

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE FABRICACIÓN MEDIANTE SLM EN LA MICROESTRUCTURA DE MATERIALES COMPUESTOS Ti/TiN CON REFUERZO IN-SITU Y EX-SITU

B. Rico

Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n. CP 28933 Móstoles, Madrid; b.rico.2016@alumnos.urjc.es

Resumen: La aleación Ti6Al4V es ampliamente usada en múltiples aplicaciones industriales debido a sus propiedades. Sin embargo, los requerimientos tan exigentes de estas aplicaciones requieren una mayor dureza y resistencia al desgaste, entre otras características. Con el objetivo de mejorarlas, se han estudiado mecanismos de refuerzo como la nitruración como tratamiento superficial de la aleación de titanio, superando las desventajas de esta. Este estudio se lleva a cabo basado en estas premisas, fabricando un material compuesto en un solo paso y llevando este proceso a toda una pieza, con el objetivo de mejorar las propiedades a nivel global de producto. Para ello se ha optado por el estudio de las tecnologías de fabricación aditiva por sus grandes ventajas, en concreto la fusión selectiva por láser. En este caso se observa una mayor mejoría, en torno a un 30,65%, aunque otras propiedades como la porosidad deben ser mejoradas para su futura aplicabilidad industrial.

Palabras clave: Ti6Al4V, TiN, Nitruración, Fabricación Aditiva, Fusión Selectiva por Láser, SLM.

1.- INTRODUCCIÓN.

Los materiales compuestos de matriz metálica (en adelante MMC por sus siglas en inglés), se componen de un material continuo, matriz, que normalmente se trata de una aleación metálica, y de un refuerzo, bien cerámico o metálico [1].

Algunos de los materiales más usados como matriz metálica son, aluminio, cobre, magnesio, titanio, níquel y acero. Sus aplicaciones van desde el aligeramiento de estructuras, como en los casos de las industrias aeroespaciales, del automóvil o de defensa, con MMCs basados en matrices de titanio, aluminio y magnesio, pasando por aplicaciones de herramientas, industria pesada y electrónica, con MMCs de matrices de acero, níquel o cobre respectivamente, hasta aplicaciones en deportes y en el sector biomédico. Esto se debe al aumento de las propiedades mecánicas del material metálico, tales como, resistencia al desgaste, resistencia a la fluencia, amortiguamiento y mejor estabilidad térmica, reduciendo la expansión térmica tan característica de los materiales metálicos [1].

La continua evolución de la industria y el aumento de los requerimientos de calidad, así como la necesidad de seguir innovando a una velocidad mucho mayor de la que permitían los procesos de fabricación tradicionales, son algunas de las causas por las que han ido apareciendo nuevos métodos de fabricación que permitan adaptarse a las nuevas tendencias del sector [2].

La Fabricación Aditiva (en adelante FA) es una técnica de procesado relativamente nueva que surge a través de la evolución desde la creación rápida de prototipos hasta la fabricación rápida y, posteriormente, como método de fabricación por capas. Pero no es hasta la reciente evolución de las técnicas de impresión 3D específicas

que la tecnología ha tomado realmente el significado actual de la FA, permitiendo fabricar componentes industriales directamente de archivos CAD [2].

Las tecnologías más empleadas y reconocidas para la FA de un MMC están basadas en polvo, siendo los más comunes aquellas fabricaciones basadas en la fusión en lecho de polvo, principalmente aquellos en los que el polvo se va aportando, aunque también son usados aquellos métodos basados en hilo [3] y [4].

La FA basada en lecho de polvo fundido consiste en un sistema en el cual se crea una cama de polvo, o lecho, por el área de trabajo. La fuente de energía está programada para fundir o sinterizar el polvo en la forma deseada. El polvo adicional se rastrilla a través del área de trabajo creando el componente tridimensional sólido [3] y [5].

En concreto la Fusión selectiva por láser (en adelante SLM) consiste en una tecnología en la que el rayo láser pasa a través de una serie de lentes y se proyecta en el camino deseado con la ayuda de espejos. La plataforma en la que se encuentra el lecho de polvo se mueve hacia abajo después de que el polvo funda selectivamente, depositando una nueva capa y deslizando el polvo sobre la placa de construcción en la parte superior [3].

2.- OBJETIVO.

El objetivo principal de este trabajo es analizar la influencia de la velocidad de fabricación mediante la tecnología SLM en la microestructura de materiales compuesto de aleación de titanio y nitruros de titanio con refuerzo in situ y ex situ.

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. Materiales estudiados.

Para la fabricación de las muestras se ha utilizado Ti6Al4V en polvo facilitado por la empresa Renishaw, cuya composición es de hasta un 6,75%p de Al, 4,5%p V y otros componentes. El tamaño medio de partícula es de 34 μm y la densidad de 4,42 g/cm^3 .

Como refuerzo del material compuesto de matriz de titanio se utilizaron partículas cerámicas de TiN, facilitados por la empresa Stanford, cuya composición es de hasta un 77,0%p de Ti 20,0%p de N y máximo 0,1%p de C. El tamaño medio de partícula es de 44 μm y la densidad de 5,430 g/cm^3 .

3.2. Fabricación.

Durante el desarrollo de este estudio se llevaron a cabo dos métodos diferentes de fabricación: In situ, polvo de aleación Ti6Al4V y atmósfera reactiva, generando los nitruros a medida que se fabrican las piezas debido a la reacción con la atmósfera rica en N_2 ; Ex situ, mezcla de polvo de aleación y polvo de TiN en atmósfera inerte, en la que se realiza previamente la mezcla entre los dos polvos y se deposita una cama de esta.

En concreto, para la fabricación in situ se introdujo en la tolva la aleación Ti6Al4V y la atmósfera se preparó con una mezcla de gases 50% N_2 y 50% Ar. Mientras que para la fabricación ex situ se introdujo en la tolva una mezcla 15%p de TiN y el restante de aleación Ti6Al4V en una atmósfera 100% Ar. Para conseguir una mezcla lo más homogénea posible de la mezcla de polvos se introdujeron en molino de bolas, con bolas de sílice por 5 horas.

Las velocidades de fabricación se escogieron teniendo en cuenta la Energía Bruta Aportada (en adelante EBA), es decir la cantidad de energía introducida por unidad de longitud por una fuente de energía en movimiento, (ecuación 1), teniendo en cuenta que la EBA0 4,5 J/m para una velocidad de 65 mm/s, y se quieren hacer saltos de EBA de 1,5 J/m en aumento, llegando a una EBAf de 10,5 J/m, para lo que es necesario una velocidad 28,5 mm/s.

$$EBA = (I \cdot V) / v \quad (\text{ec. 1})$$

3.3. Caracterización.

Cada una de las muestras fue caracterizada dimensionalmente y posteriormente se cortaron, embutieron y prepararon superficialmente. Las muestras se prepararon para estudiar el comportamiento entre las capas impresas (cara transversal) y para estudiar la superficie de una misma capa (cara de arriba).

La caracterización realizada se basó en un estudio de porosidad, microdureza, densidad y microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Caracterización dimensional de las muestras.

Una vez fabricadas las muestras se tomaron fotografías de las piezas (Figura 1) y posteriormente se tomaron medidas del ancho y largo de las piezas, además de la altura con y sin las bases usadas para una mejor adherencia a la base durante la fabricación.

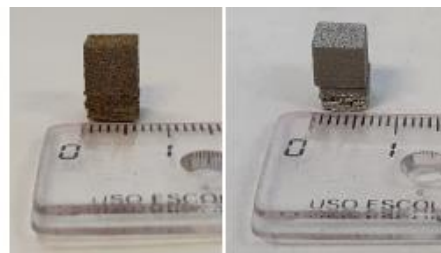


Figura 1. Piezas de fabricación in situ (izquierda) y ex situ (derecha).

Como se puede observar en las imágenes, la pieza fabricada por el método in situ se muestran de color más cobrizo, como el nitruro en polvo, debido al contacto continuo con la atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, las piezas fabricadas ex situ tienen color más plateado, como la aleación de titanio en polvo.

A riesgo de que las partículas de polvo de nitruro se dispersasen por la cámara sin deposición en la cama y, por tanto, no estuviesen en el lecho a la hora de pasar el láser, se procedió de nuevo a la caracterización de polvo sobrante en la cámara de SLM. Se observa que no hay diferencias con respecto a la mezcla de polvo antes de realizar la fabricación y que el polvo utilizado se mantiene igual durante la fabricación.

4.2. Porosidad.

Se ha realizado la caracterización teniendo en cuenta dos caras diferentes, por un lado, el corte transversal para analizar el comportamiento entre capas, Figura 3 (izquierda), y la cara de arriba, Figura 3 (derecha), la última capa impresa, para observar el comportamiento entre las pasadas. En concreto la cara transversal ha sido dividida en tres partes, (Figura 3): inferior, número 1, justo sobre los soportes; superior, número 3, correspondiente a las capas superiores y comparable a la cara de arriba; y medio, número 2, entre las otras dos.



Figura 3. Corte transversal (izquierda) y cara de arriba (derecha)

La porosidad media de la cara transversal en ambas fabricaciones aumenta según aumenta la velocidad. Esto ocurre porque a mayor velocidad disminuye la energía suministrada y, por tanto, la temperatura desarrollada localmente es menor, empeorando la mojabilidad entre las capas y, en consecuencia, se produce una menor unión entre las mismas [6].

A velocidades más altas, debido a un aporte de energía insuficiente, puede originarse la formación de partículas sin fundir o parcialmente fundidas, así como vacíos con forma alargada. Por otro lado, a velocidades menores, la caracterización de poro es más redondeada, vacíos esféricos, formados generalmente por atrapamiento de gas. Esto se puede deber a que la combinación de la potencia del láser y la baja velocidad, provocan un

gradiente de temperatura alto, dando lugar a un fuerte flujo de calor y material (por convección Marangoni), lo que haría que el gas siguiera el flujo del fluido, en lugar de liberarlas, quedando atrapadas dentro del baño de fusión solidificando y dando como resultado vacíos esféricos [7].

Por último, los valores de porosidad para la fabricación in situ son menores que para la ex situ. Esto puede deberse a que en el método ex situ, el refuerzo introducido en la mezcla ha modificado las propiedades térmicas del material, necesitando aportar mayor energía para lograr el mismo grado de fusión en ambas. Otra posible causa de la aparición de porosidad puede ser debida a problemas de mojabilidad matriz-refuerzo durante la fabricación.

4.3. Densidad.

Ligado a la cantidad de poros que presentan las muestras se encuentra la densidad de estas, siendo inversamente proporcionales. Esto se debe a las mismas razones que con la porosidad, a menor velocidad la energía suministrada es mayor, disminuyendo la viscosidad del baño fundido y mejorando, por tanto, la mojabilidad, lo cual facilita la unión entre capas y por tanto aumenta la densidad de la muestra [6].

Sin embargo, esto no sucede en las muestras fabricadas in situ, posiblemente debido al tipo de porosidad que encontramos en estas muestras. Como se ha comentado con anterioridad, las muestras a velocidades bajas pueden presentar un tipo de porosidad en forma de vacíos esféricos, y al tratarse de porosidad cerrada no se puede introducir el líquido durante la medida de densidad. Como consecuencia, los valores de densidad a menores velocidades para la fabricación in situ son menores que a mayores velocidades, siendo estas unas medidas que no se ajustan a la realidad.

4.4. Microdureza.

La tendencia de la microdureza según el incremento de la velocidad es a disminuir, no existiendo una tendencia entre las diferentes alturas. La microdureza en la cara de arriba es mayor que el corte transversal, posiblemente debido a un mayor tiempo en presencia de la atmósfera reactiva, mientras que el resto de las capas eran inmediatamente tapadas por un nuevo depósito de polvo virgen, aunque debido a la desviación la diferencia no es significativa respecto al corte transversal. A velocidades mayores de 40 mm/s esto ya no se cumple, y la microdureza presenta valores parecidos. Esto es posiblemente debido a que a mayores velocidades ésta ya no influye, de igual manera que a velocidades bajas, en el tiempo de reacción. Cabe destacar que la velocidad de 40 mm/s es la que presenta los menores valores de microdureza para la fabricación in situ, y con menos desviación.

Comparando la microdureza de la fabricación por SLM de Ti6Al4V junto con las dos fabricaciones de MMC, se observa que claramente la introducción de refuerzo ha sido exitosa en cuanto a mejorar esta propiedad mecánica. Además, se observa que la tendencia de la fabricación por medio del método in situ es la misma

que la fabricación del material de aleación y presenta los mejores valores de dureza obtenidos para todas las velocidades. Esto es posiblemente debido a una mayor generación del refuerzo frente a la incorporación in situ, que puede ser inferior al 10% que se introducía en la mezcla de polvo de partida.

Además, en la fabricación in situ la intercara matriz-refuerzo es presumiblemente mejor, por lo que las propiedades del material mejoran frente al método ex situ. En conclusión, se observa una mejora considerable de microdureza al introducir el refuerzo, encontrando los mejores valores en la fabricación in situ, en concreto para la velocidad de fabricación 28,5 mm/s de entre los 600 y 650 HV.

4.5. Evaluación de la cantidad de refuerzo.

Aunque se intentó realizar una evaluación de la cantidad de refuerzo, finalmente se concluye que los cálculos no son fiables, pues cuanto mayor es el porcentaje de refuerzo disperso en la matriz menor es el contraste que hacen los nitruros respecto a la matriz en una imagen en blanco y negro, utilizadas para este estudio.

4.6. Estudio microestructural.

Con el objetivo de analizar la distribución del refuerzo y otros elementos se ha realizado un estudio de la distribución de composición en las muestras fabricadas a través del uso de la tecnología EDX, para todas las velocidades y para las dos fabricaciones. Tras el análisis de las imágenes adquiridas se demuestra la presencia de nitruros en todas ellas, posteriormente se obtuvieron las mismas imágenes del SEM, para comprobar su aspecto en electrones retrodispersados (BSE) y así facilitar la búsqueda de nitrógeno en el resto de las velocidades.

En las imágenes analizadas para la fabricación in situ se concluye que los nitruros se encuentran como precipitados en las capas con forma de dendritas y a lo largo de los límites entre las capas, acumulándose en el baño fundido que se forma durante las pasadas del láser. Cabe destacar que, además, el análisis elemental muestra que existe N₂ disuelto en toda la matriz. Mientras que para la fabricación ex situ los nitruros se encuentran como partículas “embebidas” en la matriz de aleación, con la que existe reacción, como se puede comprobar por los anillos que presentan las partículas a su alrededor. En aquellos casos en los que la energía y temperatura sean suficientes, estas partículas se pueden encontrar completamente fundidas. Además, el análisis elemental muestra que existe N₂ disuelto en toda la matriz.

La microestructura de las muestras se puede visualizar al SEM una vez atacadas químicamente, de esta forma se analizan las características de cada una de las fabricaciones. En la fabricación in situ se observan acumulación de dendritas a lo largo de los límites entre las capas, mostrándose como una línea continua de refuerzo. Se observa cómo las dendritas crecen desde estos límites hacia el interior de la capa. Esto se debe a la alta solubilidad que presentan los átomos de N₂ en el titanio, proporcionando más átomos para la nucleación y el crecimiento de la fase de TiN en forma de dendritas.

A mayores aumentos, se observa que en las zonas en las que existe mayor proporción de refuerzo existen también precipitados granulares dispersos por la matriz, lo cual muestra una buena dispersión del mismo. Las zonas interdendríticas se componen de fase Alpha en forma de agujas Widmanstätten debido al enfriamiento rápido característico de estos sistemas de fabricación, como se puede ver en el cuadrado rojo. Además, se encuentra una tercera fase de solución sólida estequiométrica de TiN 0,3 rica en nitrógeno en forma de barras, aunque estas pueden corresponder también con límites de grano saturados de fase Alpha

En las muestras fabricadas por el método ex situ no se observan dendritas, pero sí las partículas de TiN que han permanecido después de la fusión durante la deposición y otras que se han fundido completamente. Las partículas más grandes, que no han llegado a fundirse por completo presentan una capa de reacción alrededor de las mismas con la matriz de aleación. La fracción más fina de TiN que se ha fundido por completo, ha dado lugar a precipitados finos de TiN en la matriz.

Debido a la alta velocidad de enfriamiento del proceso de fabricación, hay poco tiempo para que el nitrógeno se desprenda del metal, por lo que las partículas de refuerzo vuelven a precipitar en las zonas donde existen sobresaturaciones, las cuales corresponden a las zonas entre las partículas parcialmente fundidas, debido al rápido enriquecimiento en N₂ de la matriz circundante a las partículas como resultado de las zonas de reacción.

Por el contrario, cuando las zonas de reacción están separadas, el nitrógeno disuelto en la matriz da lugar a agujas Widmanstätten de fase Alpha debido a la alta velocidad de enfriamiento, como en el caso anterior.

5.- CONCLUSIONES.

Después de analizar la influencia de la velocidad de fabricación mediante la tecnología SLM se concluye que las condiciones de fabricación que presentan mejor compromiso entre porosidad y microdureza son 28,5 mm/s por el método in situ y 40 mm/s por el método ex situ.

- La porosidad de las muestras aumenta según aumenta la velocidad de fabricación y, por tanto, según disminuye la EBA. Para todas las velocidades de fabricación la porosidad del material compuesto in situ es menor que la del material compuesto ex situ, aunque la cantidad de poros es elevada para su viabilidad industrial, teniendo que poner mayores esfuerzos en optimizar los parámetros de fabricación.

- La microdureza se ha visto mejorada, en torno a un 30,65% en la fabricación in situ y un 19,99% en ex situ respecto a la matriz sin reforzar fabricada en las mismas condiciones. El mejor resultado se obtiene a 28,5 mm/s para la fabricación in situ, alcanzando el material alrededor de 630 HV.

- El pequeño tamaño del refuerzo generado in situ dificulta el análisis del contenido de refuerzo en las muestras. El máximo valor se obtuvo para la muestra fabricada a 28,5 mm/s por el método in situ.

- La caracterización mediante SEM demuestra que la distribución del refuerzo en la matriz es más homogénea en las muestras in situ. En las muestras fabricadas ex situ se observa un anillo de reacción en las partículas de TiN más grandes y la integración de las pequeñas en la matriz.

6.- REFERENCIAS.

- [1] S. Suresh, A. Mortensen, and A. Needleman, *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*. Elsevier Inc., 2013. doi: 10.1016/b978-0-12-819724-0.00001-x.
- [2] J. Dawes, R. Bowerman, and R. Trepleton, "Introduction to the additive manufacturing powder metallurgy supply chain," *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 59, no. 3. Johnson Matthey Public Limited Company, pp. 243–256, 2015. doi: 10.1595/205651315X688686.
- [3] R. Shrinivas Mahale et al., "Processes and applications of metal additive manufacturing," *Materials Today: Proceedings*, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.298.
- [4] P. Durai Murugan et al., "A current state of metal additive manufacturing methods: A review," *Materials Today: Proceedings*, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.503.
- [5] W. E. Frazier, "Metal additive manufacturing: A review," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, no. 6. Springer New York LLC, pp. 1917–1928, 2014. doi: 10.1007/s11665-014-0958-z.
- [6] F. Prodintec, D. Manuel Antonio García García, and D. Francisco Javier Belzunce Varela, "Entidad colaboradora," 2014.
- [7] J. Liu et al., "Achieving Ti6Al4V alloys with both high strength and ductility via selective laser melting," *Materials Science and Engineering A*, vol. 766, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.138319.