



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

***FABRICACIÓN DE ELECTRODOS
PARA LA REACCIÓN DE
ELECTRÓLISIS DEL AGUA
MEDIANTE LA TÉCNICA
“DIRECT INK WRITING”***

Por

Pablo Rodríguez Lagar

Tutor en la Empresa: Victoria García Rocha

Tutor en la Universidad: José Ramón Álvarez Saiz

Oviedo, Julio de 2022

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar, el apoyo y la atención recibida tanto por parte de mi tutora, la Doctora Victoria García Rocha como de todos los miembros del departamento de materiales compuestos del INCAR (Ricardo, Dani, Adri, Miriam, Laura, Alejandro y María). De todos ellos he aprendido como es el día a día de hacer ciencia.

En segundo lugar, a mis seres queridos por hacer más llevadera la elaboración de este trabajo, sin ellos las líneas que lo componen hoy serían otras, y definitivamente de peor calidad.

RESUMEN

En este trabajo de fin de máster se exploraron las posibilidades que la fabricación aditiva brinda en la producción de electrodos activos en la reacción de electrólisis del agua.

Para ello, y teniendo en cuenta que se trataba de una senda completamente nueva por recorrer dentro del área de las tecnologías de fabricación aditiva y que los medios materiales eran limitados, se optó por la adaptación de una impresora 3D comercial de bajo coste, que empleaba la tecnología de modelado por deposición fundida (FDM), rediseñando su cabezal extrusor para lograr la extrusión directa de pastas o tintas.

Una vez finalizadas las etapas de diseño, fabricación, montaje y puesta a punto, se procedió a la formulación de pastas metálicas empleando níquel granular como material base, al cual se le añadieron una serie de constituyentes hasta conseguir una reología controlada de la pasta y una adecuada cohesión y resistencia mecánica de los electrodos tras la impresión.

Asimismo, se exploraron diferentes técnicas de posprocesado del material, sentando las bases para la producción de estos dispositivos.

EXECUTIVE SUMMARY

The purpose of this study was to explore the possibilities offered by additive manufacturing in the production of active electrodes in the water electrolysis reaction.

Since this was a completely new field in additive manufacturing technology and material resources were limited, we opted to modify a low-cost commercial 3D printer that used fused deposition modelling (FDM) technology by redesigning its extruder head to achieve direct extrusion of pastes or inks.

Upon completion of the design, manufacturing, assembly, and fine-tuning stages, metallic pastes were formulated by adding various constituents to granular nickel until a controlled rheology, adequate cohesion, and mechanical strength of the electrodes were achieved.

In addition, different post-processing techniques were also explored, laying the foundations to produce these devices.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. El papel del hidrógeno verde en la transición energética	12
1.2. Fundamentos de la electrólisis del agua.	15
1.2.1. Tipos de electrolizadores.	21
1.2.1.1. Electrolizadores Alcalinos	22
2. OBJETO	24
3. CONSIDERACIONES BÁSICAS	26
3.1. Tecnologías de fabricación aditiva	27
3.1.1. Impresión de pastas o “Direct Ink Writing”	28
4. DISEÑO MECÁNICO	30
4.1. Selección de la impresora 3D	31
4.2. Consideraciones de diseño	32
4.2.1. Sistemas de extrusión	32
4.3. Dimensionado del motor y el sistema de transmisión.	35
4.3.1. Velocidad de extrusión y velocidad del émbolo	35
4.3.2. Fuerza de extrusión	37
4.3.3. Sistemas de transmisión de potencia con transformación de movimiento	39
4.3.3.1. Mecanismo piñón-cremallera	39
4.3.3.2. Mecanismo husillo-tuerca	40
4.3.4. Dimensionado del motor	43
4.3.5. Sistema Motorreductor	46
4.4. Dimensionado de la estructura	52
4.4.1. Simulación estática de esfuerzos	55
4.5. Sistema de guiado lineal	57
4.6. Emsamblaje del conjunto	58

5. ELECTRÓNICA Y SOFTWARE	59
5.1. Electrónica	60
5.2. Software	61
6. PRESUPUESTO	62
6.1. Presupuesto adquisición componentes	63
6.2. Presupuesto de impresión de las piezas	63
6.3. Presupuesto final	64
7. MATERIALES Y MÉTODOS	65
7.1. Formulación de las pastas	66
7.1.1. Formulación de hidrogeles	66
7.1.2. Formulación de las pastas metálicas	67
7.2. Proceso de impresión	68
7.3. Posprocesado de los electrodos	68
7.3.1. Liofilización	69
7.3.2. Sinterizado	69
7.4. Técnicas de caracterización	72
7.4.1. Caracterización del polvo metálico	72
7.4.1.1. Distribución de tamaño de partículas	72
7.4.1.2. Densidad real	72
7.4.1.3. Morfología de las partículas	73
7.4.2. Caracterización de las pastas	73
7.4.2.1. Reología	73
7.4.3. Caracterización de las piezas	74
7.4.3.1. Densidad	74
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
8.1. Granulometría y morfología del polvo metálico	76
8.2. Reología de las pastas	78
8.2.1. Reología de los hidrogeles	78
8.2.2. Reología de las pastas metálicas	79
8.3. Impresión de las pastas	81
8.4. Evaluación del sinterizado	83

9. CONCLUSIONES	84
9.1. Conclusiones	85
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
11. APÉNDICES	90

INDICE DE TABLAS

Tabla I. Resumen de las principales tecnologías de fabricación aditiva existentes	27
Tabla II. Recopilación de los diferentes modelos de impresora 3D estudiados	31
Tabla III. Velocidad del émbolo ($\mu\text{m/s}$) en función de los parámetros de operación	37
Tabla IV. Datos de partida para el diseño del conjunto piñón-cremallera	40
Tabla V. Cálculos para el dimensionado del conjunto piñón-cremallera	40
Tabla VI. Valores de partida en el diseño del conjunto husillo-tuerca	42
Tabla VII. Resultados obtenidos tras el proceso de diseño del conjunto husillo-tuerca	42
Tabla VIII. Principales características técnicas del motor seleccionado	45
Tabla IX. Condiciones de operación límites del motor seleccionado	45
Tabla X. N.º de dientes y velocidades de giro de los engranajes implicados en el sistema motorreductor	47
Tabla XI. Datos de partida en el dimensionado de un engranaje considerando las cargas dinámicas soportadas	49
Tabla XII. Dimensiones de los engranajes 2 y 4	50
Tabla XIII. Propiedades mecánicas del PLA	55
Tabla XIV. Listado del precio de los componentes necesarios para la construcción del sistema extrusor	63
Tabla XV. Cantidad de PLA empleado y tiempo de impresión	64
Tabla XVI. Costes de material y energía durante la impresión de las piezas	64
Tabla XVII. Coste del sistema DIW	64
Tabla XVIII. Pastas metálicas según su carga de sólidos y tamaño de partícula	67
Tabla XIX. Programas de sinterizado empleados	71
Tabla XX. Percentil 10, mediana y percentil 90 del tamaño de partícula en micras	77
Tabla XXI. Módulo de almacenamiento en equilibrio (G'_{eq}) y límite elástico (τ_y) de los distintos hidrogeles	79
Tabla XXII. Módulo de almacenamiento en equilibrio (G'_{eq}) y límite elástico (τ_y) de las pastas de Ni formuladas	79
Tabla XXIII. Ajuste al modelo de Herschel-Bulkley de las pastas formuladas	80
Tabla XXIV. Piezas en verde obtenidas con las diferentes pastas formuladas	82
Tabla XXV. Porosidad interna de las piezas según las condiciones de sinterización	83
Tabla XXVI. Dimensiones de los engranajes 1 y 3	95

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Histórico de la producción de petróleo crudo mundial en millones de barriles al día	12
Fig. 2. Demanda mundial de petróleo y gas, previsiones en cada escenario	14
Fig. 3. Clasificación de las distintas tecnologías de almacenamiento de energía	15
Fig. 4. Dependencia con la temperatura de los parámetros termodinámicos	18
Fig. 5. Curva de polarización típica de un electrolizador	19
Fig. 6. Clasificación de las diferentes tecnologías de electrólisis de agua	21
Fig. 7. Diagrama esquemático de una celda de electrólisis alcalina	23
Fig. 8. Representación esquemática de la técnica Direct Ink Writing	28
Fig. 9. Curva típica ensayo de barrido de amplitud	29
Fig. 10. Prusa MK3S+	32
Fig. 11. Representación esquemática del sistema de extrusión mediante pistón	33
Fig. 12. Representación esquemática del sistema de extrusión mediante husillo	34
Fig. 13. Representación del sistema de extrusión mediante válvula de aguja	34
Fig. 14. Representación esquemática de una bomba peristáltica	35
Fig. 15. Esquema del principio de funcionamiento del sistema extrusor	36
Fig. 16. Ensayo de extrusión de pastas	37
Fig. 17. Fuerza de extrusión requerida para la pasta 77% p. Ni APS 3-7 μm	38
Fig. 18. Diseño exterior e interior de un motor paso a paso bipolar NEMA17	44
Fig. 19. Representación esquemática del sistema motorreductor diseñado	48
Fig. 20. Diseño del piñón de dentado recto	51
Fig. 21. Impresión del piñón motor	52
Fig. 22. Límite elástico del PLA en función de la orientación de las láminas	53
Fig. 23. Modelo 3D de la pieza "Base motor"	53
Fig. 24. Modelo 3D de la pieza "Marco superior"	54
Fig. 25. Modelo 3D de la pieza "Marco inferior"	54
Fig. 26. Simulación de esfuerzos estáticos mediante elementos finitos	56
Fig. 27. Pieza de acoplamiento entre tuerca y émbolo	57
Fig. 28. Diseño 3D del sistema de guiado lineal	57
Fig. 29. Ensamblaje del sistema extrusor de pastas	58
Fig. 30. Electrónica de control empleada	60
Fig. 31. Montaje provisional durante las pruebas de impresión	60

Fig. 32. Secuencia seguida por la información desde el modelo 3D a la máquina	61
Fig. 33. Variación de la viscosidad con la temperatura de mezclas Pluronic F127-agua	66
Fig. 34. Equipo de mezclado SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K	67
Fig. 35. Impresora Prusa MK3S+ adaptada para la impresión de pastas	68
Fig. 36. Equipo de Liofilización empleado	69
Fig. 37. Horno tubular horizontal empleado	70
Fig. 38. Curvas de temperatura de los diferentes programas de sinterizado	71
Fig. 39. Equipo de difracción láser LS13320 de Beckman Coulter	72
Fig. 40. Picnómetro de helio micromeritic AccuPyc 1330	72
Fig. 41. Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650	73
Fig. 42. Reómetro HAAKE MARS 40	73
Fig. 43. Montaje para el sistema de medida de la densidad por el método de Arquímedes	74
Fig. 44. Micrografías SEM de los polvos metálicos	76
Fig. 45. Distribución de tamaños de partícula de los distintos polvos de níquel	77
Fig. 46. Ensayo oscilatorio de rampa de amplitud muestra de 25% p. Pluronic F-127	78
Fig. 47. Curvas de flujo	80
Fig. 48. Modelo 3D de los electrodos a fabricar	81

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL PAPEL DEL HIDRÓGENO VERDE EN LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA.

El actual contexto energético global está marcado por una creciente demanda de energía y el abandono en el uso del carbón que sufrirá, de aquí a 2030, una caída del 20% si se cumplen las medidas anunciadas por los estados, hecho que aumentará la tensión en el mercado mundial de petróleo y gas (1).

En el año 2019, estas dos fuentes de energía cubrieron el 58.8% del consumo mundial que ascendió a un total de 418 Exajulios, siendo este el consumo más alto en la historia de la humanidad, récord que ostentará brevemente ya que se prevé que la economía mundial y con ella el consumo energético se recupere y siga creciendo en torno al 1.5% anual, como lo venía haciendo hasta la fecha en los años previos a la era COVID (2)(3).

La producción de petróleo mundial alcanzó su punto álgido en el periodo de tiempo comprendido entre 2016 y 2018 (Fig. 1). Dicha situación ha sido motivada más por la creciente desinversión por parte de las compañías petroleras en desarrollar nuevos pozos y mejorar aquellos ya en explotación que por la escasez de este recurso, que cuenta con reservas conocidas para muchas décadas.

En consecuencia, no sería descabellado pensar que la actual transición podría sucederse de una forma más rápida de la deseada, estando ésta dirigida no tanto por las políticas medioambientales de los estados, sino más bien por las vulnerabilidades y límites físicos del planeta. De modo que, al tratarse de una transición forzosa, su implementación sería parcial e insuficiente, y originaría graves desigualdades en el acceso a la energía que terminarían derivando en conflictos por el control de los escasos recursos disponibles.

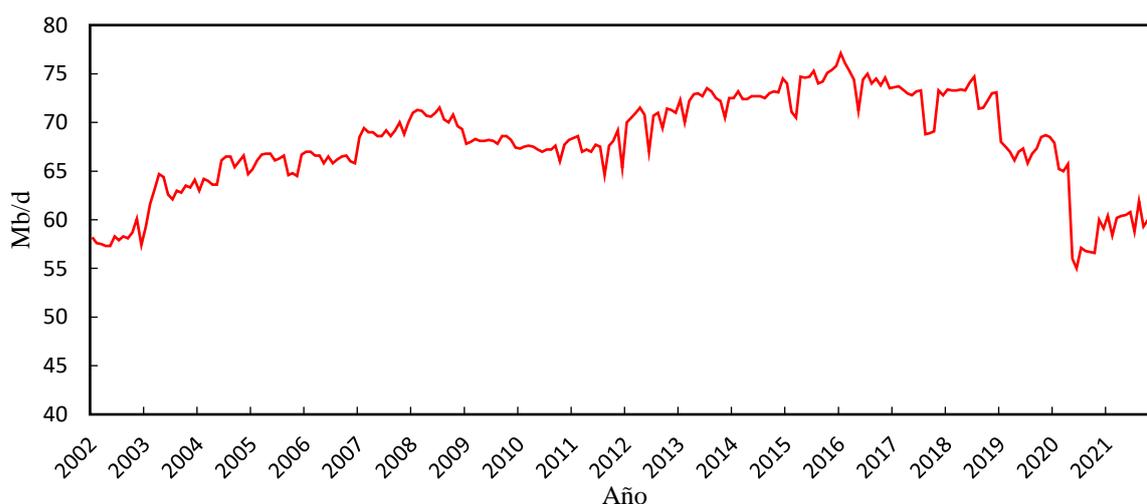


Fig. 1. Histórico de la producción de petróleo crudo mundial en millones de barriles al día (4).

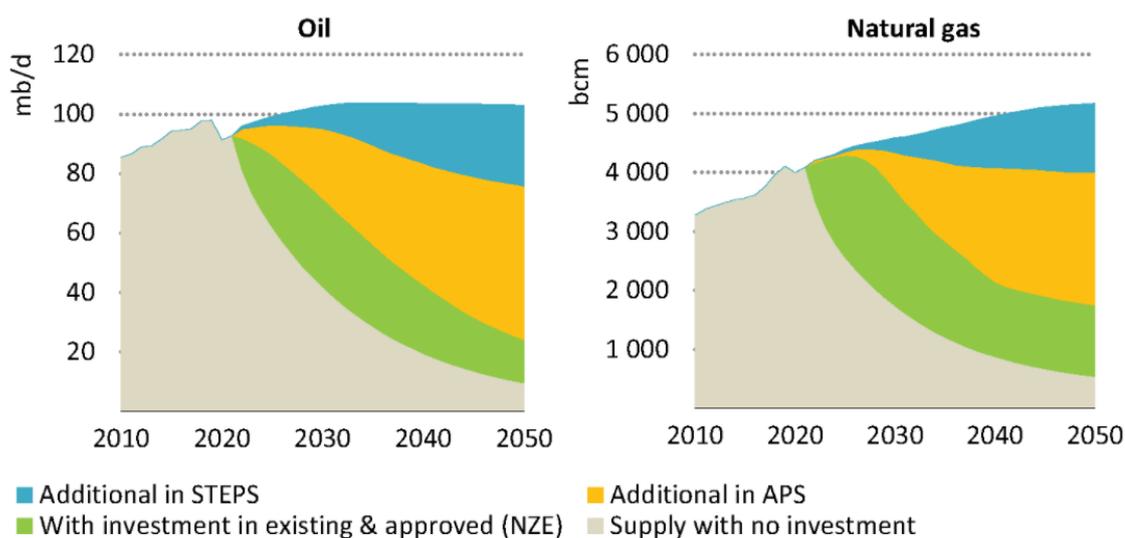
Se ha de tener en cuenta que la producción de un yacimiento petrolífero sigue una curva similar a una campana simétrica, constando de 3 fases:

- Crecimiento: coincidiendo con la perforación y el desarrollo de nuevos pozos.
- Madurez: en este periodo la producción es máxima e idealmente constante.
- Declive: decrecimiento paulatino de la producción debido a la disminución de la presión en la roca almacén hasta el agotamiento final de la explotación.

Cuando un yacimiento se encuentra en su fase de declive, la producción cae, en ausencia de inversión, a un ritmo del 9% anual en promedio, aunque este valor oscila en función del tamaño del campo y de su situación geográfica, siendo los pozos pequeños y situados en el mar los que experimentan un declive más pronunciado (5).

Es por ello por lo que para reducir ese brusco descenso la Agencia Internacional de la Energía (AIE), incluso en sus previsiones más optimistas donde se logra la neutralidad de carbono en 2050, prevé importantes inversiones en los pozos actualmente en explotación. (Fig. 2)

La previsible caída en la producción de crudo deberá ser cubierta por el gas natural el cual está llamado a ser el producto energético estrella pues permitiría la denominada transición energética al no haberse alcanzado aún su pico de producción. Aún con todo, Europa sufre una crisis reciente de suministro debido a que sus principales proveedores Rusia, Noruega y Argelia se encuentran cerca de su declive productivo y, por tanto, no son capaces de satisfacer la alta demanda durante el invierno siendo necesario recurrir al Gas Natural Licuado (GNL), de procedencia estadounidense, con precios muy superiores debido a la necesidad de una extensa infraestructura que lo licue en origen, lo transporte mediante buques metaneros a temperaturas de -160°C y lo regasifique en destino.



IEA. All rights reserved.

Fig. 2. Demanda mundial de petróleo y gas, previsiones en cada escenario. NZE (Escenario de cero emisiones netas en 2050), APS (Escenario de cumplimiento de los compromisos anunciados), STEPS (Escenario de cumplimiento de las políticas anunciadas) siendo este el escenario base. Mb/d (millones de barriles al día) y bcm (miles de millones de metros cúbicos) (1)

El precio y la seguridad del abastecimiento energético son elementos clave en la competitividad internacional, especialmente en el caso del gas que es el que rige el precio de la electricidad en Europa. Actualmente, ésta se vende en los mercados mayoristas empleando un sistema de fijado de precios de tipo marginalista, de manera que el precio al que se les paga a los productores es el que ha ofertado el último productor que ha terminado de cubrir la demanda energética, y, por lo tanto, el más caro.

Incrementar la capacidad de generación de electricidad de origen renovable no soluciona completamente esta situación ya que dichas tecnologías presentan problemas inherentes a su naturaleza, esto es, su carácter intermitente difícilmente predecible hace necesario tener que mantener ciertos sistemas tradicionales como los ciclos combinados que permiten ser operados a voluntad para poder asegurar así la estabilidad de la red eléctrica. Por tal razón, con frecuencia será necesaria una pequeña porción de gas que, en caso de estar caro, encarecerá el coste de toda la producción eléctrica.

Una posible solución a este respecto pasa por el empleo de sistemas de almacenamiento de energía que permitan equilibrar la oferta a la demanda en tiempo real. En la actualidad existen una gran variedad de tecnologías de almacenamiento energético en estudio (térmico, mecánico, electroquímico, químico, etc.) (Fig. 3). Algunas de ellas llevan ya más de 50 años operando en España como por ejemplo el almacenamiento de energía por medio de centrales hidroeléctricas de bombeo o reversibles.

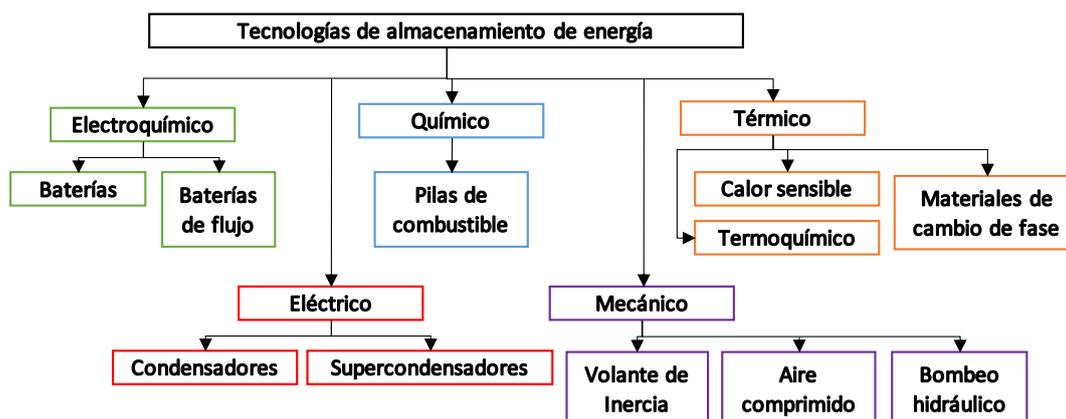


Fig. 3. Clasificación de las distintas tecnologías de almacenamiento de energía (6).

En el previsible escenario energético a medio plazo, la producción de hidrogeno verde resultaría interesante como materia prima en la descarbonización de la industria de los fertilizantes que demanda elevadas cantidades de amoníaco, además de en los sectores energéticamente intensivos como son el siderúrgico, cerámico y cementero reemplazando al gas natural como fuente de calor en los procesos.

Así mismo, su empleo como vector energético presenta algunas ventajas estratégicas frente a sistemas como las baterías, muy dependientes de materias primas como el litio, metal que España dejó de extraer en el año 2011. En contraposición, el proceso para la producción de hidrógeno verde, basado en la electrólisis de la molécula de agua presenta rendimientos de en torno al 60%, algo bajos si los comparamos con el reformado de metano con vapor cuya eficiencia puede alcanzar el 85% (7). Este hecho provoca que se pierda una parte importante de la energía eléctrica en el proceso, eso sin tener en cuenta la energía consumida para su almacenamiento y transporte, operaciones que presentan importantes retos técnicos dada la naturaleza de la molécula. Entre las características derivadas se encuentran su reducido tamaño y su baja densidad en condiciones normales, que provoca elevadas pérdidas por difusión y la necesidad de transportar el hidrógeno licuado a elevadísimas presiones (8), así como su carácter explosivo en concentraciones comprendidas entre el 4% y el 75% en aire, que eleva la peligrosidad en el manejo y los trasiegos (9).

1.2. FUNDAMENTOS DE LA ELECTROLISIS DEL AGUA.

La ruptura de la molécula del agua en sus elementos constitutivos requiere de una gran cantidad de energía al tratarse de una molécula muy estable. Dicha energía se aporta durante el proceso de electrólisis por medio de una corriente continua aplicada a través de un par de electrodos sumergidos en un electrolito, en este caso agua.

Al electrodo conectado al terminal positivo de la fuente y sobre el que se produce la semirreacción de oxidación se le conoce como el ánodo, mientras que será el cátodo aquel conectado al polo negativo y en el que la semirreacción de reducción suceda. Este tipo de dispositivos electroquímicos suelen requerir el empleo de una membrana que evite que el hidrógeno y el oxígeno formado se recombinen, además de prevenir la aparición de cortocircuitos entre los electrodos dada su elevada resistencia eléctrica. La reacción electrolítica global del agua que tiene lugar en la celda viene dada por la Ecuación [1]:



La electrólisis del agua se trata de una reacción química endotérmica ($\Delta H > 0$) y no espontánea ($\Delta G > 0$). El aporte energético externo necesario para que la reacción tenga lugar viene dado por la Ecuación [2].

$$\Delta H(T, P) = \Delta G(T, P) + T \cdot \Delta S = \Delta G(T, P) + Q \quad [2]$$

La entalpía de reacción (ΔH) que corresponde al total de la energía a aportar presenta dos contribuciones; una de origen eléctrico que se corresponde con la energía libre de Gibbs (ΔG) y otra de origen térmico (Q), que depende de la variación de entropía del sistema reflejando, por tanto, las irreversibilidades propias del proceso.

La barrera energética mínima teórica viene dada por la energía libre de Gibbs (ΔG). Empleando la *Ley de Faraday* es posible expresar esta energía de carácter eléctrico en términos del voltaje o potencial mínimo a aportar y que recibe el nombre de voltaje de celda reversible (V_{rev}) (9). Ver Ecuación [3].

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} (V) \quad [3]$$

Donde z es la cantidad de electrones transferidos, en moles, por mol de hidrógeno producido en la reacción ($z=2$) y F es la constante de Faraday que representa la carga eléctrica que posee un mol de electrones ($F \approx 96\,485 \text{ C/mol}$). En condiciones estándar ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm), el voltaje mínimo, considerando una celda ideal y sin resistencias al flujo de electrones e iones, se puede calcular empleando la Ecuación [4], que arroja un valor de 1.229 V .

$$V_{rev}^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{z \cdot F} = \frac{237.21 \times 10^3 \frac{J}{mol H_2}}{2 \frac{mol e^-}{mol H_2} \cdot 96485 \frac{C}{mol e^-}} = 1.229 V \quad [4]$$

El voltaje de celda reversible en otras condiciones de presión, temperatura y concentración viene dado por la Ecuación [5], también conocida como *Ecuación de Nernst*, que relaciona el potencial de celda en condiciones estándar con la actividad de las especies implicadas y su temperatura, habitualmente se suele realizar una simplificación considerando que la actividad y la concentración molar son idénticas.

$$V_{rev} = V_{rev}^{\circ} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{[H_2] \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}}}{[H_2O]} \right) (V) \quad [5]$$

El voltaje mínimo necesario a aportar para lograr dividir la molécula de agua, cuando el sistema está aislado de su entorno (sistema adiabático) y, por tanto, toda la energía necesaria tendrá un origen eléctrico, se conoce como voltaje termoneutral y se calcula por medio de la Ecuación [6]. En condiciones estándar y sin aporte de energía al sistema en forma de calor, el potencial de celda resulta ser de 1.481 V (Ver Ecuación [7]).

$$V_{th} = \frac{\Delta H}{z \cdot F} (V) \quad [6]$$

$$V_{th}^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{z \cdot F} = \frac{\Delta G^{\circ} + T \cdot \Delta S^{\circ}}{z \cdot F} = \frac{237.21 \times 10^3 \frac{J}{mol H_2} + 298K \cdot 163 \frac{J}{mol H_2 \cdot K}}{2 \frac{mol e^-}{mol H_2} \cdot 96485 \frac{C}{mol e^-}} = 1.481 V \quad [7]$$

La influencia de la temperatura en la cantidad de energía demandada para lograr la ruptura de la molécula del agua es muy débil, siendo solo reseñable el salto energético producido a partir de los 100 °C debido a la entalpía de vaporación del agua ($\Delta H_v=40.65$ kJ/mol) (Fig. 4a). En cambio, sí que se aprecia una variación importante en la contribución de las dos posibles fuentes energéticas; produciéndose un aumento importante en la energía térmica, lo que redundará en una disminución de la demanda eléctrica y, por tanto, del potencial de celda reversible. El voltaje termoneutral, por el contrario, varía muy ligeramente aumentando conforme se eleva la temperatura.

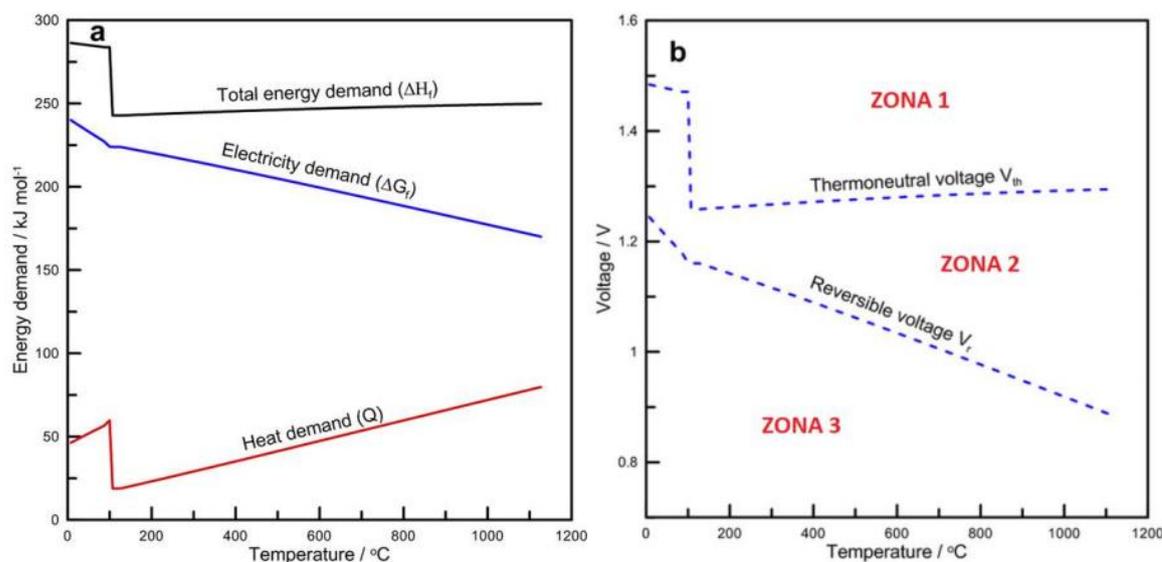


Fig. 4. Dependencia con la temperatura de los parámetros termodinámicos (10).

Los electrolizadores disponibles en el mercado operan en la zona 1 del diagrama temperatura-potencial de celda (Fig. 4b), de modo que, el voltaje aplicado es superior al voltaje termoneutral y, por tanto, parte de la energía aportada se disipa en forma de calor debido a las irreversibilidades propias del sistema, siendo necesario un sistema auxiliar de refrigeración para su evacuación. El calor generado puede ser calculado a través de la Ecuación [8].

$$Q = (V_{cel} - V_{th}) \cdot I (W) \quad [8]$$

En general, el potencial de celda puede expresarse como la suma del potencial reversible de celda y los sobrepotenciales necesarios para superar la barrera energética impuesta por las diferentes irreversibilidades presentes en el sistema (Ver Ecuación [9]).

$$V_{cel} = V_{rev} + \Sigma\eta = V_{rev} + \eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{conc} (V) \quad [9]$$

Estos sobrepotenciales pueden clasificarse en sobrepotenciales óhmicos, sobrepotenciales de activación y sobrepotenciales de concentración (Fig. 5).

- **Sobrepotencial óhmico:** es debido a las pérdidas óhmicas derivadas de la resistencia al flujo de electrones de los diferentes elementos que conforman la celda (electrodos, colectores de corriente, etc.), así como de la resistencia al flujo de iones a través del electrolito, la membrana, y la formación de burbujas sobre los electrodos. Es proporcional a la densidad de corriente y depende de la temperatura de operación, del material empleado y de la geometría del *stack*.

- Sobrepotencial de activación: se encuentra relacionado con la cinética de los electrodos y con la velocidad de transferencia de cargas desde estos al electrolito y viceversa. El empleo de materiales electrocatalíticos y el aumento de la temperatura de operación permite reducir la energía de activación de las reacciones que se suceden sobre la superficie del electrodo. El sobrepotencial de activación sigue una tendencia no lineal con la intensidad de corriente descrita por la Ecuación *Butler-Volmer*, siendo muy superior en la semirreacción anódica o de reducción en la que se genera oxígeno.
- Sobrepotencial de concentración: es debido a la escasez de portadores de carga en la superficie del electrodo, tiene su origen en la resistencia al transporte de materia por convección y difusión, este fenómeno se observa cuando la cinética de la reacción es lo suficientemente rápida llegando a producir diferencias de concentración entre el seno del electrolito y la superficie del electrodo, a bajas densidades de corriente su efecto es despreciable.

La relación entre el voltaje y la corriente de celda proporciona la curva característica I-V o curva de polarización (Fig. 5).

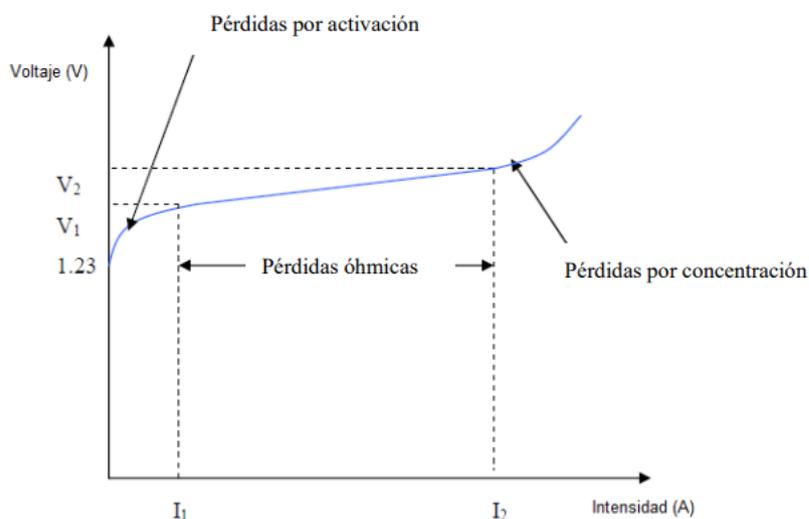


Fig. 5. Curva de polarización típica de un electrolizador (11).

A través de la curva de polarización se puede analizar el comportamiento electroquímico de la celda mediante el estudio de la cinética del proceso, permitiendo cuantificar su eficiencia y la extracción de información de los mecanismos responsables de las irreversibilidades.

La primera *Ley de Faraday* establece que el flujo másico de hidrógeno producido, en condiciones ideales, es proporcional a la velocidad de transferencia de las cargas que atraviesan la solución, o lo que es lo mismo, a la intensidad de corriente que circula por la celda (Ver Ecuación [10] y Ecuación [11]).

$$m_{H_2} = \eta_F \cdot \frac{Q \cdot M_{H_2}}{z \cdot F} = \eta_F \cdot \frac{I \cdot t \cdot M_{H_2}}{z \cdot F} = \eta_F \cdot \frac{I \cdot t \cdot 2 \frac{g H_2}{mol H_2}}{2 \frac{mol e^-}{mol H_2} \cdot F} = \eta_F \cdot \frac{I \cdot t}{F} (g H_2) \quad [10]$$

$$\dot{m}_{H_2} = \eta_F \cdot \frac{I}{F} \left(\frac{g H_2}{s} \right) \rightarrow \dot{V}_{H_2} = \eta_F \cdot \frac{I}{F} \cdot \frac{22.41 \cdot 3\,600}{1\,000} \left(\frac{Nm^3 H_2}{h} \right) \quad [11]$$

La no idealidad del proceso de electrólisis puede expresarse mediante diferentes definiciones de eficiencia, siendo algunas de las más representativas las que se detallan a continuación:

1. **Eficiencia de Faraday (η_F):** relaciona la intensidad de corriente consumida en el proceso electrolítico con el total de corriente que circula por la celda, aportando información sobre la relación entre la producción real de hidrógeno y la producción máxima teórica (Ver Ecuación [12]).

$$\eta_F = \frac{\dot{m}_{H_2}}{\dot{m}_{H_2,th}} = \frac{I}{I_{th}} \quad [12]$$

2. **Eficiencia de Voltaje (η_V):** relaciona el voltaje termoneutro a las condiciones de operación de la celda con el voltaje real aplicado, cuantificando las pérdidas debido a las irreversibilidades presentes en el proceso. Es posible lograr eficiencias superiores al 100% siempre que se aporte parte de la energía requerida en forma de calor hasta lograr operar a potenciales inferiores al voltaje termoneutro (Ver Ecuación [13]).

$$\eta_V = \frac{V_{th}}{V} \quad [13]$$

3. **Eficiencia Global (η_g):** se define como el cociente entre la energía contenida en el hidrógeno producido (variación de entalpía del proceso) y la energía total suministrada al sistema, que es la suma de sus componentes eléctrica y térmica (Ver Ecuación [14]).

$$\eta_g = \frac{\Delta H}{P} \quad [14]$$

Para aquellos casos donde la celda opere a voltajes superiores al voltaje termoneutro, no existe aporte de energía en forma de calor y, por tanto, la eficiencia global se puede expresar como el producto de las eficiencias faradaica (η_F) y de voltaje (η_V) (Ver Ecuación [15]).

$$\eta_g = \eta_F \cdot \eta_V \quad [15]$$

1.2.1. Tipos de electrolizadores.

En la actualidad, existen tres tecnologías principales de electrolizadores que se encuentran en diferente grado de desarrollo, clasificándose tradicionalmente en la literatura según la temperatura y el pH al que tiene lugar el proceso electrolítico en las celdas (véase Fig. 6).

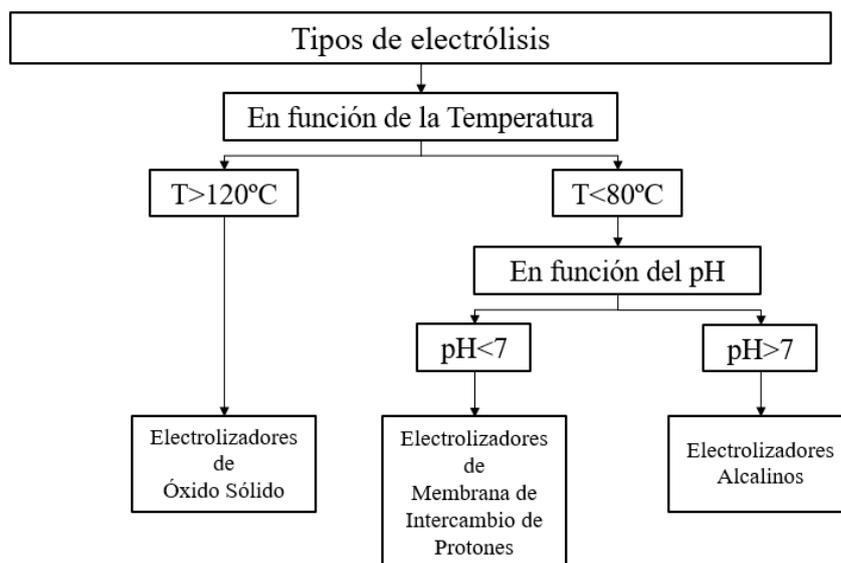


Fig. 6. Clasificación de las diferentes tecnologías de electrólisis de agua.

Este trabajo centra sus esfuerzos en el desarrollo de electrodos con aplicación en celdas que operan bajo condiciones alcalinas, a bajas temperaturas y presión atmosférica. Operar bajo estas condiciones reduce los problemas de corrosión de los electrodos, constituidos habitualmente por metales, que en medio básico se pasivan creando una fina capa protectora frente a la corrosión.

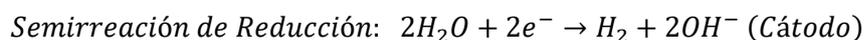
1.2.1.1. *Electrolizadores Alcalinos*

La invención de dicha tecnología se remonta a los inicios del siglo XX, siendo hoy día una tecnología madura, desarrollada comercialmente y con capacidad para la producción de hidrógeno a escala industrial en el orden de megavatios.

La celda electrolítica se compone de dos electrodos, normalmente metales del grupo del platino, como el RuO₂ o el IrO₂, que presentan una elevada actividad electrocatalítica, aunque dado su elevado precio se ha tratado históricamente de sustituirlos por otros más económicos y abundantes como el níquel, el acero inoxidable o el óxido de plomo (Fig. 7).

En la actualidad, se están haciendo grandes esfuerzos en la formulación de mezclas ternarias de óxidos metálicos, principalmente de Ni y Co, concretamente las que mejores resultados arrojan son las mezclas de óxido de Ni, Fe y un tercer elemento como el Cr, Al, Ga o Ca (12).

Estos electrodos están inmersos en un electrolito líquido constituido por una disolución alcalina compuesta generalmente por un 20-30% en peso de hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido sódico (NaOH) (lo que mejora la conductividad con respecto al agua pura). A su vez, se encuentran separados por una membrana semipermeable que permite el movimiento de los iones hidroxilo a través del electrolito, pero impidiendo el contacto entre el oxígeno y el hidrógeno formados evitando así su recombinación y la formación de atmósferas explosivas. Las semirreacciones que trascurren sobre la superficie de los electrodos son las siguientes:



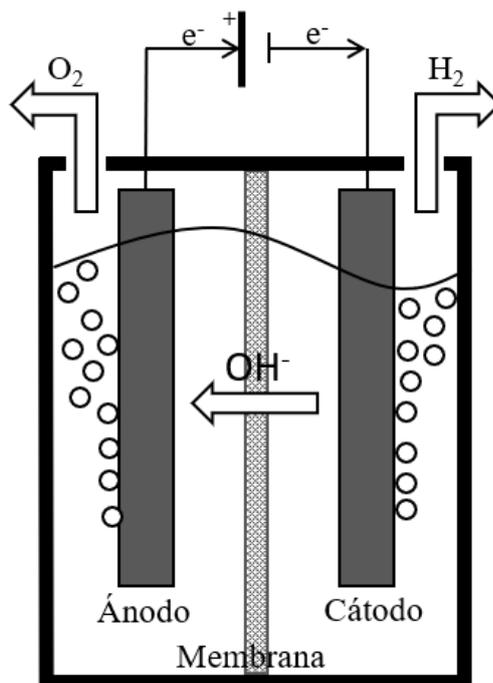


Fig. 7. Diagrama esquemático de una celda de electrólisis alcalina.

Generalmente, las celdas operan a temperaturas comprendidas entre los 60-90 °C y a bajas presiones (inferiores a 30 bar), produciendo hidrógeno con una pureza alrededor del 99.5%, requiriéndose una etapa de purificación posterior en función de su aplicación final (13).

Los principales hándicaps de esta configuración son su imposibilidad de operar fuera del estado estacionario por motivos de seguridad y la baja densidad de corriente aplicada (0.2-0.5 A/cm²) que redunda en la necesidad de equipos muy voluminosos.

Por el contrario, el bajo coste de los materiales empleados en la fabricación de los electrodos y el electrolito y su elevada durabilidad y correctas eficiencias (50-60%) la convierten, hoy en día, en la tecnología con mayores posibilidades de entre las existentes, para llevar a cabo la producción de hidrógeno a gran escala por métodos electrolíticos.

Mejorar la actividad de los actuales catalizadores empleados en la reacción de evolución del hidrógeno permitiría hacer viable económicamente la producción de hidrógeno por este método, que hoy en día representa menos de un 4% del total de la producción. En este contexto las diferentes tecnologías de fabricación aditiva se presentan como un opción prometedora para la producción de electrodos con estructuras complejas y elevada área superficial. La gran diversidad de tecnologías existentes permite el empleo de precursores muy variados logrando así satisfacer los requisitos específicos de cada aplicación (elevada porosidad, resistencia a la corrosión, elevada conductividad eléctrica, adecuada resistencia mecánica, etc.) (14).

2. OBJETO

El objetivo principal del presente estudio es la preparación de electrodos de Ni activos en la reacción de electrólisis del agua mediante la técnica de fabricación aditiva conocida como “Direct Ink Writing”, dado que se trata de un trabajo innovador dentro del Grupo de Materiales Compuestos del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), donde no existe experiencia previa en este campo. El objetivo tiene un carácter general, buscando sentar las bases que permitan desarrollos futuros de materiales más específicos para la aplicación de destino, previsiblemente dispositivos de conversión de energía (electrolizadores y pilas de combustible).

Para alcanzar el objetivo principal es necesario el cumplimiento de los siguientes cuatro objetivos:

- Desarrollo de un sistema de extrusión directa de pastas acoplable a una impresora 3D comercial de bajo coste, así como su fabricación, ensamblaje y puesta en marcha.
- Estudio de la influencia de las variables de impresión (velocidad, altura de capa, retracción, etc.) en la resistencia mecánica de la pieza final, su densidad y morfología, identificando sus valores óptimos.
- Formulación de pastas de base Ni con una reología controlada, identificando aquellas propiedades reológicas que aseguren la impresión adecuada del material (buena fluidez a través de la boquilla, baja deformación tras la impresión, etc.)
- Estudio de diferentes rutas de posprocesado del material impreso, identificando las variables de proceso que se relacionan con la porosidad y las propiedades mecánicas finales de las piezas.

3. CONSIDERACIONES BÁSICAS

3.1. TECNOLOGIAS DE FABRICACIÓN ADITIVA

Los procesos de manufactura aditiva se basan en la fabricación de objetos a partir de un modelo 3D digital mediante la deposición del material capa a capa hasta conformar el objeto final. Cumpliendo esta premisa, desde la década de los 80 han surgido numerosas tecnologías que permiten, en conjunto, el empleo de una gran variedad de materiales (polímeros termoplásticos, resinas, cerámicas y metales) con numerosas aplicaciones en sectores tan diversos como el aeronáutico, biomédico o el electrónico. La Tabla I recopila los materiales, aplicaciones, beneficios y desventajas de las principales tecnologías de fabricación aditiva.

Tabla I. Resumen de las principales tecnologías de fabricación aditiva existentes (15).

Tecnología	Materiales	Aplicaciones	Beneficios	Desventajas	Resolución
Modelado por deposición fundida (FDM)	Filamentos de polímeros termoplásticos, en ocasiones reforzados con fibras	Prototipado Rápido	Bajo Coste Simple Veloz	Bajas propiedades mecánicas	50-200 μ m
Estereolitografía (SLA)	Resinas fotosensibles	Biomedicina Prototipado	Alta Resolución	Costosa Limitada en materiales	10 μ m
Fusión de lecho en polvo (SLS, SLM)	Polvos metálicos, aleaciones y algunos polímeros	Biomedicina Electrónica Aeroespacial	Alta Resolución	Costosa Acabado final Lento	80-250 μ m
Deposición directa de energía	Polvos o hilos metálicos y aleaciones	Reparaciones Recubrimientos Aeroespacial Biomedicina	Excelentes propiedades mecánicas Composición controlada	Baja calidad superficial Limitada en geometrías complejas	250 μ m
Manufactura de objetos laminados	Papel, rollos metálicos, Cerámicas	Electrónica	Bajo coste Gran variedad de materiales Grandes piezas	Limitadas en geometrías complejas Baja precisión dimensional	En función del grosor de las láminas
Impresión de pastas (DIW)	Dispersión concentrada de partículas (cerámicas, metálicas, etc.) en un líquido	Biomedicina Construcción	Veloz Impresión de grandes estructuras	Baja adhesión entre capas Acabado final	5-800 μ m

Aunque inicialmente, el empleo de estas técnicas estaba relegado a los departamentos de diseño de las grandes empresas, donde su uso agilizaba y, sobre todo, abarataba las fases de diseño y preproducción de un producto. Hoy en día, ha logrado sustituir en aplicaciones donde se requieren geometrías complejas, series cortas o productos personalizados a las técnicas de fabricación tradicionales, tanto de arranque de viruta como de moldeo, siendo aquí donde se muestra la ventaja competitiva de este grupo de tecnologías, su versatilidad.

3.1.1. Impresión de pastas o “Direct Ink Writing”

La impresión de pastas es una técnica de fabricación aditiva que nace en la década de los 90, capaz de dar forma a objetos tridimensionales mediante la extrusión en forma de filamento de un fluido pseudoplástico (conocido como tinta por su similitud con las impresoras 2D tradicionales) a través de una boquilla cuya posición es controlada por un ordenador, de acuerdo con el modelo CAD del objeto a fabricar (Fig. 8).

Esta técnica, muy similar al tan popular modelado por deposición fundida (FDM), hoy en día, extendido incluso a nivel doméstico, logra la integridad estructural de la pieza a través de asegurar una adecuada reología de la pasta y una buena tensión superficial entre las láminas, evitando el empleo de gradientes térmicos como sí requieren otros métodos basados en la fusión y posterior solidificación del material, normalmente polimérico o metálico.

Debido a esto, la impresión directa de pastas es una técnica muy versátil en cuanto a la variedad de materiales compatibles (metálicos, poliméricos, cerámicos, carbonosos y biocompatibles), pero no tanto en cuanto a las geometrías que es capaz de obtener presentando problemas en aquellas que poseen voladizos o puentes, siendo necesario la impresión de estructuras portantes que afiancen la pieza.

Tras la impresión se requiere una o varias etapas de posprocesado, habitualmente una etapa de secado seguida de una etapa de sinterización del polvo, todo ello encaminado a dotar a la pieza de las propiedades mecánicas finales, muy similares en magnitud a las obtenidas mediante los procesos tradicionales, pero presentando el inconveniente de que suelen exhibir un comportamiento anisotrópico relacionado con el patrón de relleno empleado.

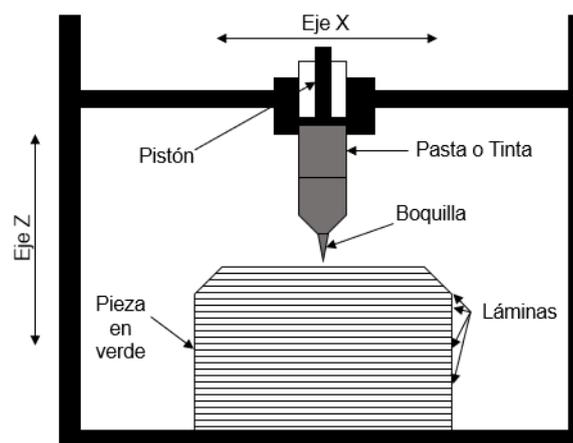


Fig. 8. Representación esquemática de la técnica Direct Ink Writing.

La pasta que se emplea como materia prima durante el proceso de impresión deberá presentar un comportamiento pseudoplástico para facilitar que fluya con facilidad a través de la fina boquilla, y una rápida recuperación del comportamiento sólido, garantizando que el filamento extruido sea capaz de mantener la forma y soportar el peso de las capas superiores sin desmoronarse.

Las propiedades reológicas que influyen en el proceso de extrusión de las pastas son el esfuerzo de flujo (τ_f), que es el esfuerzo cortante mínimo necesario para lograr que el material fluya, habitualmente situado entre 0.1-2 kPa, y el índice de comportamiento al flujo (n) que deberá ser inferior a uno para garantizar un comportamiento pseudoplástico (16).

Las variables que influyen en la capacidad del material para mantener la forma y dimensiones tras la impresión son el módulo elástico en reposo (G'_{eq}), situado normalmente por encima de los 25 kPa, y el esfuerzo de fluencia (τ_y) que corresponde al esfuerzo que puede soportar la pasta antes de deformarse irreversiblemente, comprendido entre 0.1-1.5 kPa (16). En la Fig. 9 se muestra una representación gráfica de algunas de las variables citadas.

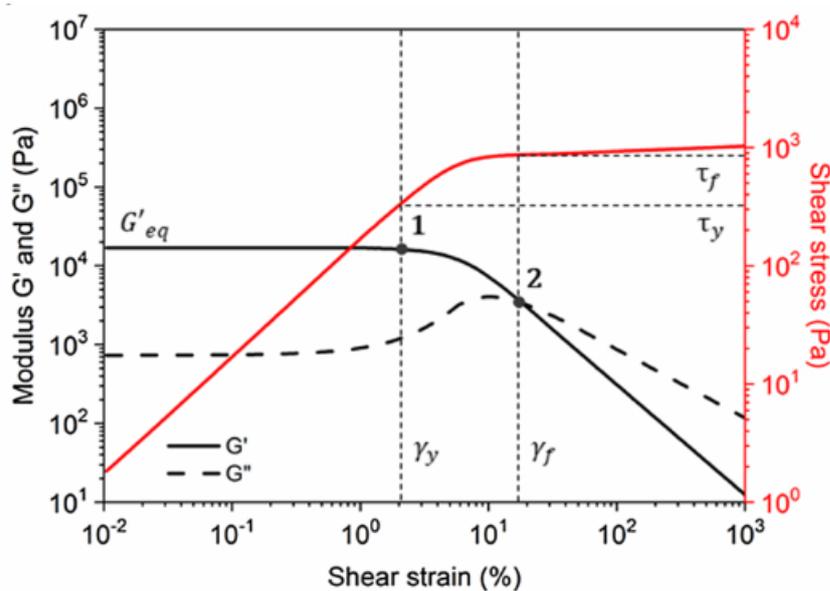


Fig. 9. Curva típica obtenida mediante un ensayo de barrido de amplitud empleando un reómetro de platos paralelos a frecuencia constante (16).

4. DISEÑO MECÁNICO

4.1. SELECCIÓN DE LA IMPRESORA 3D

En la fase de selección se realizó un estudio de mercado donde se barajaron tres posibles escenarios de actuación:

1. Adquisición de una impresora DIW, evitando la necesidad de modificaciones posteriores.
2. Adquisición de una impresora FDM junto con un sistema de extrusión comercial.
3. Adquisición de una impresora FDM y desarrollo de un sistema de extrusión a medida.

Los principales requisitos que debe satisfacer el equipo elegido son:

- Precio inferior a 3 000 €.
- Capacidad de la jeringa comprendida entre 3-50 ml.
- Diámetros de boquilla comprendidos entre 0.2-2 mm.
- Resolución en el posicionamiento del extrusor inferior a 50 μm .
- Producto fabricado en la Unión Europea (UE).

En base a los criterios establecidos previamente se eligió la opción más adecuada de entre las disponibles en el mercado, en la Tabla II, mostrada a continuación, se recogen a modo de resumen las características técnicas de algunos de los equipos contemplados.

Tabla II. Recopilación de los diferentes modelos de impresora 3D estudiados.

	Sistema DIW			Sistema FDM	
	WASP 2040 CLAY	CERAMBOT PRO	3DPOTTER MICRO 10	ULTIMAKER 2+ CONNECT	PRUSA MK3S+
Dimensiones (mm)	Ø 200 x h 400	Ø 170 x h 285	280x265x305	223x220x205	250x210x210
Extrusor	Aire comprimido + husillo	Motor paso a paso +husillo	Motor paso a paso en el émbolo	-	-
Diámetro boquillas (mm)	1.2-2	0.6-2.2	1-10	-	-
Volumen impresión (ml)	3 000	400	1 000	-	-
Precisión ejes (μm)	50	100	50	12.5	50
Procedencia	Italia	China	EE. UU.	Inglaterra	Rep. Checa
Precio (€)	3 000	900	3 135	3 000	1 000

Dado que no se encontró ningún dispositivo de impresión DIW o kit de extrusión de pastas que cumpliera los requisitos dentro del presupuesto disponible, se centró la búsqueda en las impresoras 3D del tipo FDM, tecnológicamente más maduras y con mayor variedad de modelos en el mercado.

Finalmente, se seleccionó para su compra la impresora comercial PRUSA MK3S+ (Fig. 10) siendo su estructura, motores y electrónica parte importante del sistema final.

La elección de este modelo se debe principalmente a los siguientes motivos: bajo coste (~1 000 €), adecuada calidad de los componentes mecánicos y filosofía opensource de la compañía, lo que facilitó en gran medida el proceso de adaptación, al contar con información veraz proporcionada por la marca y una amplia comunidad de usuarios.



Fig. 10. Prusa MK3S+.

4.2. CONSIDERACIONES DE DISEÑO

Para lograr la extrusión de pastas es necesario rediseñar un extrusor compatible con la impresora PRUSA MK3S+, esta impresora del tipo cartesiano desplaza en las direcciones X y Z el extrusor, mientras que la base o cama se desplaza en la dirección Y, dotando así al conjunto de la posibilidad de movimiento en las tres direcciones del espacio.

Dado que el sistema de extrusión final deberá de desplazarse de forma rápida y precisa, el peso del conjunto debe ser tenido en cuenta en la fase de diseño, para así evitar la flexión de los ejes y el sobrecalentamiento de los motores. Del mismo modo, el centro de masas deberá situarse lo más próximo posible al punto de anclaje, para así reducir las fuerzas de inercia que pudieran provocar imprecisiones en el posicionamiento.

4.2.1. Sistemas de extrusión

Existen multitud de sistemas de extrusión en la literatura válidos para la extrusión de materiales de elevada viscosidad, a continuación, se recogen los cuatro más comunes:

- **Extrusión mediante pistón:** el funcionamiento de este mecanismo se basa en el control del avance de un vástago o pistón dentro de una cavidad de paredes rígidas que contiene el material a extruir (Fig. 11). Idealmente, si se aplica una velocidad de avance y fuerza de extrusión constantes el flujo volumétrico permanecerá constante. Sin embargo, se ha observado que para conseguir que el material fluya a través de la boquilla, la fuerza a aplicar inicialmente deberá ser superior a la fuerza requerida para

mantener en el tiempo dicho flujo. Esto se debe al elevado valor del coeficiente de fricción estático entre el pistón y el cilindro. Esta desviación de la idealidad provoca que, inicialmente, el flujo de material extruido no sea constante produciéndose un retardo en la generación del flujo y un posterior sobreflujo, hasta mitigar la sobrepresión generada en el interior del cilindro.

De entre los mecanismos estudiados, los pistones son el sistema más popular para el bombeo de fluidos de elevada viscosidad, tanto por su sencillez de diseño como su buen desempeño.



Fig. 11. Representación esquemática del sistema de extrusión mediante pistón (17).

- **Extrusión mediante husillo:** el mecanismo de extrusión mediante husillo posee, al igual que el mecanismo anterior, un pistón impulsado por aire comprimido que dirige el material hacia una segunda cámara donde un husillo, cuyo giro está controlado por un servomotor, se encarga de hacer fluir el material a través de la boquilla (Fig. 12). Este sistema alcanza presiones más altas, permitiendo trabajar con flujos volumétricos mayores y diámetros de boquilla inferiores al sistema de extrusión mediante pistón.

Además, algunos autores concluyen que en estado estacionario este sistema presenta menores oscilaciones en el flujo comparado con el sistema de extrusión mediante pistón.

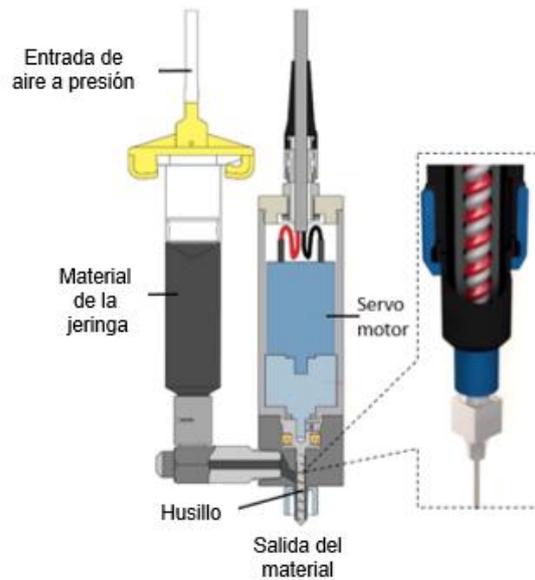


Fig. 12. Representación esquemática del sistema de extrusión mediante husillo (17).

- **Extrusión mediante válvula de aguja:** este sistema de extrusión posee un funcionamiento muy similar al mecanismo mediante pistón excepto porque cuenta con un sistema de bloqueo compuesto por una válvula de aguja accionada neumáticamente (Fig. 13). Esto permite controlar de forma más precisa las fases de inicio y parada del flujo a través de la boquilla, evitando el goteo del material en aquellos recorridos donde no sea necesario depositarlo mientras que la velocidad de avance del pistón y la fuerza aplicada determinan el caudal extruido.

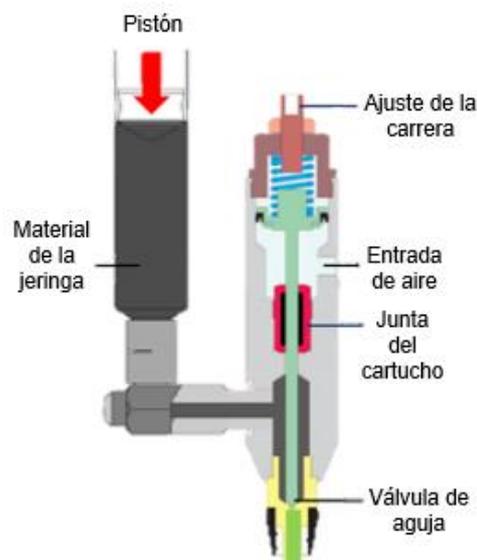


Fig. 13. Representación del sistema de extrusión mediante válvula de aguja (17).

- Extrusión mediante bomba peristáltica:** este sistema consiste en un tubo flexible curvado alrededor de una carcasa, donde el avance del fluido es provocado por un rotor que cuenta con una serie de rodillos que comprimen la sección del tubo provocando zonas de baja y alta presión que succionan el fluido (Fig. 14)(18). Este sistema permite dosificar caudales reducidos con una elevada precisión, permitiendo trabajar con materiales asépticos, corrosivos o abrasivos. Además, su facilidad de limpieza y mantenimiento lo convierte en un sistema muy adecuado para aplicaciones médicas o de laboratorio. Sin embargo, debido a su principio de funcionamiento, el flujo tiene un carácter pulsante por lo que no es muy adecuado para la impresión al no garantizar la uniformidad del flujo.

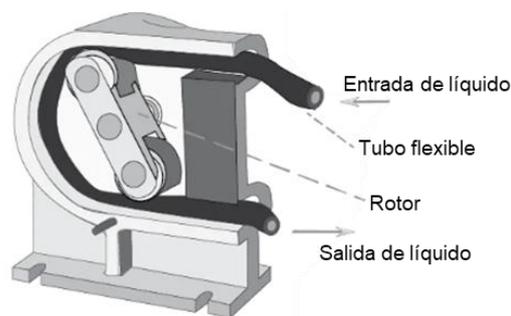


Fig. 14. Representación esquemática del sistema de extrusión mediante bomba peristáltica.

El sistema de extrusión mediante pistón fue el seleccionado de entre las diferentes tecnologías propuestas, dada su simpleza, bajo coste, precisión y reducido mantenimiento. Tras la preparación de la pasta para su extrusión, ésta será cargada en una jeringa desechable a la que se acoplará la boquilla por la que fluirá el material. De modo que el sistema de extrusión no entrará en contacto con el material facilitando su limpieza y evitando la contaminación de este.

4.3. DIMENSIONADO DEL MOTOR Y EL SISTEMA DE TRANSMISIÓN.

Dado que el sistema extrusor debe proporcionar la fuerza suficiente para desplazar linealmente el pistón o émbolo en el interior de la jeringa, y así hacer fluir el material contenido en esta a través de la boquilla acoplada en su extremo inferior, se requiere conocer la magnitud de dicha fuerza.

4.3.1. Velocidad de extrusión y velocidad del émbolo

En los sistemas de extrusión mediante pistón existe una relación directa entre la velocidad de avance del émbolo y la velocidad de extrusión del material (Fig. 15) o, dicho de otra forma, la longitud de filamento que fluye a través de la boquilla en un determinado periodo de tiempo (véanse Ecuaciones [16] y [17]).

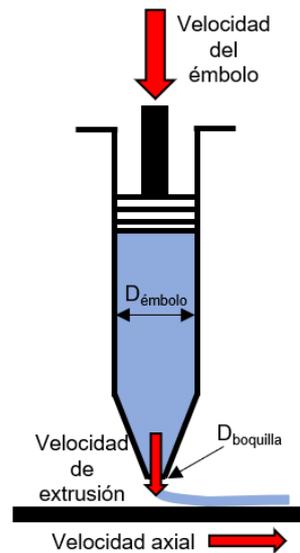


Fig. 15. Esquema del principio de funcionamiento del sistema extrusor.

Aplicando la ecuación de conservación de la materia y considerando el fluido incompresible:

$$Q_{\text{émbolo}} = Q_{\text{boquilla}} \rightarrow \frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{émbolo}}^2 \cdot V_{\text{émbolo}} = \frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{boquilla}}^2 \cdot V_{\text{extrusión}} \quad [16]$$

$$V_{\text{émbolo}} = \frac{R_{\text{boquilla}}}{R_{\text{émbolo}}} \cdot V_{\text{extrusión}} \quad [17]$$

Y dado que para evitar que se produzca la rotura, alargamiento o contracción del filamento extruido las velocidades axiales y de extrusión deben ser iguales:

$$V_{\text{extrusión}} = V_{\text{axial}} \rightarrow V_{\text{émbolo}} = \frac{R_{\text{boquilla}}}{R_{\text{émbolo}}} \cdot V_{\text{axial}} \quad [18]$$

Por lo tanto, si fijamos la velocidad de extrusión, de la que dependerá la calidad de la impresión realizada situada en valores inferiores a los 30 mm/s (19), conoceremos la velocidad de avance del émbolo. En la Tabla III, se muestra la velocidad del émbolo para diferentes velocidades de extrusión y boquillas, donde la jeringa empleada se corresponde con una jeringa de 3 ml de capacidad que posee un diámetro interno de 8.89 mm según el fabricante (Adhesive Dispensing Ltd. Ref:403LL-1).

Tabla III. Velocidad del émbolo ($\mu\text{m/s}$) en función de los parámetros de operación.

Diámetro boquilla (μm)	Velocidad de extrusión (mm/s)	
	25	10
610	117.4	47.0
410	53.1	21.2
250	19.7	7.9

4.3.2. Fuerza de extrusión

La fuerza de extrusión dependerá del material a extruir, la velocidad de extrusión requerida y el diámetro de la boquilla empleado. Su valor se determinó experimentalmente realizando ensayos de compresión en una máquina universal de ensayos de la compañía MTS (Fig. 16).



Fig. 16. Ensayo de extrusión de pastas.

Para la realización de dichos ensayos, se formuló un material tipo, concretamente una pasta metálica de polvo de níquel APS 3-7 μm 77% p. que resulta similar en características a los futuros materiales desarrollados para la impresión 3D de electrodos. Para más información sobre su formulación acudir al apartado 7.1.2.

Los ensayos se llevaron a cabo a diferentes velocidades de extrusión (25 mm/s y 10 mm/s) y diámetros de boquilla (0.61 mm y 0.41 mm), lo que permitió estudiar la influencia de estas variables para así asegurar que el diseño final del sistema de extrusión fuera versátil, pudiendo operar en un amplio rango de condiciones de operación.

Los resultados de los diferentes ensayos de compresión mostrados en la Fig. 17 indican que:

- Una pasta no homogénea o con presencia de burbujas provoca picos de presión indeseados, lo que castiga los elementos mecánicos pudiendo llegar a provocar la rotura catastrófica del sistema extrusor. Además, la onda de presión junto con los fragmentos de material arrastrado dañarían la pieza en el proceso de impresión.
- Variar la sección de paso del fluido disminuyendo el diámetro de boquilla no tiene una influencia clara en la fuerza de extrusión.
- Disminuir la velocidad de extrusión provoca un ligero aumento en la fuerza de extrusión a aplicar. Esto se debe a que la pasta formulada exhibe un comportamiento similar al de un fluido pseudoplástico.

Las fuerzas de extrusión máximas se sitúan en torno a los 130-140 N, por lo que este valor será el empleado como punto de partida para dimensionar el motor y su sistema de transmisión, encargado de transformar el par generado por el motor en un movimiento lineal del émbolo.

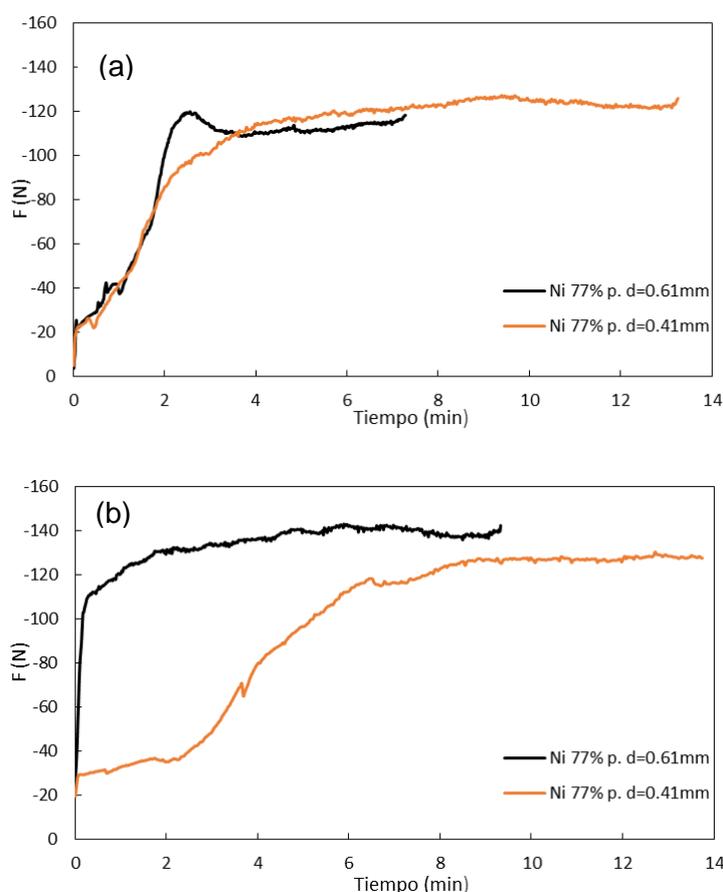


Fig. 17. Fuerza de extrusión requerida para la pasta 77% p. Ni APS 3-7 μm ; (a) velocidad de extrusión 25 mm/s, (b) velocidad de extrusión 10 mm/s.

4.3.3. Sistemas de transmisión de potencia con transformación de movimiento

El elemento impulsor del sistema extrusor proporciona un movimiento circular, sin embargo, la aplicación requiere de un movimiento lineal continuo. Por ello, es necesario acoplar entre ambos un elemento impulsor, un elemento actuador y un mecanismo de transformación de dicho movimiento.

Existen una gran variedad de mecanismos de transformación de movimiento circular-lineal, a continuación, se exponen brevemente dos de las tecnologías más empleadas en la aplicación, con gran precisión, de elevadas fuerzas .

4.3.3.1. Mecanismo piñón-cremallera

Este mecanismo consta de un engranaje circular, normalmente de dientes rectos, llamado “piñón” y una barra dentada llamada “cremallera” sobre la que se inserta el piñón, que al girar provoca un desplazamiento longitudinal reversible sobre la cremallera. Sus principales puntos positivos son su elevado rendimiento (>90%), precisión y repetitividad a velocidades y aceleraciones altas durante largos ciclos de trabajo. Se emplea habitualmente en aquellas aplicaciones que requieran una carrera superior a 2 000 mm donde el resto de las tecnologías están limitadas (20).

A continuación, se muestra el procedimiento de cálculo para dimensionar un mecanismo de piñón-cremallera:

1. Inicialmente, se selecciona un piñón, en este caso de dentado recto de 20 dientes con un módulo de 0.5 que es el menor distribuido comercialmente. Eligiendo un piñón tan pequeño de tan solo 10 mm de diámetro primitivo logramos obtener precisiones muy altas ya que la cremallera tendrá muchos dientes/cm, concretamente 6.4 dientes/cm, y bajos pares de accionamiento por lo que el motor empleado podrá ser más compacto. Por contra, la velocidad de giro del motor es muy reducida ya que la velocidad de avance del émbolo tiene como valor máximo 0.117 mm/s, un valor bajo (Ver Tabla III). Este inconveniente se podría resolver añadiendo entre el motor y el piñón un sistema reductor de engranajes planetarios que multiplique el par del motor al tiempo que aumenta su velocidad de giro.
2. Tras conocer la fuerza de extrusión que tiene por valor máximo 140 N (Fig. 17), se estima la masa de la cremallera en un valor de 100 g (previsiblemente inferior) y la aceleración, considerando que la velocidad de avance del émbolo se alcanzará en 0.1 s. Realmente, este término de la ecuación empleada para calcular la fuerza realizada por la cremallera (F_N) es despreciable frente a la fuerza necesaria para desplazar el émbolo.

3. Finalmente, se escoge un factor de seguridad apropiado para la aplicación en cuestión. En este caso, dado que el ciclo de trabajo será corto y la carga uniforme, el valor adecuado es de 1.5.
4. Los resultados obtenidos muestran que el motor deberá ser capaz de aplicar un par de 0.93 Nm a una velocidad de giro de 0.22 rpm (Ver Tabla V).

Tabla IV. Datos de partida para el diseño del conjunto piñón-cremallera.

Datos de partida	Unidades	Valor
Módulo piñón (m)	-	0.5
N.º dientes piñón (Z)	-	20
Fuerza extrusión (F_e)	N	140
Velocidad cremallera (V_c)	m/s	1.17E-04
Aceleración (a)	m/s ²	1.17E-05
Masa cremallera (M)	kg	0.1
Factor de Seguridad (S_B)	-	1.5

Tabla V. Cálculos para el dimensionado del conjunto piñón-cremallera.

Cálculos	Unidades	Fórmulas	Valor
Díámetro primitivo piñón (d)	mm	$d=m \cdot Z$	10.00
Fuerza tangencial de la cremallera (F_N)	N	$F_N=F_e+M \cdot a$	140.00
Par (T_N)	N·m	$T_N=(F_N \cdot d)/2000$	0.7
Par de demanda del diseño (T_{NV})	N·m	$T_{NV}=T_N \cdot S_B$	1.05
Velocidad del piñón (N_V)	rpm	$N_V=(V_c \cdot 19100)/d$	0.22

4.3.3.2. Mecanismo husillo-tuerca

Este mecanismo está compuesto por dos piezas, un husillo roscado apoyado en sus extremos mediante rodamientos y una tuerca fija al componente a desplazar, en este caso el émbolo. Además, suele contar con un sistema de guiado para evitar el pandeo del husillo y mejorar la precisión en el posicionamiento. El motor acoplado al husillo provoca un movimiento de giro en el mismo; este movimiento se transforma en movimiento lineal del émbolo por medio de la tuerca que, al no poder girar, es arrastrada.

En función de la geometría del husillo se distinguen distintas tecnologías:

- Husillo helicoidal.
- Husillo trapezoidal
- Husillo de bolas

Los husillos de geometría helicoidal son económicos, pero en aplicaciones donde se requiere aplicar elevadas cargas son deficientes. Los husillos de bolas, por el contrario, son

capaces de transmitir elevadas cargas con juego mínimo entre husillo y bolas y pérdidas por rozamiento bajas, dada la menor superficie de contacto entre el husillo y las bolas. Esto permite lograr rendimientos mecánicos que pueden alcanzar el 95%, mientras que los husillos trapezoidales rara vez superan el 40% operando sin lubricación.

Los husillos de bolas son realmente superiores en prestaciones al resto de tecnologías, pero en aplicaciones no muy exigentes y, dado su elevado precio, pueden ser reemplazados por husillos trapezoidales siempre que los ciclos de trabajo no superen el 30% y no se requieran velocidades de posicionamiento muy elevadas.

Además, los husillos trapezoidales de una entrada presentan una cualidad muy útil que ninguna de las otras dos tecnologías posee, el autobloqueo de los husillos. Esto implica que la tuerca no se desplaza al aplicar sobre ella una fuerza axial, sino que se debe aplicar una fuerza de rotación al husillo lo cual permite eliminar la necesidad de instalar sistemas de frenos para garantizar la posición del émbolo.

A continuación, se muestra el procedimiento de cálculo para dimensionar un mecanismo de husillo trapezoidal-tuerca (21):

1. Se selecciona inicialmente un husillo de paso pequeño, ya que la aplicación requiere de elevada precisión y bajas velocidades, concretamente el husillo Tr8x2 (diámetro nominal 8 mm y paso 2 mm).
2. Se estima la longitud del husillo que deberá ser superior a la carrera que debe realizar el émbolo (53.7 mm). Se sobrestimó un valor de 90 mm.
3. Siguiendo la norma DIN 103, se pueden conocer todas las dimensiones de tanto el husillo trapezoidal como la tuerca.
4. Se selecciona el material que compone la tuerca. En este caso, será de material plástico, concretamente POM, esto nos da información sobre su coeficiente de fricción y su presión cinemática (Ver Tabla VI).
5. Dado que conocemos las condiciones de operación, se pueden obtener las rpm máximas del husillo que se corresponden con una velocidad de impresión de 25 mm/s y una boquilla de 0.61 mm (Ver Tabla III).
6. Finalmente, se fijó el tiempo requerido para alcanzar la velocidad de trabajo (0.1 s) y se seleccionó el factor de corrección según el tipo de apoyo del husillo en sus extremos (0.25), concretamente apoyado mediante rodamiento de bolas en un único extremo.
7. Tras definir completamente el mecanismo husillo-tuerca se procedió al cálculo del par a aportar por el motor, cuyo resultado arroja un valor de 8.75 N·cm (Ver Tabla VII). Este valor será de utilidad, posteriormente, en el dimensionado del motor encargado de aportar la potencia mecánica.

8. Así mismo, se comprobó que las revoluciones del husillo no superasen el valor máximo que dañaría la tuerca, es decir, que el área de contacto entre husillo y tuerca sea suficiente para repartir la carga axial y que la carga aplicada sobre el husillo no provoque el pandeo de este, obteniendo todas las comprobaciones un resultado satisfactorio (Ver Tabla VII).

Tabla VI. Valores de partida en el diseño del conjunto husillo-tuerca.

Datos de partida	Unidades	Valor
Carga axial (F_a)	kN	0.140
Diámetro husillo (d_h)	mm	8
Longitud husillo (L_h)	mm	90
Paso husillo (p)	mm	2
Holgura husillo-tuerca (a_c)	mm	0.15
Rpm husillo (R)	rpm	3.53
tiempo aceleración (t)	s	0.1
Coef. fricción tuerca POM (μ)	-	0.2
Presión máxima permitida ($P_{m\acute{a}x}$)	N/mm ²	5
Presión cinemática tuerca POM (P_v)	MPa·m/min	16
Factor de corrección soportes (f)	-	0.25
Área contacto husillo-tuerca (S_c)	mm ²	185.6

Tabla VII. Resultados obtenidos tras el proceso de diseño del conjunto husillo-tuerca.

Resultados	Unidades	Fórmula	Valor
Diámetro primitivo husillo (d_2)	mm	$d_2=d_h-p/2$	7
Diámetro núcleo husillo (d_3)	mm	$d_2=d_h-(p+2\cdot a_c)$	5.7
Ángulo de fricción (ρ')	rad	$\rho'=\text{atan}(\mu\cdot 1.07)$	0.21
Ángulo de hélice (α)	rad	$\alpha=\text{atan}(p/(d_2\cdot\pi))$	0.09
Rendimiento (η)	-	$\eta=\tan(\alpha)/\tan(\alpha+\rho')$	0.29
Par de accionamiento (T_a)	N·m	$T_a=F_a\cdot p/(2\cdot\pi\cdot\eta)$	0.15
Momento de inercia husillo (I_h)	kg·m ²	$I_h=7.7\cdot d_2^4\cdot L_h\cdot 10^{-13}$	1.7E-07
Aceleración angular husillo (Ω)	rad/s ²	$\Omega=R\cdot 2\cdot\pi/(60\cdot t)$	3.70
Par de aceleración (T_d)	N·m	$T_d=I_h\cdot\Omega$	6.2E-07
Par total (T)	N·cm	$T=(T_a+T_d)\cdot 100$	15.24
Superficie de contacto mínima (A_{min})	mm ²	$A_{min}=F_a/P_{m\acute{a}x}\cdot 1000$	28
Rpm máximas husillo ($R_{m\acute{a}x}$)	rpm	$R_{m\acute{a}x}=P_v\cdot 1000/(P_{m\acute{a}x}\cdot d_2\cdot\pi)$	145.5
Velocidad avance máximo tuerca ($V_{a,m\acute{a}x}$)	m/min	$V_{a,m\acute{a}x}=R_{m\acute{a}x}\cdot p/1000$	0.29
Carga crítica de pandeo (F_p)	kN	$F_p=0.8\cdot f\cdot 101.7\cdot d_3^4/L_h^2$	2.65

Comparando los resultados obtenidos tras el diseño de los mecanismos de piñón-cremallera y husillo trapezoidal-tuerca, se observa como el segundo trabaja a mayores velocidades de giro del motor, 3.53 rpm frente a 0.22 rpm, y requiere de un par muy inferior, 15.2 N·cm frente a 105 N·cm (Ver Tabla V y Tabla VII). Además, su carácter autoblocante

permite aliviar al motor en los periodos donde no se requiera impulsar el fluido, como son los recorridos entre zonas huecas o dos piezas.

Por tanto, y en vista de los resultados obtenidos, se escogió el mecanismo de husillo trapecoidal-tuerca para el desarrollo del sistema extrusor de pastas.

4.3.4. Dimensionado del motor

Existen muchos tipos de tecnologías con capacidad para cubrir las necesidades de potencia y precisión requeridas para esta aplicación (motores paso a paso, servomotores, motores lineales, actuadores neumáticos, entre otros.). Aunque la variedad es muy grande, en este caso la decisión fue clara, basándose en la sencillez de integración electrónica junto con el resto de las componentes de la impresora, se optó por el uso de un motor eléctrico paso a paso híbrido de cuatro hilos bipolar en serie.

El sistema de posicionamiento de la máquina cuenta con otros cuatro motores paso a paso y una placa base diseñada específicamente para su control. Esto permitió el control del motor del extrusor directamente, sin necesidad de emplear electrónica externa.

Un motor paso a paso es un dispositivo electromecánico sin escobillas que opera empleando corriente continua. El motor es gobernado a través de un controlador capaz de generar los pulsos eléctricos necesarios para activar sus dos bobinas en la secuencia adecuada. La variación en la dirección del campo magnético creado en el estator produce el movimiento del rotor, que trata de alinearse con el campo magnético inducido por las bobinas (22). A su vez, la geometría dentada del estator y rotor permiten generar un desplazamiento angular discreto, también llamado paso. Los motores híbridos generalmente presentan un paso angular de 1.8° , o lo que es lo mismo, se desplazan en incrementos de 1.8° , por lo que para completar un giro serán necesarios 200 pasos. Su principio de funcionamiento les confiere una muy alta precisión y repetitividad en sus movimientos, siendo capaces de desplazarse o mantener una posición de forma precisa sin la señal de retroalimentación y, por tanto, prescindiendo del sensor de posición, a diferencia de otros sistemas, como los servomotores, que requieren operar en bucle cerrado.

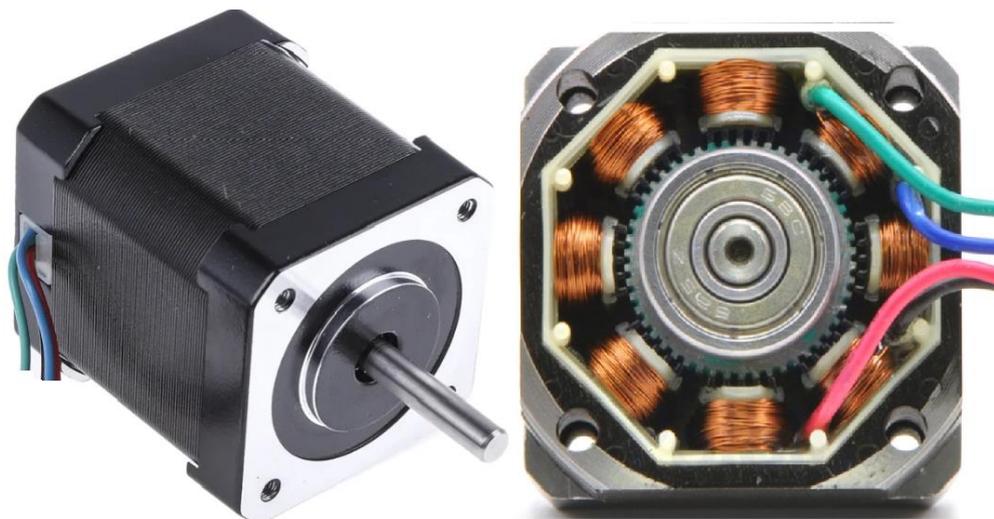


Fig. 18. Diseño exterior e interior de un motor paso a paso bipolar NEMA17.

A continuación, se detallan algunas de las consideraciones a tener en cuenta en la elección de un motor paso a paso:

1. Antes de seleccionar el motor es necesario conocer el amperaje y voltaje que arroja el controlador soldado en la placa. En este caso, la impresora PRUSA MK3S+ monta una placa con controladores Trinamic 2130 que operan en un rango de voltaje 5-46 V y pueden entregar hasta 2 A, siempre que cuenten con un disipador térmico adecuado (23).
2. Conocer el par y la velocidad de giro a proporcionar por el motor. En este caso, el motor deberá ser capaz de suministrar un par de 15.2 N·cm a una velocidad angular máxima de 3.5 rpm (Ver Tabla VI y Tabla VII).
3. Fijar las dimensiones máximas del motor. Las dimensiones exteriores de los motores paso a paso están estandarizadas y siguen las normas de la Asociación Nacional de Productores Eléctricos (NEMA) de EE.UU, existiendo diferentes tamaños: NEMA 14, 17, 23, etc. Un motor NEMA 23, aunque de mayor tamaño que un motor NEMA 17, no tiene por qué proporcionar un mayor par. En nuestro caso, ya que el sistema extrusor debe ser lo más ligero y compacto posible, se escogió un motor NEMA 17.
4. Los principales parámetros en la selección de un motor paso a paso mostrados en las fichas técnicas proporcionadas por los fabricantes son:
 - a. Par de retención (N·cm): fuerza con la que el motor puede mantenerse en una posición fija.
 - b. Intensidad nominal (A): máxima intensidad que puede circular por las bobinas de forma sostenida sin que el motor sufra sobrecalentamientos. Cabe destacar que operar a mayores intensidades provoca un aumento en el par.

- c. Inductancia (H): resistencia ejercida por el conductor al cambio de corriente que circula por la bobina, menores valores de inductancia permiten lograr velocidades de giro más altas con pérdidas de par bajas.
- d. Voltaje nominal (V): mientras el controlador cuente con un circuito limitador de corriente el motor podrá ser operado a diferentes voltajes, incluso superiores a los valores mostrados por el fabricante. Sin la presencia de este circuito, un aumento del voltaje implicaría un aumento de la intensidad de corriente pudiendo dañar las bobinas (*Ley de Ohm*). Alimentar un motor a voltajes elevados permite lograr velocidades de giro mayores.

Siguiendo las recomendaciones anteriores, se escogió un motor NEMA 17, concretamente el modelo 42SH47-4A. En la Tabla VIII mostrada a continuación, se recoge un resumen de sus principales características técnicas (24).

Tabla VIII. Principales características técnicas del motor seleccionado.

Motor NEMA17 42SH47-4A	Unidades	Valor
Par de retención (T_r)	N·cm	44
Intensidad nominal/fase ($I_{m\acute{a}x}$)	A	1.68
Inductancia/fase (L)	mH	2.8
Voltaje nominal (V)	V	2.8
Pasos por revolución (p_{rev})	-	200
Peso	g	350

El motor paso a paso seleccionado es capaz de entregar un par claramente superior al par necesario para lograr la extrusión de las pastas probadas (44 N·cm \gg 15.2 N·cm), siendo capaz de aplicar fuerzas de extrusión de hasta 400 N.

Aunque el motor es capaz de funcionar con una corriente de hasta 1.68 A, el limitador de corriente del controlador está, por defecto, configurado para restringir el flujo de corriente a 0.8 A por lo que este valor será el empleado para calcular la velocidad máxima de giro del motor (Ver Tabla IX), que en esas condiciones supera holgadamente las necesidades de la aplicación (93.8 rpm \gg 3.5rpm).

Tabla IX. Condiciones de operación límites del motor seleccionado

Motor NEMA17 42SH47-4A	Unidades	Fórmula	Valor
Intensidad de trabajo (I_w)	A	-	0.8
Rpm máximas motor ($R_{m\acute{a}x}$)	Rpm	$R_{m\acute{a}x} = 60000 \cdot V / (4 \cdot I \cdot L \cdot P)$	93.8
Voltaje máximo motor ($V_{m\acute{a}x}$)	V	$V_{m\acute{a}x} = 32 \cdot (L)^{1/2}$	53.5

Dado que el motor trabaja a muy bajas revoluciones pueden surgir problemas de sobrecalentamiento, y ya que irá montado sobre una estructura impresa en 3D a partir de un material plástico, concretamente PLA, pueden alcanzarse temperaturas superiores a la

temperatura de reblandecimiento, que para este material es de solo 60-70°C, y por tanto la estructura falle catastróficamente. Esta situación puede solventarse mediante tres posibles actuaciones:

1. Reduciendo la intensidad de corriente del motor a costa de reducir el par que es capaz de entregar. La energía disipada en forma de calor por un conductor eléctrico aumenta con el cuadrado de la intensidad (Ley de Joule), mientras que el par generado por el motor aumenta linealmente con la intensidad. Por lo que, si reducimos la intensidad en un 25%, el par disminuirá un 25%, pero el calor generado lo hará en un 43.7%.
2. Sustituir el PLA por otro material plástico con mayor resistencia a la temperatura como el PETG o el ABS, con temperaturas de reblandecimiento de 85 °C y 105 °C, respectivamente. Esto tiene como inconveniente la toxicidad y la mayor dificultad de impresión de estos materiales.
3. Aumentar la velocidad de giro del motor mediante un sistema reductor de engranajes.

De entre las soluciones planteadas se escogió el empleo de un sistema reductor que elevará la velocidad de giro del motor al tiempo que multiplicará el par generado por este. El empleo de este sistema reducirá notablemente la temperatura de trabajo del motor ya que, no solo girará a una velocidad más alta, sino que al requerir un menor par, circulará menos corriente por sus devanados haciendo que se caliente menos.

4.3.5. Sistema Motorreductor

Existen una gran variedad de sistemas de transmisión de potencia mecánica: correas, cadenas, ruedas de fricción y engranajes. El sistema más empleado para la transmisión de elevadas cargas de forma precisa a cortas distancias son los engranajes.

En el caso de que los ejes del engranaje motriz y conducido sean paralelos, se emplean engranajes de dentado recto, engranajes de dentado helicoidal o engranajes epicicloidales.

Los engranajes de dentado recto son los más empleados por su sencillez y eficiencia superior, siempre que no se trabaje a elevadas revoluciones donde son más ruidosos que los engranajes helicoidales. Por contra, estos, además de poseer una geometría más compleja, requieren del empleo de cojinetes axiales que neutralicen las cargas generadas por la inclinación de sus dientes. Finalmente, los engranajes epicicloidales o planetarios se emplean cuando es necesario obtener elevadas relaciones de transmisión en un espacio muy limitado.

Tras estudiar las alternativas disponibles, se decidió el empleo de engranajes de dentado recto por su sencillez de fabricación, facilidad de diseño, buen comportamiento y

elevada eficiencia. Además, ya que las velocidades de giro son bajas, su principal hándicap puede ser ignorado en la aplicación.

Se decidió diseñar un sistema con una relación de transmisión 1:6.25, es decir, el eje de salida girará 6.25 veces más lento que el eje de entrada y, ya que la potencia transmitida debe mantenerse, el sistema será capaz de entregar 6.25 veces el par de entrada proporcionado por el motor. Esto nos permite trabajar con el motor en un régimen de carga de solo el 5% en las condiciones de diseño, alargando su vida útil y evitando problemas de sobrecalentamiento.

Dado que el espacio disponible en el plano horizontal es limitado (se producen pérdidas en el área de impresión), se optó por una disposición vertical de los elementos. Debido a esto, en vez de emplear una única pareja de engranajes se decidió emplear un tren de engranajes compuesto de dos etapas gemelas lo que permite reducir el diámetro de los engranajes haciéndolos más compactos (Fig. 19).

Se decidió que el piñón motor solo tuviera 10 dientes un número inferior al valor recomendado de 17 dientes para garantizar su vida útil. En este caso, primaron las necesidades de espacio ya que el engranaje es de fácil sustitución y realmente económico.

A partir del número de dientes del piñón y la velocidad de giro necesaria en el eje de salida, se calculó el número de dientes del resto de engranajes y sus respectivas velocidades de giro mostradas en la Tabla X.

Tabla X. N.º de dientes y velocidades de giro de los engranajes implicados en el sistema motorreductor.

Datos	Unidad	Fórmula	Valor
N.º dientes Engranaje 1 (Z_1)	-	-	10
N.º dientes Engranaje 2 (Z_2)	-	-	25
N.º dientes Engranaje 3 (Z_3)	-	-	10
N.º dientes Engranaje 4 (Z_4)	-	-	25
Velocidad engranaje 3 (N_3)	rpm	$N_3 = Z_4 / Z_3 \cdot N_4$	8.8
Velocidad engranaje 2 (N_2)	rpm	$N_2 = N_3$	8.8
Velocidad engranaje 1 (N_1)	rpm	$N_1 = Z_2 / Z_1 \cdot N_2$	22.1

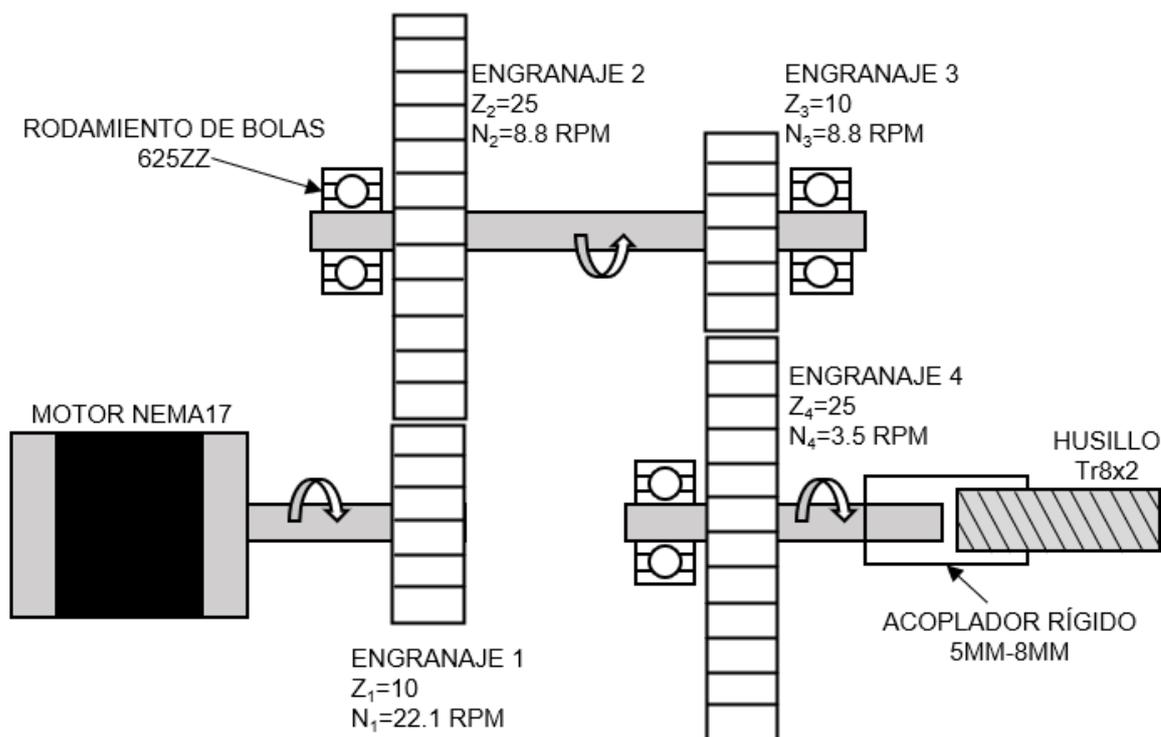


Fig. 19. Representación esquemática del sistema motorreductor diseñado.

Existen dos restricciones geométricas en el diseño de los engranajes relacionadas con el sistema de fijación de estos a sus respectivos ejes. En el ámbito industrial, el acoplamiento entre engranaje y eje se realiza empleando chavetas. Esto implica mecanizar el alojamiento de la chaveta, que se denomina chavetero, sobre el eje. Hecho que resulta costoso dado que ha de realizarse por personal especializado.

En esta ocasión, se diseñó un sistema de fijación que no requiere operaciones de mecanizado en el eje. El sistema consiste en un tuerca cuadrada DIN 557 M3 y un espárrago de cabeza hueca hexagonal DIN 913 M3 que se aprieta contra el eje (Fig. 20b).

Para los engranajes más pequeños se optó por el uso de un único punto de fijación mientras que para los engranajes grandes se usaron dos parejas espárrago-tuerca localizadas en extremos opuestos.

Dado que la tuerca cuadrada debe alojarse en el interior del cuerpo del engranaje, este deberá tener un ancho de flanco (b) superior a 5.7 mm. Además, el hueco entre dientes (h) deberá ser superior al orificio necesario para introducir el espárrago de fijación que tiene un diámetro de 3 mm.

Durante el procedimiento de diseño de los engranajes se ha considerado como criterio limitante la rotura por flexión del diente. Existen otras causas que pueden provocar el fallo del componente como la rotura por fatiga o el desgaste de la superficie del diente, pero debido a la falta de información sobre las diferentes coeficientes implicados en las ecuaciones de

diseño para el PLA no se han podido realizar dichos cálculos. A continuación, se detalla la secuencia de cálculo seguida (25):

1. Para el diseño de un engranaje se parte de los valores de par y velocidad de giro del eje donde se monta dicho engranaje (Ver Tabla XI).

Tabla XI. Datos de partida en el dimensionado de un engranaje considerando las cargas dinámicas soportadas.

Datos	Unidad	Valor
Velocidad engranaje 4 (N_4)	rpm	3.53
Par (T)	N·m	0.14
Ángulo de presión (ϕ)	°	20
Límite elástico PLA (LE)	kg/mm ²	5

2. Se determina la potencia (P) a transmitir por el motor, que está relacionada con el par de fuerzas (T) y la velocidad de giro (N) a través de la Ecuación [19].

$$P = T \cdot N \cdot \frac{2\pi}{60} \rightarrow P = 0.14 \text{ Nm} \cdot 3.53 \text{ rpm} \cdot \frac{2\pi}{60} = 0.05 \text{ W} \quad [19]$$

3. Se supone un valor de módulo.

En este caso, para cumplir con la segunda restricción geométrica se ha determinado que el módulo deberá ser superior a 1.91 (véase Ecuación [20]) siendo el valor propuesto 2.25.

Existen valores de módulo normalizados para facilitar su fabricación mediante las técnicas de mecanizado habituales. Dado que en esta ocasión los engranajes se imprimirán en 3D podremos diseñarlos empleando cualquier módulo.

$$h = \frac{\pi}{2} \cdot m \rightarrow m \geq \frac{2 \cdot h}{\pi} \rightarrow m \geq \frac{2 \cdot 3 \text{ mm}}{\pi} \rightarrow m \geq 1.91 \quad [20]$$

4. Conocido el módulo, se calcula la geometría del engranaje y, más concretamente, su diámetro primitivo (d) (véase Ecuación [21]).

$$d = m \cdot Z \rightarrow d = 2.25 \cdot 25 = 56.25 \text{ mm} \quad [21]$$

5. Tras esto, se determina la fuerza tangencial que soporta un diente en su extremo para ser capaz de transmitir la potencia del motor. El valor arrojado por la Ecuación [22] es superior al real ya que la fuerza no está siendo aplicada en el extremo del

diente sino sobre el diámetro primitivo y ,además, normalmente hay más de una pareja de dientes en contacto por lo que la fuerza se reparte entre varios dientes de un mismo engranaje.

$$F_t = \frac{60\,000 \cdot P}{2\pi \cdot d \cdot N} \rightarrow F_t = \frac{60\,000 \cdot 0.05\,W}{2\pi \cdot 56.25\,mm \cdot 3.53\,rpm} = 4.98\,N \quad [22]$$

6. Se comprueba que el módulo supuesto supera el valor mínimo necesario para asegurar que el engranaje es capaz de soportar los esfuerzos de flexión a los que está sometido en la aplicación. Para su determinación, y dado que no se ha encontrado el coeficiente de trabajo a flexión (C) del PLA, se ha asumido que este es la mitad de su límite elástico (26). Este valor para la mayoría de los materiales se sitúa entre el 70% y 80% del límite elástico por lo que es conservador (Ver Ecuación [23]).

$$m_{min} = \sqrt{\frac{F_t}{14.9 \cdot C}} \rightarrow m_{min} = \sqrt{\frac{4.98\,N}{14.9 \cdot 2.5 \frac{kg}{mm^2}}} = 0.37 \quad [23]$$

7. Dado que el valor supuesto de módulo es suficiente para que el engranaje soporte los esfuerzos de flexión, se procede al diseño completo del engranaje (Ver Tabla XII). En los apéndices, se muestra el diseño del resto de engranajes.

Tabla XII. Dimensiones de los engranajes 2 y 4.

Resultados	Unidad	Fórmula	Valor
Diámetro primitivo (d)	mm	$d=m \cdot Z$	56.25
Diámetro exterior (d_a)	mm	$d_a=d+2 \cdot m$	60.75
Diámetro interior (d_p)	mm	$d_p=d-2.5 \cdot m$	50.63
Espesor del diente (e)	mm	$e=19/40 \cdot \pi \cdot m$	3.36
Ancho del hueco (h)	mm	$h=21/40 \cdot \pi \cdot m$	3.71
Radio de entalle (r)	mm	$r=\pi \cdot m/12$	0.59
Ángulo entre dientes (θ)	°	$\theta=360/Z$	14.40

8. Se comprueba que la relación de contacto (r_c), es decir, el número de dientes en contacto simultáneo es superior a 1.2, empleando la Ecuación [24]. El resultado arroja que hay entre 2 y 3 dientes en contacto a lo largo de una vuelta completa del engranaje.

$$r_c = \frac{\sqrt{\left(\frac{d_{a,4}}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_{p,4}}{2}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{d_{a,3}}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_{p,3}}{2}\right)^2} - \frac{d_4 \cdot d_3}{2} \cdot \sin \phi}{\pi \cdot m \cdot \cos \phi} \quad [24]$$

$$r_c = \frac{\sqrt{\left(\frac{60.75}{2}\right)^2 - \left(\frac{50.63}{2}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{27}{2}\right)^2 - \left(\frac{16.87}{2}\right)^2} - \frac{56.25 \cdot 22.5}{2} \cdot \sin 20^\circ}{\pi \cdot 2.25 \cdot \cos 20^\circ} = 2.09$$

Para el diseño definitivo del engranaje se trazó el perfil del diente siguiendo una curva denominada involuta del círculo. El empleo de esta geometría es clave ya que logra que la velocidad de giro del engranaje conducido sea constante, siempre que también lo sea la del engranaje conductor. Además, reduce el desgaste superficial de los dientes debido a que disminuye las vibraciones. En la Fig. 20a, se muestra en detalle el proceso de dibujo del perfil de involuta de un diente.

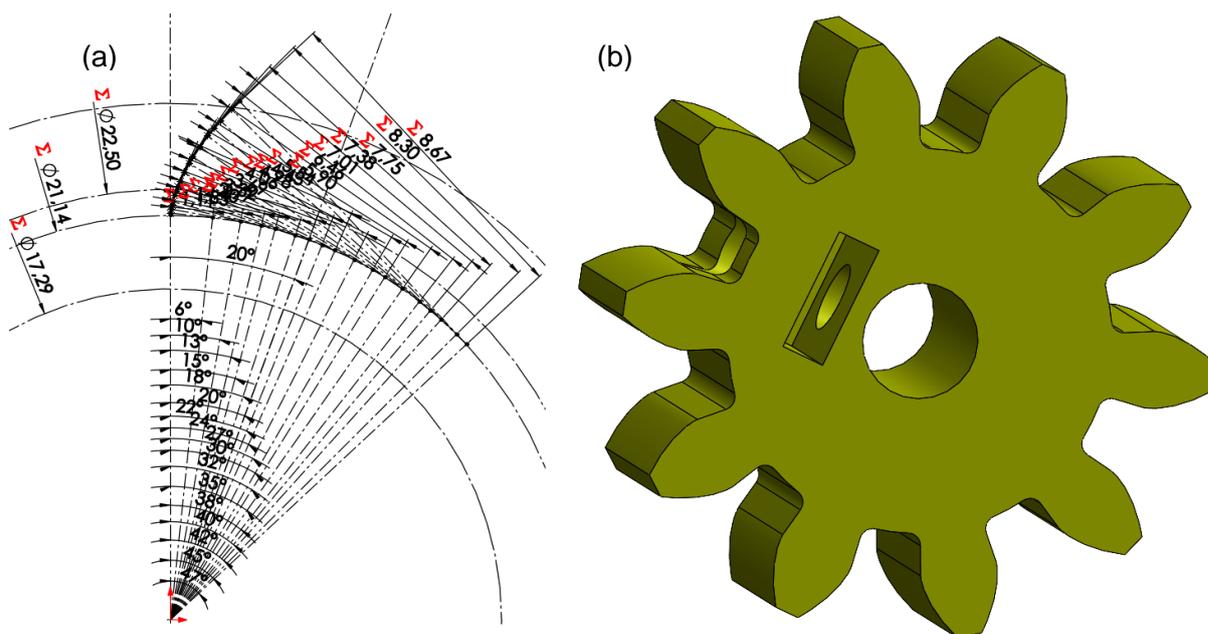


Fig. 20. Diseño del piñón de dentado recto;(a) Procedimiento de trazado del perfil en involuta del diente,(b) Diseño 3D final del engranaje incluido el sistema de fijación.

Tras la fase de diseño los diferentes engranajes fueron fabricados en PLA, mediante impresión 3D con una altura de capa de 0.15 mm, 4 perímetros y 30% de relleno interior empleando el patrón de relleno giroide. En la Fig. 21 se muestran las piezas obtenidas.

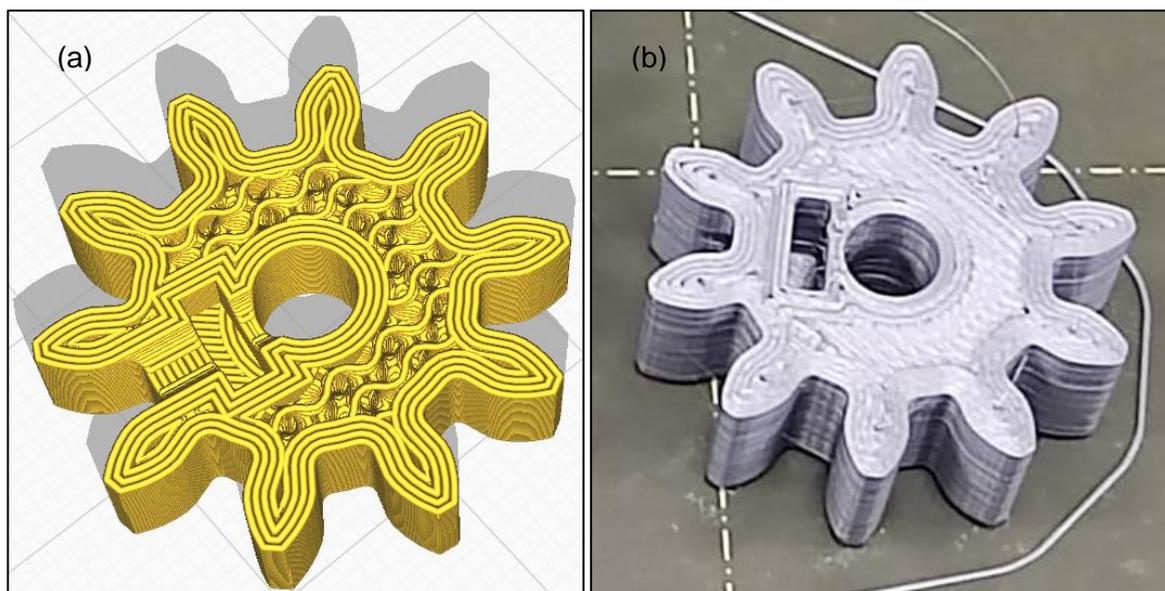


Fig. 21. Impresión del piñón motor; (a) Detalle del patrón de relleno interior mostrado por el software CURA 3D,(b) piñón impreso en PLA.

4.4. DIMENSIONADO DE LA ESTRUCTURA

Tras el diseño del sistema motriz, es momento de integrar todos los componentes diseñados en una estructura, que deberá ir montada verticalmente en el carro del eje X de la impresora. La estructura fue fabricada en varias piezas impresas en PLA y ensambladas entre si empleando uniones roscadas y adhesivos.

Dado que uno de los requisitos del proyecto era el desarrollo de un sistema ligero, se optó por el empleo de PLA, cuya densidad es de 1.2 g/cm^3 , menos de la mitad que la del aluminio (2.7 g/cm^3). Esto permitió la producción, in situ, de las diferentes piezas mediante impresión 3D, lo que facilita las sucesivas etapas de rediseño mejorando el desempeño del sistema de extrusión hasta alcanzar el diseño aquí mostrado.

Además, otra ventaja importante del empleo de la impresión 3D como método de fabricación reside en la posibilidad de variar el relleno interno de las piezas poniendo solo el material necesario para que estas soporten las cargas que actúan sobre ellas.

El factor de mayor relevancia a tener en cuenta en la fabricación de piezas que estarán sometidas a esfuerzos de tracción o flexión es la orientación de las láminas de material con respecto a la carga aplicada. Todos los materiales impresos en 3D son fuertemente anisótropos, siendo especialmente débiles, cuando la carga aplicada es paralela a la dirección de apilamiento de las láminas. En la Figura Fig. 22, se muestran los valores de limite elástico del filamento de PLA empleado, proporcionados por el fabricante en función de la orientación (27).

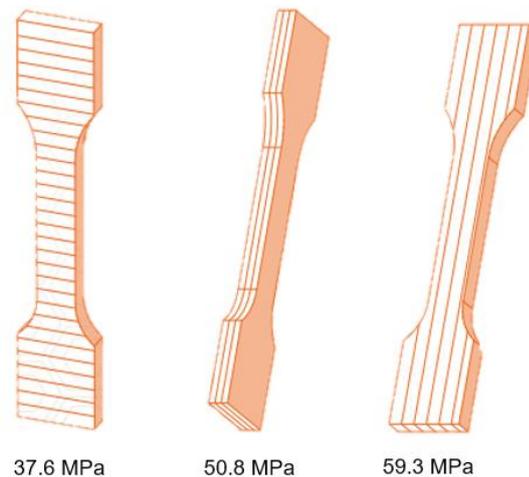


Fig. 22. Límite elástico del PLA en función de la orientación de las láminas.

Ya que las piezas se fabricarán mediante impresión 3D, es importante realizar estructuras evitando, en la medida de lo posible, la presencia de voladizos (estructuras suspendidas en el aire). La impresión de voladizos demanda el uso de estructuras portantes que luego se desechan aumentando la complejidad de la fabricación, encareciendo el diseño y alargando los tiempos de impresión.

A continuación, se muestran las tres piezas que ensambladas constituyen la estructura del sistema de extrusión de pastas:

- **Base motor:** Esta pieza permite anclar el motor a la estructura mediante 4 tornillos DIN 912 M3X16 y, además, en ella se ensamblan las 2 piezas restantes mediante uniones roscadas empleando: 2 tornillos DIN 912 M3X12 para el acoplamiento con el marco inferior y 2 tornillos DIN 912 M3X8 para la unión con el marco superior (Fig. 23). La pieza se imprimió con una altura de capa de 0.15 mm, con un 30% de relleno interior y 4 perímetros.

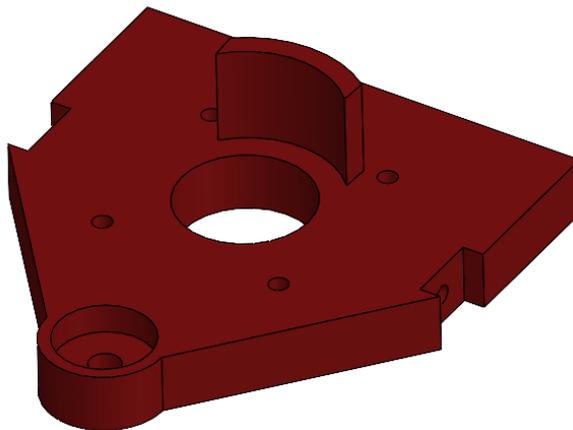


Fig. 23. Modelo 3D de la pieza "Base motor".

- **Marco superior:** esta pieza soporta la jeringa en su extremo inferior y, por tanto, es la pieza que sufre los mayores esfuerzos de tracción de todo el conjunto (Fig. 24). En ella, también se aloja el sistema de guías lineales que asegura un movimiento preciso del émbolo. El marco superior se ensambla con el marco inferior empleando cianoacrilato. Esto permite distribuir los esfuerzos y evitar debilitar la estructura, circunstancia que sí ocurre al realizar uniones roscadas, ya que requieren de orificios para alojar los tornillos. La pieza se imprimió con una altura de capa de 0.15 mm, con un 25% de relleno interior y 4 perímetros.

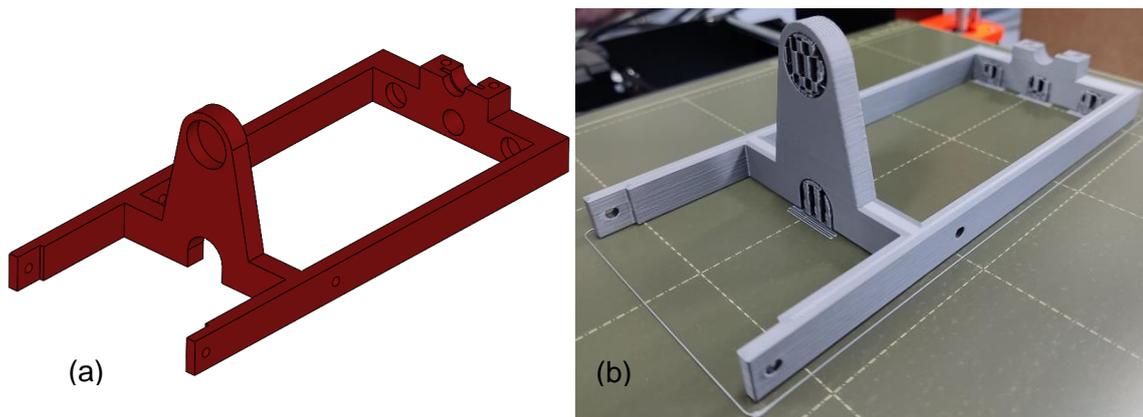


Fig. 24. (a) Modelo 3D de la pieza "Marco superior", (b) pieza impresa en PLA.

- **Marco inferior:** esta pieza se encarga de fijar todo el sistema al carro del eje X mediante 4 tornillos 2 tornillos DIN 912 M3X40 y 2 tornillos DIN 912 M3X10 (Fig. 25). Se imprimió nuevamente con una altura de capa de 0.15 mm, con un 25% de relleno interior y 4 perímetros.

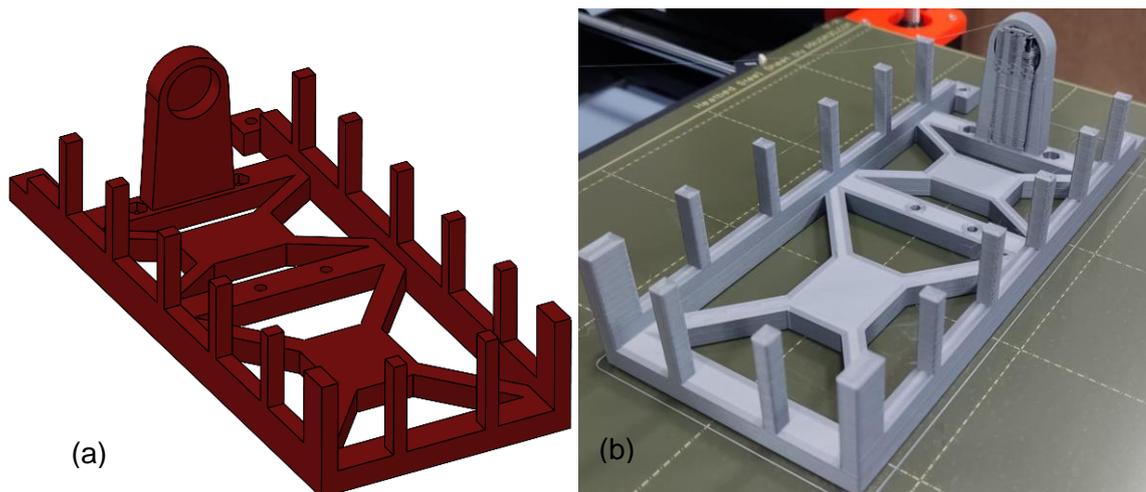


Fig. 25. (a) Modelo 3D de la pieza "Marco inferior", (b) pieza impresa en PLA.

4.4.1. Simulación estática de esfuerzos

Tras el diseño en 3D de la estructura del sistema extrusor, tarea para la que se empleó el software SOLIDWORKS en su versión 2020, se decidió comprobar que los esfuerzos que soporta la estructura no superen la resistencia a tracción del material, lo que causaría la rotura del equipo. Además, también se evaluó el grado de deformación sufrida por la estructura y si ese desplazamiento pudiera afectar o no al desempeño adecuado del conjunto.

La simulación se llevó a cabo mediante el empleo del complemento de simulación de SOLIDWORKS, herramienta que permite el cálculo de tensiones, deformaciones y desplazamientos, tanto en piezas individuales como en ensamblajes sometidos a diferentes esfuerzos. Los cuatro pasos principales para lograr una simulación satisfactoria son:

- Realizar un mallado del conjunto lo suficientemente fino y sin problemas puntuales en algún nodo, durante la resolución de las ecuaciones mediante elementos finitos (Fig. 26a).
- Seleccionar las relaciones entre las piezas que definen los grados de libertad del conjunto. En este caso, se emplearon conexiones virtuales con pernos para las uniones roscadas y contacto sin penetración para los elementos unidos mediante adhesivo.
- Introducir las propiedades mecánicas del material mostradas en la Tabla XIII.

Tabla XIII. Propiedades mecánicas del PLA (28).

	PLA orientación Y	PLA orientación Z
Límite elástico (MPa)	50.8	37.6
Límite de tracción (MPa)	60	50
Módulo elástico (MPa)	2200	2300
Coefficiente de Poisson	0.39	0.39
Densidad (g/cm ³)	1.24	1.24

- Finalmente, se sitúa la carga externa (130 N) en su zona de aplicación, que se encuentra en la parte inferior del marco superior de la estructura donde se ancla la jeringa.

Los resultados de la simulación arrojan un esfuerzo de tracción máximo de 27.9 MPa, inferior a los 50.8 MPa que soporta el material que compone la pieza en cuestión, por tanto, se puede asegurar que hay un margen de seguridad adecuado en el diseño del conjunto, siendo el factor de seguridad mínimo de 1.82. Se debe tener en cuenta la deformación producida durante la extrusión, de hasta 1.59 mm, valor para nada despreciable y que influirá en el posicionamiento del eje Z de la jeringa. Por ello, se recomienda calibrar el equipo tras realizar la precarga, es decir, una vez que fluye el material por la jeringa y así tener en cuenta esta variación en las dimensiones finales (Fig. 26c).

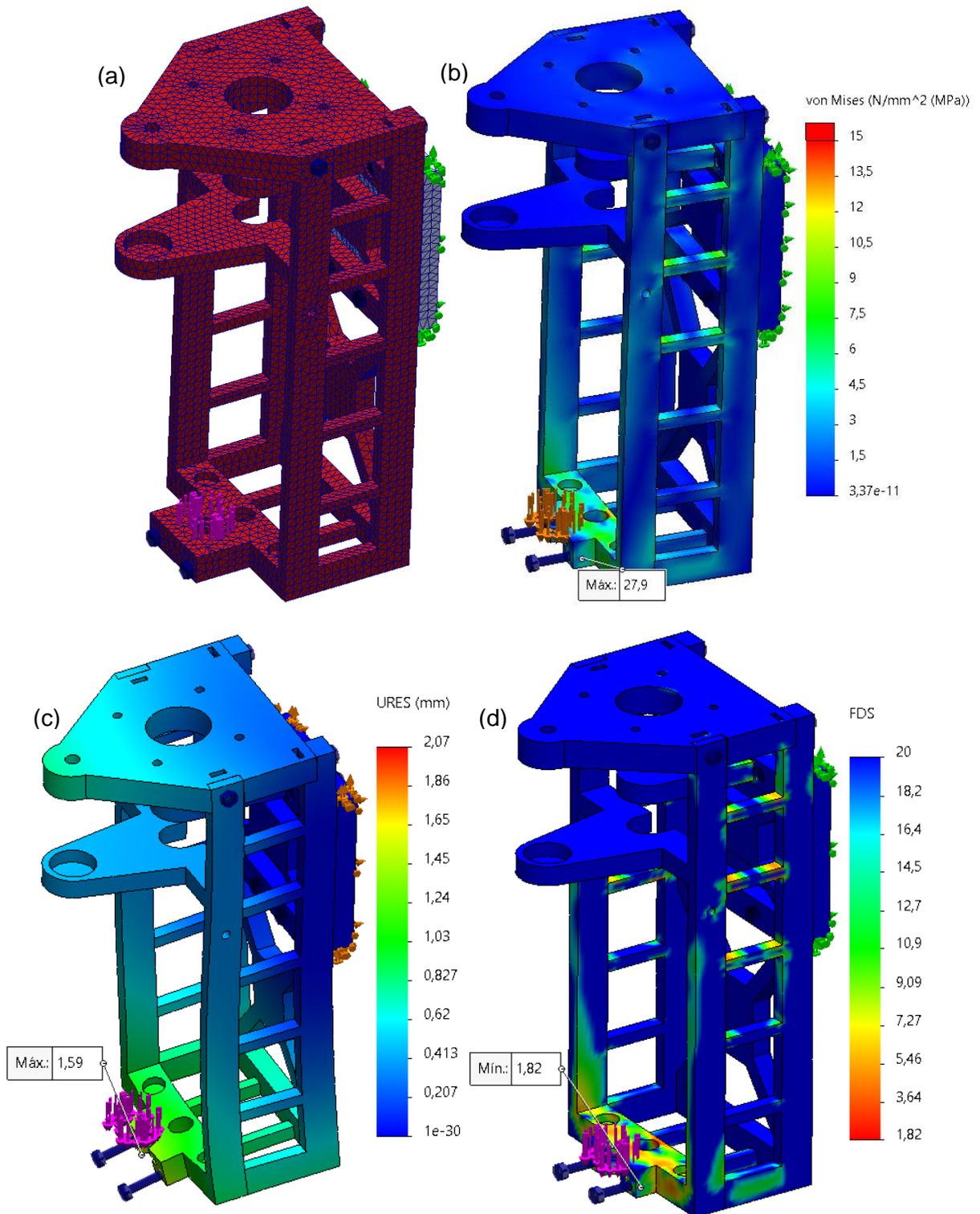


Fig. 26. Simulación de esfuerzos estáticos mediante elementos finitos; (a) mallado del conjunto, (b) tensiones soportadas empleando el criterio de Von Mises, (c) simulación de los desplazamientos debido a la deformación de los diferentes elementos (magnificación x5), (d) factor de seguridad.

4.5. SISTEMA DE GUIADO LINEAL

Si pistón y jeringa no se sitúan completamente paralelos y centrados, estos pueden llegar a generar fuerzas no contempladas en la simulación y pérdidas por rozamiento mayores. Para garantizar que el pistón se sitúa concéntricamente a la jeringa durante todo su recorrido, se diseñó un sistema de guías lineales (Fig. 28).

El sistema cuenta con un par de varillas de aluminio rectificadas de 8 mm de diámetro, por las que se deslizan un par de rodamientos lineales de bolas LM8UU, a ellos se fija mediante 2 bridas la pieza que sirve de acople entre la tuerca y el émbolo (Fig. 27). La tuerca va finalmente unida a la pieza impresa mediante 3 tornillos DIN 912 M3X16 y 3 tuercas DIN 934 M3. Los parámetros de impresión empleados fueron una altura de capa de 0.15 mm, 3 perímetros y un 25% de relleno interno.

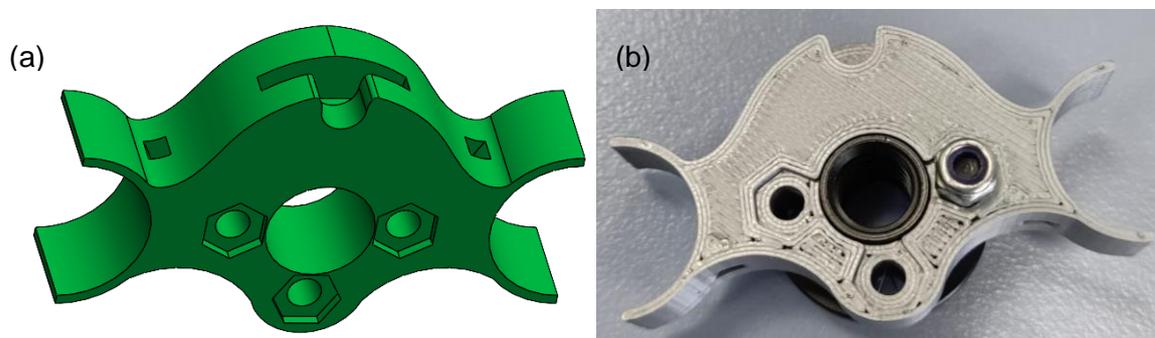


Fig. 27. Pieza de acoplamiento entre tuerca y émbolo; (a) Modelo 3D, (b) Pieza impresa en PLA y parcialmente ensamblada.

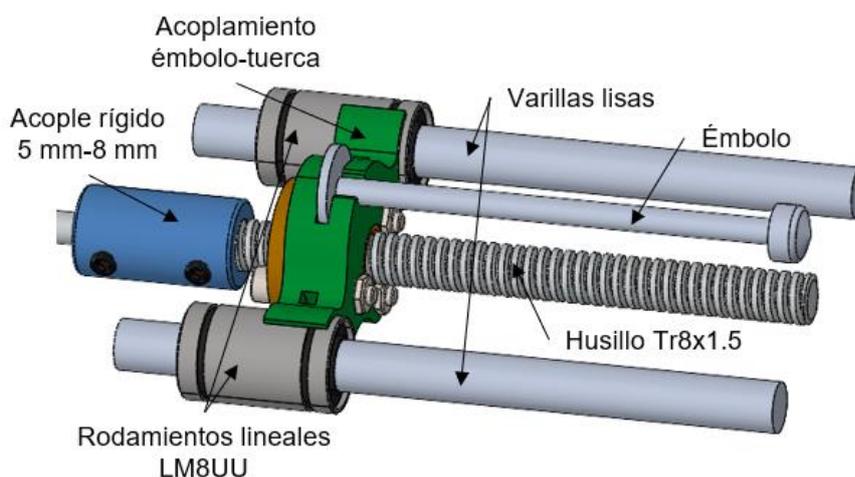


Fig. 28. Diseño 3D del sistema de guiado lineal.

4.6. EMSAMBLAJE DEL CONJUNTO

A lo largo de la fase de diseño, se trató de lograr un equilibrio entre lo compacto del conjunto y la accesibilidad a sus piezas. Fijando tres objetivos prioritarios dispuestos en orden de importancia:

- Facilidad para realizar el cambio de jeringa. La sustitución debe ser lo suficientemente sencilla para permitir pausar la impresión, realizar el cambio y reanudarla, sin necesidad de recalibrar el equipo, lo que permitiría la impresión multimaterial.
- Facilidad para realizar el mantenimiento del conjunto; lubricar los rodamientos y sustituir los engranajes en caso de encontrarse gastados.
- Facilidad para desacoplar el conjunto extrusor de la impresora 3D en caso de requerir la impresión de algún material termoplástico.

El empleo de tornillería de pequeño tamaño, como son las tuercas cuadradas M3 de tan solo 1.8 mm de espesor, permite la unión desmontable de prácticamente todo el conjunto, salvo el marco superior y el marco inferior de la estructura que presentan uniones permanentes mediante el uso de adhesivos.

En la Fig. 29 se muestra el modelo 3D del sistema extrusor completamente ensamblado.

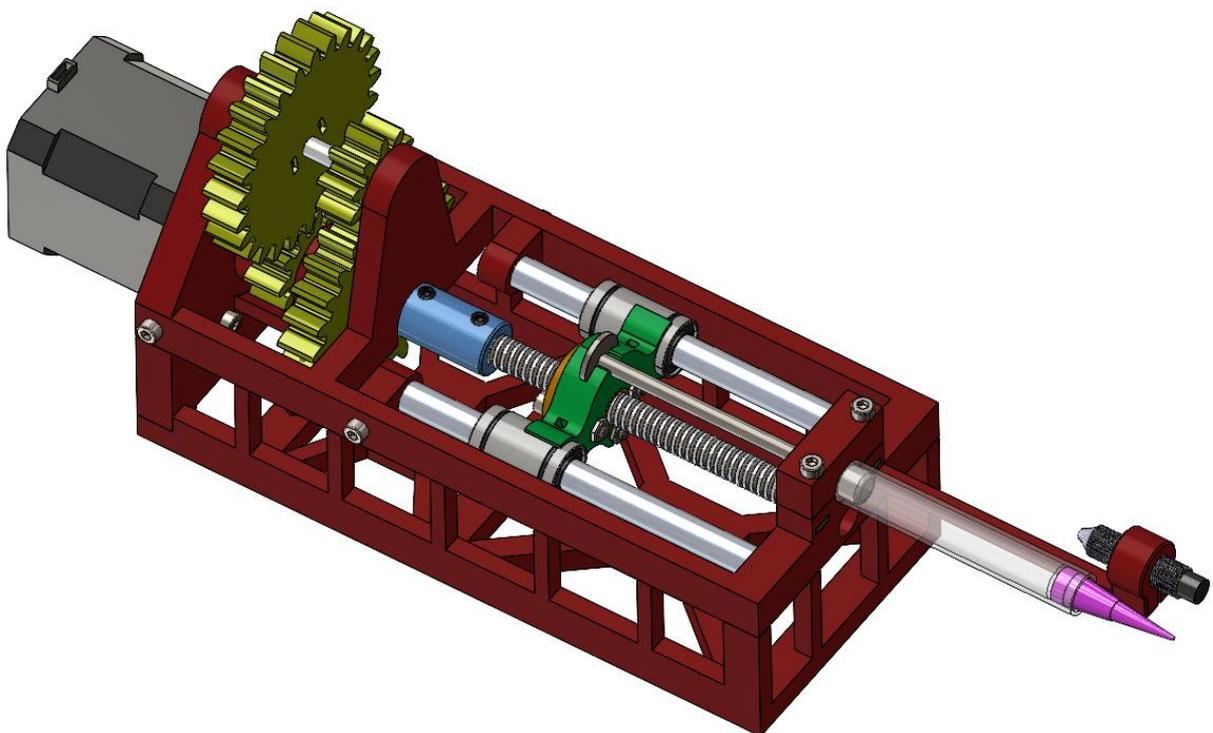


Fig. 29. Ensamblaje del sistema extrusor de pastas.

5. ELECTRÓNICA Y SOFTWARE

5.1. ELECTRÓNICA

Tras el montaje del sistema extrusor y antes de su instalación en el cuerpo de la impresora, se optó por realizar una serie de pruebas de validación para asegurar que el mecanismo fabricado fuese funcional.

Estas pruebas se realizaron empleando un Arduino Uno R3, el microcontrolador más sencillo de la marca (Fig. 30a). Para facilitar el conexionado del controlador del motor extrusor al Arduino, se optó por el empleo del módulo CNC v3 (véase Fig. 30b) y, sobre él, se instaló el controlador DRV8825 adecuado para el control del motor paso a paso seleccionado.

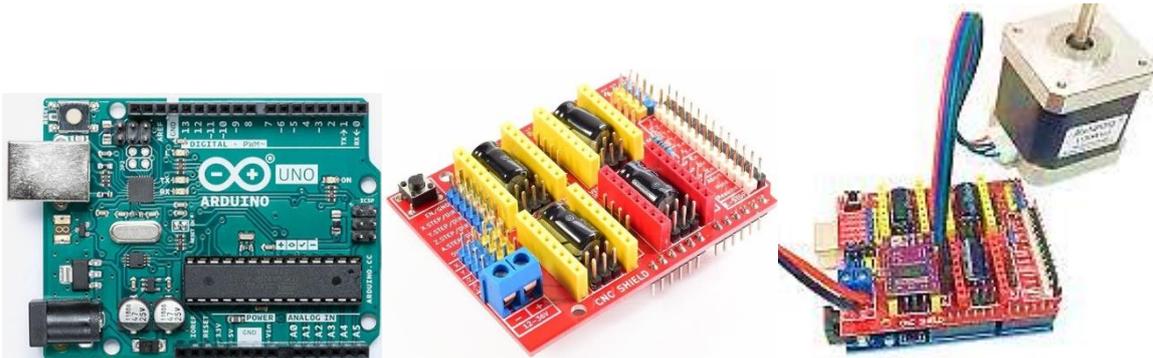


Fig. 30. Electrónica de control empleada, (a) microcontrolador Arduino Uno R3, (b) complemento CNC v3, (c) controlador DRV8825 y conjunto ensamblado.

Además de los componentes necesarios para gobernar el movimiento del motor, también fue necesaria la adquisición de una fuente de alimentación capaz de suministrarle corriente continua hasta un máximo de 6.5 A al voltaje adecuado, en este caso 24 V. Tras superar las pruebas de impresión, el sistema extrusor fue montado en la impresora y el motor pasó a ser controlado por la electrónica propia de la máquina. En la Fig. 31, se muestra el montaje provisional realizado durante las pruebas de validación del funcionamiento.



Fig. 31. Montaje provisional durante las pruebas de impresión.

5.2. SOFTWARE

El diseño y fabricación mediante las técnicas de fabricación aditiva modernas requieren el uso de un conjunto de herramientas informáticas descritas a continuación:

- **Software de diseño CAD:** existen multitud de programas válidos para el modelado 3D. En este caso, tanto el diseño del sistema de extrusión como el de los electrodos impresos mediante DIW se realizó empleando el software Solidworks, programa que requiere de licencia y se emplea en el ámbito profesional. Tras el diseño se generó un archivo digital con todas las dimensiones del objeto en cuestión.
- **Software de diseño CAM:** permite la generación de las instrucciones básicas necesarias para que el equipo, en este caso la impresora 3D, fabrique la pieza de acuerdo con el modelo 3D. Estas instrucciones reciben el nombre de gcode y se constituyen por comandos básicos que indican los movimientos a realizar por los motores, la temperatura del extrusor y la cama, y todas las demás operaciones que, en conjunto, dan lugar a una impresión satisfactoria. Existe una gran variedad de programas laminadores o slicers, como Cura, Simplify 3D o Prusaslicer, el empleado durante este proyecto, dado que está optimizado para la Prusa MK3S+ y es gratuito.
- **Software de comunicación:** transmite las instrucciones gcode a la impresora a través del puerto serie además permiten la monitorización y control en tiempo real de la impresión. El software empleado fue Pronterface.
- **Firmware:** código almacenado en la memoria ROM de la placa base de la impresora que interpreta las instrucciones gcode y gestiona el resto de los circuitos electrónicos. En la Prusa MK3S+ el fabricante emplea una versión modificada y pública de Marlin, el firmware más popular en impresoras 3D.

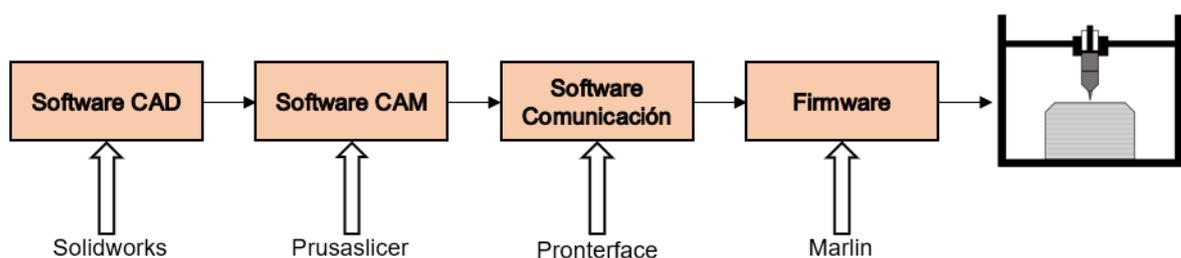


Fig. 32. Secuencia seguida por la información desde el modelo 3D a la máquina

6. PRESUPUESTO

6.1. PRESUPUESTO ADQUISICIÓN COMPONENTES

Gran parte de los elementos necesarios para el desarrollo del sistema extrusor de pastas fueron comprados a diferentes proveedores. En la Tabla XIV se recoge la lista de materiales empleados, así como el precio de cada uno de ellos incluido impuestos.

Tabla XIV. Listado del precio de los componentes necesarios para la construcción del sistema extrusor.

		Ud.	Precio unitario (€)	Precio (€)
Electrónica	Motor NEMA 17	1	30.97	30.97
	Arduino Uno R3	1	23.95	23.95
	Controlador DRV8825	1	0.75	0.75
	Fuente de alimentación	1	37.1	37.1
Tornillería	DIN 912 M3X8	4	0.06	0.24
	DIN 912 M3X12	2	0.05	0.1
	DIN 912 M3X16	7	0.06	0.42
	DIN 912 M3X20	2	0.06	0.12
	DIN 913 M3X5	2	0.22	0.44
	DIN 913 M3X8	4	0.26	1.04
	DIN 934 M3	3	0.01	0.03
	DIN 557 M3	14	0.13	1.82
Rodamientos	Rodamiento 625ZZ	3	0.39	1.17
	Rodamiento lineal LM8UU	2	0.45	0.9
	Rodamiento axial AXK 0515	2	5.2	10.4
	Arandela AS0515	4	0.92	3.68
Varios	Tuerca POM Ø8x2	1	0.99	0.99
	Husillo Tr8x2	1	3.99	3.99
	Varilla lisa aluminio Ø8	2	0.65	1.3
	Eje engranaje Ø5	2	0.16	0.32
	Acoplador rígido 5-8	1	0.89	0.89
	Émbolo AISI 304	1	10	10
	Jeringa 3 ml	50	0.22	10.9
	Boquilla d 0,61 mm	50	0.28	14.06
			TOTAL	155.58

El presupuesto de adquisición de materiales ascendió a un total de CIENTO CINCUENTA Y CINCO EUROS Y CINCUENTA Y OCHO CÉNTIMOS.

6.2. PRESUPUESTO DE IMPRESIÓN 3D DE LAS PIEZAS

Una parte importante del sistema extrusor se fabricó a medida, in situ, mediante impresión 3D, lo que facilitó las iteraciones en el diseño gracias a la capacidad de autonomía y agilidad aportada por la técnica. En la Tabla XV, se muestran las necesidades de material termoplástico empleado en la fabricación de las piezas, así como, el tiempo de impresión requerido.

Tabla XV. Cantidad de PLA empleado y tiempo de impresión en la fabricación de las piezas.

	Ud	peso unitario (g)	peso (g)	tiempo de impresión (h)
	1	28.5	28.5	3.6
	1	36	36	5.5
	1	58	58	8.8
Piezas PLA	1	3	3	0.75
	1	4.7	4.7	0.9
	2	1.1	2.2	0.25
	2	17.7	35.4	5.2
	2	3.7	7.4	1.3
	1	2.8	5.6	0.5
		TOTAL	180.8	26.8

En la Tabla XVI, se recogen los costes asociados tanto a la materia prima como a la energía consumida en el proceso de fabricación. Para la elaboración del presupuesto se ha tenido en cuenta que el precio de una bobina de 1 kg filamento de PLA tiene un coste de 28.5 € y, que el consumo eléctrico de la impresora y el ordenador necesarios durante el proceso de impresión ronda los 180 W.

Tabla XVI. Costes de material y energía durante la impresión de las piezas.

Precio PLA (€/kg)	28.5	Precio Electricidad (€/kWh)	0.286
Consumo PLA (kg)	0.181	Consumo eléctrico (kWh)	0.18
Coste PLA (€)	5.15	Coste eléctrico (€)	1.38
Coste TOTAL (€)			6,53

El coste de la fabricación de las piezas mediante impresión 3D asciende a un total de SEIS EUROS CON CINCUENTA Y TRES CÉNTIMOS.

6.3. PRESUPUESTO FINAL

El coste del desarrollo del sistema extrusor de pastas asciende a un total de CIENTO SESENTA Y DOS EUROS CON ONCE CÉNTIMOS.

En la Tabla XVII, se recoge el coste total del sistema DIW que incluye la impresora 3D PrusaMK3S+ y el sistema de extrusión desarrollado.

Tabla XVII. Coste del sistema DIW.

Coste impresora 3D (€)	1 000
Coste materiales (€)	155.58
Coste impresión (€)	6.53
Coste TOTAL (€)	1 162.1

El coste total del equipo de impresión DIW asciende a un total de **MIL CIENTO SESENTA Y DOS EUROS CON ONCE CÉNTIMOS.**

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1. FORMULACIÓN DE LAS PASTAS

Previo a la formulación de las pastas metálicas aptas para la impresión de electrodos, se formularon pastas sin material granular variando la proporción de aditivo hasta lograr una reología adecuada durante el proceso de impresión.

7.1.1. Formulación de hidrogeles

Las pastas formuladas para la impresión mediante la técnica *direct ink writing* son una mezcla de materiales en polvo y uno o varios disolventes, habitualmente agua, que contienen los aditivos necesarios para dotar a la pasta con un elevado límite elástico y un comportamiento pseudoplástico. Ya que el proyecto se centra en la fabricación de electrodos para la reacción de electrólisis del agua, el níquel fue el material en polvo seleccionado en la formulación.

El copolímero sintético, Pluronic F-127 fue el escogido como aditivo debido a que disuelto en agua forma un hidrogel cuya viscosidad se reduce al disminuir la temperatura por debajo de su temperatura de gelificación, proceso contrario al que sucede con la mayoría de los hidrogeles. En función de la concentración de polímero en agua, dicha temperatura de gelificación varía, aumentando a medida que la concentración de Pluronic F-127 se reduce (Fig. 33).

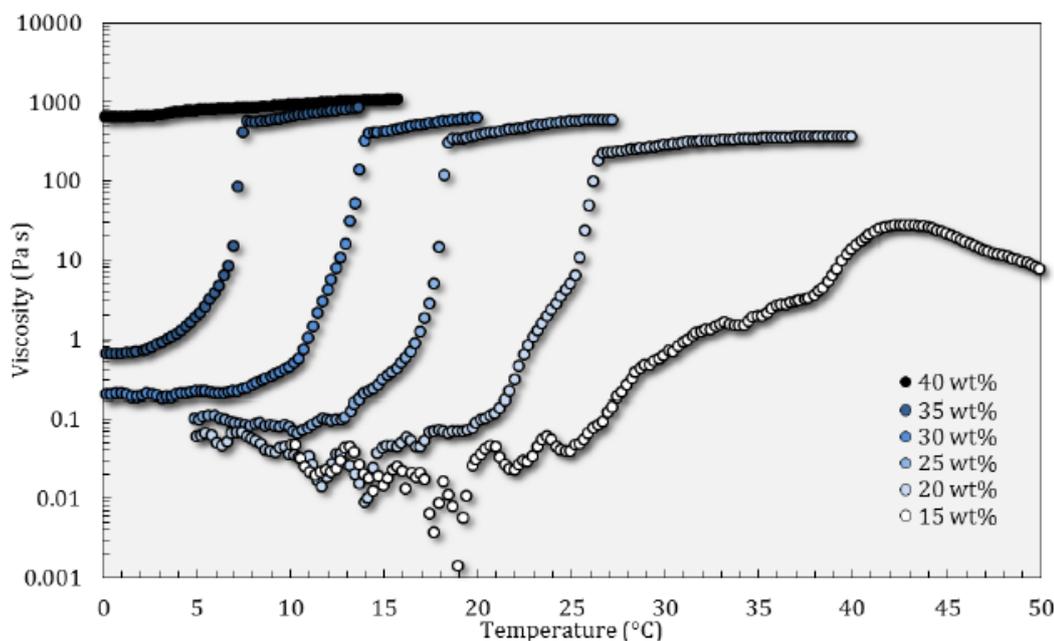


Fig. 33. Variación de la viscosidad con la temperatura de diferentes mezclas Pluronic F127-agua (29).

Para la elaboración de las disoluciones se empleó el mezclador centrífugo (Fig. 34) durante 1 min a 2 000 rpm. Esta operación se repitió sucesivamente hasta garantizar una mezcla homogénea del polímero en la fase acuosa. Es importante enfriar la mezcla por debajo de su temperatura de gelificación para facilitar el proceso.

Siguiendo el procedimiento anterior se formularon tres hidrogeles con un contenido en Pluronic F-127 de 21%, 23% y 25% en peso respectivamente, empleados ampliamente en la bibliografía (29). Las muestras se conservaron en nevera a 4 °C, durante al menos un día para eliminar las posibles burbujas de aire formadas durante el proceso de disolución.



Fig. 34. Equipo de mezclado SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K.

7.1.2. Formulación de las pastas metálicas

Partiendo de las disoluciones agua-Pluronic F-127, previamente elaboradas, se formularon diferentes versiones de pastas metálicas variando la carga de sólidos y el tamaño de partícula del níquel granular empleado (Ver Tabla XVIII).

El procedimiento seguido para su preparación fue muy similar al empleado en la formulación de los hidrogeles, salvo que en esta ocasión el sólido se introdujo de manera fraccionada, centrifugando entre cada adición durante 1 min a 1 800 rpm.

Cuando la carga de sólidos se incrementa, el proceso de centrifugado provoca un aumento de la temperatura de la mezcla por efecto de las fuerzas de fricción entre las partículas, es por eso por lo que resulta conveniente refrigerar la mezcla por debajo de su temperatura de gelificación, unos 12 °C, hasta que el material recupera su comportamiento viscoso similar al de un líquido.

Tras su elaboración, las muestras se conservaron a temperatura ambiente donde el material se comporta como un gel, evitando así la separación de las fases por gravedad.

Tabla XVIII. Pastas metálicas elaboradas según su carga de sólidos y tamaño de partícula

Tamaño de partícula (μm)	Carga de sólidos (% p.)
5-15	85
	80
3-7	79
	75
2.2-3	60

7.2. PROCESO DE IMPRESIÓN

Para la impresión mediante la técnica DIW de las pastas formuladas se ha empleado un impresora Prusa MK3S+ especialmente adaptada para tal efecto (Fig. 35).

El proceso de impresión se realiza en condiciones ambientales, resultando adecuado mantener una temperatura de en torno 20 °C y una humedad de entre el 70% y el 80%. Para un control más estricto de estos parámetros, se construyó una cabina donde alojar la impresora, además de dotarla de un sensor de temperatura y humedad junto con un humidificador ultrasónico.

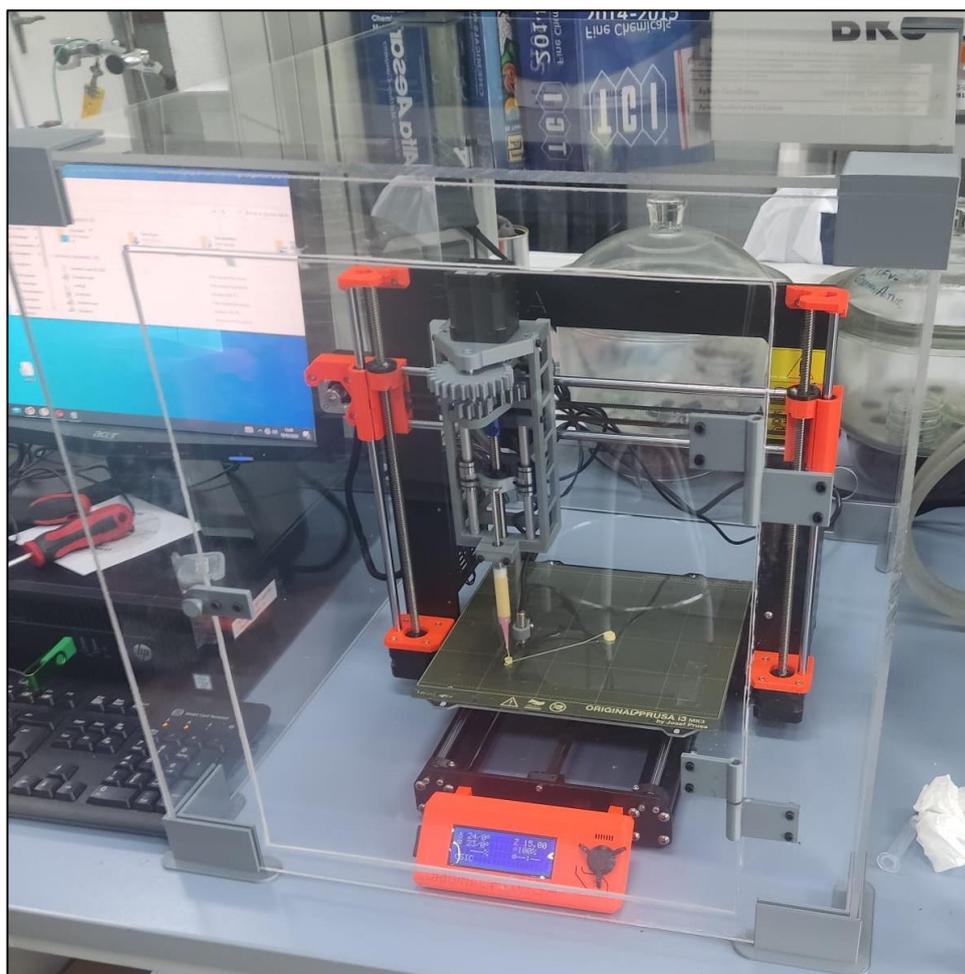


Fig. 35. Impresora Prusa MK3S+ adaptada para la impresión de pastas.

7.3. POSPROCESADO DE LOS ELECTRODOS

Tras la impresión de las piezas, dado su alto contenido de humedad, estas no poseen la integridad estructural necesaria para su uso como electrodos en la reacción de electrólisis del agua. Por tanto, se ha considerado necesario someter a la pieza en verde a diferentes técnicas de posprocesado, descritas a continuación:

7.3.1. Liofilización

Con el objetivo de eliminar la humedad de la pieza, ésta se sumerge en nitrógeno líquido instantes después de su impresión. Esto permite reducir su temperatura drásticamente, de modo que antes de que la matriz polimérica recupere su comportamiento viscoso, el agua, componente mayoritario del material, se congela permitiendo que el conjunto mantenga las dimensiones con las que fue impreso.

A continuación, se introduce la pieza en el equipo de liofilización (Fig. 36) que aplica alto vacío a una temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ provocando la sublimación del hielo presente en el material. Para asegurar que la pieza está completamente libre de humedad, ésta permanece entre 48 h y 72 h en el equipo.



Fig. 36. Equipo de Liofilización empleado.

7.3.2. Sinterizado

La sinterización consiste en un tratamiento térmico donde la pieza formada por material en polvo es sometida a temperaturas inferiores a su temperatura de fusión.

Este proceso proporciona una gran cohesión a los polvos, gracias a la creación de puentes de enlace fuertes entre las partículas que crecen, provocando la densificación del material y el aumento del tamaño de grano. El movimiento de las partículas es debido al mecanismo de difusión atómica.

En el caso que nos ocupa, el material posee una matriz polimérica que se descompone a una temperatura inferior a la temperatura de sinterización del níquel, que es de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto podría tener una influencia importante en la microestructura de la pieza resultante.

El proceso de sinterización de los diferentes electrodos impresos se realizó en un horno tubular con capacidad para alcanzar temperaturas de hasta $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera controlada (Fig. 37).

Su funcionamiento se basa en el empleo de una serie de resistencias eléctricas que calientan la pared exterior del tubo, fabricado en material refractario, y que transfiere el calor a la pieza por convección.



Fig. 37. Horno tubular horizontal empleado.

Para el estudio de la influencia que tienen la rampa de calentamiento y tiempo de estancia sobre las microestructura del material y sus propiedades mecánicas, se establecieron cuatro programas de sinterizado cuyos parámetros se muestran en la Tabla XIX y en la Fig. 38.

Las variables del proceso de sinterización realizado bajo un flujo de nitrógeno de 200 ml/min son las que siguen:

- **Rampa de calentamiento inicial (ΔT_1):** se empleó, en todos los programas, una rampa inicial de 2 °C/min con el objetivo de eliminar lentamente la humedad que hubiera podido ser reabsorbida por la pieza tras su liofilización
- **Temperaturas de estancia (T_1 y T_2):** para asegurar la completa eliminación del agua, se realizó una estancia inicial a 100 °C para finalmente ascender hasta la temperatura máxima de sinterizado que se situó en 900 °C, en todos los casos.
- **Rampa de calentamiento (ΔT_2):** durante esta fase se produce la descomposición del polímero en torno a los 400 °C, por tanto, las rampas de temperatura fijadas han de ser lo suficientemente lentas para que los huecos generados sean ocupados paulatinamente por el material metálico, reduciendo así al mínimo la porosidad interna del material.
- **Tiempos de estancia (t_1 y t_2):** en la primera estancia, se mantuvo una temperatura de 100 °C durante una hora en todos los programas, mientras que en la segunda estancia se programaron estancias de 1 y 2 horas a la temperatura de sinterización de 900 °C. La duración de esta fase marcará el tamaño de grano final del que dependen las propiedades mecánicas de la pieza.

- Rampa de enfriamiento (ΔT_3):** para este modelo de horno no es posible obtener una velocidad de enfriamiento rápida, por lo que el valor fijado de $-40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ no es real, solo implica que el equipo desconecta las resistencias y la pieza se enfría por el flujo de nitrógeno a temperatura ambiente. Probablemente, la velocidad real de enfriamiento sea inferior a $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Por otro lado, velocidades de enfriamiento muy altas provocan tensiones internas en el material que pueden favorecer la fractura de las piezas.

Tabla XIX. Programas de sinterizado empleados.

Programa	ΔT_1 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	T_1 ($^\circ\text{C}$)	t_1 (min)	ΔT_2 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	T_2 ($^\circ\text{C}$)	t_2 (min)	ΔT_3 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)
P1	2	100	60	5	900	60	-40
P2	2	100	60	5	900	120	-40
P3	2	100	60	3	900	60	-40
P4	2	100	60	1.5	900	60	-40

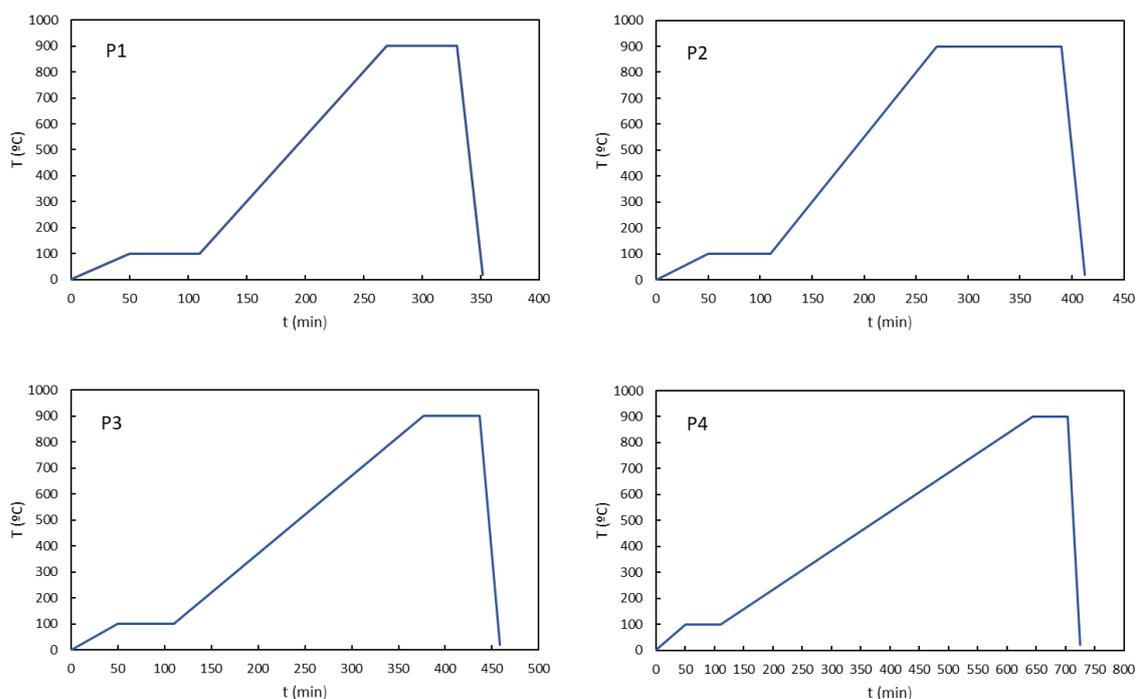


Fig. 38. Curvas de temperatura de los diferentes programas de sinterizado.

7.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación, se describen las técnicas y procedimientos seguidos para caracterizar el material en las diferentes etapas de fabricación.

7.4.1. Caracterización del polvo metálico

Para comprender qué polvo de níquel comercial era el más adecuado se sometió al material suministrado por el proveedor a los siguientes ensayos.

7.4.1.1. Distribución de tamaño de partículas

Ya que el material metálico de partida no posee un único tamaño de partícula, se determinó su distribución de tamaños mediante difracción láser en vía húmeda (agua) empleando el equipo LS13320 de Beckman Coulter (Fig. 39). Para lograr una muestra representativa se agitó el bote y, tras esto, se extrajo una cantidad próxima a los 10 g.



Fig. 39. Equipo de difracción láser LS13320 de Beckman Coulter.

7.4.1.2. Densidad real

La densidad real de los distintos polvos se determinó empleando un picnómetro de helio de la marca micromeritics (Fig. 40). Este ensayo aportó información sobre el grado de porosidad interna de las partículas, parámetro clave en las propiedades finales de los electrodos impresos.



Fig. 40. Picnómetro de helio micromeritic AccuPyc 1330

7.4.1.3. *Morfología de las partículas*

Para el estudio de la geometría de las partículas de níquel empleadas como materia prima en la formulación de las pastas, se empleó el microscopio electrónico de barrido del que dispone el INCAR (Fig. 41). El material fue bombardeado con un haz de electrones a 20 kV y usando un detector de electrones retrodispersados.



Fig. 41. Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650.

7.4.2. **Caracterización de las pastas**

El proceso de impresión impone unas restricciones muy estrictas a las propiedades reológicas que las pastas pueden presentar de cara a lograr una adecuada impresión, por tanto, el estudio de su reología fue clave en la consecución satisfactoria de los objetivos propuestos.

7.4.2.1. *Reología*

El estudio de la reología de las pastas se realizó en un reómetro HAAKE MARS 40 empleando un plato paralelo de 20 mm de diámetro, todos los ensayos se realizaron a una temperatura constante de 25 °C y con una separación entre el disco y la base de 1 mm. Para evitar el secado de la pasta durante la realización del ensayo, se recubrió la superficie en contacto con el aire con una fina lámina de aceite de vaselina. En la Fig. 42 se muestra el equipo durante la realización de un ensayo.



Fig. 42. Reómetro HAAKE MARS 40

7.4.3. Caracterización de las piezas

Para evaluar de un modo indirecto las propiedades mecánicas de las piezas impresas, se calculó la porosidad interna de las piezas a través de la determinación de su densidad.

7.4.3.1. Densidad

La densidad de las piezas se determinó mediante el método de Arquímedes (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Primeramente, se eliminó completamente la humedad de las muestras introduciéndolas en una estufa de vacío a 100 °C durante 24 h. Tras esto, se pesaron las muestras secas en una balanza de precisión analítica y, seguidamente, se llevaron a ebullición en un vaso de precipitados con agua destilada durante 1 h 30 min, lo que ayudó a que el agua penetrase en los poros del material. Tras dejar enfriar hasta temperatura ambiente, las muestras fueron pesadas sumergidas en agua destilada a una temperatura de 19 °C.

Dado que el peso de la muestra sumergida es la diferencia entre el peso de la muestra seca y el empuje ejercido por la masa de agua desalojada (Ecuación [25]), conocer el valor de la fuerza de empuje nos permite determinar el volumen de la pieza y, con ello, su densidad. La comparación entre la densidad obtenida y la del material de partida nos arroja la porosidad interna de la muestra (Ecuación [28]).

$$peso_{sumergido} = peso_{seco} - Empuje \quad [25]$$

$$Empuje = V_{pieza} \cdot \rho_{agua} \cdot g \rightarrow V_{pieza} = \frac{peso_{seco} - peso_{sumergido}}{\rho_{agua} \cdot g} \quad [26]$$

$$\rho_{muestra} = \frac{peso_{seco}}{V_{pieza} \cdot g} = \frac{peso_{seco}}{peso_{seco} - peso_{sumergido}} \cdot \rho_{agua} \quad [27]$$

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{muestra}}{\rho_{polvo Ni}} \rightarrow \%_{poros} = 100 \cdot (1 - \rho_{relativa}) \quad [28]$$



Fig. 43. Montaje para el sistema de medida de la densidad por el método de Arquímedes.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. GRANULOMETRÍA Y MORFOLOGÍA DEL POLVO METÁLICO

Durante la fase de formulación de las pastas se estudiaron tres polvos de Ni de diferentes morfologías y granulometrías. En la Fig. 44, se muestran las imágenes SEM donde se aprecia claramente la gran diferencia en la morfología de los polvos estudiados:

- Los polvos de Ni APS 5-15 μm están formados por partículas individuales de superficie lisa y geometría similar a una esfera.
- Los polvos de Ni APS 3-7 μm están formados por partículas generalmente individuales de superficie rugosa formada por láminas y geometría cúbica.
- Los polvos de Ni APS 2.2-3 μm están formados por agregados de partículas de superficie muy desarrollada en la dirección radial. La geometría de estos agregados es similar a un racimo.

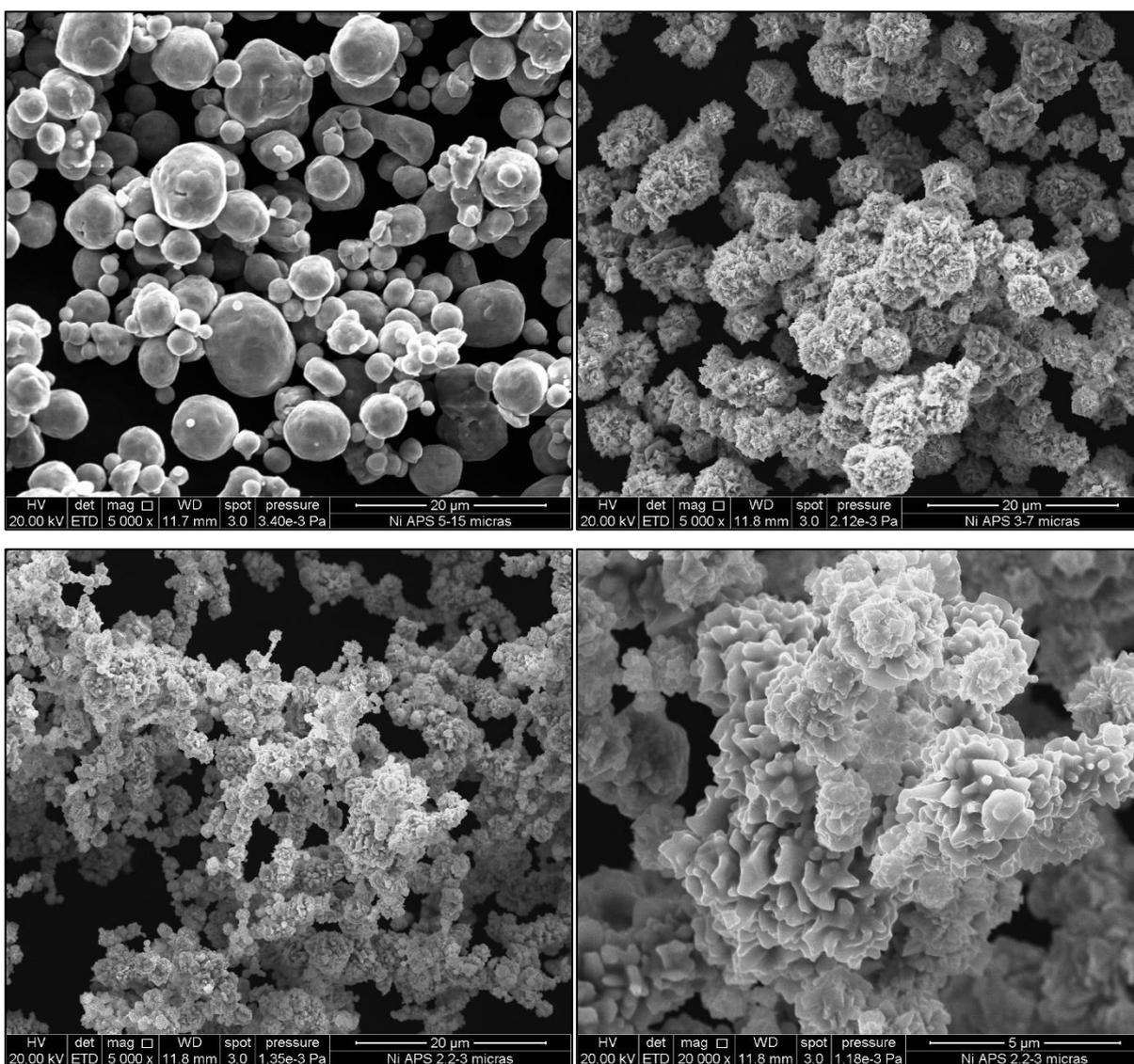


Fig. 44. Micrografías SEM de los polvos metálicos.

En cuanto a la distribución de tamaños de partícula determinados mediante difracción laser, se aprecia que para el caso de los polvos de 3-7 μm y 2.2-3 μm los resultados muestran una distribución de tamaños de anchura similar, en un intervalo comprendido entre las 2 y 50 micras. La enorme diferencia entre los valores anunciados en la hoja de especificaciones del proveedor y los resultados del ensayo se debe a que la técnica considera los agregados como una única partícula, mide el volumen de ésta y, posteriormente, arroja el diámetro de la esfera de volumen equivalente. En el caso del polvo de Ni de 5-15 μm los resultados son muy similares a lo esperado al tratarse de partículas individuales y esféricas.

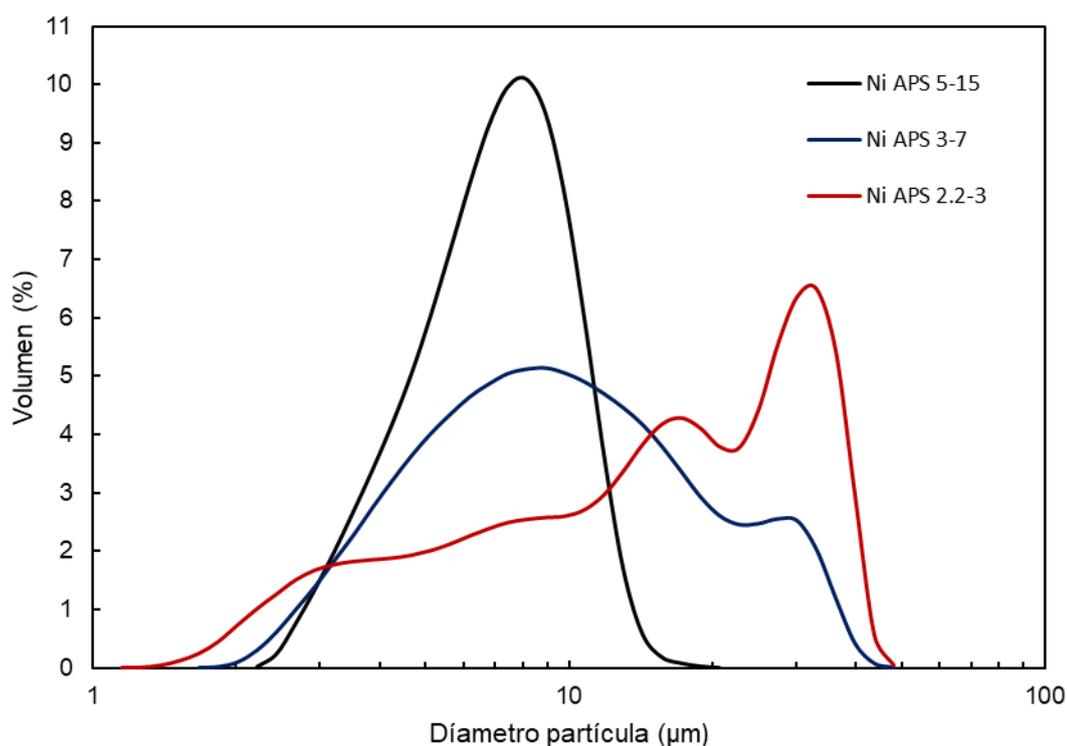


Fig. 45. Distribución de tamaños de partícula de los distintos polvos de níquel.

Finalmente, hay que destacar que las curvas mostradas en la Fig. 45 no reflejan aquellos tamaños de partícula más abundantes, en número, sino que lo hacen respecto al volumen de la muestra, por tanto, una pequeña cantidad de partículas de gran tamaño acaparan una parte importante del volumen de esta y viceversa.

En la Tabla XX, se recogen la mediana y percentiles 10 y 90 que hacen referencia al número de partículas presentes de cada tamaño.

Tabla XX. Percentil 10, mediana y percentil 90 del tamaño de partícula en micras.

	Ni APS 5-15	Ni APS 3-7	Ni APS 2.2-3
Dv(10)	4.2	4.2	3.7
Dv(50)	7.4	9.8	16.3
Dv(90)	11.1	26.2	35.7

8.2. REOLOGÍA DE LAS PASTAS

El comportamiento reológico de las pastas es un factor clave del que dependerá la calidad de la impresión final. Conocer de forma cuantitativa su comportamiento ayudará a la formulación de la pasta más adecuada para cada aplicación. En general, un material adecuado satisface las siguientes premisas:

- Debe ser un material homogéneo que no presente burbujas de aire ni agregados de partículas de tamaño considerable que puedan bloquear la boquilla.
- Su viscosidad debe ser adecuada para fluir a través de finas boquillas aplicando presiones moderadas.
- Debe tener un elevado módulo de almacenamiento (G') que indica cómo de rígido es el material en reposo y un elevado límite elástico (τ_y) que indica la tensión a aplicar para lograr que el material se deforme irreversiblemente.
- La fracción volumétrica de sólidos debe ser alta para alcanzar densidades altas de la pieza en verde, disminuir las contracciones en el secado y garantizar una completa sinterización.

8.2.1. Reología de los hidrogeles

Tras estudiar las tres muestras preparadas (21%, 23% y 25% Pluronic F-127) mediante la realización de ensayos oscilatorios controlando la tensión en un rango de 1 a 500 Pa a una frecuencia de un 1 Hz (Fig. 46). Se ha observado que, al aumentar la concentración de aditivo, se produce un aumento tanto en la rigidez del material como en su límite elástico (Ver Tabla XXI). Esto es crucial para lograr pastas que mantengan su forma tras ser impresas, por tanto, en la formulación de las pastas metálicas se empleó un 25% de Pluronic F-127.

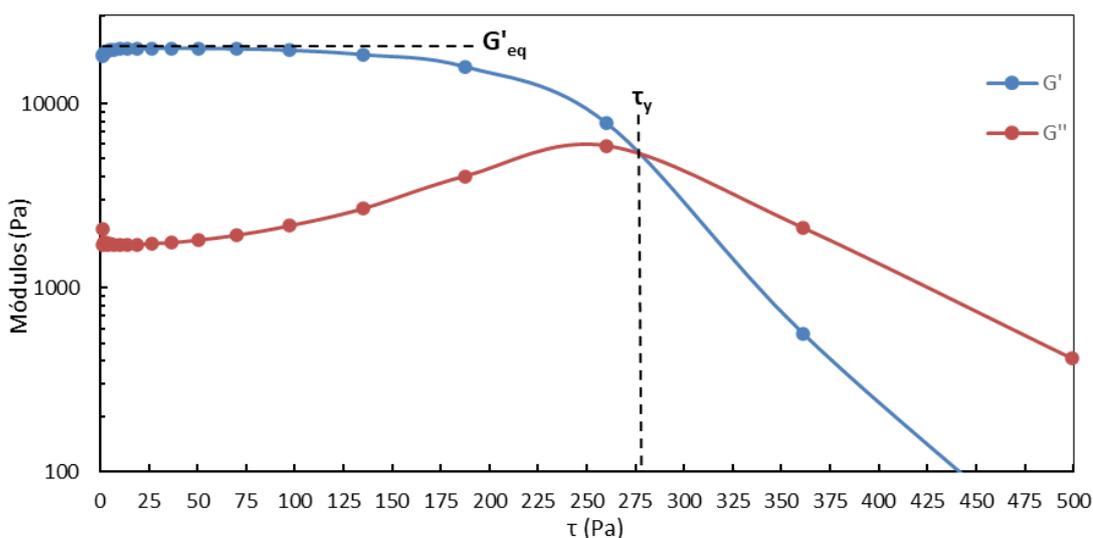


Fig. 46. Ejemplo de ensayo oscilatorio de rampa de amplitud para la muestra de 25 % p. Pluronic F-127

Tabla XXI. Módulo de almacenamiento en equilibrio (G'_{eq}) y límite elástico (τ_y) de los distintos hidrogeles.

	G'_{eq} (Pa)	τ_y (Pa)
21% p. Pluronic F-127	10 000	120
23% p. Pluronic F-127	16 000	210
25% p. Pluronic F-127	20 000	280

8.2.2. Reología de las pastas metálicas

Las diferentes pastas metálicas preparadas a partir de la disolución al 25% p. de Pluronic F-127 en agua fueron ensayadas en el reómetro siguiendo un proceso equivalente al empleado en la caracterización de los hidrogeles. Los principales resultados que se extrajeron del estudio de su reología fueron:

- Aumentar la carga de sólidos de la pasta provoca, para todos los casos, un aumento de la viscosidad, del límite elástico y del módulo de almacenamiento del material. Del mismo modo, reducir el tamaño de las partículas que integran el polvo de Ni produce un efecto análogo (Ver Tabla XXII).

Tabla XXII. Módulo de almacenamiento en equilibrio (G'_{eq}) y límite elástico (τ_y) de las pastas de Ni formuladas.

Tamaño de partícula (μm)	Carga de sólidos (% p.)	G'_{eq} (kPa)	τ_y (Pa)
5-15	85	100	1 000
	80	27	500
3-7	79	600	1 300
	75	300	1 000
2.2-3	60	60	630

- Tras ajustar el comportamiento viscoso de las pastas al modelo de Herschel-Bulkley (véase Ecuación [29]), se observó que el índice de flujo (n) oscila entre 0.17 y 0.24, salvo para la pasta con un 79% p. Ni 3-7, donde el modelo no es adecuado para modelar su comportamiento viscoso (Fig. 47b). Esto se debe a que, al aumentar la velocidad de corte, se producen cambios en la estructura del material debido a la rotura de los agregados.

$$\tau = \tau_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad [29]$$

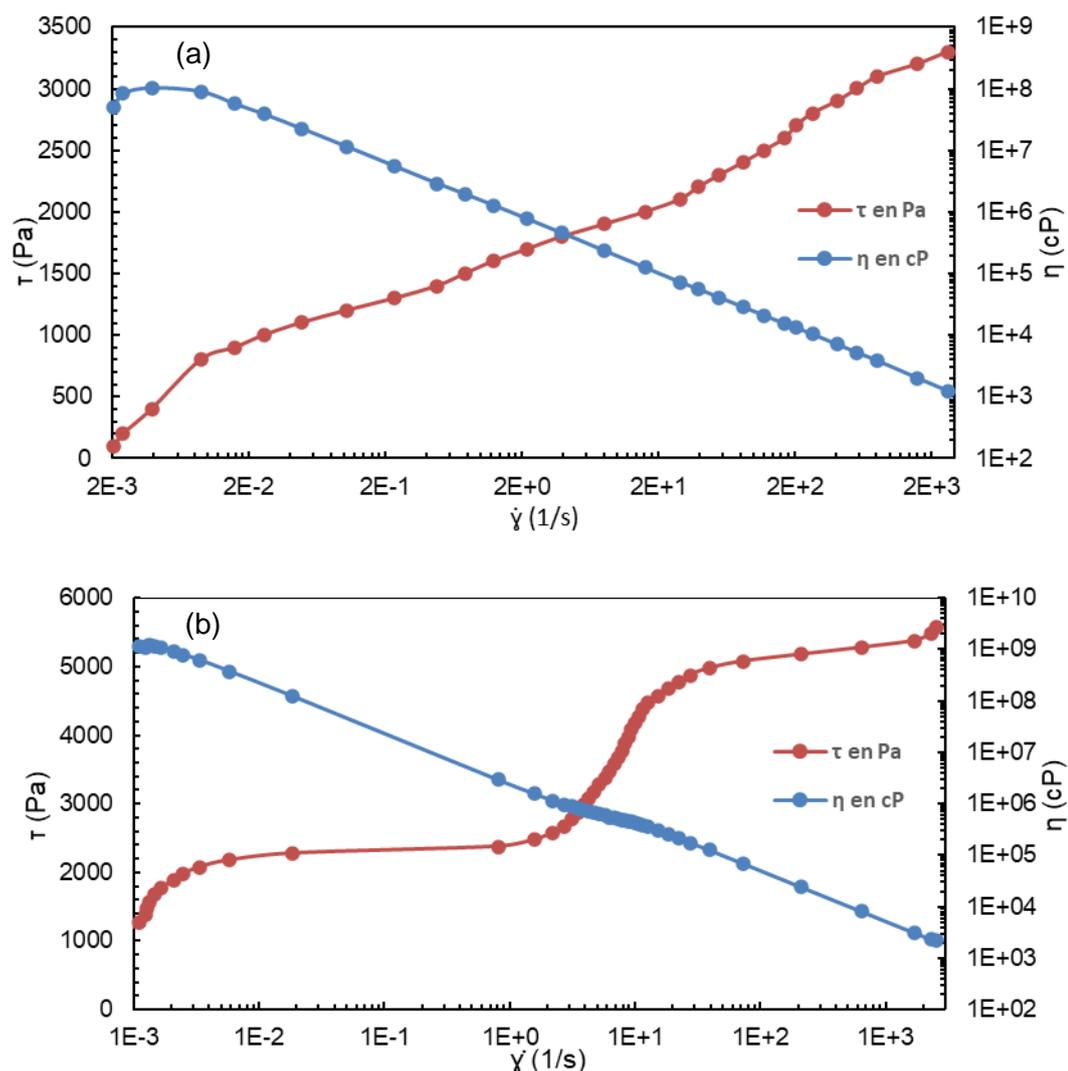


Fig. 47. Curvas de flujo. (a) pasta 85% p. Ni 5-15, (b) pasta 79% p. Ni 3-7.

Aumentar la carga de sólidos provoca un aumento en el índice de consistencia (K) y una disminución en el índice de flujo (n) (véase Tabla XXIII). Esto implica que se requerirá la aplicación de un mayor esfuerzo cortante, a bajas velocidades de deformación, en las pastas con mayor contenido en sólidos; el esfuerzo cortante a aplicar se irá reduciendo a medida que la velocidad de deformación aumente hasta asemejarse al requerido a concentraciones diluidas .

Tabla XXIII. Ajuste al modelo de Herschel-Bulkley de las pastas formuladas.

Tamaño de partícula (μm)	Carga de sólidos (% p.)	n	K ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)	R^2
5-15	85	0.18	614.5	0.989
	80	0.22	261.9	0.988
3-7	79	0.5	870.5	0.985
	75	0.24	1 407.3	0.985
2.2-3	60	0.17	1 966.6	0.995

8.3. IMPRESIÓN DE LAS PASTAS

Para la impresión de los electrodos se partió de una geometría cuyas dimensiones se muestran en la Fig. 48 (izq.). Posteriormente, se diseñaron otros dos modelos variando el relleno interior del diseño original. Asimismo, se probó a imprimir piezas con una malla triangular de 65% de relleno y con una malla en rejilla a 45 ° de 70% de relleno.

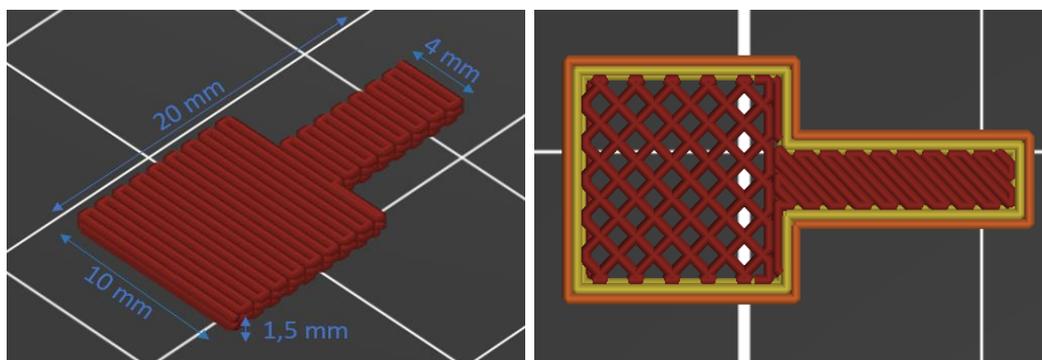


Fig. 48. Modelo 3D de los electrodos a fabricar.(izq.) pieza maciza de 3 capas, (drcha.) pieza.

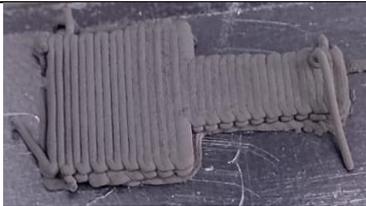
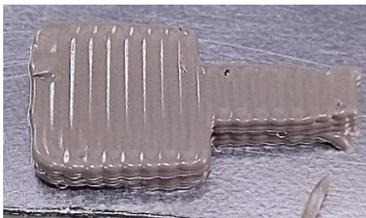
La mayor parte de las pruebas de impresión se realizaron con una boquilla de diámetro 0.61 mm, a excepción de la pasta 60% p. Ni 2.2-3 que se logró imprimir a través de una boquilla 0.41 mm.

De forma general, los parámetros de impresión empleados fueron los siguientes:

- **Velocidad de impresión (mm/s):** la velocidad de impresión más adecuada fue de 10 mm/s. Mayores velocidades provocan un depósito excesivo de material cuando la pieza presenta radios de curvatura pequeños, y también, mayores dificultades en el control del flujo cuando queremos detener la impresión.
- **Anchura de impresión (mm):** el material sufre un ligero aplastamiento al depositarse sobre la base por lo que el ancho de impresión siempre será superior al diámetro de la boquilla usada. En este caso, para las boquilla de 0.61 mm se fijó un ancho de extrusión de 0.65 mm.
- **Altura de la primera capa (mm):** para garantizar una adecuada adhesión del material a la base de impresión, la altura de la primera capa suele ser inferior al diámetro de boquilla. En este caso, para la boquilla de 0.61 mm se fijó una altura de 0.5 mm.
- **Altura capa (mm):** para el resto de las capas la altura de impresión fue un 80% del diámetro de la boquilla, para el caso de la boquilla de 0.61 mm fue de 0.5 mm.
- **Retracción (mm):** La retracción consiste en el movimiento de retroceso del pistón para lograr que el flujo de pasta por la boquilla cese. El valor más habitual fue de 0.2 mm.

Los mejores resultados de impresión los arrojaron las pastas de 85% Ni 5-15, 79% Ni 3-7 y 60% Ni 2.2-3. La pasta de 80% Ni 5-15 presentó problemas durante el proceso de liofilización, produciéndose el hinchamiento de ésta al no eliminarse la humedad de forma homogénea. Del mismo modo, la pasta de 75% Ni 3-7 no mantiene adecuadamente la dimensiones, produciéndose el cierre de la malla (Ver Tabla XXIV).

Tabla XXIV. Piezas en verde obtenidas con las diferentes pastas formuladas.

Tamaño de partícula (µm)	Carga de sólidos (%p.)	Pieza en verde	Pieza tras el posprocesado
5-15	85		
	80		
3-7	79		
	75		
2.2-3	60		

8.4. EVALUACIÓN DEL SINTERIZADO

Para evaluar el grado de desempeño del proceso de sinterizado al que fueron sometidas las piezas impresas, se determinó su porosidad interna tras la sinterización, mediante la determinación de su densidad a través del método de Arquímedes y su comparación con la densidad del material de partida. La densidad de los diferentes polvos de Ni se determinó empleando la técnica de picnometría de helio.

En la Tabla XXV, se muestran los resultados obtenidos para los cuatro programas de sinterizado evaluados. Los resultados obtenidos muestran que, alargando el tiempo de estancia, la porosidad interna de las piezas disminuye. Se observa el mismo efecto cuando se emplean rampas de calentamiento más lentas, especialmente para el programa de sinterizado tres (P3) que empleó una rampa de 3 °C/min.

Cabe destacar que ninguno de los programas de sinterizado propuestos ofrece malos resultados, siendo la porosidad interna de las piezas siempre inferior al 2.83%.

Tabla XXV. Porosidad interna de las piezas según las condiciones de sinterización.

	Programas de sinterización			
	P1	P2	P3	P4
masa seca (g)	0.5755	1.4115	1.3946	0.7132
masa sumergida (g)	0.5082	1.2502	1.2356	0.6318
densidad Arquímedes (g/cm ³)	8.5384	8.7376	8.7578	8.7484
densidad real (g/cm ³)	8.7870	8.8047	8.8047	8.8047
densidad relativa	0.972	0.992	0.995	0.994
porosidad interna (%)	2.83	0.76	0.53	0.64

9. CONCLUSIONES

9.1. CONCLUSIONES

El sistema extrusor desarrollado para la impresión de pastas cumple con los requisitos de funcionamiento impuestos, al tiempo que satisface las premisas de bajo coste, facilidad de fabricación y flexibilidad en cuanto a los materiales que es capaz de extruir.

A lo largo del presente trabajo, también se ha estudiado los factores que afectan a la impresión de diferentes pastas de níquel, así como una ruta de posprocesado que mejore las propiedades mecánicas de las piezas impresas. Los principales hallazgos que se extraen de la investigación son:

- La presencia de agregados en el material sólido de partida provoca que el Pluronic F-127 forme una extensa red, dotando a la pasta de un índice de consistencia (K) superior, incluso si se compara con pastas con mayor carga de sólidos formadas por partículas individuales. Los valores de índice de flujo (n) de las pastas formuladas se sitúan entre 0.17 y 0.24.
- Durante el proceso de impresión de las pastas resulta crucial emplear alturas de capa inferiores al diámetro de boquilla para garantizar la adhesión del material a la base. Además, siempre se debe estar por encima de la temperatura de gelificación del Pluronic F-127 y a humedades relativas superiores al 70%.
- La liofilización de las piezas resulta un método algo agresivo pues provoca grietas en la superficie de las pastas con mayor contenido en humedad, llegando, en algunos casos, a producir cráteres que deforman por completo la pieza. Otros métodos como el secado en estufa deberán ser probados.
- Las pastas de Ni formuladas responden adecuadamente a los procesos de sinterización planteados. El polímero se elimina sin provocar un aumento en la porosidad interna de la pieza, si bien es cierto que se produce una leve contracción homogénea, ésta podría mitigarse mediante el diseño de piezas cuyas dimensiones consideren este efecto.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agencia Internacional de la Energía. World Energy Outlook 2021. 2021.
2. Agencia Internacional de la Energía. Key World Energy Statistics 2021. 2021.
3. BP. Statistical Review of World Energy 2021. 2021.
4. Joint Organisations Data Initiative. Base de datos de la producción de petróleo mundial [Internet]. [citado 14 de junio de 2022]. Disponible en: http://www.jodidb.org/ReportFolders/reportFolders.aspx?sCS_referer=&sCS_ChosenLang=en
5. Höök M, Hirsch R, Aleklett K. Giant oil field decline rates and their influence on world oil production. *Energy Policy*. 2009;37:2262-72.
6. Kebede AA, Kalogiannis T, Van Mierlo J, Berecibar M. A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration. *Renew Sustain Energy Rev*. 2022;159:112213.
7. Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today*. 30 de enero de 2009;139(4):244-60.
8. Unidad Docente de Termotecnia de la ETS de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid. Almacenamiento y transporte del hidrógeno [Internet]. [citado 14 de junio de 2022]. Disponible en: http://www.energiasostenible.net/almacenamiento_y_transporte_de_hidrog.htm
9. Ursúa A, Gandía LM, Sanchis P. Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. *Proc IEEE*. 2012;100(2):410-26.
10. Goñi-Urtiaga A, Presvytes D, Scott K. Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(4):3358-72.
11. Delgado MS. Desarrollo y validación de un modelo para la simulación de sistemas de electrólisis alcalina para la producción de hidrógeno a partir de energías renovables. Universidad Politécnica de Madrid; 2019.
12. Godula-Jopek A, editor. *Hydrogen Production by Electrolysis*. Wiley-VCH; 2015. 1-425 p.
13. Xuefeng G, Shanyong C, Yu Z, Mingjiang X, Chen J. Alkaline Liquid Electrolyte for Water Electrolysis. En: *Electrochemical Water Electrolysis Fundamental and Technologies*. CRC Press; 2020. p. 27-68.
14. Browne MP, Redondo E, Pumera M. 3D Printing for Electrochemical Energy Applications. *Chem Rev*. 11 de marzo de 2020;120(5):2783-810.
15. Ngo TD, Kashani A, Imbalzano G, Nguyen KTQ, Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Compos Part B Eng*. 15 de junio de 2018;143:172-96.

16. del-Mazo-Barbara L, Ginebra MP. Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review. *J Eur Ceram Soc.* 1 de diciembre de 2021;41(16):18-33.
17. Li W, Ghazanfari A, Leu MC, Landers RG. Extrusion-on-demand methods for high solids loading ceramic paste in freeform extrusion fabrication. *Virtual Phys Prototyp.* 3 de julio de 2017;12(3):193-205.
18. McIntyre MP, van Schoor G, Uren KR, Kloppers CP. Modelling the pulsatile flow rate and pressure response of a roller-type peristaltic pump. *Sensors Actuators A Phys.* 1 de julio de 2021;325:112708.
19. Brian Evans. Practical 3D Printers The Science and Art of 3D Printing [Internet]. 2012 [citado 15 de junio de 2022]. Disponible en: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5341795/mod_resource/content/1/Livro Pratical 3D Printers.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5341795/mod_resource/content/1/Livro%20Practical%203D%20Printers.pdf)
20. Spitkoom. Catálogo transmisiones por cremallera piñon [Internet]. 2015. [citado 17 de junio de 2022]. Disponible en: <http://www.mecapedia.uji.es/catalogos/engranaje/spitkoom.1.pdf>
21. Niasa. Catálogo de husillos y tuercas [Internet]. [citado 29 de junio de 2022]. Disponible en: [https://www.niasa.es/documentos/archivos/catalogos/07-Screws and Nuts.pdf](https://www.niasa.es/documentos/archivos/catalogos/07-Screws%20and%20Nuts.pdf)
22. Stepper motor - RepRap [Internet]. [citado 29 de junio de 2022]. Disponible en: https://reprap.org/wiki/Stepper_motor
23. Trinamic. Ficha Técnica Driver TMC2130 [Internet]. 2022 [citado 11 de julio de 2022]. Disponible en: https://www.trinamic.com/fileadmin/assets/Products/ICs_Documents/TMC2130_datasheet_rev1.15.pdf
24. RS Components. Ficha técnica motor paso a paso 42SH47-4A [Internet]. [citado 29 de junio de 2022]. Disponible en: <https://docs.rs-online.com/c8c9/0900766b8162b798.pdf>
25. Mott RL. Diseño de Elementos de Máquinas. 4.^a ed. University of Dayton: PEARSON EDUCACIÓN; 2006. 944 p.
26. A.L. CASILLAS. Cálculos de taller [Internet]. [citado 29 de junio de 2022]. Disponible en: <https://docs.google.com/file/d/0BxsaPsZQnFTAc0R6WUhBUkUtb2M/view?resourcekey=0-0jddr4IbqBpqrYrJc7ETgA>
27. Prusa Polymers. Hoja de datos técnicos Prusament PLA [Internet]. 2018 [citado 11 de julio de 2022]. Disponible en: https://prusament.com/media/2020/01/PLA_TechSheet_SPA.pdf
28. Universidad Jaume I. Propiedades del PLA [Internet]. [citado 29 de junio de 2022]. Disponible en: <https://sites.google.com/view/poliacidolactico-coma/poliácido-láctico/propiedades-del-pla>

29. Feilden E. Additive Manufacturing of Ceramics and Ceramic Composites via Robocasting. Imp Coll London. 2017;200.

11. APÉNDICES

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS, acrilonitrilo butadieno estireno
AIE, Agencia Internacional de la Energía
APS, escenario de cumplimiento de compromisos
bcm, miles de millones de metros cúbicos
CAD, diseño asistido por ordenador
CAM, fabricación asistida por ordenador
DIW, método de impresión directa de tinta
EE. UU., Estados Unidos
FDM, modelado por deposición fundida
GNL, gas natural licuado
INCAR, Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono
Mb/d, millones de barriles al día
NEMA, Asociación Nacional de Productores Eléctricos de EE. UU.
NZE, escenario de cero emisiones netas
PETG, poliéster de glicol
PLA, poli (ácido láctico)
POM, polioximetileno
ROM, memoria de solo lectura
SEM, Microscopio electrónico de barrido
STEPS, escenario de cumplimiento de las políticas anunciadas
UE, Unión Europea
2D, dos dimensiones
3D, tres dimensiones

LISTA DE SÍMBOLOS

- a aceleración, m/s^2
- a_c holgura husillo – tuerca, mm
- A_{min} superficie de contacto mínima, mm^2
- b ancho del flanco, mm
- d diámetro primitivo engranaje, mm
- d_2 diámetro primitivo husillo, mm
- d_3 diámetro núcleo husillo, mm
- d_a diámetro exterior engranaje, mm
- $D_{boquilla}$ diámetro boquilla, mm
- $D_{émbolo}$ diámetro del émbolo, mm
- d_h diámetro del husillo, mm
- d_p diámetro interior engranaje, mm
- e espesor del diente, mm
- f factor de corrección de soportes
- F constante de Faraday, C/mol
- F_a carga axial, kN
- F_e fuerza de extrusión, N
- F_N fuerza tangencial de la cremallera, N
- F_p carga crítica de pandeo, kN
- F_t fuerza tangencial al diente, N
- h ancho del hueco, mm
- H inductancia, mH
- I intensidad de corriente, A
- I_h momento de inercia del husillo, $kg \cdot m^2$
- $I_{máx}$ intensidad nominal/fase, A
- I_w intensidad de trabajo, A
- L inductancia/fase, mH

-
- LE límite elástico del PLA, kg/mm^2
- L_h longitud del husillo, mm
- M masa de cremallera, kg
- m módulo engranaje
- m_{H_2} flujo másico de hidrógeno producido, $g H_2/s$
- m_{min} módulo mínimo
- N_i velocidad de engranaje siendo i el nº de engranaje $i = 1 - 4$, rpm
- N_V velocidad del piñón, rpm
- p paso del husillo, mm
- P potencia, W
- $P_{máx}$ presión máxima permitida, N/mm^2
- p_{rev} pasos por revolución
- P_V presión cinemática tuerca, $MPa \cdot m/min$
- Q calor, W
- $Q_{boquilla}$ caudal boquilla, m^3/s
- $Q_{émbolo}$ caudal émbolo, m^3/s
- r radio de entalle, mm
- R rpm del husillo, rpm
- $R_{boquilla}$ radio de la boquilla, m
- r_c relación de contacto
- $R_{máx}$ rpm máximas husillo, rpm
- $R_{m máx}$ rpm máximas de motor, rpm
- $R_{émbolo}$ radio del émbolo, mm
- S_B factor de seguridad
- S_C área contacto husillo – tuerca, mm^2
- t tiempo de aceleración, s
- T par total, $N \cdot m$
- T_a par de accionamiento, $N \cdot m$
- T_d par de aceleración, $N \cdot m$
- T_i temperatura de estancia siendo $i = 1 - 2$, $°C$
- T_N par, $N \cdot m$
- T_{NV} par de demanda del diseño, $N \cdot m$
-

V voltaje nominal, V

V_c velocidad de cremallera, m/s

$V_{a,máx}$ velocidad máxima de avance de la tuerca, m/min

V_{axial} velocidad axial de la máquina, mm/s

$V_{boquilla}$ velocidad de flujo en la boquilla, mm/s

V_{cel} potencial de celda, V

$V_{extrusión}$ velocidad de extrusión, m/s

$V_{máx}$ voltaje máximo de motor, V

V_{rev} voltaje de celda reversible, V

V_{rev}° voltaje de celda reversible estándar, V

z cantidad de electrones transferidos, mol/mol de H_2 producido

Z_i nº de dientes siendo i el nº de engranaje $i = 1 - 4$

α ángulo de hélice, rad

ΔH_V entalpía de vaporización del agua, kJ/mol

ΔT_1 rampa de calentamiento inicial

ΔT_2 rampa de calentamiento

ΔT_3 rampa de enfriamiento

η rendimiento

η_{act} sobrepotencial de activación, V

η_{conc} sobrepotencial de concentración, V

η_F eficiencia de Faraday

η_g eficiencia global

η_{ohm} sobrepotencial ohmico, V

η_V eficiencia de voltaje

θ ángulo entre dientes, $^\circ$

ρ' ángulo de fricción, rad

Φ ángulo de presión, $^\circ$

Ω aceleración angular del husillo, rad/s^2

%p. tanto por ciento en peso

OTROS

Tabla XXVI. Dimensiones de los engranajes 1 y 3.

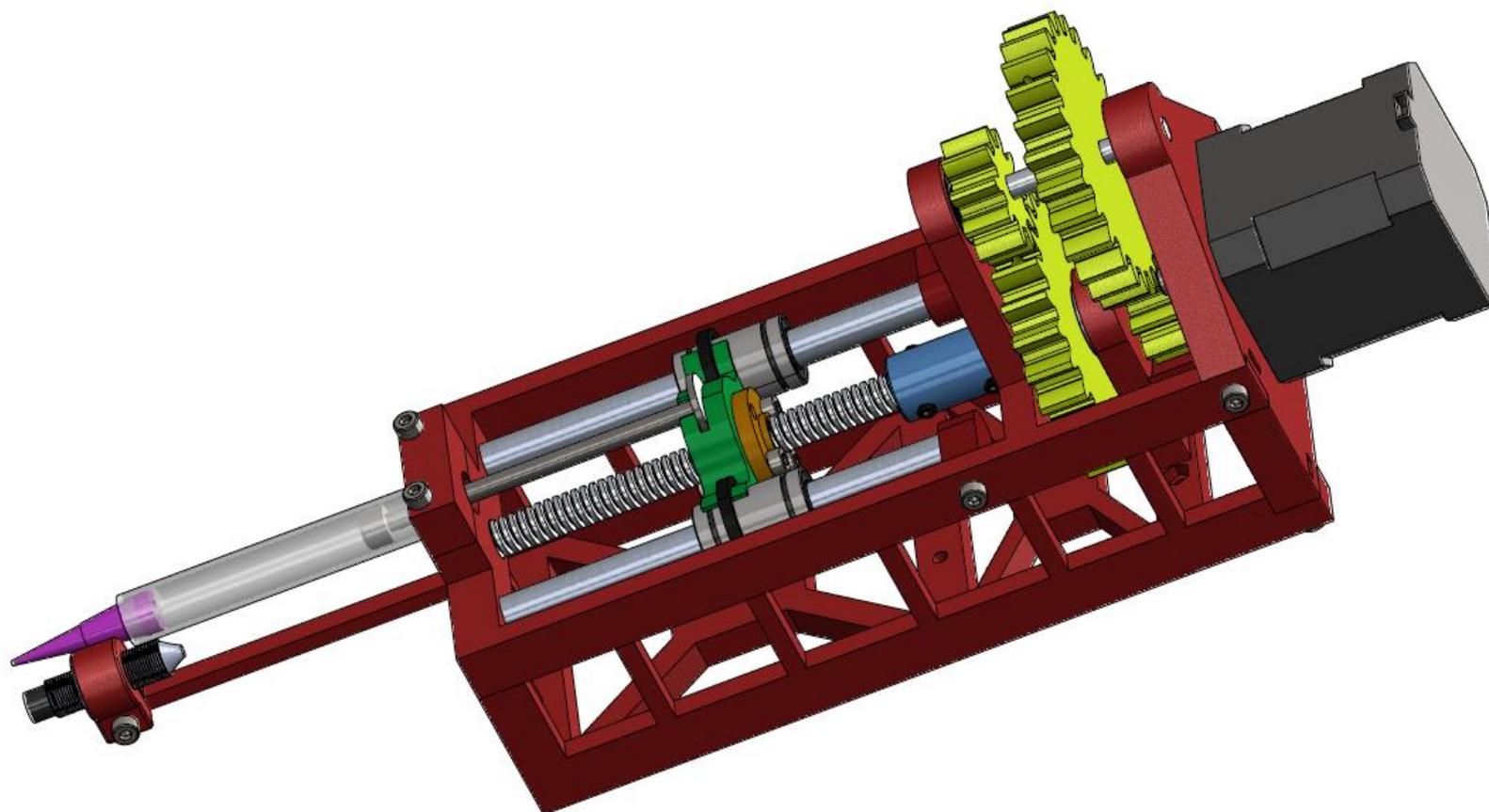
Resultados	Unidad	Fórmula	Valor
Diámetro primitivo (d)	mm	$d=m \cdot Z$	22.5
Diámetro exterior (d_a)	mm	$d_a=d+2 \cdot m$	27
Diámetro interior (d_p)	mm	$d_p=d-2.5 \cdot m$	16.875
Espesor del diente (e)	mm	$e=19/40 \cdot \pi \cdot m$	3.36
Ancho del hueco (h)	mm	$h=21/40 \cdot \pi \cdot m$	3.71
Radio de entalle (r)	mm	$r=\pi \cdot m/12$	0.59
Ángulo entre dientes (θ)	°	$\theta=360/Z$	14.40

N.º	PIEZA	CANTIDAD	N.º	PIEZA	CANTIDAD
26	DIN 912 M3x12	2	1	Marco inferior	1
27	DIN 912 M3x20	2	2	Marco superior	1
28	DIN 913 M3x5	2	3	Base motor	1
29	DIN 913 M3x8	4	4	Jeringa 3ml	1
30	Engranaje 3, Z=25	1	5	Motor Nema 17	1
31	Rodillos rodamiento	16	6	Eje motor	1
32	Rodamiento AXK 0515 TN	2	7	Engranaje Z=10	2
33	Arandela AS 0515	4	8	Rodamiento bolas 625ZZ	3
34	Sujección Sensor	1	9	Eje engranaje 2	1
35	Boquilla	1	10	Engranaje 2, Z=25	1
36	Sensor SUPER PINDA	1	11	Eje engranaje 3	1
			12	Acoplador rígido	1
			13	DIN 913 M4x4	4
			14	Husillo Tr8x2	1
			15	Tuerca Tr8x2mm	1
			16	Sujección tuerca	1
			17	Guías verticales	2
			18	Rodamiento LM8UU	2
			19	Émbolo	1
			20	Acople guía lineal	2
			21	DIN 912 M3x16	7
			22	DIN 934 M3	3
			23	Abrazadera jeringa	1
			24	DIN 557 M3	14
			25	DIN 912 M3x8	4

Proyecto: Sistema extrusor de pastas para Prusa MK3S+

Plano: Despiece y lista de materiales del conjunto

	Nombre	Fecha	Escala 1:1,75
	Dibujó: Pablo	20/06/2022	Hoja 1/2



Proyecto: Sistema extrusor de pastas para Prusa MK3S+



Plano: Ensamblaje del conjunto

Nombre	Fecha	Escala: 1:1,2
Dibujó: Pablo	20/06/2022	Hoja 2/2