *Composites Science and Technology*, vol. 201, p. 108502, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108502>
- [70] H. Zhang, A. N. Dickson, Y. Sheng, T. McGrail, D. P. Dowling, C. Wang, A. Neville, and D. Yang, "Failure analysis of 3D printed woven composite plates with holes under tensile and shear loading," *Composites Part B: Engineering*, vol. 186, p. 107835, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107835>
- [71] J. Zhang, Z. Zhou, F. Zhang, Y. Tan, Y. Tu, and B. Yang, "Performance of 3D-Printed Continuous-Carbon-Fiber-Reinforced Plastics with Pressure," *Materials*, vol. 13, no. 2, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma13020471>
- [72] F. Safari, A. Kami, and V. Abedini, "3D printing of continuous fiber reinforced composites: A review of the processing, pre- and post-processing effects on mechanical properties," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 30, p. 09673911221098734, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/09673911221098734>
- [73] J. Li, Y. Durandet, X. Huang, G. Sun, and D. Ruan, "Additively manufactured fiber-reinforced composites: a review of mechanical behavior and opportunities," *Journal of Materials Science & Technology*, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.063>
- [74] V. Kishore, C. Ajinjeru, A. Nycz, B. Post, J. Lindahl, V. Kunc, and C. Duty, "Infrared preheating to improve interlayer strength of big area additive manufacturing (BAAM) components," *Additive Manufacturing*, vol. 14, pp. 7–12, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.008>
- [75] M. Handwerker, J. Wellnitz, H. Marzbani, and U. Tetzlaff, "Annealing of chopped and continuous fibre reinforced polyamide 6 produced by fused filament fabrication," *Composites Part B: Engineering*, vol. 223, p. 109119, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109119>
- [76] K. Wang, H. Long, Y. Chen, M. Baniassadi, Y. Rao, and Y. Peng, "Heat-treatment effects on dimensional stability and mechanical properties of 3D printed continuous carbon fiber-reinforced composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 147, p. 106460, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106460>
- [77] M. Handwerker, J. Wellnitz, H. Marzbani, and U. Tetzlaff, "Pressure and heat treatment of continuous fibre reinforced thermoplastics produced by fused filament fabrication," *Progress in Additive Manufacturing*, pp. 1–18, 06 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00315-5>
- [78] C. Pascual-González, P. San Martín, I. Lizarralde, A. Fernández, A. León, C. S. Lopes, and J. P. Fernández-Blázquez, "Post-processing effects on microstructure, interlaminar and thermal properties of 3D printed continuous carbon fibre composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 210, p. 108652, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108652>
- [79] G. T. Mark and A. S. Gozdz, "Apparatus for fiber reinforced additive manufacturing," 2014, uS 2014/0328963 A1.
- [80] G. Chabaud, M. Castro, C. Denoual, and A. Le Duigou, "Hygromechanical properties of 3D printed continuous carbon and glass fibre reinforced polyamide composites for outdoor structural applications," *Additive Manufacturing*, vol. 26, no. November 2018, pp. 94–105, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.005>

- [81] H. Shiratori, A. Todoroki, M. Ueda, R. Matsuzaki, and Y. Hirano, “Mechanism of folding a fiber bundle in the curved section of 3D printed carbon fiber reinforced plastics,” *Advanced Composite Materials*, vol. 29, no. 3, pp. 247–257, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/09243046.2019.1682794>
- [82] Markforged Inc., “Material Datasheet - Rev 4.0,” Updated December 1, 2020. [Online]. Available: <https://markforged.com>
- [83] T. A. Dutra, R. T. L. Ferreira, H. B. Resende, and A. Guimarães, “Mechanical characterization and asymptotic homogenization of 3D-printed continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic,” *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 41, no. 3, p. 133, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1630-1>
- [84] H. Tang, Q. Sun, Z. Li, X. Su, and W. Yan, “Longitudinal compression failure of 3D printed continuous carbon fiber reinforced composites: An experimental and computational study,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 146, p. 106416, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106416>
- [85] D. Yavas, Z. Zhang, Q. Liu, and D. Wu, “Interlaminar shear behavior of continuous and short carbon fiber reinforced polymer composites fabricated by additive manufacturing,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 204, p. 108460, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108460>
- [86] A. N. Dickson, J. N. Barry, K. A. McDonnell, and D. P. Dowling, “Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing,” *Additive Manufacturing*, vol. 16, pp. 146–152, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.06.004>
- [87] M. Araya-Calvo, I. López-Gómez, N. Chamberlain-Simon, J. L. León-Salazar, T. Guillén-Girón, J. S. Corrales-Cordero, and O. Sánchez-Brenes, “Evaluation of compressive and flexural properties of continuous fiber fabrication additive manufacturing technology,” *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 157–164, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.007>
- [88] N. van de Werken, J. Hurley, P. Khanbolouki, A. N. Sarvestani, A. Y. Tamijani, and M. Tehrani, “Design considerations and modeling of fiber reinforced 3D printed parts,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 160, pp. 684–692, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.094>
- [89] J. Naranjo-Lozada, H. Ahuett-Garza, P. Orta-Castañón, W. M. H. Verbeeten, and D. Sáiz-González, “Tensile properties and failure behavior of chopped and continuous carbon fiber composites produced by Additive Manufacturing,” *Additive Manufacturing*, vol. 26, pp. 227–241, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.12.020>
- [90] H. Mei, Z. Ali, I. Ali, and L. Cheng, “Tailoring strength and modulus by 3D printing different continuous fibers and filled structures into composites,” *Advanced Composites and Hybrid Materials*, pp. 1–8, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s42114-019-00087-7>
- [91] J. M. Chacón, M. A. Caminero, P. J. Núñez, E. García-Plaza, I. García-Moreno, and J. M. Reverte, “Additive manufacturing of continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties,” *Composites Science and Technology*, vol. 181, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107688>
- [92] T. Yu, Z. Zhang, S. Song, Y. Bai, and D. Wu, “Tensile and flexural behaviors of additively manufactured continuous carbon fiber-reinforced polymer composites,” *Composite Structures*, vol. 181, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111147>
- [93] M. Mohammadzadeh, I. Fidan, M. Allen, and A. Imeri, “Creep behavior analysis of additively manufactured fiber-reinforced components,” *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 99, no. 5-8, pp. 1225–1234, nov 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2539-z>

- [94] M. Mohammadzadeh, A. Imeri, I. Fidan, and M. Elkelany, “3D printed fiber reinforced polymer composites-Structural analysis,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 175, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107112>
- [95] A. M. Seifans, S. Ayyagari, and M. Al-Haik, “Elastic/viscoplastic characterization of additively manufactured composite based on continuous carbon fibers,” *Aerospace Science and Technology*, vol. 111, p. 106562, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ast.2021.106562>
- [96] A. Imeri, I. Fidan, M. Allen, D. A. Wilson, and S. Canfield, “Fatigue analysis of the fiber reinforced additively manufactured objects,” *Open Journal of Composite Materials*, vol. 98, no. 9-12, pp. 2717–2724, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2398-7>
- [97] E. J. Ekoi, A. N. Dickson, and D. P. Dowling, “Investigating the fatigue and mechanical behaviour of 3D printed woven and nonwoven continuous carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 212, p. 108704, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108704>
- [98] M. A. Caminero, J. M. Chacón, I. Garcia-Moreno, and G. P. Rodriguez, “Impact damage resistance of 3D printed continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 148, pp. 93–103, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.04.054>
- [99] I. Papa, E. Manco, G. Epasto, V. Lopresto, and A. Squillace, “Impact behaviour and non destructive evaluation of 3D printed reinforced composites,” *Composite Structures*, vol. 281, p. 115112, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.115112>
- [100] Z. Man, H. Wang, Q. He, D. E. Kim, and L. Chang, “Friction and wear behaviour of additively manufactured continuous carbon fibre reinforced PA6 composites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 226, p. 109332, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109332>
- [101] Z. Man, B. Wan, H. Wang, Q. Li, and L. Chang, “Experimental and numerical study on scratch performance of additively manufactured continuous carbon fibre reinforced polyamide 6 composites,” *Composites Science and Technology*, p. 109314, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109314>
- [102] K. Saeed, A. McIlhagger, E. Harkin-Jones, C. McGarrigle, D. Dixon, and E. Archer, “Elastic Modulus and Flatwise (Through-Thickness) Tensile Strength of Continuous Carbon Fibre Reinforced 3D Printed Polymer Composites,” *Materials*, vol. 15, no. 3, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma15031002>
- [103] R. N. Yogeshvaran, B. G. Liu, F. Farukh, and K. Kandan, “Out-of-Plane Compressive Response of Additively Manufactured Cross-Ply Composites,” *Journal of Mechanics*, vol. 36, no. 2, p. 197–211, 2020.
- [104] B. C. Kikuchi, F. L. Bussamra, M. V. Donadon, R. T. L. Ferreira, and R. C. M. Sales, “Moisture effect on the mechanical properties of additively manufactured continuous carbon fiber-reinforced Nylon-based thermoplastic,” *Polymer Composites*, vol. 41, no. 12, pp. 5227–5245, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/pc.25789>
- [105] J. D. Santos, A. Fernández, L. Ripoll, and N. Blanco, “Experimental Characterization and Analysis of the In-Plane Elastic Properties and Interlaminar Fracture Toughness of a 3D-Printed Continuous Carbon Fiber-Reinforced Composite,” *Polymers*, vol. 14, no. 3, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/polym14030506>
- [106] E. Polyzos, A. Katalagarianakis, D. Van Hemelrijck, and L. Pyl, “Delamination analysis of 3D-printed nylon reinforced with continuous carbon fibers,” *Additive Manufacturing*, vol. 46, p. 102144, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102144>

- [107] E. Polyzos, A. Katalagarianakis, D. Polyzos, D. Van Hemelrijck, and L. Pyl, “A multi-scale analytical methodology for the prediction of mechanical properties of 3D-printed materials with continuous fibres,” *Additive Manufacturing*, vol. 36, p. 101394, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101394>
- [108] E. Polyzos, D. V. Hemelrijck, and L. Pyl, “Numerical modelling of the elastic properties of 3D-printed specimens of thermoplastic matrix reinforced with continuous fibres,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 211, p. 108671, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108671>
- [109] A. Tessarin, M. Zaccariotto, U. Galvanetto, and D. Stocchi, “A multiscale numerical homogenization-based method for the prediction of elastic properties of components produced with the fused deposition modelling process,” *Results in Engineering*, vol. 14, p. 100409, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100409>
- [110] T. A. Dutra, R. T. L. Ferreira, H. B. Resende, L. M. Oliveira, B. J. Blinzler, and L. E. Asp, “Identification of Representative Equivalent Volumes on the Microstructure of 3D-Printed Fiber-Reinforced Thermoplastics Based on Statistical Characterization,” *Polymers*, vol. 14, no. 5, p. 972, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/polym14050972>
- [111] C. C. Chamis, “Simplified composite micromechanics equations for hygral, thermal and mechanical properties,” in *SAMPE Quarterly*, vol. 15, 1983.
- [112] J. Gu and P. Chen, “Extension of Puck’s inter fibre fracture (IFF) criteria for UD composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 162, pp. 79–85, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.019>
- [113] T. A. Dutra, R. T. L. Ferreira, H. B. Resende, B. J. Blinzler, and R. Larsson, “Expanding Puck and Schürmann Inter Fiber Fracture Criterion for Fiber Reinforced Thermoplastic 3D-Printed Composite Materials,” *Materials*, vol. 13, no. 7, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma13071653>
- [114] T. A. Dutra, R. T. L. Ferreira, H. B. Resende, B. J. Blinzler, and L. E. Asp, “Mechanism based failure of 3D-printed continuous carbon fiber reinforced thermoplastic composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 213, p. 108962, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108962>
- [115] A. Puck and H. Schürmann, “Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models,” *Composites Science and Technology*, vol. 58, no. 7, pp. 1045–1067, 1998. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00140-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00140-6)
- [116] M. Gljušćić, M. Franulović, B. Žužek, and A. Žerovnik, “Experimental validation of progressive damage modeling in additively manufactured continuous fiber composites,” *Composite Structures*, vol. 295, p. 115869, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115869>
- [117] N. Ichihara, M. Ueda, Y. Urushiyama, A. Todoroki, R. Matsuzaki, and H. Hirano, “Progressive damage simulation for a 3D-printed curvilinear continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic based on continuum damage mechanics,” *Advanced Composite Materials*, vol. 29, no. 5, pp. 459–474, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/09243046.2020.1724430>
- [118] Y. Zhang, J. Qiao, G. Zhang, Y. Li, and L. Li, “Prediction of deformation and failure behavior of continuous fiber reinforced composite fabricated by additive manufacturing,” *Composite Structures*, vol. 265, p. 113738, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113738>
- [119] X. Tian, A. Todoroki, T. Liu, L. Wu, Z. Hou, M. Ueda, Y. Hirano, R. Matsuzaki, K. Mizukami, K. Iizuka, A. V. Malakhov, A. N. Polilov, D. Li, and B. Lu, “3D Printing of Continuous Fiber Reinforced Polymer Composites: Development, Application, and Prospective,” *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*, vol. 1, no. 1, p. 100016, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cjmeam.2022.100016>

- [120] S. Li, Y. Xin, Y. Yu, and Y. Wang, “Design for additive manufacturing from a force-flow perspective,” *Materials & Design*, vol. 204, p. 109664, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109664>
- [121] U. Morales, A. Esnaola, M. Iragi, L. Aretxabaleta, and J. Aurrekoetxea, “The effect of cross-section geometry on crushing behaviour of 3D printed continuous carbon fibre reinforced polyamide profiles,” *Composite Structures*, vol. 274, p. 114337, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114337>
- [122] —, “The effect of cross-section geometry on crushing behaviour of 3D printed continuous carbon fibre reinforced polyamide profiles,” *Composite Structures*, vol. 274, p. 114337, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114337>
- [123] U. Morales, *Desarrollo de componentes estructurales mediante impresión 3D de composite de fibra continua para la absorción de energía en caso de impacto*. Mondragon Unibertsitatea. Goi Eskola Politeknikoa, 2021.
- [124] S. Khan, K. Fayazbakhsh, Z. Fawaz, and M. Arian Nik, “Curvilinear variable stiffness 3D printing technology for improved open-hole tensile strength,” *Additive Manufacturing*, vol. 24, pp. 378–385, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.013>
- [125] T. Suzuki, S. Fukushige, and M. Tsunori, “Load path visualization and fiber trajectory optimization for additive manufacturing of composites,” *Additive Manufacturing*, vol. 31, p. 100942, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100942>
- [126] R. T. Ferreira and I. A. Ashcroft, “Optimal orientation of fibre composites for strength based on Hashin’s criteria optimality conditions,” *Structural and Multidisciplinary Optimization*, pp. 1–22, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s00158-019-02462-w>
- [127] T. Shafighfard, T. A. Cender, and E. Demir, “Additive manufacturing of compliance optimized variable stiffness composites through short fiber alignment along curvilinear paths,” *Additive Manufacturing*, vol. 37, p. 101728, 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101728>
- [128] Y. Yamanaka, A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hirano, R. Matsuzaki *et al.*, “Fiber line optimization in single ply for 3D printed composites,” *Open Journal of Composite Materials*, vol. 6, no. 04, p. 121, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.4236/ojcm.2016.64012>
- [129] E. Zappino, M. Filippi, A. Pagani, M. Petiti, and E. Carrera, “Experimental and numerical analysis of 3D printed open-hole plates reinforced with carbon fibers,” *Composites Part C: Open Access*, vol. 2, p. 100007, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100007>
- [130] N. Li, G. Link, T. Wang, V. Ramopoulos, D. Neumaier, J. Hofele, M. Walter, and J. Jelonnek, “Path-designed 3D printing for topological optimized continuous carbon fibre reinforced composite structures,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 182, p. 107612, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107612>
- [131] H. Zhang, A. Li, J. Wu, B. Sun, C. Wang, and D. Yang, “Effectiveness of fibre placement in 3D printed open-hole composites under uniaxial tension,” *Composites Science and Technology*, vol. 220, p. 109269, 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109269>
- [132] A. N. Dickson, K. A. Ross, and D. P. Dowling, “Additive manufacturing of woven carbon fibre polymer composites,” *Composite Structures*, vol. 206, pp. 637–643, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.08.091>
- [133] A. N. Dickson and D. P. Dowling, “Enhancing the bearing strength of woven carbon fibre thermoplastic composites through additive manufacturing,” *Composite Structures*, vol. 212, pp. 381–388, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.01.050>

- [134] K. Sugiyama, R. Matsuzaki, A. V. Malakhov, A. N. Polilov, M. Ueda, A. Todoroki, and Y. Hirano, “3d printing of optimized composites with variable fiber volume fraction and stiffness using continuous fiber,” *Composites Science and Technology*, vol. 186, p. 107905, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107905>
- [135] M. W. Tosh and D. W. Kelly, “On the design, manufacture and testing of trajectorial fibre steering for carbon fibre composite laminates,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, no. 10, pp. 1047–1060, 2000. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00063-4)
- [136] A. Fernández, C. S. Lopes, C. González, and F. A. López, “Characterization of Carbon Fibers Recovered by Pyrolysis of Cured Prepregs and Their Reuse in New Composites,” in *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*. IntechOpen, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5772/intechopen.74281>
- [137] ASTM International, “ASTM D3171-15: Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials,” 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1520/D3171-15>
- [138] —, “ASTM D792-13: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement,” 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1520/D0792-13>
- [139] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch, *Polymer handbook*. Wiley New York etc, 1989, vol. 7.
- [140] Toray Composite Materials America, Inc., “T300 standard modulus carbon fiber — Rev. 6,” Updated April 13, 2018. [Online]. Available: <https://www.toraycma.com>
- [141] M. Herráez, A. Fernández, C. S. Lopes, and C. González, “Strength and toughness of structural fibres for composite material reinforcement,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 374, no. 2071, p. 20150274, 7 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0274>
- [142] ASTM International, “ASTM D1577: Standard test method for linear density of textile fibers,” 2001. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1520/D1577-07R18>
- [143] Y. P. Jeon, R. Alway-Cooper, M. Morales, and A. A. Ogale, “Chapter 2.8 - carbon fibers,” in *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, S. Somiya, Ed. Oxford: Academic Press, 2013, pp. 143–154. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00009-5>
- [144] F. T. Wallenberger, J. C. Watson, and H. Li, “Glass Fibers,” in *Composites*. ASM International, 01 2001. [Online]. Available: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v21.a0003353>
- [145] DuPont, “Kevlar® Aramid Fiber: Technical Guide,” 2000. [Online]. Available: <https://www.dupont.com>
- [146] W. Weibull, “A Statistical Distribution Function of Wide Applicability,” *Journal of Applied Mechanics*, vol. 18, pp. 293–297, 1951. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1115/1.4010337>
- [147] ASTM International, “ASTM D638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,” 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1520/D0638-14>
- [148] R. Greco and L. Nicolais, “Glass transition temperature in nylons,” *Polymer*, vol. 17, no. 12, pp. 1049–1053, 1976. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90005-7)
- [149] E. Klata, K. Van de Velde, and I. Krucińska, “DSC investigations of polyamide 6 in hybrid GF/PA6 yarns and composites,” *Polymer Testing*, vol. 22, no. 8, pp. 929–937, 2003. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00043-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00043-6)
- [150] N. Vasanthan, N. S. Murthy, and R. G. Bray, “Investigation of Brill Transition in Nylon 6 and Nylon 6,6 by Infrared Spectroscopy,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 23, pp. 8433–8435, 11 1998. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ma980935o>

- [151] M. E. G. Mosquera, M. Jamond, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, “Thermal Transformations of Kevlar Aramid Fibers During Pyrolysis: Infrared and Thermal Analysis Studies,” *Chemistry of Materials*, vol. 6, no. 11, pp. 1918–1924, 11 1994. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cm00047a006>
- [152] T. R. Crompton, *Physical testing of plastics*. Smithers Rapra, 2012.
- [153] N. Klein, G. Marom, and E. Wachtel, “Microstructure of nylon 66 transcrystalline layers in carbon and aramid fibre reinforced composites,” *Polymer*, vol. 37, no. 24, pp. 5493–5498, 1996. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00361-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00361-8)
- [154] L. W. McKeen, “Chapter 6 - Polyamides (Nylons),” in *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers (Second Edition)*, ser. Plastics Design Library, L. W. McKeen, Ed. Boston: William Andrew Publishing, 2009, pp. 197–262. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1585-2.50008-X>
- [155] L. Suryanegara, A. N. Nakagaito, and H. Yano, “The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 7-8, pp. 1187–1192, 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.02.022>
- [156] T. Mulholland, S. Goris, J. Boxleitner, T. A. Osswald, and N. Rudolph, “Fiber Orientation Effects in Fused Filament Fabrication of Air-Cooled Heat Exchangers,” *JOM*, vol. 70, no. 3, pp. 298–302, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2733-8>
- [157] S. K. Batra and B. Pourdeyhimi, *Introduction to nonwovens technology*. DEStech Publications, Inc, 2012.
- [158] H. T. Hahn and S. W. Tsai, “Composite Materials: Testing and Design (Fifth Conference),” in *Composite Materials: Testing and Design (Fifth Conference)*. Philadelphia: ASTM, 1979, pp. pp. 383–417. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1520/STP674-EB>
- [159] ASTM International, “ASTM D3039/D3039M-17: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials,” 2017. [Online]. Available: https://doi.org/10.1520/D3039_D3039M-17
- [160] —, “ASTM D3410/D3410M-16: Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials with Unsupported Gage Section by Shear Loading,” 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1520/D3410_D3410M-16
- [161] —, “ASTM D3518/D3518M-18: Standard Test Method for In-Plane Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials by Tensile Test of a $\pm 45^\circ$ Laminate,” 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1520/D3518_D3518M-18
- [162] —, “ASTM D2344/D2344M-16: Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates,” 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1520/D2344_D2344M-16
- [163] —, “ASTM D5528-13: Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites,” 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1520/D5528-13>
- [164] —, “ASTM D7905/D7905M-14: Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites,” 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1520/D7905_D7905M-14
- [165] D. Young, N. Wetmore, and M. Czabaj, “Interlayer fracture toughness of additively manufactured unreinforced and carbon-fiber-reinforced acrylonitrile butadiene styrene,” *Additive Manufacturing*, vol. 22, pp. 508–515, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.02.010>

- [166] C. Kousiatza, D. Tzetzis, and D. Karalekas, “In-situ characterization of 3D printed continuous fiber reinforced composites: A methodological study using fiber Bragg grating sensors,” *Composites Science and Technology*, vol. 174, no. November 2018, pp. 134–141, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.02.008>
- [167] F. Naya, M. Herráez, C. S. Lopes, C. González, S. Van der Veen, and F. Pons, “Computational micromechanics of fiber kinking in unidirectional FRP under different environmental conditions,” *Composites Science and Technology*, vol. 144, pp. 26–35, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.014>
- [168] T. Okabe and N. Takeda, “Size effect on tensile strength of unidirectional CFRP composites experiment and simulation,” *Composites Science and Technology*, vol. 62, pp. 2053–2064, 2002. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00146-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00146-X)
- [169] E. C. Botelho, L. Figiel, M. C. Rezende, and B. Lauke, “Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites,” *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 13, pp. 1843–1855, 2003. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00119-2)
- [170] J. W. Yi, W. Lee, D. G. Seong, H. J. Won, S. W. Kim, M. K. Um, and J. H. Byun, “Effect of phenoxy-based coating resin for reinforcing pitch carbon fibers on the interlaminar shear strength of PA6 composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 87, pp. 212–219, 2016. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.04.028>
- [171] Y. Ma, M. Ueda, T. Yokozeki, T. Sugahara, Y. Yang, and H. Hamada, “A comparative study of the mechanical properties and failure behavior of carbon fiber/epoxy and carbon fiber/polyamide 6 unidirectional composites,” *Composite Structures*, vol. 160, pp. 89–99, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.10.037>
- [172] J. P. Reis, M. F. S. F. de Moura, R. D. F. Moreira, and F. G. A. Silva, “Pure mode I and II interlaminar fracture characterization of carbon-fibre reinforced polyamide composite,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 169, pp. 126–132, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.069>
- [173] A. Catapano, M. Montemurro, J.-A. Balcou, and E. Panettieri, “Rapid Prototyping of Variable Angle-Tow Composites,” *Aerotecnica Missili & Spazio*, vol. 98, no. 4, pp. 257–271, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s42496-019-00019-0>
- [174] C. C. Chamis, F. Abdi, M. Garg, L. Minnetyan, H. Baid, D. Huang, J. Housner, and F. Talagani, “Micromechanics-based progressive failure analysis prediction for WWFE-III composite coupon test cases,” *Journal of Composite Materials*, vol. 47, no. 20-21, pp. 2695–2712, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0021998313499478>
- [175] D. D. L. Chung, “CHAPTER 4 - Properties of Carbon Fibers,” in *Carbon Fiber Composites*, D. D. Chung, Ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994, pp. 65–78. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050073-7.50008-7>
- [176] C. L. Pai, M. Boyce, and G. Rutledge, “Mechanical properties of individual electrospun PA 6(3)T fibers and their variation with fiber diameter,” *Polymer*, vol. 52, pp. 2295–2301, 05 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.041>
- [177] S. T. Pinho, R. Darvizeh, P. Robinson, C. Schuecker, and P. P. Camanho, “Material and structural response of polymer-matrix fibre-reinforced composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 46, no. 19-20, pp. 2313–2341, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0021998312454478>
- [178] S. T. Pinho, G. M. Vyas, and P. Robinson, “Material and structural response of polymer-matrix fibre-reinforced composites: Part B,” *Journal of Composite Materials*, vol. 47, no. 6-7, pp. 679–696, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0021998313476523>
- [179] S. T. Pinho, C. G. Dávila, P. P. Camanho, L. Iannucci, and P. Robinson, “Failure models and criteria for FRP under in-plane or three-dimensional stress states including shear non-linearity,” *No. NASA/TM-2005-213530*, 2005.

- [180] P. P. Camanho, C. G. Dávila, S. T. Pinho, L. Iannucci, and P. Robinson, “Prediction of in situ strengths and matrix cracking in composites under transverse tension and in-plane shear,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 2, pp. 165–176, 2006. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.04.023>
- [181] N. Laws and G. Dvorak, “The effect of fiber breaks and aligned penny-shaped cracks on the stiffness and energy release rates in unidirectional composites,” *International Journal of Solids and Structures*, vol. 23, no. 9, pp. 1269–1283, 1987. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(87\)90105-3](https://doi.org/10.1016/0020-7683(87)90105-3)
- [182] C. G. Davila, P. P. Camanho, and C. A. Rose, “Failure Criteria for FRP Laminates,” *Journal of Composite Materials*, vol. 39, no. 4, pp. 323–345, 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/0021998305046452>
- [183] M. W. Czabaj, M. L. Riccio, and W. W. Whitacre, “Numerical reconstruction of graphite/epoxy composite microstructure based on sub-micron resolution X-ray computed tomography,” *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 174–182, 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.017>
- [184] B. G. Green, M. R. Wisnom, and S. R. Hallett, “An experimental investigation into the tensile strength scaling of notched composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, no. 3, pp. 867–878, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.07.008>
- [185] P. P. Camanho, P. Maimí, and C. G. Dávila, “Prediction of size effects in notched laminates using continuum damage mechanics,” *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 13, pp. 2715–2727, 2007. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.02.005>
- [186] J. M. Whitney and R. J. Nuismer, “Stress Fracture Criteria for Laminated Composites Containing Stress Concentrations,” *Journal of Composite Materials*, vol. 8, no. 3, pp. 253–265, 1974. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1177/002199837400800303>
- [187] P. Chen, Z. Shen, and J. Y. Wang, “Prediction of the strength of notched fiber-dominated composite laminates,” *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 9, pp. 1311–1321, 2001. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00030-6)
- [188] ASTM International, “ASTM D5766/D5766M-11: Standard Test Method for Open-Hole Tensile Strength of Polymer Matrix Composite Laminates,” 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1520/D5766_D5766M-11R18
- [189] Abaqus, Inc., *ABAQUS/Standard User’s Manual, Version 6.14*. United States: Dassault Systèmes Simulia Corp, 2014.
- [190] C. Pascual-González, M. Iragi, A. Fernández, J. P. Fernández-Blázquez, L. Aretxabaleta, and C. S. Lopes, “An approach to analyse the factors behind the micromechanical response of 3D-printed composites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 186, p. 107820, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107820>
- [191] M. Iragi, C. Pascual-Gonzalez, A. Esnaola, J. Aurrekoetxea, C. Lopes, and L. Aretxabaleta, “Characterization of elastic and resistance behaviours of 3D printed continuous carbon fibre reinforced thermoplastics,” in *Proceedings of the ECCM*, 2018.
- [192] M. Iragi, C. Pascual-González, A. Esnaola, C. S. Lopes, and L. Aretxabaleta, “Ply and interlaminar behaviours of 3D printed continuous carbon fibre-reinforced thermoplastic laminates; effects of processing conditions and microstructure,” *Additive Manufacturing*, vol. 30, p. 100884, 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100884>
- [193] P. San Martín, C. Pascual-González, J. L. Jiménez, M. Iragi, L. Aretxabaleta, and C. S. Lopes, “Post-processing effects on the microstructure and on the mechanical response of 3D-printed continuous carbon fibre reinforced polymers,” *Materiales Compuestos*, vol. 4, no. 4, pp. 132–137, 2020.

-
- [194] M. Iragi, C. Pascual-González, A. Esnaola, J. Aurrekoetxea, C. S. Lopes, and L. Aretxabaleta, “Interlaminar fracture toughness of 3D printed continuous carbon fibre- reinforced polyamide,” *Materiales Compuestos*, vol. 4, no. 1, pp. 67–71, 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.23967/r.matcomp.2022.06.012>
- [195] M. Iragi, C. Pascual-González, A. Esnaola, U. Morales, J. Aurrekoetxea, C. S. Lopes, and L. Aretxabaleta, “Design, manufacturing and testing of 3D printed variable-stiffness laminates for improved open-hole tensile behaviour,” *Additive Manufacturing*, En revisión. Entrega el 10 de mayo de 2022, primera revisión el 9 de septiembre de 2022.