03-037

ADHESION IMPROVEMENT IN 3D PRINTING THROUGH ATMOSPHERIC PLASMA

Muro Fraguas, Ignacio⁽¹⁾; Sainz Garcia, Elisa⁽¹⁾; Pernía Espinoza, Alpha⁽¹⁾; Ramírez Aragón, Cristina⁽¹⁾; Alba Elías, Fernando⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidad de La Rioja

3D printing consists in the manufacture of three-dimensional objects from a digital model. 3D printing is a relatively recent technique for part manufacturing. It started in the 80s with commercial machines of high cost, but in the last decade it has had a very dynamic evolution thanks to the proliferation of domestic 3D printers. The most commonly used materials are polyactic acid (PLA), of vegetable origin, and acrylonitrile butadiene styrene (ABS), derived from petroleum. When trying to improve the mechanical capabilities of printed parts, materials like polyoxymethylene (POM) or acetal are used. The main drawback of POM is that it has self-lubricating capabilities that complicate the adhesion of the first layer that is printed on the support bed. This difficulty is known and profusely described in numerous publications in the field of 3D printing. The present communication describes the work related to the improvement of the adhesion of the first layer of a POM part on a polycarbonate support bed using cold atmospheric plasma. The best of the plasma treatments that have been used has improved the adhesion of the POM samples of the present work by more than 30%.

Keywords: 3D Printing; Additive Manufacturing; Atmospheric Cold Plasma; Adhesion

MEJORA DE LA ADHESIÓN EN LA IMPRESIÓN 3D MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO

La impresión 3D consiste en la fabricación de objetos tridimensionales a partir de un modelo digital. La impresión 3D es una técnica de fabricación de piezas relativamente reciente. Se inició en la década de los 80 con máquinas comerciales de elevado coste, pero en la última década ha tenido una evolución muy dinámica gracias a la proliferación de impresoras 3D domésticas. Los materiales más empleados son el ácido poliláctico (PLA), de origen vegetal, y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), derivado del petróleo. Cuando se pretende mejorar las capacidades mecánicas de las pizas impresas se emplean materiales como el POM (Polioximetileno) o acetal. El principal inconveniente del POM es que poseen capacidades auto-lubricantes que dificultan la adhesión de la primera capa impresa sobre la cama soporte. Esta dificultad es conocida y profusamente descrita en numerosas publicaciones del ámbito de la impresión 3D. La presente comunicación describe los trabajos relativos a la mejora de la adhesión de la primera capa de una pieza de POM sobre una cama soporte de policarbonato empleando plasma atmosférico frío. El mejor de los tratamientos de plasma empleado ha mejorado en más de un 30% la adhesión de las probetas de POM empleadas en el presente trabajo.

Palabras clave: Impresión 3D; Fabricación aditiva; Plasma Atmosférico Frío; Adhesión

Correspondencia: Fernando Alba-Elías; fernando.alba@unirioja.es



1. Introducción

La impresión 3D consiste en la fabricación de objetos tridimensionales a partir de un modelo digital. La impresión 3D es una técnica de fabricación de piezas relativamente reciente. Se inició en la década de los 80 con máguinas comerciales de elevado coste, pero en la última década ha tenido una evolución muy dinámica gracias a la proliferación de impresoras 3D domésticas. Los materiales más empleados son el ácido poliláctico (PLA), de origen vegetal, y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), derivado del petróleo. Cuando se pretende mejorar las capacidades mecánicas de las pizas impresas se emplean materiales como el POM (Polioximetileno) o acetal. El polioximetileno (POM), también conocido como acetal, poliacetal y poliformaldehído, es un termoplástico semicristalino considerado un material de ingeniería. El POM posee características que lo hacen competitivo frente a diferentes materiales plásticos (como el nylon) y metálicos debido a su peso ligero, baja fricción, baja higroscopicidad, excelente resistencia al desgaste, excelente estabilidad dimensional, alta resistencia a la tracción y al impacto, rigidez, resistencia a la fatiga y amplio rango de temperatura de servicio (Jarvis, 2017). Además de sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas, también es químicamente resistente a la mayoría de los solventes, químicos y combustibles a temperatura ambiente (Lüftl & Visakh, 2014). Aunque en muchos aspectos el POM es similar al nylon, se le considera superior en resistencia a la fluencia, resistencia a la fatiga, rigidez e higroscopía. Algunas propiedades físicas, mecánicas y térmicas del POM (en comparación con el nylon 6 y el ABS) se indican en la Tabla 1 (DuPont, 2018a; Jarvis, 2017; MatWeb, 2018; Misumi, 2018; Stratasys, 2018; Tokarz, Pawlowski, & Kedzierski, 2014).

PROPERTY	POM	Nylon 6	ABS
Densidad	1400 kg m ⁻³	1140 kg m ⁻³	1040 kg m ⁻³
Módulo de elasticidad	2.8 GPa	2.3 GPa	2.1 GPa
Tensión de fluencia	65 MPa	50 MPa	35 MPa
Módulo de flexión	2.7 GPa	2.2 GPa	2.1 GPa
Elongación máxima	30%	71%	34%
Impacto IZOD (23ºC)	54 J m ⁻¹	106 J m ⁻¹	128 J m ⁻¹
Coeficiente de fricción frente al acero	0.1 (estático) 0.2 (dinámico)	0.2 (estático) 0.4 (dinámico)	0.3 (estático) 0.5 (dinámico)
Temperatura de fusión	182ºC	230°C	220°C
Temperatura de flexión bajo carga (1.8 MPa)	110ºC	160°C	88°C
Temperatura de descomposción	>290°C	>280°C	>260°C
Ratio de contracción en moldeo	2.2 %	1.2%	0.7%

Tabla 1: Propiedades del POM, nylon 6 y ABS

Los sectores de la automoción, eléctrico y electrónico son los principales usuarios industriales del POM (Tokarz et al., 2014). Las aplicaciones típicas incluyen engranajes, cojinetes, cintas transportadoras, ruedas de centrifugado, álabes de ventilador, válvulas de retención, impulsores de bomba, cuerpos de carburador, recipientes de aerosol y componentes de plomería. Recientemente, los adelantos en áreas específicas han ampliado la aplicación en la cual el POM puede utilizarse para dispositivos farmacéuticos y médicos, material en contacto

con alimentos, material repelente de bacterias, materiales de baja emisión para interiores de automóviles, etc. (Jarvis, 2017; Tokarz et al., 2014).

El POM ha sido tradicionalmente procesado por moldeo por inyección, extrusión y fabricación sustractiva (mecanizado). Hoy en día, debido al rápido desarrollo de la impresión 3D o fabricación aditiva (Additive Manufacturing, AM), se ha abierto una nueva ruta para el diseño y procesamiento de piezas de POM. Las piezas con geometrías y cavidades complejas, imposibles de fabricar a través de métodos tradicionales, podrían producirse añadiendo capa sobre capa por AM (DuPont, 2018a; Misumi, 2018; Stratasys, 2018). Entre los procesos de AM, el Modelado por Deposición Fundida (Fused Deposition Modeling, FDM) (Gibson, Rosen, & Stucker, 2015), ofrece una tecnología apropiada para la fabricación de piezas de POM. El FDM es una tecnología limpia y fácil de usar. Además, el POM se puede extruir fácilmente a temperaturas inferiores a 250°C, lo que se puede lograr con la mayoría de las impresoras 3D. Por otro lado, el uso de una base calefactada de impresión dentro de una cámara cerrada, (que puede ser fácilmente implementada en cualquier impresora 3D) proporciona unas condiciones favorables para la cristalización.

El principal inconveniente del POM es que poseen capacidades auto-lubricantes que dificultan la adhesión de la primera capa impresa sobre la cama soporte. Esta dificultad es conocida v profusamente descrita en numerosas publicaciones del ámbito de la impresión 3D. Por lo tanto, a pesar de las ventajas antes mencionadas y debido a la dificultad anteriormente mencionada, las empresas de impresión 3D más reconocidas a nivel mundial, tales como Stratasys y 3D systems, no proporcionan piezas bajo demanda con POM, ni suministran POM como filamento de impresión 3D (3D Systems, 2018; Stratasys, n.d.). Además de estas compañías orientadas a la industria, los principales proveedores de filamentos de impresión 3D reconocidos mundialmente, orientados tanto a la impresión 3D de escritorio (más accesible para el público en general) como a proveer filamentos de materiales de ingeniería para aplicaciones industriales, tales como ColorFabb, Hatchbox, Filamentum, Taulman3D, 3DFilaPrint y Formfutura, entre otros, tampoco promocionan el filamento de POM dentro de sus productos (3DFilaPrint, 2018; ColorFabb, 2018; Fillamentum, 2018; Formfutura, 2018; Hatchbox, 2018; Taulman3D, 2018). Incluso, DuPont, la compañía que sintetizó por primera vez una versión de POM y que recientemente ha apostado por el mercado emergente de filamentos de impresión 3D, no incluye el filamento POM dentro de su oferta (DuPont, 2018b). Después de esta evidencia, no es arriesgado afirmar que el POM no es un material fácil de imprimir con resultados consistentes y fiables. Sólo unas pocas compañías ofrecen POM como filamento de impresión 3D con garantías. Gizmo Dorks, Actifil3D, Apium y FFF World (actifil3D, 2018; Apium, 2018; FFF-World, 2018; Gizmo Dorks, 2018) son algunas de estas compañías.

Las recomendaciones generales de impresión expuestas por estas compañías son similares entre sí. La temperatura de impresión recomendada (en el *hot-end*) oscila entre 220°C y 250°C. Sin embargo, como el POM podría liberar gases de formaldehído cuando se sobrecalienta, es importante usar este filamento en un área bien ventilada o en una cámara con un sistema de ventilación incorporado. Otro aspecto importante mencionado por los proveedores es que la pieza impresa podría sufrir cambios dimensionales debido a la contracción térmica durante el enfriamiento desigual (comúnmente conocido como *warping*). Esto podría deberse al hecho de que el POM cuenta con una relación de contracción más de tres veces mayor que el ABS (ver Tabla 1), que también es un material afectado por el *warping*. Por lo tanto, se recomienda encarecidamente el uso de una cámara cerrada con una base de impresión caliente para evitar el *warping*. Finalmente, tal y como se ha comentado anteriormente y lo que parece ser la tarea más difícil, es asegurar la adhesión de la primera capa de la pieza a la base de impresión. La naturaleza autolubricante del POM contribuye a este problema. Por ello, es recomendable imprimir utilizando una base calentada a una temperatura superior a 130°C. De esta forma, el filamento depositado permanecerá cerca de

la temperatura de fusión, favoreciendo su adhesión. Sin embargo, esta es una temperatura muy alta que la mayoría de las impresoras 3D de escritorio no pueden alcanzar (comúnmente, la temperatura máxima de las bases de impresión calientes es 100°C). En cualquier caso, el uso de un adhesivo fuerte (cola de impresión, pasta de ABS, etc.) parece ser un requisito indispensable para garantizar la adhesión de la primera capa. Resumiendo, el POM es un material muy difícil de imprimir. Como se indicó anteriormente, requiere altas temperaturas de impresión, tanto en el *hot-end* como en la base soporte; la pieza puede sufrir *warping*; se requiere ventilación controlada; y la adhesión de la primera capa de la pieza es muy difícil de conseguir.

El objetivo de la presente comunicación es la descripción de un método de tratamiento de la base soporte de una impresora 3D mediante plasma atmosférico que permita mejorar la adhesión de la primera capa con la consiguiente mejora de la calidad de las piezas de POM impresas.

Con el objeto de promover la adhesión de la primera capa del POM, los autores de la presente comunicación han empleado la tecnología del plasma atmosférico no-equilibrado o frío. Esta tecnología es más rápida y respetuosa con el medio ambiente que los métodos químicos. La aplicación de plasma tiene un doble efecto en la preparación de la superficie de la base soporte de la impresión. Por un lado, limpia la superficie eliminando contaminantes orgánicos y por otro genera grupos polares a base de oxígeno que aumentan la hidrofilicidad de la superficie (Múgica-Vidal, Alba-Elías, Sainz-García, & Pantoja-Ruiz, 2017). La energía superficial, que tiene una gran influencia en la adhesión, está relacionada con la humectabilidad. Cuanto más hidrófila es una superficie, mayor es su energía superficial. Generalmente, una energía superficial más alta da como resultado una mayor adhesión entre diferentes materiales (Homola, Matoušek, Kormunda, Wu, & Černák, 2013). Por lo tanto, la tecnología del plasma frío parece ser apropiado para la consecución del objetivo propuesto.

2. Materiales y métodos

2.1 Tratamiento mediante plasma atmosférico no equilibrado

El plasma es el estado que alcanza un gas cuando se le aporta una cantidad de energía que logra ionizar sus moléculas y átomos. Es decir, el paso de la materia de estado gaseoso a estado de plasma se produce mediante una disociación de enlaces moleculares, acompañada de un aumento o disminución de los electrones de los átomos, lo que da lugar a la formación de iones con carga positiva o negativa. En función de si se da o no un equilibrio térmico entre las partículas del plasma, se distingue el plasma térmico del frío. Un plasma frío o no equilibrado es aquel en el que la temperatura de los electrones (5000–10⁵ °C) es mucho mayor que la de las partículas más pesadas (partículas neutras e iones), las cuales se encuentran a temperaturas próximas a la del ambiente (25-100°C). De esta forma, la temperatura de un plasma frío se mantiene generalmente por debajo de los 100°C, lo que le permite ser empleado en tratamientos superficiales sobre gran variedad de materiales sin provocar su deterioro por un calentamiento excesivo (Múgica-Vidal, Alba-Elías, Sainz-García, & González-Marcos, 2017). La generación de plasma frío se puede llevar a cabo a presión atmosférica en un entorno abierto, es decir, no requieren la utilización de sistemas de vacío ni cámaras dentro de las cuales se establezcan unas condiciones concretas. Estas características dotan a la tecnología de plasma atmosférico frío de una gran versatilidad, relativa simplicidad y bajo coste (Sainz-García, Alba-Elías, Múgica-Vidal, & González-Marcos, 2017). Desde el punto de vista de su aplicación industrial, el plasma se ha convertido en una importante herramienta para llevar a cabo multitud de tratamientos superficiales.

Para la aplicación de tratamientos superficiales existen equipos de plasma atmosférico no equilibrado o frío (Atmospheric Pressure Plasma Jet, APPJ). La selección de los parámetros

operativos del plasma (Variables de Entrada), determinan las características específicas de la modificación superficial obtenida. Los autores de la presente comunicación disponen de un equipo APPJ (Figura 1) que consiste en dos electrodos coaxiales, entre los cuales circula el gas que generará el plasma. El electrodo interior está conectado a tierra, mientras que el exterior es excitado con una determinada frecuencia (corriente de alta tensión). Salvo la potencia del plasma, los parámetros del proceso de activación de la superficie fueron los mismos para todas las muestras tratadas: frecuencia: 75 kHz, flujo de gas de ionización (Aire comprimido): 80 slm, velocidad de pistola: 30 mm/min, paso: 2 mm y distancia pistola-substrato: 3 mm. Como material soporte se han empleado planchas planas de policarbonato (PC) de dimensiones 100x50x3mm.



Figura 1: Equipo de Plasma-polimerización de la Universidad de La Rioja

	Tabla 2: Designación	de muestras	de acuerdo	con los	parámetros	del tra	atamiento	de	plasma
--	----------------------	-------------	------------	---------	------------	---------	-----------	----	--------

Muestra	Parámetros	
	Pasadas (Nº)	Potencia (W)
PC (sin tratar)	-	-
W300	1	300
W400	1	400
W500	1	500

2.2 Impresión de probetas

La máquina de impresión 3D utilizada en este estudio ha sido la UltimaKer 2+, fabricada por Ultimaker (Ultimaker, 2018). Es una impresora 3D de escritorio de alta calidad, precisa, fiable y asequible. Cuenta con una base caliente, esencial para imprimir piezas de POM. Además, se construyó una caja de metacrilato para proporcionar a la impresora de un recinto cerrado para llevar a cabo la impresión en las mejores condiciones ambientales (Figura 2a). El

filamento de impresión 3D elegido fue el 'POM-Tech', proporcionado por FFF World (FFF-World, 2018). 'POM-Tech' está fabricado con materiales no reciclados y de alta calidad.

Figura 2: (a) Maquina de Impresión utilizada (Ultimaker 2+), (b) Prensa empleada para el ensayo de adhesión (TRIAX 50), (c) Conexión de la probeta impresa a la célula de carga de la prensa durante el ensayo de adhesión



Figura 3: Secuencia de realización de las ensayos de promoción de la adhesión: (a) Aplicación del tratamiento con plasma frío (3 potencias ensayadas, 300, 400 y 500W), (b) Aplicación de adhesión en roll-on (DIMAFIX), (c) impresión de la probeta (2 por cada placa de PC tratada) y (d) ensayo de adhesión



Con el fin de probar la metodología aquí propuesta, se ha elegido una probeta (doly) con la geometría de un engranaje (Figura 2c). El POM compite con el nylon en una serie de aplicaciones en lo referente a engranajes pequeños. Los engranajes de POM son superiores a los fabricados en nylon en cuanto a estabilidad dimensional, resistencia a la fatiga y rigidez (Jarvis, 2017). Además, respecto de otras geometrías más sencillas (cilindros), la estrechez de los dientes plantea una serie de desafíos que hacen que esta geometría sea complicada de imprimir. La terminación afilada de los dientes crea un punto de concentración de estrés térmico que promovería el *warping*. Finalmente, en todos los casos, se ha impreso un contorno de refuerzo en la base (*brim*) de 4mm.

2.3 Caracterización de las probetas tratadas

• Caracterización química y morfológica

La caracterización química superficial de los recubrimientos se realizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) con el espectrómetro Kratos AXIS Supra con analizador hemisférico de electrones y una fuente de rayos X Monochromatic AlKα (225 W, 15 kV, 1486.69 eV). La escala de energía fue calibrada usando Cu 2p3/2, Ag 3d5/2 y Au 4f7/2 a 932.7, 368.3 y 84.0 eV, respectivamente. Los espectros fueron recogidos a una energía constante de 160ev (espectros generales) y 20 eV (espectros de alta resolución). La presión residual de la cámara de análisis se mantuvo por debajo de los 1.33 x 10⁷ Pa durante el proceso de adquisición. Se empleó el software Kratos ESCApe para la adquisición y el CasaXPS para el análisis de los datos. Las energías de enlace se referenciaron con el espectros XPS se realizaron con el programa PeakFit 4.12 (SPSS Inc.). Para las imágenes de microscopia electrónica de barrido se empleó un microcopio SEM HITACHI S-2400 con un voltaje de 18kV. Las muestras fueron metalizadas con oro y paladio para hacerlas conductivas.

• Ensayo de adhesión

El ensayo de adhesión de las probetas impresas sobre las láminas de PC (2 probetas o dolys por lámina) se basó en la norma ISO 4624:2003. Se empleó una prensa TRIAX-50 (Controls) con una célula de carga de 200N para medir la fuerza de adhesión (Figura 2b). Para cada tratamiento (W300, W400 y W500), y para la muestra de PC sin tratar, se ensayaron 12 probetas (2 por lámina). Las placas fueran ensayadas nada más imprimirse. Éstas se fijaron a la parte móvil de la prensa. Posteriormente, un útil a modo de gancho, se introdujo por el orificio impreso en la probeta (Figura 2c). Este gancho era solidario con la célula de carga. Cuando todos los elementos se encontraban en contacto (lámina-probetas-gancho-célula de carga), la parte móvil de la prensa (a la que estaba unida la lámina) se desplazaba en sentido descendente con una velocidad de 2 mm/min. Durante el proceso de desplazamiento la fuerza de tracción medida por la célula se registraba hasta que se producía el brusco despegue de la probeta respecto de la lámina de PC sobre la que se imprimió (Figura 2d). El valor máximo de la fuerza de tracción fue identificado como la fuerza de rotura de cada muestra. Finalmente, esta fuerza de rotura, registrada en Newtons, fue dividida por el área de la base de la probeta (692,21 mm²) para calcular la tensión de rotura expresada en la Figura 6 como KPas. En esta figura se recoge el valor medio y la desviación de la tensión de rotura de las 12 muestras ensayadas por cada combinación (3 muestras tratadas con plasma y la muestra sin tratar).

3. Resultados y discusión

3.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Morfología superficial (SEM)

En la Tabla 2 se indican los componentes químicos que conforman los espectros de alta resolución del C1s (Figura 4) de las muestras de PC tratadas con plasma y la muestra de PC

de control (sin tratar). En la Figura 4a se muestra el espectro del C1s de la muestra de PC sin tratar. Tanto el espectro global, como los componentes químicos que lo conforman, son muy similares a los identificados por otros autores (Kavalenka et al., 2017; Terpilowski, Rymuszka, Holysz, & Chibowski, 2014; VanDelinder et al., 2015). Cuando se trata la superficie con plasma atmosférico, tal y como se aprecia en las Figura 4bcd, aparecen nuevos grupos funcionales basados en el oxígeno (C-O, C=O, O-C=O, O-C-O, COOH) y en el nitrógeno (C=N, C-N). Estos grupos crecen a medida que aumenta la potencia del plasma. Por el contrario, los grupos originales del PC (C-C, C-H, C-O, CO3 y π - π *) disminuyen. Esta modificación química se produce por la oxidación de la superficie del PC debida a la energía del plasma y al oxígeno presente en la atmosfera circundante a la muestra. La formación de estas nuevas especies es clave para el aumento de la adhesión del POM, pues dichas especies aumentan la hidrofilicidad de la superficie (Múgica-Vidal, Alba-Elías, Sainz-García, & Pantoja-Ruiz, 2017).

Componente	Componente químico	Posición del pico (eV)	Referencia
A	С-С С-Н	~285	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)
В	C=N	~285.6	(Cuong, Tahara, Yamauchi, & Sone, 2005; Saeed & Zhan, 2007; Zhou, Yue, Wang, Wu, & Zhuge, 2010)
С	C-O C-N	~286.5	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)
D	C=0 0-C=0	[287.6 - 288.6]	(Múgica-Vidal, Alba-Elías, Sainz-García, & Pantoja-Ruiz, 2017)(Kostov, Hamia, Mota, Dos Santos, & Nascente, 2014)
E	0-C-0 COOH	[289.3 - 290]	(Kavalenka et al., 2017)
F	CO ₃	~291	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)
G	π-π*	~291.7	(Kavalenka et al., 2017; Terpilowski et al., 2014; VanDelinder et al., 2015)

Tabla 2: Componentes químicos identificados en las superficies de las muestras (análisisXPS), posiciones de los picos y referencias bibliográficas correspondientes

Figura 4: Espectros del C1s de las muestras consideradas



En la Figura 5, se muestran las imágenes SEM de la superficie de la muestra sin tratar (PC) y de 2 muestras tratadas (W300 y W500) con una magnificación de x2000. En las imágenes es posible identificar que el tratamiento con plasma limpia la superficie de fragmentos como los identificados en la Figura 5a (círculos blancos). Esta limpieza es más efectiva cuanto mayor es la potencia del plasma. Este hecho redunda en la mejora de la capacidad adhesiva del tratamiento (Múgica-Vidal, Alba-Elías, Sainz-García, & Pantoja-Ruiz, 2017). Por otro lado, también es posible concluir que con una potencia de 500W no se produce un deterioro superficial (por ejemplo, erosión o desescamado) que pudiera reducir la capacidad adhesiva.

Figura 5: Imágenes SEM (x2000) de las muestras: (a) PC, (b) W300 y (C) W500



3.3 Adhesión

En la Figura 6 se muestran los porcentajes de los grupos funcionales basados en el oxígeno (respecto del total de C1s) de las muestras consideradas. Este porcentaje corresponde a la suma de los porcentajes de los componentes D y E (C=O, O-C=O, O-C-O, COOH) identificados en la deconvolución del C1s (Figura 4). Tal y como se ha indicado anteriormente estos grupos están relacionados con el aumento de la adhesión. En esta figura es posible identificar que el porcentaje de estos grupos aumenta con la potencia del plasma, y que de igual forma, lo hace el valor de la tensión de rotura. Todas las muestras tratadas (W300, W400 y W500) superan la tensión de rotura de la muestra de PC sin tratar (97.6±18.6 KPa).

Figura 6: Grupos funcionales basados en oxígeno (%) y Tensión de rotura (Kpa) de las muestras tratadas (300, 400 y 500W) y sin tratar (PC)



4. Conclusiones

La presente comunicación describe los trabajos relativos a la mejora de la adhesión de la primera capa (impresión 3D) de una pieza de POM sobre una cama soporte de policarbonato empleando plasma atmosférico frío. Algunas de las conclusiones que es posible extraer del presente trabajo son:

- El tratamiento con plasma ha demostrado ser un método eficaz para la mejora de la adhesión del POM durante su impresión 3D. Este hecho ha redundado significativamente en la calidad de las probetas impresas.
- Tal y como se observa en la Figura 6, todas las muestras tratadas con plasma poseen una tensión de rotura superior a la muestra de control (PC). Esta capacidad adhesiva aumenta con la potencia del plasma, es decir, cuanto más energético es el plasma, mayores son las modificaciones químicas de la superficie con el consiguiente aumento de los grupos

funcionales basadas en el oxígeno. En el caso de la muestra W500 este incremento de la adhesión (tensión de rotura de 126.14 KPa) respecto de la muestra de control (tensión de rotura de 97.6 KPa) ha sido de un 30%.

 En futuros trabajos se estudiará la influencia en la adhesión del POM de otros parámetros significativos del plasma como pueden ser el flujo del gas del plasma, la velocidad de la tobera o el número de pasadas, además del empleo de otros substratos de base distintos del PC.

5. Referencias

3D Systems. (2018). Materials | 3D Systems.

3DFilaPrint. (2018). Filaments.

actifil3D. (2018). POM filament for 3D printer - Filaments imprimante 3D - ACTIFIL 3D.

Apium. (2018). Advanced materiasl-POM | Apium Additive Technologies GmbH.

ColorFabb. (2018). ColorFabb - MATERIALS.

- Cuong, N. K., Tahara, M., Yamauchi, N., & Sone, T. (2005). Effects of nitrogen incorporation on structure of a-C:H films deposited on polycarbonate by plasma CVD. *Surface and Coatings Technology*, *193*(1–3 SPEC. ISS.), 283–287.
- DuPont. (2018a). DuPont TM Delrin ® acetal resin Molding Guide.
- DuPont. (2018b). High Performance Materials for 3D Printing.

FFF-World. (2018). Technical documentation.

- Fillamentum. (2018). Collections Fillamentum.com.
- Formfutura. (2018). Products | Formfutura.
- Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). *Additive Manufacturing Technologies*. New York, NY: Springer New York.
- Gizmo Dorks. (2018). Acetal 3D Printer Filament | Gizmo Dorks.
- Hatchbox. (2018). Hatchbox Products.
- Homola, T., Matoušek, J., Kormunda, M., Wu, L. Y. L., & Černák, M. (2013). Plasma Treatment of Glass Surfaces Using Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge in Ambient Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, *33*(5), 881–894.
- Jarvis, D. L. (2017). Polyacetals. Brydson's Plastics Materials. Elsevier Ltd.
- Kavalenka, M. N., V??llers, F., Kumberg, J., Zeiger, C., Trouillet, V., Stein, S., ... H??lscher, H. (2017). Adaptable bioinspired special wetting surface for multifunctional oil/water separation. *Scientific Reports*, *7*, 1–10.
- Kostov, K. G., Hamia, Y. A. A., Mota, R. P., Dos Santos, A. L. R., & Nascente, P. A. P. (2014). Treatment of polycarbonate by dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. *Journal of Physics: Conference Series*, *511*(1).
- Lüftl, S., & Visakh, P. M. (2014). Polyoxymethylene: State of Art, New Challenges and OpportunitiesLüftl, S., & Visakh, P. M. (2014). Polyoxymethylene: State of Art, New Challenges and Opportunities. In Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and their Nanocomposites. In *Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and their Nanocomposites* (pp. 1–19).

MatWeb. (2018). POM shrinkage ratio.

- Misumi. (2018). Molding Shrinkage Ratios of Major Plastic Materials | Technical Tutorial MISUMI.
- Múgica-Vidal, R., Alba-Elías, F., Sainz-García, E., & González-Marcos, A. (2017). Reducing friction on glass substrates by atmospheric plasma-polymerization of APTES. *Surface and Coatings Technology*, *309*, 1062–1071.
- Múgica-Vidal, R., Alba-Elías, F., Sainz-García, E., & Pantoja-Ruiz, M. (2017). Atmospheric pressure air plasma treatment of glass substrates for improved silver/glass adhesion in solar mirrors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *169*(February), 287–296.
- Saeed, M. B., & Zhan, M. S. (2007). Adhesive strength of nano-size particles filled thermoplastic polyimides. Part-I: Multi-walled carbon nano-tubes (MWNT)-polyimide composite films. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *27*(4), 306–318.
- Sainz-García, E., Alba-Elías, F., Múgica-Vidal, R., & González-Marcos, A. (2017). Antifriction aminopropyltriethoxysilane films on thermoplastic elastomer substrates using an APPJ system. Surface and Coatings Technology, 310, 239–250.
- Stratasys. (n.d.). 3D Printing Materials & amp; Supplies | Stratasys.
- Stratasys. (2018). FDM Nylon 6 Data Sheet.
- Taulman3D. (2018). A General Overview of taulman3D Materials.
- Terpilowski, K., Rymuszka, D., Holysz, L., & Chibowski, E. (2014). Changes in Wettability of Polycarbonate and Polypropylene Pretreated With Oxygen and Argon Plasma. *Proceedings of the 8th International Conference MMT*, 155–165.
- Tokarz, L., Pawlowski, S., & Kedzierski, M. (2014). Polyoxymethylene Applications. In *Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and their*
- Ultimaker. (2018). Ultimaker 2+ Specifications.
- VanDelinder, V., Wheeler, D. R., Small, L. J., Brumbach, M. T., Spoerke, E. D., Henderson, I., & Bachand, G. D. (2015). Simple, Benign, Aqueous-Based Amination of Polycarbonate Surfaces. ACS Applied Materials and Interfaces, 7(10), 5643–5649.
- Zhou, F., Yue, B., Wang, X., Wu, X., & Zhuge, L. (2010). Surface roughness, mechanical properties and bonding structure of silicon carbon nitride films grown by dual ion beam sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, *492*(1–2), 269–276.

Agradecimientos

La autora, E. Sainz-García, como personal investigador postdoctoral de la Universidad de la Rioja, agradece al programa de formación postdoctoral financiado por el Plan propio de la Universidad de la Rioja y el V Plan Riojano de I+D+I de la Comunidad Autónoma de la Rioja.