

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA

Master en Ingeniería Acústica



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



ESCUELA POLITECNICA
SUPERIOR DE GANDIA

Caracterización ultrasónica de las constantes elásticas de resinas dopadas con grafeno para aplicaciones odontológicas

TESIS DE MÁSTER

Autor:

Álvaro Lloret Gaona

Director/es:

**D. Francisco Camarena
Femenía**

**D. Alicia Carrión García
D. Josep Rodríguez Sendra**

GANDIA, 09/11/2021

Resumen

Actualmente existe una gran variedad de materiales para implantes odontológicos debido al avance de la tecnología CAD/CAM que ha permitido obtener unidades de fresado de distintos materiales. Cada material presenta una microestructura distinta con unas propiedades mecánicas asociadas. Dopar con nanopartículas o fibras un material modifica su estructura interna y también puede tener efectos en sus propiedades elásticas. Uno de los materiales más comunes es la resina, aunque como solución temporal debido a ser un plástico rígido, quebradizo, con escasa fuerza superficial y que absorbe líquidos. Se espera que dopando la resina de grafeno se solucionen los problemas comentados anteriormente. Dada la variedad de nuevos materiales existentes es importante caracterizarlos y conocer sus propiedades para darles el mejor uso en la odontología. Los ensayos no destructivos por ultrasonidos permiten la caracterización de las propiedades elásticas de los materiales. El objetivo del presente Trabajo Final de Máster es caracterizar las constantes elásticas de diferentes materiales CAD/CAM dopados con grafeno empleando los ultrasonidos. Los resultados de este trabajo permitirán optimizar la selección de los materiales de acuerdo con sus propiedades mecánicas para las diferentes aplicaciones del ámbito de la odontología.

Palabras clave: Ultrasonidos, ensayos no destructivos, constantes elásticas, odontología, grafeno

Abstract

Nowadays there is a considerable variety of materials used to manufacture dental implants due to the progress in CAD/CAM technology, which has allowed us to obtain milling units of different materials. Each material implies a different microstructure associated with specific mechanical properties. Enriching a material with nanoparticles or fibers modifies its inner structure and can also affect its elastic properties. One of the most commonly used materials is resin, even though it is only used as a temporary solution, because of the fact that it is a rigid plastic, fragile, with scarce superficial strength and the fact that it absorbs liquids. It is hoped that the problems recently mentioned will be solved when the resin is enriched with graphene. Given the variety of new existing materials, it is important to characterize them and to know their properties, in order to give them the best use in odontology. Ultrasonic non-destructive testing allows the characterization of the materials' elastic properties. The objective of the current Master's degree Final Project is to characterize the elastic constants of different CAD/CAM materials enriched with graphene by using ultrasounds. This project's results will allow to optimize the selection of the materials according to their mechanical properties for the different applications in the field of odontology.

Keywords; Ultrasounds, non-destructive testing, elastic constants, odontology, graphene

Índice

Introducción.....	6
I.1 Problemática y motivación	6
I.2 Objetivos.....	7
II. Marco teórico	7
II.1 Ensayos ultrasónicos no destructivos	7
II.1.1 Técnica de emisión y recepción.....	8
II.1.2 Pulso	9
II.1.3 Burst	10
II.2 Tiempo de vuelo y velocidad.....	12
II.3 Elasticidad	12
II.3.1 Constantes elásticas	13
II.3.2 Isotropía y anisotropía	14
II.4 Materiales CAD/CAM.....	15
II.4.1 Caracterización de materiales.....	15
II.4.2 Antecedentes.....	17
III. Materiales y metodología.....	18
III.1 Dispositivo experimental.....	18
III.1.1 Generador de funciones.....	19
III.1.2 Osciloscopio	19
III.1.3 Interfaz de adquisición	19
III.1.4 Transductores	20
III.1.5 Soporte transductores	20
III.1.6 Muestras del ensayo	21
III.2 Método de medida empleado	23
III.3 Calibración	27
III.4 Algoritmos de detección del tiempo de vuelo.....	29
IV. Resultados	31
IV.1. Resinas FormLabs.....	31
IV.1.1 Resina White	31
IV.1.2 Resina Clear	33
IV.1.3 Resina Rigid.....	35
IV.1.4 Comparativa a 1 MHz	37
IV.2 Muestras Graphenano	41
IV.2.1 PMMA	41
IV.2.2 PMMA dopado de grafeno.....	45

IV.2.3 Comparativa a 1 MHz	49
V. Conclusiones.....	52
VI. Bibliografía	55

Agradecimientos.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores Francisco Camarena Femenía, Alicia Carrión García, y Josep Rodríguez Sendra el darme la oportunidad de formar parte de este proyecto y dejarme trabajar con ellos.

También agradezco a mi familia, pareja, y amigos el apoyo y paciencia mostrados en este proceso.

I. Introducción

1.1 Problemática y motivación

El presente trabajo presenta un método para la caracterización de las constantes elásticas de materiales. Con la aparición de nuevos materiales para el uso odontológico es interesante establecer un método que permita caracterizar las propiedades mecánicas de estos y así darles un uso adecuado. Los ensayos no destructivos por ultrasonidos son sensibles a los cambios en la microestructura de materiales. Además, los ensayos no destructivos frente a las técnicas convencionales de caracterización son destacables por su ahorro en materiales lo cual es un factor atrayente para las empresas.

Los avances tecnológicos han permitido en el campo de las prótesis odontológicas crear soluciones personalizadas para distintos problemas y pacientes. Esto es debido a la aparición de la tecnología CAD/CAM en 1970 y su posterior desarrollo [1]. Esta tecnología ofrece ventajas como: su uso en nuevos materiales, mano de obra menor, reducción costes, y un mayor control de calidad [2]. El desarrollo de tecnologías de fabricación asistida por ordenador ha ido muy ligado a la evolución de la tecnología de materiales. La aparición de nuevos materiales, no solo para el uso odontológico, genera una necesidad de métodos capaces de caracterizar las propiedades del nuevo material.

Las propiedades mecánicas son una de las muchas propiedades que caracterizan a un material. Estas propiedades establecen el comportamiento elástico de las prótesis odontológicas. Conocer las propiedades mecánicas de un material permite determinar en qué medida el material es efectivo para una aplicación. Actualmente existen varios métodos para caracterizar las propiedades mecánicas de un material. Entre estos métodos se destacan las normas ASTM D695-15 [3] para determinar las propiedades de compresión de plásticos rígidos, y la norma ASTM D638 [4] para determinar las propiedades de tracción. Estos estándares forman parte de las categorías de ensayos destructivos. La determinación de las propiedades elásticas se realiza mediante la deformación permanente del material o su rotura. Esto supone un desaprovechamiento de los materiales y una pérdida en recursos, además, un exceso de producción de muestras no reutilizables es perjudicial para el medio ambiente.

Una posible solución a los problemas causados por los ensayos convencionales destructivos puede ser el uso de las técnicas no destructivas (NDT). Son ensayos que permiten obtener las propiedades de un material de forma no destructiva. Dentro de las técnicas no destructivas los ultrasonidos son un fenómeno muy común para la caracterización de materiales. El uso de ondas ultrasónicas permite determinar los esfuerzos mecánicos producidos por fuerzas de tracción, compresión, cizallamiento o flexión, pero al tener baja intensidad no dañan al material ensayado [5]. Una de las técnicas más utilizadas en los ensayos no destructivos por ultrasonidos es la técnica de

pulso-eco. La primera propuesta de esta técnica para ensayos en materiales está datada en 1940 en Estados Unidos [5]. Desde entonces el equipamiento para los ensayos no destructivos ha mejorado y se ha ido extendiendo su uso.

En el campo de las técnicas no destructivas no solo es utilizado para la caracterización de propiedades elásticas. También son comúnmente utilizadas para la detección y cuantificación de los daños. Con las técnicas no destructivas pueden detectarse defectos en una pieza o material antes de que estos sean visibles. Todo esto se puede traducir en un control de calidad que permita a una empresa asegurarse de que el producto que ofrece presenta la calidad deseada.

1.2 Objetivos

El principal objetivo del estudio es la determinación de las propiedades elásticas de un material usado comúnmente en las prótesis odontológicas, como es el PMMA. Además, de una variación del PMMA dopada de grafeno. Se va a tratar de comprobar mediante una técnica no destructiva por ultrasonidos si el grafeno es capaz de mejorar las propiedades elásticas del PMMA.

Para determinar las propiedades elásticas de los materiales a ensayar se va a medir las velocidades de propagación de las ondas longitudinales y transversales, debido a que éstas guardan una relación intrínseca con la elasticidad. Con la finalidad de obtener las velocidades de propagación se va a diseñar un sistema de control de instrumentos capaz de controlar la emisión y recepción de señales ultrasónicas. Por consiguiente, también se va a crear un modelo tridimensional de las muestras de estudio de los materiales para que se adecuen al tamaño de los transductores seleccionados. Posteriormente se va a programar distintos algoritmos que permitan establecer el tiempo de vuelo de las señales ultrasónicas registradas.

II. Marco teórico

El trabajo se puede clasificar en tres fundamentos básicos: cómo se caracterizan las constantes elásticas de los materiales mediante ultrasonidos, los materiales estudiados, y qué tecnología se utiliza para su fabricación.

II.1 Ensayos ultrasónicos no destructivos

Los ultrasonidos son ondas mecánicas con frecuencias superiores a 20 kHz. Se caracterizan por tener longitudes de onda pequeñas, ser muy directivos y tener una alta atenuación. Los ultrasonidos son, dentro de los ensayos no destructivos, una de las herramientas más habituales. Aunque, los ultrasonidos tienen aplicaciones de alta potencia con finalidades destructivas, la parte de baja potencia es usada para imagen y salud estructural. Por esta razón, los ultrasonidos utilizados en ensayos no destructivos son ultrasonidos de baja potencia. Los ensayos ultrasónicos suelen emplear

pulsos cortos centrados en una frecuencia que puede ir desde 0.1 MHz hasta los 15 MHz. Se utilizan frecuencias altas asociadas a longitudes de onda pequeñas. Esto conlleva que los ultrasonidos por fenómenos de difracción sean más sensibles a cambios en la estructura interna de un material.

II.1.1 Técnica de emisión y recepción

La técnica de emisión y recepción envía una señal ultrasónica que atraviesa un medio y luego se recibe. Esta técnica puede realizarse con un transductor de ultrasonidos encargado tanto de la emisión como de la recepción, o de dos transductores diferentes encargados de cada caso. Según la aplicación del ensayo se pueden utilizar distintos transductores de diferentes tipos de onda, y distintas señales ultrasónicas.

Las ondas longitudinales son ondas cuya propagación es paralela a la dirección de la perturbación de las partículas (véase figura 1). Es el mismo movimiento que al empujar un muelle hacia delante y hacia detrás, la perturbación realizada al inicio del muelle se ira propagando hacia delante creando zonas de compresión y zonas de rarefacción. Este tipo de onda puede propagarse por sólidos, líquidos y gases.

Las ondas transversales presentan una propagación perpendicular a la dirección de la perturbación de las partículas (véase figura 2). Si el muelle de antes se mueve hacia arriba y hacia abajo la onda tendrá la misma dirección de propagación, pero aparecerán máximos y mínimos perpendiculares a ésta. Este tipo de onda solo puede propagarse en sólidos.

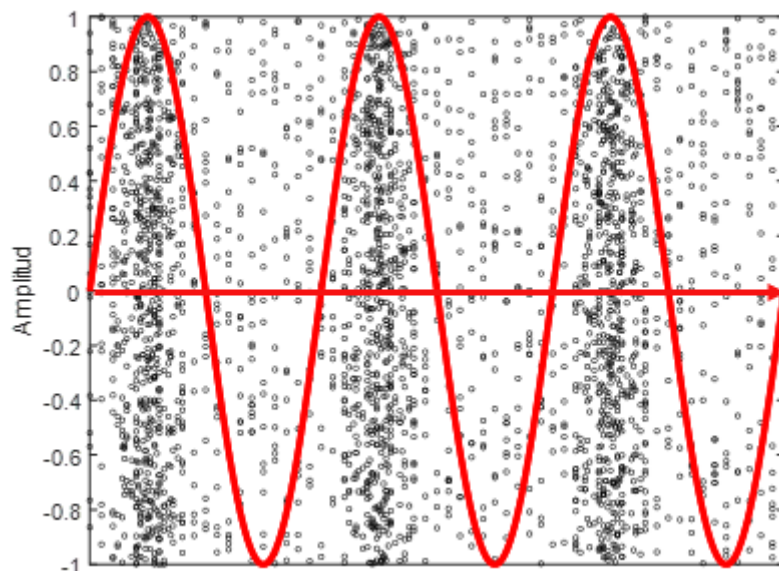


Figura 1. Representación gráfica de la distribución de partículas en el medio ante una excitación de onda longitudinal.

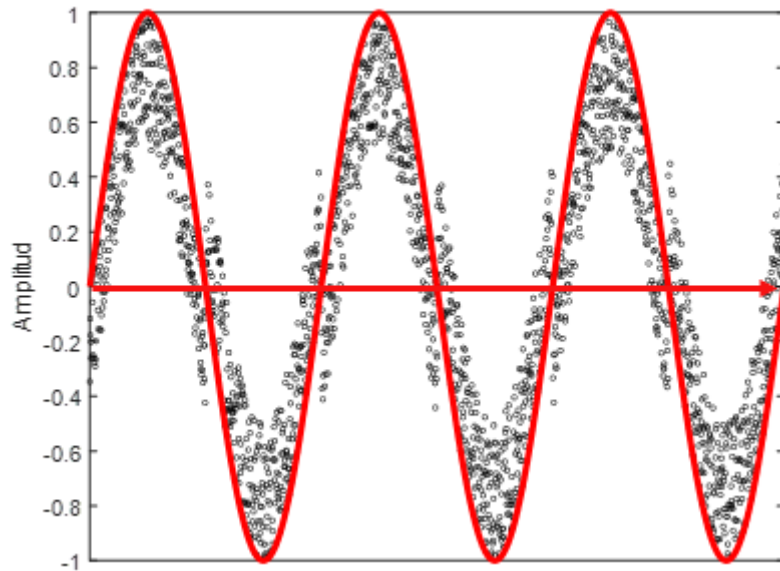


Figura 2. gráfica de la distribución de partículas en el medio ante una excitación de onda transversal.

Con la finalidad de mejorar la transmisión de energía entre el transductor y el medio bajo estudio es necesario una adaptación de impedancias. Esta adaptación se hace para evitar la fina capa de aire ubicada entre el transductor y el material del ensayo. Aunque, la separación de aire sea fina se debe tener en cuenta debido a la atenuación que presentan los ultrasonidos en aire.

II.1.2 Pulso

Las señales de tipo pulso de ultrasonido presentan una duración muy corta. Cuanto más corta sea la señal en el dominio temporal mayor ancho de banda tendrá en el dominio frecuencial. Al introducir una señal eléctrica en forma pulso corto a un transductor de ultrasonidos este vibrará dentro del ancho de banda del equipo a la frecuencia que ha sido diseñado.

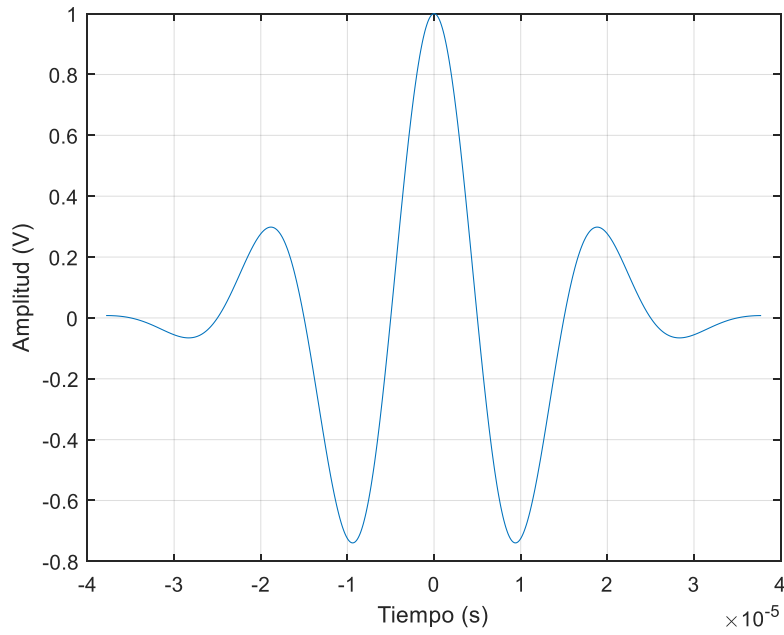


Figura 3. Pulso Gaussiano centrado en 50 kHz muestreado con una frecuencia de 10 MHz.

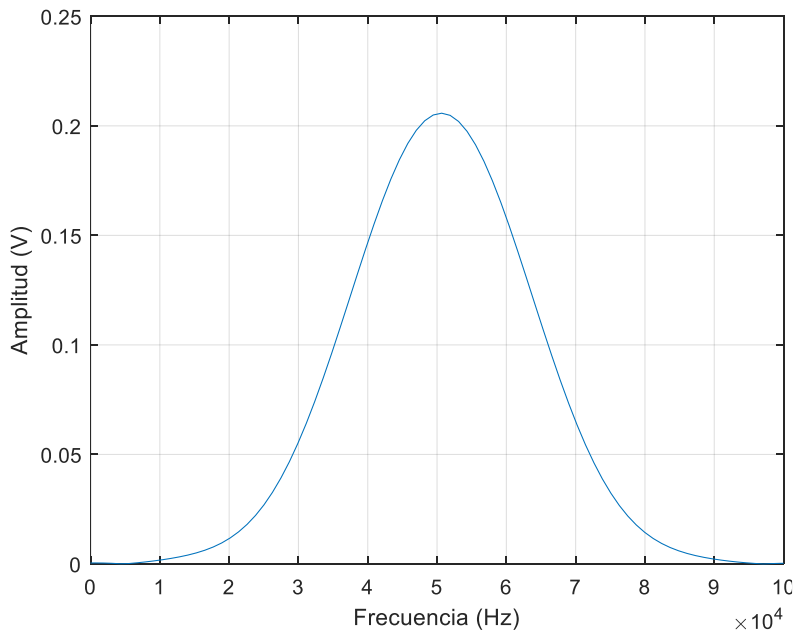


Figura 4. Espectro del pulso Gaussiano.

II.1.3 Burst

Estas señales son utilizadas en ensayos no destructivos porque permiten el cálculo de varios parámetros como la velocidad a partir del tiempo de vuelo y la atenuación del material a estudiar [6]. Su expresión teórica en el dominio del tiempo es:

$$s_{tx}(t) = A_{tx} \cos(2\pi f_0 t) \text{rect}\left(\frac{t - \frac{NT_0}{2}}{NT_0}\right) \quad (1)$$

Donde A_{tx} es la amplitud de la señal, f_0 es la frecuencia, T_0 es el periodo, N es el número de ciclos, y $\text{rect}()$ es la función rectangular. Al aplicar la transformada de Fourier a la expresión anterior, se obtiene:

$$S_{tx}(f) = A_{tx} \frac{NT_0}{2} \text{sinc}((f - f_0)NT_0) e^{-j2\pi(f-f_0)NT_0} \quad (2)$$

Este espectro tiene la energía concentrada en lóbulo centrado en la frecuencia f_0 , el 90% de la energía está concentrado en $f_0 \pm \frac{f_0}{N}$. La energía de la señal “Burst” se define mediante la siguiente expresión:

$$E_{tx} = 2 \int_{f_0 - \frac{f_0}{N}}^{f_0 + \frac{f_0}{N}} |S_{tx}(f)|^2 df \quad [J] \quad (3)$$

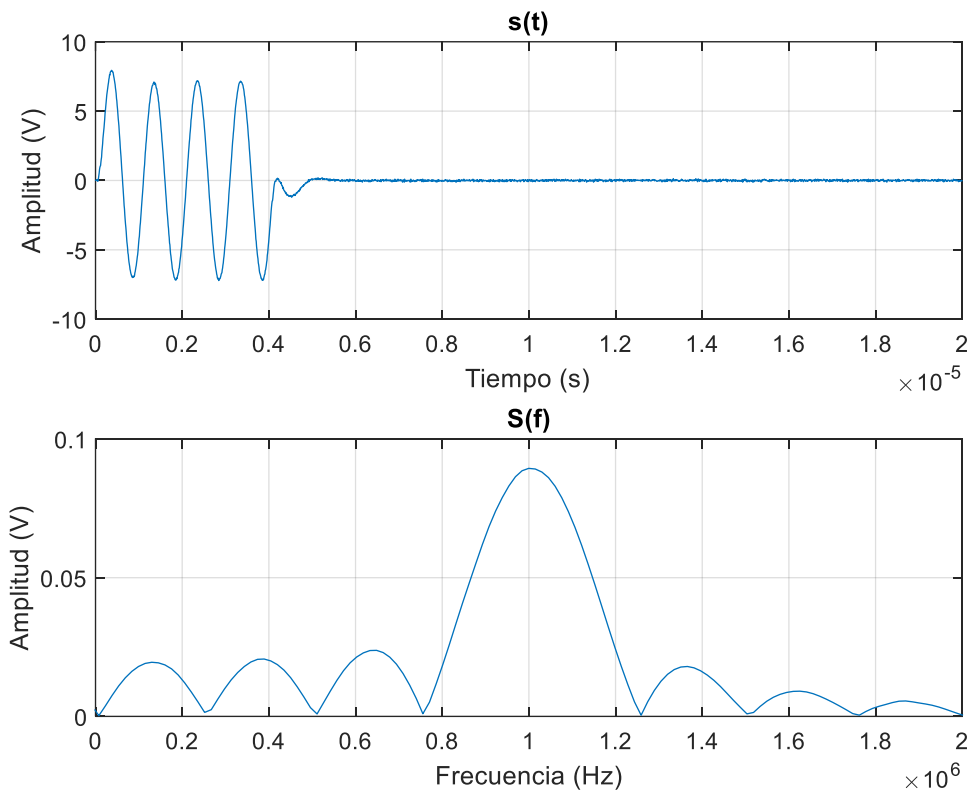


Figura 5 Dominio temporal y espectral de una señal burst de 1 MHz generada por el generador de funciones.

II.2 Tiempo de vuelo y velocidad

Principalmente los ensayos no destructivos por ultrasonidos consisten en la medición del tiempo de vuelo. Se entiende como tiempo de vuelo el tiempo transcurrido entre la emisión de un pulso ultrasónico y su recepción.

Conociendo el tiempo de vuelo y la distancia entre el emisor y el receptor, o en el caso del uso de un solo transductor conociendo la distancia entre el emisor y la pared enfrentada, se puede calcular la velocidad de propagación de un medio.

$$v \left(\frac{m}{s} \right) = \frac{d (m)}{t_{vuelo} (s)} \quad (4)$$

La velocidad de propagación es conocida también como velocidad de fase, y es la velocidad a la que se propaga la fase de la onda. Esta velocidad depende de las propiedades como la elasticidad o la densidad del medio de propagación. La velocidad de fase es dependiente de la frecuencia y se expresa de la siguiente forma.

$$v_f \left(\frac{m}{s} \right) = \frac{w \left(\frac{rad}{s} \right)}{k (m^{-1})} \quad (5)$$

Si la velocidad de fase es igual para todas las frecuencias en un medio se habla de un material no dispersivo. En cambio, cuando la velocidad de fase varía según la frecuencia el medio por el que se propaga la onda es dispersivo.

Además, existe otro tipo de velocidad denominada velocidad de grupo. Esta velocidad no se obtiene a través de la variación de fase, sino de la variación de amplitud de la onda. Es la velocidad a la que se propaga la envolvente de un tren de ondas en un medio.

$$v_g \left(\frac{m}{s} \right) = \frac{dw \left(\frac{rad}{s} \right)}{dk (m^{-1})} \quad (6)$$

II.3 Elasticidad

La elasticidad es la propiedad mecánica que tienen los materiales que cuantifica la facilidad para la deformación cuando se les aplica un esfuerzo. La elasticidad se define físicamente como [7]:

$$C_{ijkl} (Pa) = \frac{\sigma_{ij} \left(\frac{N}{m^2} \right)}{e_{kl}} \quad (7)$$

Donde e_{kl} es la deformación, σ_{ij} es el esfuerzo, y C_{ijkl} es una matriz de 6x6 coeficientes elásticos en función de cada una de las direcciones. Los subíndices $i, j, k, l = 1, 2, 3$. σ_{ij} hace referencia a un esfuerzo aplicado en una superficie donde el subíndice i hace referencia a la dirección

perpendicular a la superficie, y j a la dirección paralela. Análogamente, e_{kl} describe la deformación en la cara perpendicular al vector k en la dirección l. Para facilitar la nomenclatura se agrupan los vectores ij y kl con la siguiente notación.

Tensor	índice matriz
11	1
22	2
33	3
23	4
13	5
12	6

Tabla 1. Notación índices.

Con esta notación, la matriz de coeficientes elásticos se presenta como:

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (7)$$

A partir de la ecuación 7 se extrae que la deformación es:

$$[e_j] = [C]^{-1}[\sigma_i] \quad (8)$$

II.3.1 Constantes elásticas

Las constantes elásticas definen el comportamiento elástico de un material. Para muchos materiales es suficiente conocer dos de estas constantes para conocer el resto ya que son dependientes. Generalmente se utilizan el módulo de Young y el coeficiente Poisson.

El módulo de Young define la deformación generada en la misma dirección donde se aplica un esfuerzo.

$$E (Pa) = \frac{\sigma \left(\frac{N}{m^2} \right)}{e} \quad (9)$$

El coeficiente de Poisson es el cociente entre la deformación transversal y longitudinal que ocurre al comprimir o estirar un material. Cuando se aplica una fuerza de compresión a un material, éste se expande ortogonalmente, y si se estira el material se comprimirá ortogonalmente.

$$v = -\frac{e_t}{e_l} \quad (10)$$

Donde v es el coeficiente de Poisson, e_t es la deformación transversal, y e_l es la de formación longitudinal.

El módulo de Bulk mide la resistencia a la compresión uniforme y está directamente relacionado con el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (v).

$$K (Pa) = \frac{E (Pa)}{3(1 - 2v)} \quad (11)$$

El módulo de cizalla o de tracción relaciona la deformación transversal al aplicar un esfuerzo y se puede definir a partir del módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson (v).

$$G (Pa) = \frac{E (Pa)}{2(1 + v)} \quad (12)$$

II.3.2 Isotropía y anisotropía

La isotropía es la propiedad de ser direccionalmente independiente. Es decir, los materiales presentan una deformación igual para un mismo esfuerzo aplicado independientemente de la dirección del esfuerzo. La deformación de estos materiales se puede definir completamente mediante el módulo de Young y el coeficiente de Poisson. A continuación, se muestra la ecuación 8 particularizada para el caso de un material isotrópico.

$$\begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ e_{33} \\ e_{23} \\ e_{13} \\ e_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{v}{E} & -\frac{v}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{v}{E} & \frac{1}{E} & -\frac{v}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{v}{E} & -\frac{v}{E} & \frac{1}{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1+v}{E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1+v}{E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1+v}{E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \quad (13)$$

Por otro lado, existen también los materiales anisotrópicos, estos materiales presentan propiedades elásticas distintas dependiendo de la dirección del esfuerzo. Dentro de los materiales

anisotrópicos se encuentra la distribución ortotrópica. Las propiedades mecánicas de los materiales ortotrópicos son distintas según las direcciones ortogonales [8].

$$\begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ e_{33} \\ e_{23} \\ e_{13} \\ e_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{31}}{E_3} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \quad (14)$$

II.4 Materiales CAD/CAM

Los materiales CAD/CAM son aquellos de los cuales se obtienen piezas mediante la tecnología CAD/CAM. CAD hace referencia al diseño asistido por ordenador del producto final deseado, y CAM a la fabricación asistida por ordenador. Actualmente las prótesis odontológicas se fabrican con esta tecnología. Se utilizan por su facilidad al crear diseños personalizados y la precisión de fabricación del sistema asistido por ordenador.

Los materiales más comunes en el campo odontológico para la fabricación CAD/CAM son las cerámicas y las resinas [9]. De estos dos materiales las cerámicas tienen un módulo elástico y una dureza mayor que las resinas. Aunque, las cerámicas tengan propiedades mecánicas mejores, las resinas tienen una serie de ventajas que las hacen buenas candidatas para las prótesis odontológicas. Tienen una fabricación más fácil que las cerámicas, se astillan menos en el fresado, son más baratas, y la reparación intraoral es más fácil [9].

II.4.1 Caracterización de materiales.

Se asume que el PMMA es un material ortotrópico [10]. Con el fin de extraer los doce coeficientes elásticos, relacionados con las propiedades de las distintas direcciones, se puede recurrir a la ecuación de Christoffel. La mencionada ecuación establece la relación entre la velocidad de propagación de las ondas en un medio y sus propiedades elásticas.

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2\delta_{il})u_l = 0 \quad (15)$$

Donde C_{ijkl} es el coeficiente elástico de cuarto grado, n es la dirección de propagación de la onda, ρ es la densidad, δ_{il} es la delta de Kronecker, v es la velocidad, y u_i es el desplazamiento. Es necesario utilizar una geometría específica para la contemplar todas las direcciones posibles de propagación. En total hay 6 direcciones de propagación distintas y son necesarias 12 velocidades para extraer la matriz de coeficientes elásticos.

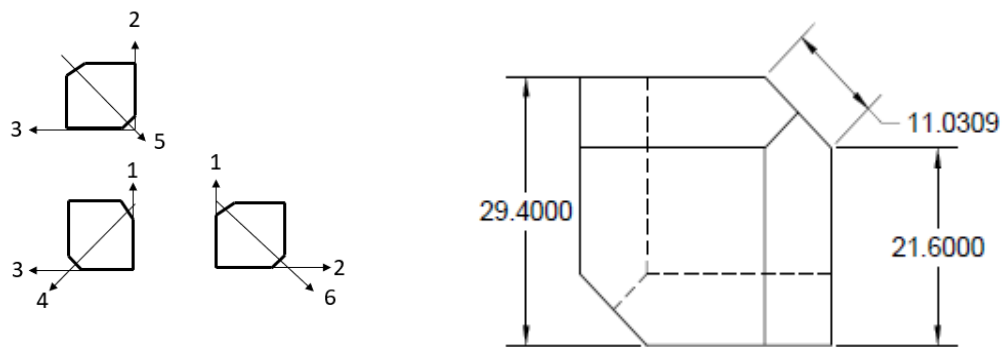


Figura 6. Geometría y direcciones de la muestra.

Las velocidades recibirán la siguiente notación en función de su tipo y la dirección de la partícula.

	Dirección de propagación de la onda	Dirección de propagación de las partículas	Notación
Longitudinal	1	1	v11
	2	2	v22
	3	3	v33
Transversales	1	2	v12
	1	3	v13
	2	3	v23
	12	3	v12/3
	13	2	v13/2
	23	1	v23/1
Cuasi-Longitudinales	12	12	v12/12
	13	13	v13/13
	23	23	v23/23

Tabla 2. Notación de las velocidades y distintas direcciones de propagación.

Existen más velocidades de propagación, pero las mostradas en la tabla anterior son suficientes para caracterizar la matriz de coeficientes en caso de ortotropía. La ecuación de Christoffel relaciona cada coeficiente elástico con una velocidad, como presentan las siguientes ecuaciones.

$$C_{11} = \rho v_{11}^2 \quad (16)$$

$$C_{22} = \rho v_{22}^2 \quad (17)$$

$$C_{33} = \rho v_{33}^2 \quad (18)$$

$$C_{44} = \rho v_{23}^2 \quad (19)$$

$$C_{55} = \rho v_{13}^2 \quad (20)$$

$$C_{66} = \rho v_{12}^2 \quad (21)$$

$$C_{12} = \sqrt{(C_{11} + C_{66} - 2\rho v_{12/12}^2)(C_{22} + C_{66} - 2\rho v_{12/12}^2)} - C_{66} \quad (22)$$

$$C_{13} = \sqrt{(C_{11} + C_{55} - 2\rho v_{13/13}^2)(C_{33} + C_{55} - 2\rho v_{13/13}^2)} - C_{55} \quad (23)$$

$$C_{12} = \sqrt{(C_{22} + C_{44} - 2\rho v_{23/23}^2)(C_{33} + C_{44} - 2\rho v_{23/23}^2)} - C_{44} \quad (24)$$

Para la comprobación de ortotropía se deben verificar las siguientes igualdades.

$$C_{55} + C_{66} = \rho v_{23/1}^2 \quad (25)$$

$$C_{44} + C_{66} = \rho v_{13/2}^2 \quad (26)$$

$$C_{44} + C_{55} = \rho v_{12/3}^2 \quad (27)$$

II.4.2 Antecedentes.

El PMMA se considera un material anisotrópico con una configuración ortotrópica en su matriz de coeficientes elásticos. Así lo presentan John Williams y Wendy Jo h. Johnson en un estudio [10]. En dicho estudio demuestran la ortotropía del PMMA mediante un ensayo no destructivo ultrasónico. Además, se compara el módulo de Young calculado mediante la velocidad de propagación (ensayo dinámico) y con un ensayo mecánico de compresión (ensayo estático). Para el ensayo de ultrasonidos se obtiene un valor de módulo de Young de 4.9 GPa mientras que en el ensayo mecánico 2.35 GPa. Esta diferencia se debe a la tasa de deformación. E_{11} , E_{22} , E_{33} presentan valores similares. En cuanto al módulo de cizalla se determina que tiene un valor en el coeficiente G_{12} de 1.8 GPa.

Hesham A. Afifi, también ha caracterizado las propiedades mecánicas del PMMA [11]. Aunque, en su estudio asume una distribución isotrópica de la matriz de coeficientes elásticos. Presenta las velocidades longitudinal y transversal determinadas con un método de pulso eco de ultrasonidos. Determina la velocidad de propagación de las ondas longitudinales con un valor de 2730 ± 0.04 m/s y un valor para las ondas transversales de 1355 ± 0.05 . También determina un valor del módulo de Young de 5.85 GPa y un módulo de cizalla de 2.19 GPa.

Dopar el PMMA puede ser interesante para mejorar sus propiedades mecánicas. Una incorporación del 2% de óxido de circonio presenta una mejora al impacto [12]. Por otro lado, dopar entre un 0.25% y 0.5% de nanopartículas de arcilla mejora la resistencia a la flexión y la tenacidad [12]. Las últimas tendencias se enfocan en la utilización de nanopartículas de grafeno [13].

El grafeno es una forma alotrópica del carbono, en concreto, es una forma bidimensional del carbono. Es un material que se caracteriza por un módulo de Young muy elevado $E=1.0$ TPa y un módulo de cizalla $G=1.1$ GPa. [14]

Cecilia Bacali presenta un estudio en el cual dopan al PMMA de nanopartículas de óxido de grafeno reducido [12]. Al dopar el PMMA de grafeno se produce un cambio en sus propiedades mecánicas. Mediante un ensayo mecánico ha determinado que el valor del módulo de Young del PMMA es de 1.3 GPa, al doparlo con 1% de grafeno reducido el módulo de Young se incrementa hasta 1.35 GPa. Al duplicar el porcentaje de grafeno reducido en el dopado el valor alcanza 1.4 GPa.

En otro estudio Russell Wang [15], presenta la variación de las propiedades mecánicas del PMMA al doparlo de nanotubos de carbono. Concluye en este estudio que un dopado de nanotubos inferior al 2% puede mejorar la fuerza a flexión y su resiliencia. Pero un dopado, del 2% empeora las propiedades mecánicas.

Dentro de este contexto, es interesante comprobar la efectividad de un método ultrasónico no destructivo para observar los cambios que puede originar el grafeno en el PMMA para las distintas direcciones de la matriz de coeficientes elásticos.

Un estudio reciente a cuantificado los cambios que puede ocasionar el grafeno en el PMMA [16]. En dicho estudio se concluye que el módulo de Young, el módulo de cizalla, las velocidades de propagación, y la densidad aumentan conforme lo hace la concentración de grafeno.

III. Materiales y metodología

III.1 Dispositivo experimental

Se ha diseñado un sistema para la emisión, recepción y adquisición de señales ultrasónicas controlado a través del software Matlab. El sistema cuenta con un generador de funciones (Rigol DG1022), un

osciloscopio (Tektronix TBS 2000), y transductores de onda longitudinal y transversal (Olympus V103-RM y Olympus V153-RM, respectivamente). Además, de todos los cables necesarios para la conexión de todos los elementos. La Figura 7 representa un esquemático de los equipos involucrados, así como las conexiones necesarias.

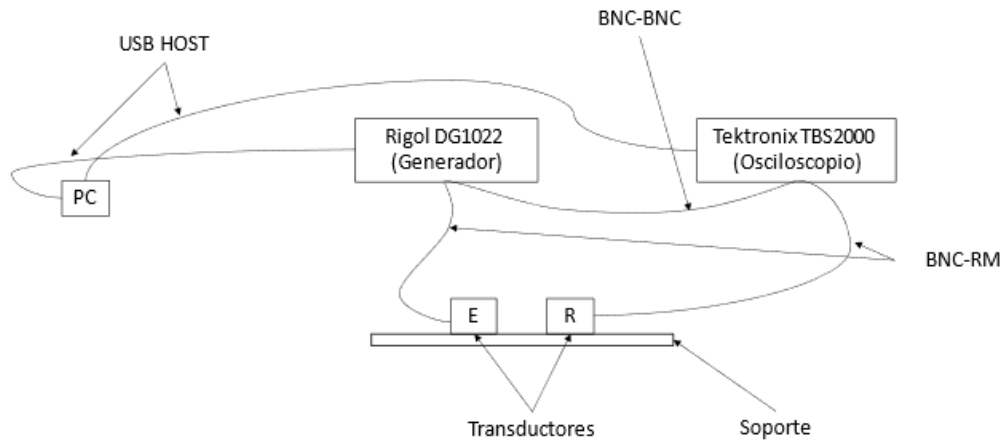


Figura 7. Esquema sistema de adquisición.

III.1.1 Generador de funciones.

Se ha utilizado un generador de funciones Rigol DG1022 (véanse los datos del fabricante en el Anexo I). El generador de funciones se ha conectado mediante USB-Host al ordenador de control. También, se ha conectado con el transductor emisor y con el canal uno del osciloscopio mediante. La salida del tipo de señal generado solo es compatible con el canal uno del generador. En consecuencia, la conexión con el emisor y el osciloscopio se ha realizado con el canal uno del generador. A nivel de software el usuario indica los parámetros de la señal de excitación: amplitud, frecuencia, número de ciclos, etc.

III.1.2 Osciloscopio

El modelo del osciloscopio utilizado es Tektronix TBS 2000 (véanse los datos del fabricante en el Anexo II). El osciloscopio se ha conectado mediante USB-Host al ordenador de control. El instrumento cuenta también con una conexión con el transductor receptor mediante un cable BNC-RM. Además, de la conexión con el generador de funciones anteriormente mencionada. El usuario puede almacenar los datos digitalizados por el osciloscopio a través de la interfaz de adquisición descrita en la Sección III.1.3.

III.1.3 Interfaz de adquisición

Todo este montaje permite la adquisición de la señal generada a través de una interfaz (véase Figura 8) que controla emisión y captación. El código de esta interfaz (véase en el anexo III) consta de tres bloques: Adquisición, Control y Representación Gráfica. En la parte de Adquisición se encuentran los botones encargados de empezar o parar la adquisición. En control se tienen las variables encargadas tanto de la adquisición, para la etiquetación de los datos tomados, como de la generación, para controlar el promediado y el barrido frecuencial

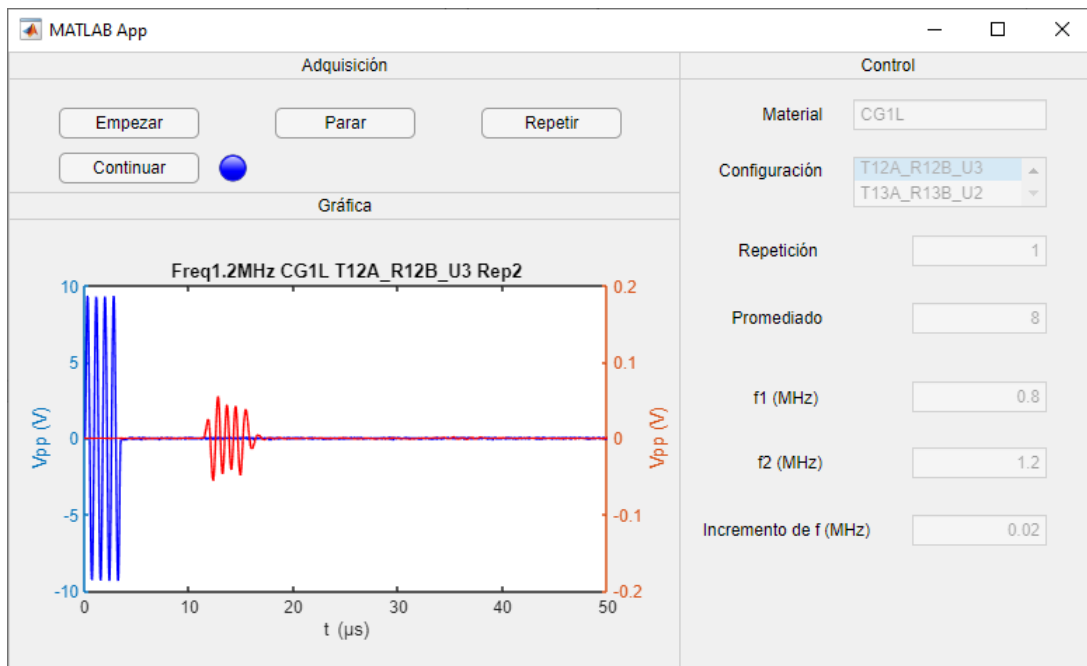


Figura 8. Interfaz de adquisición.

III.1.4 Transductores

Se han utilizado dos tipos de transductores en este sistema de medición. Por un lado, los transductores de onda longitudinal V103-RM de la empresa Olympus (véanse los datos del fabricante en el anexo IV). Por otro lado, los transductores V153-RM también de la empresa Olympus, estos transductores son de onda transversal (véanse los datos del fabricante en el anexo V). Ambos transductores tienen una frecuencia de trabajo de 1MHz. Para el acoplo de los transductores longitudinales con las muestras de los materiales se ha utilizado vaselina medicinal (véase anexo VI), y para los transductores transversales otro gel más viscoso, llamado SWC 2, que actúa de filtro de las ondas longitudinales por polarización (véase anexo VII).

III.1.5 Soporte transductores

Con el fin de asegurar la reproducibilidad de experimento es necesario asegurar que los transductores siempre estuvieran fijos y colocados de la misma manera se ha diseñado un soporte (véase anexo VIII). El soporte consta de dos partes: dos piezas móviles diseñados de acuerdo con la geometría de

los transductores, y una guía de metal por donde se desplazan las piezas móviles. Las piezas móviles se han diseñado con un hueco con las dimensiones de los transductores y dos agujeros donde se han colocado dos tornillos con el objetivo de fijar la pieza a la guía.

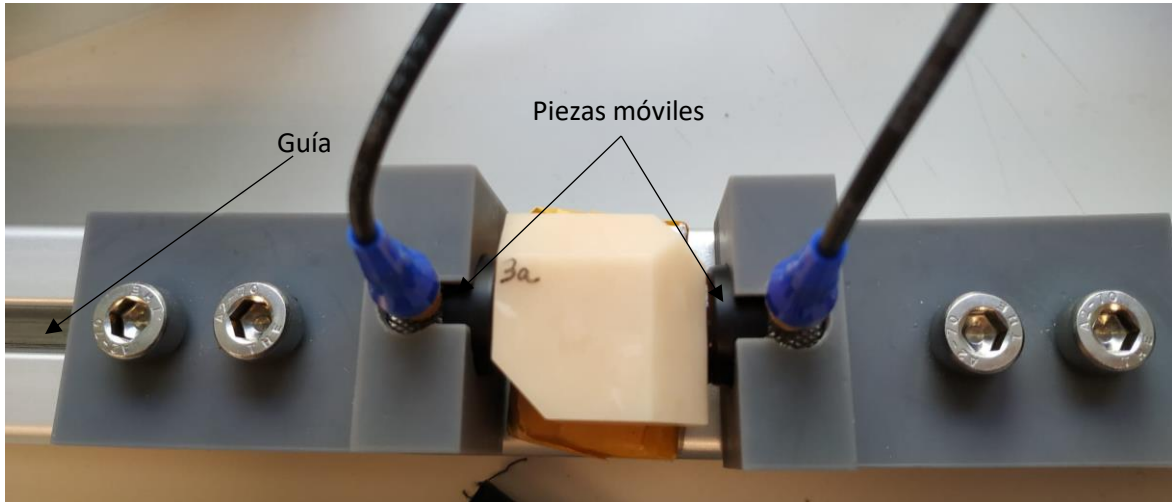


Figura 9. Soporte de transductores.

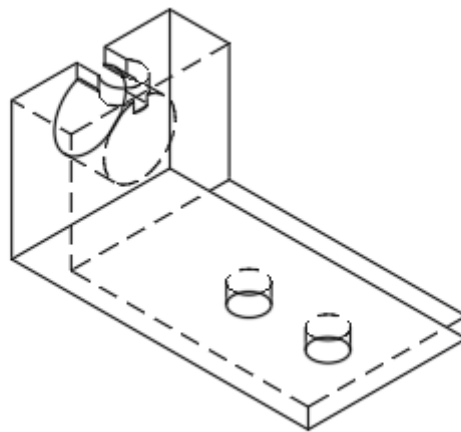


Figura 10. Soporte de transductores.

III.1.6 Muestras del ensayo

Todas las muestras de materiales se han diseñado con la misma geometría (véase Figura 6). Se ha creado un modelo en tres dimensiones por ordenador con las dimensiones adecuadas para la colocación de los transductores (véase anexo VII).

Los principales materiales de estudio son dos piezas de PMMA y otras dos de PMMA dopadas de grafeno. Estas piezas han sido proporcionadas por la empresa Graphenano y han sido cortadas a partir de un disco de material (véase figura 11). Además, se puede observar la notación

que se ha seguido para identificar las direcciones. Las piezas han sido extraídas y se han lijadas sus caras.

Por otro lado, se han caracterizado también tres tipos distintos de resinas de la empresa FormLabs. Las resinas estudiadas han sido del tipo Rigid, White, y Clear. La notación de sus direcciones ha sido la misma que para la pieza 1 de PMMA. Las resinas y las muestras de PMMA se distinguen por la dirección de impresión. Mientras que en el PMMA la dirección de impresión es la dirección 11, en las resinas es la 33 (véase figura 12).



Figura 11. Piezas de PMMA.

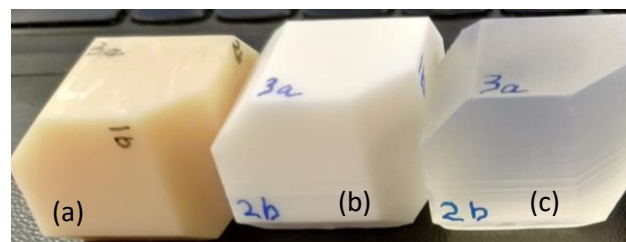


Figura 12. Direcciones (a) Pieza 2 de PMMA (b) White (c) Clear

Las piezas de resina se han impreso con la impresora Form 3 de FormLabs con el modelo 3D diseñado. La impresión 3D de resinas consiste en la interacción de la resina con un láser ultravioleta. Al interactuar el láser de luz ultravioleta con la resina, ésta pasa de estar en un estado líquido a un estado sólido. El láser va solidificando capas del modelado hasta obtener el resultado final. La pieza impresa ha sido sometida a un proceso de limpieza con alcohol isopropílico para eliminar las impurezas y resina sobrante. A continuación, se le ha aplicado un curado durante un tiempo y temperatura determinado, dependiendo del tipo de resina, para conseguir las propiedades

mecánicas de la resina al completo. Finalmente, los soportes de la impresión han sido retirados y posteriormente las caras han sido lijadas.

En total se han caracterizado un total de siete piezas: dos de PMMA, dos de PMMA y grafeno, una de resina White, una de resina Clear, y otra de resina Rigid. Las siete piezas han sido medidas y pesadas. El volumen se ha obtenido del archivo CAD del diseño para las 7 muestras.

Material	d11 (cm)	d22 (cm)	d33 (cm)	d12 (cm)	d13 (cm)	d23 (cm)	m (g)	V(cm ³)	ρ (Kg/m ³)
PMMA (1)	2.903	2.924	2.919	3.045	3.045	3.071	24	20.758	1156
PMMA (2)	2.901	2.926	2.923	3.044	3.044	3.057	24	20.758	1156
PMMA + grafeno (1)	2.897	2.905	2.904	3.034	3.035	3.048	23.8	20.758	1146
PMMA + grafeno (2)	2.897	2.905	2.905	3.035	3.037	3.043	23.9	20.758	1151
White	2.958	2.971	2.987	3.086	3.069	3.077	24.7	20.758	1189
Clear	2.933	2.946	2.987	3.040	3.040	3.063	24.5	20.758	1180
Rigid	2.943	2.937	2.986	3.057	3.071	3.065	27.7	20.758	1334

Tabla 3. Medidas de dimensiones, masa, y volumen.

III.2 Método de medida empleado

El método ha sido diseñado para la obtención de la matriz coeficientes elásticos de los distintos materiales y para ello es necesario determinar los tiempos de vuelo en cada dirección con distintas configuraciones. Para la extracción de todos los coeficientes de la matriz se han definido seis configuraciones con transductores longitudinales y seis configuraciones con transductores transversales.

El emisor siempre se ha colocado en la cara A de cada dirección y el receptor en la cara B. Para las configuraciones transversales se ha colocado siempre la cara A de la dirección perpendicular mirando hacia arriba. Con esta información se ha etiquetado cada medida de la siguiente forma.

$$FreqmMHz_TxA_RxB_Uy_Repj$$

Donde m es la frecuencia, x es la cara donde se coloca el transductor emisor, y es la cara que está hacia arriba, y j es el número de la repetición. Las configuraciones necesarias para la obtención de las 12 velocidades que permiten el cálculo de la matriz de coeficientes elásticos aparecen en la tabla 4.

Configuración	v_p (m/s)	v_s (m/s)
T1A_R1B_U2	v11	v12
T1A_R1B_U3	v11	v13
T2A_R2B_U3	v22	v23
T3A_R3B_U2	v33	v23
T12A_R12B_U3	v12/12	v12/v3
T13A_R13B_U2	v13/13	v13/2
T23A_R23B_U1	v23/23	v23/1

Tabla 4. Velocidades asociadas a cada configuración.

Inicialmente se utilizó solo transductores de onda transversal debido a que estos transductores además de emitir ondas de tipo transversal también generan una perturbación de menor amplitud correspondiente con una onda longitudinal, como se puede observar en la figura 12. Aunque, la onda longitudinal tiene una amplitud mucho menor que al utilizar transductores de onda longitudinal. Con un transductor transversal se puede obtener los dos tipos de velocidades presentadas en la tabla anterior para cada configuración.

Dentro de cada configuración en primer lugar se realizaron 6 repeticiones para comprobar la robustez del método estadísticamente. Si el tanto por ciento de la dispersión es menor que 2%, ecuación 28, entonces se puede reducir el número de repeticiones a tres.

$$T (\%) = \frac{c_{max} - c_{min}}{c_{promedio}} \quad (28)$$

Se observa en las siguientes figuras que tres repeticiones son suficientes para obtener las velocidades de propagación lo que indica que es un método con poca dispersión y por lo tanto robusto. Además, reduce a la mitad el tiempo de adquisición. Para asegurar poder usar tres repeticiones en vez de seis para las velocidades longitudinales se decidió que era mejor utilizar los transductores de onda longitudinal ya que ofrecen una mejor SNR para este tipo de ondas. La dispersión de las velocidad longitudinales obtenida solo con los transductores transversales y seis repeticiones se dispara en algunas frecuencias, en cambio utilizando los transductores longitudinales y tres repeticiones proporciona una dispersión adecuada (véase Figura 14).

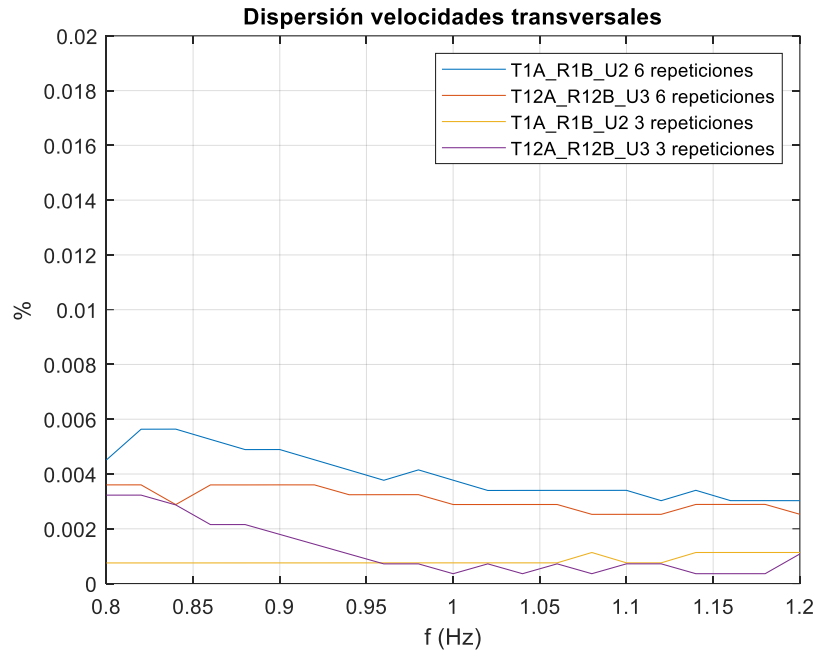


Figura 13. Dispersión de la velocidad transversales con 6 y 3 repeticiones.

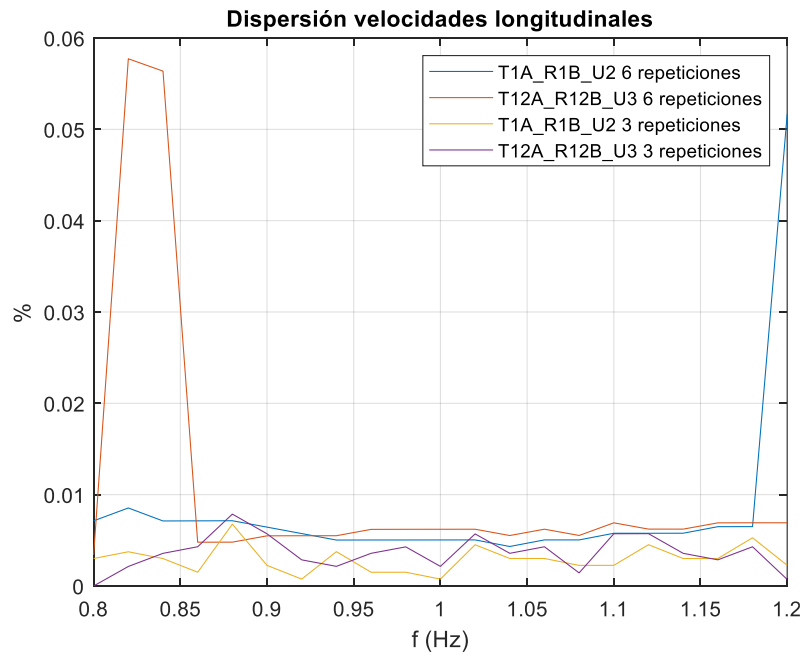


Figura 14. Dispersión de la velocidad longitudinales con 6 y 3 repeticiones.

Se han utilizado señales tipo burst. Desde el ordenador se han establecido los comandos que controlan al generador de funciones para generar la señal burst. Se ha generado una señal burst sinusoidal de 4 ciclos, con una amplitud de 20V pico-pico, y un periodo de repetición entre señales

de 0.01 segundo. Se ha realizado un barrido frecuencial de medidas con una frecuencia comprendida entre 0.8 MHz y 1.2 MHz.

Aunque la amplitud de la señal teórica generada es de 20 V pico-pico, la amplitud real es menor. Esto se debe a que al canal uno del generador se encuentra conectado tanto el transductor emisor como un cable BNC conectado al osciloscopio. Esta conexión no presenta una adaptación de impedancias perfecta con la consecuencia de una reducción de la amplitud.

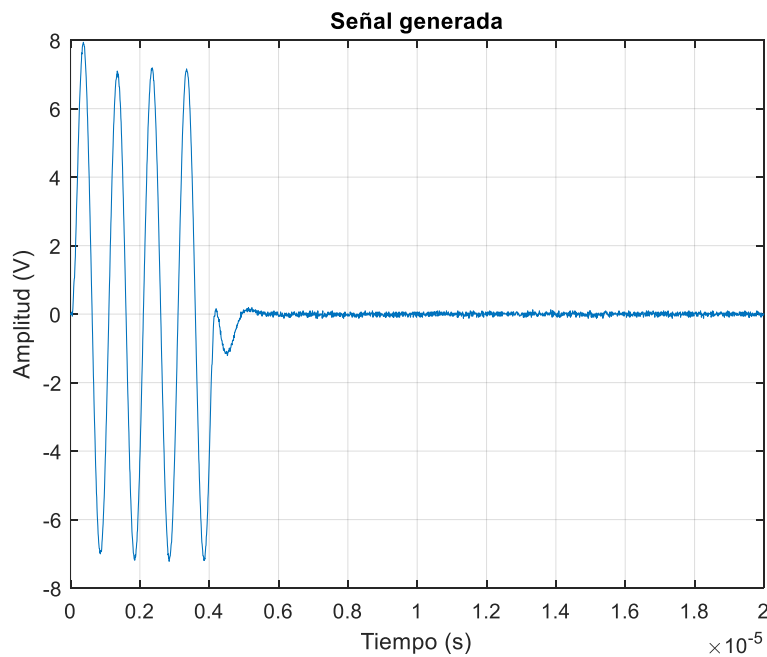


Figura 15. Señal generada por el generador de funciones.

La señal generada y la señal recibida han sido adquiridas a partir de la forma de onda registrada por el osciloscopio. Todas las señales registradas tienen el mismo punto de referencia y la misma escala horizontal.

En primer lugar, se ha fijado como punto de referencia para las señales registradas el centro de la pantalla del osciloscopio. A continuación, se ha asegurado un nivel de disparo suficiente para registrar una señal estable. El nivel de disparo se ha fijado en el canal uno del osciloscopio que se corresponde con la señal eléctrica generada por el generador de funciones. El nivel de disparo escogido es de 1 Voltio. Seguidamente, se ha fijado la escala horizontal para una buena resolución temporal. Se ha establecido 0.1 milisegundos por división. Esta escala tiene asociada una frecuencia de muestreo de 125 megamuestras por segundo (MSa/s). Además, la longitud del buffer de las señales registradas tienen un tamaño de 20000 muestras.

La escala vertical, al contrario que la escala horizontal no es fija. Esta decisión se ha tomado debido a que al hacer un barrido frecuencial la atenuación de la señal recibida aumenta

considerablemente al aumentar la frecuencia. Por esta razón, se establece una escala automática para cada señal registrada. El software de adquisición está programado para comprobar que la escala vertical es suficiente para una buena resolución. La comprobación se realiza de forma automática mediante la condición de que el nivel promedio de la primera mitad de la señal más su desviación estándar sea al menos 6 veces menor que el máximo de toda la señal. Si esta condición no se cumple va reduciendo la escala vertical a la mitad hasta obtener una resolución adecuada.

La señal adquirida consiste en un promediado de un número determinado de señales burst generadas, por defecto se hace un promediado de ocho. Las señales registradas están cuantificadas con ocho bits y la componente continua ha sido eliminada de la señal final.

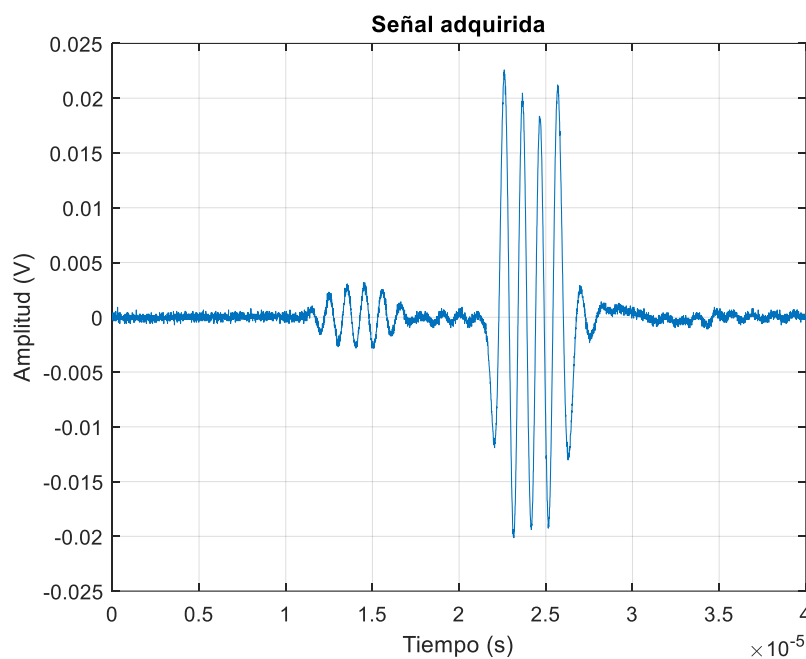


Figura 16. Señal adquirida por el osciloscopio de una onda transversal.

III.3 Calibración

Todos los sistemas de adquisición introducen un retardo y una atenuación que se han de tener en cuenta para conocer las limitaciones del sistema. Se ha realizado una calibración de los transductores longitudinales y transversales enfrentando directamente el emisor con el receptor.

$$\alpha_{equipo} = 10\log_{10}(E_{tx}) - 10\log_{10}(E_{rx}) \quad [dB] \quad (29)$$

Para los transductores longitudinales el sistema introduce un retardo de 0.3 microsegundos que para una frecuencia de 125 MSa/s se corresponde con 30 muestras. En la figura 7, se ha representado el espectro de la señal burst de 1MHz tanto para emisión como para recepción. Existe una atenuación de 33.77 dB.

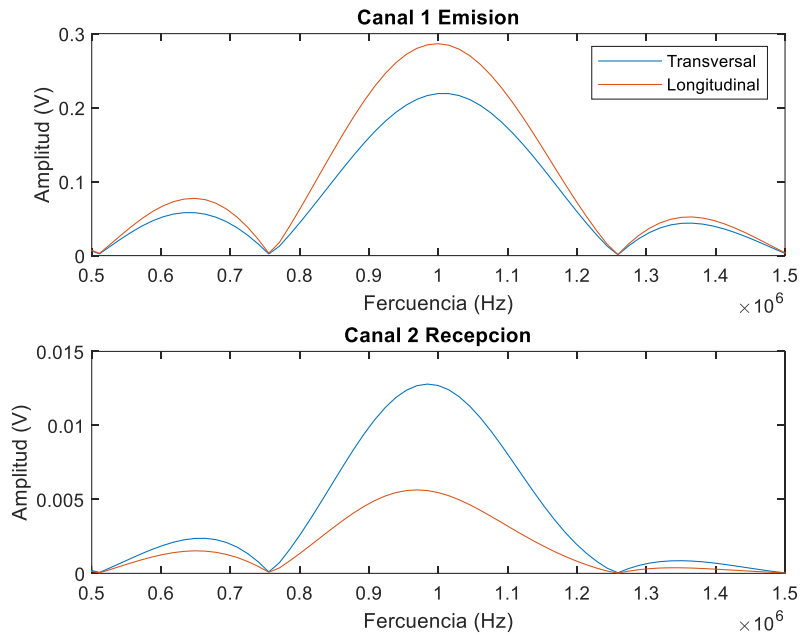


Figura 17. Señal adquirida por el osciloscopio de una onda transversal.

Los transductores transversales, como se observa en la figura 8 introducen un desfase de π radianes respecto a la emisión. El sistema introduce un retardo de 0.4 microsegundos equivalente a 50 muestras para una frecuencia de muestreo de 125 MSa/s. La atenuación del sistema a 1MHz es de 24.81 dB, 9 dB menos que el sistema con los transductores longitudinales.

Las ondas al propagarse por un medio presentan más pérdidas conforme aumenta la frecuencia (véase figura 19).

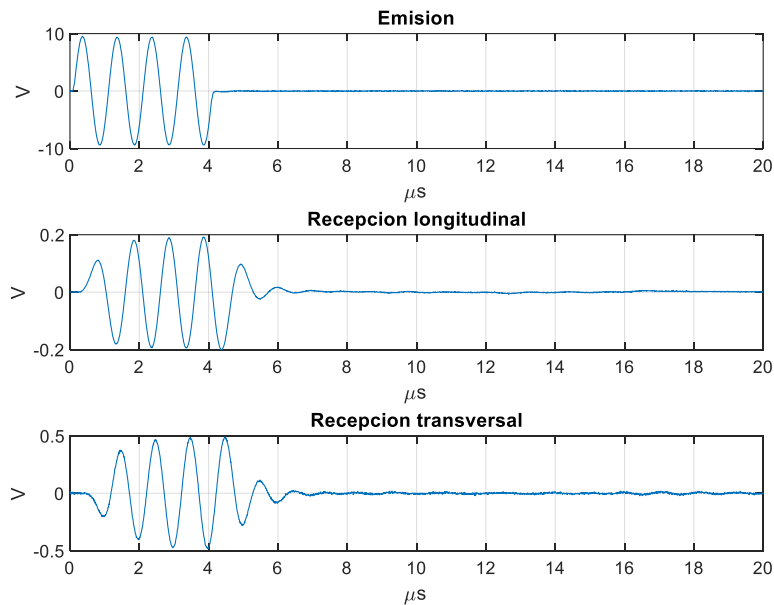


Figura 18. Retardo con los transductores longitudinales.

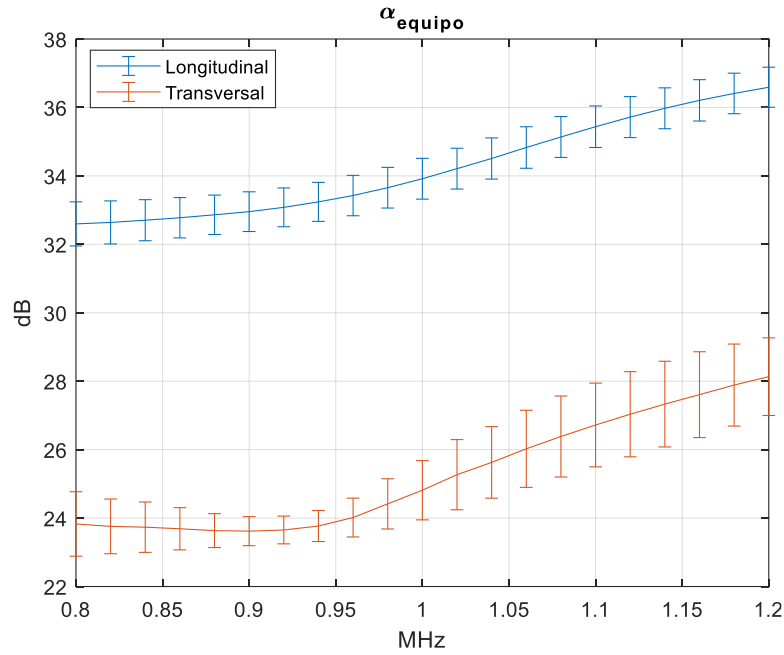


Figura 19. Atenuación del equipo respecto a la frecuencia

III.4 Algoritmos de detección del tiempo de vuelo.

La detección del tiempo de vuelo se puede implementar con distintos algoritmos de los cuales destacan la detección por umbral y la detección por correlación. Los algoritmos de detección por umbral siguen distintos criterios. Los criterios más frecuentes son: la detección del inicio de la señal a partir de un valor x de la desviación estándar [17], y detección del inicio de la señal a partir de una caída de decibelios desde el máximo de la señal. Los algoritmos basados en umbral tienen como principal problema la búsqueda de un valor de umbral que funcione para la mayoría de las señales. Por otro lado, existen los algoritmos basados en la correlación cruzada que calculan el retardo de dos señales en función de su similitud. Este trabajo se ha centrado en el uso de dos algoritmos

Se ha considerado como señal de referencia de emisión la señal obtenida de la calibración para los dos algoritmos. Se ha tomado esta decisión porque la señal de calibración ya tiene introducido el retardo del sistema y porque a la hora de hacer la correlación esta señal tiene mayor similitud con la recibida.

En primer lugar, se ha implementado un algoritmo por umbral. El umbral se ha fijado en un decaimiento de 20 dB desde el máximo de la señal, lo que es equivalente a un valor cien veces más pequeño que el valor máximo. Mediante este algoritmo estamos calculando el tiempo de vuelo para determinar la velocidad de fase.

$$umbral = 0.01 \cdot V_{max} \tag{30}$$

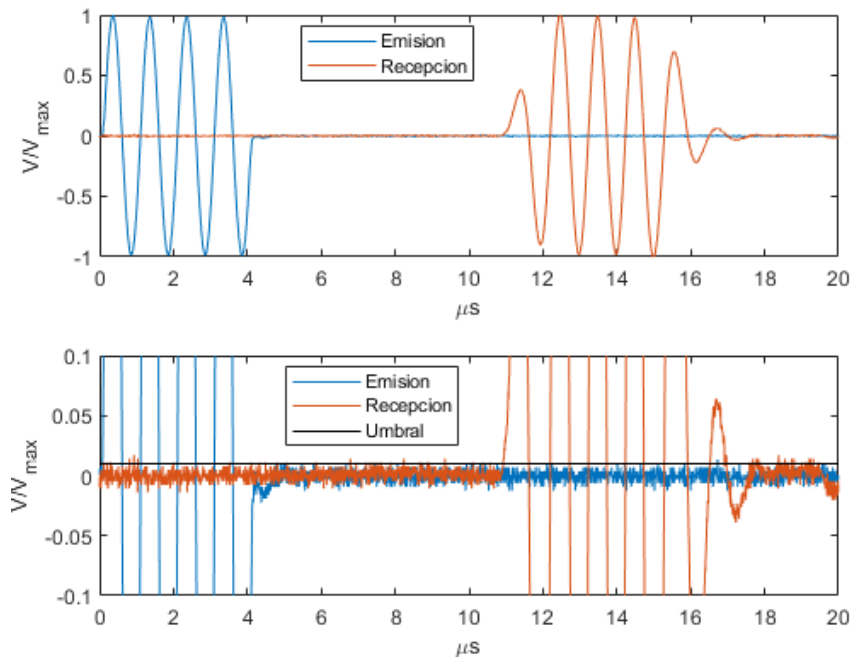


Figura 20. Umbral a partir de una caída de 20dB del máximo.

El otro algoritmo implementado se basa en la correlación cruzada de la señal de emisión y recepción [18]. La correlación cruzada es un procesado de la señal con el que se cuantifica la similitud de dos señales.

$$r_{yx}[k] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x[n-k]y[n] \quad (31)$$

En el máximo de la correlación cruzada se obtiene el desplazamiento temporal entre las señales de emisión y recepción. El retardo en segundos viene dado por la ecuación 32. La distancia entre el retardo determina la velocidad de grupo.

$$ToF = [(SPW2 - SPW1) - (WL - MPCC)] \cdot \frac{1}{FS} \quad [s] \quad (32)$$

Donde SPW1 es el inicio de la ventana que engloba a la emisión, SPW2 es la muestra de inicio de la ventana de la recepción, WL es el tamaño de las ventanas, MPCC es la muestra donde se ubica el máximo de la correlación cruzada, y FS es la frecuencia de muestreo [18].

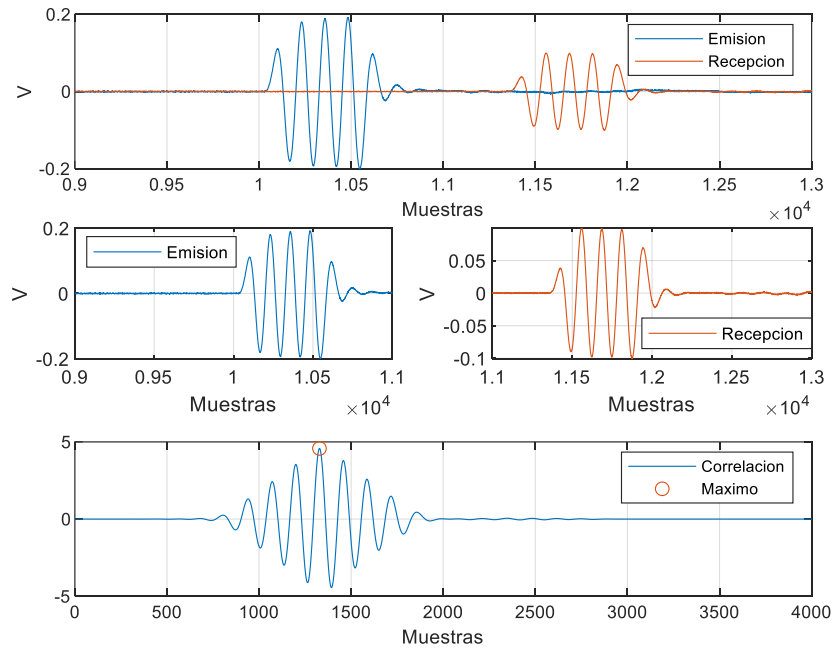


Figura 21. Correlación cruzada de la recepción y emisión.

IV. Resultados

Con el objetivo de calcular las propiedades elásticas de los distintos materiales a estudiar se ha implementado un código que calcule las propiedades dichas (véase anexo X). La obtención de las velocidades, necesarias para determinar las propiedades elásticas, se han obtenido mediante dos algoritmos. Uno calcula la velocidad de fase (véase anexo XI) y el otro la velocidad de grupo (véase anexo XII).

IV.1. Resinas FormLabs

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las piezas diseñadas en el laboratorio con tres resinas distintas.

IV.1.1 Resina White

Se observa que para la resina White dos fenómenos que se van a repetir en el resto de las resinas. En primer lugar, la velocidad de grupo muestra desviaciones menores y tendencias más estables que la velocidad de fase. Esto quiere decir que el algoritmo basado en la correlación cruzada es más robusto que el algoritmo basado en un umbral. Otra diferencia notable entre las velocidades es que la velocidad de fase siempre es mayor que la velocidad de grupo. El algoritmo de la correlación cruzada tiene en cuenta todas las frecuencias involucradas en el paquete de ondas transmitido en el medio, mientras que el algoritmo de umbral detecta el inicio de la señal para la frecuencia que llega antes.

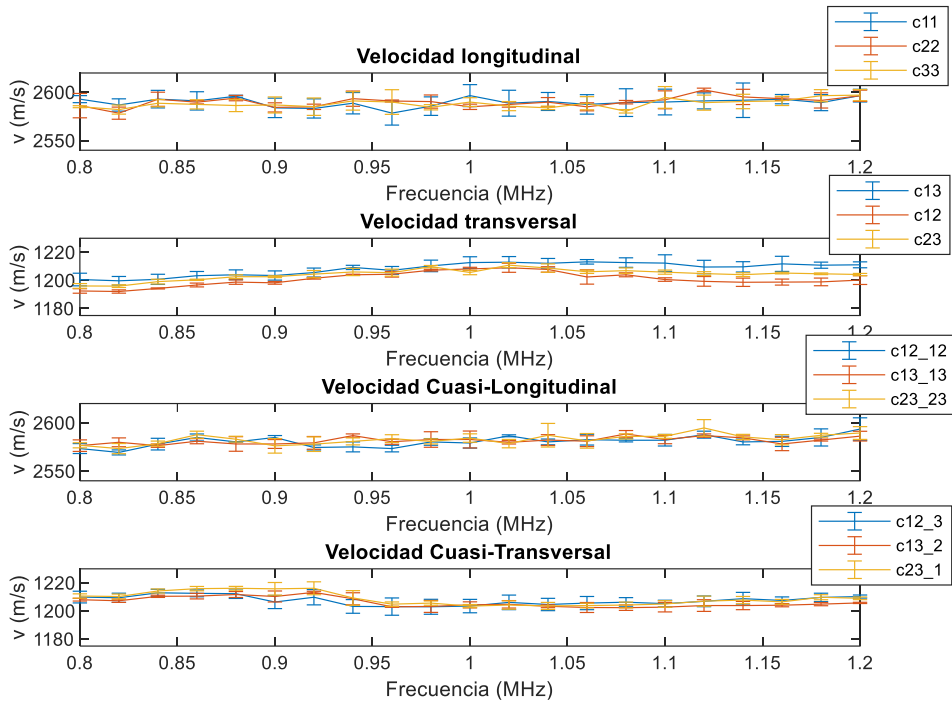


Figura 22. Velocidad de fase para la resina White.

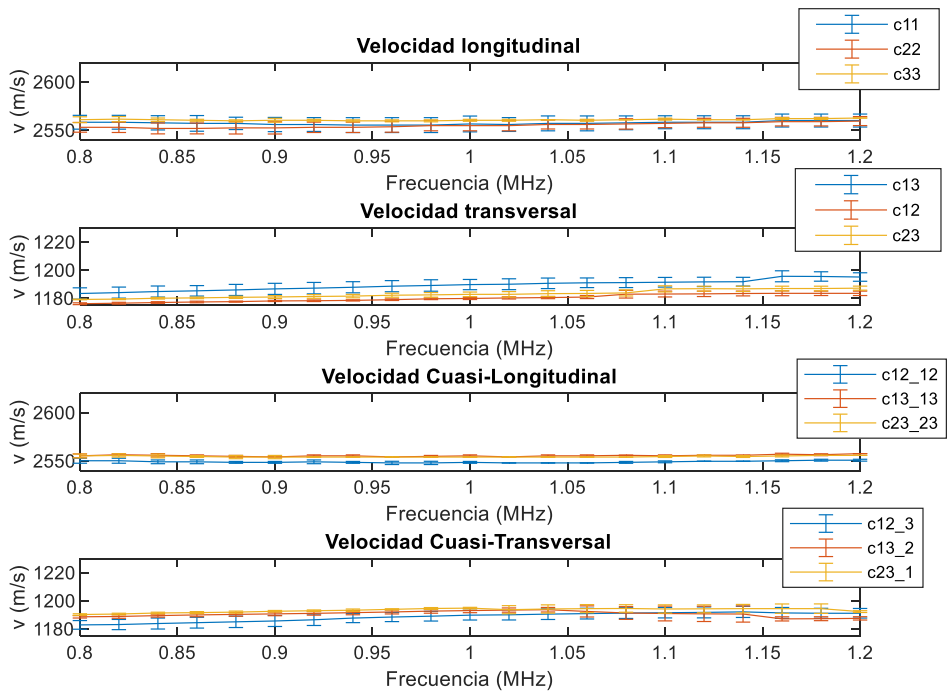


Figura 23. Velocidad de grupo para la resina White.

En la siguiente tabla se recogen los valores promedios obtenidos para cada configuración. Se ha realizado un promedio de todas las frecuencias y se ha calculado su respectiva desviación. Se observa que todas las direcciones en cada tipo de onda presentan unas velocidades similares. No aparece ninguna dirección que se diferencie del resto.

	Velocidad fase (m/s)		Velocidad grupo (m/s)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
v11	2589	10	2557	6
v22	2590	7	2555	5
v33	2588	7	2560.7	1.4
v13	1208	5	1189	5
v12	1200	5	1180.	3
v23	1204	4	1183	3
v12/12	2580.	7	2548.9	1.5
v13/13	2581	5	2555.4	1.2
v23/23	2582	7	2554.4	1.0
v12/3	1207	5	1188	4
v13/2	1206	4	1190	3
v23/1	1208	5	1193.2	2.2

Tabla 5. Velocidades para la muestra de resina White.

IV.1.2 Resina Clear

La resina Clear presenta valores de velocidades constantes respecto a la frecuencia. La velocidad de fase tiende a ser mayor que la velocidad de grupo en todas las direcciones. Se observa, en la onda longitudinal, tanto para la velocidad de fase como la velocidad de grupo una disminución de la velocidad en la dirección de impresión (33) respecto a las direcciones 22 y 11. La velocidad de fase se reduce respecto a la dirección 11 21 m/s y 17 m/s en el caso de la velocidad de grupo. Las ondas cuasi-longitudinales presentan una mayor dispersión entre sus direcciones que el resto de las ondas. Para el caso de velocidad de fase aparece una diferencia en la dirección 12/12 de 8 m/s respecto a 13/13 y de 18 m/s respecto a la dirección 23/23. En cuanto a la velocidad de grupo, la dirección 12/12 es 14 m/s menor que la dirección 13/13 y 23 m/s respecto a la dirección 23/23.

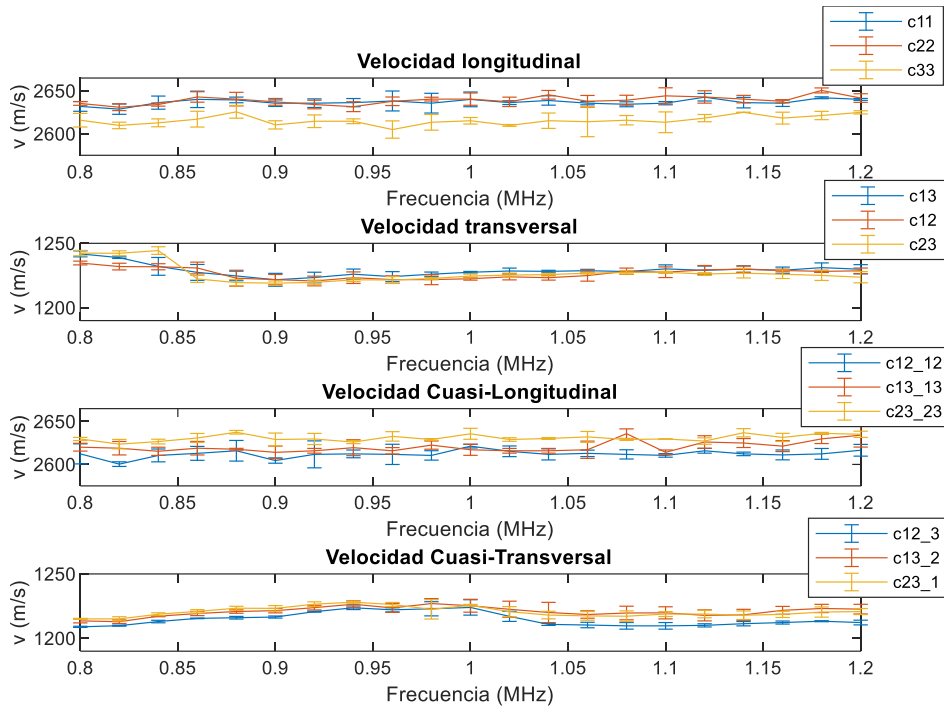


Figura 24. Velocidad de fase para la resina Clear.

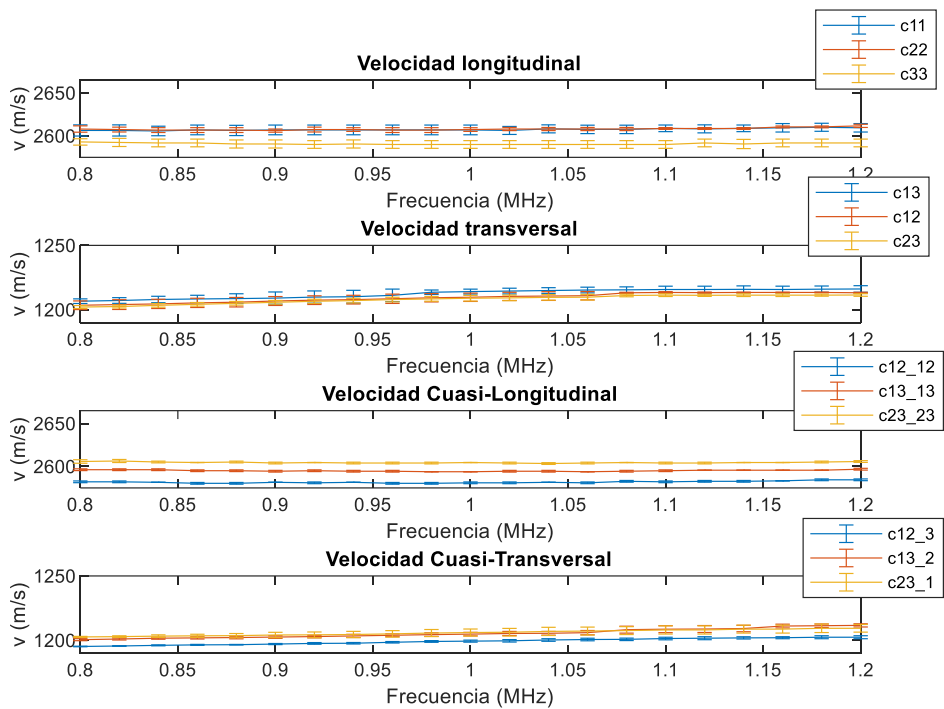


Figura 25. Velocidad de grupo para la resina Clear.

Los comentarios realizados en el primer párrafo de este apartado pueden comprobarse en la siguiente tabla donde se recogen los promedios de todas las frecuencias y su desviación.

	Velocidad fase (m/s)		Velocidad grupo (m/s)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
v11	2636	6	2607	5
v22	2639	7	2608.0	2.3
v33	2615	8.	2590	4
v13	1228	5	1212	4
v12	1226.	5	1209	4
v23	1226	7	1208	3
v12/12	2612	7	2581.8	1.4
v13/13	2620	8	2595.0	1.0
v23/23	2630	5	2604.5	1.1
v12/3	1214	5	1199.1	2.4
v13/2	1220	5	1205	4
v23/1	1220	4	1205	3

Tabla 6. Velocidades para la muestra de resina Clear.

IV.1.3 Resina Rigid

No se observa en la resina Rigid ninguna muestra de dependencia frecuencial de las velocidades. Las velocidades de fase son mayores que las velocidades de grupo, y estas últimas presentan una tendencia frecuencialmente más constante. Las ondas longitudinales presentan en la dirección 33 un aumento de la velocidad en la velocidad de fase y la velocidad de grupo. Para la velocidad de fase, se observa un incremento de la velocidad de la dirección 33 de 20 m/s sobre la dirección 11 y de 12 m/s respecto a la dirección 22. En lo referente a la velocidad de grupo, la dirección 33 destaca por un aumento de 25 m/s respecto a la dirección 11 y de 17 m/s en la dirección 22. En las ondas cuasi-longitudinales la velocidad de grupo en la dirección 12/12 se desmarca de las direcciones 13/13 y 23/2. Con una disminución de 13 m/s para la dirección 13/13 y 10 m/s para la dirección 23/23.

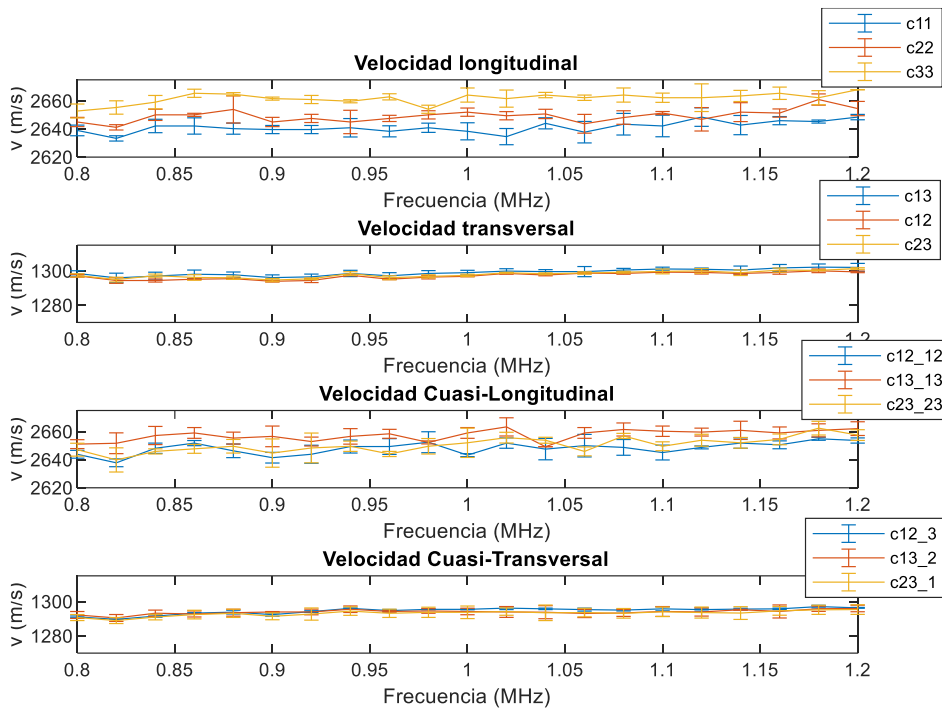


Figura 26. Velocidad de fase para la resina Rigid.

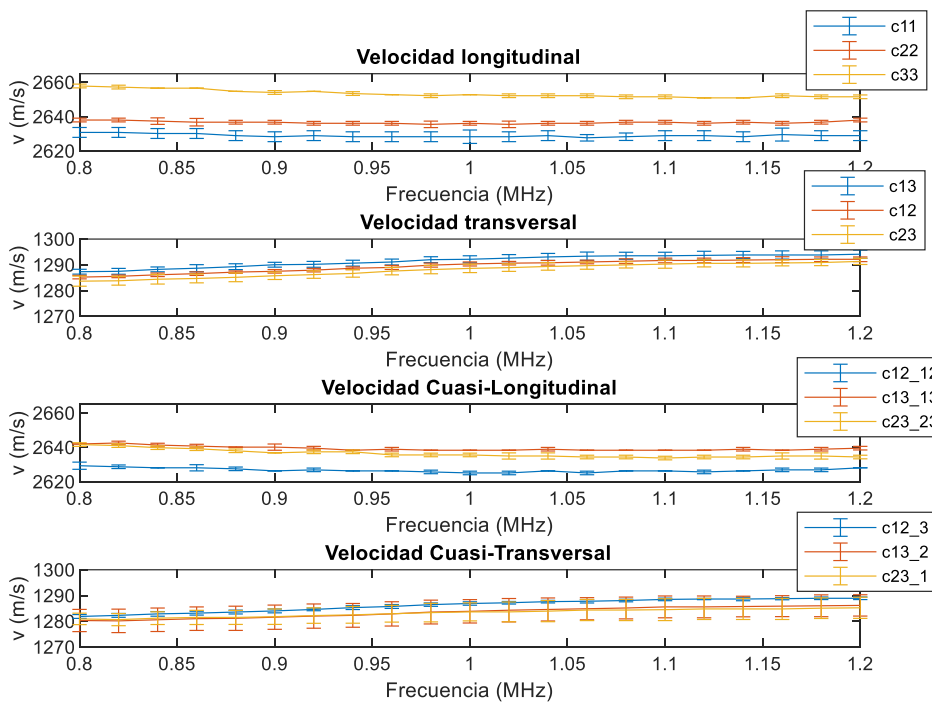


Figura 27. Velocidad de grupo para la resina Rigid.

La siguiente tabla presenta las velocidades de fase y grupo promediadas con su desviación correspondiente.

	Velocidad fase (m/s)		Velocidad grupo (m/s)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
v11	2641	6	2628	3
v22	2649	6	2636.6	1.3
v33	2661	5	2653.30	2.2
v13	1299.1	2.4	1291	3
v12	1297.1	2.0	1289.4	2.4
v23	1297.9	2.1	1287	3
v12/12	2648	6	2626.7	1.4
v13/13	2657	5	2639.3	1.4
v23/23	2650	7	2636	3
v12/3	1294.5	2.0	1286.1	2.4
v13/2	1293.9	2.2	1283	4
v23/1	1293	3	1283	3

Tabla 7. Velocidades para la muestra de resina Rigid.

IV.1.4 Comparativa a 1 MHz

Las velocidades longitudinales presentan una velocidad distinta en la dirección de impresión, correspondiente con la 33 en las resinas Rigid y Clear. La resina Clear sufre una disminución de la velocidad en la dirección de impresión, 17 m/s para la velocidad de grupo y 25 m/s para la velocidad de fase. En cambio, la resina Rigid presenta un incremento de la velocidad en esta dirección, 16 m/s de diferencia para la velocidad de grupo y 12 m/s en la velocidad de fase. Por otro lado, las velocidades transversales no presentan una diferencia notoria respecto a las otras direcciones. Presentan tendencias más planas que las velocidades longitudinales

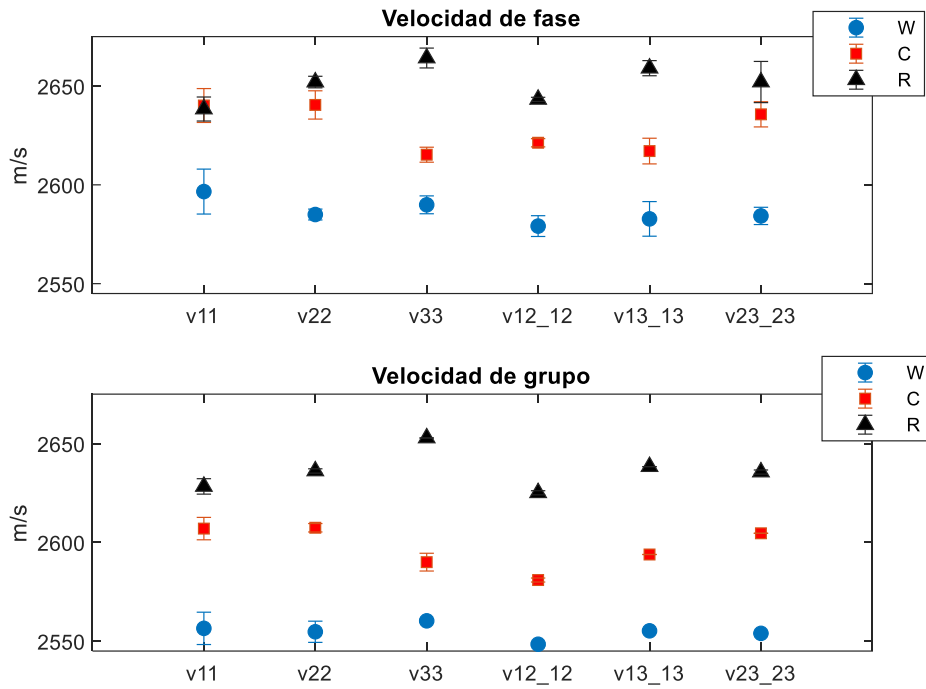


Figura 28. Comparación de velocidades longitudinales donde W (Resina White), c (Resina Clear), y R (Resina Rigid)

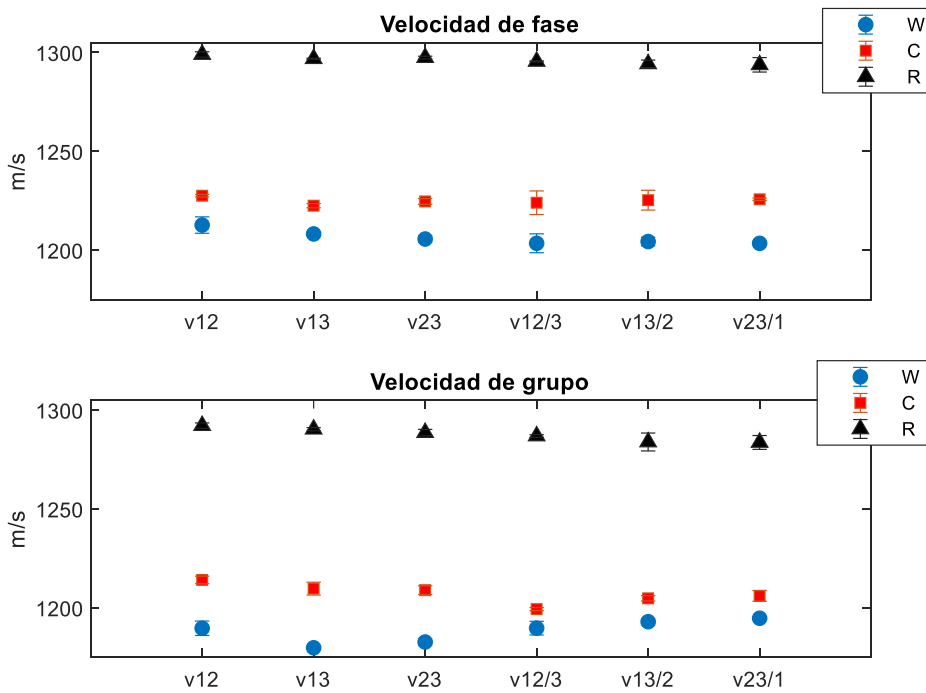


Figura 29. Comparación de velocidades transversales donde W (Resina White), c (Resina Clear), y R (Resina Rigid)

Los coeficientes elásticos de las resinas siguen el mismo patrón que las velocidades. La resina Rigid presenta los valores más altos, seguida por la resina Clear, y por último la resina White.

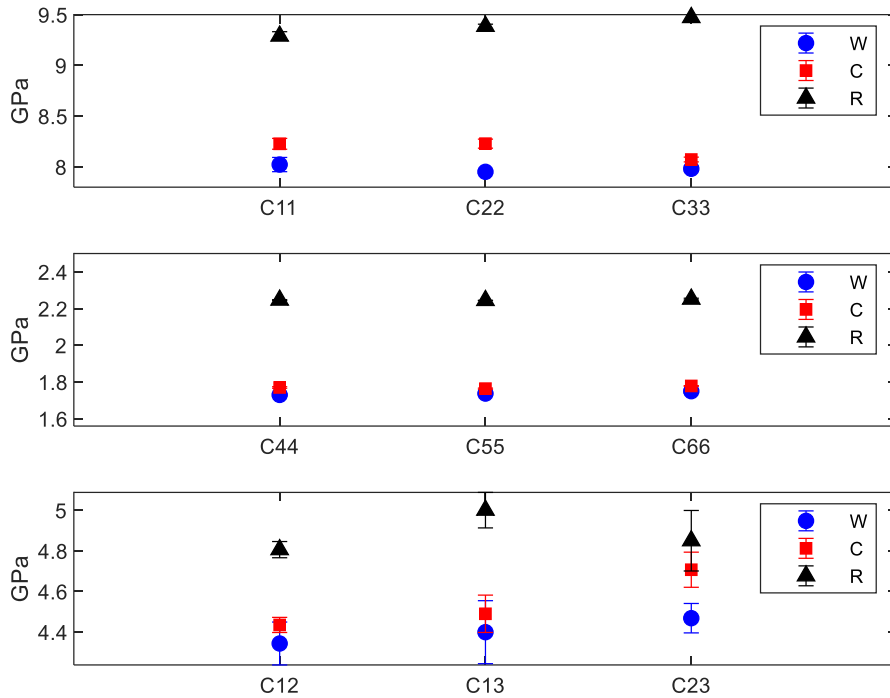


Figura 30. Comparación de los coeficientes elásticos donde W (Resina White), C (Resina Clear), y R (Resina Rigid)

Despejando los coeficientes elásticos mediante la inversa de la matriz C se ha obtenido los resultados del módulo de Young, módulo de cizalla y coeficiente de Poisson. La resina Clear y la resina White presentan módulos de cizalla y de Young similares. La resina Rigid muestra valores los más altos para los módulos. Los coeficientes de Poisson son parecidos entre sí. Se observa en la dirección de impresión de la resina Clear que C₃₃ presenta un valor más bajo que C₂₂ y C₁₁, esto se ha reflejado en un valor E₃ más bajo que E₂ y E₁. Por otro lado, en la resina Rigid ocurre lo mismo, pero para el coeficiente C₁₁ por lo tanto E₁ es menor.

	Resina White		Resina Clear		Resina Rigid	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
E1 (GPa)	4.94	0.24	5.12	0.11	5.91	0.14
E2 (GPa)	4.816	0.080	4.90	0.13	6.14	0.10
E3 (GPa)	4.78	0.17	4.72	0.09	6.03	0.14
G23 (GPa)	1.729	0.00570	1.770	0.004	2.2462	0.0024
G13 (GPa)	1.736	0.003	1.763	0.003	2.2442	0.0009
G12 (GPa)	1.749	0.012	1.7784	0.0018	2.251	0.005
ν_{12}	0.344	0.013	0.331	0.014	0.325	0.005
ν_{13}	0.358	0.020	0.362	0.020	0.361	0.011
ν_{23}	0.374	0.016	0.406	0.014	0.333	0.023

Tabla 8. Propiedades elásticas.

Finalmente se ha verificado si las resinas estudiadas presentan una distribución ortotrópica realmente y se ha comprobado que sí presentan la distribución dicha.

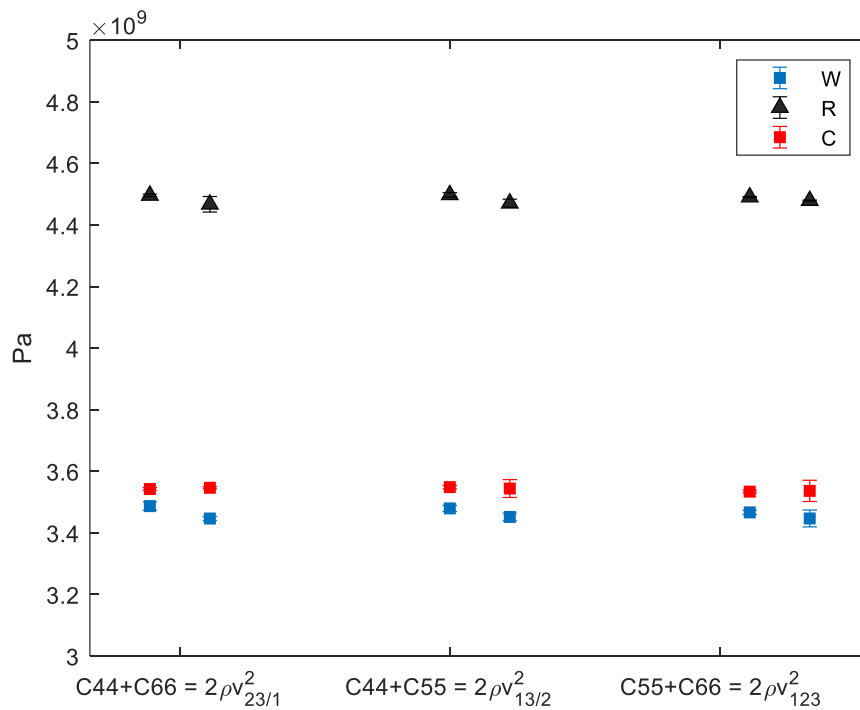


Figura 31. Verificación ortotropía donde W (Resina White), C (Resina Clear), y R (Resina Rigid)

IV.2 Muestras Graphenano

IV.2.1 PMMA

A continuación, se presentan los resultados de las muestras uno y dos de PMMA. Se realiza una comparativa de la variación de velocidad respecto a la frecuencia y de la diferencia entre los métodos para el cálculo de la velocidad de fase y la velocidad de grupo. Como se ha comentado anteriormente el algoritmo que calcula la velocidad de grupo muestra desviaciones más pequeñas que para el algoritmo para el cálculo de la velocidad de fase. Esto se va a repetir en todas las muestras de los materiales proporcionados por la empresa Graphenano. Para estos materiales la velocidad de grupo muestra una tendencia decreciente en las configuraciones longitudinales mientras que la velocidad de fase no presenta ninguna tendencia respecto a la frecuencia. La velocidad de fase es mayor exceptuando a las frecuencias más bajas de las configuraciones longitudinales. En estas frecuencias la velocidad de grupo es mayor.

En la velocidad de grupo, para la muestra uno, aparecen direcciones que favorecen la propagación de las ondas y otras direcciones que no. En las velocidades de grupo de las ondas longitudinales se observa un incremento de la velocidad en la dirección 11 respecto a las direcciones 22 y 33 de 9 m/s. La dirección 12/12 de las ondas cuasi-longitudinales sufre una reducción de 21 m/s respecto a 23/23 y de 17m/s 23/23. Por otro lado, en las ondas transversales la dirección 12 presenta una velocidad 6 m/s menor que en la dirección 23 y 9 m/s menor que en la dirección 13. Por último, para las ondas cuasi-transversales la velocidad en la dirección 13/2 es 10 m/s más pequeña que en las direcciones 12/3.

Estas diferencias no se aprecian para la velocidad de fase. Entre las direcciones 23/23 y 12/12 existe una diferencia de 19 m/s, similar que, en la velocidad de grupo, pero no aparecen para la dirección 13/13. En las ondas cuasi-transversales se observa que la dirección 23/1 presenta una velocidad 14 m/s mayor que 13/2, en cambio no se aprecia cambio entre las direcciones 13/2 y 12/3.

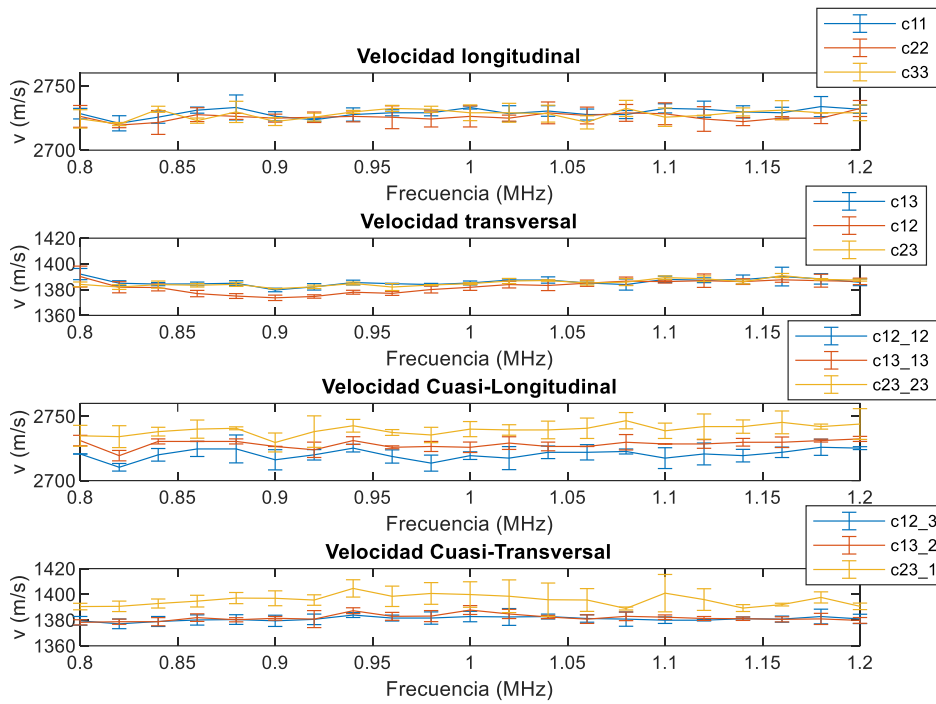


Figura 32. Velocidad de fase para la muestra 1 del material PMMA.

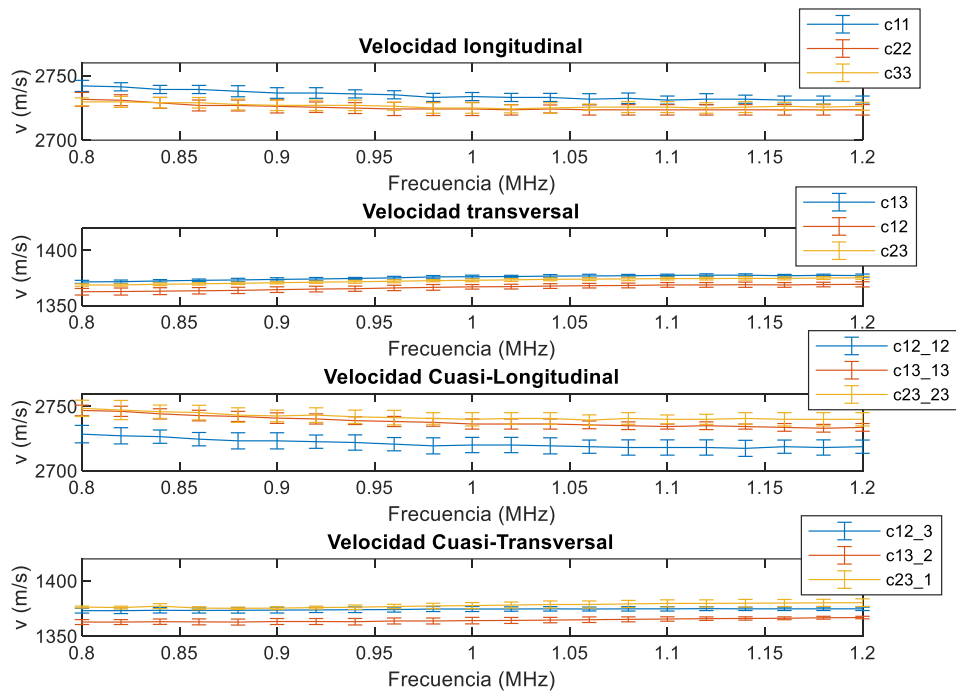


Figura 33. Velocidad de grupo para la muestra 1 del material PMMA.

Lo mencionado anteriormente se muestra en la tabla siguiente con los promediados y su desviación de las velocidades de fase y de grupo.

	Velocidad fase (m/s)		Velocidad grupo (m/s)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
v11	2729	5	2734	5
v22	2725	6	2725	4
v33	2727	5	2726	3
v13	1385	4	1375.2	2.3
v12	1382	6	1366	3
v23	1385	3	1372.3	2.4
v12/12	2720	6	2721	6
v13/13	2728	4	2738	5
v23/23	2739	7	2742	5
v12/3	1380	3	1374	1.9
v13/2	1381	3	1364	2.4
v23/1	1395	7	1377	3

Tabla 9. Velocidades para la muestra 1 de PMMA.

La muestra dos de PMMA también muestra una tendencia constante tanto de velocidad de grupo como de velocidad de fase. De nuevo existe menos variación entre frecuencia para la velocidad de grupo que para la velocidad de fase. Las velocidades de fase presentan valores más altos que la velocidad de grupo.

Como ha ocurrido con la dirección 11 de la muestra uno, la velocidad de grupo en esta dirección para la muestra dos es mayor. Se observa una diferencia de 12 m/s respecto a la dirección 22. Para las velocidades cuasi-longitudinales las direcciones 13/13 y 12/12 se agrupan diferenciándose de la dirección 23/23 en 10 m/s. En las velocidades cuasi-transversales la dirección 23/1 es 9 m/s mayor que en las direcciones 12/3 y 13/2.

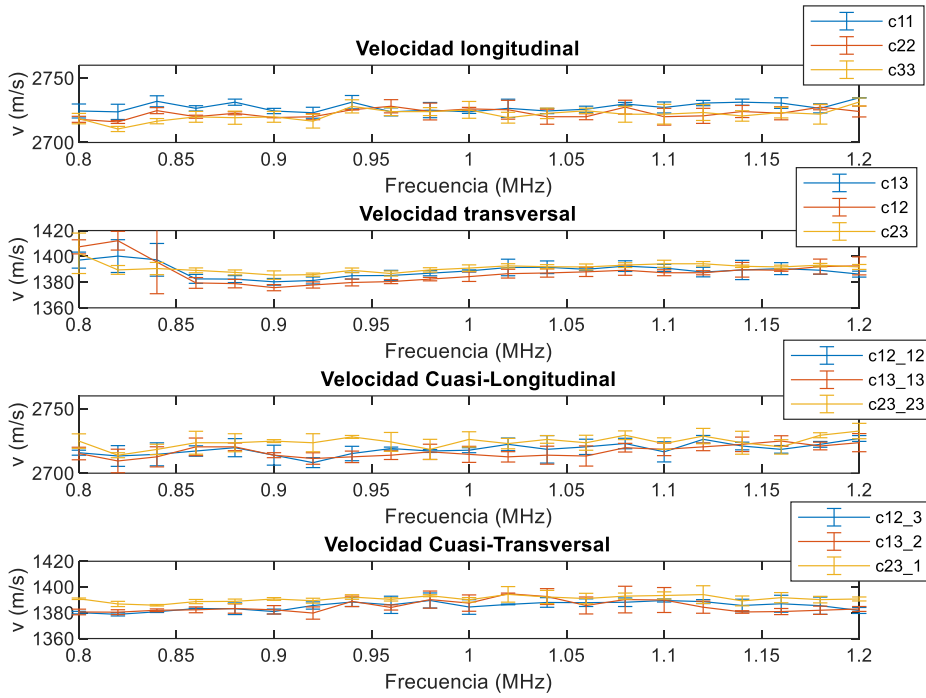


Figura 34. Velocidad de fase para la muestra 2 del material PMMA.

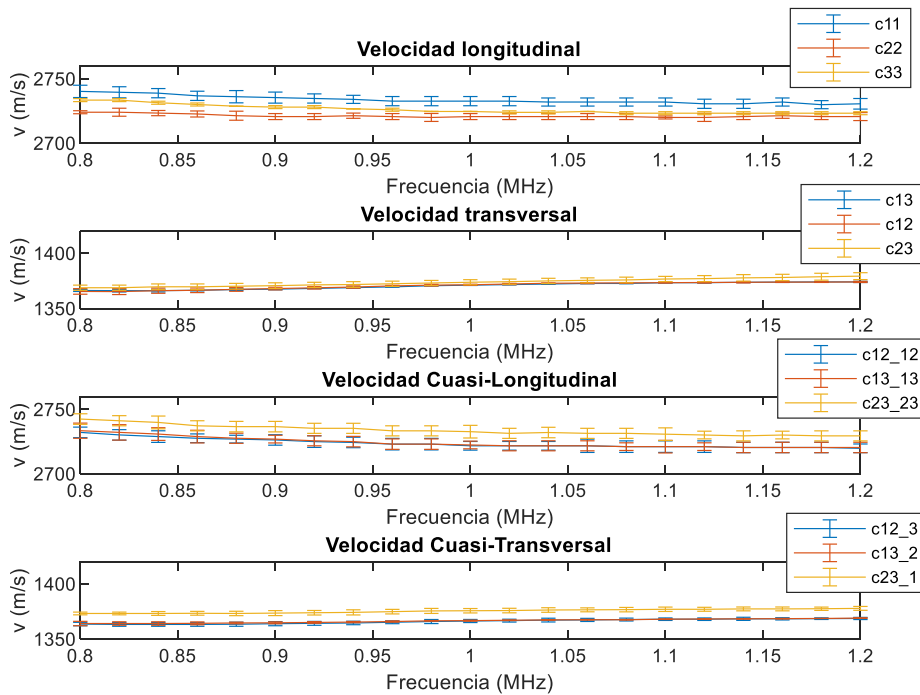


Figura 35. Velocidad de grupo para la muestra 2 del material PMMA.

El promedio y desviación de las velocidades de fase y de grupo quedan registradas en la siguiente tabla.

	Velocidad fase (m/s)		Velocidad grupo (m/s)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
v11	2727	5	2733	4
v22	2722	5	2721.2	2.4
v33	2721	6	2726	3
v13	1388	7	1370.	3
v12	1387	10	1370.	3
v23	1391	5	1373.	4
v12/12	2718	6	2723.	5
v13/13	2716.	6	2724	5
v23/23	2724	6	2733	5
v12/3	1385	5	1366.0	2.4
v13/2	1385	6	1366.4	1.8
v23/1	1390	3	1375.4	2.3

Tabla 10. Velocidades para la muestra 2 de PMMA.

IV.2.2 PMMA dopado de grafeno

A continuación, se presentan los resultados para las dos muestras de PMMA dopado de grafeno. Para la muestra 1 no se aprecia ninguna dependencia de la velocidad con la frecuencia. La muestra 1 de PMMA dopada con grafeno presenta una velocidad de grupo 17 m/s mayor en la dirección 11 respecto a las direcciones 22 y 14 m/s sobre la dirección 33. Esto no se aprecia en la velocidad de fase ni en otras direcciones.

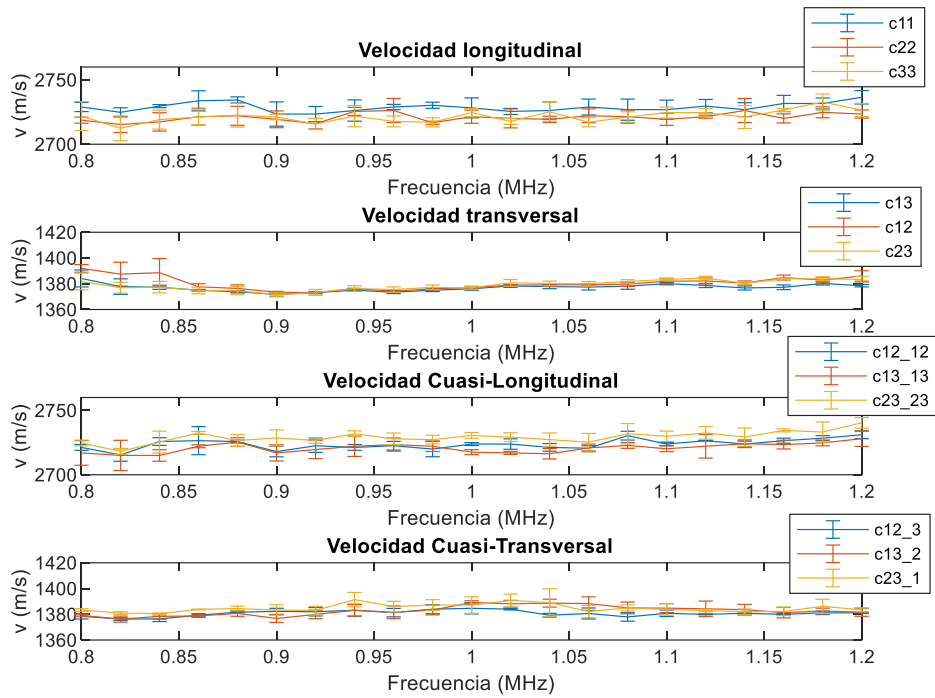


Figura 36. Velocidad de fase para la muestra 1 del material PMMA dopado de grafeno.

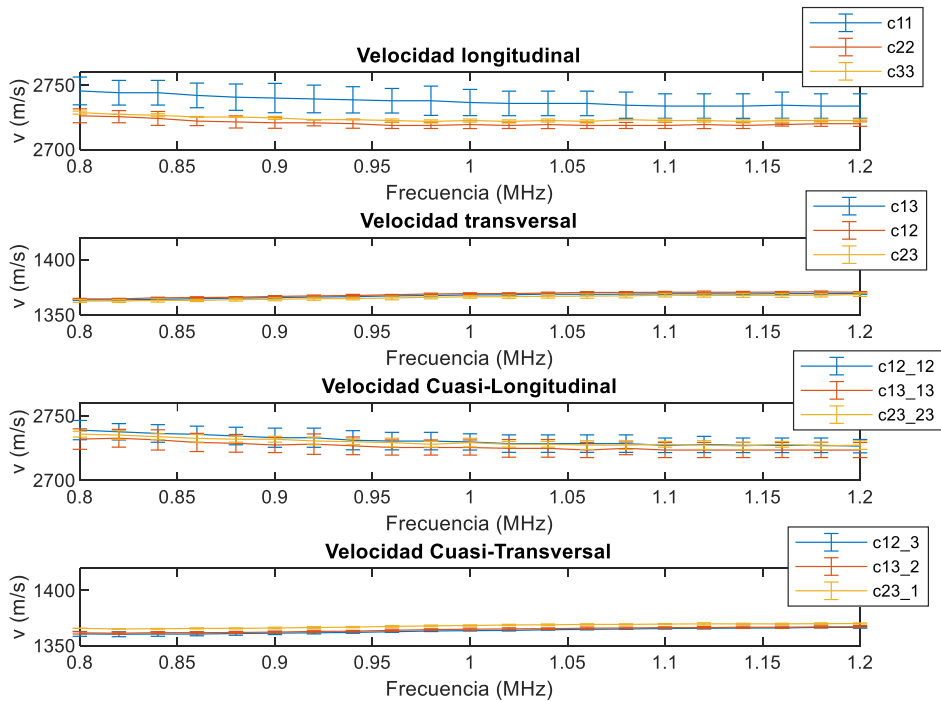


Figura 37. Velocidad de grupo para la muestra 1 del material PMMA dopado de grafeno.

La siguiente tabla registra las velocidades de fase y grupo promediadas frecuencialmente, además, de sus desviaciones.

	Velocidad fase (m/s)		Velocidad grupo (m/s)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
v11	2728	6	2737	9
v22	2720.	6	2720	3
v33	2721	7	2723.5	2.1
v13	1376	3	1367.2	2.1
v12	1380	6	1368.4	2.3
v23	1378	4	1365.7	2.3
v12/12	2723	5	2730	7
v13/13	2720	6	2726	6
v23/23	2729	6	2729	4
v12/3	1380	3	1363.3	2.4
v13/2	1382	5	1364.3	2.2
v23/1	1384	5	1367.8	1.8

Tabla 11. Velocidades para la muestra 1 de PMMA + grafeno.

Para la muestra dos no se observa ninguna variación de velocidad dependiente de la frecuencia. En este caso, se observa que dentro de cada tipo de onda no aparece ninguna dirección que favorezca la propagación de la onda.

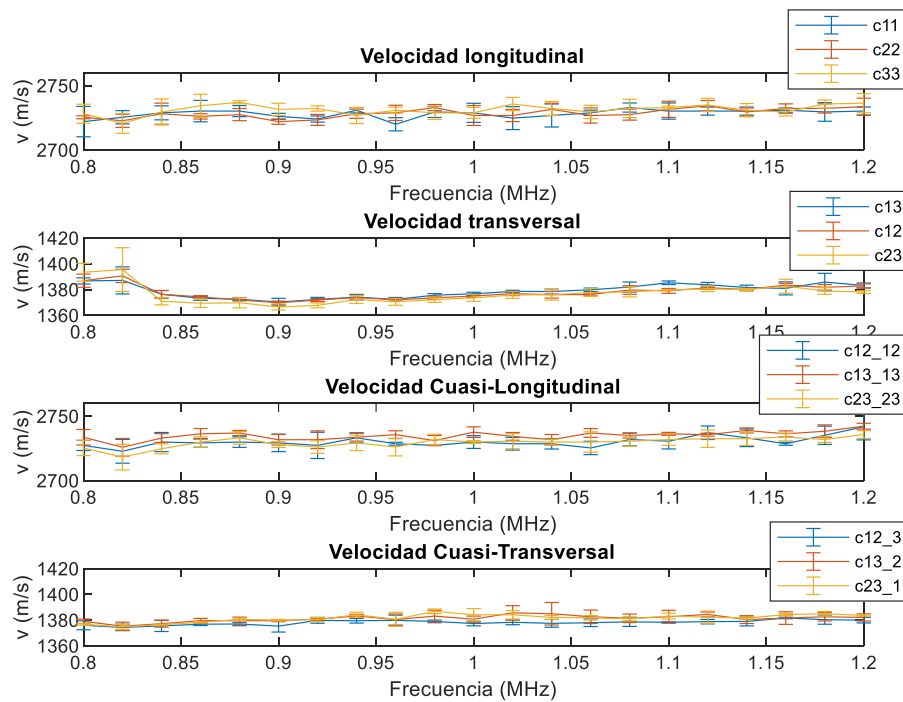


Figura 38. Velocidad de fase para la muestra 2 del material PMMA dopado de grafeno.

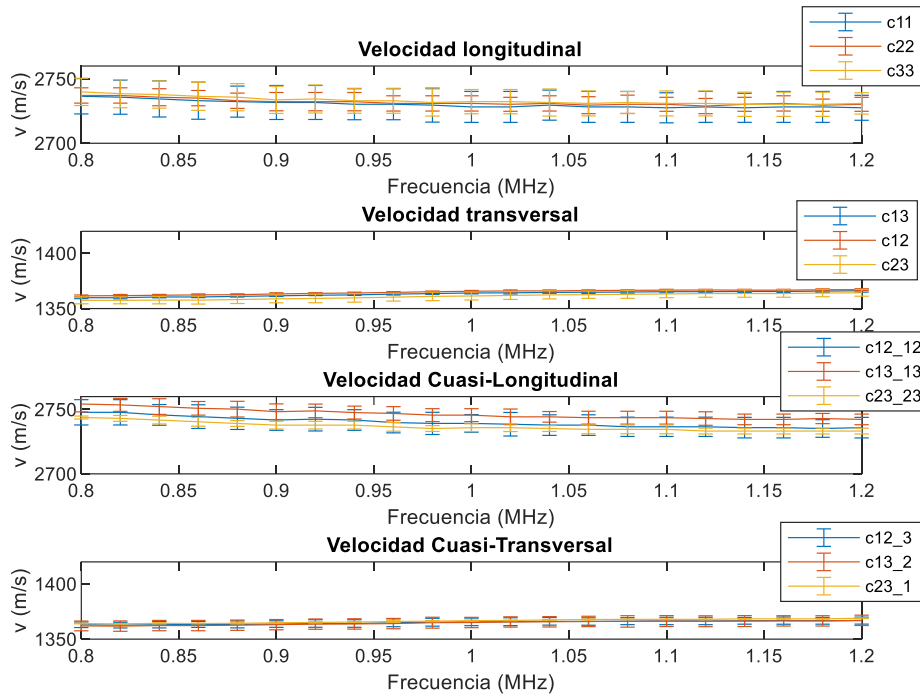


Figura 39. Velocidad de grupo para la muestra 2 del material PMMA dopado de grafeno.

Los promedios de las velocidades de fase y de grupo con sus respectivas desviaciones son presentados a continuación en la siguiente tabla.

	Velocidad fase (m/s)		Velocidad grupo (m/s)	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
v11	2728	6	2730.	11
v22	2728	5	2731	6
v33	2731	6	2733.9	9
v13	1378	6	1363.3	2.2
v12	1377	6	1364.9	2.0
v23	1376	8	1361	4
v12/12	2730	6	2740	8
v13/13	2734	5	2746	6
v23/23	2729	6	2736	4
v12/3	1378	3	1365.	3
v13/2	1381	4	1364	4
v23/1	1381	4	1366.4	1.7

Tabla 12. Velocidades para la muestra 2 de PMMA + grafeno.

IV.2.3 Comparativa a 1 MHz

En las velocidades longitudinales no aprecia ningún cambio entre el PMMA y el PMMA dopado de grafeno. En cambio, para las velocidades transversales aparecen agrupaciones en tres direcciones. Esto muestra que las propiedades mecánicas responsables de la propagación de ondas transversales en esas direcciones han cambiado. Las agrupaciones aparecen en v_{12} , v_{13} , v_{23} , y $v_{23/1}$. Se observa que las muestras dopadas de grafeno la velocidad en estas agrupaciones disminuye.

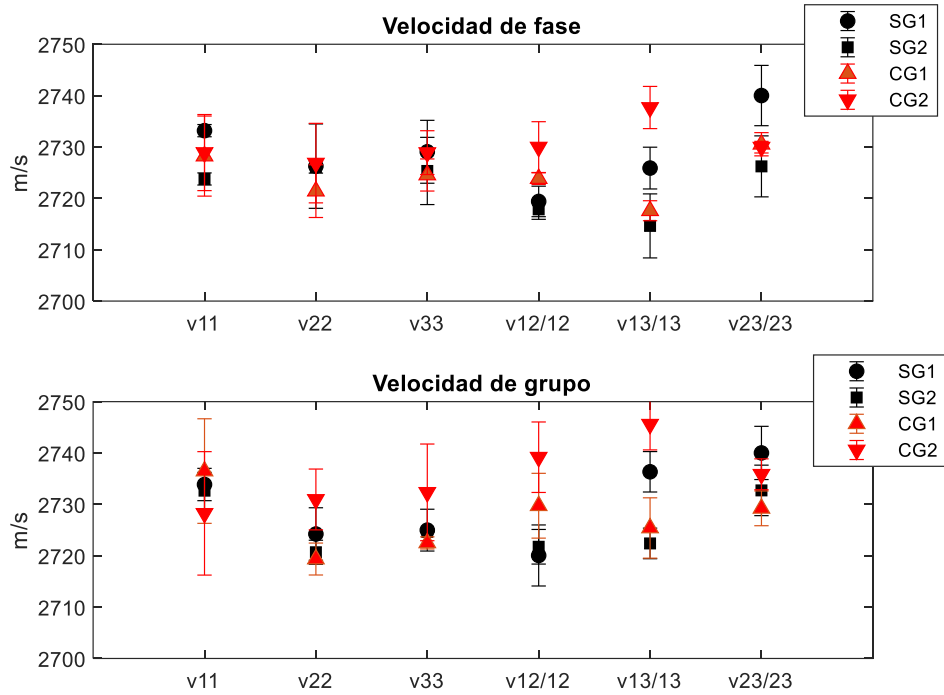


Figura 40. Comparación de velocidades longitudinales donde SG (PMMA) CG (PMMA + grafeno).

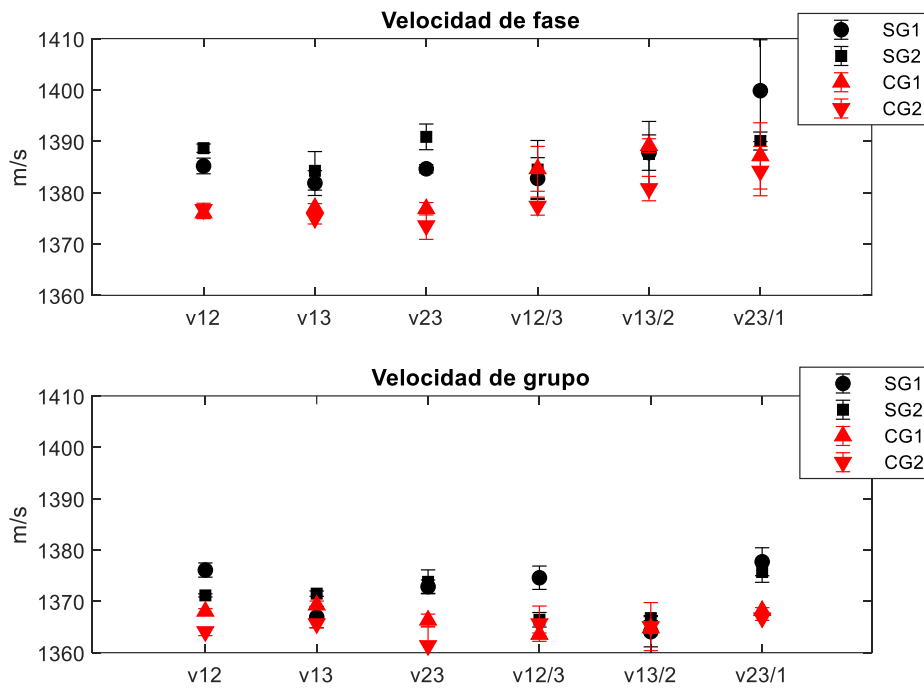


Figura 41. Comparación de velocidades transversales donde SG (PMMA) CG (PMMA + grafeno).

En la dirección v12 la muestra uno presenta una diferencia de 9 m/s y para la muestra dos 12 m/s para la velocidad de fase. La velocidad de grupo muestra una disminución de 8 m/s para la muestra uno y 7 m/s para la muestra dos.

En la dirección v23 en la primera muestra se aprecia un decaimiento de la velocidad de fase para el material dopado de grafeno de 9 m/s y 17 m/s para la segunda muestra. también, se observa una reducción de la velocidad de grupo en la muestra uno de 6 m/s y para la muestra dos de 12 m/s.

Finalmente, en la dirección v23/1 la diferencia de velocidad de fase de la muestra uno es de 13 m/s y para la muestra dos 6 m/s. Para la velocidad de grupo se observa un descenso de 10 m/s para la muestra uno y 8 m/s para la muestra dos.

En consecuencia, los coeficientes elásticos que definen las propiedades mecánicas para las direcciones transversales se ven modificados. Aparecen agrupaciones en C44, C55, C66. Se observa que el PMMA dopado de grafeno presenta un módulo de cizalla más bajo que el PMMA. Los coeficientes C44, C55, C66 del PMMA rondan el valor de 2.22 GPa y para el PMMA dopado 2.18 GPa. Por otro lado, los coeficientes C11, C22, y C33 oscilan alrededor de 8.65 GPa, Por último, los coeficientes C12, C13 y C23 se agrupan alrededor de 4.2 GPa.

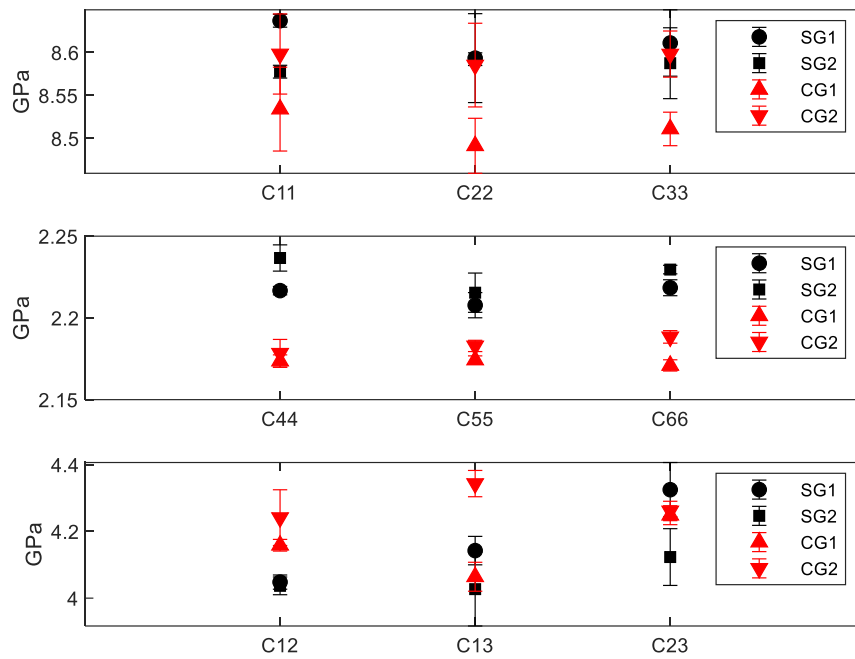


Figura 42. Comparación de coeficientes elásticos donde SG (PMMA) CG (PMMA + grafeno).

A partir de los coeficientes elásticos, se obtiene el módulo de Young, el módulo de cizalla, y el coeficiente de Poisson. El PMMA dopado de grafeno presenta valores más bajos para el módulo de Young. Lo mismo ocurre para el módulo de cizalla. En cuanto al coeficiente de Poisson, es similar exceptuando en ν_{12} para las piezas PMMA dopado que es mayor.

	SG1		SG2		CG1		CG2	
	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación	Promedio	Desviación
E1 (GPa)	6.04	0.03	6.01	0.07	5.88	0.07	5.72	0.06
E2 (GPa)	5.83	0.07	5.95	0.07	5.68	0.05	5.79	0.12
E3 (GPa)	5.77	0.09	5.95	0.14	5.77	0.04	5.71	0.05
G23 (GPa)	2.216	0.003	2.236	0.008	2.173	0.004	2.178	0.008
G13 (GPa)	2.207	0.008	2.215	0.012	2.174	0.003	2.182	0.003
G12 (GPa)	2.218	0.005	2.229	0.003	2.170	0.003	2.188	0.004
ν_{12}	0.306	0.005	0.317	0.007	0.334	0.006	0.322	0.013
ν_{13}	0.327	0.005	0.316	0.016	0.310	0.008	0.345	0.007
ν_{23}	0.359	0.016	0.332	0.012	0.3449	0.0023	0.330	0.002

Tabla 13. Propiedades elásticas.

Por último, se demuestra que el PMMA es un material ortotrópico.

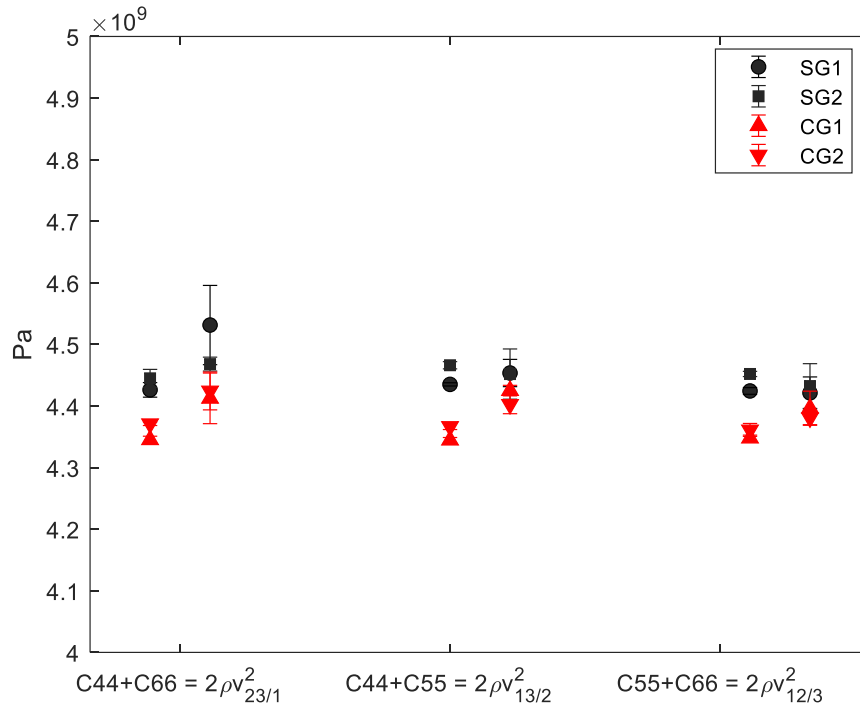


Figura 43. Verificación ortotropía donde SG (PMMA) CG(PMMA + grafeno).

V. Conclusiones

En primer lugar, se puede determinar a partir de los resultados obtenidos que el método diseñado para la obtención de los coeficientes elásticos de los distintos materiales es fiable y preciso. Esto puede demostrarse mediante la comparación de magnitudes ya cuantificadas anteriormente en otros estudios.

De las resinas se ha extraído las siguientes conclusiones. Marina Bakaric, presenta una velocidad longitudinal de la resina Clear mediante ultrasonidos obteniendo un valor de velocidad de grupo de 2591 m/s [19]. En este estudio la velocidad de grupo obtenida para la resina Clear en las direcciones longitudinales ha sido: $v_{11} = 2607 \pm 5$ m/s, $v_{22} = 2608 \pm 2.3$ m/s, y $v_{33} = 2590 \pm 4$ m/s. Las propiedades elásticas indican un módulo de Young ordenado de mayor a menor para las resinas en el siguiente orden R>C>W. Aunque, la diferencia entre las resinas White y Clear no es muy notable. Solo en la resina Clear se observa una diferencia del módulo de Young para la dirección de impresión. Por otro lado, el módulo de cizalla sigue el mismo orden descendente que el módulo de Young. No se aprecia

ningún cambio para este módulo en las direcciones de impresión. Finalmente, los coeficientes de Poisson son similares entre sí.

A. Afifihan, en un estudio, ha determinado que el PMMA presenta una velocidad longitudinal de 2730 ± 0.04 m/s y una transversal de 1355 ± 0.05 m/s [11], aunque en este caso se ha considerado el PMMA como un material isotrópico. Estos valores se aproximan a los resultados obtenidos para las muestras uno y dos de PMMA estudiadas. Para las velocidades longitudinales de la muestra uno se ha obtenido la velocidad de fase: $v_{11} = 2729 \pm 5$ m/s, $v_{22} = 2725 \pm 5$ m/s, y $v_{33} = 2727 \pm 5$ m/s. Y para la muestra dos: $v_{11} = 2727 \pm 5$ m/s, $v_{22} = 2722 \pm 5$ m/s, y $v_{33} = 2721 \pm 6$ m/s. Por otro lado, las velocidades transversales obtenidas son para la muestra uno: $v_{13} = 1385 \pm 4$ m/s, $v_{12} = 1382 \pm 6$ m/s, y $v_{23} = 1385 \pm 3$ m/s. Para la muestra dos: $v_{13} = 1388 \pm 7$ m/s, $v_{12} = 1387 \pm 10$ m/s, y $v_{23} = 1391 \pm 5$ m/s.

Se han obtenido valores de módulo de Young de $E_1 = 6.04 \pm 0.03$ GPa, $E_2 = 5.83 \pm 0.07$ GPa, $E_3 = 5.77 \pm 0.09$ GPa para la muestra uno de PMMA, y para la muestra dos valores de $E_1 = 6.01 \pm 0.07$ GPa, $E_2 = 5.95 \pm 0.07$ GPa, $E_3 = 5.95 \pm 0.14$ GPa. Estos valores se asemejan bastante al valor dado por Hesham A. Afifihan con un valor de 5.99 GPa [11] y difieren más del valor dado por John L. Williams y Wendy Jo H Johnson con un valor de 4.9 GPa [10].

El módulo de cizalla calculado muestra unos valores de $G_{23} = 2.216 \pm 0.003$ GPa, $G_{13} = 2.207 \pm 0.008$ GPa, $G_{12} = 2.218 \pm 0.005$ para la muestra uno de PMMA, para la muestra dos $G_{23} = 2.236 \pm 0.008$ GPa, $G_{13} = 2.215 \pm 0.012$, $G_{12} = 2.229 \pm 0.003$ GPa. Los valores obtenidos se aproximan al valor dado por Hesham A. Afifihan en su ensayo con un valor de $G = 2.19$ GPa [11]. Los coeficientes elásticos para las direcciones transversales muestran agrupaciones de PMMA sin dopar y dopado. El material sin dopar presenta módulos de cizalla mayores que el material dopado.

El coeficiente de Poisson obtenido en este ensayo para la pieza de PMMA uno es de: $\nu_{12} = 0.306 \pm 0.005$, $\nu_{13} = 0.327 \pm 0.005$, y $\nu_{23} = 0.359 \pm 0.016$. Para la muestra dos de PMMA los resultados obtenidos son: $\nu_{12} = 0.317 \pm 0.007$, $\nu_{13} = 0.316 \pm 0.016$, y $\nu_{23} = 0.332 \pm 0.012$. Comparando estos resultados con los obtenidos por Hesham A. Afifihan con un valor de $\nu = 0.336$ se puede afirmar que los resultados son similares.

El PMMA y el PMMA dopado de grafeno presentan varias diferencias en sus propiedades. La primera diferencia se encuentra en su densidad. La densidad del PMMA es más alta que la densidad del PMMA dopado. Esto se refleja en una diferencia en las velocidades, donde la del PMMA vuelve a ser más alta. Las propiedades elásticas tienen una relación directa con la densidad y velocidad. El módulo de Young calculado para el PMMA está por encima que los valores para el PMMA dopado de grafeno. El módulo de cizalla también es mayor para el material PMMA. En el coeficiente de Poisson no se aprecian cambios significantes.

La tendencia obtenida entre el PMMA y el PMMA dopado no se ajusta a la bibliografía consultada. Un artículo reciente [16] presenta resultados donde: la densidad del material dopado es mayor que la del PMMA, las velocidades tanto longitudinales como transversales son mayores, y los módulos elásticos de Young y cizalla aumentan conforme lo hace la concentración de grafeno. Aunque, la tendencia no cuadra, se puede extraer de los resultados obtenidos que para densidades mayores las propiedades elásticas y velocidades presentan valores más altos, lo cual tiene sentido físico y concuerda con los datos de la bibliografía.

Se ha consultado con la empresa el porque de la disminución de la densidad de el PMMA dopado. Este fenómeno se ha justificado debido a la gran dispersión del grafeno dentro del PMMA. Un dopado con una orientación completamente aleatoria, es decir, con una dispersión alta, se refleja en una disminución del módulo de Young en un factor menor de dos [20]. Aunque, el proceso de dopado que ha seguido la empresa es desconocido, si no se ha tenido en cuenta la orientación de las partículas de grafeno se puede justificar la reducción de la densidad y propiedades elásticas.

El método utilizado en este trabajo es fiable, así se ha demostrado verificando los resultados obtenidos con los resultados registrados en la bibliografía. Por lo tanto, se puede afirmar que el método empleado permite calcular los coeficientes elásticos de los materiales a partir de sus velocidades. Se puede concluir de los resultados obtenidos que todos los materiales sometidos al ensayo presentan una distribución ortotrópica en la matriz de coeficientes elásticos.

Como conclusión, el método establecido sí permite determinar las diferencias entre el PMMA y el PMMA dopado de grafeno. Esto se ha podido observar con mayor claridad para las direcciones transversales. Aunque, no se aprecian agrupaciones de los coeficientes elásticos C11, C22 y C33, el módulo de Young para el material dopado presenta valores más bajos.

El presente trabajo tiene como líneas futuras dos ramas. Por un lado, la creación de una base de datos donde queden registradas las velocidades y propiedades elásticas de todas las resinas utilizadas en el laboratorio. Esto puede ser útil más allá de realizar piezas a modo de soportes. Conocer las propiedades mecánicas y velocidades va a permitir un uso más correcto de las resinas para elementos que conforman los transductores de ultrasonidos como pueden ser las lentes acústicas. La otra rama se centra en seguir investigando las piezas dopadas de grafeno para ver cómo afecta el proceso de fabricación y dopado a las propiedades elásticas. Esto no se ha podido realizar en este trabajo por falta de recursos y tiempo.

VI. Bibliografía

- [1] Katreva, I., Dikova, T., Abadzhiev, M., Tonchev, T., Dzhendov, D., Simov, M., ... & Doychinova, M. (2016). 3D-printing in contemporary prosthodontic treatment. *Scripta Scientifica Medicinae Dentalis*, 2(1), 7-11.
- [2] Miyazaki, T., Hotta, Y., Kunii, J., Kuriyama, S., & Tamaki, Y. (2009). A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. *Dental materials journal*, 28(1), 44-56.
- [3] ASTM D695-15. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics.
- [4] ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [5] Krautkrämer, J., & Krautkrämer, H. (2013). *Ultrasonic testing of materials*. Springer Science & Business Media.
- [6] Genovés, V., Gosálbez, J., Carrión, A., Miralles, R., & Payá, J. (2016). Optimized ultrasonic attenuation measures for non-homogeneous materials. *Ultrasonics*, 65, 345-352.
- [7] Pico, R., Camarena, F., Escuder, E., & Peñafiel, J. M. (2004). Medida de las constantes elásticas de maderas densas por métodos ultrasónicos. *Revista de Acustica*, 35.
- [8] Van Buskirk, W. C., Cowin, S. C., & Ward, R. N. (1981). Ultrasonic measurement of orthotropic elastic constants of bovine femoral bone.
- [9] Ruse, N. D., & Sadoun, M. J. (2014). Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. *Journal of dental research*, 93(12), 1232-1234.
- [10] Williams, J. L., & Johnson, W. J. H. (1989). Elastic constants of composites formed from PMMA bone cement and anisotropic bovine tibial cancellous bone. *Journal of biomechanics*, 22(6-7), 673-682.
- [11] Afifi, H. A. (2003). Ultrasonic pulse echo studies of the physical properties of PMMA, PS, and PVC. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42(2), 193-205.
- [12] Bacali, C., Badea, M., Moldovan, M., Sarosi, C., Nastase, V., Baldea, I., ... & Constantiniuc, M. (2019). The influence of graphene in improvement of physico-mechanical properties in PMMA Denture Base Resins. *Materials*, 12(14), 2335.
- [13] Azevedo, L., Antonaya-Martin, J. L., Molinero-Mourelle, P., & del Río-Highsmith, J. (2019). Improving PMMA resin using graphene oxide for a definitive prosthodontic rehabilitation-A clinical report. *Journal of clinical and experimental dentistry*, 11(7), e670.

- [14] Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75-127.
- [15] Wang, R., Tao, J., Yu, B., & Dai, L. (2014). Characterization of multiwalled carbon nanotube-polymethyl methacrylate composite resins as denture base materials. *The Journal of prosthetic dentistry*, 111(4), 318-326.
- [16] Muhammettursun, M., Bel, T., Kocacinar, E., Erman, E., Gul, F. B., Augousti, A., & Baydogan, N. (2021). Investigation of the elastic properties of poly (methyl methacrylate) reinforced with graphene nanoplatelets. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(29), 50689.
- [17] Espinosa, L., Bacca, J., Prieto, F., Lasaygues, P., & Brancheriau, L. (2018). Accuracy on the time-of-flight estimation for ultrasonic waves applied to non-destructive evaluation of standing trees: a comparative experimental study. *Acta Acustica united with Acustica*, 104(3), 429-439.
- [18] Herter, S., Youssef, S., Becker, M. M., & Fischer, S. C. (2021). Machine Learning Based Preprocessing to Ensure Validity of Cross-Correlated Ultrasound Signals for Time-of-Flight Measurements. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 40(1), 1-9.
- [19] Bakaric, M., Miloro, P., Javaherian, A., Cox, B. T., Treeby, B. E., & Brown, M. D. (2021). Measurement of the ultrasound attenuation and dispersion in 3D-printed photopolymer materials from 1 to 3.5 MHz. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 150(4), 2798-2805.
- [20] Li, Z., Young, R. J., Wilson, N. R., Kinloch, I. A., Vallés, C., & Li, Z. (2016). Effect of the orientation of graphene-based nanoplatelets upon the Young's modulus of nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 123, 125-133.