



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DEPARTAMENTO INGENIERÍA MECÁNICA**



**ESTUDIO DE EFECTO EN PROPIEDADES MECÁNICAS POR EL USO DE  
SOLVENTES PARA SUAVIZAR SUPERFICIES DE IMPRESIONES 3D TIPO  
FDM**

POR

**Francisca Javiera Alarcón Delgado**

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para  
optar al título profesional de Ingeniera Civil Mecánica

Profesor Guía:  
Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales Carlos Andrés Medina Muñoz

Junio 2024  
Concepción (Chile)

© 2024 Francisca Javiera Alarcón Delgado

© 2024 Francisca Javiera Alarcón Delgado

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o  
procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, padre, madre, hermana y hermano quienes me han brindado un apoyo fundamental en cada etapa de mi vida, siempre entregándome su compañía y comprensión e impulsándome a seguir mis sueños y ser perseverante frente a los desafíos a los que he tenido que enfrentarme en este camino.

A mi mejor amigo y mis amigos de la carrera por acompañarme en todo momento, estando en los tiempos de estudios como también en los de ocio en estos 6 años de estudios universitarios, siempre motivando y apoyando en lo que una necesitara y dando palabras de aliento.

A mis amigas futboleras de la universidad que hicieron que estos años sean muchos más gratos, compartiendo momentos dentro y fuera de la cancha, siempre sacando sonrisas y compartiendo buenos momentos incluso en los días que las energías no daban más.

Finalmente agradezco a los profesores de esta institución por los conocimientos entregados a lo largo de mis estudios y sobre todo al profesor Carlos Medina por guiarme en estos meses y estar disponible a resolver mis interrogantes en todo momento.

## Resumen

En este trabajo, se aplica un método de post-procesado químico a piezas de ácido poliláctico (PLA) impreso, para ello se fabrican probetas en la impresora 3D Ultimaker 2+ siguiendo las dimensiones presentadas en la norma ASTM 638 probeta tipo V, con las fibras orientadas a  $\pm 45^\circ$  y una densidad de relleno de 100% y se exponen al vapor de dos solventes, Cloroformo y Diclorometano durante tiempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 120 minutos a temperatura ambiente (20°C).

Luego de realizar el tratamiento se mide la rugosidad para ver el efecto suavizante según el solvente y el tiempo de exposición, posteriormente se hace un análisis Raman para estudiar si existe cambio químico en la estructura del polímero

Para obtener las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción, deformación y módulo elástico se realizaron ensayos de tracción cuyos resultados obtenidos se utilizaron como parámetros para ver el efecto del comportamiento de manera estática como también prolongado en el tiempo del PLA por medio de la realización de ensayos de relajación de esfuerzos y ensayos de fluencia.

Como resultados se obtuvo una disminución de la rugosidad de las piezas de hasta un 79% para el caso del cloroformo una vez transcurrido 30 minutos y un 57% al usar diclorometano con un tiempo de exposición de 10 minutos, también una disminución de las propiedades mecánicas luego de aplicar el post-procesado químico, desde los 15 minutos el módulo elástico al igual que la resistencia a la tracción van disminuyendo considerablemente llegando a un 80% y 70% menos respectivamente al usar diclorometano y una disminución de un 88% y 77% al exponer las muestras al cloroformo en comparación a la probeta sin tratamiento, en cambio la deformación iba aumentando, volviéndose un material más dúctil.

**Palabras clave: comportamiento viscoelástico; PLA; rugosidad; propiedades mecánicas.**

## Abstract

In this work, a chemical post-processing method is applied to printed polylactic acid (PLA) parts, for this probes are manufactured on the Ultimaker 2+ 3D printer following the dimensions presented in the ASTM 638 type V probe standard, with the fibers oriented at  $\pm 45^\circ$  and a filling density of 100% and are exposed to the vapor of two solvents, Chloroform and Dichloromethane for times of 5, 10, 15, 30, 45, 60 and 120 minutes at room temperature (20°C ).

After carrying out the treatment, the roughness is measured to see the softening effect depending on the solvent and the exposure time, subsequently a Raman analysis is performed to study if there is a chemical change in the structure of the polymer.

To obtain the mechanical properties of tensile strength, deformation and elastic modulus, tensile tests were carried out, the results of which were used as parameters to see the effect of the behavior of PLA statically as well as prolonged over time by carrying out stress relaxation tests and creep tests.

As results, a decrease in the roughness of the pieces of up to 79% was obtained in the case of chloroform after 30 minutes and 57% when using dichloromethane with an exposure time of 10 minutes, also a decrease in mechanical properties. After applying the chemical post-processing, from 15 minutes onwards the elastic modulus as well as the tensile strength decrease substantially, reaching 80% and 70% less respectively when using dichloromethane and a decrease of 88% and 77% when exposing the samples to chloroform compared to the untreated probe, however, the deformation increased, becoming a more ductile material.

**Keywords:** viscoelastic behavior; PLA; rugosity; mechanical properties.

## Tabla de contenido

Lista de Tablas .....	v
Lista de Figuras .....	vi
Glosario .....	viii
<b>1 CAPÍTULO 1: Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Estado del arte .....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivos general .....	3
1.2.2 Objetivos específicos .....	3
1.3 Hipótesis de diseño.....	3
1.4 Metodología.....	4
1.5 Carta Gantt.....	4
<b>2 CAPÍTULO 2: Marco Teórico .....</b>	<b>6</b>
2.1 Teoría de viscoelasticidad .....	6
<b>3 CAPÍTULO 3: Materiales y métodos.....</b>	<b>8</b>
3.1 Materiales .....	8
3.1.1 Geometría.....	8
3.1.2 Ácido poliláctico (PLA).....	8
3.1.3 Impresora 3D Ultimaker 2+ .....	9
3.1.4 Solventes .....	10
3.1.5 Post-tratamiento químico .....	10
3.1.6 Dispositivo para medir rugosidad .....	11
3.1.7 Máquina para la espectroscopia Raman.....	11
3.1.8 Máquina de ensayo de materiales .....	12
3.2 Métodos .....	13
3.2.1 Ensayo de tracción .....	13
3.2.2 Ensayo de relajación .....	13
3.2.3 Ensayo de fluencia .....	14
<b>4 CAPÍTULO 4: Resultados y análisis .....</b>	<b>15</b>
4.1 Rugosidad .....	15
4.2 Espectroscopía Raman.....	16
4.3 Ensayos de tracción .....	19
4.4 Ensayos de viscoelasticidad.....	22

4.4.1 Ensayo de relajación .....	22
4.4.2 Ensayo de fluencia .....	29
4.5 Discusión de resultados .....	36
5 CAPÍTULO 5: Conclusiones .....	37
Trabajos Futuros .....	37
6 Referencias .....	38

## Lista de Tablas

Tabla 3.1: Dimensiones de la muestra tipo V en mm .....	8
Tabla 3.2: Características impresora Ultimaker 2+ .....	10
Tabla 3.3: Propiedades solventes .....	10
Tabla 4.1: Rugosidad probetas sin tratamiento y post-tratamiento .....	15
Tabla 4.2: Interpretación de los espectros .....	18
Tabla 4.3: Resultados ensayos de tracción .....	21
Tabla 4.4: Resultados ensayos de relajación .....	28
Tabla 4.5: Resultados ensayos de fluencia .....	35

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Carta Gantt del proyecto .....	5
Figura 2.1: Representación comportamiento elástico .....	6
Figura 2.2: Representación comportamiento viscoso .....	6
Figura 2.3: Gráficos representativos del comportamiento a fluencia y a relajación .....	7
Figura 3.1: Geometría de la probeta según norma ASTM D638 .....	8
Figura 3.2: PLA natural.....	9
Figura 3.3: Impresora 3D y pegamento 3D LAC.....	9
Figura 3.4: Hilo de sujeción probetas y Parafilm.....	10
Figura 3.5: Representación montaje probetas .....	11
Figura 3.6: rugosímetro TIME 3221 .....	11
Figura 3.7: Máquina para espectroscopia Raman .....	12
Figura 3.8: Máquina universal Zwick/Roell .....	13
Figura 4.1: Promedio rugosidad en función de los tiempos de exposición al vapor de los solventes	16
Figura 4.2: Estructura molecular PLA .....	16
Figura 4.3: Espectroscopia Raman PLA + Cloroformo .....	17
Figura 4.4: Espectroscopia Raman PLA + Diclorometano .....	17
Figura 4.5: Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de, (a) 5 minutos y (b) 10 minutos.....	19
Figura 4.6: Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de, (a) 15 minutos y (b) 30 minutos.....	20
Figura 4.7: Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de, (a) 45 minutos y (b) 60 minutos.....	20
Figura 4.8: Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de 120 minutos.....	21
Figura 4.9: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 5 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	22
Figura 4.10: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 10 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	23
Figura 4.11: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 15 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	23
Figura 4.12: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 30 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	23
Figura 4.13: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 45 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	24
Figura 4.14: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 60 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	24
Figura 4.15: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 120 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	24
Figura 4.16: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 5 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	25
Figura 4.17: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 10 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	25
Figura 4.18: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 15 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	26

Figura 4.19: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 30 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	26
Figura 4.20: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 45 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	26
Figura 4.21: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 60 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	27
Figura 4.22: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 120 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada .....	27
Figura 4.23: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 5 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada.....	29
Figura 4.24: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 10 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada .....	30
Figura 4.25: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 15 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada .....	30
Figura 4.26: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 30 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada .....	30
Figura 4.27: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 45 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada .....	31
Figura 4.28: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 60 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada .....	31
Figura 4.29: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 120 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada .....	31
Figura 4.30: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 5 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada.....	32
Figura 4.31 Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 10 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada.....	32
Figura 4.32: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 15 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada.....	33
Figura 4.33: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 30 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada.....	33
Figura 4.34: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 45 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada.....	33
Figura 4.35: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 60 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada.....	34
Figura 4.36: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 120 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada.....	34
Figura 4.37: Vista parcial ampliada de la curva de fluencia .....	36

## Glosario

ABS	:	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
CAD	:	Software de diseño asistido por ordenador
DMD	:	Deposición directa de metal
FA	:	Fabricación Aditiva
FDM	:	Modelado por deposición fundida
FFF	:	Fabricación de filamentos fundidos
IJM	:	Modelado por inyección de tinta
PLA	:	Ácido Poliláctico
SLA	:	Estereolitografía
SLS	:	Sinterización selectiva por láser

## Simbolos

$E$	:	Módulo elástico
-----	---	-----------------

## Letras griegas

$\sigma$	:	Esfuerzo aplicado
$\varepsilon$	:	Deformación
$\eta$	:	Constante viscoelástica
$\lambda$	:	Longitud de onda

## **CAPÍTULO 1: Introducción**

### **1.1 Estado del arte**

Hoy en día es muy predominante guiar un producto desde el concepto hasta el mercado de forma rápida y económica, por lo que se implementaron técnicas de creación rápida de prototipos y fabricación que han demostrado un alto potencial siendo uno de ellos la impresión 3D.

Existen diferentes métodos dentro de la impresión 3D como lo es el prototipado rápido o fabricación aditiva (FA), esta técnica es una ciencia y tecnología de fabricación que ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años por presentar numerosas ventajas como flexibilidad, libertad de diseño, capacidad de imprimir estructuras complejas y alta sostenibilidad [1]. La FA es un término amplio, utilizado para definir tecnologías diseñadas por medio de un software CAD que transforman datos digitales a través de un software de impresión, permitiendo al usuario cambiar ciertas especificaciones que luego se transfieren directamente a la impresora 3D llegando a un producto físico, uniendo y/o transformando elementos llamados vóxeles que son análogos a los píxeles en las imágenes bidimensionales, para construir la pieza final [2].

Hay muchos sistemas comerciales de fabricación aditiva disponibles en el mercado, como el modelado por deposición fundida (FDM), la deposición directa de metal (DMD), la impresión 3D, la sinterización selectiva por láser (SLS), el modelado por inyección de tinta (IJM) y la estereolitografía (SLA). Estos sistemas difieren en la forma de construir capas y en los tipos de materiales que pueden fabricarse mediante estos procesos de manera segura [3].

El modelado por deposición fundida (FDM) o también llamado fabricación de filamentos fundidos (FFF) es uno de los métodos más comunes debido a su bajo costo de mantenimiento, simplicidad, producción rápida de piezas complejas y alta velocidad de procesamiento. FFF se basa en la extrusión [4], en la que se libera un filamento polimérico determinado de sección constante a través de una boquilla de un diámetro interior determinado el que se va depositando capa a capa produciendo un efecto escalera sobre superficies inclinadas, este factor principal afecta la rugosidad de la superficie [5].

Hay disponible una amplia gama de materiales para este proceso de fabricación, como los filamentos poliméricos, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), ácido poliláctico (PLA), etc. [3]

El ácido poliláctico (PLA) es el polímero biodegradable más utilizado en el proceso de modelado por deposición fundida, este material es clave para sustituir a los polímeros de origen fósil para determinadas aplicaciones ya que permite ahorrar carbono entre un 30 y un 80 % en comparación con el plástico a base de petróleo [6], además de ser un polímero completamente alifático y presentan propiedades mecánicas similares, como resistencia máxima a la tracción, dureza y procesabilidad, aunque existen pocos estudios sobre su comportamiento en esta tecnología [7].

El acabado superficial juega un papel clave en las propiedades del producto. Para su análisis, la rugosidad superficial es el indicador más común, predecirlo con precisión es de especial interés para

el diseño y selección de las condiciones de fabricación, ya que la rugosidad afecta el comportamiento mecánico de los productos, como la resistencia al desgaste, la iniciación de grietas, el rodamiento, la vida de fatiga, el sellado, el acoplamiento y la dinámica de fluidos, por ejemplo, el aumento de la rugosidad de la superficie causa concentraciones de tensión y fallas más tempranas bajo cargas de fatiga [8]. Hay dos tipos de estrategias del proceso FA que se pueden utilizar para mejorar las características superficiales de las piezas que son los denominados preprocesamiento y post-procesamiento [1].

Como técnicas de post-procesamiento se encuentran las operaciones mecánicas, térmicas y químicas, siendo en esta última donde se tiene como ventaja que no hay contacto entre las herramientas y la superficie.

Los tratamientos químicos proporcionan una mayor reducción de la rugosidad de la superficie al tiempo que mantienen un flujo de trabajo sencillo, mínimo tiempo de mecanizado y bajo costo, para llevar a cabo los tratamientos superficiales químicos el polímero interactúa con un solvente orgánico por medio de la exposición al vapor o por inmersión, por lo que es esencial la selección de solventes que son los que interactúan molecularmente con las piezas impresas llevando al polímero a un estado viscoso. Es de especial interés que se produzca tal reacción, ya que este flujo de material viscoso se distribuye por los picos y valles superficiales lo que permite el alisado de la superficie [9].

Hay dos formas de realizar el tratamiento por medio de vapor, usando vapores a temperatura ambiente o alta. En este último, el recipiente se calienta para acelerar la cinética de la reacción, pero es más difícil de controlar y la evaporación no uniforme puede dar como resultado un acabado superficial irregular. Por otro lado, el alisado es más gradual a temperatura ambiente y menos agresiva que la inmersión en disolvente [10].

Se han hecho diversas investigaciones en el polímero ácido poliláctico (PLA), realizando tratamientos por medio de vapor e inmersión con solventes como acetona, acetato de etilo, diclorometano, cloroformo y tetrahidrofurano, con tiempos de exposición de 0 a 180 minutos [10], espesor de capa de 0.2 mm, relleno 100% rectilíneo y ángulo de relleno 0°, llegando a la conclusión que la evaporación del solvente demostró dar un mejor acabado en las superficies enfrentadas, obteniendo una reducción en la rugosidad después de 60–120 min, el tratamiento con cloroformo y tetrahidrofurano proporcionó mayor resistencia térmica a las piezas, obteniendo una reducción a la rugosidad de hasta un 98% en el caso del cloroformo, un 94% en el caso del diclorometano, casi un 80% en el caso del tetrahidrofurano y un 35% en el caso del acetato de etilo, además de presentar cristalización por parte del polímero y un aumento de densidad menor al 1% lo que se asocia la absorción del solvente con el aumento de volumen, considerando que el cloroformo es el disolvente de mayor densidad (1,48 g/cm<sup>3</sup>) seguido de diclorometano (1,33 g/cm<sup>3</sup>) [7], [9].

La interacción molecular entre solventes y las piezas impresas en 3D se puede analizar por medio de la espectroscopía Raman que es una técnica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de

dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía, donde los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular entregando un espectro para estos valores [11], donde cuanto más fuertes o rígidos son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas [12].

Por el estado viscoso que se presenta al realizar el tratamiento químico y los movimientos vibracionales de las moléculas al interior de las probetas es fundamental conocer el comportamiento bajo distintos tipos de cargas, además de su comportamiento de fluencia y relajación [13].

La viscoelasticidad se manifiesta en los materiales de distintas formas, como un comportamiento de fluencia, donde existe una deformación gradual del material a un esfuerzo constante, así como en el comportamiento de relajación de la tensión al someterse a una deformación constante [14].

Los estudios sobre las propiedades mecánicas y viscoelásticas luego de realizar un post-procesamiento químico a piezas impresas en 3D son limitados, especialmente si se trata de PLA sin agregados y procesado por FDM.

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades mecánicas de piezas de PLA al exponerlas al vapor de diferentes disolventes orgánicos durante un periodo controlado de tiempo para mejorar la calidad de las superficies de las piezas. Para esto se fabricarán probetas con forma de hueso de perro, según la norma ASTM D638 y por medio de la realización de ensayos de tracción, relajación y fluencia se busca caracterizar el comportamiento del PLA bajo diferentes condiciones de carga y así analizar si el tratamiento químico provoca cambios significativos al interior de las piezas, ya que esto no ha sido analizado en estudios previos.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivos general**

Estudiar el efecto del uso de solventes para suavizar impresiones 3D en sus propiedades mecánicas y comportamiento viscoelástico.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Implementar experimentos de post-procesado químico a PLA impreso mediante FDM.
- Conseguir resultados de rugosidad y propiedades mecánicas con ensayos de tracción.
- Estudiar el comportamiento mecánico en fluencia del PLA impreso.
- Estudiar el comportamiento mecánico en relajación del PLA impreso.

## **1.3 Hipótesis de diseño**

Para esta investigación se planteó la siguiente hipótesis:

- El post-procesado químico mejora la rugosidad, pero afecta negativamente las propiedades mecánicas y el comportamiento viscoelástico de las piezas fabricadas mediante impresión 3D por la presencia de solvente al interior de las muestras.

#### 1.4 Metodología

Para alcanzar los objetivos planteados se realizarán las actividades descritas a continuación:

- I. En primer lugar se realiza una revisión de la literatura e investigaciones relacionadas al tema referente que permita establecer la base de lo que se ha investigado y poder definir la línea de estudio que se seguirá. Para esto se obtiene bibliografía de distintas revistas científicas, centrándose en estudios encontrados en Science Direct y Elsevier. En base a la información obtenida se establecen los parámetros y normas que guiarán el post-tratamiento y los ensayos prácticos, así como también el desarrollo del marco teórico que relaciona los conceptos necesarios a considerar en el estudio de las propiedades mecánicas y del comportamiento viscoelástico.
- II. Para la parte práctica del proyecto se fabricarán probetas de PLA utilizando la impresora Ultimaker 2+ presente en el laboratorio de fabricación del Edificio Tecnológico Mecánico de la Universidad de Concepción. La geometría de las probetas corresponde a la especificada por la norma ASTM D638 y la dirección del relleno es  $\pm 45^\circ$  con respecto a la dirección de tracción.
- III. En el laboratorio de polímeros del Departamento de Ingeniería en Materiales se realiza el post-tratamiento químico con los solventes Cloroformo y Diclorometano, donde se debe añadir en un frasco 100 ml de solvente para exponer la probeta al vapor del mismo, considerando tiempos de exposición de 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 120 minutos. Posteriormente se realiza la medición de la rugosidad y se registran los valores obtenidos.
- IV. Para estudiar el comportamiento mecánico en tracción, en fluencia y relajación se utilizará la máquina de ensayo de materiales ProLine Z005 de Zwick Roell presente en el mismo laboratorio de fabricación. Para los ensayos de relajación se consideran tres valores de deformación, iguales al 10%, 30% y 60% de la deformación en el máximo esfuerzo. En el caso de los ensayos de fluencia, se consideran tensiones a un 27%, 36% y 45% de la tensión del límite elástico.
- V. Se compararán los datos registrados de los distintos ensayos para los diferentes tiempos en que se realizó el tratamiento químico, y en conjunto con los objetivos definidos para esta investigación, se obtendrán las conclusiones que esperan aportar en el estudio de las propiedades mecánicas de las piezas impresas en 3D por el uso de solventes para mejorar su rugosidad.

#### 1.5 Carta Gantt

En la figura Figura 1.1 se presenta la Carta Gantt del proyecto con la planificación de cada semana en base a los resultados, objetivos, actividades e hitos.



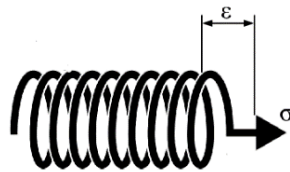
## CAPÍTULO 2: Marco Teórico

### 2.1 Teoría de viscoelasticidad

Para muchos materiales, el factor del tiempo carece de importancia, sin embargo, en el caso de los materiales plásticos, este factor sí que hay que tenerlo en cuenta porque presentan un comportamiento viscoelástico que es la respuesta ante la aplicación de un esfuerzo prolongado en una determinada cantidad de tiempo, o, dicho de otra forma, presenta un comportamiento dual, se puede comportar como un sólido elástico y como un fluido viscoso [15].

El comportamiento viscoelástico se ilustra comúnmente mediante un modelo de resortes y amortiguadores.

El modelo del resorte representa el comportamiento elástico ver Figura 2.1 y viene definido por la Ley de Hooke ecuación (1), que define la proporcionalidad entre las tensiones y las deformaciones que se producen [16].

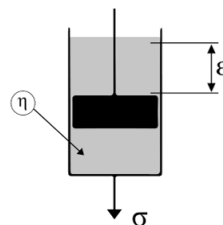


**Figura 2.1: Representación comportamiento elástico.** Fuente: (F. Siacor, 2021) [16]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

Donde E es la rigidez del resorte, que representa la constante de proporcionalidad entre la tensión aplicada,  $\sigma$ , y la elongación producida,  $\varepsilon$ .

El modelo de amortiguador representa el comportamiento viscoso el que se representa como un embolo o pistón ver Figura 2.2 y se rige por medio de la ley de Newton, que establece la proporcionalidad entre las tensiones aplicadas y la velocidad de la deformación con el paso del tiempo a través de la ecuación (2) [15].



**Figura 2.2: Representación comportamiento viscoso.** Fuente: (Acedo, 2019) [15]

$$\sigma = \eta \cdot \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad (2)$$

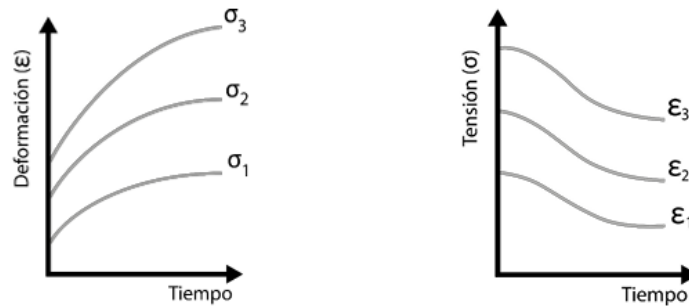
Siendo  $\eta$  la constante de proporcionalidad que indica la relación entre la tensión aplicada,  $\sigma$ , y la velocidad de deformación,  $\frac{d\varepsilon}{dt}$ .

Es necesario conocer los fenómenos o sucesos que se producen en los materiales poliméricos a lo largo del tiempo, ya que esta variable condicionará en cierta medida las posibles aplicaciones del material ya que pueden sufrir fallas mucho antes de la fluencia prevista y la resistencia a la tracción máxima [13]. Para los polímeros, la influencia del tiempo se estudia a partir de los fenómenos de fluencia y de relajación de tensiones [15].

La fluencia es un comportamiento mecánico en el cual el material se deforma debido a que es expuesto a una carga constante durante un tiempo prolongado.

En cambio, la relajación es la capacidad que tiene un material sometido a una deformación constante de liberar tensiones respecto al tiempo, es decir, la capacidad de disipar energía bajo una deformación constante [14].

El comportamiento que se produce durante el ensayo a fluencia y a relajación se ilustra en la Figura 2.3



**Figura 2.3: Gráficos representativos del comportamiento a fluencia y a relajación.** Fuente: (Acedo, 2019) [15]

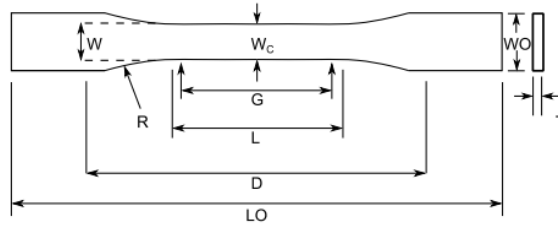
## CAPÍTULO 3: Materiales y métodos

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Geometría

Se crea un modelo 3D en el software Autodesk Inventor, las dimensiones de la probeta están regidas por la norma ASTM D638-14 para realizar pruebas de tracción las que se muestran en la Figura 3.1 y la Tabla 3.1., luego se convirtió en un archivo stl donde posteriormente fueron importadas en el software UltiMaker Cura para crear el código G.

Para estudiar el comportamiento del PLA, se imprimieron un total de 315 probetas con una densidad de relleno del 100%, de las cuales a 21 se le mide la rugosidad y se le aplican a 3 el ensayo de tracción, a 3 el ensayo de fluencia, y a 3 el ensayo de relajación, para obtener las propiedades de base las que se utilizaron para comparar las siguientes probetas.



**Figura 3.1: Geometría de la probeta según norma ASTM D638.** Fuente: Norma (ASTM D638)

**Tabla 3.1: Dimensiones de la muestra tipo V en mm.** Fuente: Norma (ASTM D638)

Sección	Dimensiones [mm]
W - Ancho de la sección estrecha	3,18
L - Longitud de la sección estrecha	9,53
WO - Ancho total	9,53
LO – Longitud total	63,5
G – Longitud de calibración	7,62
D – Distancia entre agarres	25,4
R – Radio de filete	12,7
T – Espesor	4

#### 3.1.2 Ácido poliláctico (PLA)

Para la fabricación de las probetas de ensayo se utilizó como material base el filamento ácido poliláctico (PLA) natural para impresión 3D de la marca Cicla 3D, se presenta una imagen en la Figura 3.2. Este filamento es de producción nacional y está hecho en base a materias primas naturales como el almidón de maíz, ácido poliláctico y una mezcla de pigmentos para otorgar el color al filamento [17].

A continuación, se presentan otras características:

- Diámetro :  $1,75 \pm 0,04$  mm
- Temperatura de extrusion :  $210^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de cama : Temperatura ambiente –  $65^{\circ}\text{C}$
- Velocidad de impresion sugerida : 60 mm/s



Figura 3.2: PLA natural

### 3.1.3 Impresora 3D Ultimaker 2+

Se utilizó la impresora 3D UltiMaker 2+ para la fabricación de las muestras de prueba, presentada en la Figura 3.3. Estas impresoras utilizan tecnología de formación FDM y sus propiedades se muestran en la Tabla 3.2, además el filamento se adhiere a la cama de impresión con el pegamento 3D LAC.



Figura 3.3: Impresora 3D y pegamento 3D LAC

**Tabla 3.2: Características impresora Ultimaker 2+**

Características	
Materiales	PLA, ABS, etc
Tecnología	Extrusión (FDM/FFF)
Dimensiones	350 x 350 x 400 [mm]
Peso	12 [kg]
Diámetro de la boquilla	0,4 [mm]
Formato de archivo	.stl
Software	Cura, Repetier

### 3.1.4 Solventes

Se utiliza Cloroformo y Diclorometano para realizar el post-procesamiento químico por exposición al vapor, en la Tabla 3.3 se presentan algunas de sus propiedades, donde 147 probetas fueron expuestas al solvente Cloroformo y 147 al solvente Diclorometano como técnica de post-procesamiento químico

**Tabla 3.3: Propiedades solventes**

Solvente	Fórmula química	Masa molar	Densidad	Pto. Ebullición
Cloroformo	$\text{CHCl}_3$	119,38 [g/mol]	1,49 [g/cm <sup>3</sup> ]	61 [°C]
Diclorometano	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	84,93 [g/mol]	1,33 [g/cm <sup>3</sup> ]	40 [°C]

### 3.1.5 Post-tratamiento químico

Se realiza el tratamiento químico donde se utilizan los solventes cloroformo y diclorometano exponiendo las probetas durante tiempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 120 minutos en un frasco donde se añade 100 ml de solvente y se deja suspendida la probeta sobre este con un hilo de algodón, el frasco cuenta con una tapa y se le posiciona una película de Parafilm por fuera para evitar la evaporación de los solventes hacia el exterior la que se muestra en la Figura 3.4, y placas de Petri para ir ubicando las probetas una vez realizado el tratamiento para almacenarlas a temperatura ambiente (20°C).

**Figura 3.4: Hilo de sujeción probetas y Parafilm**

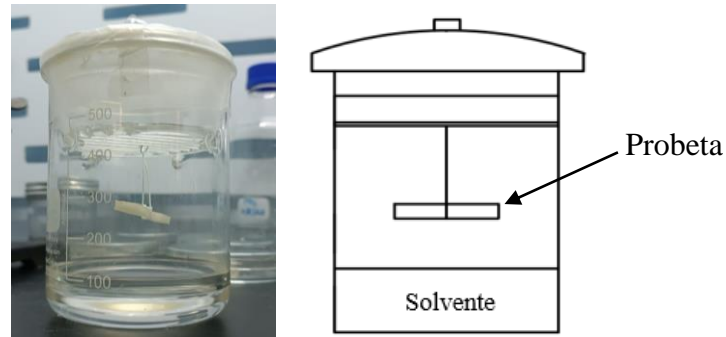


Figura 3.5: Representación montaje probetas

### 3.1.6 Dispositivo para medir rugosidad

Para determinar la rugosidad de las probetas se utiliza un dispositivo electrónico llamado rugosímetro o medidor de rugosidad TIME 3221, este instrumento mide la rugosidad media ( $R_z$ ), el valor de la rugosidad media aritmética ( $R_a$ ), entre otros valores según norma DIN 4768 e Iso todos expresados en micras [ $\mu_m$ ], en la pantalla del dispositivo se puede observar el valor y un gráfico de la rugosidad como se presenta en la Figura 3.6.



Figura 3.6: rugosímetro TIME 3221

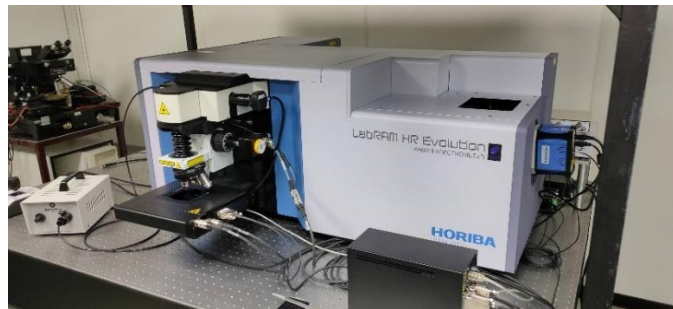
### 3.1.7 Máquina para la espectroscopia Raman

Posteriormente de medir la rugosidad se analizan las probetas químicamente con la máquina LabRam HR Evolution (HORIBA JOBIN YVON) la que se presenta en la Figura 3.7, utilizando una línea de excitación de 633 nm, con un rango de número de onda de  $200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  y las muestras se presionaron suavemente sobre un portaobjetos de vidrio limpio.

El proceso consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre la muestra y examinar la luz dispersada. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente ( $\nu_0$ ) la que se conoce como dispersión Rayleigh la que no aporta información sobre la composición de la muestra. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular y es la que se conoce como dispersión Raman.

El espectro Raman recoge los fenómenos de choque entre fotón - molécula representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado  $\nu$  al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en  $cm^{-1}$  [11], lo que está representado en la ecuación (3)

$$\nu = \frac{1}{\lambda} [cm^{-1}] \quad (3)$$



**Figura 3.7: Máquina para espectroscopia Raman**

### 3.1.8 Máquina de ensayo de materiales

Para todos los ensayos realizados se utilizó la máquina de ensayos universales ProLine Z005 de Zwick Roell la que se ve en la Figura 3.8, la cual permite una carga máxima de 5 kN. Esta máquina se controla por medio del software de ensayos testXpert III y se utilizó además un extensómetro para una mayor precisión en la toma de datos.



Figura 3.8: Máquina universal Zwick/Roell

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizan de acuerdo con la norma ASTM D638 que establece los métodos de prueba estándar para propiedades de tracción de plásticos, utilizando 3 probetas por cada solvente y tiempo en que se realizó el tratamiento químico.

Debido a que la velocidad del ensayo no está especificada para el tipo de material, se utilizará la velocidad mínima presentada en la Tabla 1 de la norma ASTM D638, la cual establece que para clasificación de materiales rígidos y semirígidos, para muestras de tipo V barras y tubos, la velocidad del ensayo es de  $1 \pm 25\%$  [mm/min], velocidad que produce la ruptura de la muestra entre 0,5 y 5 minutos [22].

Estos ensayos se realizan con el fin de conocer las propiedades mecánicas de límite elástico y deformación en el máximo esfuerzo alcanzado, los cuales servirán de parámetros para los ensayos de fluencia y relajación.

### 3.2.2 Ensayo de relajación

El ensayo de relajación de tensiones es una prueba donde la deformación se mantiene constante en el tiempo. Este ensayo busca estudiar cómo disminuye la tensión a lo largo del tiempo cuando la deformación se mantiene constante [13].

De los datos obtenidos a través de los ensayos de tracción se consideraron tres valores de deformación correspondientes al 27%, 36% y 45% de la deformación en la tensión máxima según lo planteado en [13], donde estos valores se eligen para capturar diferentes etapas del comportamiento del material durante la relajación y facilitar la comparación de los resultados. Además, se consideraron tres probetas a ensayar para cada nivel de deformación para cada tiempo en que fue realizado el tratamiento químico y se midió durante un tiempo de 600 [s].

### **3.2.3 Ensayo de fluencia**

En el ensayo de fluencia el parámetro de entrada es la tensión, que se mantiene constante, y el parámetro de salida es la deformación, que se incrementa con el tiempo siguiendo una curva logarítmica [18].

La norma ASTM D2990-17 establece que, para ensayos de fluencia sin variación de temperatura, el número mínimo de probetas a ensayar es de tres si se ensayan menos de cuatro niveles de tensión [19]. En este caso, se considera el mínimo de ensayos por porcentaje de tensión.

Debido a que ni en la norma ISO ni en la norma ASTM hay ninguna indicación sobre las tensiones que se puede o deben aplicar, las tensiones escogidas están basadas en lo expuesto en el artículo [15]. De esta manera, utilizando los datos obtenidos en los ensayos de tracción, se consideraron tres tensiones del 10%, 30% y 60% de la tensión del límite elástico, las que se eligen para capturar diferentes regiones del comportamiento de fluencia del material, donde el 10% del límite elástico representa una fase inicial de deformación donde predominan los procesos elásticos, el 30% representa una transición entre la deformación elástica y plástica y el 60% puede estar en una región donde la deformación plástica es significativa pero aún no ha alcanzado niveles críticos, además se aplica un esfuerzo incremental en 5 segundos y se mantiene por 10 minutos.

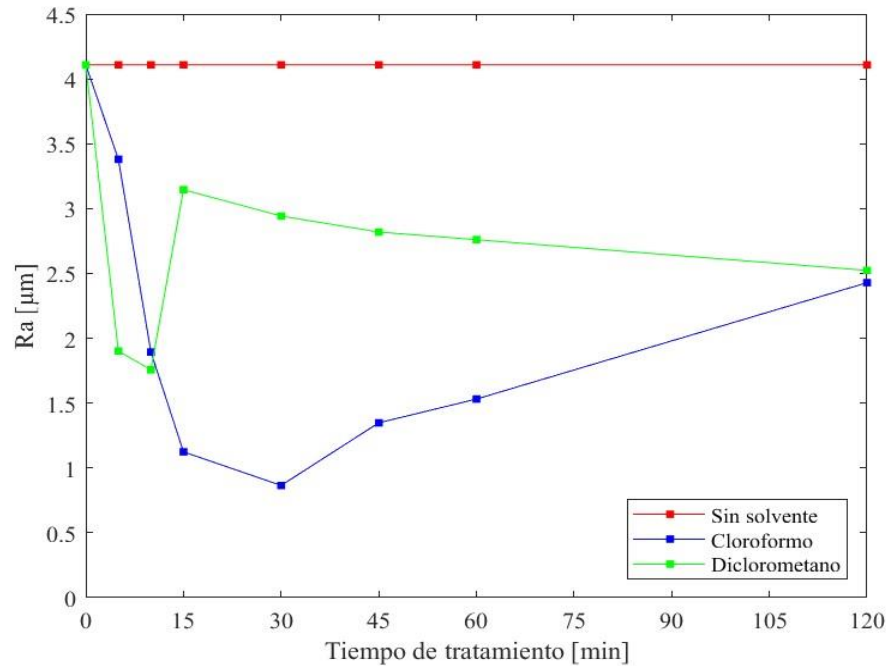
## CAPÍTULO 4: Resultados y análisis

### 4.1 Rugosidad

Una vez impresas las probetas se separan 3 especímenes para medir su rugosidad, siendo el tiempo 0 las probetas sin tratar, luego se exponen al vapor 3 probetas durante 5 [min] en cloroformo y diclorometano y así sucesivamente hasta realizar el tratamiento a los 10 [min], 15 [min], 30 [min], 45 [min], 60 [min] y 120 [min] en cloroformo y diclorometano respectivamente, al terminar el post-tratamiento se mide su rugosidad a 5 de cada tiempo, como se obtienen valores similares se calculan los promedios y los resultados se presentan en la Tabla 4.1 y se hace una comparación gráfica con las probetas sin tratar lo que se observa en la Figura 4.1.

**Tabla 4.1: Rugosidad probetas sin tratamiento y post-tratamiento**

<b>Tiempo [min]</b>	<b>Cloroformo</b>	<b>Diclorometano</b>	<b>Cloroformo</b>	<b>Diclorometano</b>
	Promedio Ra [ $\mu\text{m}$ ]	Promedio Ra [ $\mu\text{m}$ ]	Desviación estándar	Desviación estándar
0	4,1078	4,1078	0,2527	0,2527
5	3,3804	1,901	0,3176	0,1145
10	1,894	1,7572	0,1835	0,1146
15	1,124	3,1454	0,1914	0,3374
30	0,865	2,942	0,0949	0,1707
45	1,3482	2,819	0,2756	0,1334
60	1,5314	2,76	0,1985	0,3446
120	2,4284	2,5232	0,4651	0,0300

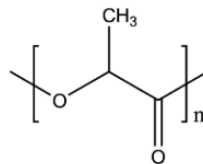


**Figura 4.1: Promedio rugosidad en función de los tiempos de exposición al vapor de los solventes**

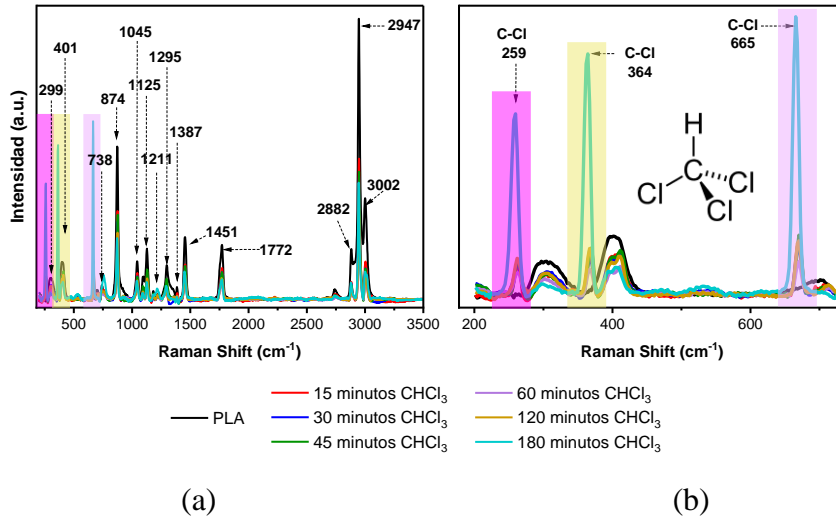
Al analizar los resultados presentados y observando el gráfico el cloroformo y diclorometano son útiles para suavizar superficies de impresiones 3D tipo FDM, hay una disminución de la rugosidad de las piezas de hasta un 79% para el caso del cloroformo una vez transcurrido 30 minutos y un 57% al usar diclorometano con un tiempo de exposición de 10 minutos, siendo el cloroformo el solvente más óptimo por obtener mejores resultados.

## 4.2 Espectroscopía Raman

Para ver si hay un cambio químico en la estructura del polímero PLA, cuya estructura molecular se muestra en la Figura 4.2, se realizó una espectroscopia Raman, donde los resultados obtenidos fueron graficados lo que se observa en la Figura 4.3 y Figura 4.4, para el solvente cloroformo y diclorometano respectivamente, donde en el eje 'x' se encuentra indicada la intensidad de la radiación infrarroja, en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y en el eje 'y' está indicada la intensidad de radiación infrarroja absorbida llamada absorbancia la que no tiene ninguna unidad de medida (es un valor adimensional) y se conoce como "UA" (unidades de absorbancia).

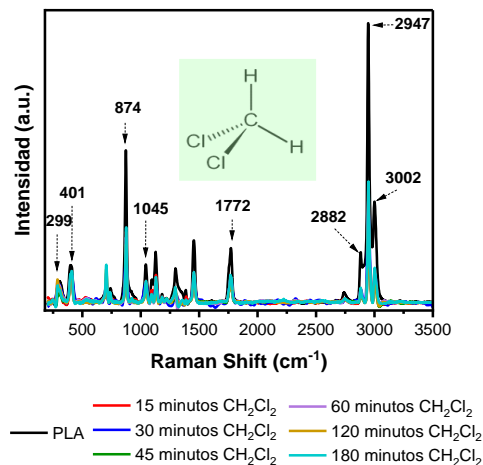


**Figura 4.2: Estructura molecular PLA**



**Figura 4.3: Espectroscopia Raman (a) PLA + Cloroformo y (b) Acercamiento PLA + Cloroformo**

En la Figura 4.3 (a) se muestran los resultados de la espectroscopia raman del PLA al realizar el tratamiento químico con cloroformo, en la Figura 4.3 (b) se presenta un acercamiento en la zona más baja de la intensidad de la radiación infrarroja para observar e identificar en mayor detalle la presencia de los altos picos.



**Figura 4.4: Espectroscopia Raman PLA + Diclorometano**

El espectro infrarrojo tiene zonas características donde cada pico representa un específico tipo de vibración, entre los 2500 - 2000 ( $\text{cm}^{-1}$ ) aparecen bandas que tienen su origen en enlaces triples  $\text{C}\equiv\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{O}$ , entre los 2000 - 1500 ( $\text{cm}^{-1}$ ) es la región de los dobles enlaces, generalmente aparecen los enlaces de vibración  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{O}$  y en la zona 1500 - 300 ( $\text{cm}^{-1}$ ) es la llamada región de huella digital, son generados por varias vibraciones de enlace presentes en la estructura de la molécula [20], en este caso en la Tabla 4.2, se presentan el significado de cada pico mostrado en el gráfico.

Tabla 4.2: Interpretación de los espectros

Posición del pico RAMAN ( $\text{cm}^{-1}$ ) – PLA	Asignación	Intensidad del pico (a.u.)		
		PLA	PLA/ $\text{CHCl}_3$	PLA/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
3002	Vibración simétrica y asimétrica del $\text{CH}_3$	19850.3	10749.1	9935.43
2947		41765.7	20889.1	20518.9
2882		14697.1	8953.14	6786.29
1772	Estiramiento del $\text{C}=\text{O}$	20646.3	22465.1	15356.3
1451	Vibración simétrica de deformación del $\text{CH}_3$	22533.1	26279.1	17388.6
1387	Vibración de deformación del $\text{CH}_3$	17900.2	24711.2	15538.7
1295	Vibración de deformación del $\text{CH}$	24258.3	31524.2	23522
1211	Vibración del $\text{C}-\text{O}-\text{C}$	22938	32711.1	23361.1
1185	Vibración del $\text{C}-\text{O}-\text{C}$	23560	32132.6	23689.7
1125	Balanceo del $\text{CH}_3$	28479.1	35020.3	26317.1
1045	Estiramiento del $\text{C}-\text{CH}_3$	27317.4	34823.7	26170.6
874	Vibración del $\text{C}-\text{COO}$	41110	41298.9	33360
738	Estiramiento del $\text{C}=\text{O}$	25669.7	37342.6	26160.9
401	Vibración del $\text{C}-\text{CO}$	29551.4	38348.6	27112.3
299	Vibración del $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y del $\text{C}-\text{CH}_3$	27180.9	36395.4	25117.4

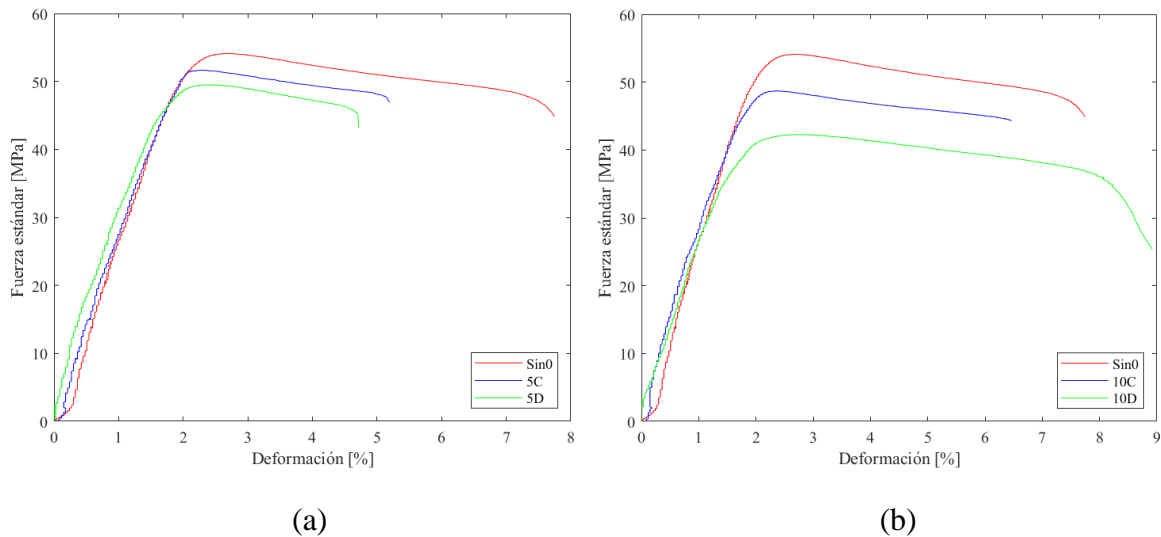
Con los datos de la tabla se puede ver que al exponer las probetas a los solventes estos generan movimientos moleculares como es la vibración y el estiramiento de algunos enlaces lo que provoca cambios en la estructura interna del polímero.

Las frecuencias anormalmente altas de  $\text{CH}_3$  que se encuentran entre los  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  y sus bandas de vibración asimétricas junto con el estiramiento de los enlaces donde se encuentran presentes indican la existencia de enlaces de hidrógeno  $\text{C}-\text{H}/\text{O}$  lo que resulta en propiedades mecánicas deficientes del producto final, además de presentar una disminución de aproximadamente un 50% del valor de la intensidad para el caso del uso del cloroformo y del diclorometano lo que indica una menor energía (unión de enlace) en la molécula que está presente en la estructura del PLA.

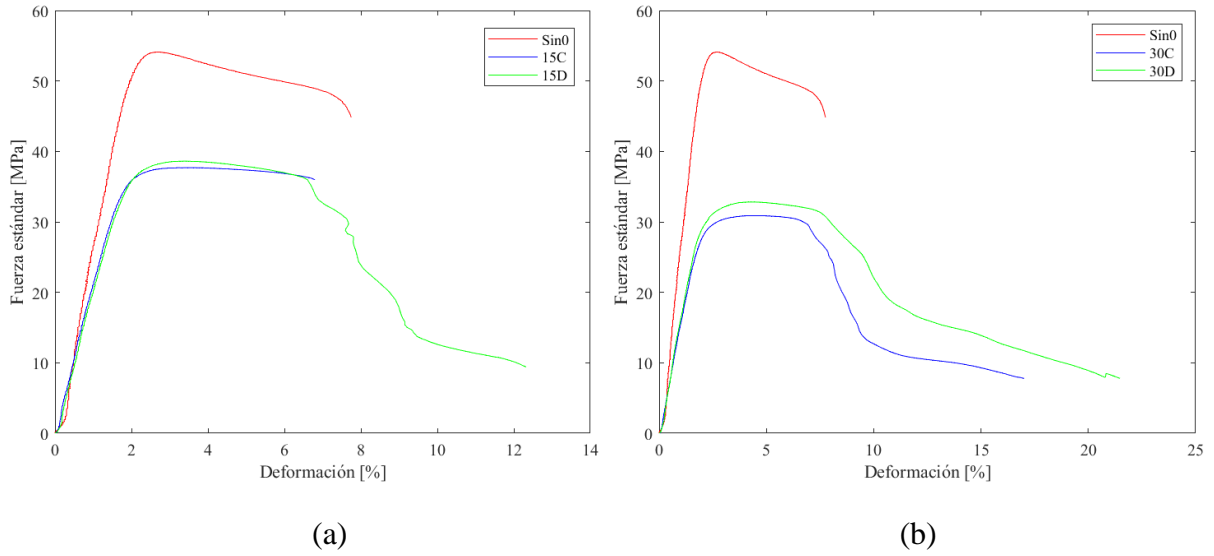
La banda del tramo C = O, ubicada a  $1772\text{ cm}^{-1}$  para el espectro de la muestra amorfa, cambia antes y después del tratamiento químico, lo que indica que se produjo el proceso de cristalización.

### 4.3 Ensayos de tracción

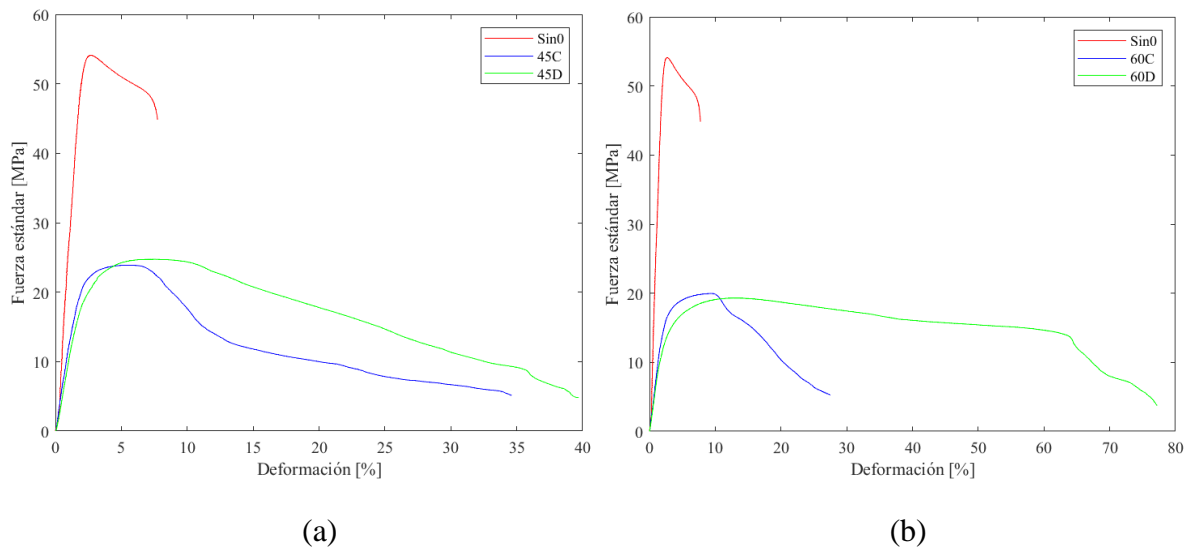
A continuación, en los gráficos presentados en la Figura 4.5, Figura 4.6, Figura 4.7 y Figura 4.8, están los resultados de los ensayos de tracción realizados a las probetas luego de ser expuestas al vapor de diferentes solventes y distintos tiempos, se calculó un promedio y comparan las probetas sin tratamiento (Sin0), las probetas expuestas al cloroformo (C) y las probetas expuestas al diclorometano (D). La probeta a la que no se le realiza post-tratamiento químico tiene un esfuerzo máximo de  $54,1\text{ [MPa]}$ , en cambio luego de aplicar el post-procesado químico hay una disminución de las propiedades mecánicas, el módulo elástico al igual que la resistencia a la tracción van disminuyendo considerablemente llegando a valores máximos de un 80% y 70% menor respectivamente al usar diclorometano y una disminución de un 88% y 77% al exponer las muestras al cloroformo durante 120 minutos en comparación a la probeta sin tratamiento, en cambio la deformación iba aumentando, mostrando una tendencia que mientras mayor tiempo de exposición menor resistencia y mayor ductilidad.



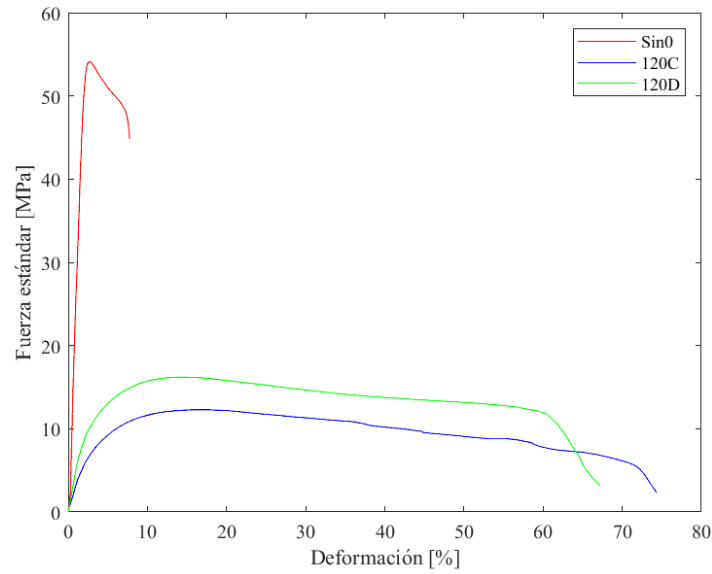
**Figura 4.5:** Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de, (a) 5 minutos y (b) 10 minutos



**Figura 4.6:** Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de, (a) 15 minutos y (b) 30 minutos



**Figura 4.7:** Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de, (a) 45 minutos y (b) 60 minutos



**Figura 4.8: Curva esfuerzo-deformación para tratamiento de 120 minutos**

A continuación, se presentan resumidos los resultados obtenidos en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3: Resultados ensayos de tracción**

Tiempo [min]	Módulo elástico		Resistencia a la tracción	
	Cloroformo	Diclorometano	Cloroformo	Diclorometano
0	26,68	26,68	54,10	54,10
5	28,42	30,44	51,65	49,49
10	33,34	24,69	48,70	42,28
15	20,17	20,86	37,73	38,62
30	15,53	15,63	30,89	32,82
45	11,95	11,03	23,88	24,74
60	7,78	7,02	19,97	19,29
120	3,31	5,31	12,28	16,19

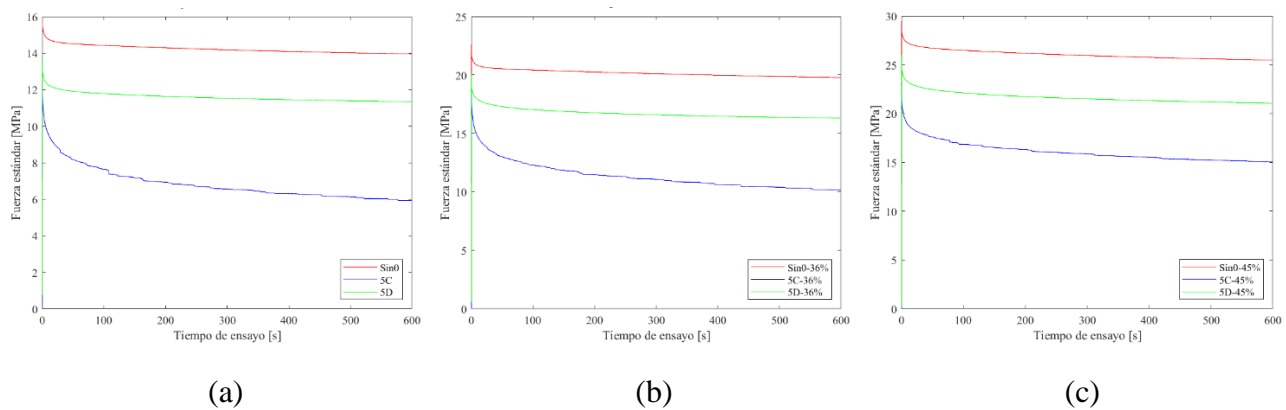
#### 4.4 Ensayos de viscoelasticidad

Los polímeros biodegradables pueden sufrir fallas mucho antes de la fluencia prevista y la resistencia a la tracción máxima, debido a su naturaleza viscosa, en consecuencia, para conocer el comportamiento del material en estos casos se realizan ensayos de fluencia y relajación.

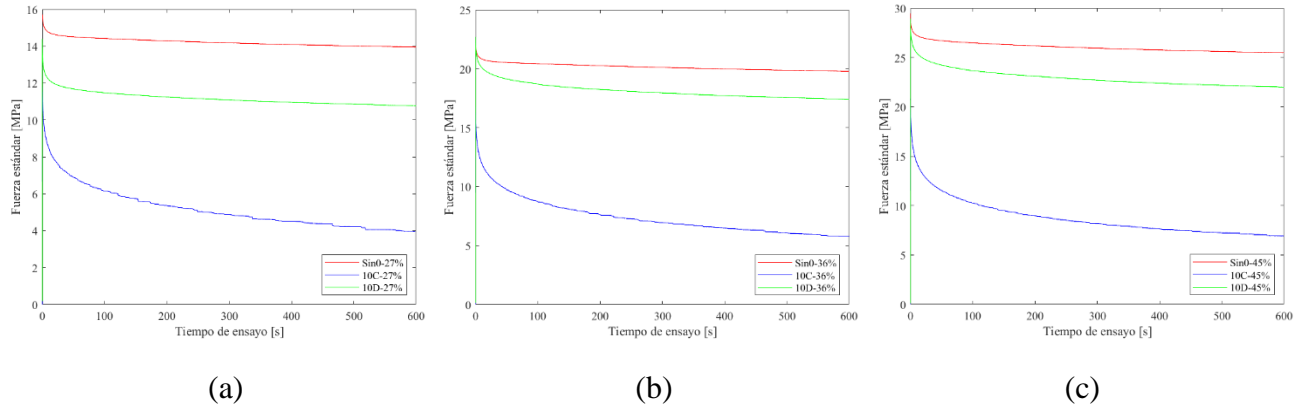
A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos para los dos tipos de ensayos realizados. Para poder visualizar con mayor facilidad el comportamiento del material según el esfuerzo o deformación aplicada, se presentan los conjuntos de resultados para cada tiempo de exposición al vapor de diclorometano y cloroformo respectivamente.

##### 4.4.1 Ensayo de relajación

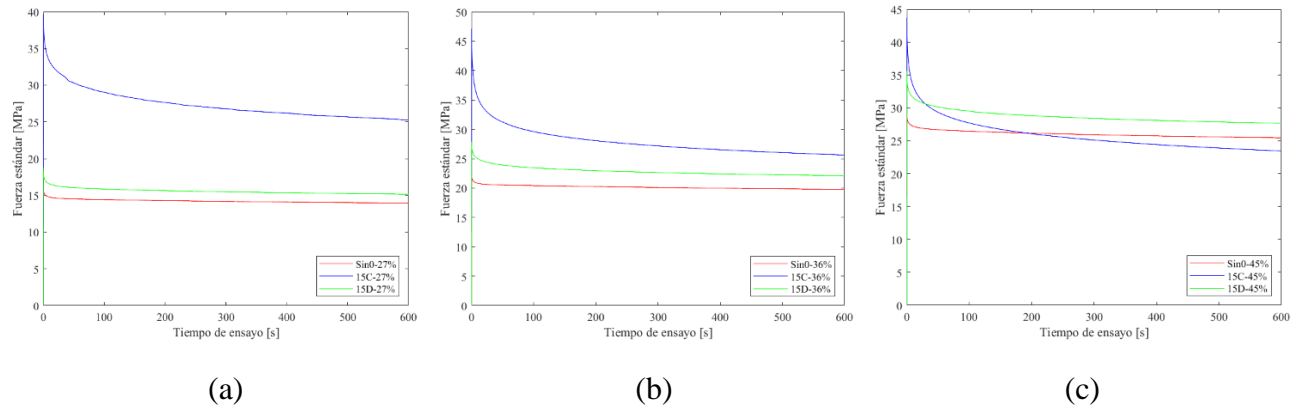
Los resultados obtenidos en los ensayos de relajación para cada tiempo de post-tratamiento realizado con los diferentes solventes se encuentran agrupados para cada uno de los valores de deformación aplicados, en la Figura 4.9 se encuentran los resultados obtenidos a los 5 minutos de tratamiento químico, para el 27%, 36% y 45% de la resistencia a la tracción, respectivamente, se realiza el mismo procedimiento para cada tiempo, presentándose en la Figura 4.10 los resultados a los 10 minutos, en la Figura 4.11 a los 15 minutos, en la Figura 4.12 a los 30 minutos, en la Figura 4.13 a los 45 minutos, en la Figura 4.14 a los 60 minutos y finalmente en la Figura 4.15 a los 120 minutos.



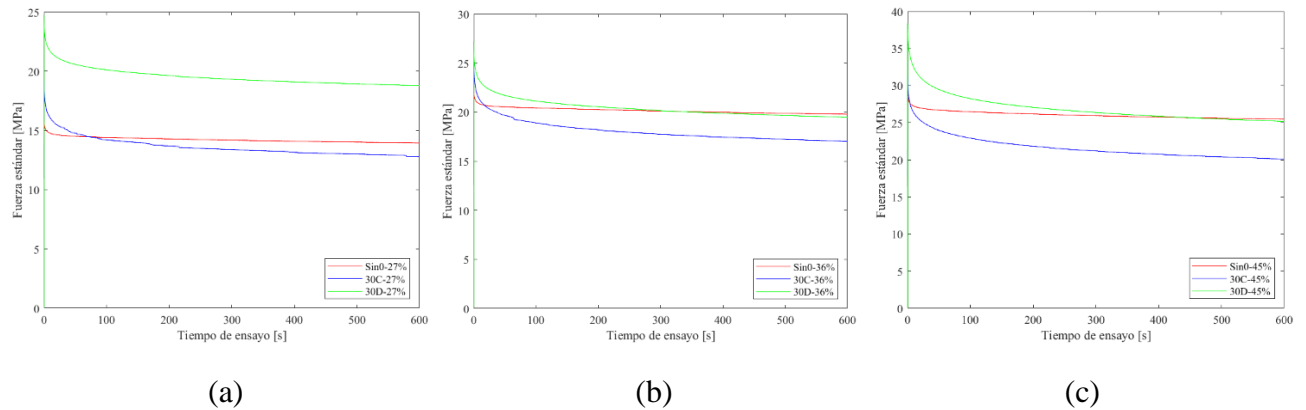
**Figura 4.9: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 5 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**



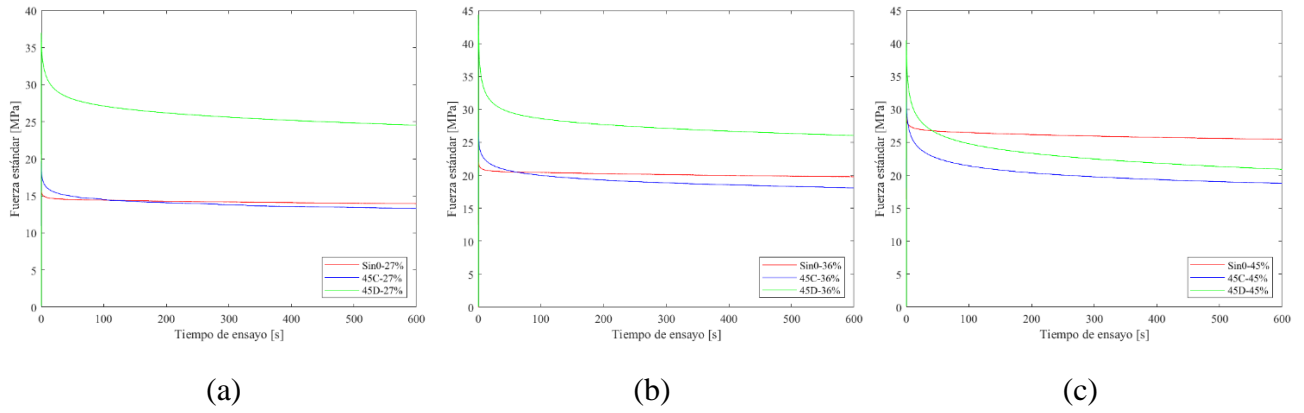
**Figura 4.10: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 10 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**



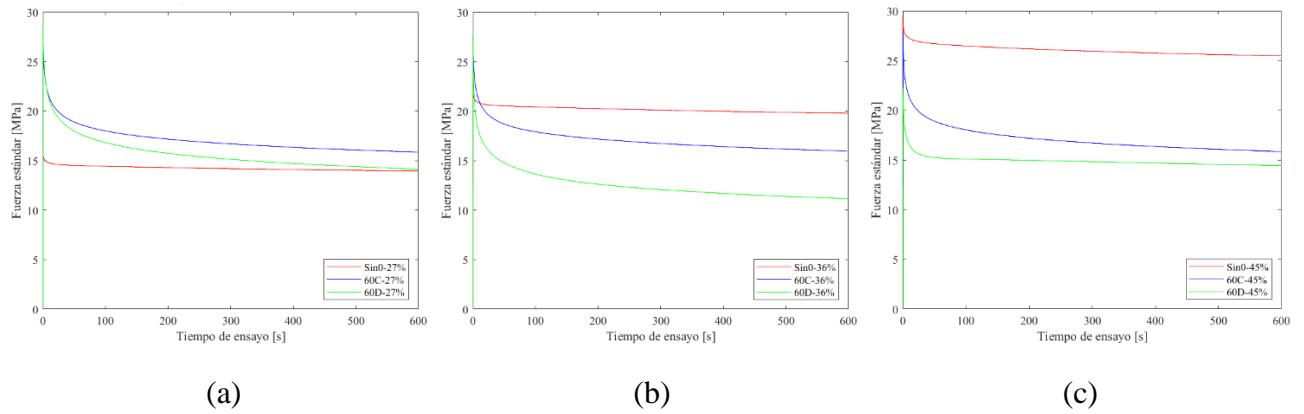
**Figura 4.11: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 15 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**



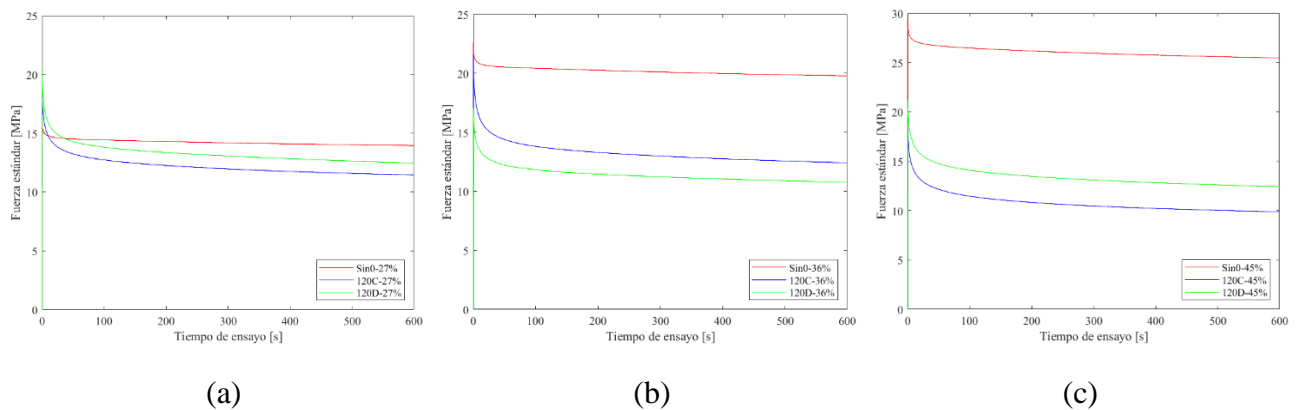
**Figura 4.12: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 30 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**



**Figura 4.13: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 45 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**

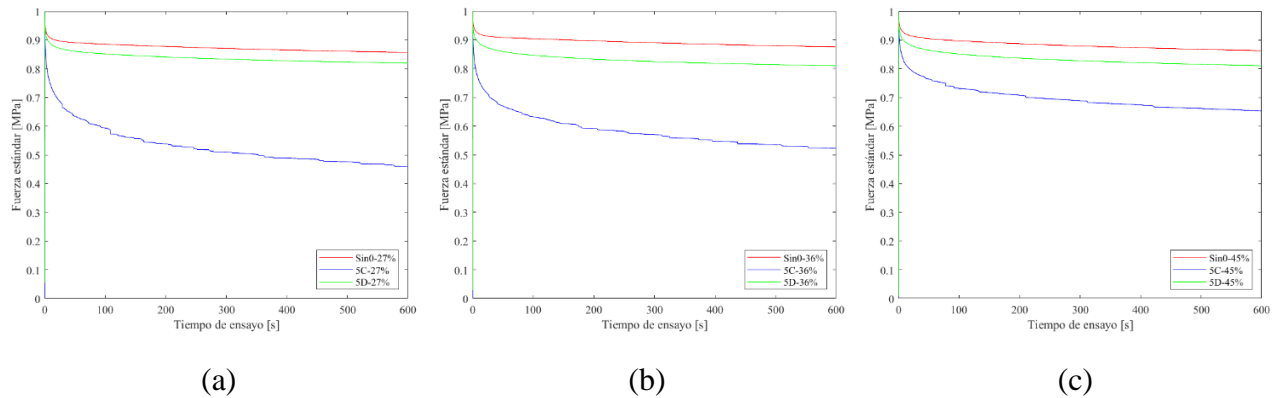


**Figura 4.14: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 60 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**

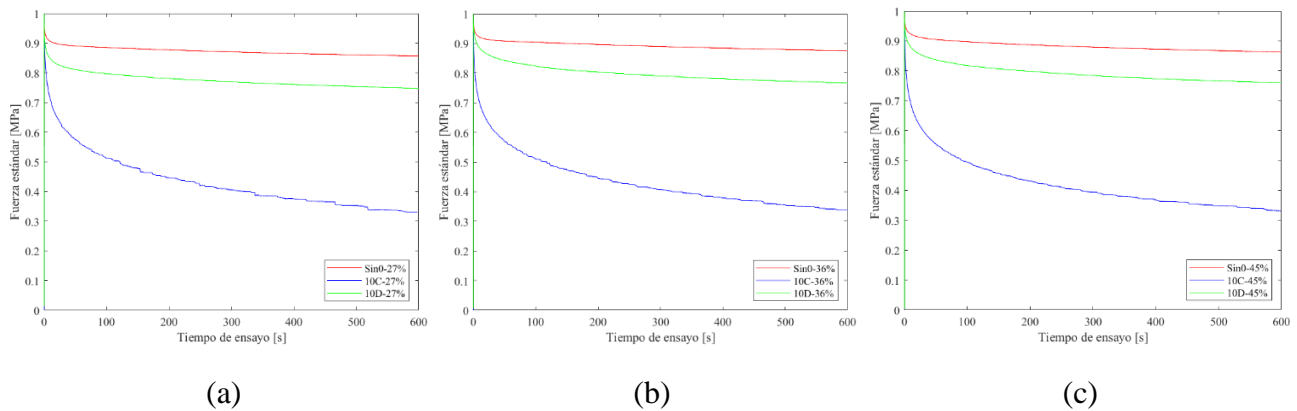


**Figura 4.15: Comportamiento a la relajación con tiempo de post-tratamiento químico de 120 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**

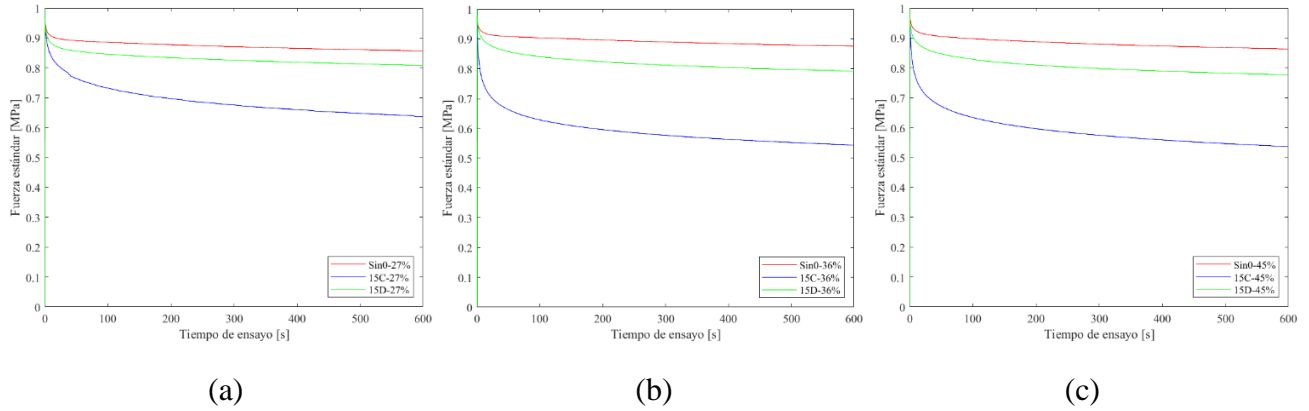
Para poder visualizar con mayor facilidad el comportamiento del material según el esfuerzo, se presentan los conjuntos de resultados para cada tiempo de exposición a los solventes según el módulo de relajación normalizado, en la Figura 4.16 están los resultados obtenidos a los 5 minutos de tratamiento químico, en la Figura 4.17 a los 10 minutos, en la Figura 4.18 a los 15 minutos, en la Figura 4.19 a los 30 minutos, en la Figura 4.20 a los 45 minutos, en la Figura 4.21 a los 60 minutos y finalmente en la Figura 4.22 a los 120 minutos.



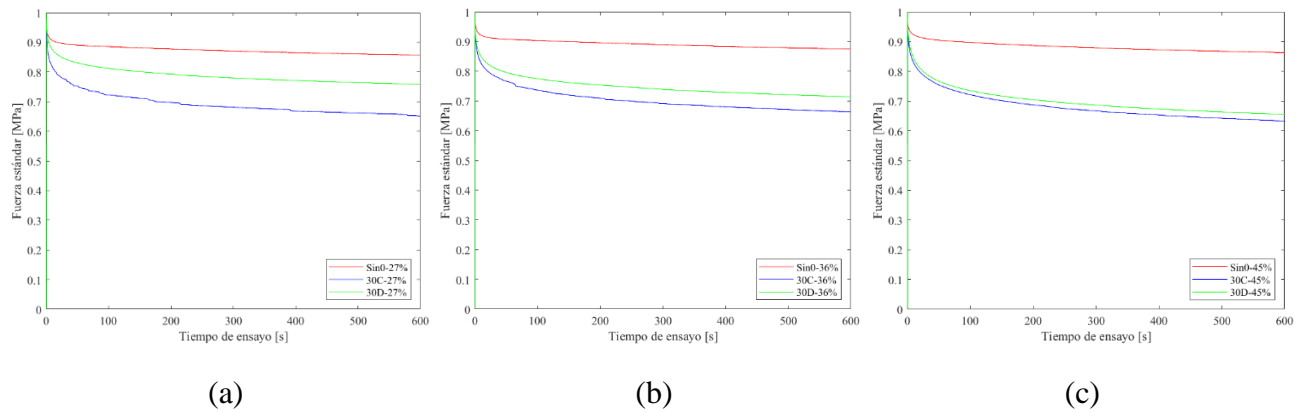
**Figura 4.16: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 5 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**



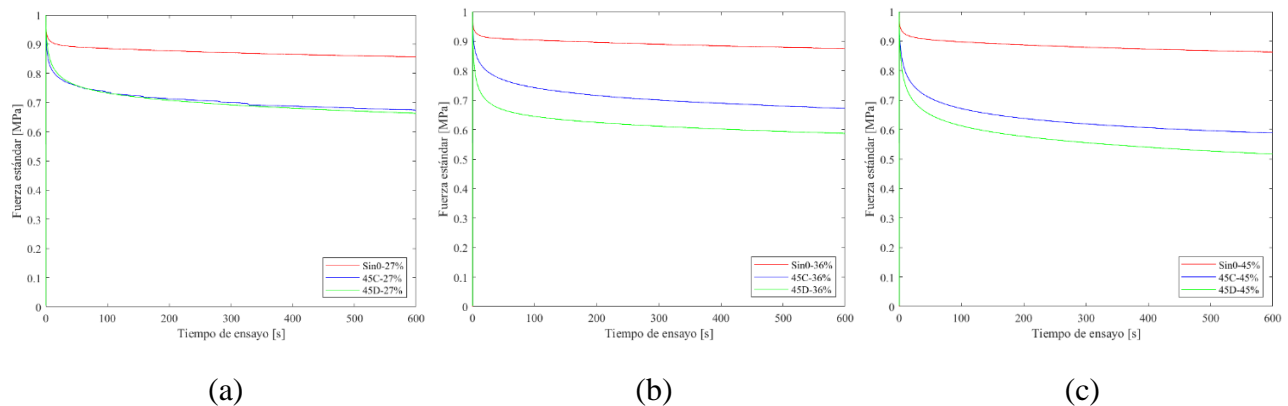
**Figura 4.17: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 10 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**



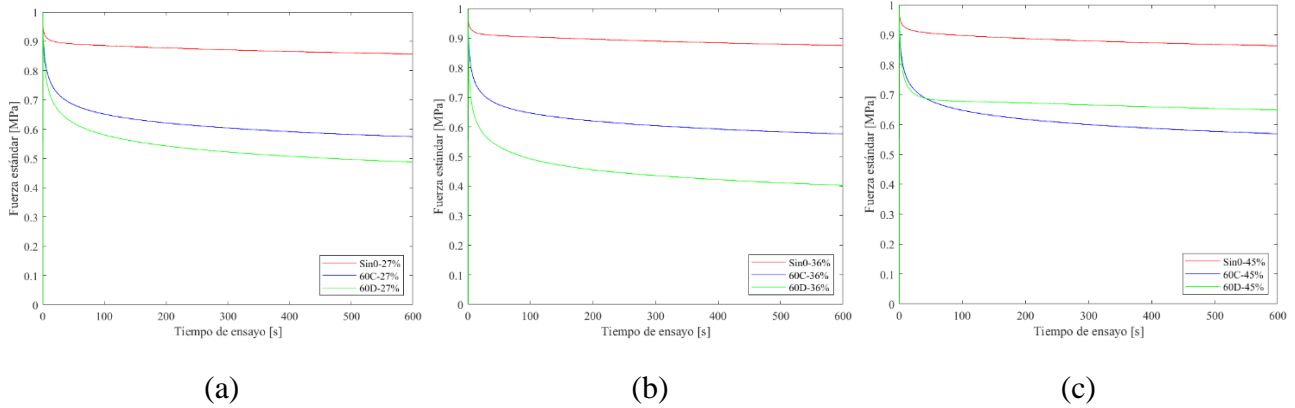
**Figura 4.18:** Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 15 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada



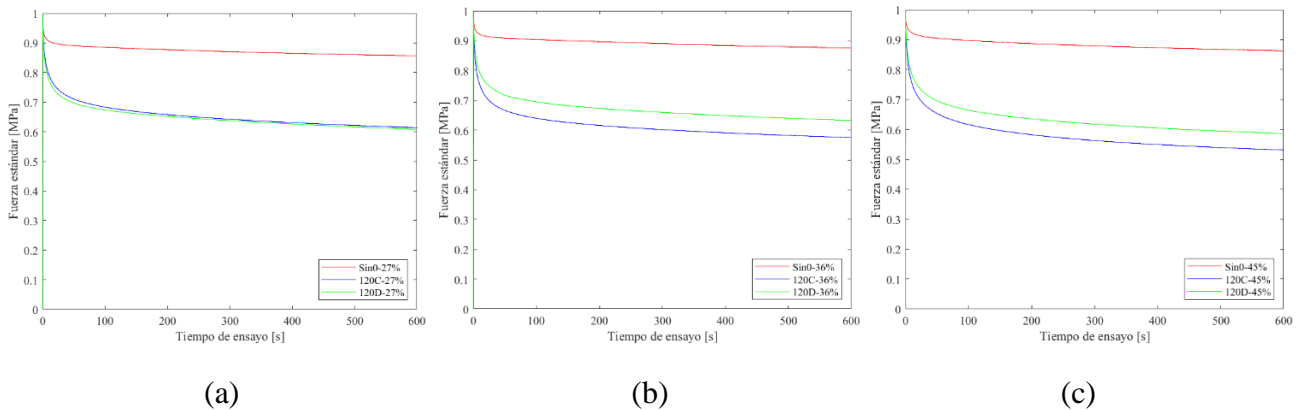
**Figura 4.19:** Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 30 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada



**Figura 4.20:** Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 45 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada



**Figura 4.21: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 60 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**



**Figura 4.22: Comportamiento a la relajación normalizado a través del tiempo; tiempo de exposición al solvente de 120 minutos, (a) 27%, (b) 36% y (c) 45% de la deformación aplicada**

En la **Tabla 4.4** se presentan los resultados de tensión máxima, tensión de relajación y el porcentaje de caída del módulo de relajación que se obtienen de los ensayos de relajación realizados para cada tiempo en que fueron usados los solventes y en su correspondiente porcentaje de la deformación en la tensión máxima (27%, 36% y 45%) aplicada, donde el valor máximo se alcanzó a los 15 minutos de haber realizado el tratamiento con cloroformo siendo de 47,1 [MPa] y le sigue el tratamiento con diclorometano una vez transcurridos 45 minutos, alcanzando un valor de 44,4 [MPa] y la mayor disminución del módulo de relajación fue de un 67% al usar cloroformo durante 15 minutos.

Tabla 4.4: Resultados ensayos de relajación

Tiempo [min]	Tensión máxima [MPa]			Tensión de relajación [MPa]		Módulo de relajación [%]	
	%	Cloroformo	Diclorometano	Cloroformo	Diclorometano	Cloroformo	Diclorometano
0	27	16,3	16,3	13,9	13,9	14	14
	36	22,6	22,6	19,8	19,8	12	12
	45	29,5	29,5	25,5	25,5	14	14
5	27	12,9	13,8	5,9	11,3	54	18
	36	19,4	20,1	10,2	16,3	48	19
	45	23,0	25,9	15	21,1	35	19
10	27	11,9	14,4	3,9	10,8	67	25
	36	17,1	22,7	5,8	17,4	66	23
	45	20,7	28,9	6,9	21,9	67	24
15	27	39,7	18,8	25,2	15,2	36	19
	36	47,1	27,9	25,6	22,1	46	21
	45	43,7	35,6	23,4	27,7	46	22
30	27	19,7	24,8	12,8	18,8	35	24
	36	25,6	27,2	17,0	19,5	34	29
	45	31,7	38,4	20,1	25,2	37	34
45	27	19,5	36,9	13,3	24,5	33	34
	36	26,9	44,4	18,1	26,1	33	41
	45	31,9	40,5	18,8	20,9	41	48
60	27	27,6	28,9	15,9	14,1	43	51
	36	27,7	27,7	15,9	11,2	43	59
	45	27,8	22,3	15,8	14,4	43	35
120	27	18,6	20,5	11,4	12,5	39	39
	36	21,6	17	12,4	10,8	39	37
	45	18,6	21,2	9,9	12,4	42	41

Se observa una rápida relajación del esfuerzo durante los primeros 200 segundos, seguida de una tasa de relajación más lenta que continua hacia un valor asintótico.

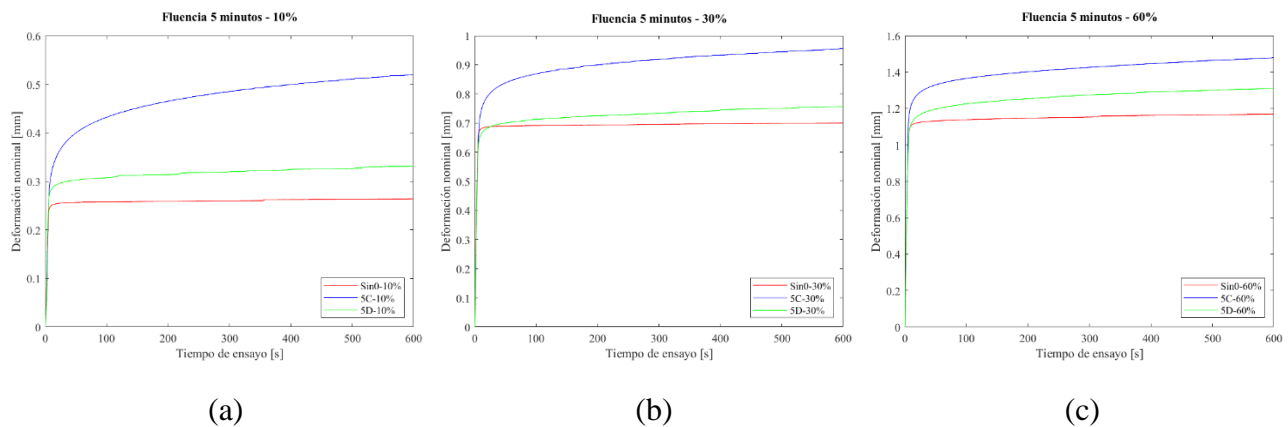
Para los tiempos de 5, 10 y 15 minutos el esfuerzo disminuye en gran medida alcanzando un valor de 21,5 [MPa] menos a los 15 minutos para el caso del cloroformo a medida que transcurre el tiempo en comparación a la probeta que no tiene ningún tipo de post-tratamiento que solo presenta una disminución de la tensión de aproximadamente 3 [MPa], si bien para los ensayos de tracción no se presentaron grandes diferencias para estos tiempos con este ensayo se indica que puede sufrir una falla por relajación, es decir, el material puede fallar antes de la resistencia a la tracción prevista bajo un valor de deformación constante, lo que indica una disminución en la vida útil, para el caso del diclorometano presenta una pequeña diferencia pero el comportamiento es similar a las probetas que no fueron expuestas a los solventes.

Para los tiempos de 30, 45, 60 y 120 minutos se observa un comportamiento similar entre las curvas con tratamiento de cloroformo y diclorometano, donde para el caso del diclorometano se presenta una caída del valor de las tensiones alcanzo una disminución de 19,6 [MPa] a los 45 minutos y con el cloroformo igual se tiene una caída, pero menos pronunciada en comparación a los otros tiempos, pero se sigue la tendencia de ser menor el esfuerzo en comparación a la probeta sin tratamiento.

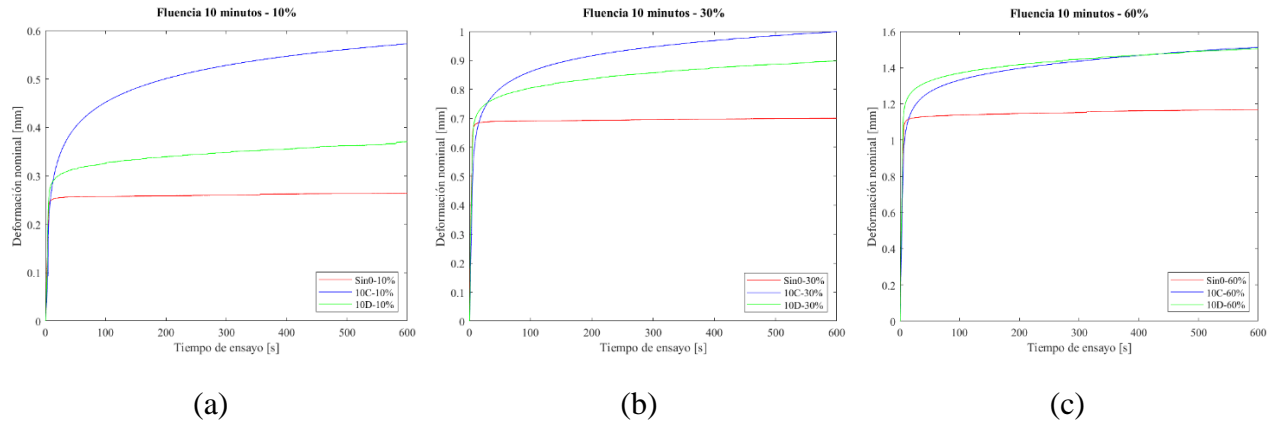
En resumen, en todos los tiempos las curvas con tratamiento se relajan más rápido en comparación a las curvas de las probetas que no se les realizó un post-tratamiento químico, lo que indica que el material puede deformarse más fácilmente, teniendo una mayor capacidad de deformación plástica, además de indicar que el material exhibe un comportamiento viscoelástico más marcado, es decir, se tiene una mayor fluidez del material.

#### 4.4.2 Ensayo de fluencia

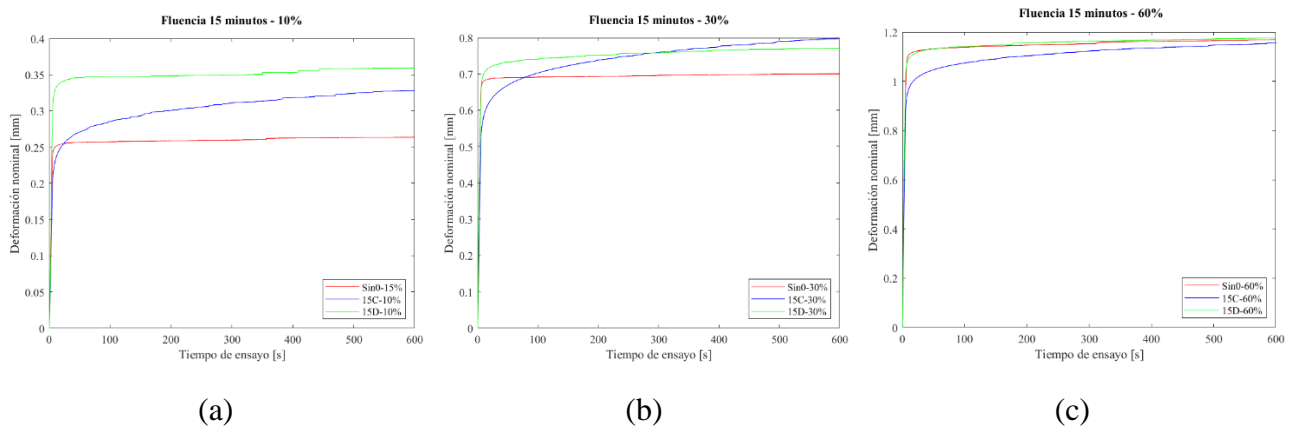
Los resultados obtenidos en los ensayos de fluencia para cada tiempo de post-tratamiento realizado con los diferentes solventes se encuentran agrupados para cada uno de los valores de fuerza aplicados, en la Figura 4.23 se encuentran los resultados obtenidos a los 5 minutos de tratamiento químico, para el 10%, 30% y 60% del límite elástico, respectivamente, se realiza el mismo procedimiento para cada tiempo, presentándose en la Figura 4.24 los resultados a los 10 minutos, en la Figura 4.25 a los 15 minutos, en la Figura 4.26 a los 30 minutos, en la Figura 4.27 a los 45 minutos, en la Figura 4.28 a los 60 minutos y finalmente en la Figura 4.29 a los 120 minutos.



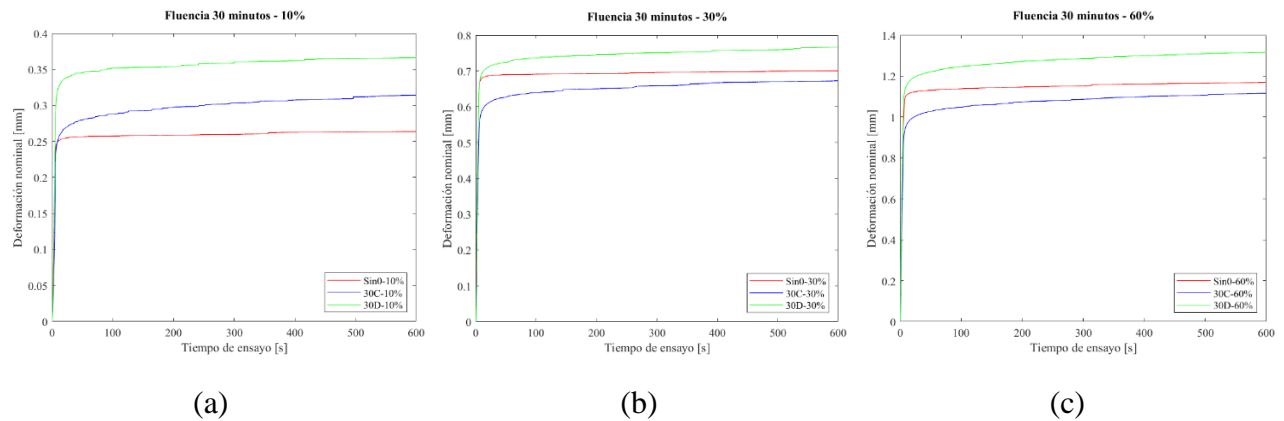
**Figura 4.23: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 5 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada**



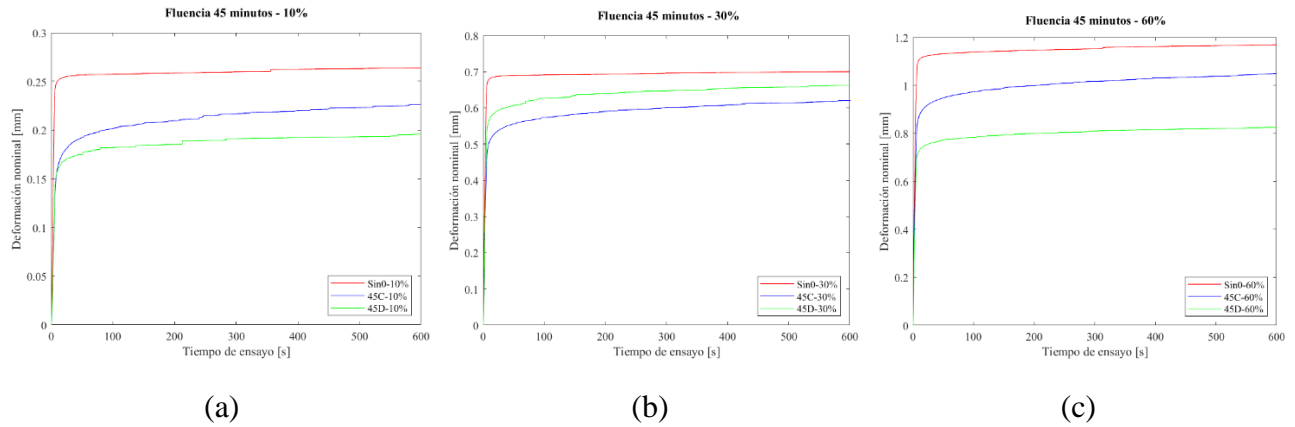
**Figura 4.24: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 10 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada**



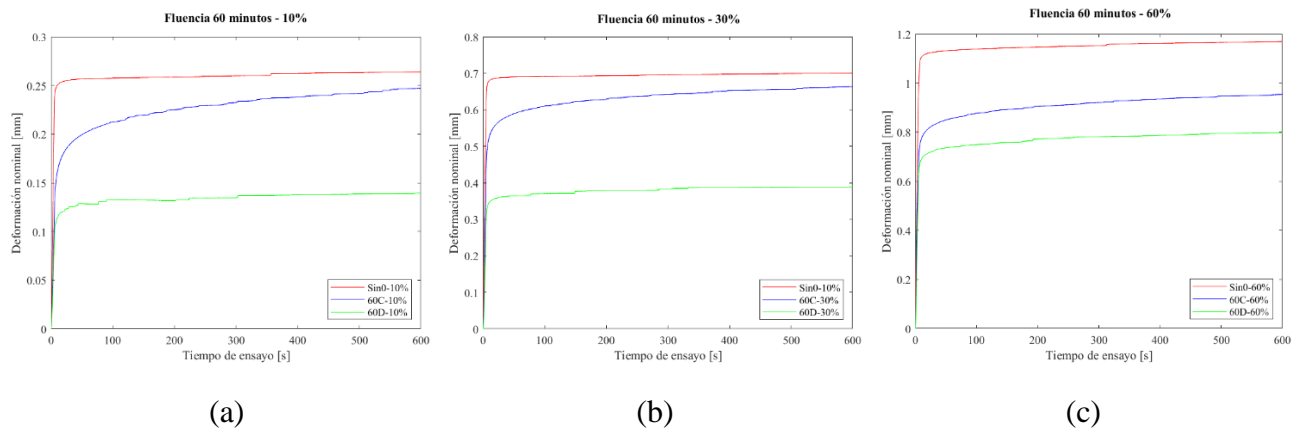
**Figura 4.25: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 15 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada**



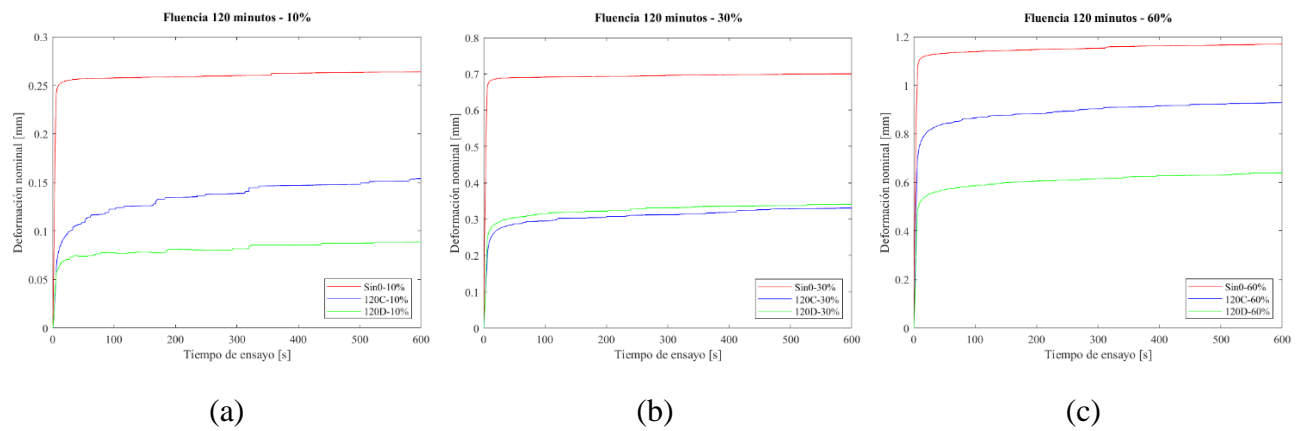
**Figura 4.26: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 30 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada**



**Figura 4.27: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 45 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada**

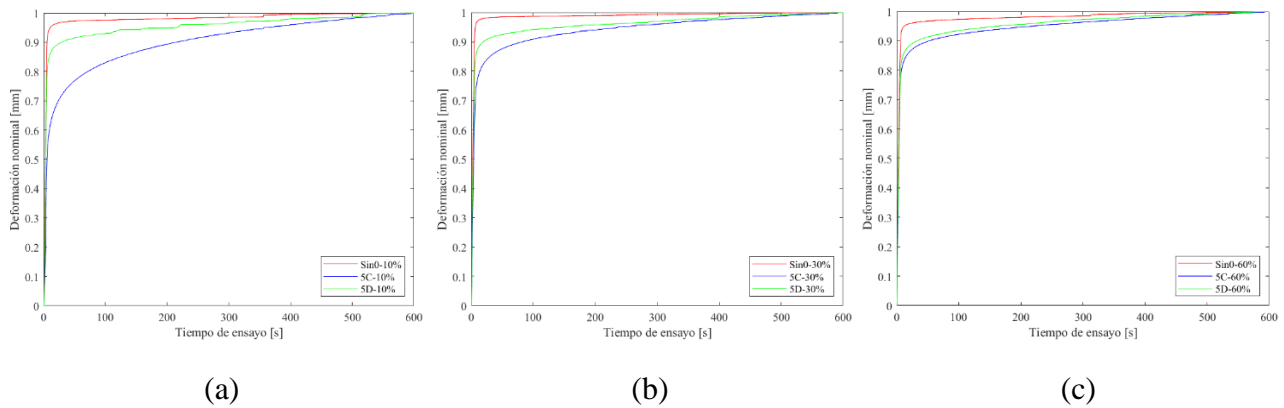


**Figura 4.28: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 60 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada**

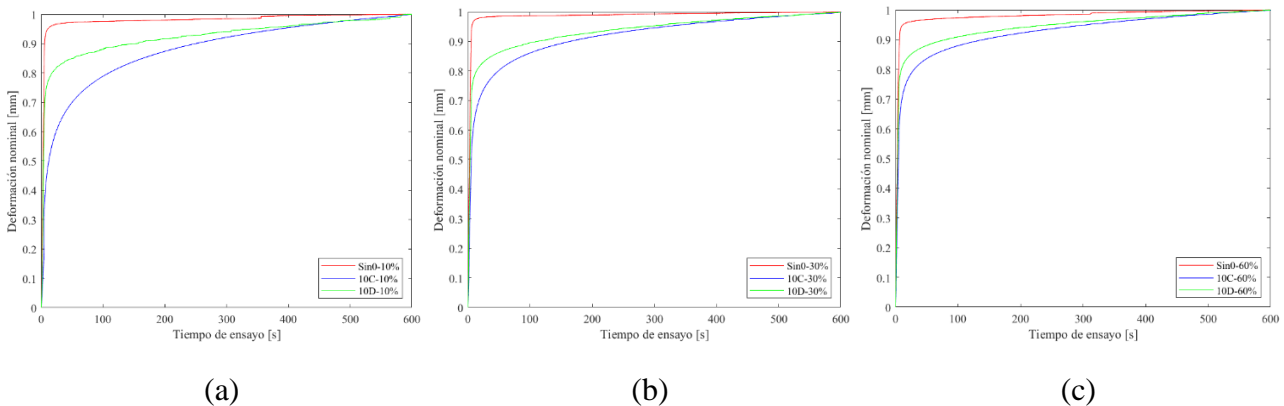


**Figura 4.29: Comportamiento a la fluencia con tiempo de post-tratamiento químico de 120 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% del valor de la fuerza aplicada**

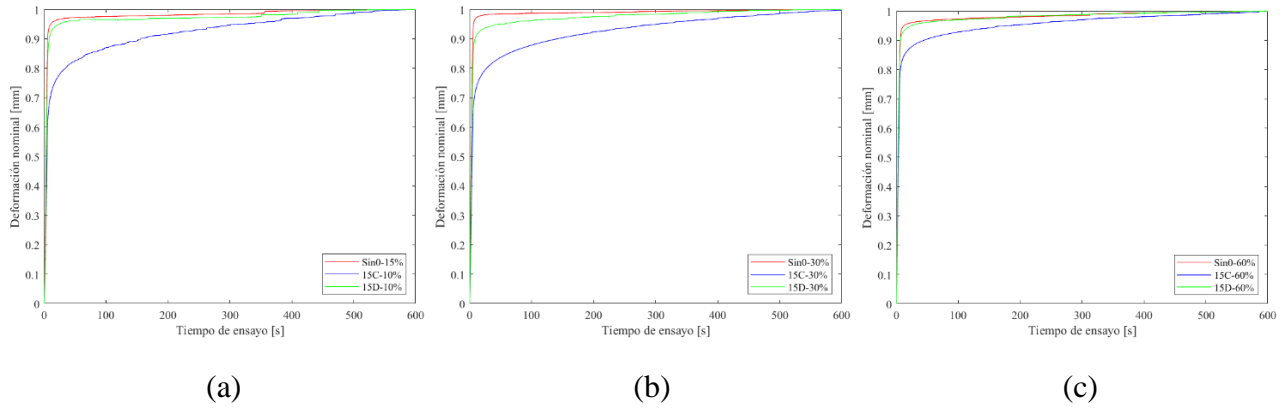
Al igual que en los ensayos de relajación a continuación se presentan los conjuntos de resultados para cada tiempo de exposición a los solventes según el módulo de fluencia normalizado, en la Figura 4.30 están los resultados obtenidos a los 5 minutos de tratamiento químico, en la Figura 4.31 a los 10 minutos, en la Figura 4.32 a los 15 minutos, en la Figura 4.33 a los 30 minutos, en la Figura 4.34 a los 45 minutos, en la Figura 4.35 a los 60 minutos y finalmente en la Figura 4.36 a los 120 minutos.



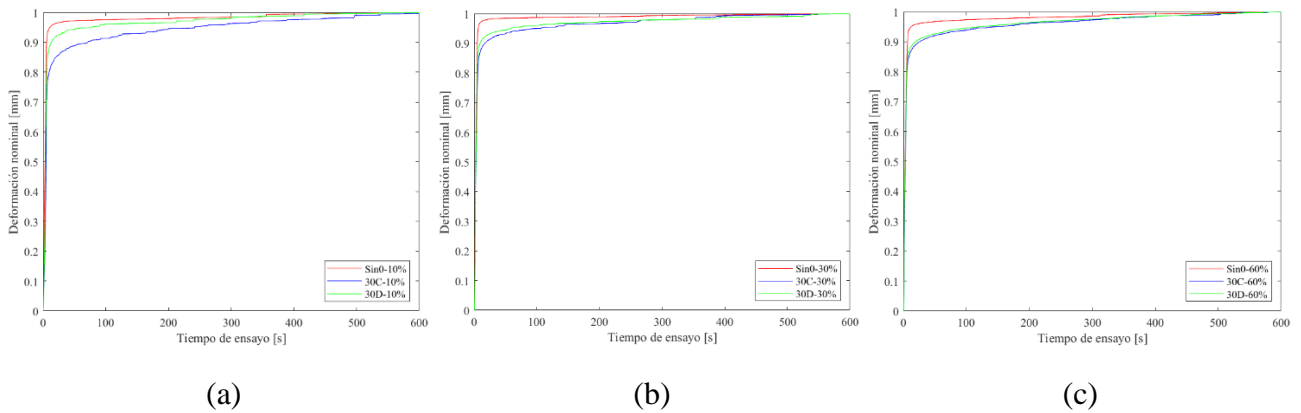
**Figura 4.30: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 5 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada**



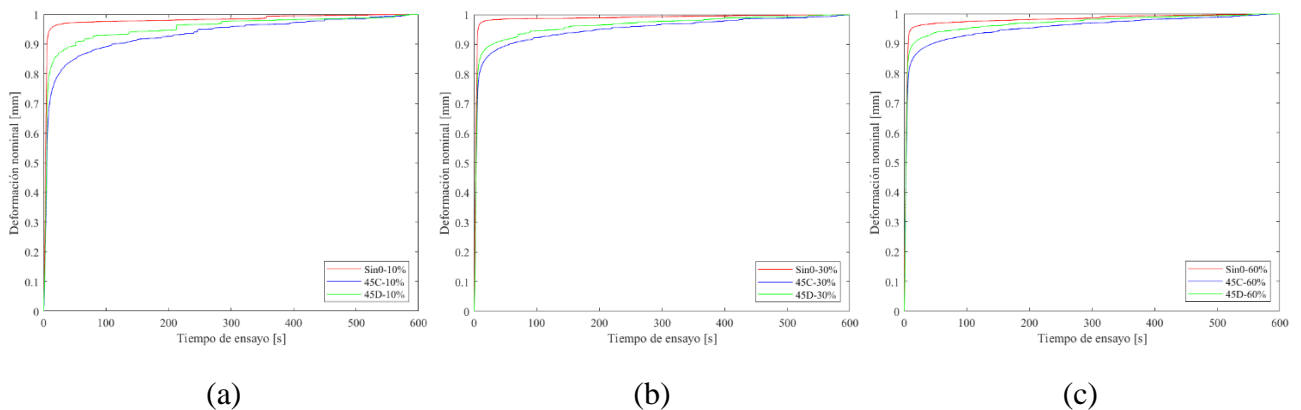
**Figura 4.31 Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 10 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada**



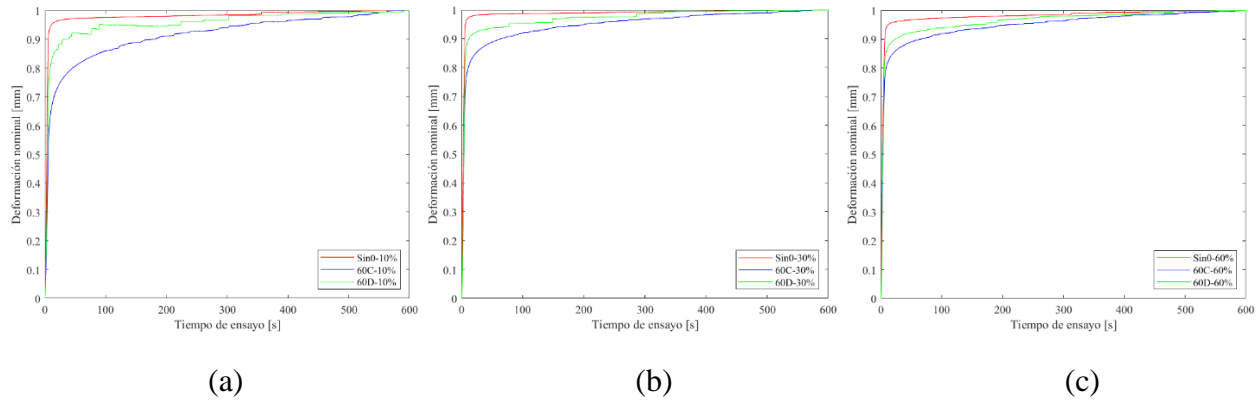
**Figura 4.32: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 15 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada**



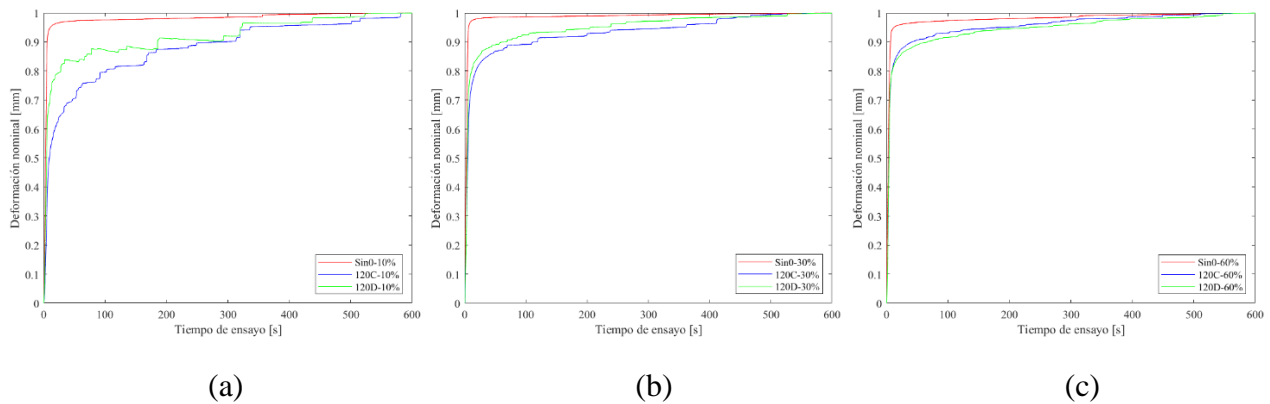
**Figura 4.33: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 30 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada**



**Figura 4.34: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 45 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada**



**Figura 4.35: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 60 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada**



**Figura 4.36: Comportamiento a la fluencia normalizado a través del tiempo; post-tratamiento químico de 120 minutos, (a) 10%, (b) 30% y (c) 60% de la fuerza aplicada**

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de deformación elástica y deformación viscoelástica que se obtienen de los ensayos de fluencia realizados para cada tiempo en que fueron usados los solventes y en su correspondiente porcentaje de la tensión del límite elástico (10%, 30% y 60%) aplicada, donde el mayor valor de la deformación elástica es de 1,02% y 1,04% obtenidos a los 5 minutos de tratamiento con cloroformo y 10 minutos con diclorometano, respectivamente, estos valores indican la deformación que puede ser recuperable en el material y se observa en los gráficos en los primeros segundos del ensayo, en cambio el mayor valor de la deformación viscoelástica se alcanzó a los 15 minutos de post-tratamiento con cloroformo, está deformación es permanente en el material y se encuentra en los gráficos en la sección que se ve prácticamente constante.

**Tabla 4.5: Resultados ensayos de fluencia**

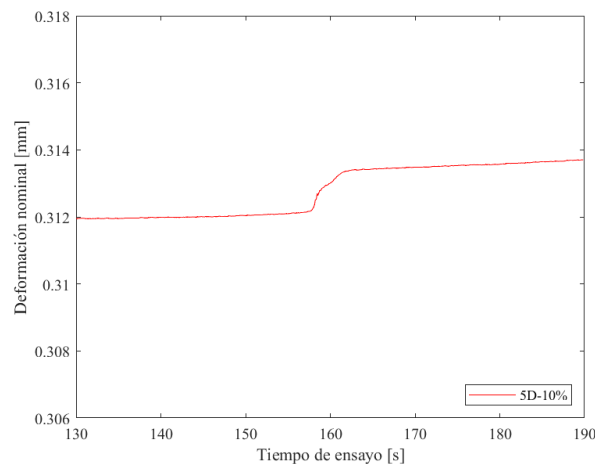
Tiempo [min]	Deformación elástica [%]		Deformación viscoelástica [%]		
	%	Cloroformo	Diclorometano	Cloroformo	Diclorometano
0	10	0,23	0,23	0,03	0,03
	30	0,62	0,62	0,07	0,07
	60	1,00	1,00	0,17	0,17
5	10	0,27	0,26	0,24	0,07
	30	0,62	0,57	0,33	0,18
	60	1,02	0,89	0,46	0,42
10	10	0,21	0,25	0,37	0,12
	30	0,52	0,59	0,48	0,30
	60	0,88	1,04	0,63	0,46
15	10	0,19	0,28	0,14	0,08
	30	0,49	0,61	0,79	0,16
	60	0,85	0,95	0,30	0,22
30	10	0,22	0,26	0,09	0,10
	30	0,51	0,58	0,17	0,18
	60	0,86	1,02	0,26	0,29
45	10	0,14	0,12	0,09	0,07
	30	0,45	0,48	0,18	0,18
	60	0,77	0,62	0,28	0,20
60	10	0,14	0,09	0,11	0,05
	30	0,47	0,29	0,19	0,39
	60	0,69	0,59	0,26	0,19
120	10	0,06	0,05	0,09	0,04
	30	0,21	0,24	0,12	0,10
	60	0,65	0,47	0,28	0,17

Se observa que, sin importar el tiempo en que estuvieron las probetas expuestas al solvente para suavizar la superficie o el nivel de esfuerzo, todas las curvas presentan dos etapas: una etapa inicial de fluencia, donde el aumento de la deformación por unidad de tiempo aumenta rápidamente, aproximadamente dentro de los diez primeros segundos después de haberse aplicado la carga; y una etapa de fluencia estable (fase 2), donde la deformación se mantiene prácticamente constante.

En la mayoría de los casos, el estado estable de fluencia fue alcanzado antes en las muestras con mayor fuerza aplicada y es donde se sufre una mayor deformación elástica, además en la fase 2 las curvas con tratamiento tienen una mayor pendiente de aumento de la deformación (mayor velocidad de deformación), esto es debido a que el material experimentó cambios en su microestructura lo que facilita la deformación plástica, además al tener una mayor velocidad se tiene un menor tiempo para que el material disipe la energía generada por la carga aplicada, esto puede llevar al agotamiento más rápido de la capacidad del material para soportar la carga, ya que aumenta la acumulación de

tensiones internas y favorece la propagación de grietas, lo que acelera el proceso de falla del material.

La curva de deformación por fluencia experimenta incrementos repentinos en períodos de tiempo específicos, lo que se conoce como "pop-ins". Estas discontinuidades son ocasionadas por la generación local de grietas en las muestras durante el proceso de deformación por fluencia [21]. En la Figura 4.37 se muestra un acercamiento a una de las curvas que presenta este tipo de discontinuidad.



**Figura 4.37: Vista parcial ampliada de la curva de fluencia**

#### 4.5 Discusión de resultados

Es recomendable usar los solventes para suavizar la superficie de impresiones 3D en un tiempo máximo de 15 minutos al realizarse el post-tratamiento a temperatura ambiente, donde se tiene una disminución de la rugosidad de un 73% al usar cloroformo durante 15 minutos y una disminución de un 57% al usar diclorometano transcurridos 10 minutos de tratamiento.

Es notoria la presencia del solvente al interior de las piezas lo que se pudo comprobar mediante la espectroscopia raman lo que afectó las propiedades mecánicas habiendo una disminución de estas, ya que la existencia de enlaces de hidrógeno y dobles enlaces puede originar cambios no deseados en las propiedades mecánicas y eléctricas de los polímeros, generando su degradación [23], pero la disminución de los valores del módulo elástico, la resistencia a la tracción y el límite elástico en los tiempos de 5, 10 y 15 minutos que fue realizado el tratamiento no sobrepasa el 30% en comparación con los datos que se tiene en las probetas sin tratar.

Si bien hay un cambio de las propiedades mecánicas, se tiene el riesgo de una mayor probabilidad de falla del material antes de su vida útil durante los tiempos mencionados (5, 10 y 15 minutos) al exponer las muestras a cargas o deformaciones constantes durante un determinado tiempo, lo que está reflejado en los ensayos de relajación y fluencia.

## **CAPÍTULO 5: Conclusiones**

El objetivo principal de esta investigación fue estudiar el efecto del uso de solventes para suavizar impresiones 3D en sus propiedades mecánicas. Para esto se realizaron experimentos de exposición al vapor de cloroformo y diclorometano utilizando piezas impresas por FDM con termoplástico PLA, luego se estudiaron los cambios superficiales de las muestras y se realizaron ensayos de relajación de esfuerzos y ensayos de fluencia, además, se llevaron a cabo ensayos de tracción para obtener los parámetros necesarios.

Se observó una disminución de la rugosidad de las piezas de hasta un 79% para el caso del cloroformo una vez transcurridos 30 minutos y un 57% al usar diclorometano con un tiempo de exposición de 10 minutos.

En las propiedades mecánicas desde los 15 minutos el módulo elástico al igual que la resistencia a la tracción van disminuyendo considerablemente llegando a un 80% y 70% menos respectivamente al usar diclorometano y una disminución de un 88% y 77% al exponer las muestras al cloroformo en comparación a la probeta sin tratamiento, en cambio la deformación iba aumentando.

En los ensayos de relajación hubo una disminución del valor del esfuerzo al que llegaban las probetas una vez realizado el post-tratamiento químico en los tiempos de 5, 10, 60 y 120 minutos en comparación a las muestras que no tenían ningún tipo de modificación, junto con una caída más pronunciada del valor de las tensiones lo que lleva a una disminución de la vida útil del material. Además, se observó que las muestras alcanzaron rápidamente un estado estable en la mayoría de los casos, tanto en los ensayos de relajación como en los de fluencia.

Finalmente se obtuvo que el uso de solventes para suavizar superficies de impresiones 3D tipo FDM modifica las características de las piezas fabricadas por PLA, lo que afecta significativamente las propiedades mecánicas de las piezas.

### **Trabajos Futuros**

Para futuras investigaciones, sería interesante estudiar cómo se ven afectadas las propiedades mecánicas bajo diferentes tratamientos térmicos para la evaporización del solvente podría ser útil.

La adición de refuerzo de fibra como la incorporación de nanomateriales sería una interesante investigación para ver si mejoran las propiedades mecánicas de los polímeros luego de realizar el post-tratamiento por evaporización y es un avance prometedor en la impresión 3D

También se podrían hacer simulaciones de elementos finitos, para producir curvas de fluencia y relajación de tensiones simuladas basadas en los parámetros de propiedades mecánicas establecidos.

## Referencias

- [1] Casado, D. C. (2020). Chemical treatments to enhance surface quality of FFF manufactured parts: a systematic review. *Universitat Politècnica de València*.
- [2] Panda, S. S., Chabra, R., Kapil, S., & Patel, V. (2019). Chemical vapour treatment for enhancing the surface finish of PLA object produced by fused deposition method using the Taguchi optimization method. *SN Applied Sciences*.
- [3] Mohamed, O. A., Masood, S. H., & Bhowmik, J. L. (2014). Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Shanghai University and Springer-Verlag*.
- [4] Hashmi, A. W., Mali, H. S., & Meena, A. (2021). Improving the surface characteristics of additively manufactured parts: A review. *Materials Today: Proceedings*.
- [5] Jin, Y., Wan, Y., & Liu, Z. (2016). Surface polish of PLA parts in FDM using dichloromethane vapour. *EDP Sciences*.
- [6] Muthui, Z. W., Kamweru, P. K., & Nderitu, F. G. (2015). Polylactic acid (PLA) viscoelastic properties and their degradation compared with those of polyethylene. *International Journal of Physical Sciences*.
- [7] Valerga, A. P., Batista, M., Fernandez-Vidal, S. R., & Gamez, A. J. (2019). Impact of Chemical Post-Processing in Fused Deposition Modelling (FDM) on Polylactic Acid (PLA) Surface Quality and Structure. *MDPI polymers*.
- [8] D. Ngo, T. K., Imbalzano, G., T.Q Nguyen, K., & Hui, D. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B*.
- [9] Puerta, A. P., Fernandez-Vidal, S., & Batista, M. (2019). Fused deposition modelling interfacial and interlayer bonding in PLA post-processed parts. *Emerald Publishing Limited*.
- [10] Guduru, K., & Srinivasu, G. (2020). Effect of post treatment on tensile properties of carbon reinforced PLA composite by 3D printing. *Materials Today: Proceedings*.
- [11] Pérez Pueyo, R. (21 de 01 de 2005). *Tesis Doctorals en Xarxa*. Obtenido de Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos: [tesisenred.net/handle/10803/6887#page=1](https://www.tesisenred.net/handle/10803/6887#page=1)
- [12] Serrano Martínez, J. L. (2018). *Espectroscopia infrarroja - Posgrado en ingeniería del agua y del terreno. Curso: Instrumentación y métodos de análisis químico*. Obtenido de Studocu: <https://www.studocu.com/co/document/universidad-de-ciencias-aplicadas-y-ambientales/analisis-quimico/espectroscopia-infrarroja/49358098>

- [13] Bertocco, A., Bruno, M., Armentani, E., Esposito, L., & Perrella, M. (2022). Stress relaxation behavior of additively manufactures polylactic acid (PLA). *Materials*.
- [14] Stankiewicz, A. (2018). Fractional Maxwell model of viscoelastic biological materials. *Contemporary Research Trends in Agricultural Engineering*.
- [15] Acedo, J. P. (2019). *Caracterización y simulación del comportamiento viscoelástico de materiales plásticos mediante el método de elementos finitos*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- [16] F. Siacor, Q. C. (2021). On the additive manufacturing (3D printing) of viscoelastic materials and flow behavior: From composites to food manufacturing. *Additive Manufacturing*.
- [17] Cicla 3D. (7 de Mayo de 2023). *Cicla 3D*. Obtenido de <https://cicla3d.cl/products/cicla-pla>
- [18] Águila, A. S. (2013). *Propuesta de nuevos modelos constitutivos para caracterización viscoelástica de materiales termoplásticos*. Barcelona: Universitat Ramon Llull.
- [19] ASTM. D2990-17: Standard Test Methods for tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics.
- [20] Cortez, P. M. (2020). *Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas*. Jalisco, México: CONACYT.
- [21] Yachen Xie, M. Z. (2023). Anisotropic time-dependent behavior of shale under direct shearing and associated empirical creep models. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*.
- [22] ASTM D638. Standar Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [23] González-Prolongo, M. (1997). Propiedades químicas y físicas de polímeros. *E.T.S.I.A. Universidad Politécnica de Madrid*. <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/9641>