

FABRICACIÓN ADITIVA DE ACERO INOXIDABLE MEDIANTE EXTRUSIÓN DE PELLETS. COMPARACIÓN DE SISTEMAS LIGANTES

A. García de la Camacha¹, E. Tabares¹, E. Gordo¹

¹Universidad Carlos III de Madrid, Avda. de la Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid,
100486138@alumnos.uc3m.es

Resumen: Este trabajo estudia la viabilidad del uso de un binder sostenible soluble en agua, basado en la combinación de polietilenglicol (PEG) y butirato de acetato de celulosa (CAB) para desarrollar feedstocks de acero inoxidable 316L, que a su vez son comparados con dos feedstocks empleados en las técnicas de Moldeo por Inyección de Polvos (MIM) y Fused Filament Fabrication (FFF). En ausencia de estudios previos para el acero 316L, como técnica de Fabricación Aditiva (FA) emplea la tecnología de Composite Extrusion Modeling (CEM). Tras completar el proceso CEM, caracterizar las muestras y analizar los resultados, se ha validado el uso del binder sostenible PEG/CAB en la fabricación de pellets de acero 316L debido a su buen comportamiento durante la etapa de impresión y a la obtención de piezas en verde de elevada calidad, permitiendo además el aumento de la carga típica de polvo metálico hasta un 60 %vol.

Palabras clave: Acero inoxidable, Fabricación Aditiva, Composite Extrusion Modeling, Sistema ligante, Eliminación química, Polietilenglicol.

1. INTRODUCCIÓN.

La Fabricación Aditiva (FA) ha despertado un creciente interés en la industria como método de manufactura de materiales metálicos debido a las numerosas ventajas que presenta frente a técnicas convencionales, ya que permite obtener productos personalizados sin comprometer su calidad final y reduciendo los tiempos de producción [1]. Entre las técnicas de impresión de metales, una de las más extendidas gracias a la utilización de equipos de bajo coste y fácil manejo, corresponde con los procesos de FA por extrusión de material. En ellos, el conformado de los productos se desarrolla en varias etapas, ya que están basados en el empleo de sistemas ligantes poliméricos que requieren de procesos de eliminación y sinterización tras la impresión a fin de obtener las piezas metálicas finales. Así pues, la eliminación del ligante o binder se desarrolla a su vez en varias etapas: de forma química y de forma térmica. La primera de ellas dispone de un impacto medioambiental considerable, debido al empleo mayoritario de disolventes orgánicos, altamente perjudiciales y contaminantes [2].

El presente trabajo, pretende reducir el impacto medioambiental de la etapa de eliminación química del sistema ligante polimérico mediante la validación del empleo de un binder soluble en agua, basado en la combinación de polietilenglicol (PEG) y butirato de acetato de celulosa (CAB) para desarrollar feedstocks de acero inoxidable 316L, que a su vez son comparados con dos feedstocks empleados en Moldeo por Inyección de Polvos (MIM) y Fused Filament Fabrication (FFF). En ausencia de estudios previos, como técnica de conformado del acero inoxidable 316L se emplea el Composite Extrusion Modeling (CEM), un atractivo proceso de FA que parte del material en forma de gránulos, eliminando así la necesidad de fabricar el material en forma de filamento. Entre las ventajas que

ofrece este sistema de impresión se encuentra la posibilidad de emplear gránulos comerciales disponibles para otras técnicas basadas en principios de fabricación similares (p.e. pellets de MIM). Además, el proceso CEM dispone de altas tasas de extrusión debido al sistema de deposición de material basado en un tornillo. En consecuencia, mediante CEM y en comparación con la técnica FFF, pueden producirse piezas en verde a partir de feedstocks con mayor contenido en polvo metálico, disminuyendo así la cantidad de polímero necesario, aumentando el carácter sostenible del proceso [3].

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

En este trabajo, se han empleado tres tipos de feedstocks diferentes. En primer lugar, dos feedstocks de “control” desarrollados para FFF y MIM formados por un 55 %vol. de polvo 316L, y diferente sistema ligante polimérico. El binder del feedstock para FFF está formado por una poliolefina de injerto y un elastómero termoplástico, mientras que el de MIM está compuesto por una mezcla de ceras, una poliolefina y una pequeña cantidad de ácido esteárico. Los feedstocks basados en el binder sostenible PEG/CAB se produjeron mezclando polvo esférico de acero inoxidable 316L (D50= 11.411 µm) de Sandvik, con butirato acetato de celulosa (CAB) y polietilenglicol (PEG). Para ello se utilizó un reómetro de torque, en el cual se fabricaron tres materiales que contenían 55, 60 y 65% en volumen de polvo metálico. La preparación fue realizada empleando una temperatura de mezcla de 180 °C y una velocidad de 40 rpm. Tras la obtención de las mezclas, éstas fueron granuladas empleando un equipo de molienda.

Por otra parte, todos los feedstocks de partida han sido caracterizados a partir un Análisis Termogravimético (TGA) para estudiar la degradación del sistema ligante. Además, la viscosidad de los feedstocks ha sido medida

en ensayos realizados a 180 °C para evaluar sus propiedades reológicas. En base a las diferencias encontradas, se han aplicado distintas condiciones de impresión para cada uno de ellos. El proceso de conformado mediante CEM (**Figura 1**) fue realizado utilizando una impresora 3D Bigfoot Pro-Dual Pellets (Tumaker, España). La etapa de eliminación química fue estudiada durante el proyecto con la finalidad de seleccionar las condiciones de ensayo más adecuadas. Finalmente, las muestras de FFF y MIM fueron sometidas a una eliminación química en ciclohexano a 60 °C durante 24 horas, mientras que las piezas PEG/CAB se sumergieron en agua destilada durante 10 horas. La etapa de eliminación térmica fue desarrollada en un horno de eliminación a 600 °C durante 90 minutos en atmósfera protectora de argón. La sinterización fue realizada en atmósfera de vacío en un horno tubular a 1360 y 1380 °C durante 120 minutos.

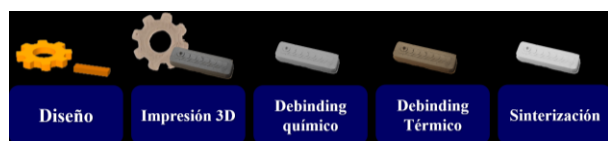


Figura 1. Proceso de Composite Extrusion Modeling.

Como parte de la caracterización de las muestras, fueron tomadas medidas de densidad mediante el método de Arquímedes para calcular y comparar la cantidad de porosidad en las piezas metálicas finales. Se realizó un análisis microestructural en las piezas impresas y sinterizadas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente, se midió la dureza Vickers y se realizaron estudios de difracción de rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización inicial de los feedstocks.

El estudio TGA realizado permite medir la pérdida de masa experimentada por cada uno de los tres tipos de feedstocks durante el calentamiento. El porcentaje aproximado de pérdida de masa total fue del 9% para los feedstocks de FFF y MIM. Para los feedstocks de PEG/CAB, el porcentaje aproximado de pérdida de masa fue del 10%, 8% y 7% para las cargas del 55%, 60% y 65% en volumen, respectivamente. Estos resultados (**Figura 2**) están en concordancia con la cantidad total de binder contenido en los feedstocks durante su fabricación, demostrando que no existe pérdida o degradación del polímero durante el mezclado. Posteriormente, la viscosidad de los feedstocks ha sido medida. En la **Figura 2** se recogen los resultados obtenidos tras los ensayos. En ellos, el feedstock de FFF presenta los valores más altos de viscosidad, por ello, el rango de temperaturas de impresión seleccionadas durante la impresión serán también más altas que para el resto de materiales. Además, el feedstock de PEG/CAB ensayado para distintas cargas de polvo dispone de unos valores de viscosidad muy similares para las cargas de 55 y 60 % en volumen, hecho que indica la similitud que cabe esperar entre ellos durante la impresión. La carga de 65 % vol. dispone de unos valores de viscosidad superiores a las otras dos cargas, por ello, se puede plantear variar

ciertos parámetros, como la temperatura de impresión. Análogamente, el feedstock de MIM dispone de un comportamiento similar a los pellets PEG/CAB. Sin embargo, presenta los valores de viscosidad más pequeños ante esfuerzos de cizalla similares.

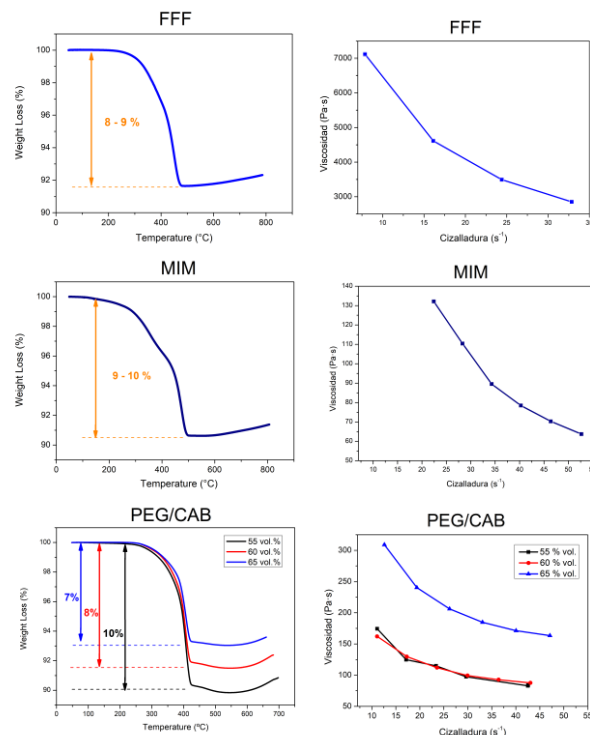


Figura 2. Resultados del ensayo TGA (izquierda) y viscosidades medidas a diferentes esfuerzos de cizalladura (derecha)

3.2. Proceso CEM.

La etapa de impresión comienza con la selección de los parámetros de impresión necesarios para garantizar la correcta fluidez del feedstock a través de la boquilla. Uno de los parámetros más importantes a considerar y con mayor influencia en esta etapa es la temperatura, tanto del cabezal como de la cama. Además, la temperatura del cabezal se divide a su vez en dos temperaturas: T_{output} para controlar la temperatura de la boquilla y T_{input} para realizar un precalentamiento de los gránulos alojados en el depósito del cabezal antes de ser extruidos. Las variaciones en la temperatura de cama contribuyen a mejorar la adherencia a la superficie de impresión. Una vez seleccionado el rango de temperaturas de impresión, es necesario optimizar otros parámetros como la velocidad de extrusión del material (E) y la velocidad de impresión (V_i). Estas variables ayudan a controlar la cantidad de material depositado, evitando la aparición de huecos o porosidad superficial.

Sin embargo, no todos los feedstock disponibles presentaron un buen comportamiento durante la impresión. En el caso del feedstock de MIM, la baja viscosidad observada durante la caracterización del material dificultó la optimización de los parámetros de impresión e imposibilitaron la obtención de piezas en verde de buena calidad superficial. Por ello, se decidió descartar el empleo de este feedstock en el resto de etapas del proceso. Además, el feedstock PEG/CAB con carga en polvo metálico de 55 % vol. fue igualmente

descartado, ya que los resultados obtenidos mediante las otras dos cargas de polvo fueron concluyentes y aumentaban la cantidad de polvo 316L utilizado en el feedstock de FFF empleando además un binder de carácter sostenible. De igual forma, se descartó el uso del feedstock de 65 %vol. debido a la falta de repetitividad de las muestras obtenidas. Tras estudiar la superficie de fractura de estas probetas, se ha evidenciado una correcta distribución del ligante, el cual se distribuye homogéneamente y de forma similar en todas las piezas. Por ello, la hipótesis realizada se basa en la elevada carga de polvo metálico que dispone el feedstock, lo cual ha dificultado la obtención de repetitividad en el proceso de fabricación.

En la **Tabla 1** se muestran los distintos parámetros de impresión empleados para los feedstocks empleados en este estudio.

Tabla 1. Parámetros de impresión

| Feedstock | FFF (55 %vol.) | PEG/CAB (60 %vol.) |
|--------------------------|----------------|--------------------|
| T _{output} (°C) | 220, 230, 240 | 170, 180, 190 |
| T _{input} (°C) | 145 | 110 |
| T _{cama} (°C) | 60 | 60 |
| E (pasos/min) | 275, 300, 325 | 250, 275, 300, 325 |
| V _i (mm/min) | 1800 | 2500 |

Una vez obtenidas las piezas en verde de los feedstocks de FFF y PEG/CAB 60 %vol, se realiza un estudio macroscópico. en el cual, es posible observar que, al aumentar las temperaturas seleccionadas, la calidad superficial mejora y la porosidad disminuye (**Figura 3** y **Figura 4**). Además, el aumento en la velocidad de extrusión aumenta la cantidad de material depositado y, en consecuencia, reduce la porosidad superficial existente, teniendo una influencia significativa en la calidad de las piezas obtenidas.

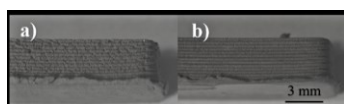


Figura 3. Influencia del incremento de la temperatura de impresión a iguales condiciones de velocidad de extrusión (E = 275 pasos/min): a) T_{output} = 220 °C, b) T_{output} = 230 °C.

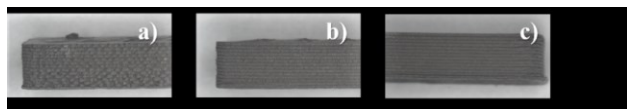


Figura 4. Influencia del incremento de la temperatura de impresión a iguales condiciones de velocidad de extrusión (E = 275 pasos/min): a) T_{output} = 170 °C, b) T_{output} = 180 °C, c) T_{output} = 190 °C.

Tras la impresión, se estudió el tiempo de ensayo de la etapa de eliminación química, el cual, finalmente fue reducido hasta 24 y 10 horas para los feedstocks de FFF y PEG/CAB, respectivamente, obteniendo en ambos casos piezas cuya resistencia y estabilidad se encuentran ligeramente afectadas por la presencia de cierta

porosidad interna debida a la pérdida de polímero. Sin embargo, ambos tipos de piezas mantuvieron su integridad estructural sin la aparición de defectos.

Seguidamente, las piezas son sometidas al ciclo de eliminación térmica. Una vez completado, se obtienen probetas en un estado de manipulación más inestable con respecto a la etapa anterior, en el cual pueden desprender polvo con facilidad debido a la ausencia de sistema ligante y por su morfología esférica. Las probetas de FFF y PEG/CAB presentan un porcentaje de masa eliminada en comparación con la masa resultante después de la eliminación química del 2.55 % y 2.96 %, respectivamente.

Finalmente, las piezas sinterizadas a 1360 y 1380 °C han experimentado una evidente contracción de sus dimensiones y una ligera oxidación superficial correspondiente con la formación de distintos óxidos de cromo analizados mediante difracción de rayos X. Además, el aspecto y calidad superficial de las piezas finales se encuentra fuertemente vinculada a su estado en verde, ya que los defectos superficiales o porosidad existente en dicho estado inicial, se mantiene en gran medida en su forma final metálica.

3.3. Caracterización y análisis microestructural de las piezas

Durante la caracterización mediante SEM de las piezas en verde FFF y PEG/CAB (**Figura 5** y **Figura 6**) se observó la influencia de la temperatura de impresión y de la velocidad de extrusión en la calidad interna de las piezas impresas. El incremento de estos dos parámetros permite mejorar la adhesión entre capas y disminuir la porosidad o presencia de defectos internos.

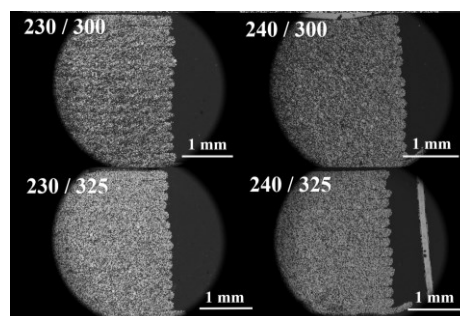


Figura 5. Micrografías del corte transversal de las probetas en verde FFF con condiciones de impresión: T_{output} (°C) / E (pasos/min)

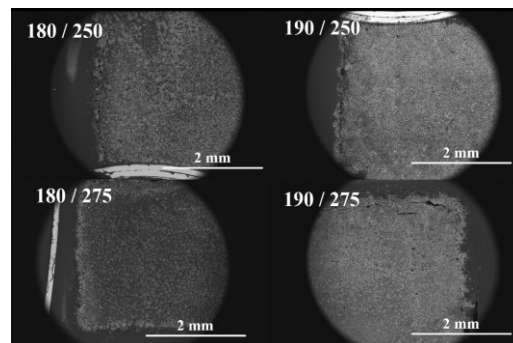


Figura 6. Micrografías del corte transversal de las probetas en verde PEG/CAB con condiciones de impresión: T_{output} (°C) / E (pasos/min)

Durante la caracterización de las piezas finales se obtuvieron los valores de densificación más altos en aquellas probetas sinterizadas a 1380 °C. Las piezas finales de FFF y PEG/CAB muestran una densidad relativa de aproximadamente 93 y 91 %, respectivamente. Así pues, las condiciones de impresión más adecuadas para corresponden con las temperaturas de impresión de 240 y 190 °C y con la velocidad de extrusión de 325 y 250 pasos/min para las probetas FFF y PEG/CAB, respectivamente. El estado final de las piezas metálicas después de la etapa de sinterización fue similar para ambos tipos de muestras (**Figura 6**). Sin embargo, en las piezas de PEG/CAB han aparecido grietas siguiendo la trayectoria de las capas de deposición de material (**Figura 6.d**), que pueden ser debidas a una eliminación abrupta del ligante, ya que es la zona por la cual el polímero crea sus canales de eliminación más fácilmente. Por ello, para futuros estudios, resultaría crucial optimizar el ciclo de eliminación térmica reduciendo la velocidad de calentamiento o estableciendo alguna meseta a fin de homogeneizar la temperatura de las piezas durante el ensayo. También podría resultar recomendable alargar la duración del ciclo de eliminación química, pese a haber sido realizado a temperatura ambiente. No obstante, se han observado también ciertas similitudes con las probetas FFF, ya que estas muestras disponían de las marcas de impresión comunes al proceso CEM (**Figura 6.b** y **Figura 6.e**) y la presencia de óxidos en su microestructura (**Figura 6.c** y **Figura 6.f**) fruto de la experimentación de oxidación superficial durante la sinterización en el horno.

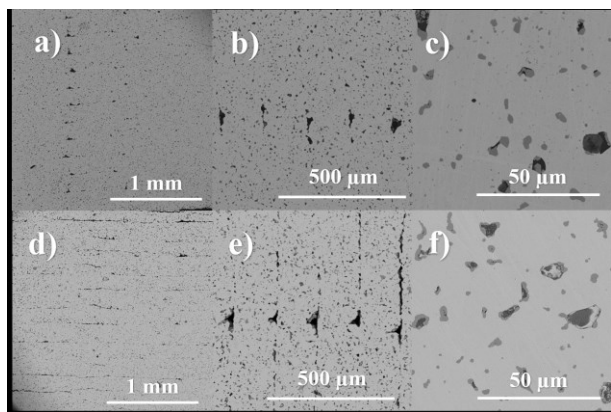


Figura 6. Comparativa las piezas finales sinterizadas empleando las condiciones de impresión y sinterización $T_{\text{output}} (^\circ\text{C}) / E (\text{pasos/min}) / T_{\text{sinter}} (^\circ\text{C})$: a-c) FFF: 240/325/1380 y d-f) PEG/CAB: 190/250/1380

4. COMPARATIVA.

En la Tabla 2 se presentan todos los parámetros y resultados de interés. Finalmente, se ha validado el uso del binder sostenible PEG/CAB en la fabricación de pellets de acero 316L debido a su buen comportamiento durante la etapa de impresión, a la obtención de piezas en verde perfectamente densificadas y de elevada calidad superior e interna. Además, se han observado similitudes tras la sinterización entre las probetas de FFF y PEG/CAB. No obstante, la calidad interna de las piezas sinterizadas de PEG/CAB se ha visto afectada

por la formación abrupta de canales de eliminación que se manifiesta en la observación de pequeñas grietas y en la obtención de unos valores de densidad ligeramente inferiores. Sin embargo, el empleo del feedstock PEG/CAB ofrece tres ventajas fundamentales: la reducción del tiempo de impresión a 4 minutos por pieza, la disminución de las temperaturas requeridas durante la impresión, reduciendo así la energía necesaria en el proceso; y el empleo de agua como disolvente en la etapa de eliminación química; neutralizando el impacto medioambiental de esta etapa del proceso.

Tabla 2. Comparativa de los distintos feedstocks de acero 316L empleados en el proceso CEM

| Feedstock | FFF | PEG/CAB |
|---|-------------|----------------|
| Carga en polvo (% vol.) | 55 | 60 |
| Disolvente | Ciclohexano | Agua destilada |
| $T_{\text{impresión}} (^\circ\text{C})$ | 240 | 190 |
| $t_{\text{impresión por probeta}} (\text{min})$ | 7 | 4 |
| $T_{\text{sinterización}} (^\circ\text{C})$ | 1380 | 1380 |
| Densidad relativa (%) | 93.4 | 91.7 |
| Dureza (HV0.1) | 128 | 130 |

5. CONCLUSIONES.

- Se han fabricado los primeros feedstocks de acero 316L empleando el binder PEG/CAB destinados a su uso en técnicas de FA por extrusión, validando así el empleo de este sistema ligante.
- Se ha completado con éxito el desarrollo del primer estudio de impresión 3D de acero 316L mediante Composite Extrusion Modeling.
- Se ha logrado aumentar la carga típica de los feedstocks de acero 316L hasta un 60 %vol. de polvo metálico y reducir tanto el tiempo como la temperatura de impresión del proceso.
- El empleo del binder PEG/CAB ha permitido dotar al proceso de un carácter sostenible, eliminando el empleo de disolventes orgánicos, altamente perjudiciales y contaminantes para el medio ambiente.

6. REFERENCIAS.

- [1] S. Pratheesh Kumar et al, "Review on the evolution and technology of State-of-the-Art metal additive manufacturing processes," Mater. Today Proc. 46 (2021) 7907–7920.
- [2] J. Gonzalez-Gutierrez et al, "Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives". Materials 11 (2018) 840.
- [3] E. Tabares et al, "Extrusion-based Additive Manufacturing of Ti_3SiC_2 and Cr_2AlC MAX phases as candidates for High Temperature Heat Exchangers", J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2021) 841–849, 0955- 2219.