

2018

RESULTADOS

ULTRALIGERO – DESARROLLO DE
ALEACIONES ULTRALIGERAS PARA SER
PROCESADAS CON TECNOLOGÍAS DE
FABRICACIÓN ADITIVA

Nº Expte IMDEEA/2018/23

AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

IVACE
INSTITUT VALENCIÀ DE
COMPETITIVITAT EMPRESARIAL

 **UNIÓN EUROPEA**
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional
Una manera de hacer Europa

AIDIMME



RESULTADOS ALCANZADOS

Los resultados técnicos obtenidos a lo largo del desarrollo del proyecto han sido los que se detallan a continuación:

Resultado 1. Revisión bibliográfica de las aleaciones ultraligeras procesadas por tecnologías de FA, selección del material ultraligero a procesar y vigilancia tecnológica

El estudio del arte llevado a cabo sobre aleaciones procesadas por tecnologías de fabricación aditiva en metales, nos ha permitido tener una visión global a cerca de las principales aleaciones de interés para los sectores con mayor potencial en el mercado (Aeronáutica, automoción, dental...). La evaluación de procesabilidad, así como el estudio bibliográfico de las principales características de los materiales, nos ha permitido seleccionar una aleación intermetálica de titanio TiAl, **Ti48Al2Cr2Nb** para llevar a cabo el desarrollo de parámetros de proceso en las tareas siguientes.

Las aleaciones TiAl exhiben una buena combinación de propiedades, tales como un alto punto de fusión, baja densidad y resistencia a temperaturas de hasta 750 °C.

Adicionalmente, desde el inicio del proyecto, se ha planificado una vigilancia tecnológica que será implementada hasta la finalización del mismo. Se han establecido alertas en bases de datos como:

- Scholar google
- Scencedirect
- Springerlink

Que han permitido detectar los avances significativos producidos en desarrollos relacionados con el proyecto UTLRALIGERO que han planteado modificaciones pertinentes en el plan de trabajo. Se produce el lanzamiento, por parte de la empresa ARCAM AB, de la maquina Arcam Spectra H que corresponde a un diseño mejorado de las máquinas EBM A2X y X de ARCAM por el cual se ha conseguido la optimización de la fabricación de γ -TiAl mediante un mejor aislamiento del proceso, y por tanto una mayor productividad a menor coste.

Todo ello, nos lleva al planteamiento de seguir con parte de la caracterización planteada para las muestras fabricadas de aluminio de titanio (γ -TiAl), pero también adicionalmente buscar un nuevo material para que este proyecto adquiera un matiz novedoso y competitivo para el mercado. Tras una búsqueda bibliográfica, se ha encontrado una nueva vía de fabricación de materiales ultraligeros mediante la adición de precursor de grafeno a un material metálico estándar, generando un material compuesto de matriz metálica de prestaciones mejoradas. Por tanto, se propone la adición de un precursor de grafeno (sacarosa) a dos materiales metálicos (Cobre y Ti6Al4V) para generar materiales compuestos de matriz metálica con nanopartículas de grafeno dispersas que mejore las prestaciones mecánicas y/o la conductividad eléctrica, como alternativa a la fabricación de γ -TiAl. Obteniendo un resultado adicional en el proyecto.

Resultado 2. Evaluación de la idoneidad del material para ser procesado con tecnología EBM

Se ha evaluado la capacidad del polvo metálico seleccionado -aleación intermetálica Ti48Al2Cr2Nb- para ser procesado por EBM mediante ensayos de velocidad de flujo, densidad aparente, distribución de tamaño de partícula, ensayo de explosividad, microestructura y morfología obteniendo los siguientes resultados:

- La mínima energía de explosión para el TiAl con tamaño de partícula 45-100 micras es mayor de 1 J, lo que indica no hay riesgo de explosión del material.

Parámetro	Resultado del ensayo
Caracterización de la muestra	
Humedad (%) – Ensayada según recibida	0.21
Tamaño de partícula (% < 63µm)	40
Riesgo de explosión de polvo	
Energía Mínima de Ignición (“EMI”, mJ)	> 1000

- La composición química obtenida es muy similar a la suministrada por el proveedor y en comparación con el rango teórico de cada elemento de aleación se encuentra dentro del rango.

Elemento de aleación	Análisis por AIDIMME [wt. %]	Análisis por el proveedor LPW [wt. %]	Rango teórico de la aleación [wt. %]
Ti	Balance	Balance	Balance
Al	33.16	33.2	32.5-36
Cr	2.58	2.6	2.2-2.7
Fe	<0.1	<0.1	Máx. 0.04
Nb	5.05	5.1	4.5-5.1
C	0.008	0.01	Máx. 0.015
N	<0.01	<0.01	Máx. 0.02
H	<0.01	<0.01	Máx. 0.02
O	0.066	0.06	Máx. 0.08

Ilustración 1. Análisis químico de la muestra

- La distribución del tamaño de partículas se corresponde con la suministrada por el proveedor.

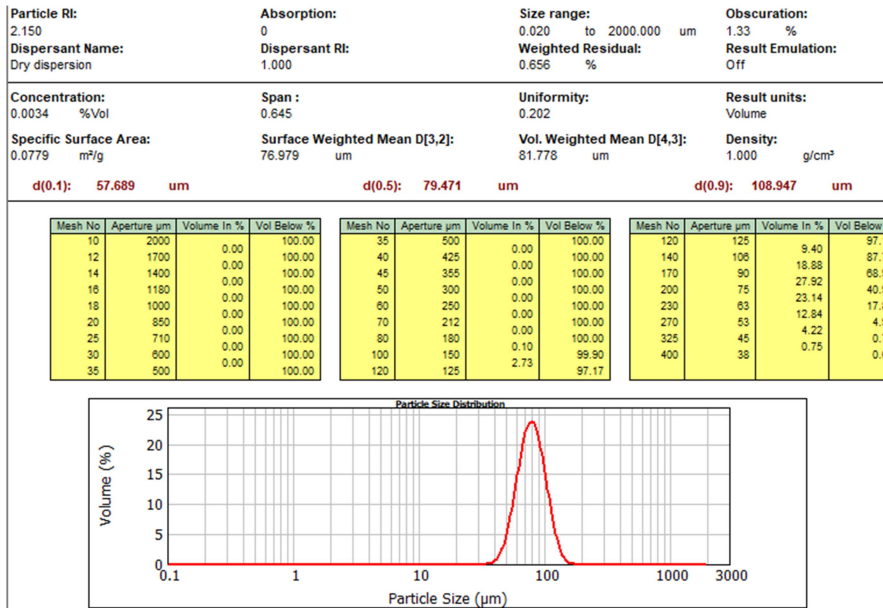


Ilustración 2. Resultados obtenidos del promedio de los tres ensayos de distribución de tamaño de partícula

- El polvo suministrado tiene una alta fluidez y el valor obtenido en el laboratorio se corresponde con lo establecido por ARCAM (<30 seg).

Referencia	Nº Medida	Masa (g)	Velocidad de flujo (seg/50g)	Reference (<30 seg/50g)
Polvo de Ti48Al2Cr2Nb	1	50.008	25.58	Ok
	2	50.069	25.73	Ok
	3	50.011	25.87	Ok
	Promedio	50.029	25.73	OK
Valor dado por el proveedor			-----	

Ilustración 3. Medida de la fluidez del polvo

- La densidad aparente es >50 % de la densidad teórica del material sólido, y se corresponde por la recomendada por ARCAM.

Referencia del polvo	Medida	Masa cilindro (g)	Masa cilindro + masa polvo (g)	Masa del polvo (g)	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad aparente (%) respecto a la densidad del sólido	Referencia (>50%)
Ti48Al2Cr2Nb	1	103.159	158.887	55.728	2.229	55.728	OK
	2	103.158	159.072	55.914	2.237	55.914	OK
	3	103.161	158.850	55.689	2.228	55.689	OK
	Promedio	103.159	158.936	55.777	2.231	55.777	OK
	Valor dado por el fabricante				-----		

Ilustración 4. Medida de la densidad aparente

- La microestructura de las partículas son granos dendríticos o columnares alineados en la dirección de la extracción de calor o solidificación y no hay evidencia de segregación de los elementos a la superficie de las partículas. No se observó algún tipo de contaminación superficial (carburos, óxidos nitruros, etc.).

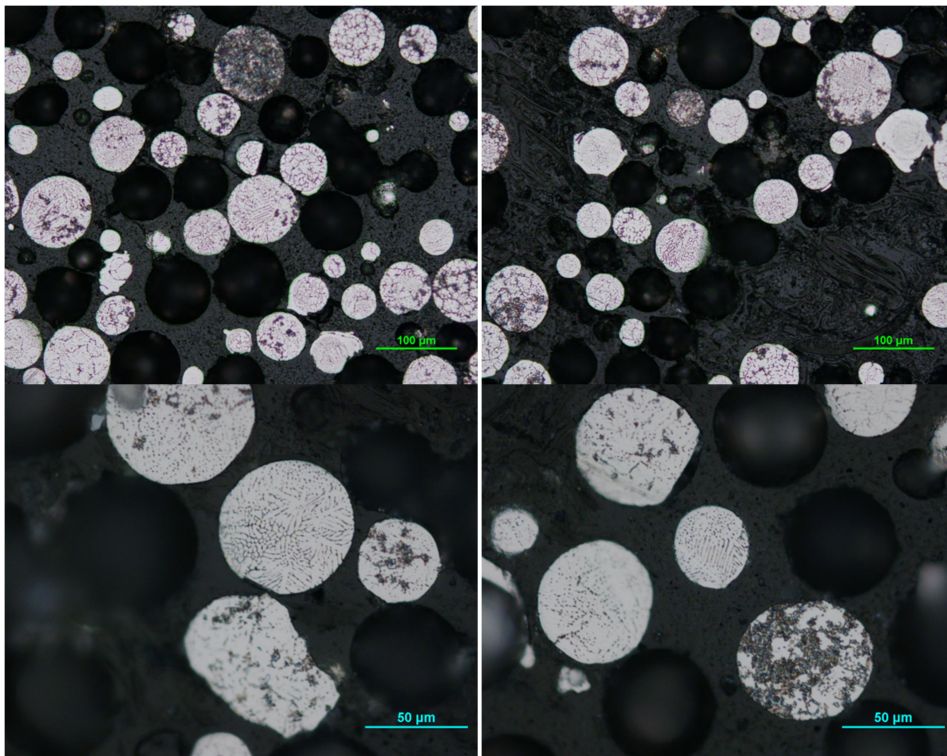


Ilustración 5. Microestructura del polvo Ti48Al2Cr2Nb: arriba a 200X, abajo a 500X

- La mayoría de las partículas tienen una morfología esférica regular con algunas partículas irregulares formadas en la atomización. Se observa la presencia de satélites pero no han influido en gran medida en la velocidad de flujo y densidad aparente. No se ha observado presencia de materia extraña, partículas descoloridas.

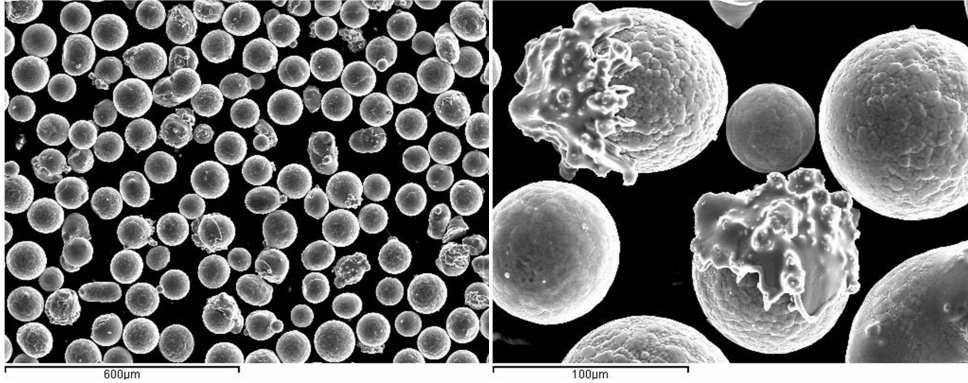


Ilustración 6. Imágenes SEM de las partículas Ti48Al2Cr2Nb

- Se ha diseñado un sistema de optimización de polvo con el que se ha conseguido reducir el área de fabricación en un 84.4 %, y por tanto, utilizar un 50 % menos de polvo durante el proceso de fabricación en EBM.

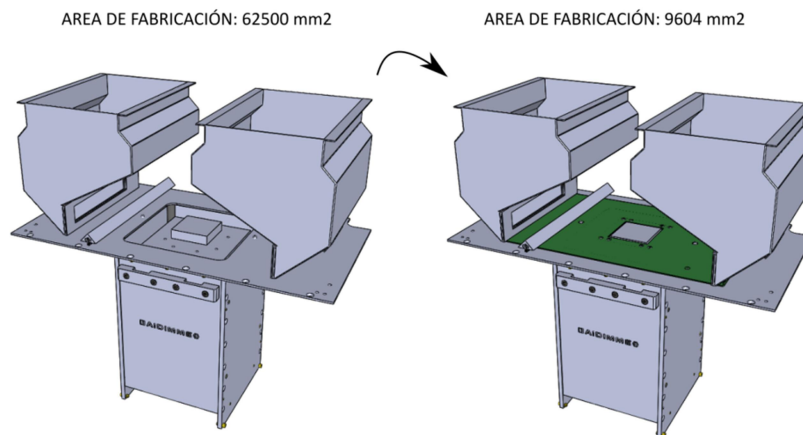


Ilustración 7. Modificación implementada en el área de fabricación

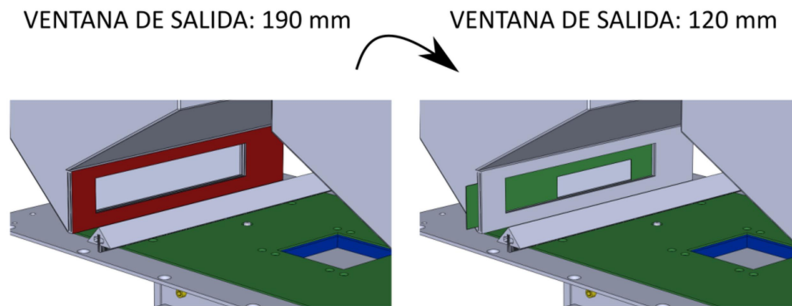


Ilustración 8. Modificación CAD ventana de salida

Resultado 3. Desarrollo de parámetros de proceso y adaptación de la tecnología al procesado del material seleccionado

Se han evaluado diferentes parámetros de proceso que ha permitido obtener la mejor combinación de ellos para la adecuada fusión del material Ti48Al2Cr2Nb, así como se ha desarrollado un sistema para minimizar la cantidad de polvo empleado.

Con respecto al sistema de reducción de polvo, tal y como se ha obtenido, no nos permite repartir capas de forma homogénea, por un lado porque se producen dilataciones en la máscara diseñada. De cara a una versión 2 del sistema de reducción de polvo, sería necesario alejarlo en altura de la superficie de reparto para que en caso de dilatación el peine no colisione y sea capaz de depositar una capa ciertamente homogénea.

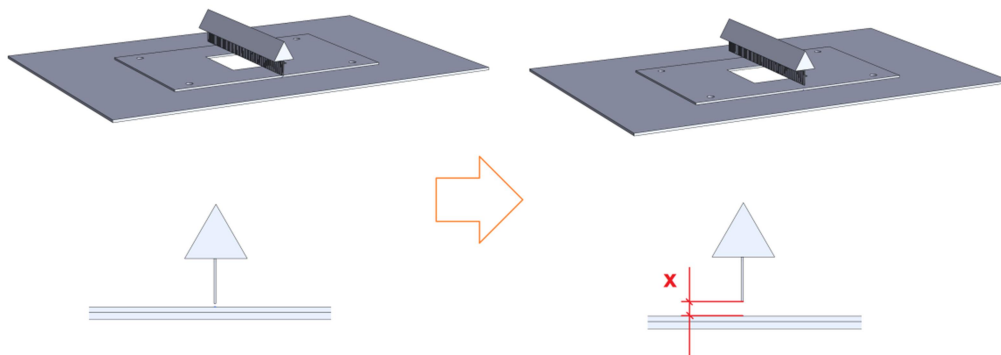


Ilustración 9 Incremento de espacio entre el peine de reparto y la máscara de reducción.

Con respecto a la temperatura de proceso, se han requerido 6 fabricaciones para determinar un set de parámetros de proceso de calentamiento estables y unas condiciones específicas para reducir el riesgo de smoke. Se concluye que el material debe procesarse manteniendo una temperatura de proceso estable de entre 950-975 C.

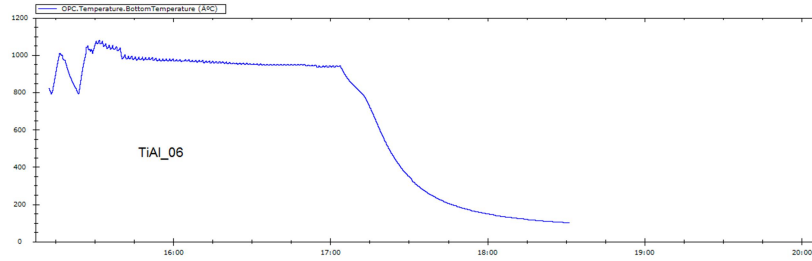


Ilustración 10 Evaluación de temperatura durante el proceso de EBM

Además se han requerido 3 fabricaciones para determinar un set de parámetros de proceso de fusión que nos han permitido obtener geometrías de alta densificación, además, los parámetros han sido adaptados con el objetivo de reducir la pérdida de aluminio de la aleación durante el proceso, generando condiciones de menor aporte energético que han demostrado ser mucho más efectivas.

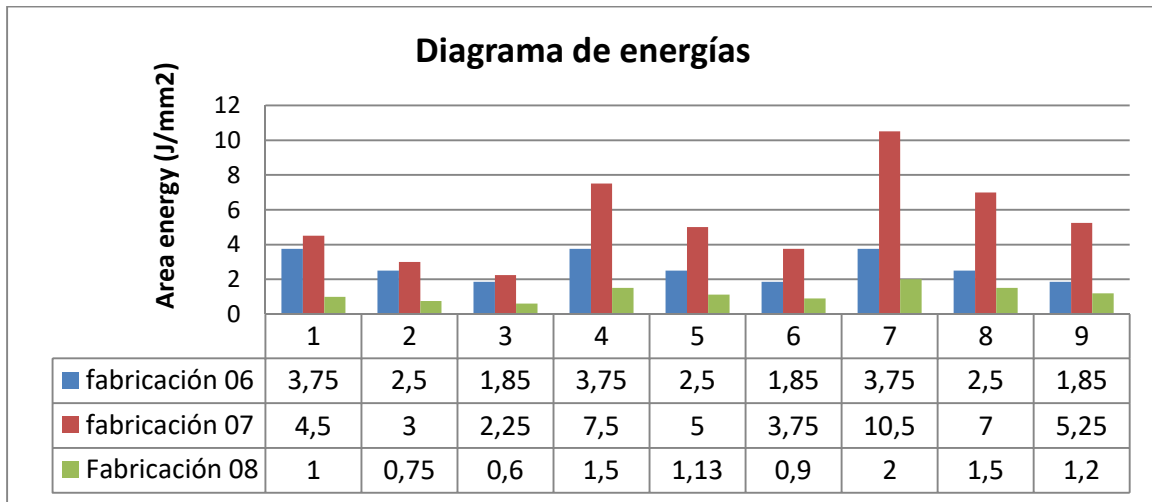


Ilustración 11 Diagrama de energías de las últimas fabricaciones

Resultado 4. Evaluación de los parámetros de proceso y caracterización del material

Se ha obtenido una relación de parámetros de proceso/densificación del material. Se ha establecido un conjunto de parámetros que permite fabricar material Ti48Al2Cr2Nb con densificación cercana al 100 % libre de porosidad y grietas.

Visualmente se observó que a partir de la fabricación número 7 hubo una mejora en la fusión del material. Esto quiere decir que las dos últimas fabricaciones llevadas a cabo (número 7 y 8) fueron las que ofrecían un mejor aspecto y por tanto de las que se decide hacer la caracterización del material. Dos de las nueve muestras procesadas obtienen una alta densificación llegando al 99.99 %.

Por lo tanto es posible concluir que es posible procesar esta material obteniendo piezas densas siguiendo los parámetros establecidos en la fabricación 8.

Se modifica la separación entre líneas de escaneo de 0,2 a 0,1 mm pero se incrementa en gran medida la velocidad de escaneo.

	Kv	beam current (mA)	vel (mm/s)	line offset (mm)	line energy (J/mm)	Area Energy (J/mm ²)	Volume energy (J/mm ³)
1	60	5	3000	0,1	0,1	1	10
2	60	5	4000		0,075	0,75	7,5
3	60	5	5000		0,06	0,6	6
4	60	7,5	3000		0,15	1,5	15
5	60	7,5	4000		0,1125	1,125	11,25
6	60	7,5	5000		0,09	0,9	9
7	60	10	3000		0,2	2	20
8	60	10	4000		0,15	1,5	15
9	60	10	5000		0,12	1,2	12

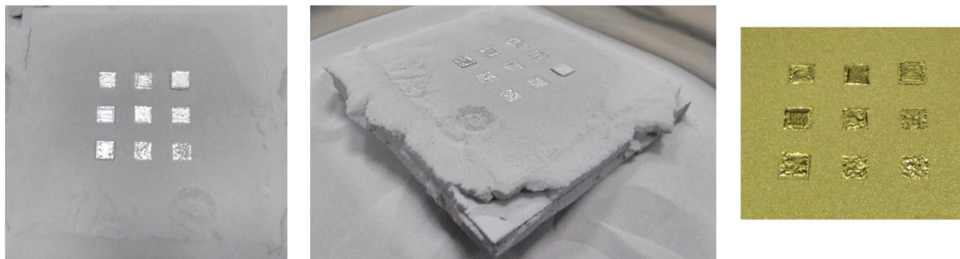


Ilustración 12 Muestras fabricadas en la fabricación 08 de TiAl

Bandeja de Fabricación TiAl-08				
Muestra	Plano x-z		Plano x-y	
	Superficie pulida	Estudio	Superficie pulida	Estudio
TiAl-08/P7		<p>Porosidad: morfología circular y muy pequeña</p> <p>Nivel de agrietamiento: nulo, buen nivel de fusión</p> <p>Densificación: 99.9994 %</p>		<p>Porosidad: morfología circular, alta densificación</p> <p>Nivel de agrietamiento: nulo, buen nivel de fusión</p>
TiAl-08/P8		<p>Porosidad: morfología circular y muy pequeña</p> <p>Nivel de agrietamiento: nulo, buen nivel de fusión</p> <p>Densificación: 99.9999 %</p>		<p>Porosidad: morfología circular, alta densificación</p> <p>Nivel de agrietamiento: nulo, buen nivel de fusión</p>
TiAl-08/P9		<p>Porosidad: morfología circular y muy pequeña</p> <p>Nivel de agrietamiento: nulo, buen nivel de fusión</p> <p>Densificación: 99.9993 %</p>		<p>Porosidad: morfología circular, alta densificación</p> <p>Nivel de agrietamiento: nulo, buen nivel de fusión</p>

Resultado 5. Obtención de dos materiales compuestos de matriz metálica (Ti6Al4V-grafeno y Cu-grafeno) explorando una nueva vía de fabricación de material ligero mediante la adición de un precursor de grafeno

Se ha empleado sacarosa como fuente de carbono y precursor de grafeno, ya que esta es un reactivo de uso común, barato y no perjudicial para el medioambiente. Mediante la adición de este precursor, se pretende obtener dos materiales compuestos de matriz metálica: Ti6Al4V-grafeno y Cobre-grafeno. Para ello, el método propuesto a seguir se resume en el esquema representado en la siguiente figura.

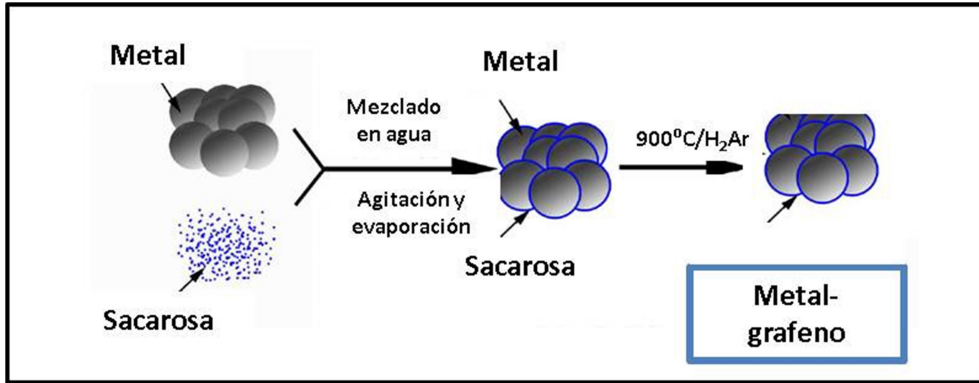
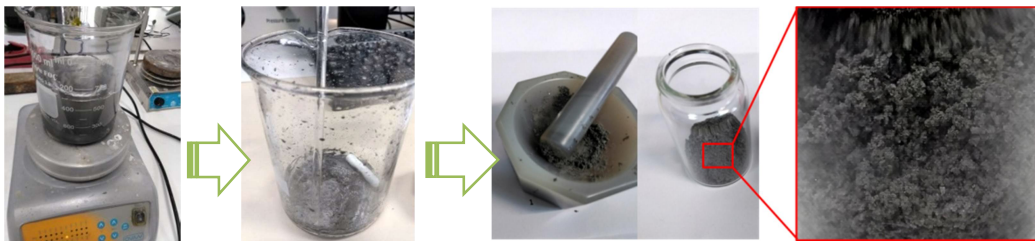


Ilustración 13 Esquema de la vía de obtención del material Metal-grafeno (Metal = Ti6Al4V y Cu).

Los materiales en polvo seleccionados para la parte de este estudio son los materiales metálicos: Ti6Al4V (tamaño de partícula entre 45-106 µm, proveedor ARCAM) y cobre puro (tamaño de partícula entre 45-100 µm, proveedor TLS-technik). Además, como material precursor de grafeno se seleccionó sacarosa purificada (proveedor Scharlab, S.L.). Se inició con una prueba a nivel laboratorio y posteriormente a escala semi-industrial.

Ti6Al4V-sacarosa



Cu-sacarosa

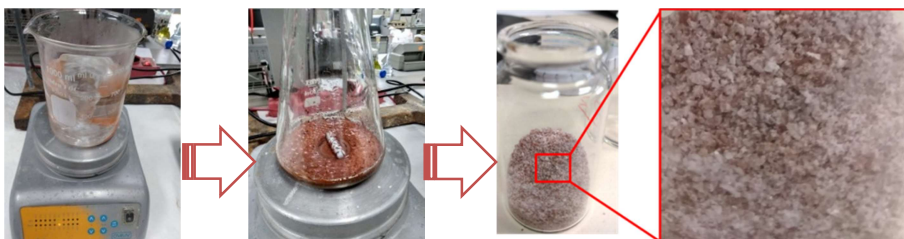


Ilustración 14. Esquema de la vía de preparación de la mezcla híbrida de polvo Metal-sacarosa como precursor al material Metal-grafeno (Metal = Ti6Al4V y Cu).



Ilustración 15 Esquema de la vía de preparación de la mezcla híbrida de polvo Metal-sacarosa como precursor al material Metal-grafeno en mezclador v (Metal = Ti6Al4V y Cu).

El análisis de la **sección transversal de la mezcla del polvo metal-grafeno**, demostró que el desarrollo de la vía de generación del material compuesto descrita anteriormente, no afectó negativamente a la morfología esférica inicial del polvo metálico ni creó porosidad en las partículas a pesar de la ruta seguida de mezclado, evaporación, molturación y tratamiento térmico.

Ti6Al4V-grafeno

Cobre-grafeno

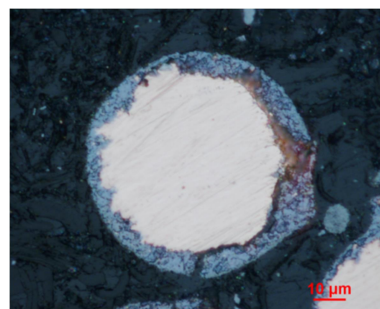
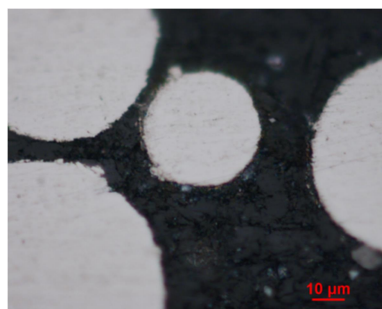
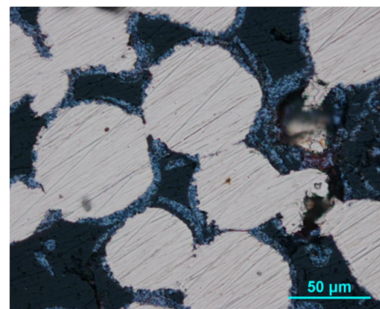
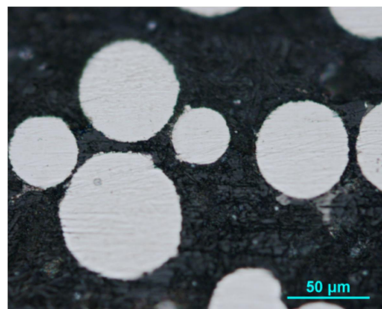
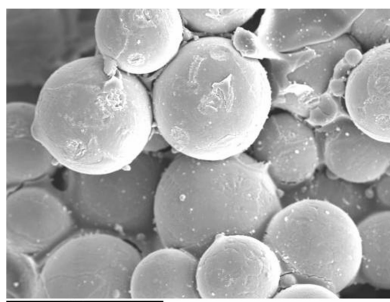


Ilustración 16 .Sección transversal (a bajo y alto aumentos) de los materiales Ti6Al4V-grafeno y Cu-grafeno.

Las imágenes SEM del **polvo metal-grafeno**, reveló un recubrimiento de las partículas en el material Ti6Al4V-grafeno y Cu-grafeno. Mediante análisis elemental (eds), en las zonas más interesantes, se comprobó la presencia de carbono, lo cual es positivo de cara al análisis Raman llevado a cabo a posteriori. La concentración de carbono fue más rica en las zonas más claras de las imágenes, por lo que tal como se esperaba, inicialmente la sacarosa recubre las partículas de metal que tras el tratamiento térmico pasa a tener un mayor grado de grafitización.

Ti6Al4V-grafeno



Cobre-grafeno

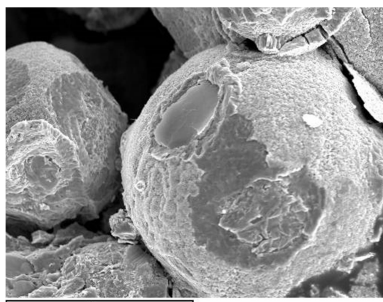
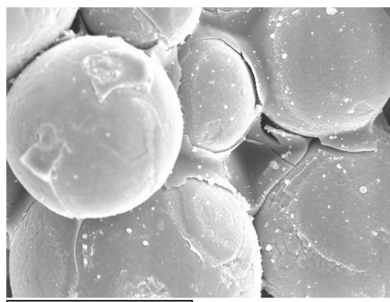
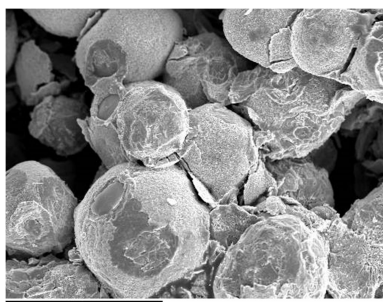


Ilustración 17 Imágenes SEM (a bajos y altos aumentos) de los materiales Ti6Al4V-grafeno y Cu-grafeno.

La presencia de sacarosa y grafeno en las muestras de Ti6Al4V y Cu se caracterizó mediante **espectroscopía de Raman**, y con el objetivo de evaluar las diferentes etapas del proceso, se caracterizaron las siguientes muestras de polvo:

- **Ti6Al4V, Ti6Al4V-sacarosa y Ti6Al4V-grafeno**
- **Cobre, Cobre-sacarosa y Cobre-grafeno**

Este es un Ensayo No Destructivo, una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

Se verificó la presencia de grafeno mediante las bandas denominadas D (1350 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}) en la muestra Ti6Al4V-grafeno. Como se puede ver, estas no se observaron en las muestras Ti6Al4V-sacarosa ni en la de Ti6Al4V referencia, por lo que la vía de generación de grafeno en Ti6Al4V mediante la adición del precursor de sacarosa ha mostrado un resultado positivo.

Las bandas mostraron una intensidad de 2760 y 2872, respectivamente, lo que resulta en un cociente de intensidades ID/IG igual a 0.90. Este valor ligeramente alto se asocia con un menor grado de grafitización y una estructura algo defectuosa.

En el caso de la muestra Cu-grafeno también aparecieron las bandas correspondientes al grafeno con intensidad 115 (banda D) y 170 (banda G). Estos valores se traducen en un cociente de intensidades ID/IG igual a 0.66. En comparación con la muestra Ti6Al4V-grafeno, el valor obtenido para el material Cu-grafeno es menor lo que indica un mayor grado de grafitización y una estructura menos defectuosa. De esta comparativa se concluye que la vía

para generar grafeno a partir del precursor sacarosa ha sido llevada a cabo con éxito en ambos materiales de Ti6Al4V y Cu, con un mejor grado de grafitización para el caso del material de cobre.

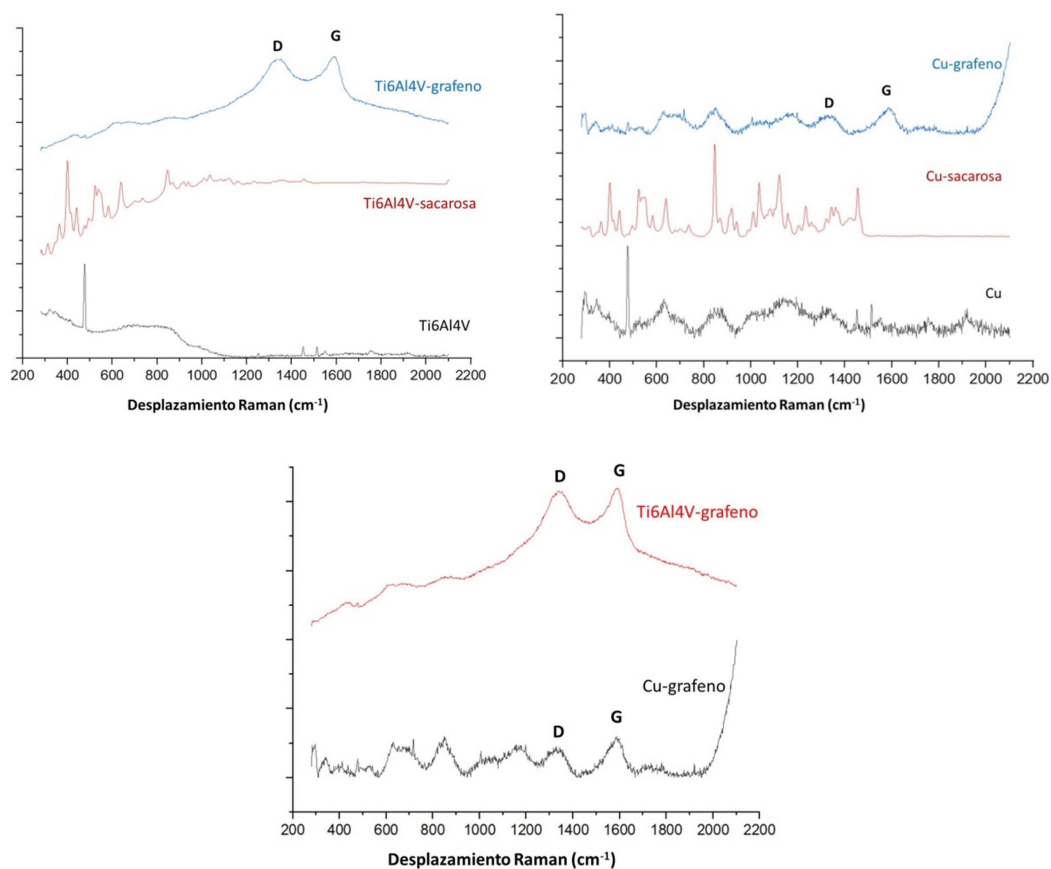


Ilustración 18 Espectros Raman de las muestras Ti6Al4V-grafeno y Cu-grafeno.

Estos resultados fueron obtenidos para la vía de generación de grafeno llevada a cabo a nivel de laboratorio. Sin embargo, el procesado de la mezcla híbrida de polvo metálico-sacarosa a nivel semi-industrial no tuvo el mismo resultado que la mezcla preparada a escala laboratorio, por lo que alguna variable del proceso (proporción precursor/metal, equipo y/o tiempo de mezclado, evaporación de humedad...) falló en el escalado a nivel semi-industrial.

No obstante, se ha demostrado que el tratamiento térmico llevado a cabo resultó satisfactorio tanto a con pequeña cantidad de material, en el equipo dilatómetro, como con una cantidad mayor de material, en el horno tubular semi-industrial.

Se puede concluir que ha sido un éxito la vía para la generación de grafeno a partir del precursor sacarosa en los materiales Ti6Al4V y Cu, con un mejor grado de grafitización para el caso del material de cobre.

CONCLUSIONES:

Se han evaluado y caracterizado los resultados técnicos obtenidos en el proyecto, obteniendo como conclusiones:

- **Material TiAl:** Se ha caracterizado el material de partida, se han obtenido parámetros de proceso y se ha evaluado el resultado del mismo. Se ha realizado el estudio de densificación, microestructura, dureza, volatilización, defectología por CT scan y conductividad, del que se ha obtenido:
 - Densificación del 99.99 % en muestras de fabricaciones 7 y 8.
 - La microestructura se caracteriza principalmente por ser de carácter dúplex, compuesta por agregados equiaxiales alternados con lamelares, donde la fase γ y colonias α_2 se encontraban distribuidos aleatoriamente.
 - El valor más alto de dureza fue 317 HV1 y se obtuvo para la muestra TiAl-08/P8 que presentó una densificación de 99.99 %.
 - La volatilización de aluminio fue baja en las muestras de la fabricación 8 debido a la reducción del aporte energético con respecto a la fabricación 7.
 - Mediante CT scan se demostró que en la fabricación 8, las muestras obtenidas con los parámetros 7, 8 y 9 presentaron una densificación casi del 100 % y sin apenas defectos.
- **Material Metal-grafeno:** Se ha llevado a cabo con éxito la vía para la generación de grafeno a partir del precursor sacarosa en los materiales Ti6Al4V y Cu, con un mejor grado de grafitización para el caso del material de cobre. Esta ruta es presentada como vía de potencial interés para la industria de cara a aumentar las prestaciones mecánicas y/o conductividad del material compuesto metal-grafeno.