-

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de propiedades mecánicas de materiales auxéticos poliméricos con la estructura similar al piropo mediante impresión 3D por Estereolitografía de Máscara

Tesis presentada al

Colegio de Física

Como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

Por

Jonathan Varela Montes

Asesorada por

Dr. Ricardo Agustín Serrano

Dr. Marco Antonio Morales Sánchez

Puebla, Puebla.

Agosto 2025.

TÍTULO DE LA TESIS: Estudio de propiedades mecánicas de materiales auxéticos poliméricos con la estructura similar al piropo mediante impresión 3D por Estereolitografía de Máscara

NOMBRE DEL ALUMNO: Jonathan Varela Montes

DR. Eduardo Moreno Barbosa PRESIDENTE

DR. Rafael Cruz José SECRETARIO

DR. Fernando Moreno Barbosa VOCAL

DR. José Juan Gervacio Arciniega SUPLENTE

DR. Ricardo Agustín Serrano Director

Dr. Marco Antonio Morales Sánchez Co-director

Agradecimientos:

Quiero agradecer el apoyo de mi familia por su apoyo durante mi trayecto durante esta etapa, en especial a mi padre Federico Varela Chantes, a mi madre Ma. de los Ángeles Montes Quechol y a mi tío Gerardo Varela Chantes que desde que tome la decisión de estudiar física siempre estuvieron ahí.

A mis amigos Enrique, Armando, Juan, Gabriel y Eduardo por su amistad y por apoyarme cuando tuve dificultades.

Finalmente le agradezco al Dr. Ricardo Agustín Serrano y al Dr. Marco Antonio Morales Sánchez por ser muy pacientes conmigo y por guiarme en el desarrollo de este trabajo. Aprendí bastantes cosas trabajando con ustedes en laboratorio.

A todos ustedes, muchas gracias.

Agradezco al Laboratorio interdisciplinario de Impresión 3D para la innovación Tecnológica por su apoyo brindado en este trabajo.

Agradezco al Área de Geociencias Aplicadas DITCo/VIEP por su apoyo brindado en este trabajo

Contenido

Resumen 5
Capítulo 1: Antecedentes 6
Introducción 6
1.1 Materiales auxéticos 6
1.2 Tipos de tecnología de impresión 3D 7
1.2.1 Definiciones de tecnologías de impresión 3D 7
1.2.2 Manufactura por inyección de filamento de materiales auxéticos 7
1.2.3 Manufactura por estereolitografía de materiales auxéticos 8
Capítulo 2: Materiales y Métodos 13
2.1 Metodología de diseño 13
2.4 Caracterización de la estructura por módulo de Young, módulo de bulto y coeficiente de Poisson 19
Capítulo 3: Resultados 22
3.1 Impresiones 3D de los materiales inteligentes con estructura de piropo 22
3.2 Resultados caracterización por microscopía óptica de la estructura 23
Cristalina 23
..... 23
3.3 Resultados de pruebas de compresión mecánica: coeficiente de Young, bulto y Poisson. 24
3.4 Análisis ANOVA 28
3.5 Discusión de resultados 30
CONCLUSIONES 31
Referencias 32

Resumen

Se diseñaron e imprimieron con resina flexible metamateriales inspirados en la estructura del piropo mediante impresión 4D por estereolitografía de mascara, y se caracterizaron mediante pruebas mecánicas de compresión y por microscopia óptica, a partir de las curvas esfuerzo-deformación se obtuvo el módulo de Young y el módulo de bulto. Los resultados muestran un aumento en la rigidez con propiedades como superelasticidad y absorción de energía, algo destacable es que hay comportamiento auxético, aunque solo en algunas escalas.

Capítulo 1: Antecedentes

Introducción

1.1 Materiales auxéticos

El interés en los materiales auxéticos comenzó a surgir en la década de los setenta. Woldemar Voigt [1], mientras estudiaba la pirita en 1900, observó propiedades inesperadas relacionadas con la geometría y la respuesta mecánica de ciertos materiales. Sin embargo, fue a partir de la década de 1980 cuando se intensificó el estudio de los materiales auxéticos debido a su potencial para construirse a partir de casi cualquier material [2].

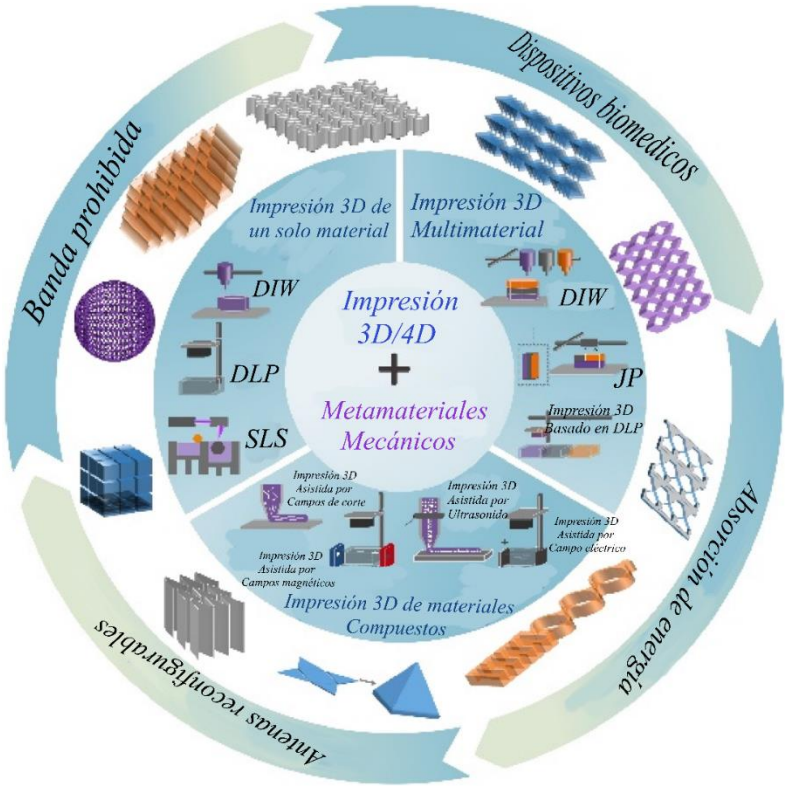

Figura 1: Potenciales aplicaciones de las estructuras en diferentes áreas como ingeniería y medicina [15]

Es bien sabido que los materiales auxéticos son materiales que tienen estructura cuyo índice de Poisson es negativo [3, 4]. Más aún, en las últimas décadas se ha estudiado exhaustivamente este tipo de materiales de tal forma que existe una clasificación debido a su estructura geométrica (ver Figura 1) principalmente quirales y no quirales como subclases de metamateriales [5]. Y en un estudio reciente, propone como medio de obtención por tecnología de impresión 3D por Fused Deposition Model (FDM) que es una forma de manufactura aditiva, la cual usa termoplásticos, se extruye mediante una boquilla.

1.2 Tipos de tecnología de impresión 3D

1.2.1 Definiciones de tecnologías de impresión 3D

En la manufactura aditiva hay diversas tecnologías de impresión 3D que permiten elaborar piezas a partir de un diseño de un modelo 3D, cada una tiene sus características tanto en precisión y materiales.

Modelado por deposición fundida (FDM):

El modelado por deposición fundida es de las tecnologías de impresión más accesibles y comunes, consiste en la extrusión de un termoplástico en fase liquida por medio de una boquilla caliente y es depositado capa por capa sobre una cama caliente, los materiales más comunes son el Ácido poliláctico (PLA), Polietileno Tereftalato modificado con Glicol (PETG), Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS), entre otros.

Sinterización Selectiva por Láser (SLS):

La sinterización selectiva por láser utiliza un láser de alta potencia para fundir selectivamente partículas de un polvo polimérico (como nylon) en función de la geometría del diseño del modelo 3D. El mismo polvo sirve de soporte para la Figura impresa lo que nos permite manufacturar estructuras muy complejas y resistentes.

Estereolitografía (SLA):

La estereolitografía es una técnica de impresión basada en la fotopolimerización de una resina líquida sensible a la luz ultravioleta (UV). Un láser traza selectivamente cada capa sobre la superficie de la resina, solidificándola. SLA se destaca por su alta precisión, buen acabado superficial y capacidad para fabricar detalles finos, lo que la hace ideal para prototipos estéticos, aplicaciones biomédicas y moldes de alta resolución.

Estereolitografía de Máscara (MSLA):

La estereolitografía de máscara (MSLA) es una variación de la SLA que, en lugar de un láser puntual, utiliza una fuente de luz UV combinada con una pantalla LCD que actúa como máscara digital. La pantalla LCD solo deja pasar la luz donde no se oscurece permitiendo curar una sección entera al mismo tiempo, lo que la hace más rápida que la tecnología SLA

1.2.2 Manufactura por inyección de filamento de materiales auxéticos

En estudios de materiales auxéticos, generalmente se usan materiales flexibles como el Termoplástico de Poliuretano (TPU, un elastómero) que puede deformarse significativamente y después de un tiempo de compresión recuperan su forma original. A este tipo de comportamiento que tienen los materiales poliméricos obtenidos por impresión

3D que son sometidos a un estímulo externo (por ejemplo, compresión) y restituyen su estructura casi al 100 % sin sufrir una deformación permanente, se les llama impresiones 4D [6, 7, 8]. Sin embargo, la resolución de una impresora por FDM, tiene la limitación de generar estructuras milimétricas [9]. Más aún, a este tipo de comportamiento respecto a sus propiedades mecánicas se le nombra como superelasticidad [3, 10].

Por ejemplo, se desarrollan metamateriales con propiedades mecánicas personalizables y reconFigurables usando impresión 4D multicomponente [7]. Analizan estructuras tipo 'Viga' y 'pajilla colapsable' para aislamiento de vibraciones y amortiguación (ver Figura 2). Se usan polímeros con memoria de forma como PLA y TPU [7].

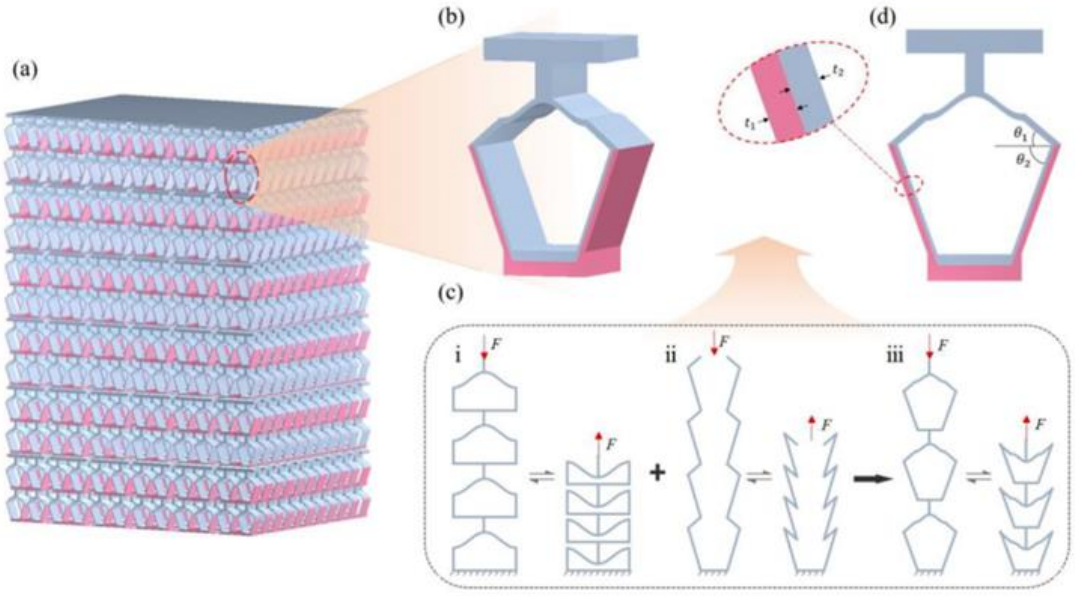

Figura 2:Los arreglos (a) y la unidad (b) de los metamateriales; (c) el diseño de la unidad que consiste en estructuras de vigas dobladas (i) y estructuras de paja (ii); (d) los parámetros estructurales de la estructura de la unidad.

1.2.3 Manufactura por estereolitografía de materiales auxéticos

La impresión por estereolitografía es un método de impresión 3D con fotopolímeros mediante el uso de luz ultravioleta. El proceso de impresión aprovecha la polimerización por radicales libres que la solidifica sólo donde entra en contacto con la luz [11]. Como ya se definió anteriormente hay diversas técnicas de impresión 3D empleadas como la tecnología Sinterización Selectiva por Láser (Selective Laser Sintering -SLS), estereolitografía (stereolithography -SLA) y estereolitografía de Máscara (Masked Stereolithography Apparatus -MSLA) cada una otorgando ventajas tanto en escala, precisión y materiales distintos [8]. Por ejemplo, en un estudio reciente se presenta un método de impresión 3D por

escritura directa asistida por UV para fabricar epoxis con memoria de forma (ver Figura 3), estos polímeros con efecto de memoria han sido ampliamente investigados por sus potenciales aplicaciones [12].

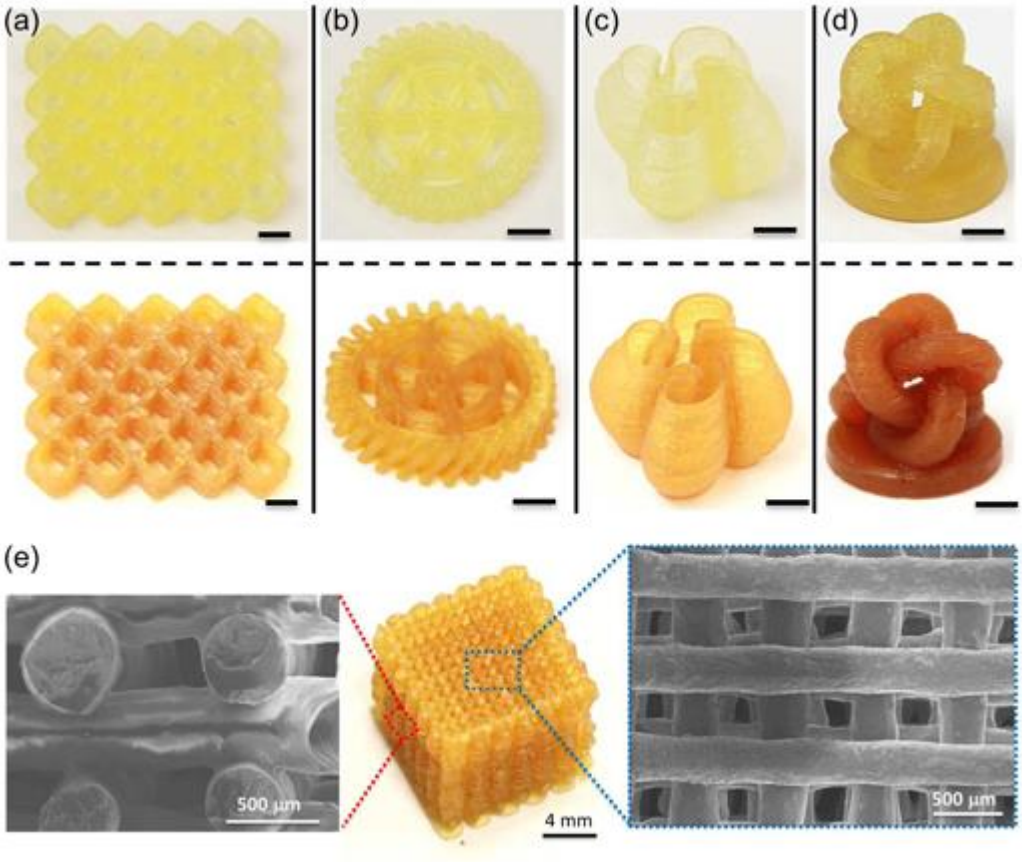

Figura 3: Fotografías e imágenes SEM de la impresión 3D con resultados de foto Curado y térmico de compuestos epoxi. Las fotos encima de la línea de guion muestran las estructuras impresas con foto Curado, y las fotos debajo de las líneas de guion muestran las estructuras con curados de dos etapas (foto Curado y curado térmico posterior). (a) Estructura de rejilla cuadrada; (b) rueda dentada; (c) cuenco en espiral; (d) trofeo de 3 enlaces; (Las escalas en a y d son de 6 mm). (e) Estructura de rejilla con pared de una sola capa y sus imágenes SEM ampliadas [11].

La mezcla forma redes poliméricas interpenetradas con alta tenacidad y propiedades isotrópicas, útiles en estructuras funcionales [12]. En otro estudio, usan impresión 4D con

polímeros con memoria de forma (SMPs) para obtener propiedades mecánicas ajustables, absorción de energía y amortiguación de vibraciones [13].

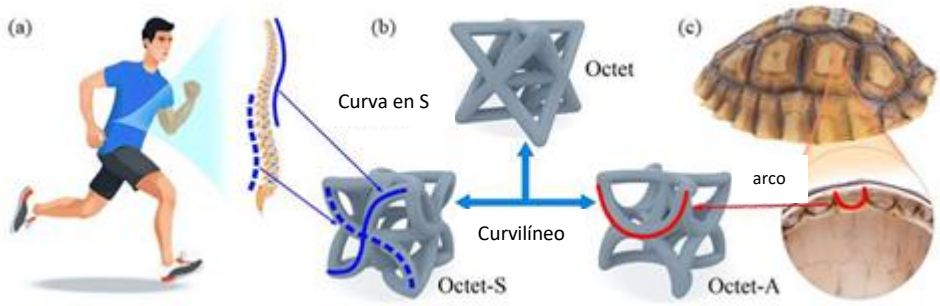

Figura 4: Método de diseño de metamateriales. (a) Curva en S en la columna vertebral humana. (b) Diseño Octet modificado basado en el concepto biomimético. (c) Estructura de arco en la concha de tortuga [13].

El diagrama de cuerpo libre del caparazón de tortuga se usa para describir comportamientos de flexión y volumen de estos metamateriales.

En otros trabajos manufacturan estructuras pentamodo a escala macroscópica mediante impresión 3D. Evalúan propiedades como el módulo de corte y de bulto [14]. Revisión del uso de microfluídica para modificar metamateriales acústicos. Permiten la manipulación activa de ondas sonoras en tiempo real, con aplicaciones en sensores, imágenes médicas, control de vibración y hologramas acústicos [15]. Demuestran que con impresión 3D de polímeros con memoria de forma mediante SLA se puede fabricar estructuras con recuperación térmica. Aplicaciones en electrónica flexible, robótica blanda y dispositivos biomédicos [16].

En estudios que usaron sistemas metálicos se ha visto este comportamiento de superelasticidad en materiales auxéticos impresos en 3D [18,3] por SLS.

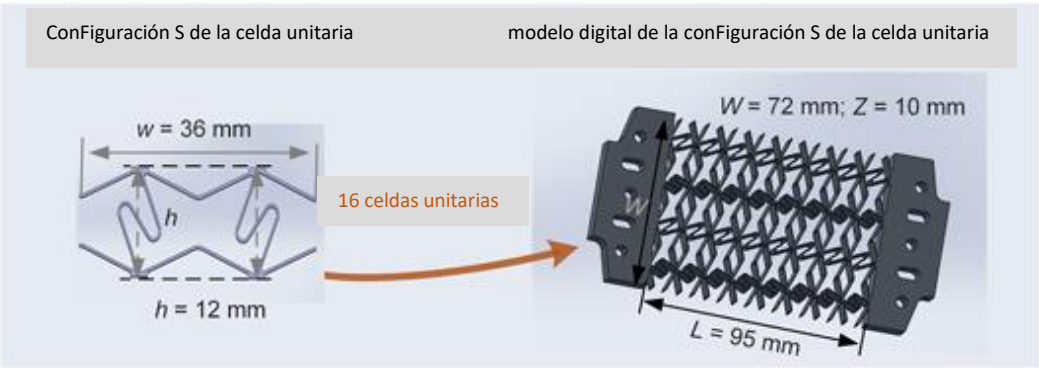

Figura 5: modelo de la celda unitaria en conFiguración S y su metamaterial [3].

Proponen metamateriales inteligentes inspirados en estructuras naturales como la columna vertebral y el caparazón de tortuga (ver Figura 4). Un reporte final, usa impresión 3D para

desarrollar metamateriales funcionales como auxéticos, estructuras absorbentes de energía y estructuras con recuperación de forma, como kirigami, gyroide y panales jerárquicos [17].

Para ser más precisos en este trabajo se utilizo una impresora DLP, en específico impresoras LCD mejor conocidas como estereolitografía de Máscara (Masked Stereolithography Apparatus - MSLA) [18] donde con ayuda de una pantalla LCD crea una máscara oscura que sólo deja pasar la luz UV en la región que se desea curar [11]. A diferencia del método de impresión 3D por SLA se expone toda la capa al mismo tiempo en vez de trazar punto por punto (ver Figura 6) [11].

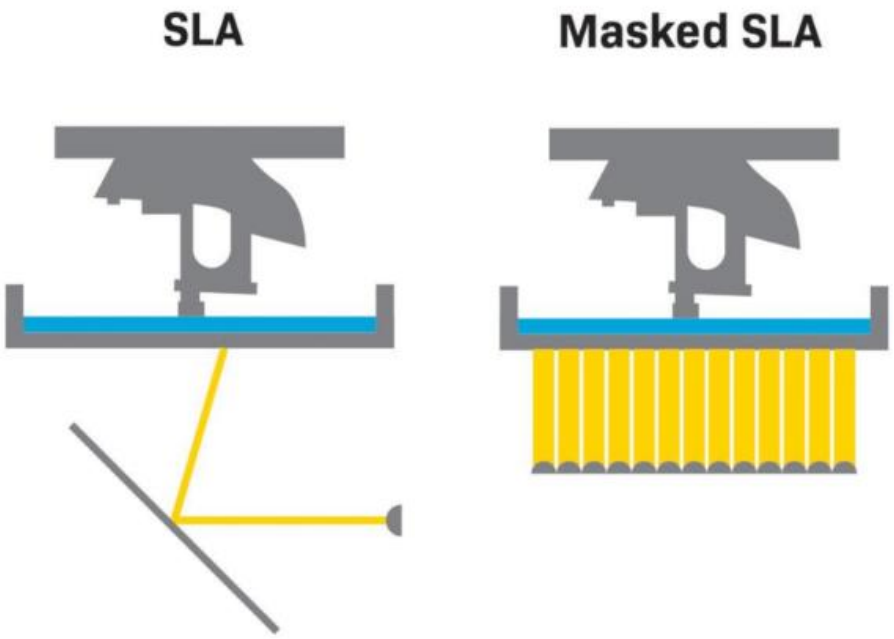

Figura 6: diferencia entre impresora SLA Y MSLA [19].

Este trabajo aporta una nueva metodología para la creación de metamateriales desde el modelado 3D basado en un cristal, el proceso de impresión hasta el resultado final usando tecnología MSLA para obtener impresiones 4D. Actualmente gracias a la impresión 3D y 4D se ha facilitado crear estas estructuras de materiales auxético no-quirales más complejos. Estas estructuras tienen una escala muy pequeña, es la razón por la que se opta por una técnica de impresión 3D por estereolitografía de MSLA con resolución 12 K. El diseño de estas estructuras auxéticas toma inspiración de estructuras cristalinas logrando biomímesis [20].

OBJETIVO GENERAL

Obtener un material polimérico por estereolitografía de mascara con una estructura inspirada en el piropo para realizar su análisis mecánico y determinar si es auxético

OBJETIVOS ESPECÍFICOS Y METAS

- Seleccionar de la base de datos de la sociedad americana de mineralogía y cristalografía una estructura cristalina compleja (aquellas que tienen dos o más redes de bravais), para diseñar la celda unitaria.
- Diseñar estructura con escala $1{:}40^6$ similares a las redes cristalina de la celda unitaria del piropo.
- Diseñar estructuras cristalinas a diferentes escalas a partir de la estructura escalada del objetivo 2 en escalas 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 y 1:8.
- Imprimir en 3D por triplicado la estructura cristalina escalada con resina flexible
- Realizar pruebas de resistencia mecánica a la compresión utilizando una máquina universal de 10 Kn.
- Calcular coeficiente de compresibilidad, módulo de Young, módulo de bulto y coeficiente de Poisson

Capítulo 2: Materiales y Métodos

Los materiales utilizados para el desarrollo de esta investigación fueron los siguientes:

Materiales:

- Siraya Tech Tenacious 3D Printer Resina flexible 405nm, resina de curado ultravioleta.
- Impresora 3D de resina: Elegoo saturn 3 12K.
- Máquina universal de pruebas mecánicas, 10 Kn, modelo CMSUTM-10.
- 1 Lt de Alcohol isopropílico (genérico).
- Equipo de baño ultrasónico
- Lámpara Uv de 405 nm
- Microscopio digital

Los softwares del tipo código abierto utilizados para el desarrollo de esta investigación fueron los siguientes:

Software de fuente abierta

- Mercury [21]
- Freecad [22]
- Chitubox [23]
- Meshmixer [24]
- american mineralogist crystal structure database [4]

2.1 Metodología de diseño

El mineral piropo pertenece al grupo granates que se caracteriza principalmente por su vivo color rojo. Es una de las piedras preciosas más conocidas y buscadas dentro de la familia de los granates. El nombre "piropo" se deriva de las palabras griegas "pyr", que significa fuego, y "ops", que significa ojo, debido a su apariencia ardiente y brillante (ver Figura 7).

Propiedades Físicas:

1. **Color:** El granate piropo es famoso por su color rojo intenso a rojo violáceo, que puede variar desde un carmesí intenso hasta un rojo vino intenso. El color suele ser uniforme y saturado.

2. **Dureza:** Tiene una dureza de 7 a 7.5 en la Escala de Mohs, lo que lo hace relativamente duradero y adecuado para su uso en varios tipos de joyas, incluidos anillos y aretes.
3. **Sistema de cristal:** El granate piropo pertenece al sistema cristalino isométrico y normalmente se forma en forma de dodecaedros o trapezoedros.
4. **Escote:** El granate piropo carece de una división significativa, lo que significa que no se divide fácilmente en planos específicos cuando se somete a tensión.
5. **Lustre:** Exhibe un brillo vítreo (similar al vidrio) a resinoso cuando se pule.

Figura 7:Fotografia del mineral Piropo

En el diseño de la estructura para la presente investigación se tomó como fuente de inspiración la estructura cristalina del piropo, al ser una estructura cristalina cúbica isométrica altamente simétrica (ver Figura 8) [25].

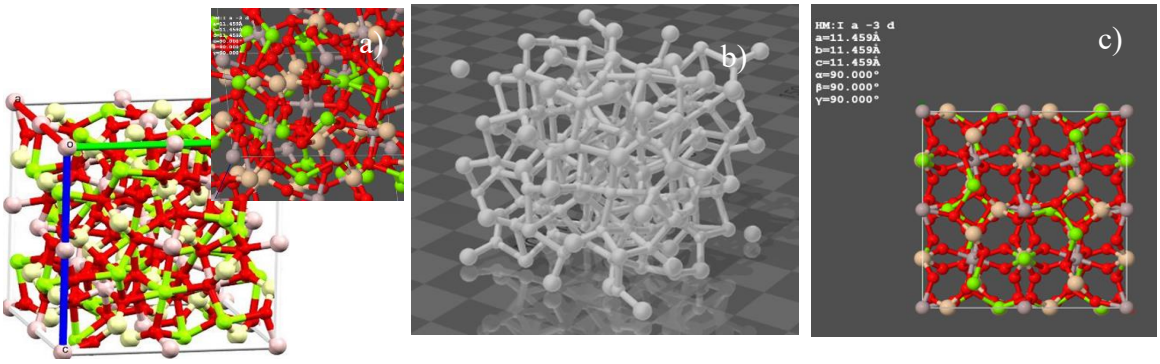

Figura 8:a) Celda unitaria cristalina del piropo y en el recuadro se muestra una ampliación del átomo central, b) Celda unitaria obtenida de mercury, c) red cristalina 1:1 tomada de la fuente [4].

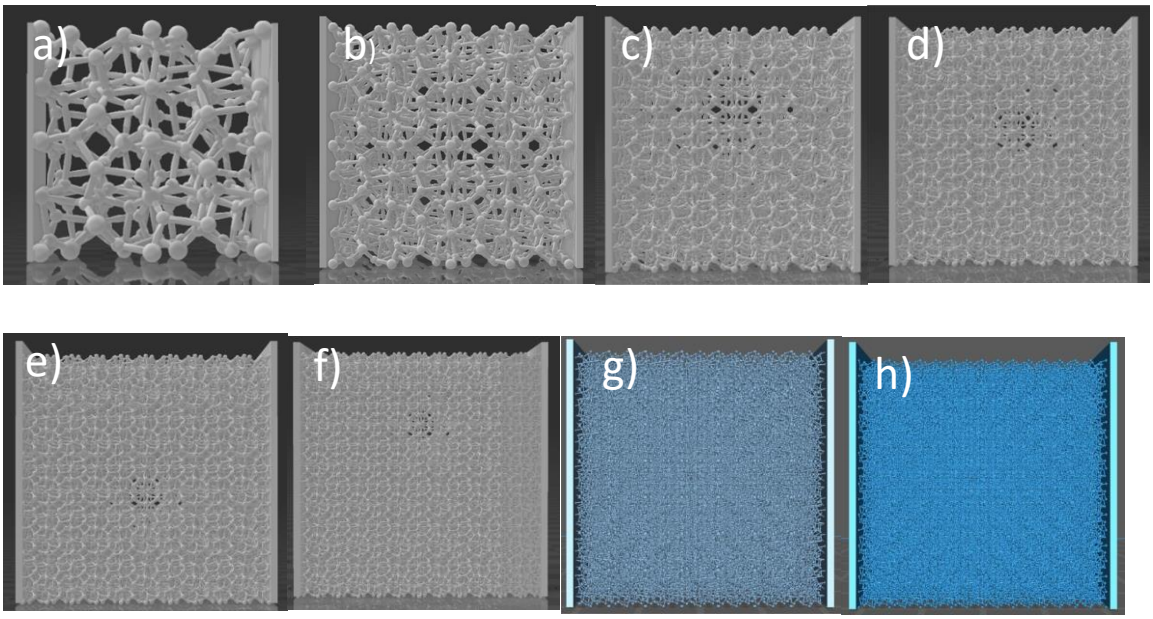

Figura 9: Diseños de los modelos 3D de los archivos STL. a) 1:1 escalado del modelo del modelo base con relación 1:40 millones, b) escala 1:2 respecto al diseño del modelo 3D del a), c) escala 1:3 respecto al diseño del modelo 3D del a), d) escala 1:4 respecto al diseño del modelo 3D del a), e) escala 1:5 respecto al diseño del modelo 3D del a), f) escala 1:6 respecto al diseño del modelo 3D del a), g) escala 1:7 respecto al diseño del modelo 3D del a), h) escala 1:8 respecto al diseño del modelo 3D del a).

Se escogió este mineral por tener una estructura compleja, buscando en la base de datos de la sociedad americana de mineralogía y cristalografía (american mineralogist crystal structure database-AMCS Database) se obtiene las posiciones atómicas del mineral de la base de datos [4] para posteriormente renderizar un modelo 3D usando Mercury [21] del cual se construye la celda unitaria, una vez obtenido el modelo para impresión 3D se escaló y acomodo en Freecad [22].

Para modelar la celda unitaria se utilizó Freecad [22] dónde se generan las redes cristalinas a partir de una celda a diferentes escalas en proporciones de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7,

1:8 y las disponemos en un cubo de dimensiones de largo, ancho y alto: 40x40x40 mm^3, respectivamente (ver Figura 9).

2.2 Metodología de impresión 3D

Para realizar las impresiones 3D de los diseños de los modelos 3D de la red cristalina del piropo (ver Figura 8), se usó una impresora DLP con LCD monocromática con los siguientes parámetros de impresión:

Tabla 2.2.1

Parámetros de impresión	Altura de capa	tiempo de exposición de capa	tiempo de exposición de capas iniciales	intensidad
valor	0.005 mm	2.8 segundos	25 segundos	405 nm

Una vez obtenidas las impresiones 3D de los Modelos 3D del piropo, se sometieron a un baño ultrasónico usando alcohol isopropílico para eliminar restos de resina sin curar para que esta no afecte a las estructuras al pasar a la fase de curado, posteriormente fueron puestas bajo luz ultravioleta con una longitud de onda de 395-405 nm con tiempo de exposición de 25 minutos [26].

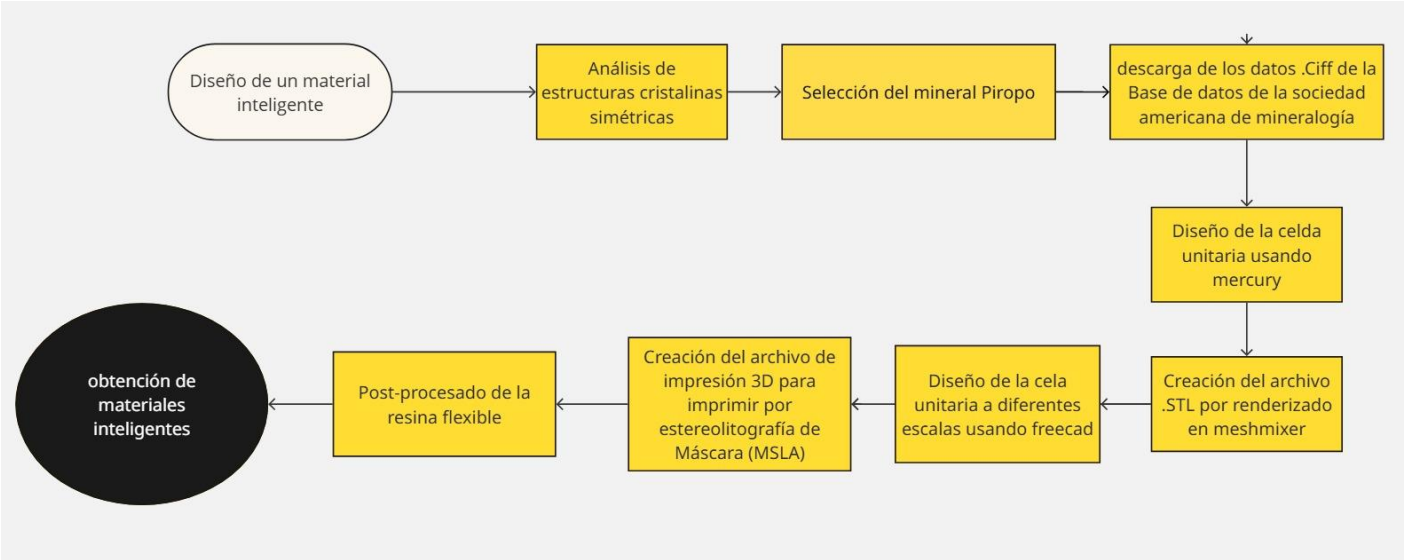

Figura 10: diagrama de flujo de la metodología seguida para la obtención de las impresiones 3D [21]

Para obtener el metamaterial se desarrolló la metodología explicada en el diagrama de flujo (ver Figura 10), en primer lugar, se seleccionó la celda unitaria del piropo por su simetría cúbica, descargando sus datos de estructura en formato. cif desde la base de datos de la AMCS. Posteriormente se procesaron en Mercury para obtener el modelo 3D de la estructura.

Una vez obtenido el modelo 3D el archivo se exporto como .stl y se generaron diferentes escalas del modelo en Freecad, estas estructuras fueron exportadas a Chitubox para imprimir mediante MSLA con resina flexible, se realizó un postproceso posteriormente para obtener el metamaterial.

1.3 Caracterización por microscopia óptica de las impresiones 3D

La medición de los poros de nuestra estructura se hizo con la ayuda de un microscopio digital para la obtención de las mediciones se coloca un alfiler de 0.7 mm de ancho en una de las caras que nos servirá de referencia (ver Figura 11 y Figura 12) para asignarle un valor de medida a los pixeles en el software ImageJ [27].

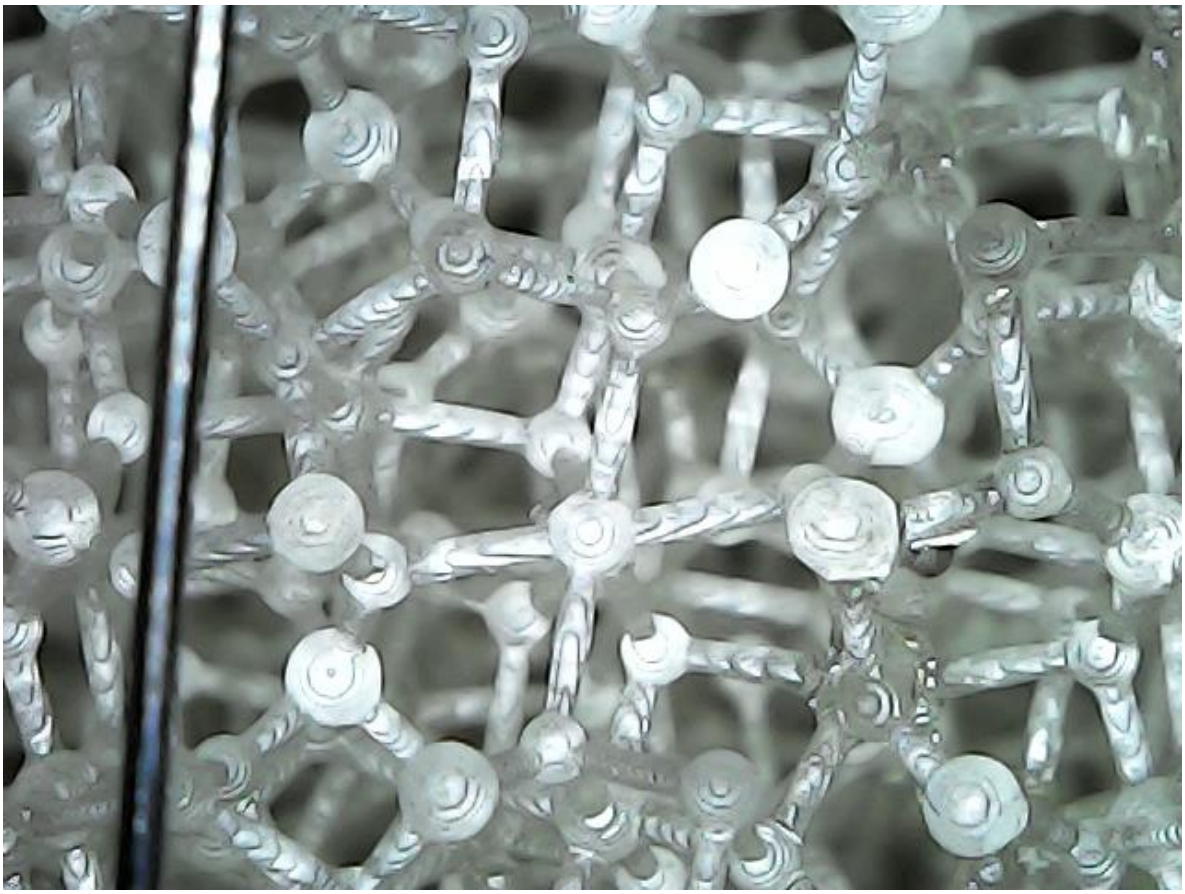

Figura 11: fotografía con microscopio óptico con la aguja siendo nuestro sistema de referencia

Dando valor a estos en micras para tener una mayor exactitud. Se realizan 20 mediciones de distintas áreas de las estructuras para obtener una medida promedio de los poros (ver Figura 2 a) recuadro rojo).

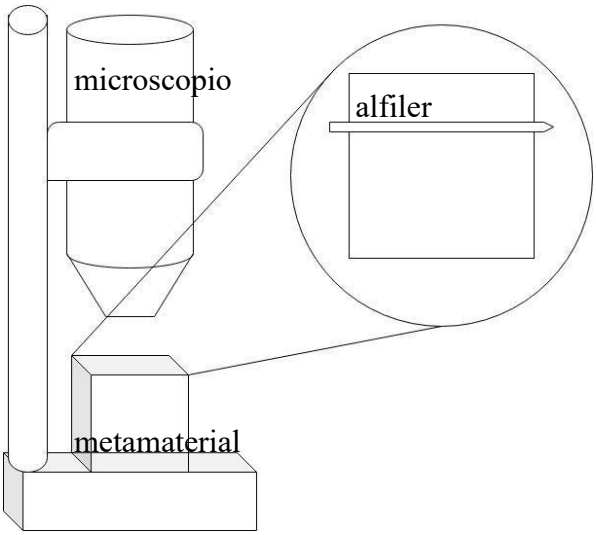

Figura 12: Arreglo experimental para la caracterización por microscopia óptica

2.4 Caracterización de la estructura por módulo de Young, módulo de bulto y coeficiente de Poisson

Se hicieron pruebas de compresión mecánica a las celdas mediante el uso de una máquina universal con límite de carga 10 kN en el que se obtuvieron datos como deformación y estrés, con una velocidad de desplazamiento 5mm/min. Además, se realizó tres cubos de control sin porosidad para realizar curvas de control y evaluar la resistencia a la compresión de la resina flexible usando los parámetros de impresión de la Tabla 2.2.1.

Se tiene una estructura cristalina compleja, ya que posee más de dos redes de bravais (cúbico centrado en el cuerpo y centrado en la cara, ver Figura 1 a) y b) respectivamente) y se sabe que una de la propiedad del piropo es su isometría ya que es cubica tiene alta simetría geométrica [12].

Y se puede observar un comportamiento lineal al iniciar la prueba de compresión. La parte lineal de una gráfica esfuerzo deformación nos da el valor del módulo de Young (ver Figura 13).

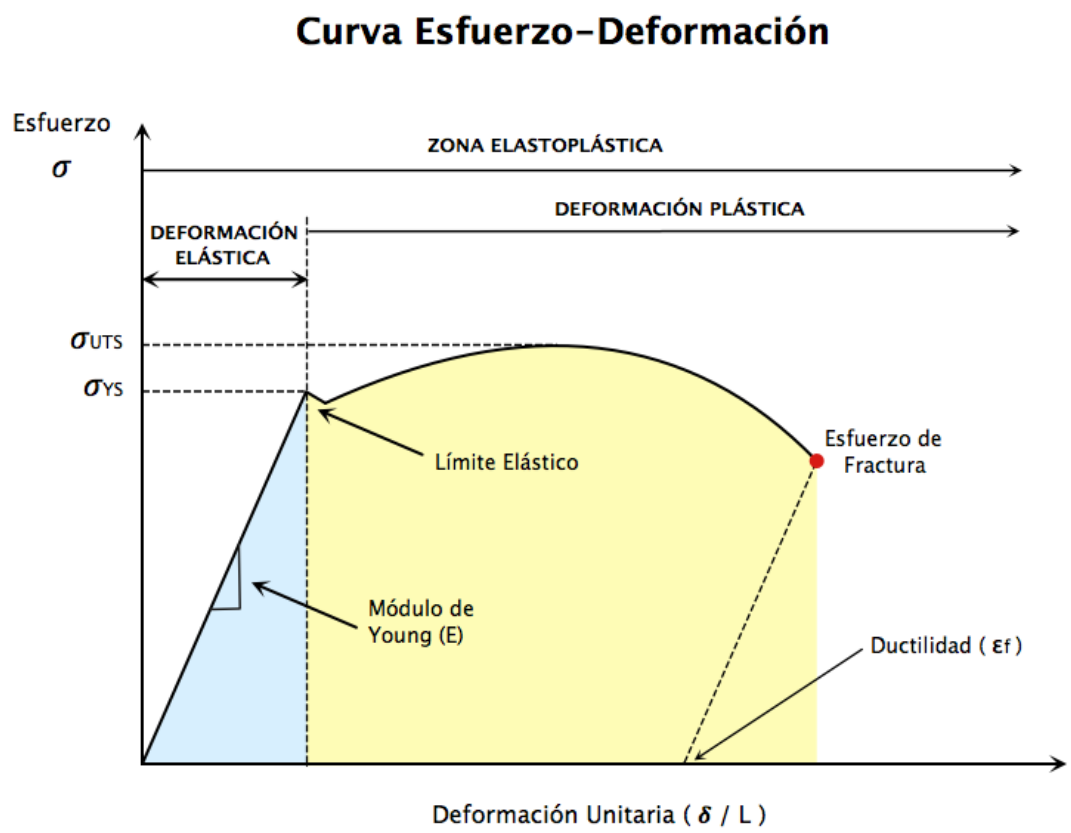

Figura 13: la deformación elástica en una gráfica esfuerzo deformación puede ser usada para calcular el módulo de Young en casos lineales [28].

Una vez obtenido el módulo de Young E podemos calcular el módulo de bulto K [16,17] con ayuda de la presión aplicada P y el volumen V que se obtienen a partir de las mediciones:

$$K = -V\frac{dP}{dV} \tag{1}$$

El módulo de bulto se puede obtener en términos de la deformación longitudinal ΔL_0 donde L_0 es la longitud inicial de nuestra celda unitaria y partir de la Ec. (1):

$$K = \frac{\Delta P}{\frac{\Delta L_0}{L_0}}. \tag{2}$$

Además, la relación entre la deformación Axial y longitudinal es conocida como el coeficiente de Poisson [20]

Para calcular el coeficiente de Poisson ν tomando en cuenta que está sometida bajo un estrés uniaxial y usando la relación de Lamé [29] que requiere la medición de tres constantes. Y utilizando el módulo de Young (E) y el módulo de compresibilidad (K) calculadas a partir de las pruebas esfuerzo deformación se puede demostrar que el coeficiente de Poisson es:

$$v = 3K - \frac{E}{6K}. \quad (3)$$

La Ec. (3) es la relación entre v, E y K que nos permite calcular de manera directa a partir de los datos experimentales del esfuerzo- deformación de las impresiones 3D.

2.5 Pruebas mecánicas

Figura 14: Maquina universal de pruebas mecánicas, 10 Kn, modelo CMSUTM-10.

Los datos para graficar y calcular valores se obtuvieron con una máquina de pruebas universales de 10 KN. El proceso consiste en configurar la máquina para que haga un proceso de compresión.

Una vez configurado los parámetros de desplazamiento, volumen de nuestro material. Se procedió a realizar las mediciones a un desplazamiento de 5mm/min, una vez rgistrados los datos se exportan en un documento de Excel para su posterior análisis.

Capítulo 3: Resultados

3.1 Impresiones 3D de los materiales inteligentes con estructura de piropo

A las impresiones 3D se le agrego una pared a cada lado que le ayuda de soporte y al momento de aplicar fuerza sea homogénea en la superficie de la pared.

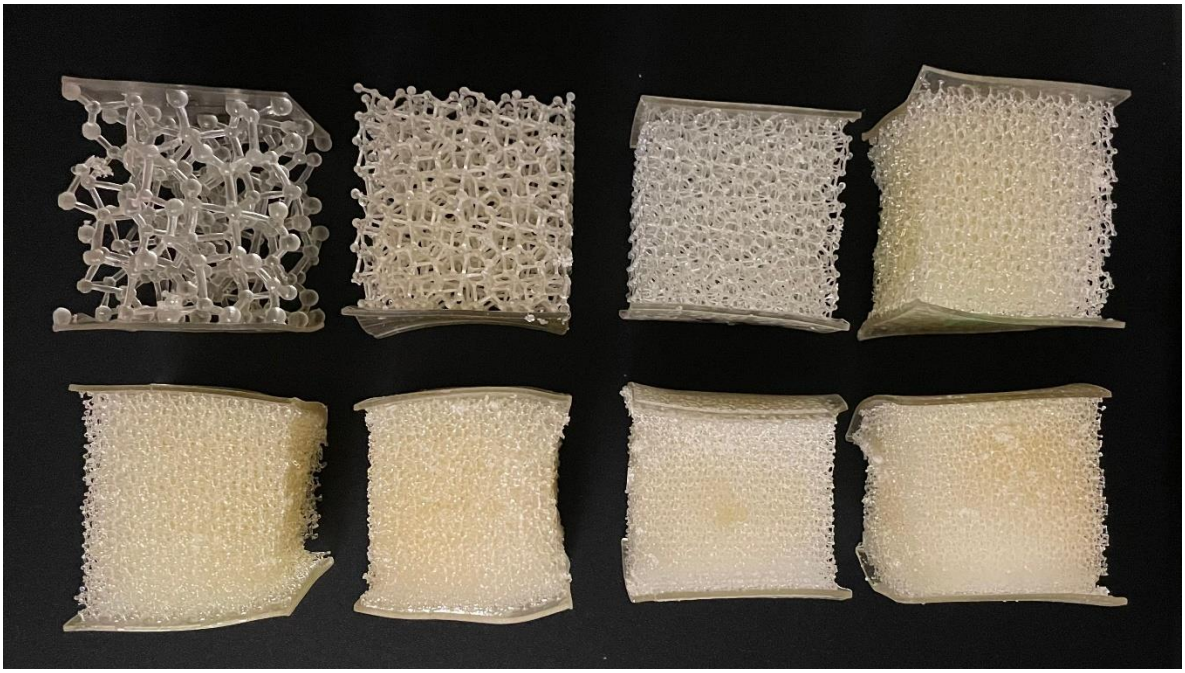

Figura 15: fotografía de las celdas unitarias escaladas después de las pruebas mecánicas

3.2 Resultados caracterización por microscopía óptica de la estructura

Cristalina

En la Figura (16) se pueden observar las fotos tomadas bajo el microscopio óptico de la celda unitaria a diferentes escalas para medir el tamaño promedio de los poros (ver tabla 3.2.1) y determinar si hay conectividad entre los poros.

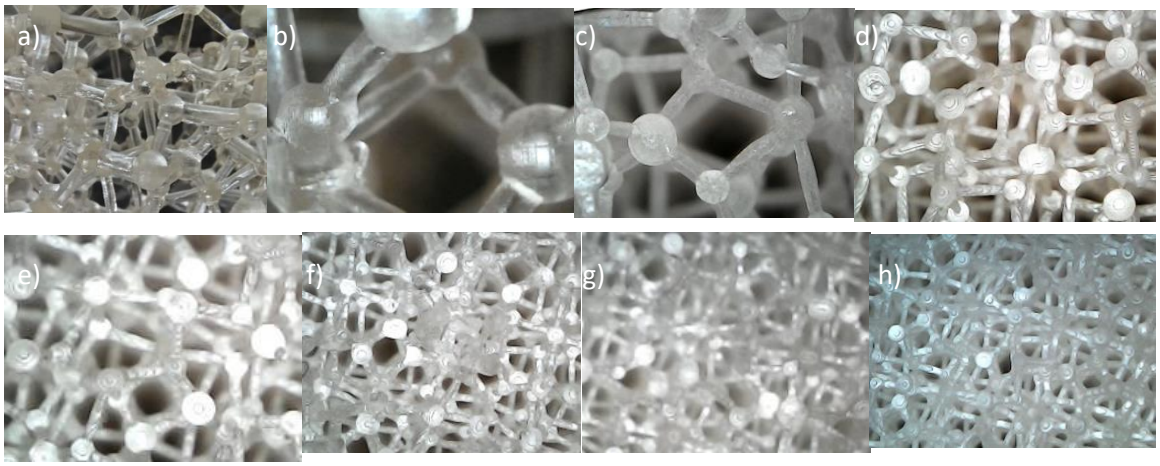

Figura 16: fotografías para la medición de los poros de las diferentes escalas de la celda unitaria del piropo donde a) es la escala 1:1, b) escala 2:2, c) escala 3:3, d) escala 4:4, e) escala 5:5, f) escala 6:6, g) escala 7:7, h) escala 8:8

TABLA 3.2.1: Tamaño promedio de los poros de las diferentes fotografías tomadas con el microscopio

celda	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
Tamaño promedio del poro (mm)	9.6	7.41	4.46	3.73	2.9	1.38	1.15	0.83

En la Figura (17) se observa un "átomo" de una de las celdas unitarias impresas en esta sección en particular se ve un átomo conectado con otros cuatros lo que evidencia la organización geométrica de la celda unitaria e indica que las cavidades están interconectadas entre sí.

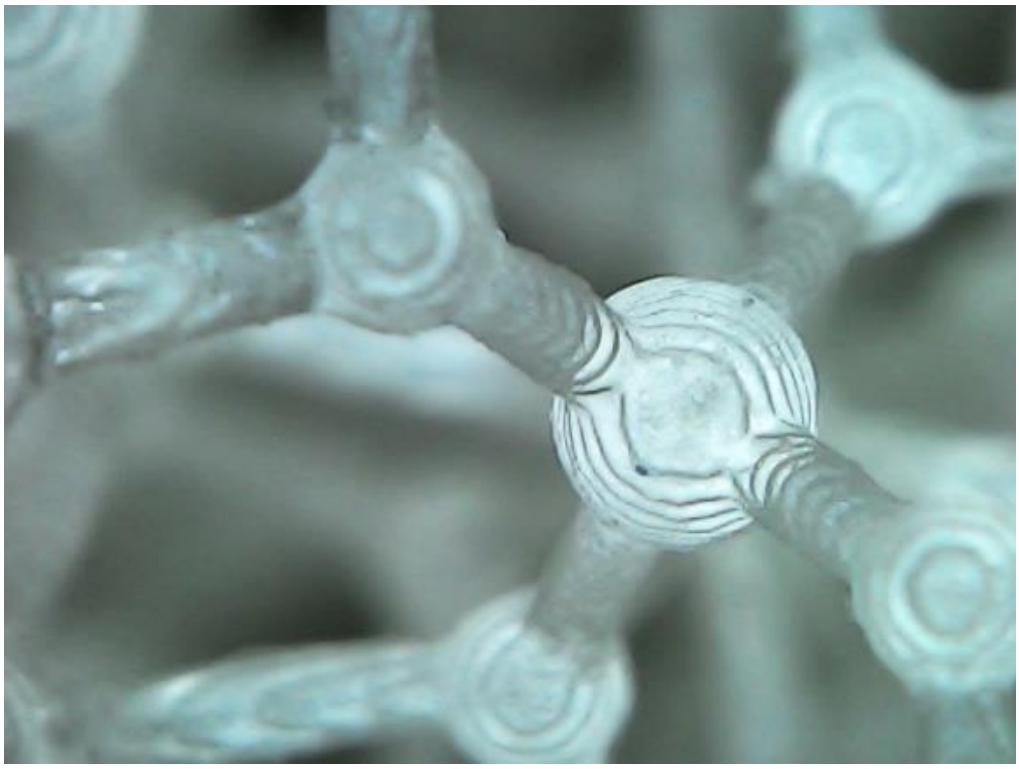

Figura 17: foto de la celda unitaria impresa a escala 1:4 observada con microscopio óptico

3.3 Resultados de pruebas de compresión mecánica: coeficiente de Young, bulto y Poisson

Para comparar la diferencia entre un material normal y uno auxético analizaremos las gráficas esfuerzo-deformación para ver su comportamiento

En las pruebas mecánicas realizadas se observó como las estructuras tienden a deformarse de una manera particular al someterse en compresión lo que nos da un indicio de su comportamiento auxético.

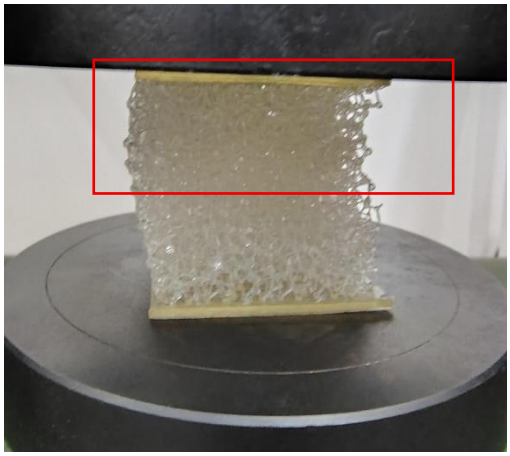

Figura 18: Fotografía tomada durante las pruebas, se observa como la celda unitaria tiende a deformarse de un lado

Los poros en la estructura están conectados entre sí, por lo que la conectividad de poros influye en el comportamiento de las estructuras en las pruebas, como se observa en las Figuras (16) y (17)

Las curvas esfuerzo-desplazamiento muestran un comportamiento caracterizado por una deformación elástica y de ahí hasta un punto de esfuerzo máximo donde ya se reacomodaron los poros. Este patrón observado es indicio de superelasticidad y una deformación pronunciada sin comprometer demasiado la estructura [3].

Otro detalle a observar son las mesetas y los cambios de pendiente que ocasionan una rigidez negativa en ciertos puntos que nos hablan de absorción de energía una propiedad reportada de materiales auxéticos reconfigurables [7]

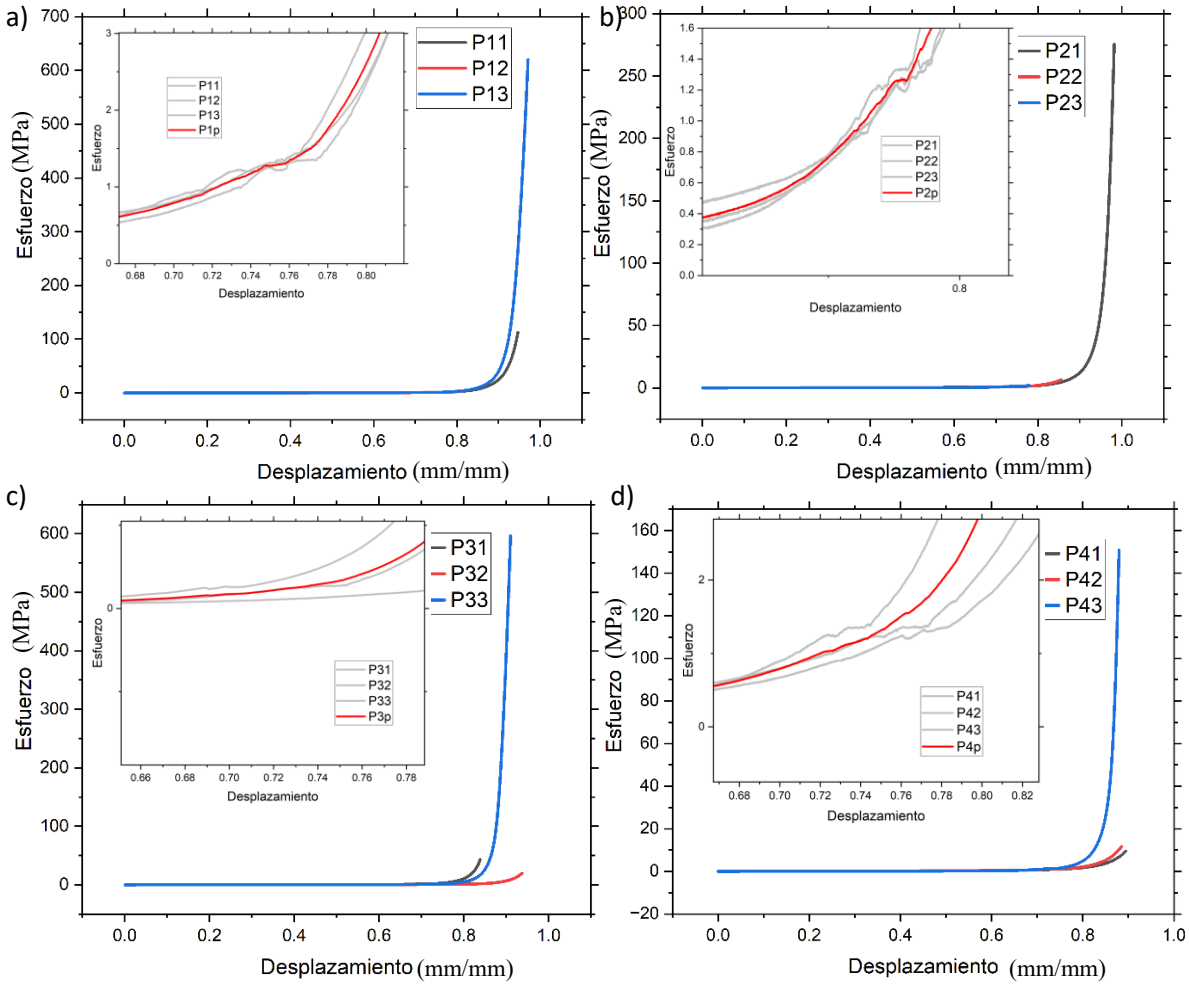

Figura 19:Gráficas esfuerzo deformación de la celda unitaria escalada bajo compresión con diferentes escalas a) 1:1, b)2:2, c)3:3, d)4:4

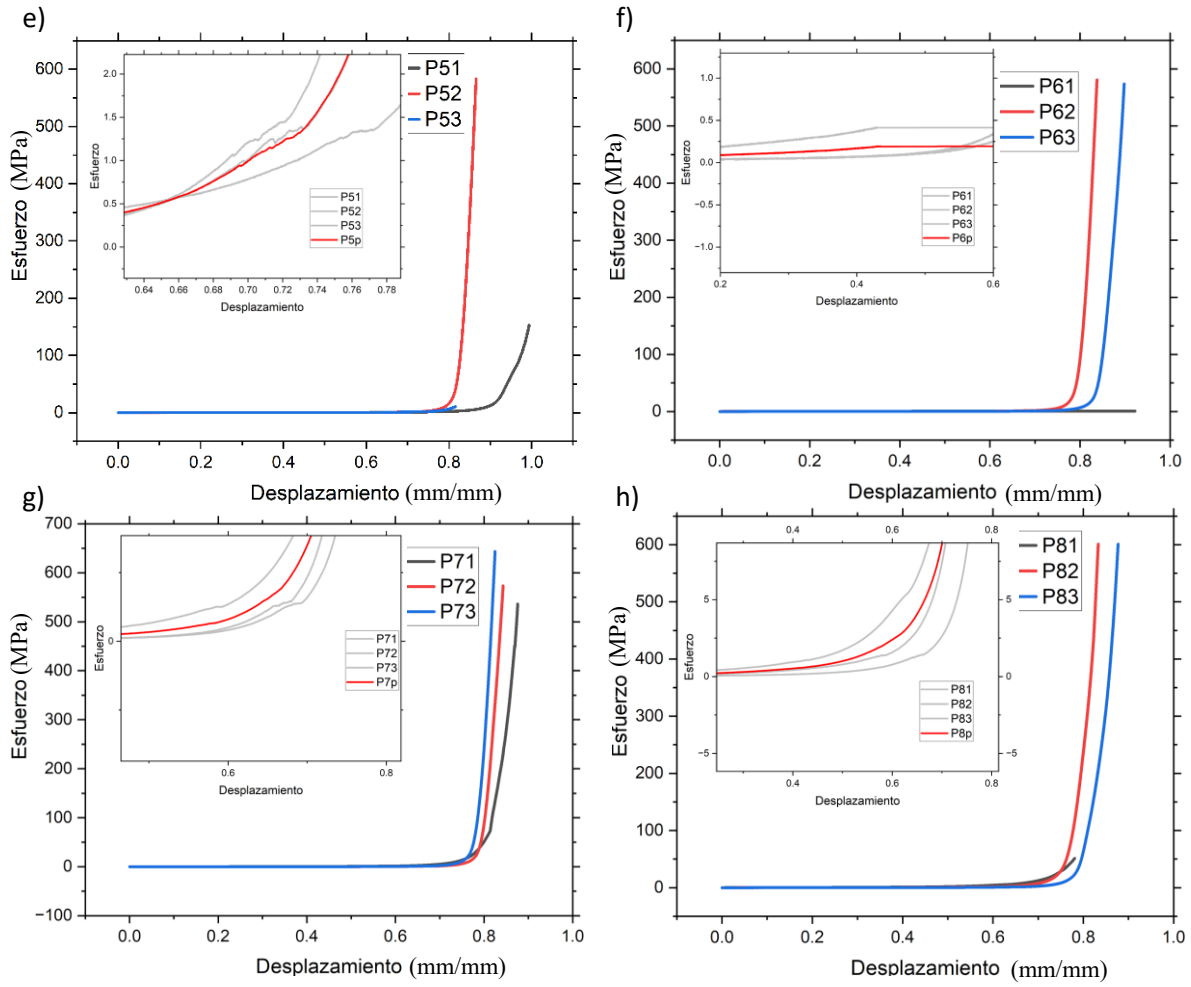

Figura 20: Gráficas esfuerzo deformación de la celda unitaria escalada bajo compresión con diferentes escalas e) 5:5, f) 6:6, g) 7:7, h) 8:8

Además de las gráficas esfuerzo deformación (ver Figura 19 y 20) obtuvimos el módulo de Young E, el módulo de bulto K y el coeficiente de Poisson v calculados como se explicó en la sección 2.4

TABLA 3.3.1 Modulo de Young (GPa) de la red cristalina polimérica de impresión 4D a diferentes escalas.

E	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
R1	1.36	1.34	1.17	1.2	1.35	0.41	1.25	5.4
R2	1.23	1.24	1.43	1.42	1.24	1.29	1.37	1.44
R3	1.2	1.36	1.48	1.24	1.2	1.4	1.37	1.42

TABLA 3.3.2 Modulo de Bulto (GPa) de la red cristalina polimérica de impresión 4D a diferentes escalas.

K	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
R1	1.31	1.32	0.45	0.61	0.8	0.87	0.98	2.32
R2	1.24	1.25	0.71	0.87	0.16	0.37	0.33	0.33
R3	1.43	1.43	0.58	0.46	0.24	0.22	0.29	0.2

TABLA 3.3.3 Coeficientes de Poisson de la red cristalina polimérica de impresión 4D a diferentes escalas.

V	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8
R1	0.32	0.33	0.06	0.17	0.2	0.42	0.28	0.11
R2	0.33	0.33	0.16	0.22	-0.79	-0.08	-0.19	-0.22
R3	0.36	0.34	0.07	0.05	-0.33	-0.59	-0.28	-0.68

Se observa como el módulo de Young E y el módulo de bulto K aumenta conforme disminuimos la escala de nuestra celda unitaria lo que nos indica que disminuye la rigidez de nuestro metamaterial (ver Tablas 3.3.1 a 3.3.3). Otro detalle muy particular está en nuestro coeficiente de Poisson, conforme disminuye la escala este va disminuyendo al punto de alcanzar valores negativos a partir de la relación 1:5. Estos valores negativos nos indican que en ciertas escalas hay un comportamiento auxético.

3.4 Análisis ANOVA

Para corroborar si existe una diferencia significativa entre la resistencia máxima entre los metamateriales se realizó un análisis de varianza ANOVA. La hipótesis nula (H_0) establece que no existen diferencias significativas entre las medias de los grupos, mientras que la hipótesis alternativa (H_1) plantea que al menos una de las medias difiere.

El análisis ANOVA realizado nos arrojó un valor f de 13.6813 con un valor $p<0.0001$, esos valores lo que nos indican es que tenemos una variación, pero no por los procesos de impresión sino más bien es un provocado por la diferencia entre las estructuras debido a su diseño geométrico.

Tabla 3.4.1 Resultados análisis ANOVA

	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor de F	Probabilidad>F
Modelo	8	68.11	8.51	13.68	0.00
Error	18	11.2	0.62		
Total	26	79.31			

El diagrama de cajas (ver figura 21) muestra la diferencia entre el grupo de control y las pruebas escaladas y observamos el grupo de control tiene una gran dispersión y una media mayor, en cambio con los triplicados observamos más homogeneidad en las escalas, destacando la escala 1:7 y 1:8 la única donde tenemos una media más baja probablemente al ser las estructuras con poros más pequeños.

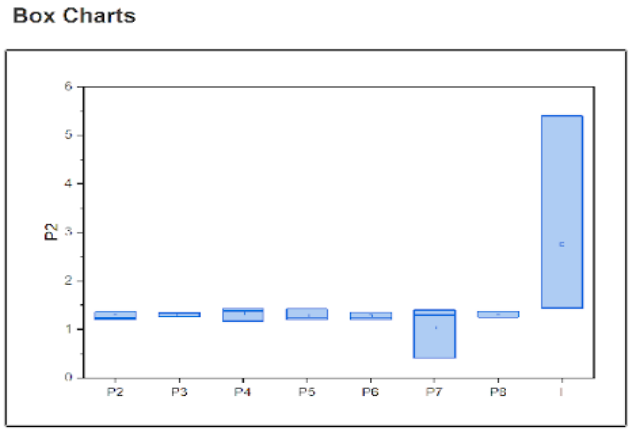

Figura 21: Grafico de cajas del análisis ANOVA

Observando el grafico de medias (ver Figura 22) P1 tiene una mayor desviación estándar esto debido a su mayor rigidez. Conforme vamos disminuyendo la escala la variabilidad disminuye. En particular los metamateriales con escala 1:7 (P7) y los metamateriales con escala 1:8 (P8) muestran un error más pequeño debido a su escala siendo esta escala la más optima, ya por último el cubo control destaca esa diferencia entre el material totalmente sólido y como el darle otra geometría afecta su comportamiento mecánico

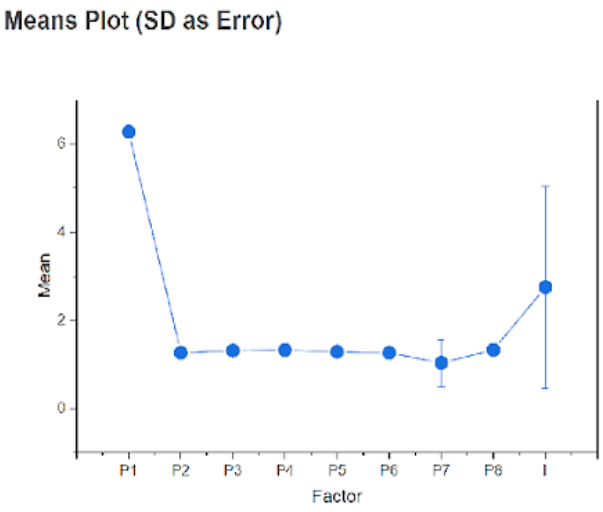

Figura 22: Grafico de medias

3.5 Discusión de resultados

Los resultados obtenidos muestran que nuestra metodología del diseño influye en las propiedades mecánicas del material. Se comprobó que la rigidez del material conforme disminuye las escalas de las impresiones 4D.

Este comportamiento se debe a que conforme aumenta la carga sobre el material por la porosidad de nuestro material, ya que los átomos de nuestra celda se acomodan en los sitios intersticios (poros) de la estructura cristalina no-quiral inspirada en la estructura del piropo [28]. Esta adaptación de la estructura, así como poseer un índice negativo es típico de los materiales auxéticos. Además, en nuestras gráficas esfuerzo-deformación (stress-strain) a partir del comportamiento de las mesetas y las transiciones entre la zona elástica y plástica nos dan un indicio de que nuestro metamaterial es superelastico provocado por la estructura porosa, algo que ya se ha observado en metales [10].

Por otro lado, el análisis ANOVA nos muestra que no hay diferencia significativa entre nuestras impresiones 4D, llegando a la conclusión de que las diferencias entre materiales no están ligadas al proceso de impresión, sino a la geometría que se le dio. Entonces al tener una estructura cristalina escaladas (ver Figuras 11, 12) de un fotopolímero tiene un impacto en sus propiedades como la rigidez, módulo de Young, módulo de corte y coeficiente de Poisson negativo en las impresiones 4D con escalas 1:5 al 1.8 que tienen valores negativos para el coeficiente de Poisson, por lo que nuestras impresiones 4D de materiales son auxéticos no-quirales en las escalas 1:5 al 1:8.

Finalmente, la tecnología MSLA nos permitió manufacturar con una resolución de 12k impresiones 4D de estructuras cristalinas del piropo que son más complejas que en las Referencias. [3,14,15]. La metodología a base de software libre propuesta en este trabajo de investigación, facilitan trabajar con escalas muy pequeñas como la celda unitaria del ´Piropo que se escaló 40 millones de veces.

CONCLUSIONES

La metodología propuesta en este trabajo y la impresión 4D asistida por MSLA permite fabricar metamateriales con estructuras complejas con buena resolución y precisión a diferencia de otros métodos como la tecnología FDM y un comportamiento auxético (en algunos casos), al ser basado en un cristal esto abre la posibilidad de tomar cualquier mineral de la base de datos de mineralogía americana que es libre para a partir de cualquier cristal fabricar materiales auxéticos.

La base de datos de mineralogía americana es una base de datos gratuita, así como los softwares usados en la metodología igualmente son libres, teniendo un gran impacto en la accesibilidad y replicación de la metodología.

Además, el análisis ANOVA nos arrojó que las diferencias observadas durante el experimento no se deben a los métodos de impresión si no debido a otros factores como lo es el método de limpieza o el proceso de curado, lo que demuestra que este método es 100% reproductible lo que demuestra su potencial aplicación en diversas aplicaciones.

También se evidencio que el comportamiento inusual del metamaterial inspirado en el piropo se debe al comportamiento de su estructura bajo compresión, la conectividad porosa le permite acomodarse conforme va aumentando la fuerza de compresión aplicada, logrando un aumento en el módulo de Young, disminución de rigidez y un coeficiente de Poisson negativos. Lo cual es lo que buscábamos porque esto indica que nuestro material puede soportar más carga conforme se deforma lo que nos lleva a concluir que la superelasticidad permite absorber impactos de manera eficiente.

Es la respuesta esperada porque nos permite configurar los materiales por medio de la geometría sin la necesidad de cambiar su composición. Por lo que se afirma que si es un metamaterial. Las curvas observadas en las gráficas esfuerzo-Deformación nos mostraron zonas elásticas, mesetas y pendientes negativas característico de un comportamiento de superelasticidad cuya propiedad principal es absorción de energía.

Si bien los resultados finales fueron los esperados es importante tomar en consideración la optimización en los parámetros de impresión. En particular el proceso de curado podría mejorarse ya que solo expuso con una lampara UV en solo unas cuantas direcciones lo cual pudo no ser uniforme y ser una de las variables que afecto el resultado de la impresión. Además, la incorporación de otros fotopolímeros para buscar otro tipo de propiedades mecánicas, ampliando sus aplicaciones y desarrolla nuevos materiales inteligentes.

Referencias

1.- Herr, H. 1. To Woldemar Voigt, 7 March 1883.

2.- Lakes, R. (1987). Foam structures with a negative Poisson's ratio. Science, 235(4792), 1038–1040. https://doi.org/10.1126/science.235.4792.1038

3.- Zheng, D., Li, R., Kang, J., Luo, M., Yuan, T., & Han, C. (2024). Achieving superelastic shape recoverability in smart flexible CuAlMn metamaterials via 3D printing. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 195, 104110. https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2023.104110

4.- Downs, R. T., & Hall-Wallace, M. (2003). The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist, 88(1), 247–250. https://doi.org/10.2138/am-2003-1-201

5.- Yu, X., Zhou, J., Liang, H., Jiang, Z., & Wu, L. (2018). Mechanical metamaterials associated with stiffness, rigidity and compressibility: A brief review. Progress in Materials Science, 94, 114–173. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.003

6.- van Manen, T., Janbaz, S., Jansen, K.M.B. *et al.* 4D printing of reconfigurable metamaterials and devices. *Commun Mater* 2, 56 (2021). https://doi.org/10.1038/s43246-021-00165-8

7.- Pérez Sevilla, M., Rivas Navazo, F., & Sánchez Ortega, P. L. (2024). Manual de Impresión 3D Resina.

8.- Luquan Ren, Qian Wu, Jianyang Li, Yulin He, Yulin Zhang, Xueli Zhou, Siyang Wu, Qingping Liu, Bingqian Li, 4D printing of customizable and reconfigurable mechanical metamaterials, International Journal of Mechanical Sciences, Volume 270, 2024, 109112. https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2024.109112.

9.-Zhu, Z., Jiang, Z., Luo, Z., Peng, L., Liu, Y., & Zhang, Y. (2023). Advances in 3D/4D printing of mechanical metamaterials: From manufacturing to applications. *International Journal of Extreme Manufacturing*, *5*(2), 022001. https://doi.org/10.1088/2631-7990/acc629

10.- Chacón, J.M., Caminero, M.A., García-Plaza, E., & Núñez, P.J. (2019). Additive manufacturing of auxetic structures: Mechanical performance of re-entrant and chiral designs using FDM. Materials & Design, 176, 107813. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107813

11.- Liu, W., Zhang, Y., Wang, B., Liu, S., Wang, Y., Zhang, L., Zhang, L.-C., Lu, W., & Wang, L. (2025). Achieving excellent strength-ductility-superelasticity combination in high-porosity NiTiNb scaffolds via high-temperature annealing. *Journal of Materials Science & Technology, 206*, 221–233. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.03.064

12.- Chen, K., Kuang, X., Li, V. C. F., Kang, G., & Qi, H. J. (2018). Fabrication of tough epoxy with shape memory effects by UV-assisted direct-ink write printing. *Soft Matter*.

13.- Zhang, X., Han, Y., Zhu, M., Chu, Y., Li, W., Zhang, Y., ... & Qi, J. (2024). Bio-inspired 4D printed intelligent lattice metamaterials with tunable mechanical property. *International Journal of Mechanical Sciences, 272*, 109198.

14.- Schittny, R., Bückmann, T., Kadic, M., & Wegener, M. (2013). Elastic measurements on macroscopic three-dimensional pentamode metamaterials. *arXiv preprint arXiv:1310.3102*.
15.- Nampoothiri, K. N., Bansal, S., Jha, A., & Mittal, P. (2024). Integration of microfluidics in smart acoustic metamaterials. *European Physical Journal Special Topics.* https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-024-01112-7
16.- Boresi, A. P, Schmidt, R. J. and Sidebottom, O. M., 1993, Advanced Mechanics of Materials, Wiley.
17.- .- Wu, L., Xue, J., & Tian, X. (2023). 3D-printed metamaterials with versatile functionalities. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers, 2*, 100091. https://doi.org/10.1016/j.cjmeam.2023.100091
18.- Ahmed, I.; Sullivan, K.; Priye, A. Multi-Resin Masked Stereolithography (MSLA) 3D Printing for Rapid and Inexpensive Prototyping of Microfluidic Chips with Integrated Functional Components. Biosensors **2022**, 12, 652. https://doi.org/10.3390/bios12080652
19.- Solidator. (s. f.). *What are the advantages of MSLA over SLA?* Solidator 8K. Recuperado el 14 de julio de 2025, de https://solidator.com/en/msla-sla-comparison/
20.- Gladman, A. S., Matsumoto, E. A., Nuzzo, R. G., Mahadevan, L., & Lewis, J. A. (2016). Biomimetic 4D printing. *Nature Materials*, 15, 413–418. https://doi.org/10.1038/nmat4544
21.- Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., ... & Taylor, R. (2020). Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. Journal of Applied Crystallography, 53(1), 226–235. https://doi.org/10.1107/S2053273319016696
22.- FreeCAD (Version 0.21) [Computer software]. (2023). https://www.freecad.org
23.- Kušnirák, K., Kolimár, O., Haffner, O., & Kučera, E. Comparison of bearing capacity and flexibility of 3D resin printing with and without UV post-processing.
24.- Gamil, H., Marzouk, E., & Zaher, A. (2024). Virtual bracket removal: a comparative assessment of different software packages. BMC Oral Health, 24(1), 770.
25.- Pedemonte, G. (s.f.). *Compendio de Mineralogía*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
26.- .- Siraya Tech. (s.f.). Tenacious user guide. Siraya Tech. Recuperado el 29 de mayo de 2025, de https://siraya.tech/pages/tenacious-user-guide
27.- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., … Cardona, A. (2012). Fiji: una plataforma de código abierto para el análisis de imágenes biológicas. *Nature Methods* , *9* (7), 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019
28.- Congreso Internacional en Ingeniería Electrónica. Mem. Electro 2014, Vol. 36, pp 82-85, Chihuahua, Chih. México http://depi.itchihuahua.edu.mx/display/memorias_electro/MemoriaElectro2014 ISSN 1405-2172
29.- P H Mott and C M Roland 2013 *Phys. Scr.* **87** 055404, DOI 10.1088/0031-8949/87/05/055404