



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FÍSICA

TRABAJO FIN DE GRADO

Materiales avanzados mediante impresión 3D por estereolitografía

Doble Grado en Física e Ingeniería de Materiales

Autora: Gloria Guerrero Muñoz

Tutores: Joaquín Ramírez Rico, Antonio Ramírez de Arellano López

JULIO 2023

Índice

0. Resumen.....	2
1. Introducción y antecedentes.....	2
i. Impresión 3D.....	2
ii. Estereolitografía y sus aplicaciones.....	3
2. Objetivos.....	6
3. Procedimiento experimental.....	6
i. Sílice.....	6
a. Difracción láser para medir distribución de tamaño de partículas....	7
b. Fisisorción: isoterma de adsorción de la sílice. Ecuación de BET.....	9
ii. Preparación de resinas con carga en sólido.....	13
iii. Impresión 3D.....	15
iv. Estudio de la profundidad de curado.....	18
v. Espectrometría visible-ultravioleta.....	19
vi. Reología.....	20
vii. Pirólisis.....	25
viii. SEM.....	27
ix. Tomografía.....	29
4. Resultados.....	30
i. Distribución de tamaño de partículas de la sílice.....	30
ii. Isoterma de adsorción de la sílice. Ecuación de BET.....	31
iii. Impresión 3D.....	32
iv. Estudio de la profundidad de curado.....	35
v. Espectrometría visible-ultravioleta.....	36
vi. Caracterización reológica.....	37
vii. Pirólisis.....	39
viii. SEM.....	41
ix. Tomografía.....	44
5. Conclusiones.....	45
6. Bibliografía.....	46

Resumen

En este Trabajo de Fin de Grado se estudia la impresión 3D por estereolitografía modificando la resina comercial *Elegoo Mars* con distintas fracciones de carga sólida de sílice *AEROSIL OX50*. Primero se explican los fundamentos de la impresión 3D y de la estereolitografía y del sólido utilizado. A continuación, se realizan experimentos para conocer la distribución de tamaño de partículas, la isoterma de adsorción y la superficie específica de la sílice comercial empleada. Posteriormente, se llevan a cabo la impresión 3D de las piezas de interés con diferentes composiciones de resina y sílice, un estudio de la profundidad de curado, un análisis por espectrometría UV-Vis, una caracterización reológica, un proceso de pirólisis y observaciones por SEM y Tomografía. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto el interés científico de modificar resinas con cargas en sólido para la impresión 3D.

1. Introducción y antecedentes

La impresión 3D de materiales cerámicos comienza en la década de los 90s con Marcus et al. y Sachs et al. [1]. A partir de entonces, la fabricación de cerámicas con formas complejas se ha ido beneficiando de los avances en ingeniería de materiales y en informática permitiendo obtener estructuras geométricas sólidas que mantienen la forma sometidas a altas temperaturas. Esto supone un gran avance en la ciencia, ya en ámbitos como por ejemplo el de los biomateriales, normalmente se necesitan estructuras porosas por las que puedan ir creciendo tejidos y se necesitan materiales biocompatibles que presenten estas características. Además, en otros campos también son necesarios componentes que presenten huecos microscópicos por los que puedan penetrar fluidos.

i. Impresión 3D

La manufactura aditiva es una tecnología que construye objetos tridimensionales a partir de modelos digitales o en CAD en los que se ha dividido el objeto en capas. Esta técnica se está

convirtiéndose en uno de los pilares fundamentales de algunas ramas de la ingeniería como la aeroespacial, la biomédica o la electrónica.

Una de sus grandes ventajas es el ahorro de material, ya que en otras técnicas de procesamiento se puede desperdiciar hasta un 30% del material empleado, mientras que en la impresión 3D se va depositando material en capas sucesivas disminuyendo considerablemente la pérdida de este. Además, permite conseguir estructuras complejas con poros interconectados imposibles de alcanzar con otras técnicas de conformado de materiales [2].

Para el caso de las cerámicas, las tecnologías de impresión en 3D se pueden clasificar según la forma en que se encuentre la materia prima:

- **Material en suspensión:** consiste en un fluido líquido o semilíquido con partículas cerámicas finas dispersadas, cuya cantidad influirá en la viscosidad del sistema. La impresión puede realizarse por fotopolimerización, extrusión o por inyección de tinta. Las técnicas que parten de este tipo de materia prima son: estereolitografía (SL), procesamiento digital de luz (DLP), polimerización de dos fotones (TPP), impresión por inyección de tinta (IJP) y escritura directa de tinta (DIW). En este trabajo nos centraremos en la estereolitografía.
- **Material en polvo:** se utilizan polvos de materiales cerámicos que se unen por la dispersión de aglutinantes líquidos (binder jetting).
- **Material sólido:** se parte de un material sólido que se lamina o se funde. Existen dos tipos de técnicas que usan este tipo de material: fabricación de objetos laminados (LOM) y modelado por deposición fundida (FDM).

ii. Estereolitografía y sus aplicaciones

La estereolitografía es una técnica que se ha popularizado a nivel mundial en las últimas décadas. Fue introducida por Hull en 1986 y posteriormente 3D Systems Inc. comenzó a comercializarla. Consiste en un haz de luz con una longitud de onda determinada (normalmente en el ultravioleta) que fotocura selectivamente una resina, generalmente de

base acrílica, al incidir sobre su superficie. La resina se polimeriza primero punto a punto, después línea a línea y por último capa a capa (Figura 1).

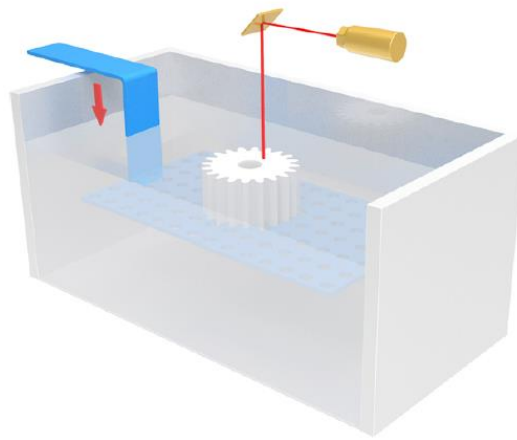


Figura 1. Esquema estereolitografía [3]

En una impresora 3D que utiliza la técnica de la estereolitografía se diferencian varias partes:

- Fuente de luz UV: normalmente un láser o una lámpara LED.
- Tanque: donde se deposita la resina que, además de contener monómeros fotopolimerizables, presenta pequeñas cantidades de colorantes y fotoiniciadores que promueven la absorción de la luz.
- Plataforma de impresión: tiene un movimiento vertical entre capa y capa que permite que la resina se redistribuya en el tanque homogéneamente.

Al adaptar esta técnica a la impresión de materiales cerámicos se añaden las partículas cerámicas micro/nanométricas a una resina fotocurable. Así, se pasa de tener un medio líquido a tener una suspensión cerámica, en la que se pueden añadir también aditivos para facilitar la dispersión. Se trata de un material compuesto en el que la matriz es la resina y las fibras las partículas cerámicas. La polimerización afecta únicamente a los monómeros de la resina. De esta forma, las partículas cerámicas quedan rodeadas uniformemente por la red reticulada.

Para eliminar la parte orgánica (“partes verdes”) se lleva a cabo un proceso de pirólisis seguido por una sinterización a alta temperatura para alcanzar la densidad deseada. La pirólisis

consiste en la degradación térmica de la resina en una atmósfera controlada en ausencia de oxígeno. La sinterización es un tratamiento térmico que provoca la unión entre partículas, dando lugar a un cuerpo sólido y continuo.

En esta técnica son necesarias las siguientes características para evitar posibles problemas y desarrollar el proceso con éxito:

- Reología adecuada: si la viscosidad de la suspensión es demasiado elevada no se redistribuirá homogéneamente cuando la plataforma de impresión se levante entre capa y capa.
- Estabilidad en el tiempo: la suspensión no debe perder sus propiedades desde que es preparada hasta que se usa para la impresión.
- Sedimentación: es más propensa a aparecer cuanto mayor sea el diámetro de las partículas, mayor sea el peso específico de estas con respecto al del líquido y cuando menor sea la viscosidad. Este fenómeno debe evitarse.
- Homogeneidad en la dispersión: para que no se formen conglomerados de la fracción cerámica disuelta y el material compuesto tenga propiedades uniformes y homogéneas en su totalidad.

Entre las aplicaciones de la impresión en 3D de materiales por estereolitografía destacan:

- Impresión de biomateriales: debe ser biocompatible e inerte, no ser carcinógeno ni tóxico y presentar una resistencia mecánica, densidad y peso adecuados a su lugar de uso. Destacan los implantes porosos (que no soportan cargas elevadas), componentes dentales, andamios en ingeniería tisular y reconstrucción de huesos.
- Pruebas: esta técnica que utiliza en muchas ocasiones para modelos de verificación del diseño de productos, ensamblajes complejos, prototipos y modelos funcionales.
- Electrónica: se consiguen componentes con formas complejas y precisas que con técnicas de fabricación tradicionales serían más caros y más difíciles de obtener. Por ejemplo, la alúmina se usa para encapsulantes y sustratos, la zirconia para sensores y conectores y el carburo de silicio para sensores y transistores de alta potencia [3].

2.

2. Objetivos

En este trabajo se pretende estudiar la fabricación aditiva por estereolitografía usando resinas modificadas con carga en sólido, en concreto el polvo cerámico de sílice. Para ello, se imprimirán estructuras con diferentes fracciones de sílice en su composición y se llevarán a cabo experimentos para conocer las propiedades ópticas, reológicas, morfológicas de las mezclas, se estudiará su comportamiento sometidas a pirólisis, así como se observarán las piezas impresas y pirolizadas por microscopía electrónica de barrido. Además, se realizará un estudio de las piezas impresas por tomografía para determinar si la distribución de sílice en la matriz de resina es uniforme y homogénea.

3. Procedimiento experimental

i. Sílice

Uno de los materiales cerámicos de mayor importancia hoy en día es la sílice (SiO_2), el cual puede encontrarse generalmente en forma de cuarzo o como el principal componente de la arena. Podemos diferenciar entre sílice cristalina y sílice amorfa. Entre sus aplicaciones destacan los materiales estructurales, la microelectrónica y la industria farmacéutica [4].

La sílice cristalina tiene diferentes fases, siendo el cuarzo alfa la más estable a temperatura ambiente, con una longitud de los enlaces entre el Si y el O es de $1,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (Figura 2). La transformación de cuarzo alfa en cuarzo beta ocurre a los 573°C y va acompañada de una contracción de volumen. El índice de refracción depende linealmente de la densidad para las distintas fases de la sílice. Las variaciones en densidad se deben a los cambios en la longitud de enlace que hay entre las distintas fases. La sílice de alta pureza es transparente e incolora, no conduce la electricidad y en la escala de dureza Mohs presenta un valor entre 5,5 y 7,5 dependiendo de la fase considerada [4].

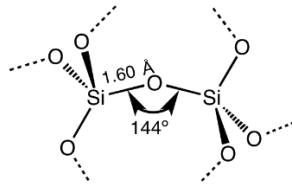


Figura 2. Estructura de SiO₂ cristalina [4]

Por otra parte, la sílice amorfa es un material inorgánico que destaca en la microelectrónica por su resistencia mecánica y alta rigidez dieléctrica [5]. También es usada junto con resinas en el campo de biomacromoléculas, ya que resulta ser un material muy interesante por presentar una superficie específica muy alta, densidad aparente baja, alta absorción de radiación y una gran capacidad de adsorber especies con deficiencia en electrones debido a que en su superficie existen grupos con gran capacidad de formar enlaces de hidrógeno con los adsorbatos [6].

En este trabajo se ha utilizado la sílice comercial AEROSIL OX50, la cual presenta un tamaño de partículas relativamente alto, lo cual hace que su superficie específica sea una de las menores y que junto a fluidos, la viscosidad no aumente significativamente.

Para caracterizar la sílice comercial se han llevado a cabo una difracción láser para obtener una distribución del tamaño de partículas con el Mastersizer 2000 y un estudio de su isoterma de adsorción para obtener la superficie específica de la muestra.

a. Difracción láser para medir distribución del tamaño de partículas

La difracción láser o dispersión de luz estática (static light scattering en inglés) es una de las técnicas más empleadas para la determinación de la distribución de tamaño de partículas de una muestra por tratarse de un procedimiento rápido y automatizable y poder aplicarse a una gran variedad de partículas.

La dispersión de luz estática consiste en hacer incidir un haz láser sobre una muestra pulverulenta y con un detector estudiar los ángulos de dispersión de la luz por las partículas de la muestra y la intensidad de los haces refractados. Este método es indirecto, ya que se

estudian patrones de difracción procedentes de muchas partículas con tamaños distintos para la distribución de tamaño de partículas [7].

Para llegar a la determinación del tamaño de partículas con esta técnica, partimos de la relación que existe entre la intensidad de luz dispersada y luz incidente, donde α es la polarizabilidad de la partícula, la concentración de partículas por unidad de volumen es $\frac{N}{V} = \frac{C}{M} N_A$ con C la densidad del medio, M la masa molecular y N_A el número de Avogadro, ϵ_0 la permitividad eléctrica en vacío y λ la longitud de onda de la radiación:

$$\frac{I_\theta}{I_0} = \frac{8\pi^4}{r^2\lambda^4} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{N}{V} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{\pi^2\alpha^2}{2\epsilon_0^2 r^2\lambda^4} \frac{C}{M} N_A (1 + \cos^2 \theta) \quad (1)$$

Es interesante construir un diagrama de Zimm, con el que se pueden obtener tanto el tamaño de partículas como su masa molecular:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2BC \right) \left[1 + \frac{16\pi^2 n^2}{3\lambda^2} R_g^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \quad (2)$$

donde K es la constante óptica, R_g es el radio medio hidrodinámico de la partícula y n es el índice de refracción relativo.

Haciendo una representación gráfica de $\frac{KC}{R_\theta}$ en función de $\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$ se puede observar que para $\theta = 0^\circ$, $\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2BC \right)$ y se puede obtener el valor de la masa molecular M . Para la determinación del tamaño de partículas es más sencillo seleccionar dos valores de θ , y despejar el valor de R_g [8].

$$\frac{I_{\theta_1}}{I_{\theta_2}} = \frac{P(\theta_1)}{P(\theta_2)} = \frac{1 + (16\pi^2 n^2 / 3)(R_g / \lambda)^2 \sin^2 \left(\frac{\theta_1}{2} \right)^\circ}{1 + (16\pi^2 n^2 / 3)(R_g / \lambda)^2 \sin^2 \left(\frac{\theta_2}{2} \right)^\circ} \quad (3)$$

Con el fin de conocer el tamaño de partículas de sílice con el que se trabaja las mezclas para la impresión 3D de los objetos, se realiza un experimento de difracción láser con el instrumento Mastersizer 2000. Esta parte del procedimiento experimental fue realizada por

un técnico del CITIUS. En nuestro caso, se llevó a cabo una dispersión por vía seca con la unidad Scirocco 2000 [1].

b. Fisisorción: isoterma de adsorción de la sílice. Ecuación de BET

La adsorción consiste en el atrapamiento en una superficie de un sólido de átomos, moléculas o iones en estado líquido o gaseoso. Se trata de un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) y exotérmico ($\Delta H < 0$). El proceso contrario es la desorción (endotérmico), que consiste en la liberación de la fracción volátil adsorbida. A diferencia de la absorción, las sustancias en contacto con la superficie del sólido no pasan a su interior (Figura 3 (b) Figura 4). En el fenómeno de la adsorción se conoce como adsorbente a la superficie sólida capaz de retener otras partículas, y adsorbato a las sustancias que son adsorbidas por la superficie.

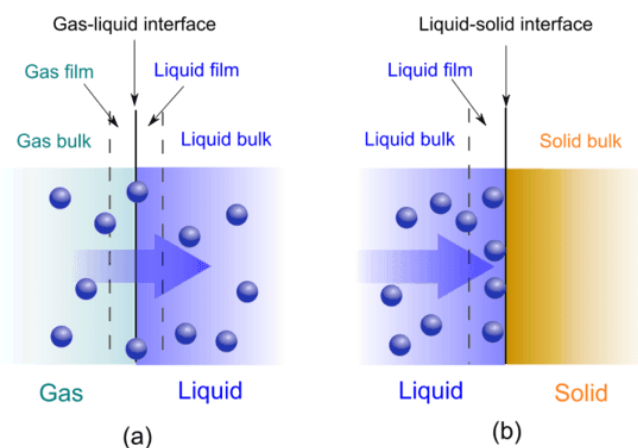


Figura 3.(a) Absorción (b) Adsorción [8]

Existen dos tipos de adsorción. La adsorción física o fisisorción se caracteriza por involucrar fuerzas de van der Waals intermoleculares y no modificar en gran medida los patrones orbitales eléctricos de las especies implicadas. En la adsorción química o quimisorción las fuerzas que actúan son fuerzas de valencia similares a las que actúan cuando se forman compuestos químicos. Existen algunas diferencias significativas entre ambos tipos de adsorción, como que el calor de adsorción es mucho mayor en la quimisorción, por lo que esta requiere

temperaturas superiores a las que necesita la fisisorción. Además, en la quimisorción hay que superar cierta energía de activación mientras que esto no ocurre para la fisisorción. La fisisorción es un proceso reversible, a diferencia de la adsorción química, y permite la formación de capas multimoleculares mientras que en la quimisorción las capas son monomoleculares.

En la fisisorción, las fuerzas de atracción se deben a las fluctuaciones de carga que existen entre momentos de dipolos inducidos. Este fenómeno solo podrá observarse cuando la temperatura sea baja y no se dé simultáneamente la quimisorción, ya que los potenciales de fisisorción tienen un rango de energía mucho menor (del orden de 10-100 meV) [1].

La descripción del equilibrio de adsorción se realiza con las isothermas de adsorción, que son representaciones gráficas del volumen de gas adsorbido por una muestra en función de la relación $\frac{p}{p_0}$, donde p se refiere a la presión del adsorbato y p_0 a la presión de saturación de este. La clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC puede observarse en la Figura 4.

- La isoterma del tipo I es cóncava al eje $\frac{p}{p_0}$, se caracteriza por que el volumen adsorbido tiende a un valor constante y corresponde a sólidos microporosos.
- La isoterma de tipo II es la típica que se obtiene para sólidos no porosos o macroporosos. Engloba tanto adsorción de monocapas como de multicapas. El punto azul de la gráfica indica la presión relativa a la que se adsorbe una monocapa por completo.
- La isoterma de tipo III es convexa al eje $\frac{p}{p_0}$ y está relacionada con sólidos no porosos o macroporosos con poca fuerza de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente.
- La isoterma de tipo IV es típica de sólidos mesoporosos en los que, debido a la condensación capilar en los mesoporos, aparece histéresis.
- La isoterma de tipo V es muy poco común y está relacionada también con mesoporosos. Al igual que la isoterma de tipo IV, presenta un ciclo de histéresis.

- La isoterma de tipo VI aparece en sólidos no porosos cuya superficie es completamente uniforme. Por cada capa adsorbida aparece un escalón en la isoterma.

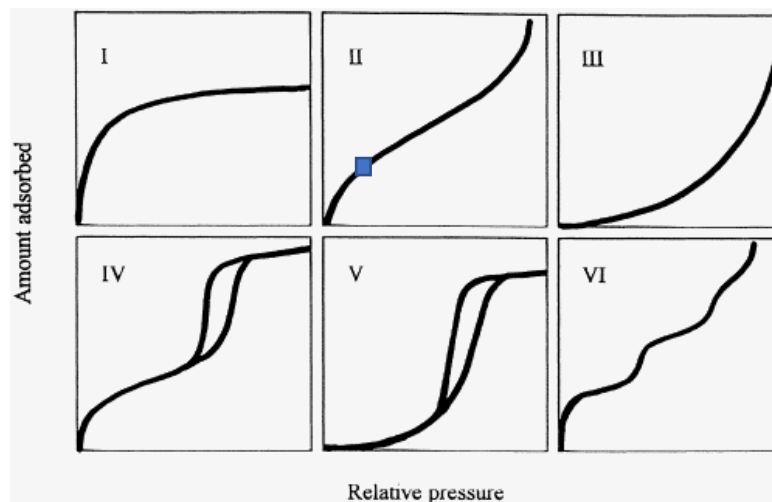


Figura 4. Clasificación de isothermas de adsorción según la IUPAC [1]

Actualmente existen varios modelos para analizar las isothermas entre los que destacan la ecuación de Langmuir, la ecuación de Freundlinch y la ecuación de BET, centrándonos en este trabajo en la última.

La ecuación de Langmuir está basada en la teoría cinética de los gases, por lo que se considera que la velocidad de adsorción depende de la presión y de los huecos libres en la superficie mientras que la velocidad de desorción solo depende del número de sitios ocupados en la superficie. La ecuación de Freundlinch es una ecuación empírica que se ha obtenido para superficies heterogéneas del adsorbente con diferentes tipos de sitio de adsorción. No impone ningún valor límite de adsorbato a medida que aumenta la presión, lo cual lo hace inválido para sistemas sometidos a presiones elevadas o temperaturas bajas [1]. La ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller) es una de las ecuaciones más usadas a la hora de medir el área específica de materiales microporosos. Aunque presenta algunos fallos en los fundamentos teóricos que la sostienen, es válida para cuando se cumplen las siguientes condiciones: los sitios de adsorción están definidos, una molécula adsorbida puede actuar como un sitio para una molécula de una capa superior, las capas moleculares

superiores están en equilibrio con el gas y la presión de saturación de estas capas tiende a infinito.

En la ecuación de BET (4) n se refiere al peso de gas adsorbido, n_m al llenado de monocapa y C un parámetro relacionado con la energía de adsorción E_1 y la energía de condensación E_L como se puede muestra en la ecuación (5). Para poder aplicar esta ecuación es necesario que C sea positivo, que se aplique en regiones en las que $\frac{p/p^\circ}{n(1-p/p^\circ)}$ dependa linealmente de p/p° y que el valor de p/p° elegido para n_m pertenezca al rango en que se cumple la dependencia lineal.

$$\frac{p/p^\circ}{n(1-p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^\circ) \quad (4)$$

$$C \propto \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (5)$$

Para obtener el área específica del adsorbente se usa la ecuación (6), donde N es el número de Avogadro, s es la sección transversal de adsorción del adsorbente, m la masa del adsorbente y V el volumen molar del gas usado como adsorbato.

$$S(BET) = \frac{n_m \cdot N \cdot s}{m \cdot V} \quad (6)$$

Generalmente se usa nitrógeno a 77K (su punto de ebullición) para la obtención del área específica, debido a que el nitrógeno líquido es un gas que no necesita preparación previa para su uso y a que normalmente permite localizar el punto B (punto que indica a qué presión relativa se adsorbe una monocapa por completo) en las isothermas de muchas especies. Además, hay que tener en cuenta que la orientación de las moléculas de nitrógeno presentan una dependencia con su momento cuadrupolar, lo cual puede derivar en errores en torno al 20% en el cálculo de área específica de ciertas superficies. El argón es otro de los gases que se suele usar. La orientación de sus moléculas no tiene dependencia con su momento cuadrupolar pero a 77K (por debajo de su temperatura del punto triple) la estructura de su primera monocapa depende mucho de las propiedades químicas del adsorbente [1].

Para la obtención de la isoterma de adsorción de la sílice y su área específica, se realizó un experimento en el CITIUS con el equipo de fisisorción ASAP 2420. Este equipo incluye hasta 12 portamuestras que pueden trabajar independientemente, de forma que las muestras pueden introducirse o retirarse de los puertos de desgasificación sin afectar a los tratamientos a los que se sometan las demás. La preparación de las muestras está automatizada con rampas de calentamiento, que permiten ajustar tanto la temperatura como la velocidad de calentamiento. Si en la cámara se supera el límite establecido para la presión de desgasificación, se detendrá la rampa de temperatura, evitando de este modo reacciones no deseadas que impliquen a gases y vapores residuales. Con el software de este equipo obtendremos toda la información necesaria sin necesidad de realizar otras operaciones posteriores [1].

Para realizar este experimento, se tomaron 0,2141g de sílice (adsorbente) y se usó como adsorbato nitrógeno a una temperatura de 77,35K.

i. Preparación de resinas con carga de sólidos

En la propuesta experimental se trabaja con dos tipos de resina comercial Elegoo 405 nm lavable en agua: verde y blanca. Estas resinas se caracterizan por curarse rápidamente al someterse a luz ultravioleta, presentar baja toxicidad y fácil manipulación [1]. En la siguiente tabla pueden encontrarse sus propiedades más destacables.

Dureza	80 – 85D
Porcentaje de contracción	3,72 – 4,24%
Viscosidad (25°C)	100 – 350 $mPa \cdot s$
Densidad	1,05 – 1,25 g/cm^3
Resistencia a la flexión	40 – 70 MPa
Resistencia a la extensión	30 – 52 MPa
Vida útil	2 años

Tabla 1. Propiedades de la resina comercial Elegoo 405 nm [18]

El material cerámico elegido para constituir la fracción sólida en las mezclas es la sílice AEROSIL OX 50, por presentar un comportamiento idóneo para el curado por radiación y

compatibilidad demostrada con distintas resinas como aquellas basadas en epoxi o poliéster [19].

Se prepararon en total 4 suspensiones de resina que contienen diferentes fracciones de sólido: 4wt%, 8wt%, 16wt% y 23,2 wt%. Además, también se trabajará con la resina comercial sin modificar para poder comparar el comportamiento de las otras con esta. Una vez mezcladas la sílice comercial y la resina en el recipiente, se introduce este en el ultrasonido para lograr una dispersión de partículas y homogeneidad en la mezcla. Mientras mayor sea la fracción de sólido, mayor será el tiempo necesario en el ultrasonido. Es muy importante evitar la exposición de los recipientes a la luz solar, ya que como la resina se endurece al exponerse a la radiación UV podría dañar nuestras preparaciones y modificar sus características. En algunas de las composiciones fue posible usar recipientes ámbar que minimizan la exposición de su contenido a la radiación UV. Además, las muestras se almacenaron en una caja y esta a su vez en un armario, para que estuvieran lo menos expuestas posible.

Las densidades de la resina y la sílice con las que se ha trabajado han sido, respectivamente: $1,1\text{g}/\text{cm}^3$ y $2,65\text{g}/\text{cm}^3$. En la siguiente tabla aparecen las masas de resinas y sílice tomadas para cada composición, así como el porcentaje en peso y en volumen de las mezclas.

Resina verde			
wt%	V%	$(masa_{resina} \pm 0,01)(g)$	$(masa_{SiO_2} \pm 0,0001)(g)$
4	1,70	54,18	2,2583
8	3,48	50,08	4,3545
16	7,33	51,95	9,8957
23,2	11,14	68,07	20,5631
Resina blanca			
wt%	V%	$(masa_{resina} \pm 0,01)(g)$	$(masa_{SiO_2} \pm 0,0001)(g)$
4	1,70	51,93	2,1636
8	3,48	58,18	5,0553
16	7,33	54,84	10,4459

Tabla 2. Masas de resina y sílice tomadas para la preparación de las diferentes mezclas

ii. Impresión 3D

La impresión 3D para este trabajo se realiza con una impresora 3D Elegoo Mars. Como podemos observar en la Figura 5, la impresora tiene una pantalla con la que se puede controlar la impresión y una tapa roja que absorbe radiación UV para que no llegue a las resinas fotocurables.

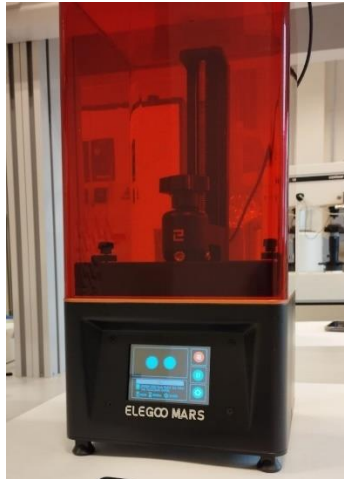


Figura 5. Impresora 3D Elegoo Mars

El software que se utiliza para crear los archivos de impresión es Chitobox, que permite controlar los siguientes parámetros:

- Tiempo de exposición (exposure time): tiempo que la luz ultravioleta incide sobre los puntos previamente seleccionados para endurecer la mezcla.
- Distancia de elevación (lift distance): distancia que se desplaza verticalmente la plataforma de impresión entre capa y capa, que corresponde con el espesor de las capas de resina.
- Velocidad de elevación (lift speed): velocidad a la que se desplaza verticalmente la plataforma de impresión entre capa y capa.
- Tiempo de exposición de la capa inferior (bottom exposure time): es muy importante garantizar que la primera capa de impresión quede bien adherida a la plataforma, por lo que el tiempo de exposición de esta es superior al resto de capas. Además, debe haber superficie de contacto suficiente tal que el objeto impreso no se desprenda de esta durante el proceso.

- Altura de la capa (layer height): grosor de las capas de impresión.
- Velocidad de retracción (retract speed): se establece un valor óptimo para que no aparezcan problemas de impresión.

Los objetos de impresión 3D usados se han obtenido de la página web *Thingiverse* [20] (objetos impresos con resina verde) y del programa *MS Lattice* (objetos impresos con resina blanca). La primera es un banco de archivos en el que podemos encontrar ficheros con extensión STL (Standar Tessellation Language) que contienen información sobre la geometría de la superficie de un objeto 3D, sin información sobre otras características como el color o la textura. En un archivo STL la geometría del objeto viene descrita por una malla de triángulos donde la información dimensional está contenida en cada uno de los triángulos. El programa *MS Lattice* permite generar distintas redes geométricas basándose en superficies mínimas triplemente periódicas (TPMS) [21].

Una vez descargados los archivos con la extensión STL se abren en *Chitobox*, donde es posible reajustar las dimensiones de los modelos, su orientación, hacer copias de los objetos y moverlos para que queden perfectamente centrados en la plataforma de impresión. También hay que seleccionar el tipo de impresora 3D que se va a usar, permitiéndonos incluso elegir el color de la resina con la que se va a trabajar. En *Chitobox* hay una opción que se llama "Slice" en la que podemos ver cada una de las capas de impresión de nuestro objeto.

Posteriormente, los archivos STL con los que se vayan a imprimir los objetos se pasan a un pendrive para conectarlo directamente a la impresora. En la pantalla se selecciona la opción de imprimir y nos aparecerán todos los archivos STL que estén almacenados en el pendrive. Se elige el archivo deseado y la impresora comenzará su proceso de impresión. Una vez finalizado este, esperamos a que la plataforma de impresión se eleve por completo y la quitamos. Introducimos un accesorio a la impresora que permite dejar colgada a la plataforma, como se muestra en la Figura 6 para que la resina que haya quedado en exceso caiga al tanque de impresión.



Figura 6. Objetos impresos soltando el exceso de resina tras su impresión 3D

Para la extracción de las piezas, en el fregadero quitamos la resina restante con agua y con ayuda de una espátula quitamos cuidadosamente los objetos impresos. Después de lavarlos, los curamos en una lámpara UV durante unos 8 minutos (Figura 7).



Figura 7. Lámpara de curado de luz UV

Para estudiar el comportamiento de las mezclas preparadas con diferentes cargas de sólido se decidió imprimir dos tipos de objetos, cuadrados de bajo espesor y cubos reticulados, que nos permitiesen conocer su potencial como material para impresión 3D por estereolitografía. Para esta parte se utilizó la resina Elegoo Mars verde.

Los parámetros de impresión seleccionados en Chitubox para las dos geometrías fueron:

- Tiempo de exposición (exposure time): 8 s
- Distancia de elevación (lift distance): 5 mm
- Velocidad de elevación (lift speed): 100 $\frac{mm}{min}$
- Tiempo de exposición de la capa inferior (bottom exposure time): 60 s

- Altura de la capa (layer height): 0,05 mm
- Velocidad de retracción (retract speed): 150 $\frac{mm}{min}$

iii. Estudio de la profundidad de curado

Como bien es conocido en la rama de la óptica, el proceso de absorción de radiación electromagnética consiste en captar la energía de los fotones que componen la radiación. Los experimentos de la absorción de luz realizados entre los siglos XVIII y XIX permitieron formular la llamada Ley de Beer-Lambert, que afirma que la intensidad de la radiación incidente I_0 disminuye al atravesar una disolución con concentración c . La intensidad absorbida depende tanto de la concentración c como de la longitud de onda de la radiación incidente. Además, la intensidad absorbida aumenta con el recorrido a través del medio absorbente. En la ecuación (7) $\alpha(x)$ se refiere a la absorbancia de la disolución. Resolviendo la EDO se obtienen soluciones para la intensidad como en (8).

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\alpha(x)I(x) \quad (7)$$

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(x) \cdot x} \quad (8)$$

Se puede considerar que las resinas fotocurables cumplen esta ley. Para adaptar la ecuación a este caso, debemos suponer que la luz ultravioleta irradiada presenta un máximo de energía $E_{máx}$ en la superficie de la resina y va atenuándose a medida que la luz es absorbida por el medio. Así, la fotopolimerización de la resina irá aumentando con el tiempo de exposición de la luz UV, hasta pasar al estado sólido. Si definimos C_d como la profundidad de curado de la resina, E_c como la energía crítica a la que comienza la fotopolimerización y D_p como la profundidad de penetración a la que la intensidad de radiación se reduce un factor de $1/e^2$ (37%), obtenemos la ecuación (9), que expone la dependencia logarítmica entre la profundidad de curado y la energía irradiada a la muestra [22].

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E_{máx}}{E_c} \right) \quad (9)$$

Llevado a la práctica, se someten cuadrados a un tiempo diferente de curado para poder estudiar cómo varía la profundidad de curado en ellos y verificar que se cumple la ley de Beer-Lambert. Para ello, se genera con Chitubox un archivo con 15 cuadrados separados en los que el tiempo de curado varía entre 5 y 75s, por lo que se espera que cada cuadrado tendrá un espesor diferente. La impresión 3D de este apartado se realiza sin la plataforma de impresión, por lo que los objetos impresos quedan pegados a la propia cubeta de la impresora (Figura 8). Una vez finalizado el proceso es necesario retirar la resina en exceso de la cubeta y, posteriormente, despegar los diferentes cuadrados con ayuda de isopropanol teniendo cuidado de no rayar el film de la cubeta. Los cuadrados se curan en la lámpara UV durante 8 minutos y después se mide su espesor con un micrómetro digital.

De esta forma, se obtendrá una curva para cada una de las mezclas preparadas desde 0wt% de sílice hasta 16wt% y podremos observar la dependencia con la fracción en sólido.



Figura 8. Cuadros impresos sobre la cubeta

iv. Espectroscopía visible-ultravioleta

La espectrometría estudia la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. Cuando un rayo de luz incide sobre un objeto, algunas longitudes de ondas que componen el rayo se absorben más que otras. Un espectrofotómetro UV/Visible sirve para medir la intensidad del rayo de luz transmitido al hacer incidir un rayo de luz en una muestra.

Para la espectrometría primero es necesario realizar un experimento sobre un blanco, cuya intensidad transmitida será medida por un detector y será necesaria para el resto de

experimentos que se hagan. En segundo lugar, la disolución de estudio se introduce en una cubeta (generalmente de plástico), la cual será atravesada por un haz de luz monocromático obtenido por una fuente de luz blanca y una red de difracción. En el paso de la luz, parte de esta es absorbida por las moléculas de la disolución, por lo que la intensidad de la luz transmitida será menor al salir de la cubeta. La intensidad depende de la longitud de onda del haz que atraviesa la muestra, permitiéndonos obtener un espectro en el que se represente el cociente entre la intensidad transmitida y la incidente frente al valor de la longitud de onda [23].

Con la ley de Beer-Lambert podemos obtener la absorbancia del compuesto a analizar. Los compuestos orgánicos como las resinas, pueden absorber significativamente luz ultravioleta. Entonces, podríamos obtener la absorbancia de las composiciones preparadas haciendo experimentos espectroscópicos.

En este trabajo se sometieron las diferentes composiciones a experimentos con el Espectrómetro *Thermo Scientific Evolution 201* que trabaja en el rango de luz visible y ultravioleta. El blanco usado fue el aire.

v. Reología

Los fluidos compuestos por moléculas poliméricas presentan un comportamiento viscoelástico cuando son parte de un caudal. Sometidos a esfuerzos de cizalla, se puede establecer una tensión y medir fuerzas o viceversa [24]. Para estudiar los fluidos viscoelásticos es importante tener en cuenta que a bajas deformaciones existe una relación lineal entre esfuerzo y deformación y a medida que van aumentando las deformaciones se va alcanzando la zona de viscoelasticidad no lineal [25]. Como podemos observar en la Figura 9, un fluido newtoniano presenta un comportamiento lineal y su pendiente será la viscosidad, ya que la tensión y la deformación se relacionan con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (10)$$

Si la tensión aumenta más lenta que linealmente, se dice que se ha producido un adelgazamiento por cizalladura (shear thinning). Por el contrario, si aumenta más rápidamente se produce un espesamiento por cizalladura (shear thickening).

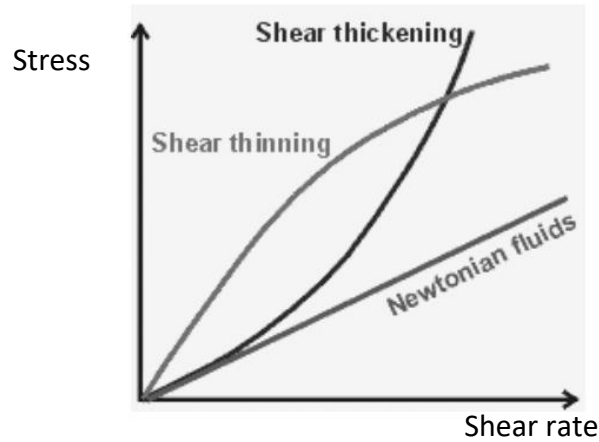


Figura 9. Comportamiento de fluidos en una representación de la tensión aplicada frente a la deformación [24]

Aquellos fluidos que no sean newtonianos pueden estudiarse usando diferentes modelos como el de Ostwald-de Waele o el de Bingham. El modelo de Ostwald-de Waele (o ley de potencia) sigue la ecuación (11), donde la viscosidad depende del índice de consistencia μ , el gradiente de velocidad perpendicular al plano de corte $\dot{\gamma}$ y el índice de comportamiento de flujo n . Si $n = 1$ se tiene el comportamiento de un fluido newtoniano, si es superior es un fluido dilatante (shear thickening) y si es menor será pseudoplástico (shear thinning).

$$\eta(\dot{\gamma}) = \mu |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (11)$$

En el modelo de Bingham se considera una tensión de corte σ y un valor crítico de esta σ_c . La ecuación (15) explica este modelo, si el valor crítico es superior a la tensión de corte el gradiente de velocidad es nulo y, en los otros dos posibles casos se cumplen las ecuaciones proporcionadas. Sin embargo, puede resultar más cómodo expresar el perfil de velocidad de este modelo, en función de U (magnitud relacionada con la velocidad del fluido), del radio de la tubería por el que circula el fluido H y el gradiente de presión del flujo K .

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{si } |\sigma| < \sigma_c \\ \sigma = \sigma_c + \mu \dot{\gamma} & \text{si } |\sigma| > \sigma_c \\ \sigma = -\sigma_c + \mu \dot{\gamma} & \text{si } |\sigma| < -\sigma_c \end{cases} \quad (12)$$

$$U = \frac{1}{2\mu} \begin{cases} K(H^2 - y^2) - 2\sigma_c(y + H) & \text{si } -H < y < -\sigma_c/K \\ K(H - (\sigma_c/K))^2 & \text{si } -\sigma_c/K < y < \sigma_c/K \\ K(H^2 - y^2) + 2\sigma_c(y - H) & \text{si } \sigma_c/K < y < H \end{cases} \quad (13)$$

En la Figura 10 podemos ver una comparación entre el fluido newtoniano y un fluido del modelo de Bingham, el primero presenta curvatura por su zona central mientras que el segundo presenta una barrera inquebrantable, parecida a un cilindro macizo. Este comportamiento puede observarse en la pasta de dientes, que sirve como ejemplos a los fluidos estudiados por este modelo.

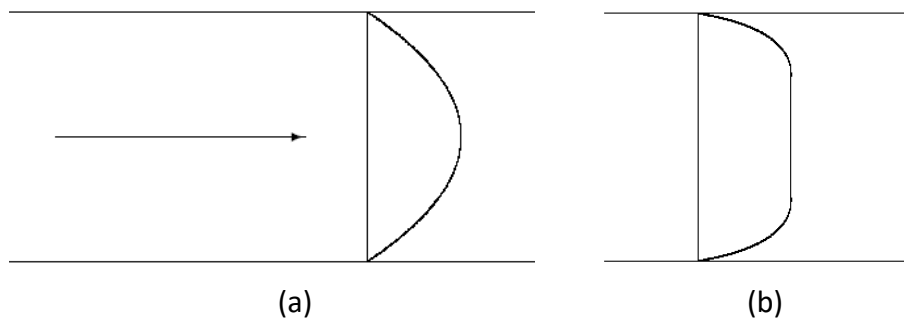


Figura 10. (a) Fluido newtoniano circulando por una tubería (b) Fluido modelado por Bingham circulando por una tubería

[48]

En la práctica se observa que los fluidos tienen memoria, ya que si una velocidad de deformación se mantiene en el tiempo, la deformación que se supone que se tiene que alcanzar no se alcanza rápidamente. Se define un fluido linealmente viscoelástico como aquel que tiene una relación lineal entre la tensión y la deformación y las derivadas de estas. En la siguiente expresión aparece la relación por medio de una integral, donde $G(t)$ es el módulo de relajación de un fluido:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (14)$$

Se considera que la función $G(t)$ es nula para tiempos inferiores a cero y para $t \geq 0$ existen dos modelos: el de fluido viscoso, en el que $G(t) = \eta\delta(t)$, o el de sólido linealmente elástico, donde $G(t) = G_0$.

Para estudiar el comportamiento reológico de fluidos viscoelásticos generalmente se utiliza un sistema en el que se introduce el fluido entre dos placas metálicas. A continuación, se realizan experimentos en los que se modula la tensión aplicada de forma escalonada, tal que el fluido tiene tiempo suficiente para relajarse y perder la memoria anterior antes de que se aplique de nuevo deformación. Suponiendo que la deformación se aplica un tiempo T muy corto, la tensión tiene la siguiente expresión:

$$\sigma(t) = \frac{1}{T} \int_{-T}^0 G(t - t') dt' \approx G(t) \quad (15)$$

De esta forma, el módulo de relajación $G(t)$ se corresponde con la respuesta del fluido a una deformación unitaria instantánea.

En otras ocasiones, cuando en la práctica este tipo de experiencias son difíciles de llevar a cabo, normalmente se prefiere realizar experimentos oscilatorios. Para ello se utilizan reómetros en los cuales existen dos placas paralelas, una fija y otra rotatoria. El fluido se deposita entre ellas, de forma que la distancia que las separe sea muy pequeña en comparación con el radio de las placas, y a continuación, la placa libre comienza a rotar tal que la deformación sea armónica:

$$\gamma(t) = \alpha \sin(\omega t) \quad (16)$$

Donde γ es la deformación, α la amplitud y ω la frecuencia angular.

Suponiendo que la deformación comenzó con mucha antelación ($t \rightarrow -\infty$) en un instante t la tensión para un material viscoelástico puede expresarse, haciendo el cambio de variable $s = t - t'$, como una transformada de Fourier:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \alpha \omega \int_0^{\infty} G(s) \Re[\exp[i\omega(t - s)]] ds = \alpha \omega \Re \left[\int_0^{\infty} G(s) \exp[i\omega(t - s)] ds \right] \\ &= \alpha \omega \Re \left[\exp[i\omega t] \int_0^{\infty} G(s) \exp[-i\omega s] ds \right] \end{aligned} \quad (17)$$

$$G^* = i\omega \int_0^{\infty} G(s) \exp[-i\omega s] ds = G' + iG'' \quad (18)$$

Como no existe dependencia con el tiempo, el resultado será una constante compleja, que se conoce como módulo de cizalladura G^* . La parte real es el módulo elástico G' y la parte imaginaria el módulo viscoso G'' . Expresando la tensión en función de estos módulos se obtiene:

$$\sigma(t) = G'\gamma(t) + \frac{G''}{\omega}\dot{\gamma}(t) \quad (19)$$

La tensión de un material viscoso será:

$$\sigma(t) = \eta\dot{\gamma}(t) = \eta \alpha \omega \cos(\omega t) \quad (20)$$

Mientras que la uno puramente elástico:

$$\sigma(t) = \eta\dot{\gamma}(t) = G_0 \alpha \sin(\omega t) \quad (21)$$

A velocidades de deformación bajas, $\omega\tau \ll 1$, el módulo de cizalladura puede aproximarse a $G^* \approx iG_0\omega\tau$, actuando el material como un fluido viscoso con viscosidad $G_0\tau$. Por el contrario, en el régimen de deformaciones elevadas, $\omega\tau \gg 1$, $G^* \approx G_0$ y el material actúa como un sólido elástico de módulo G_0 [24].

Se puede definir la tangente de pérdidas como:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (22)$$

donde δ se refiere al desfase entre deformación y esfuerzo. Si el material es elástico están en fase, si es viscoso están en desfase y si el viscoelástico el valor de δ estará entre 0° y 90° .

Para estudiar las propiedades reológicas de las diferentes composiciones preparadas, se llevaron a cabo tres experimentos en el CITIUS con el reómetro *Discovery HR-3* que funciona con el software *TA Instruments Trios*. Cada mezcla fue sometida a un barrido de frecuencias y una rampa de calentamiento y enfriamiento. Es importante destacar que solo se estudió la reología de las composiciones de 4wt%, 8wt% y 16wt% de contenido en sílice.

Para el barrido de frecuencias se estableció una temperatura de 20°C y se aplicaron frecuencias desde $0,1 \text{ rad/s}$ hasta 100 rad/s . Para las rampas de temperaturas, se

realizaron primero ensayos de calentamiento de 15°C a 45°C manteniendo una frecuencia angular de 2 rad/s y, posteriormente, ensayos de enfriamiento desde 45°C hasta 15°C a la misma frecuencia angular.

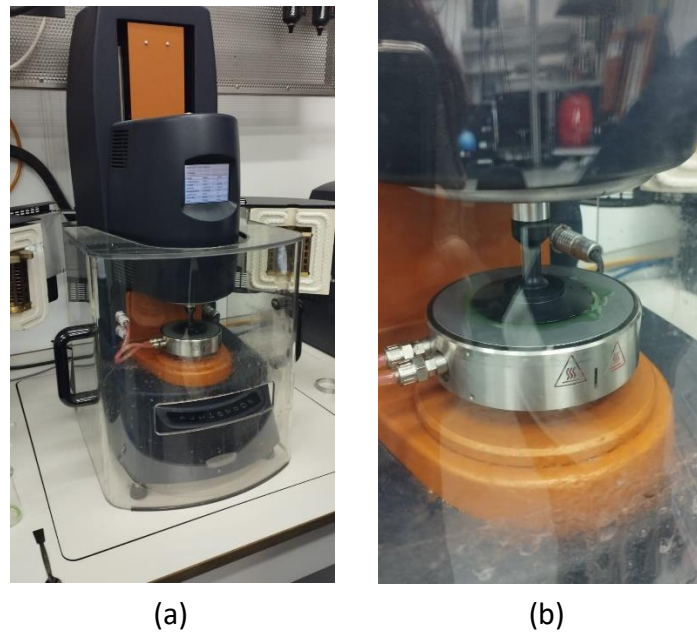


Figura 11. (a) Reómetro Discovery HR-3 (b) Composición entre discos durante ensayo

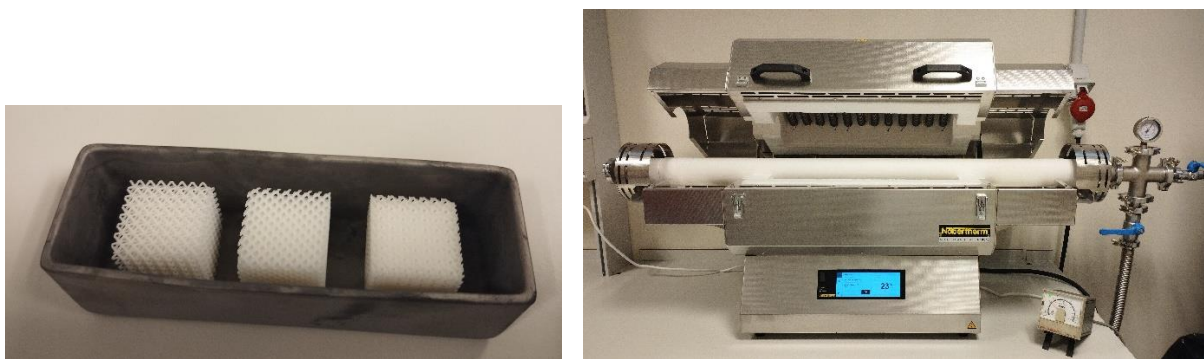
vi. Pirólisis

La pirólisis es un proceso irreversible termoquímico al que se someten sólidos y fluidos a altas temperaturas en una atmósfera inerte para descomponerse en volátiles primarios. Durante este proceso se producen una descomposición termal primaria, una reacción de deshidrogenación, una polimerización secundaria y reacciones de oxidación (en el caso en el que no se obtenga una atmósfera completamente libre de oxígeno).

Generalmente se aplica a materiales orgánicos, los cuales sufren una carbonización en la que un compuesto de alto peso molecular se descompone para producir un residuo sólido con mayor contenido en carbono y otros productos volátiles. Aparte de los materiales orgánicos, la pirólisis también puede aplicarse a materiales inorgánicos y a disoluciones acuosas [26].

Las piezas impresas en 3D por estereolitografía pueden someterse a pirólisis. Se producirá una contracción de la pieza, así como una pérdida de masa que provocará un aumento en la

densidad del cuerpo [27]. Para ello, se utilizan los cubos reticulares impresos con geometría giroide y densidad relativa desde 10% hasta 40%. En primer lugar, se sometieron las piezas a una rampa de temperatura que alcanzaba los 1000°C y hacía colapsar a algunas de ellas. En vista de los resultados, se decidió realizar un calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar los 400°C, temperatura a la que se realiza una estabilización durante 4 horas. Posteriormente, se realiza otro calentamiento con la misma velocidad hasta alcanzar los 900°C, y se estabiliza durante 4 horas a esa temperatura. Para conseguir la atmósfera inerte, se utiliza nitrógeno como gas de arrastre. Como las piezas impresas tienen una geometría reticular, los gases pueden atravesar con facilidad la pieza, evitando así fisuras y roturas. En caso de que el calentamiento sea muy rápido o los gases no puedan atravesar el objeto impreso correctamente, la pieza colapsará. Si se produjera la reducción carbotérmica de la sílice en Si y se hiciera reaccionar con C , podría producirse SiC , pero en este trabajo no se estudia.



(a) (b)
Figura 12. (a) Piezas colocadas en recipiente para someterlas a pirólisis (b) Horno Nabertherm

En la Figura 12 (a) podemos ver cómo se colocaron las piezas en el recipiente para someterlas a pirólisis y en la (b) el tipo de horno que se usó. En el horno se estableció la rampa de temperatura deseada y se llevaron a cabo diferentes ensayos, para distintas geometrías y composiciones. Cada ensayo duró aproximadamente unas 10 horas, aunque para poder abrir el horno y sacar las muestras se necesitó más tiempo hasta que se enfriara.

Primero se introdujeron tres retículas con geometría bcc, diamante y giroide. Posteriormente, las piezas impresas con resina de 0wt%, 4wt%, 8wt% y 16wt% se introdujeron retículas cuya densidad relativa variaba desde 10% hasta 40%.

vii. SEM

En 1965 se desarrolla la microscopía electrónica de barrido (SEM) para poder observar muestras tridimensionales con mayor resolución que a simple vista. Unos 30 años antes Knoll estableció las bases de este tipo de microscopía, casi al mismo tiempo que se desarrolló la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Ambas técnicas presentan muchos puntos en común, como pueden ser la necesidad de alto vacío y el uso de lentes para ampliar y enfocar la imagen. Si bien, las diferencias son destacables. En TEM el haz electrónico empleado es estático y no puntual, mientras que en SEM se trata de un haz móvil y puntual. En cuanto a las muestras, en SEM se pueden estudiar muestras íntegras mientras que en TEM es necesario tomar secciones ultrafinas de esta. Además, en TEM se utiliza una lente proyectora (que en SEM no aparece) y se obtiene un mayor aumento y resolución que en SEM [28].

Este tipo de microscopía se basa en la emisión de electrones de alta energía por un cañón electrónico de tungsteno que pasan por una cámara donde se ha hecho vacío. Un conjunto de lentes colima el haz hasta hacerlo puntual, de forma que es capaz de llegar a toda la superficie de la muestra analizar. Cuando el haz interacciona con la muestra, se emiten electrones secundarios que son captados por un detector que registra las señales de la interacción, que posteriormente darán lugar a la imagen del objeto sobre una pantalla. En la Figura 13 podemos observar los componentes de este tipo de microscopio, donde se puede observar la trayectoria del haz de electrones. Cada uno de los componentes va eliminando aquellos electrones que se desvían del eje óptico, por lo que la intensidad del haz disminuye en su recorrido. La imagen que forma este tipo de microscopio es virtual y se observa en el ordenador. Para conseguir imágenes con alta resolución el haz debe tener una sección mínima sobre el objeto a analizar [29].

Para la realización de este trabajo, se usó el Microscopio Electrónico de Barrido de alta Resolución *Teneo* del CITIUS. Este consta de una platina motorizada en 6 ejes, de una fuente de electrones de emisión de campo tipo Schottky, aumentos de 12X a 1000kX y un voltaje de aceleración de 0,2 a 30kV. Con el software usado se pueden ver simultáneamente señales de hasta 4 detectores y barrer grandes áreas de trabajo. En el portamuestras pueden colocarse hasta 18 muestras horizontalmente y 3 giradas 45° [30].

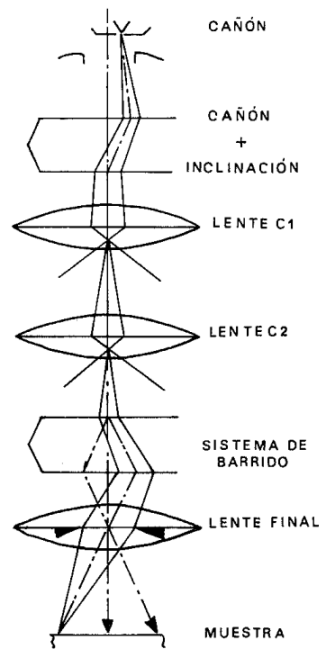


Figura 13. Componentes de la Microscopía Electrónica de Barrido [28]

El objetivo de esta parte experimental es observar la morfología de las muestras impresas y pirolizadas, tanto para ver cómo se depositan las capas de impresión como para detectar imperfecciones o presencia de partículas y cambios debido a la pirólisis. Es por ello que se decidió observar las muestras impresas sin sílice desde una densidad relativa de 10% hasta un 40%, todas las piezas impresas con un 20% de densidad relativa (0wt%, 4wt%, 8wt% y 16wt%), las muestras con 16wt% en sílice con un 30% y 40% de densidad relativa (por ser las que mayor contenido en sílice tenían) y sílice comercial AEROSIL OX50.

En nuestro caso, como las muestras estaban todas pirolizadas, no fue necesario metalizarlas ya que el carbono amorfo es un conductor eléctrico. Para observar las muestras sin pirolizar se habría tenido que usar una cinta de cobre que la cubriera y posteriormente habría que haber sometido al conjunto a un recubrimiento por sputtering, en el que platino se deposita sobre la muestra para hacerla conductora. De lo contrario, no llegarían electrones secundarios al detector y no se formaría imagen.

Para la preparación del portamuestras con las piezas impresas y pirolizadas a observar, se utilizaron unos pines en los que se puso una cinta de doble cara de carbono para que la muestras quedaran pegadas y no se movieran. La sílice en polvo se depositó directamente

sobre la cinta. De forma general, tras colocar las muestras (como puede verse en la Figura 14) se cierra el dispositivo y se aplica vacío, se coloca la plataforma tal que se vean las muestras correctamente, se establece la distancia de trabajo teniendo en cuenta qué muestra es más alta y se enfoca. Después, se van observando las partes de interés de la muestra y se pueden guardar imágenes de estas.

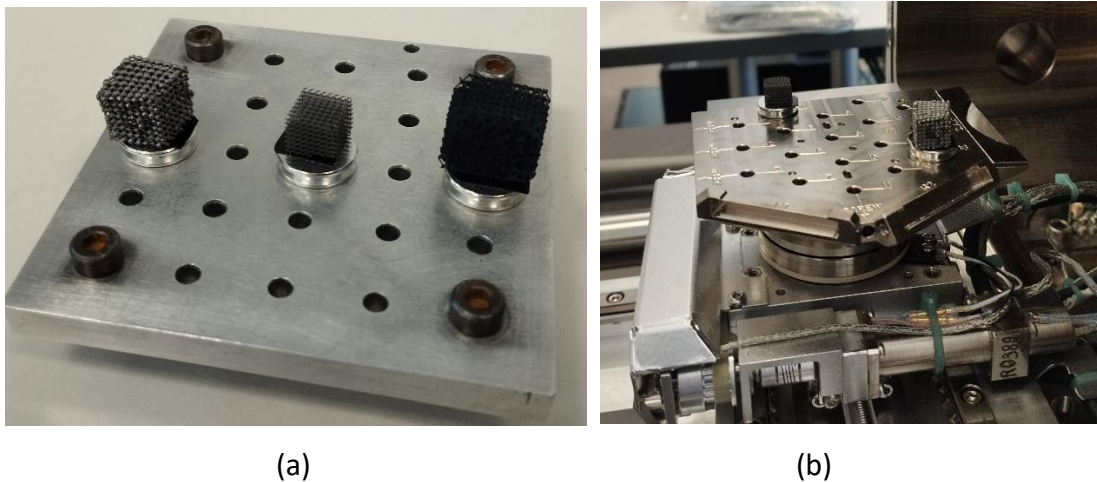


Figura 14. (a) Muestras colocadas en el portamuestras (b) Portamuestras en microscopio

viii. Tomografía

La tomografía es una técnica ampliamente usada en medicina y en ciencia de materiales en la que se obtienen imágenes por secciones. Para ello, una fuente de rayos X recorre el cuerpo a estudiar. El haz de RX empleado cumple la ley de Beer-Lambert mencionada con anterioridad. Según el coeficiente de atenuación del cuerpo estudiado, variará el color de la imagen obtenida. Aquellas partes que absorban más radiación tendrán un color más claro. En la tomografía computarizada se obtienen imágenes compuestas por voxeles, que son matrices tridimensionales de píxeles que representan la atenuación media en ese elemento volumétrico [31].

En nuestro caso, el objetivo de usar la tomografía computarizada es observar si la sílice está uniformemente dispersa en la matriz de resina y conocer la distribución de tamaño de poros en las muestras de estudio. Para ello, se analizaron piezas impresas con diferentes contenidos en sílice con el tomógrafo *Xradia 610 Versa* del CITIUS.

4. Resultados y discusión

En este apartado se recogen los resultados obtenidos durante cada una de las partes experimentales llevadas a cabo. Se muestran imágenes y gráficas de las que se obtendrá información crucial para entender los resultados obtenidos.

i. Distribución del tamaño de partículas de la sílice

Gracias al fenómeno de la dispersión de luz estática se ha podido someter a la muestra de SiO_2 AEROSIL OX50 al proceso de difracción láser y de esta forma obtener la distribución de tamaño de partículas.

Con el desarrollo posterior a este paso del procedimiento experimental se ha advertido que la distribución de partículas obtenida en este apartado no era de las partículas en sí, sino de los conglomerados de partículas que se forman en esta muestra. Cada conglomerado está compuesto por agregados de partículas de sílice de tamaño inferior. Más adelante, en el apartado viii se obtendrá una estimación del tamaño de partículas y se podrán observar los aglomerados de estas.

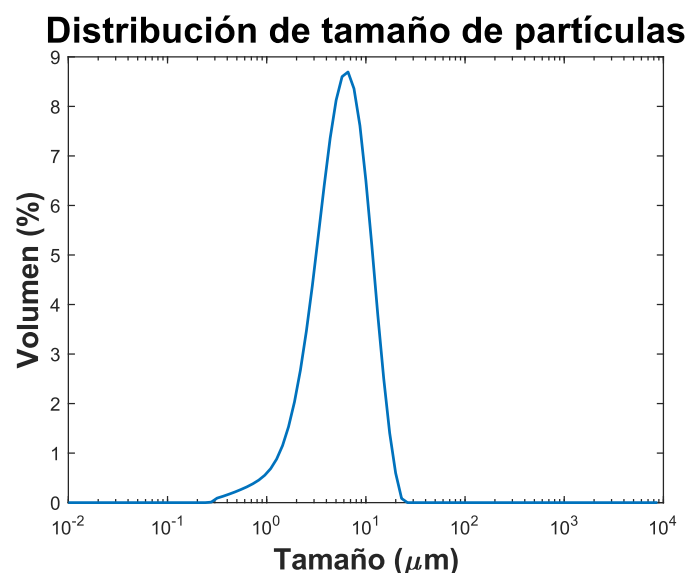


Figura 15. Distribución del tamaño de partículas de la sílice AEROSIL OX50

De esta forma, en la Figura 15 se observa que por debajo de $1 \mu\text{m}$ solo hay un 2,59% de volumen de la sílice y por encima de los $20 \mu\text{m}$ un 0,08%. El 97,33% de los conglomerados

tiene un tamaño entre $1 - 20 \mu m$. El máximo porcentaje de volumen se obtiene para un tamaño de aproximadamente $6,6 \mu m$. El valor medio para el tamaño de conglomerado es de $6,413 \mu m$.

ii. Isotherma de adsorción de la sílice. Ecuación de BET

Con el equipo ASAP 2420 hemos podido obtener satisfactoriamente la isoterma de adsorción de la sílice y la ecuación de BET para esta muestra.

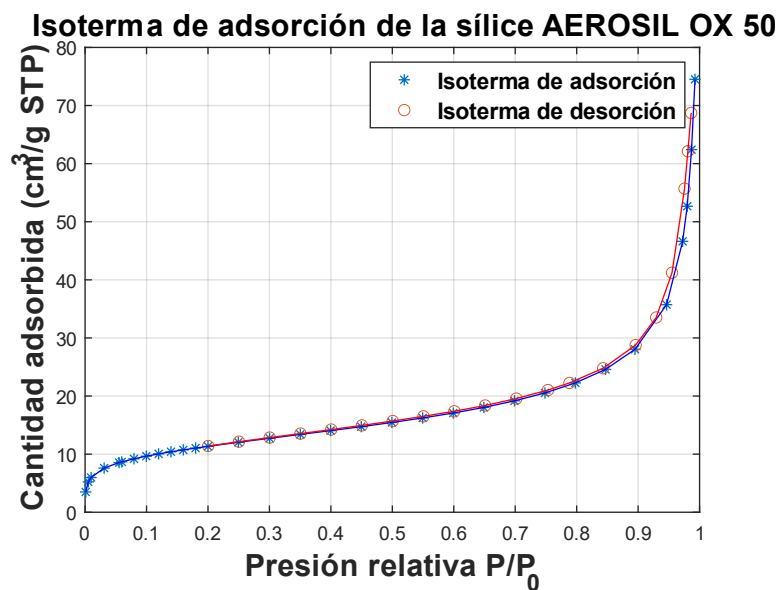


Figura 16. Isotherma de adsorción la sílice AEROSIL OX 50

En la Figura 16 podemos la isoterma de adsorción y desorción que se obtiene para la muestra de sílice. Comparándola con los tipos de isoterma que se estudiaron en la Figura 4, podemos considerar que se trata de una isoterma de tipo II, por lo que nuestro sólido es macroporoso. Además, en torno a la presión relativa 0,05 se observa el punto en el que se adsorbe una monocapa por completo. La ecuación de BET ajustada a los datos experimentales obtenidos se encuentra en la Figura 17, donde podemos ver que el ajuste se ha realizado con éxito. En la Tabla 3 se encuentran los parámetros de la ecuación. Como podemos observar, el coeficiente de correlación R^2 es muy próximo a la unidad. A partir de la pendiente y la

ordenada en el origen se puede hacer el cálculo del área específica de BET, cuyo valor es de $(41,2 \pm 0,1) m^2/g$. El fabricante de la sílice indicaba que este valor estaría entre los 35 y $65 m^2/g$, por lo que podemos darlo por válido.

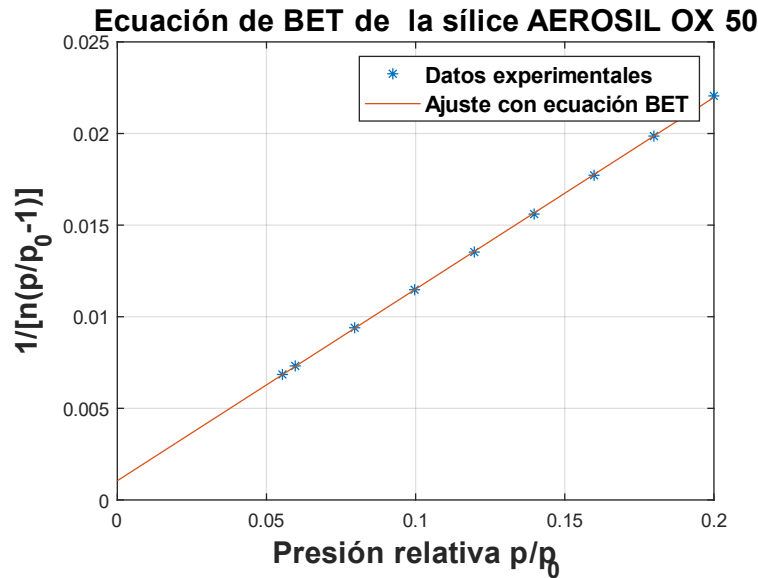


Figura 17. Ecuación de BET de la sílice AEROSIL OX 50

Área específica de BET	$(41,20 \pm 0,13) m^2/g$
Pendiente	$(0,1046 \pm 0,0003) g/cm^3$
Ordenada en el origen	$(0,00105 \pm 0,00004) g/cm^3$
C	100,835
n	$9,4646 cm^3/g$
R^2	0,99996
Área de sección transversal	$0,1620 nm^2$

Tabla 3. Parámetros de la recta de ajuste con la ecuación de BET

iii. Impresión 3D

La impresión 3D de las geometrías seleccionadas es el primer paso que debemos tomar para conocer si las mezclas preparadas son buenas candidatas para la impresión de materiales cerámicos por estereolitografía.

La primera geometría elegida fue la de un cuadrado de 1cm de lado y aproximadamente 2mm de espesor (Figura 18). En el archivo en *Chitubox* se generaron 15 cuadrados de este

tipo. La impresión de los cuadrados se realizó con éxito para todas las mezclas preparadas, desde la resina con 0wt% de sílice hasta la que contenía un 23,2wt%. En estas piezas se pueden identificar tres partes de interés: la superficie que está en contacto con la plataforma de impresión (textura rugosa), la superficie de la última capa de impresión (textura lisa) y los bordes, donde se pueden observar las distintas capas de impresión.

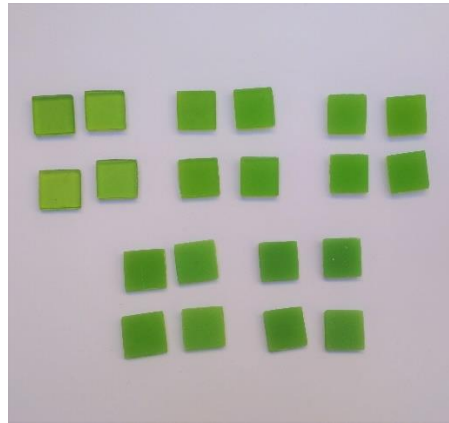
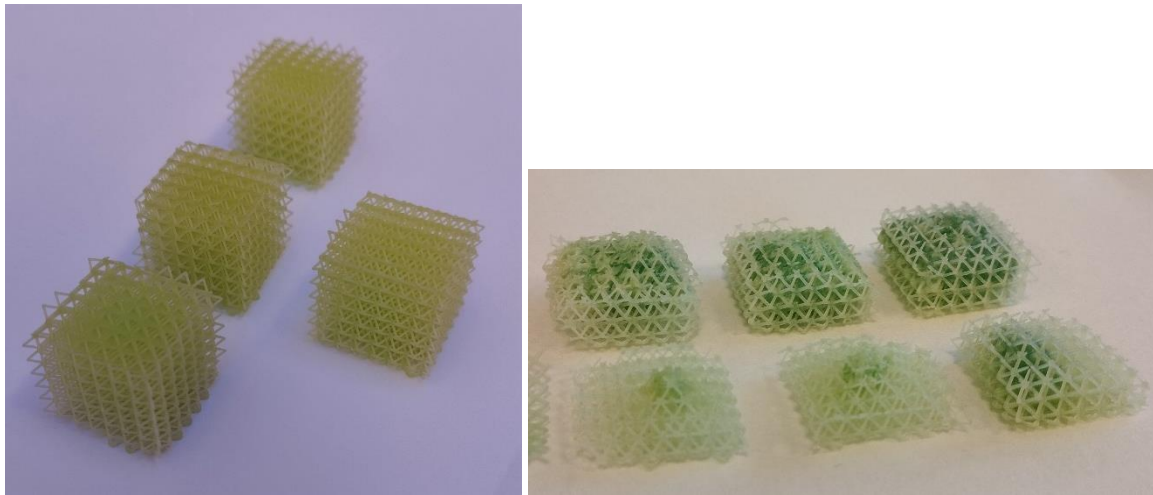


Figura 18. Cuadrados impresos. 1ª fila: 0wt%, 4wt%, 8wt%, 2ª fila: 16wt%, 23,2wt%

La segunda geometría es un cubo reticulado, que presenta unos filamentos muy finos que podrían poner a prueba la calidad de impresión de las composiciones preparadas. En este caso es posible imprimir 8 cubos a la vez (Figura 19 (a)). La impresión se realiza con éxito en las resinas desde 0wt% de sílice hasta 16wt%. La mezcla que contiene 23,2wt% de sílice no es capaz de imprimir esta geometría.

Como podemos ver la Figura 19 (b) salen 6 cubos incompletos. El principal motivo por el que esto ocurre es que la viscosidad de la mezcla es muy alta y la resina no fluye entre capa y capa lo suficiente como para que todo el tanque quede cubierto homogénea y uniformemente. Una solución podría ser utilizar un tanque que tenga acoplado unas paletas similares a un parabrisas que ayuden a la resina a fluir correctamente entre capa y capa. Otra alternativa sería disminuir la velocidad de elevación de la plataforma para que la resina tuviese más tiempo para fluir hacia el centro de la cubeta.



(a)

(b)

Figura 19. (a) Cubos reticulados impresos. 1ª fila: 0wt%, 4wt%, 8wt%, 2ª fila: 16wt% (b) Cubos reticulados impresos insatisfactoriamente para resina 23,2wt%

En la siguiente tabla se recogen los valores medios de masa de los cuadrados y los cubos reticulares:

wt%	$(masa_{cuadrados} \pm 0,0001)(g)$	$(masa_{cubos} \pm 0,0001)(g)$
0	0,2554	0,8923
4	0,2634	0,8439
8	0,2495	0,9138
16	0,2656	1,0120
23,2	0,2884	-

Tabla 4. Valor medio de las masas de los cuadrados y cubo reticulados impresos para las diferentes mezclas preparadas

Para someter a pirólisis objetos impresos en 3D por estereolitografía se generaron cubos con geometría giroide variando la densidad relativa de sólido desde 10% a 40% (Figura 20). En este caso se utilizó la resina Elegoo Mars blanca, con las fracciones en sólido que aparecen en la Tabla 4. Utilizando las resinas de 8 wt% y 16wt% aparecieron problemas imprimiendo los cubos de menor densidad relativa y salieron incompletos, ya que los filamentos eran muy finos y la adhesión entre capas no fue la correcta.

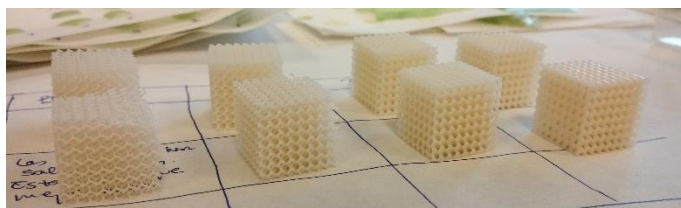


Figura 20. Cubos reticulados con geometría giroide con densidad relativa desde 10% hasta 40%

iv. Estudio de la profundidad de curado

En este apartado experimental se imprimieron 15 cuadrados separados cuyo tiempo de exposición variaba de 5s en 5s (Figura 21). Se repitió el experimento con todas las mezclas preparadas con la resina verde que aparecen en la Tabla 2, sin embargo, como posteriormente se decidió no trabajar con la resina de 23,2wt% por su mala impresión y mal comportamiento en el resto de experimentos, no se estudia.



Figura 21. Cuadrados impresos para medir la profundidad de curado para las distintas mezclas preparadas. Comenzando desde arriba a la izquierda: cuadrados de resina 0wt%, escalera de resina 0wt% (descartada), cuadrados de resina 8wt%, cuadrados de resina 4wt%, cuadrados de resina 23,2wt% (descartada), cuadrados de resina 16wt%

Como se puede observar en la Figura 22, la profundidad de curado aumenta a medida que disminuye el contenido en sílice, lo cual pone de manifiesto la absorción de luz por estas partículas. Además, para cada una de las composiciones se observa una especie de curvatura cada 5 puntos de datos. Esto coincide con que los cuadrados se imprimieron en 3 filas de 5 cuadrados cada una. Se puede pensar que la iluminación en la pantalla de la impresora 3D

cambia porque su intensidad no es uniforme. Para la resina 0wt% y 4wt% se puede observar la dependencia lineal (en escala semilogarítmica) del tiempo de exposición con la profundidad de curado en los primeros puntos, por lo que se verifica la ley de Beer-Lambert como se predijo. Para las demás composiciones se puede observar que la tendencia de los puntos es similar, pero es menos evidente debido a que los saltos en intensidad son más pronunciados. Es por ello, que se realiza un ajuste logarítmico para las composiciones de resina 0wt% y 4wt% del tipo $a \cdot \log(t)$ obteniéndose, respectivamente un R^2 de 0,8873 y 0,9232. Estos valores tan bajo tienen sentido debido a las curvaturas que aparecen para cada composición.

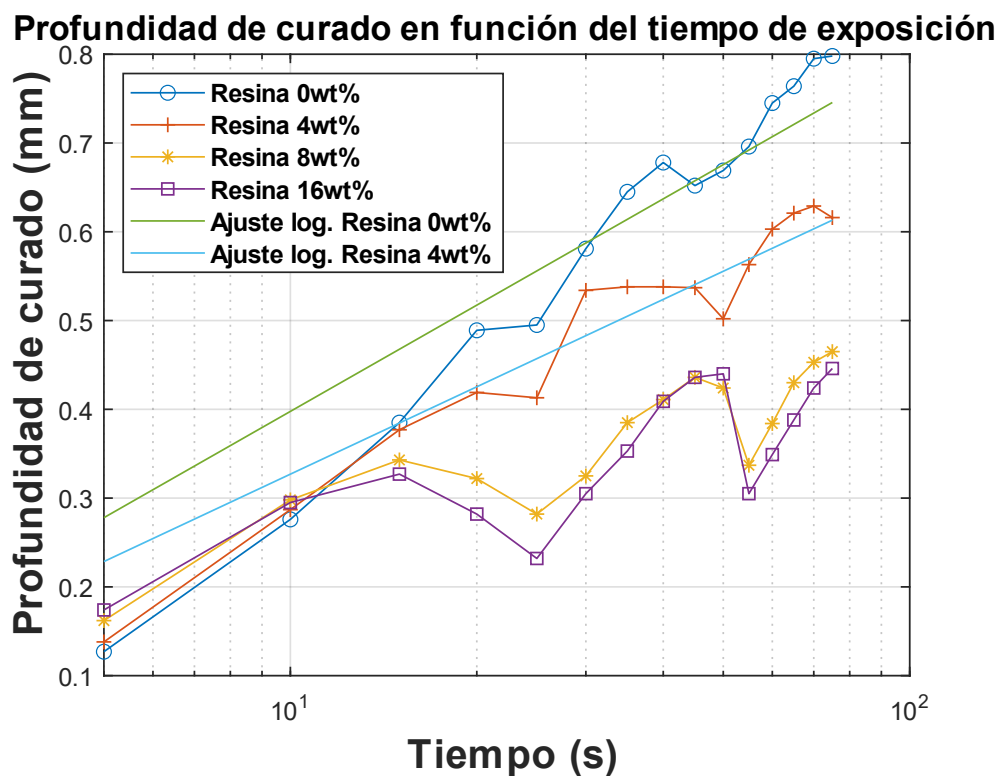


Figura 22. Profundidad de curado en función del tiempo de exposición a la luz UV

v. Espectrometría visible-ultravioleta

Una vez realizados los experimentos espectrométricos de las diferentes composiciones de resina y sílice se observa que a mayor concentración de sílice, mayor es el valor de la absorbancia. Esto tiene sentido ya que mientras mayor sea el número de partículas presentes, mayor intensidad del haz incidente se absorberá. En la Figura 23 (a) podemos observar conjuntos de picos muy pronunciados en diferentes zonas de cada espectro. Estos no serán

relevantes, ya que se deben a que el cociente $\frac{I}{I_0}$ es muy pequeño y el valor de la absorbancia α alcanza valores muy altos fuera del rango del instrumento empleado. En la Figura 23 (b) se ha restringido el espectro a longitudes de onda entre los 550 nm y 650 nm, pudiéndose observar que en torno a la longitud de onda del color verde, justamente el color de la resina que se empleó para las diferentes mezclas, la absorbancia es baja (y por lo tanto la reflectancia será alta), mientras que aparece un pico a la longitudes de onda superiores que se absorberán al incidir la radiación en la muestra.

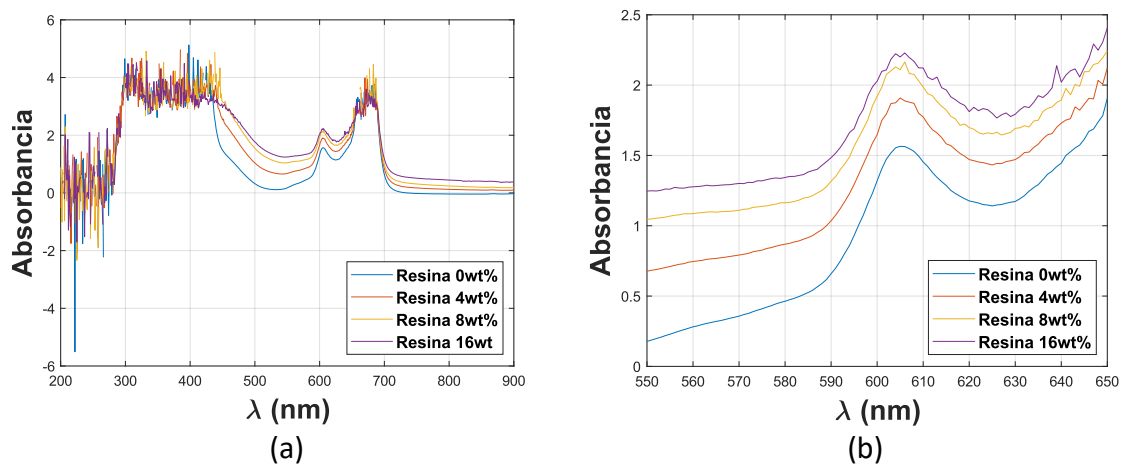


Figura 23. (a) Absorbancia de las diferentes composiciones frente a la longitud de onda. (b) Absorbancia de las diferentes composiciones frente a la longitud de onda en torno a la longitud de onda del color verde

vi. Caracterización reológica

El estudio de las propiedades reológicas de las diferentes composiciones preparadas solo se realizó con las resinas verdes de composiciones 4wt%, 8wt% y 16wt%. La resina sin sílice (0wt%) presentaba una viscosidad muy baja, por lo que los ensayos de barrido de frecuencias y rampas de temperaturas no daban una información fiable, razón por la que no se han incluido en este apartado

En la Figura 24 podemos observar las variaciones de la viscosidad frente al cambio en frecuencia angular. Para una frecuencia angular dada, al aumentar el contenido en sílice de la composición, aumenta también la viscosidad, debido a que el contenido en sólido es mayor.

Además, podemos ver como para una misma composición la viscosidad varía significativamente a frecuencias bajas y después se mantiene.

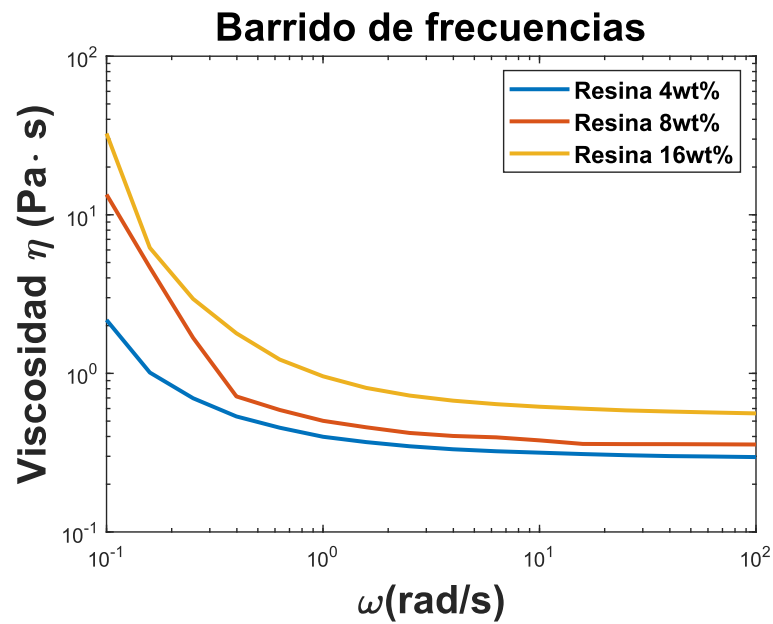


Figura 24. Barrido de frecuencias para las resinas con 4wt%, 8wt% y 16wt% de sílice

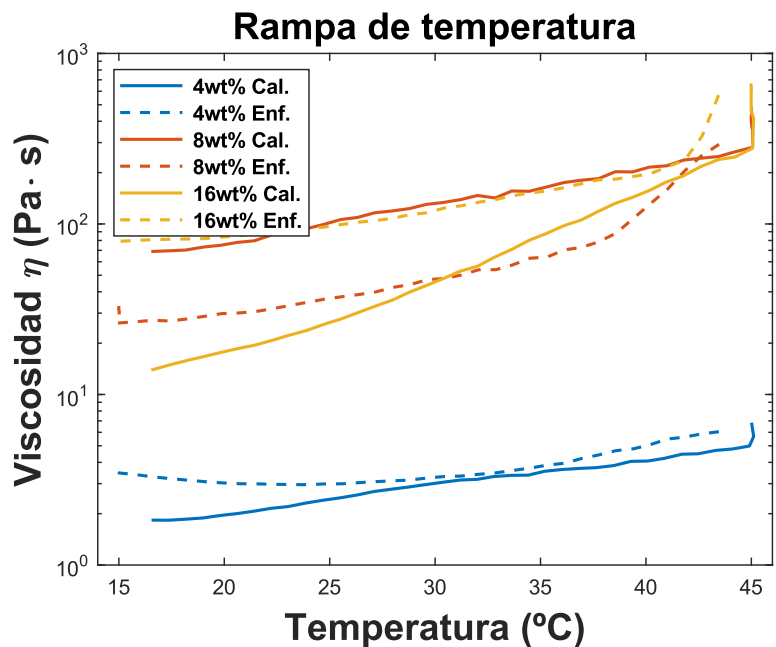


Figura 25. Rampas de calentamiento y enfriamiento para las resinas con 4wt%, 8wt% y 16wt% de sílice

En la Figura 25 aparecen las rampas de calentamiento y enfriamiento para las distintas composiciones. Con líneas continuas se representan los datos obtenidos para las rampas de calentamiento y con líneas discontinuas los datos obtenidos para las rampas de enfriamiento. De nuevo, podemos ver que a mayor contenido en sílice, mayor viscosidad para una temperatura dada. Tomando la composición de 4wt% como referencia, podemos observar que existen pequeñas variaciones entre los ensayos de calentamiento y enfriamiento. Por el contrario, para las otras dos composiciones sí que es más notable la histéresis, ya que la viscosidad al calentarse y al enfriarse toma valores diferentes para una misma temperatura. Es importante tener en cuenta que las resinas empleadas son fotosensibles y que con la luz natural pueden endurecerse. Para evitarlo, se cubrió el reómetro con papel de aluminio, pero algunas partes podría no haberse cubierto correctamente. Además, como el ensayo de enfriamiento se hizo posteriormente al de calentamiento, podrían haberse visto afectadas las propiedades y esto explicaría el cambio de comportamiento entre las rampas de temperatura.

vii. Pirólisis

En la Figura 26 podemos observar el resultado de pirolizar las muestras con diferentes composiciones y geometrías. Comenzando por la primera foto, primero se pirolizaron muestras con diferentes geometrías para observar posibles variaciones. Estas muestras no contienen sílice. Estas tres piezas fueron impresas con el mismo tamaño. Sin embargo, se observa que tras la pirólisis existen diferencias en las dimensiones. Las estructuras más compactas son las que menos contracción sufren, ya que tienen menos espacio libre en su estructura, mientras que las menos compactas son capaces de reducirse su tamaño más. Además, la estructura diamante presenta una fractura tras la pirólisis.

Posteriormente se introdujeron las retículas impresas para estudiar el comportamiento de muestras con geometría diamante y densidades relativas de 10% al 40%. En la Figura 26 las piezas de izquierda a derecha están en orden creciente de densidad relativa. Para la densidad relativa de 10% podemos ver que las piezas no están completas o, en el caso de la composición de 16wt% en sílice, ni siquiera aparece. Esto se debe a que durante la etapa de impresión 3D de estas, los filamentos eran tan finos que existían fallos de impresión. Tomando cualquier

composición como referencia se verifica que, a mayor densidad relativa, menos contracción se produce. No se ven cambios significativos a simple vista para piezas impresas con la misma densidad relativa y diferente porcentaje en sílice, aunque los siguientes resultados de SEM pondrán de manifiesto estas diferencias.

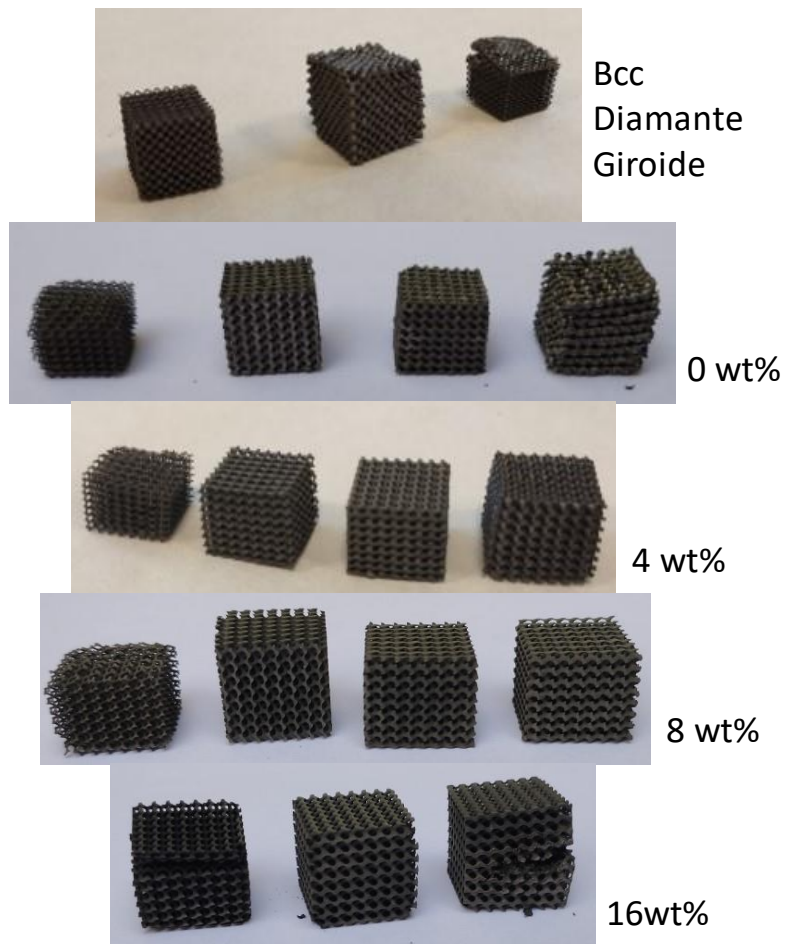


Figura 26. Piezas pirolizadas

En algunas de las piezas podemos observar fracturas perpendiculares a la dirección de impresión, lo cual podría indicar que entre las capas de impresión existen imperfecciones que han permitido a la grieta propagarse en esa dirección.

viii. SEM

Comenzamos con el polvo de sílice AEROSIL OX50 estudiado por SEM. En la Figura 27 podemos observar que el óxido de silicio comercial empleado en este trabajo presenta un aspecto granular, lo cual explica por qué se trata de uno de los polvos de sílice comerciales con menos superficie específica. Podemos hacer una estimación del tamaño de conglomerado a partir de la Figura 27 (a), obteniendo un valor aproximado de $17,7 \mu\text{m}$ para el conglomerado de la izquierda y de $11,5 \mu\text{m}$ para el de la derecha. Del estudio de la distribución de tamaño de los conglomerados obtuvimos que el 97,33% de los conglomerados tiene un tamaño entre $1 - 20 \mu\text{m}$, con lo que estos resultados concuerdan con los anteriores. De la Figura 27 (b) podemos estimar el diámetro de los granos de sílice, cuyo valor se encuentra entre $0,05 - 0,15 \mu\text{m}$.

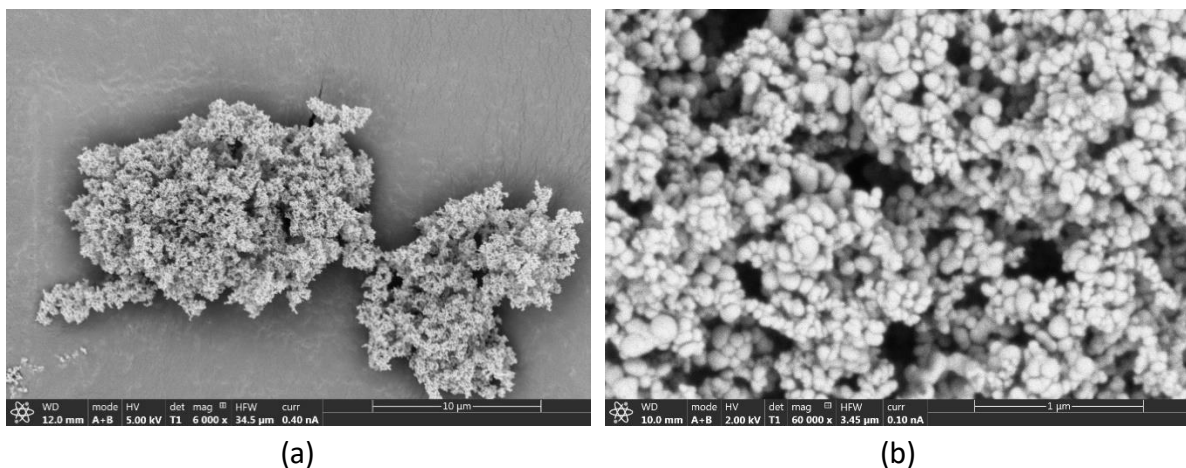


Figura 27. Polvo de sílice Aerosil OX50 (a) 6000x (b) 60000x

En la Figura 28 podemos observar las piezas compuestas únicamente por resina, pirolizadas y con las diferentes densidades relativas a la misma escala. En primer lugar, en todas las imágenes es posible observar las capas de impresión 3D. Aunque todas ellas se ven con la misma resolución, hay que recordar que a mayores densidades relativas se produce menos contracción, lo cual explica por qué en la densidad del 10% observamos la retícula y en las otras vamos observando otro tipo de estructuras, hasta llegar al 40%, donde observamos uno de los picos de la retícula. En segundo lugar, las esferas pequeñas blancas que se ven son polvo que se ha quedado atrapado dentro de las estructuras.

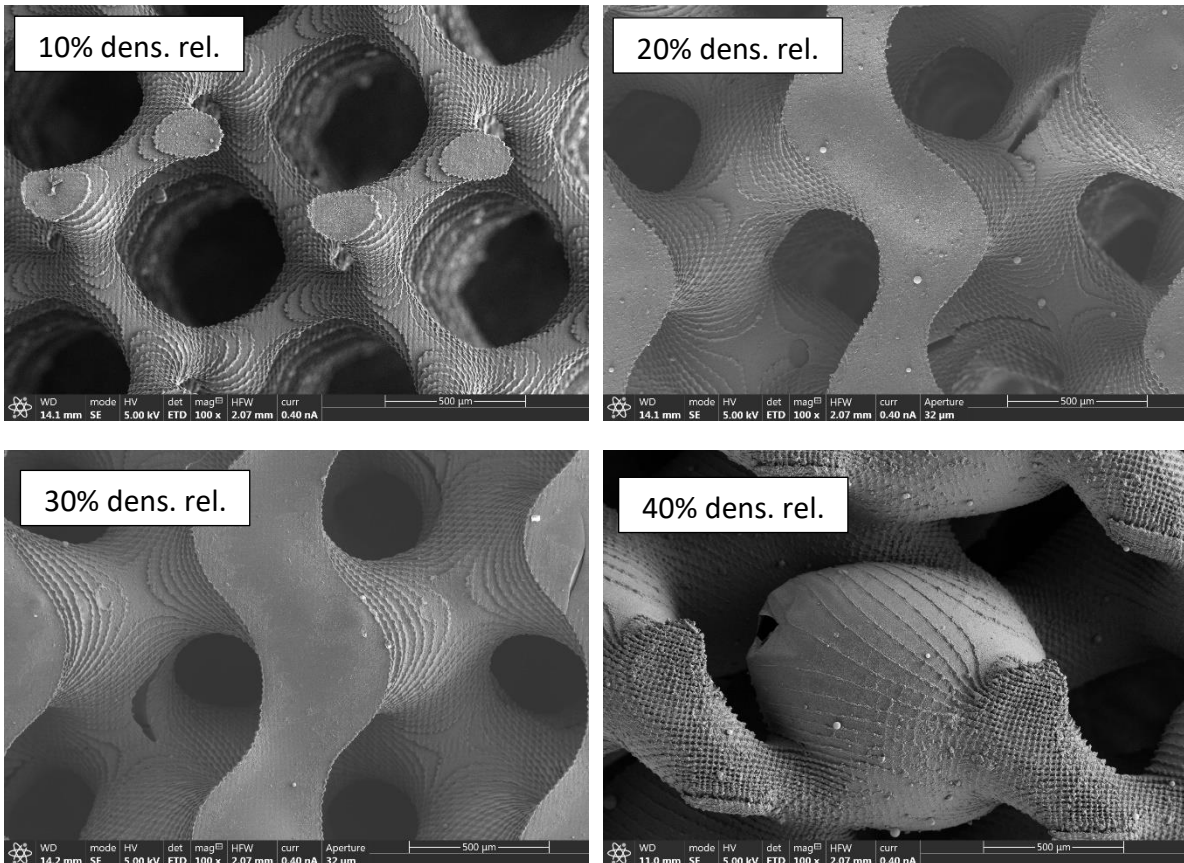


Figura 28. Geometría diamante Owt% vista a escala de 500 µm para las diferentes densidades relativas

A continuación, en la Figura 29 se ha fijado la densidad relativa del 20% y se exponen las imágenes obtenidas para las composiciones con diferentes contenidos en sílice vista a escala de 50 µm. Podemos observar como a medida que aumenta el contenido en sílice en la mezcla se observan más puntos blancos en las imágenes, indicando así mayor concentración de conglomerados de sílice en las muestras.

Por último, en la Figura 30 (a) se pone de manifiesto una de las conclusiones más destacables de esta parte experimental: la sílice evita que la estructura se hinche y se rompa. Si las capas de impresión 3D no han tenido tiempo de exposición a la luz UV suficiente, puede haberse quedado líquido atrapado, que durante la pirólisis se volatiliza provocando el hinchamiento de la retícula. Además, en la Figura 30 (b) se ha girado una muestra 90° y se observa la estructura de capas de la impresión 3D que existe.

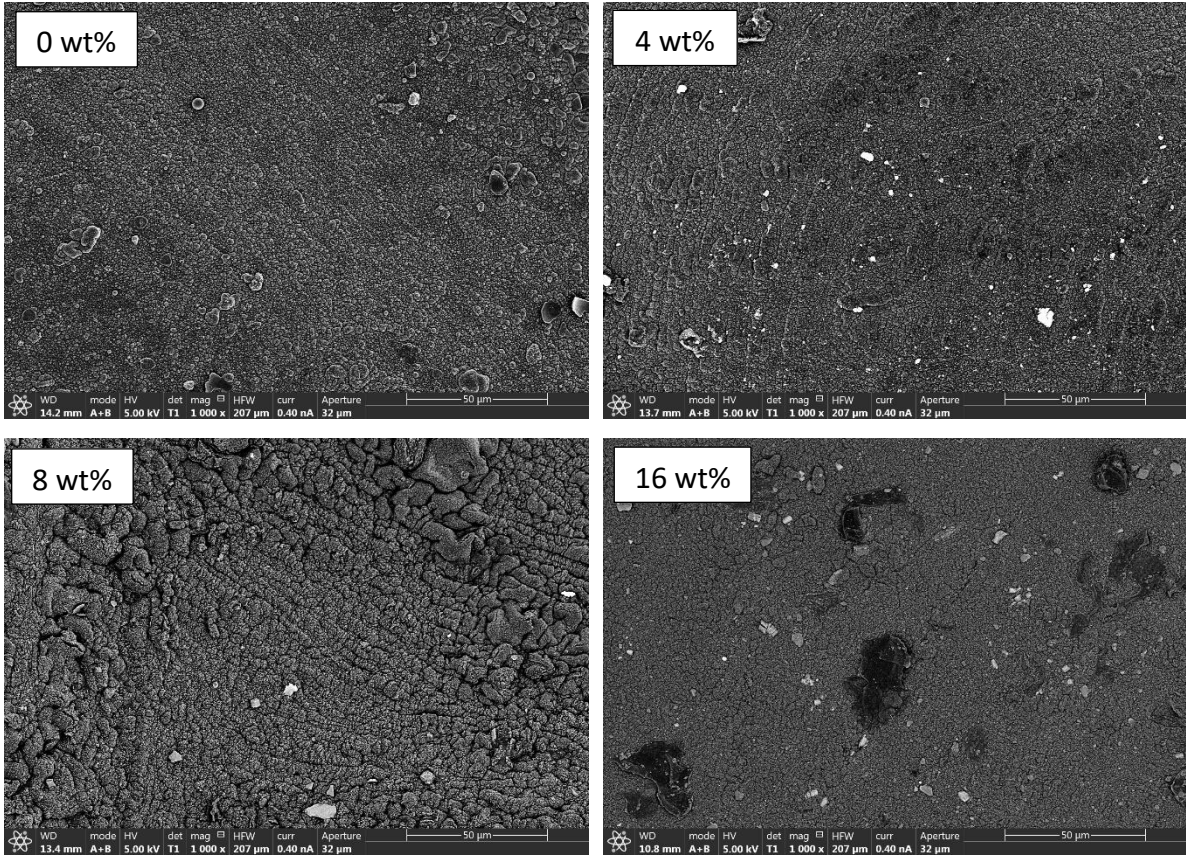


Figura 29. Imágenes obtenidas por SEM para las muestras con densidad relativa 10% para las diferentes mezclas

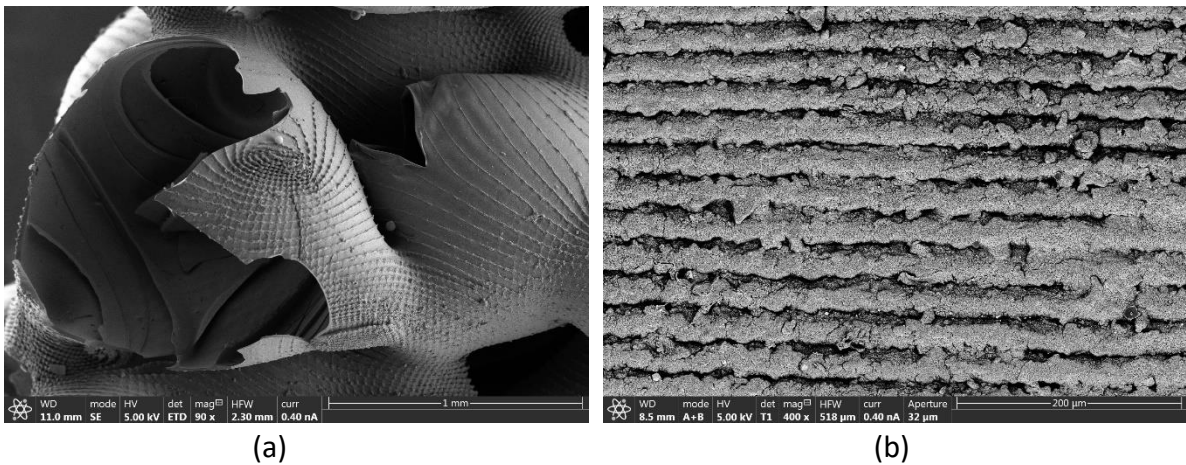


Figura 30. (a) Muestra de 0wt% y 40% de densidad relativa rota (b) Muestra de 16wt% y 30% de densidad relativa girada 90°

ix. Tomografía

Al analizar las diferentes piezas impresas por tomografía con el software *FIJI* se han seleccionado las imágenes que aparecen en la Figura 31. A medida que aumenta el contenido en sílice en las composiciones usadas para la impresión 3D aumenta la absorción de rayos X y por eso se ven las estructuras cada vez más blancas. Además, en las mezclas con más sílice presente se pueden observar que aparecen algunos aglomerados de esta. Sin embargo, de forma general, se ha comprobado que la distribución de sólido en la resina es uniforme y homogénea.

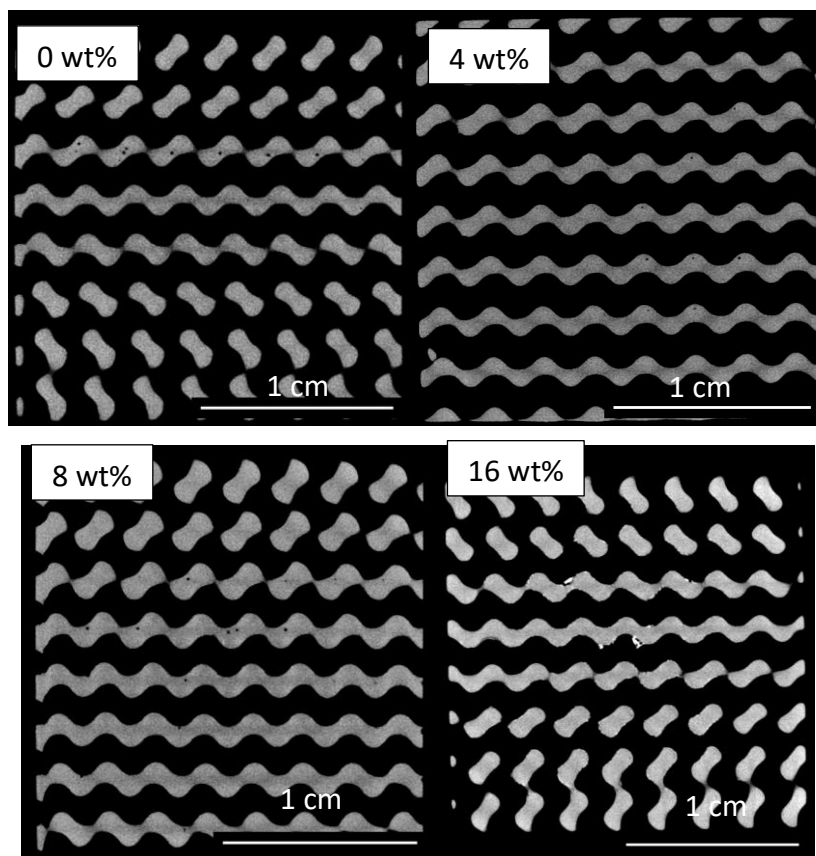


Figura 31. . Imágenes obtenidas por tomografía de piezas con diferente contenido en sílice

En la Figura 32 (a) podemos observar una imagen de una pieza completa, mientras que en (b) se representa el número de píxeles frente al espesor analizado. Así, podemos ver que la distribución del tamaño de poros está centrada aproximadamente en $0,13 \text{ cm}$ mientras que la de la fracción sólida lo está en torno a $0,08 \text{ cm}$ de espesor.

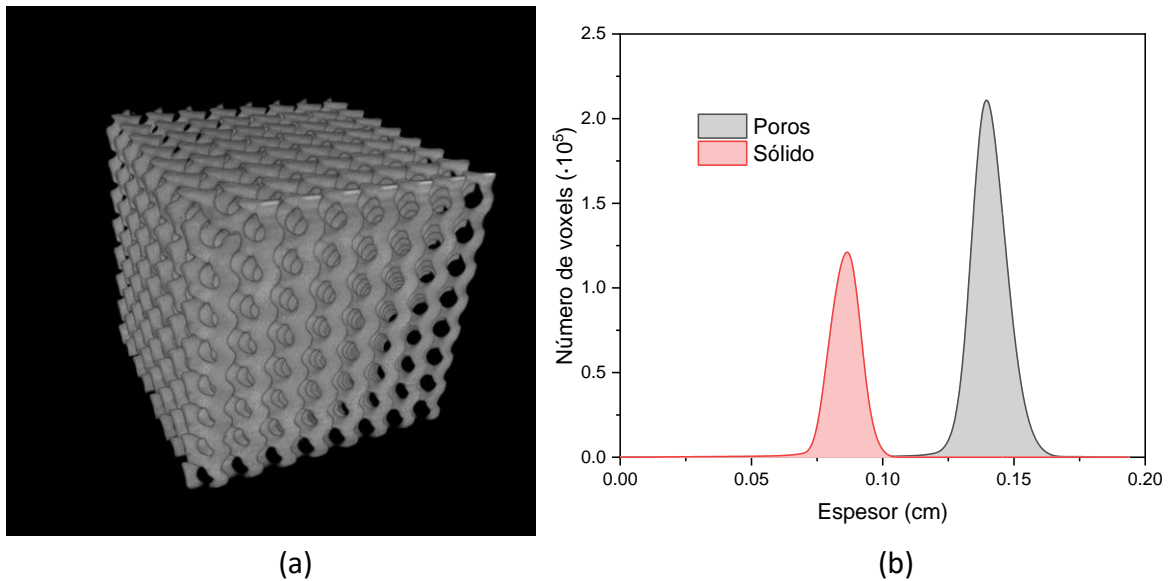


Figura 32. (a) Imagen obtenida por tomografía de pieza completa (b) Número de voxels en función del espesor analizado

5. Conclusiones

Gracias a la realización experimental de este trabajo hemos podido obtener información que pone de manifiesto el interés de la impresión 3D por estereolitografía modificando resinas con cargas en sólido. En primer lugar, se ha caracterizado la sílice, obteniendo una distribución de tamaño de conglomerados en la que 97,33% tiene un tamaño entre $1 - 20 \mu m$ y una superficie específica de $(41,20 \pm 0,13) m^2/g$. En segundo lugar, se ha establecido un porcentaje de sílice a partir del cual la impresión 3D presenta errores, así como se ha obtenido también una representación de la profundidad de curado en función del tiempo de exposición que varía de forma logarítmica. Con la caracterización reológica de las mezclas empleadas para imprimir en 3D se ha determinado cómo varía la viscosidad en función de la velocidad de deformación aplicada y de la temperatura de trabajo obteniéndose que, a mayor contenido en sílice, mayor es la viscosidad en cada caso. Gracias a los ensayos de pirólisis se ha comprobado que estas estructuras mantienen la forma y se ha establecido un límite de temperatura para que estas no colapsen. Con la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la tomografía se ha obtenido información crucial como que la sílice previene el hinchamiento y rotura de la estructura y que la sílice está homogénea y uniformemente distribuida en la resina.

6. Bibliografía

1. Boch, P., & Jean-Claude Niepce. (2010). *Ceramic Materials*. John Wiley & Sons.
2. R. Surya Teja , M. Lokesh, S. Deepak Kumar, P.S.V. Ramana Rao (2022). 3D Printing of complex structures: Case study of Eiffel Tower. *Materials Today: Proceedings* 76 (2023) 640–646
3. Chen, Z., Li, Z., Li, J., Liu, C., Lao, C., Fu, Y., Liu, C., Li, Y., Wang, P., & He, Y. (2019). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4), 661–687
4. Wikipedia contributors. (2023). Silicon dioxide. *Wikipedia*
https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide
5. Universidad de Illinois (2009). *Amorphous silica*.
<https://www.ks.uiuc.edu/Research/silica/>
6. Parida, S. K., Dash, S., Patel, S., Mishra, B. K. *Adsorption of organic molecules on silica surface*. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006, 121 (1), 77-110.
7. Microtrac. *Laser Diffraction (LD): Particle Size Analyzers*.
<https://www.microtrac.com/products/particle-size-shape-analysis/laser-diffraction/#:~:text=Typically%2C%20Laser%20Diffraction%20analyzers%20cover,between%2030%20nm%20%E2%80%93%201%20mm.>
8. Gredos, Universidad de Salamanca. *Dispersión de luz*.
https://gredos.usal.es/bitstream/handle/10366/120540/MID_11_084_2.pdf?sequence=3&isAllowed=y
9. Diffen. *Absorption vs Adsorption*.
https://www.diffen.com/difference/Absorption_vs_Adsorption
10. María Isabel Romero Hermida. *Efecto de la composición de los gases de combustión EB la captura de CO2 por nanotubos de carbono: un estudio de simulación. Capítulo 2: Adsorción*. E-REdING. Biblioteca de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.
<https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/70358/>
11. José Manuel Córdoba Gallego (2022). *Apuntes de Ingeniería de superficies. Tema 5: adsorción*.

12. Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 137-152.
[https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(98\)00044-x](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(98)00044-x)
13. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
14. Zakeri, S., Vippola, M., & Levänen, E. (2020). *A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography*. *Additive manufacturing*, 35 (2020) 101177. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>
15. *Caracterización Funcional. Mastersizer 2000 (analizador de tamaño)*. CITIUS <https://citius.us.es/web/servicio.php?s=scf#equipo>
16. *Caracterización Funcional. ASAP 2420 (equipo de fisisorción)*. CITIUS <https://citius.us.es/web/servicio.php?s=scf#equipo>
17. (2021). *Elegoo LCD Resina Fotopolímera Estándar (1000 g) - Translúcida - Filamento 3D Elegoo en LDLC*. LDLC <https://www.ldlc.com/es-es/ficha/PB00448449.html#:~:text=Curado%20r%C3%A1pido%20y%20alta%20estabilidad,problemas%20y%20una%20impresi%C3%B3n%20satisfactoria>
18. *ELEGOO Water Washable Rapid Resin LCD UV-Curing Resin for 3D Printers*. ELEGOO Official. <https://www.elegoo.com/en-es/products/elegoo-water-washable-resin>
19. *AEROSIL OX 50*. Product Centre, Coating additives. https://www.productcenter.coating-additives.com/pdf/daten/span/AEROSIL_OX_50.pdf
20. *Digital designs for physical objects*. Thingiverse. <https://www.thingiverse.com/>
21. *MSLattice: A free software for generating uniform and graded lattices based on triply periodic minimal surfaces* (2020). Wiley Online Library. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mdp2.205>
22. Hofstetter, C., Orman, S., Baudis, S., & Stampfl, J. (2018). Combining cure depth and cure degree, a new way to fully characterize novel photopolymers. *Additive manufacturing*, 24, 166-172. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.025>

23. Perkampus, H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Science & Business Media.
24. UCL, H J Wilson (2006). *Polymeric Fluids*. <https://www.ucl.ac.uk/~ucahwwi/GM05/>
25. Universidad de Alicante, Departamento De Ingeniería Química, Juan Carlos García Quesada (2008). *Tema 3. Viscoelasticidad lineal*.
<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/3624>
26. Hassan Al-Haj Ibrahim (2020). Introductory Chapter: Pyrolysis. *Recent Advances in Pyrolysis*.
27. X. Wang, F. Schmidt, D. Hanaor, P. H. Kamm, S. Li, and A. Gurlo, "Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry," *Addit. Manuf.*, vol. 27, no. May, pp. 80–90, 2019
28. Jaime Renau-Piqueras, Magdalena Faura. Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación. Hospital "La Fe". *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido* <https://core.ac.uk/download/pdf/61904764.pdf>
29. Miguel Ipohorski, Patricia B. Bozzano (2018). *Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales*. <http://aargentinapciencias.org/wp-content/uploads/2018/01/RevistasCel/tomo63-3/5-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-EN-LA-CARACTERIZACION-DE-MATERIALES-cei63-3-2013-5.pdf>
30. CITIUS. *Microscopía: FEI Teneo* <https://citi.us.es/web/servicio.php?s=mic#equipo>
31. D.R. Dance, S. Christofides, A.D.A. Maidment, I.D. McLean, K.H. Ng. *Diagnostic radiology physics: A handbook for teachers and students*. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1564webNew-74666420.pdf>