



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Aleación niobio-hafnio C-103: Investigación de técnicas de procesado

Autor: D^a. Sara García del Rey
Tutor 1: D. Alberto Sánchez Lite
Tutor 2: D^a. Ana Cristina García Cabezón

Valladolid, octubre, 2024

RESUMEN

En este trabajo fin de máster se ha realizado un análisis exhaustivo de la aleación de niobio C-103 (Nb-10Hf-1Ti), así como de las técnicas empleadas industrialmente para su fabricación. En el estudio se han presentado los materiales refractarios y las aleaciones de niobio, para posteriormente estudiar en detalle las características físicas, químicas y mecánicas de la aleación C-103 seleccionada por su mejor comportamiento en servicio para la aplicación planteada. Seguidamente se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica para determinar las técnicas de fabricación más utilizadas con la aleación C-103. Las técnicas estudiadas han sido el laminado, la forja, el HIP y el SLM. Además, se ha presentado una comparación entre las propiedades obtenidas para cada una de las técnicas atendiendo a diferentes criterios. Resultado de este estudio se han seleccionado las técnicas de fabricación aditiva, y en concreto la técnica de SLM como la más apropiada. Por último, se propone un diseño de un sistema de adaptación, mediante CATIA V5, para a la máquina EOS EOSINT M280, destinada a la fabricación con la técnica SLM, teniendo en cuenta las características de la aleación C-103 estudiadas a lo largo del trabajo.

Palabras clave: C-103, metalurgia de polvos, fabricación aditiva, SLM, CATIA V5

ABSTRACT

For this Master's thesis, an exhaustive analysis of the niobium alloy C-103 (Nb-10Hf-1Ti) has been carried out, as well as the techniques used industrially for its manufacture. Refractory materials and niobium alloys have been presented in the study, to later study in detail the physical, chemical and mechanical properties of the C-103 alloy selected for its best performance in service for the proposed application. A bibliographic review was then carried out to determine the manufacturing techniques most commonly used with alloy C-103. The techniques studied were rolling, wrought, HIP and SLM. In addition, a comparison between the properties obtained for each of the techniques has been presented according to different criteria. As a result of this study, additive manufacturing techniques have been selected, and specifically the SLM technique as the most appropriate. Finally, a design of an adaptation system is proposed, using CATIA V5, for the EOS EOSINT M280 machine, intended for manufacturing with the SLM technique, taking into account the characteristics of the C-103 alloy studied throughout the work.

Key words: C-103, Powder Metallurgy, Additive Manufacturing, SLM, CATIA V5

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi sincero agradecimiento a mi tutora, Cristina García Cabezón, por su dedicación, paciencia y constante apoyo, que han sido fundamentales para finalizar de manera exitosa este trabajo. Asimismo, me gustaría agradecer a Celia García Hernández su apoyo durante estos meses. A ambas, gracias por su motivación y apoyo a lo largo de este año.

A mis padres, Clara y Jose, por haberme dado todo lo que he necesitado sin tener ni siquiera que pedirlo. En especial a mi madre, que durante todos estos años ha encontrado siempre las palabras que necesitaba oír, y me ha dado el empujoncito que necesitaba en todo momento. Gracias a los dos por haber priorizado mi educación siempre, y haber conseguido que llegue más lejos de lo que imaginé.

A mis abuelas, que son las personas más sabias que conozco, y que han puesto todo de su parte para que siempre saliesen bien mis exámenes. Sin vosotras todo hubiese sido más difícil. Además, me gustaría agradecer a mi abuelo, que, aunque solo me vea desde arriba, en ningún momento paró de repetirme que no dejase de estudiar matemáticas. Gracias a los tres por haber confiado en mí.

A mi querido hermano Víctor, que sé que, si se lo propone, llegará muy lejos. Gracias por haber compartido los momentos buenos y los no tan buenos.

A mi tía Ana, por todas las horas de clases de matemáticas.

Por último, a mis compañeros de universidad: Cris, Luis, Iván y David. Sin vosotros estos años no hubiesen sido tan bonitos. Gracias por tener siempre la paciencia para escucharme y darme consejos.

Contenido

1. Motivación y objetivos	1
1.1. Motivación y justificación del Trabajo Fin de Máster	1
1.2. Objetivos del Trabajo Fin de Máster	1
2. Introducción	3
2.1. Metales refractarios	3
2.2. Aleaciones de niobio	6
2.3. Aleación C-103.....	11
3. Técnicas de procesado	17
3.1. Deformación plástica.....	17
3.1.1. Laminación	19
3.1.2. Forja	20
3.2. Metalurgia de Polvos.....	21
3.2.1. HIP: Prensado isostático en caliente.....	23
3.3. Fabricación aditiva.....	32
3.3.1. SLM: Selective Laser Melting	37
4. Comparativa de las características	45
4.1. Concentración de oxígeno.....	46
4.2. Técnica.....	47
4.3. Temperatura de trabajo	47
4.4. Global.....	52
5. Técnica elegida	55
5.1. Parámetros críticos en la fabricación	55
5.2. Limitaciones ligadas a la fabricación	56
5.3. Adaptación de la máquina.....	59

5.3.1. Diseño y dimensionado de las piezas	63
6. Conclusiones	73
Bibliografía	75
ANEXO I.....	79
ANEXO II	81
ANEXO III.....	83
ANEXO IV.....	85
ANEXO V	87
ANEXO VI.....	89
ANEXO VII	91
ANEXO VIII.....	93

Figuras

Fig. 1 Tabla periódica con los metales refractarios en naranja	3
Fig. 2 Densidad de material comparada con puntos de fusión de diferentes materiales a 1 atm [2]	4
Fig. 3 Diagrama de fases de Nb-Hf	9
Fig. 4 Curvas de carga-desplazamiento para diferentes composiciones de Nb en la aleación Nb-Hf [7].....	10
Fig. 5 Representación del Módulo de Young y la dureza para los distintos % de Nb [7].....	11
Fig. 6 Micrografía óptica que muestra la estructura equiaxial de (a) en condiciones iniciales sin tratamiento (b) sometida a un tratamiento a 1300 °C.....	13
Fig. 7 Micrografía SEM que muestra la superficie de la aleación en diferentes casos de concentración de oxígeno (a) 100 ppm, (b) 1000 ppm, (c) 1500 ppm, (d) 2500 ppm.....	13
Fig. 8 Definición de las zonas de precipitados (a) Frente con buena definición obtenido a 1555 °C y 5e-4 torr, (b) Frente con peor definición obtenido a 1768 °C a 5e-5 torr	14
Fig. 9 Precipitados obtenidos a 1769 °C y 5e-4 torr durante 600 s	15
Fig. 10 Precipitados obtenidos a 1768 °C y 5e-5 torr durante 4800 s	15
Fig. 11 Precipitados obtenidos a 1768 °C y 5e-4 torr durante 300 s	15
Fig. 12 Micrografía SEM de la zona de oxidación interna que muestra precursores (flecha) en las condiciones de 1555 °C, 5e-4 torr	15
Fig. 13 Técnica de laminado	19
Fig. 14 Técnica de forja en matriz cerrada	20
Fig. 15 Diagrama de un proceso genérico de pulvimetalurgia [11]	22
Fig. 16 Prensado isostático en caliente (HIP) [13].....	25
Fig. 17 Diferentes ciclos básicos utilizados para llevar a cabo un proceso HIP [12]	25
Fig. 18 Precipitados discretos de HfO ₂ en una pieza de C-103 tras ser sometida a un proceso HIP	28
Fig. 19 Mapas IPF, GROD y GOS de la placa de C-103 fabricada mediante laminado en frío sometida a 1000 °C durante 60 minutos	29

Fig. 20 Mapas IPF, GROD y GOS de la placa de C-103 fabricada mediante laminado en frío sometida a 1300 °C durante 15 minutos	29
Fig. 21 Mapas IPF, GROD y GOS de la pieza de C-103 fabricada mediante HIP sometida a 1200 °C durante 15 minutos	29
Fig. 22 Mapas IPF, GROD y GOS de la pieza de C-103 fabricada mediante HIP sometida a 1300 °C durante 15 minutos	29
Fig. 23 Fracción de recristalización alcanzada para distintos instantes de tiempo y distintas temperaturas en una placa de C-103 fabricada mediante laminación en frío	30
Fig. 24 Propiedades de tracción a temperatura ambiente del C-103 fabricado mediante HIP, azul, frente a las especificaciones mínimas ASTM para el C-103 forjado, rojo.	31
Fig. 25 Micrografía TEM de la pieza de C-103 fabricada mediante HIP con una flecha que señala los subgranos, así como los precipitados	31
Fig. 26 Micrografía TEM de la pieza de C-103 fabricada mediante laminado en frío con una flecha que señala los precipitados	31
Fig. 27 Tipos de fabricación	32
Fig. 28 Clasificación de las tecnologías de fabricación aditiva [16]	33
Fig. 29 Proceso de fabricación mediante DED utilizando como materia prima alambre o polvos [18]	35
Fig. 30 Pieza fabricada mediante DED.....	35
Fig. 31 Proceso de fabricación mediante L-PBF [18]	36
Fig. 32 Denominación de las escalas en función del tamaño de partícula	37
Fig. 33 Sistema de fabricación mediante SLM [19]	38
Fig. 34 Comparativa de las propiedades de la aleación C-103 fabricada por forjado y por L-PBF	40
Fig. 35 Curva tensión-deformación a temperatura ambiente de la aleación de C-103 fabricada mediante L-PBF	40
Fig. 36 Mapa IPF de una muestra (a) en la dirección paralela a la dirección de fabricación, (b) en la dirección perpendicular de la dirección de fabricación [3]	41
Fig. 37 Variación del tamaño de grano dependiendo de la zona para el caso de la estructura en la dirección paralela a la dirección de fabricación	41

Fig. 38 Imagen TEM de una muestra de C-103 producida mediante L-PBF.....	43
Fig. 39 Comparativa de las propiedades mecánicas en función de la concentración de oxígeno	46
Fig. 40 Comparativa del límite elástico para las diferentes técnicas	49
Fig. 41 Comparativa del límite elástico entre la técnica de forja (gris) y la técnica de L-PBF (azul) a diferentes temperaturas [22]	50
Fig. 42 Comparativa de la resistencia a la tracción para las diferentes técnicas	51
Fig. 43 Comparativa de la elongación para las diferentes técnicas	51
Fig. 44 Parámetros de influencia en la fabricación mediante L-PBF [24]	55
Fig. 45 Distribución de los elementos en la sección una pieza fabrica mediante L-PBF con la aleación C-103	56
Fig. 46 Imagen EDX de la sección de una pieza fabrica mediante L-PBF con la aleación C-103 [25]	57
Fig. 47 Ejemplos de componentes fabricados mediante L-PBF y EBM de material C-103 [26]	59
Fig. 48 Máquina EOS EOSINT M280	60
Fig. 49 Cámara de fabricación de la máquina	60
Fig. 50 Modelo de la cámara de fabricación en CATIA V5	61
Fig. 51 Detalle del chaflán y redondeos de la máquina	62
Fig. 52 Sistema de pistones propuesto en CATIA V5	64
Fig. 53 Pistón superior en CATIA V5	65
Fig. 54 Pistón inferior de la cubeta de fabricación en CATIA V5	66
Fig. 55 Placa de fabricación en CATIA V5	67
Fig. 56 Sistema de pistón inferior junto a la placa de fabricación en CATIA V5	67
Fig. 57 Posición del pistón inferior necesaria para la instalación de la placa de fabricación en CATIA V5	67
Fig. 58 Cubeta de recogida en CATIA V5	68
Fig. 59 Posición de la cubeta de recogida respecto al resto de elementos en la cámara de fabricación en CATIA V5	69

Fig. 60 Posición de la cubeta de recogida respecto del soporte horizontal en CATIA V5	69
Fig. 61 Soporte horizontal en CATIA V5	70
Fig. 62 Soporte horizontal de la cubeta de almacenaje en CATIA V5	70
Fig. 63 Soporte horizontal de la cubeta de fabricación en CATIA V5.....	70
Fig. 64 Tornillos excéntricos de sujeción con elemento de sujeción y tope en CATIA V5	71
Fig. 65 Soporte de los tornillos excéntricos de sujeción en CATIA V5	71

Tablas

Tabla 2.1 Temperatura de fusión y densidades para los metales refractarios con estructura BCC [1]	3
Tabla 2.2 Nombre y composición de aleaciones refractarias comerciales ordenadas según su elemento base [1]	5
Tabla 2.3 Propiedades del niobio	6
Tabla 2.4 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente de algunas aleaciones de Nb [5].	8
Tabla 2.5 Comparativa de las propiedades mecánicas de una plancha de C-103 fabricada mediante laminado en frío en función de diferentes concentraciones de oxígeno [9]	16
Tabla 3.1 Ventajas del trabajo en caliente y en frío [10]	18
Tabla 3.2 Ventajas y desventajas de la fabricación mediante HIP	24
Tabla 3.3 Comparativa de las propiedades mecánicas medios para una pieza fabricación mediante HIP y laminado en frío [5]	31
Tabla 3.4 Ventajas y desventajas de la fabricación mediante PBF	36
Tabla 3.5 Comparativa de las propiedades mecánicas para fabricación mediante L-PBF y forjado [3].....	39
Tabla 4.1 Propiedades mecánicas para varias placas fabricadas por la técnica de laminado en frío con diferentes concentraciones de oxígeno [9]	46
Tabla 4.2 Comparativa de las propiedades mecánicas para diferentes técnicas	47
Tabla 4.3 Comparativa de las propiedades mecánicas para diferentes técnicas medidas a 25 °C [20].....	48
Tabla 4.4 Comparativa de las propiedades mecánicas para diferentes técnicas medidas a 1093 °C [20].....	48
Tabla 4.5 Comparativa de las propiedades a 25 °C para combinaciones de técnicas [23]	53
Tabla 5.1 Presupuestos de diferentes proveedores de la aleación C-103	58
Tabla 5.2 Dimensiones de la pieza a fabricar	59
Tabla 5.3 Densidad antes y después del proceso SLM de la aleación C-103 [3].....	63
Tabla 5.4 Datos para el cálculo del pistón superior	65

Abreviaturas y siglas

AM: Fabricación aditiva (Additive Manufacturing)

ASTM: Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials)

atm: Atmósfera (unidad de presión)

BCC: Estructura cúbica centrada en el cuerpo

C: Carbono

CAD: Diseño asistido por computadora (Computer-Aided Design)

CDS: Refuerzo por dispersión de carburos (Carbide-Dispersion Strengthened)

cm: Centímetro

Cr: Cromo

DBTT: Transición dúctil a quebradizo

DED: Deposición directa de energía (Directed Energy Deposition)

DMLS: Sinterizado directo de metal por láser (Direct Metal Laser Sintering)

EBM: Manufactura por haz de electrones (Electron Beam Melting)

EDX: Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

EDXA: Análisis por dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-ray Analysis)

Fe: Hierro

g: Gramo

g/cm³: Gramos por centímetro cúbico (densidad)

GOS: Grado de orientación media (Grain Orientation Spread)

GPa: Gigapascal

GROD: Desorientación de grano orientada geoméricamente (Geometrically Necessary Dislocation)

HCP: Estructura hexagonal compacta

Hf: Hafnio

HfO₂: Óxido de hafnio

HIP: Prensado isostático en caliente

HRB: Dureza Rockwell B

HV: Dureza Vickers

IPF: Función de orientación inversa (Inverse Pole Figure)

kg: Kilogramo

L-PBF: Fusión de lecho de polvo por láser (Laser Powder Bed Fusion)

LP-DED: Deposición directa de energía por láser (Laser Powder Directed Energy Deposition)

m³: Metro cúbico

ME: Extrusión de material (Material Extrusion)

MIM: Moldeo por inyección de metal (Metal Injection Molding)

MJ: Inyección de material (Material Jetting)

mm: Milímetro

Mo: Molibdeno

MPa: Megapascal

μm: Micrómetro

μm/m K: Micrómetros por metro por Kelvin (coeficiente de expansión térmica)

NASA: Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (National Aeronautics and Space Administration)

Nb: Niobio

Ni: Níquel

N: Nitrógeno

O: Oxígeno

PBF: Fusión de lecho de polvo (Powder Bed Fusion)

PF: Powder forging (forjado de polvos)

PM HIP: Prensado isostático en caliente de metal en polvo (Powder Metallurgy Hot Isostatic Pressing)

ppm: Partes por millón (unidad de concentración)

Re: Renio

SEM: Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

SLM: Fusión selectiva por láser (Selective Laser Melting)

Ta: Tántalo

TEM: Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)

Ti: Titanio

torr: Unidad de presión (equivalente a 1/760 de una atmósfera)

UTS: Resistencia última a la tracción (Ultimate Tensile Strength)

VAR: Re-fusión por arco en vacío (Vacuum Arc Remelting)

V: Vanadio

W: Wolframio

wt%: Porcentaje en peso (Weight Percent)

YS: Límite elástico (Yield Strength)

Zr: Circonio

°C: Grado Celsius

1. Motivación y objetivos

1.1. Motivación y justificación del Trabajo Fin de Máster

La aleación C-103 (Nb-10Hf-1Ti) ha despertado un gran interés académico desde la década de 1950 y desde entonces ha sido ampliamente estudiada, creciendo igualmente su interés a nivel industrial. No obstante, diversos factores, entre ellos el económico, han limitado su uso y desarrollo a proyectos del ámbito espacial, y en particular en diseño proyectados por la NASA. Sin embargo, la evolución de las tecnologías de fabricación, especialmente en el campo de la fabricación aditiva, ha abierto nuevas oportunidades para su aplicación en otros sectores. Este trabajo se plantea con la intención de romper esas barreras y explorar las posibilidades técnicas y capacidades mecánicas que pueden obtenerse con esta aleación dependiendo de la técnica de fabricación elegida.

El inicio de este trabajo se plantea a partir de una consulta acerca de las aleaciones refractarias que recibe el grupo de investigación del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valladolid. Debido a esta consulta, se propone la investigación de las oportunidades y técnicas existentes que permitan la utilización de metales refractarios, centrándose en concreto en la aleación refractaria conocida como C-103. El análisis de la aleación C-103, junto con las técnicas de fabricación disponibles, busca destacar las elevadas prestaciones de esta, así como evidenciar su potencial para su uso en distintas aplicaciones que requieran un material de altas prestaciones.

Con este estudio, tanto bibliográfico como analítico, se identificarán las opciones viables y óptimas atendiendo a diferentes criterios. Se espera que, en fases posteriores, este trabajo pueda servir como base para futuras investigaciones y desarrollo en el campo de las aleaciones refractarias. Asimismo, se pretende que este trabajo sea una referencia útil para aquellos que deseen investigar, comparar o fabricar esta aleación, sirviendo este documento como una guía útil y sólida para la selección de técnicas.

1.2. Objetivos del Trabajo Fin de Máster

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio de la idoneidad del uso de la aleación C-103 (Nb-10Hf-1Ti) con las diferentes técnicas de fabricación presentadas en la bibliografía, realizando un estudio comparativo de estas, completado con el diseño de la adaptación de una máquina de fabricación aditiva necesaria para poder utilizar esta técnica a nivel industrial.

Durante el estudio se realizará una presentación de la aleación C-103, para ello se explicarán los conceptos ligados a los metales refractarios y las aleaciones de niobio, llegando así a la descripción precisa de la aleación de Nb-10Hf-1Ti. Posteriormente se llevará a cabo un análisis de diferentes técnicas convencionales que han sido empleadas para la fabricación, tales como el laminado y el forjado, que se agruparán en las técnicas de deformación plástica y técnicas más novedosas como el prensado isostático en caliente (HIP), técnica de metalurgia

de polvos y finalmente técnicas basadas en la fabricación aditiva, como la fusión selectiva por láser (SLM). Las propiedades recogidas en este análisis serán seguidamente comparadas, atendiendo a diferentes criterios, para determinar cuál de las técnicas es la más adecuada para la fabricación. Finalmente se procederá a elegir una técnica entre las estudiadas, concretamente la fusión selectiva por láser (SLM), y se realizará una adaptación de una máquina de la empresa Aenium Engineering S.L. El diseño del sistema, que irá acoplado a la máquina de SLM, se llevará a cabo utilizando el programa CATIA V5 y tendrá por objetivo que Aenium Engineering S.L., en un futuro cercano, pueda realizar piezas empleando la aleación C-103 de manera exitosa.

Los objetivos de este trabajo serán, por lo tanto, proporcionar una visión completa de la fabricación de la aleación C-103 y la selección de la técnica adecuada para su uso. Para ello, de forma concreta se abordarán los siguientes puntos:

- Introducción a los metales refractarios y aleaciones de niobio.
- Estudio de las técnicas de deformación plástica.
- Estudio de las técnicas de metalurgia de polvos.
- Estudio de las técnicas de fabricación aditiva.
- Comparación de las propiedades entre las diferentes técnicas.
- Propuesta de adaptación de una máquina para la técnica elegida.

Mediante el desarrollo de los diferentes puntos presentados, se conseguirá obtener una visión global de las opciones para la fabricación de la aleación C-103, así como se establecerá una base para futuros trabajos, permitiendo ampliar este estudio en el caso de que la fabricación de la adaptación de la máquina para la técnica SLM se llevase a cabo.

2. Introducción

Para comprender el contexto y relevancia del presente estudio, es necesario abordar los conceptos fundamentales relacionados con los metales refractarios y las aleaciones de niobio. Este apartado proporcionará una visión general de sus propiedades, sus aplicaciones y características, para finalmente presentar la aleación C-103, que será el hilo conductor del resto del trabajo.

2.1. Metales refractarios

Los metales refractarios y sus aleaciones destacan por su resistencia a las altas temperaturas, gracias a sus elevados puntos de fusión, así como su buena estabilidad mecánica y buena resistencia al reblandecimiento. Otras propiedades destacadas incluyen elevadas densidades, baja temperatura de vapor y coeficientes térmicos de expansión reducidos en comparación con otros metales. En la tabla periódica presentada en la Fig. 1 se puede observar el emplazamiento de los metales refractarios dentro de la tabla periódica.

Tabla periódica con los metales refractarios en naranja. Los metales refractarios (Nb, Mo, Ta, W) están destacados en naranja en la tabla periódica.

Fig. 1 Tabla periódica con los metales refractarios en naranja

Esta combinación de propiedades hace que sus aplicaciones estén relacionadas con entornos a altas temperaturas. Sin embargo, su uso no está únicamente limitado a altas temperaturas, si no que abarca un amplio espectro de diversos sectores, desde los hornos de alta temperatura en la industria siderúrgica o los equipos médicos de rayos X a los sistemas de propulsión de la industria aeroespacial. En la Tabla 2.1 se presentan los valores de la temperatura de fusión, así como la densidad de los diferentes metales refractarios. Estos materiales actualmente son muy utilizados cuando se necesita conseguir piezas que posean altas prestaciones a altas temperaturas.

Tabla 2.1 Temperatura de fusión y densidades para los metales refractarios con estructura BCC [1]

Elemento	Símbolo	Temperatura de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)
Niobio	Nb	2469	8.6
Molibdeno	Mo	2623	10.2
Tántalo	Ta	2996	16.6
Wolframio	W	3410	19.3

En la Fig. 2 se observa una comparación entre distintos metales, organizados estos según su densidad y temperatura de fusión. En este diagrama se observa como el grupo de los metales refractarios se encuentran en la zona con mayores temperaturas de fusión. En este diagrama observamos como dentro del grupo de los metales refractarios, tanto la densidad como los puntos de fusión son variados.

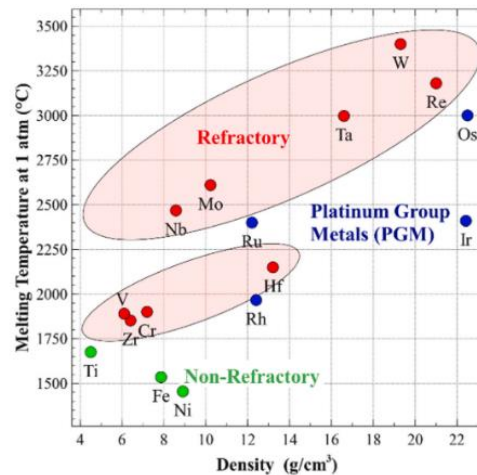


Fig. 2 Densidad de material comparada con puntos de fusión de diferentes materiales a 1 atm [2]

La definición de metales refractarios en el diagrama presentado en la Fig. 2 es más amplia de la considerada en este trabajo en el que únicamente serán considerados metales refractarios cinco: niobio (Nb), molibdeno (Mo), wolframio (W), tántalo (Ta) y renio (Re). Estos metales se encuentran en la parte superior del diagrama, teniendo elevadas temperaturas de fusión. Todos ellos poseen características comunes, algunas de ellas son:

- La estructura cristalina de todos es BCC, excepto del renio que posee una estructura HCP.
- Puntos de fusión superiores a 2400 °C.
- Excelente resistencia a elevadas temperaturas, manteniendo su integridad estructural en rangos de entre 1400 °C y 1800 °C.
- Elevada resistencia al choque térmico, especialmente el wolframio.
- Buenas propiedades de conducción eléctricas y térmicas.
- Elevada reactividad química y tendencia a la oxidación, sin embargo, el tántalo y niobio, poseen una elevada resistencia a la corrosión.
- La ductilidad es sensible a la presencia de impurezas, disminuye cuando estas aumentan.
- Excelente resistencia al desgaste y abrasión.

La escasa ductilidad a bajas temperaturas de los materiales refractarios está relacionada con su comportamiento de transición dúctil a quebradizo (DBTT), asociada a la estructura BCC que, siendo combinada con contaminación intersticial de, por ejemplo, oxígeno, genera problemas en cuanto a la ductilidad [3].

Como consecuencia de su trabajo a altas temperaturas, estos metales son susceptibles de sufrir una rápida oxidación a temperatura ambiente, por ello se han desarrollado recubrimientos para incrementar la resistencia a la oxidación. En muchos casos es necesaria una protección adicional contra la corrosión para evitar la degradación del material también a temperatura ambiente.

Los metales refractarios suelen utilizarse como elementos aleantes, por ejemplo, el wolframio o el molibdeno combinados con cobalto y cromo y, aunque estos metales y sus aleaciones se utilicen en multitud de dominios, su uso se ha visto limitado debido a las dificultades ligadas a los procesos de fabricación. Algunos de los métodos de fabricación son el uso de hornos de fusión de arco al vacío (VAR) o métodos de pulvimetalurgia, seguidos de un procesamiento termo-mecánico.

El proceso de fabricación de los metales suele ser uno de los criterios principales a tener en cuenta en la selección de estos, siendo los metales más fáciles de fabricar el niobio, el tántalo y sus aleaciones, que pueden fabricarse mediante los métodos tradicionales. Por ello una de las características negativas de estos materiales es el elevado coste que implica su fabricación y postprocesado.

La tendencia de uso de los metales refractarios está ligada a las nuevas técnicas de fabricación, que permiten evitar los procesos posteriores, suponiendo una reducción de los costes, siendo esta reducción necesaria para que el mercado pueda ampliar el uso de estos en diferentes aplicaciones. Una de las opciones más utilizadas en la actualidad son algunos métodos de fabricación aditiva de los que se hablará más tarde.

Las aleaciones que han resultado más interesantes para la industria han sido las basadas en molibdeno, niobio, tántalo y wolframio. En la Tabla 2.2 se presentan algunos ejemplos de varias de las aleaciones que se utilizan de manera exitosa en la actualidad.

Tabla 2.2 Nombre y composición de aleaciones refractarias comerciales ordenadas según su elemento base [1]

Elemento base	Nombre de la aleación	Composición (wt%)
Mo	TZC	Mo-1.2Ti-0.25Zr-0.15C
	TZM	Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C
	Mo-Re	Mo-50Re
	Mo-13Re	Mo-13Re
Nb	Nb-1Zr	Nb-1.0Zr-0.005C
	Nb1	Nb-30W-1Zr-0.06C
	B88	Nb-28W-2Hf-0.067C
	FS85	Nb-28Ta-10W-1Zr-0.004C
	C129Y	Nb-10W-10Hf-0.2Y-0.015C
	C-103	Nb-10Hf-1.0Ti-0.7Zr-0.015C
Ta	T-111	Ta-8W-2Hf
	T-222	Ta-10W-2.5Hf-0.01C
	ASTAR 811C	Ta-8W-1.0Hf-1.0Re-0.025C
W	W-Re	W-25Re

	3D	W-3Re

2.2. Aleaciones de niobio

El niobio fue descubierto e identificado a principios del siglo XIX, sin embargo, durante las siguientes décadas fue considerado únicamente una “curiosidad de laboratorio”, utilizándose por primera vez con fines comerciales en el año 1925. El niobio en este primer caso se empleó como microaleado para mejorar las propiedades mecánicas de los aceros al carbono, aceros inoxidables y de aceros de herramientas.

En la actualidad el niobio es utilizado en la industria siderúrgica en forma de ferroniobio y en la industria aeroespacial como niobio puro y sus aleaciones. Los principales usos del niobio se corresponden alrededor del 81 % como aleante de aceros y en torno al 19 % para fabricar superaleaciones.

El niobio se caracteriza por ser un material resistente, dúctil, de color gris-plateado y aspecto metálico. Posee propiedades ya mencionadas compartidas por los metales refractarios, siendo el niobio el que tiene densidad, punto de fusión y módulo de elasticidad inferior al resto de metales refractarios, sin embargo, posee el mayor coeficiente de expansión térmica lineal. Estas propiedades se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Propiedades del niobio

Niobio	
Punto de fusión	2469 °C
Densidad	8.57 g/cm ³
Módulo elástico a temp. ambiente	103 GPa
Coeficiente de expansión térmica lineal	7.3 µm/m K

Al igual que la mayoría de los metales refractarios, el niobio posee una estructura BCC, así como el comportamiento de transición típico de estos que es la transición dúctil a quebradizo (DBTT) ya mencionada previamente.

Presenta una buena resistencia a elevadas temperaturas, pero debe protegerse del hidrógeno, nitrógeno y oxígeno durante el proceso de manufactura y servicio, ya que la formación de los óxidos es perjudicial para la ductilidad. El oxígeno es altamente soluble en niobio y lo absorbe internamente formándose rápidamente un óxido en la superficie a temperaturas superiores a 400°C.

El uso principal del niobio es en aleaciones, la mayoría de ellas se desarrollaron entre 1960 y principios de 1970, siendo muy utilizadas en la industria aeroespacial, nuclear y química. Estas aleaciones tienen siempre como objetivo conseguir elevados niveles de resistencia, manteniendo una fácil fabricación y ductilidad [4].

El proceso tradicional de obtención de aleaciones a base de niobio emplea un horno de haz de electrones, que permite la fusión del metal puro, seguido de nuevamente un

proceso de fusión por arco de vacío durante el que se añaden los elementos que compondrán la aleación. Posteriormente se procede a realizar una operación de refinado, en la cual se lleva a cabo una forja en caliente o extrusión a temperaturas próximas a la temperatura de 12 de la aleación, siendo esta temperatura, en el caso de las aleaciones de niobio, en un rango entre 1100 y 1380 °C [1].

Los elementos de aleación más utilizados en aleaciones [4] con niobio son el circonio (Zr), el titanio (Ti), el hafnio (Hf), el tántalo (Ta) y el wolframio (W). Los diferentes elementos actúan como solutos de diferentes maneras para dar lugar a las aleaciones con niobio:

- Sustitucional en el caso de Mo, W, V y Ta
- Elementos reactivos que poseen una energía libre de formación de carburos, nitruros y óxidos, superior a la del elemento matriz en el caso del Zr, Hf y Ti
- Intersticiales en el caso de C y N

Un fenómeno que suele presentarse en el caso de las aleaciones de niobio, así como en otras aleaciones refractarias, es la precipitación de fases secundarias en forma de partículas. Estas partículas se caracterizan por su composición, ya que esta difiere de la de la matriz principal. La precipitación de las partículas de fases secundarias se produce de forma espontánea cuando se procesa el material a altas temperaturas, y trae consigo la modificación de las propiedades del material final. En el caso de las aleaciones refractarias, se suele producir la precipitación de óxidos fundamentalmente. Por tanto, dependiendo de la cantidad existente de oxígeno en la aleación y del tipo de proceso que se realice, la presencia de partículas de segunda fase será mayor o menor. En algunos casos se produce la precipitación de carburos, mientras que en otros se promueve su formación de manera intencionada para mejorar las propiedades de la aleación.

Centrándonos en los tipos de aleaciones de niobio, dependiendo del elemento que se utilice se obtienen propiedades completamente diferentes; de manera que, por ejemplo, utilizando circonio se consigue aumentar la dureza, y utilizando tántalo, vanadio y titanio se consigue aumentar la ductilidad, en cualquier caso, también puede aumentar la dureza debido a la aparición de partículas de óxidos en la aleación. Las aleaciones más destacadas del niobio son:

- **Nb-1Zr:** Una de las primeras aleaciones comerciales disponible, desarrollada para su uso en la industria nuclear ya que tiene baja absorción térmica de neutrones, buena resistencia a la corrosión y buena resistencia al daño ocasionado por la radiación.
- **C-103 (Nb-10Hf-1Ti):** Esta aleación resulta en un endurecimiento del niobio gracias al efecto del hafnio, es una aleación con alta resistencia y que puede trabajar en un amplio rango de temperaturas, por ello su área de uso suele darse en aplicaciones aeroespaciales, sobre todo en los sistemas de propulsión de cohetes. El rango de temperaturas de servicio es entre 1200 °C y 1550 °C [1].

- **C129Y (Nb-10W-10Hf-0.1Y):** Esta aleación es la que posee una composición más diversa, así como mayor dificultad de fabricación, sin embargo, permite trabajar en un rango de temperaturas superior al mencionado en las anteriores aleaciones, llegando hasta los 1650°C.
- **WC3009 (Nb-30Hf-9W):** Esta aleación se desarrolló en los 70 para conseguir aleaciones de niobio resistentes a la oxidación. En la actualidad no se utiliza con fines comerciales. La aleación WC3009 normalmente es procesada mediante técnicas de pulvimetalurgia debido a la dificultad para ser utilizada con otras técnicas convencionales como la forja. Debido al alto contenido de hafnio que posee la aleación, su tasa de oxidación es inferior en comparación con otras aleaciones de niobio, siendo esta inferior a una décima parte del resto.

En la Tabla 2.4 se presentan las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de algunas de las aleaciones de niobio presentadas anteriormente.

Tabla 2.4 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente de algunas aleaciones de Nb [5]

Aleación	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)	Densidad (g/cm ³)
Nb-1Zr	150	275	40	8.57
C-103	296	420	26	8.85
WC3009	752	862	24	10.1

Cabe destacar la importancia del hafnio como parte de la solución sólida, permitiendo la mejora de las propiedades mecánicas de la aleación. La presencia de Hf permite que se amplíen significativamente las oportunidades de aplicación del niobio en diferentes industrias. En el estudio de Taylor & Doyle [6] se explica gracias al diagrama de la aleación Nb-Hf, las diferentes fases en función de la temperatura en la que se encuentra la aleación y de su composición.

Tal y como se ha comentado, el diagrama presentado en la Fig. 3 muestra las diferentes fases de la aleación de Nb-Hf que fueron estudiadas por Taylor & Doyle [6]. Los elementos utilizados para realizar el estudio fueron niobio de elevada pureza y hafnio, teniendo este último ciertas impurezas entre la que se destaca el zirconio que, como explican los autores, supuso complicaciones en el momento de construir el diagrama. Para poder obtener los diferentes puntos, líneas y regiones que representan los límites del diagrama, Taylor & Doyle, fueron realizando un análisis metalográfico con porcentajes cada vez más elevados de hafnio, contabilizando a su vez el porcentaje de circonio presente en cada situación. Tras construir este diagrama se llegó a la conclusión de que este se asemeja al diagrama de fases para las aleaciones de Nb-Ti y de Nb-Zr.

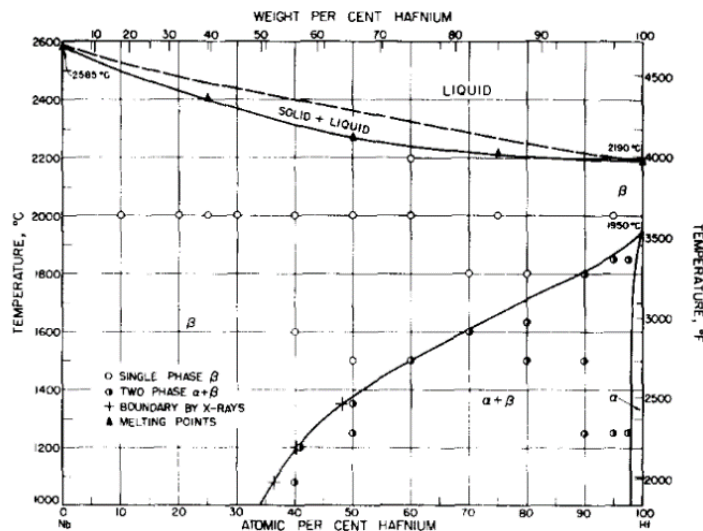


Fig. 3 Diagrama de fases de Nb-Hf

En el diagrama se muestran las regiones de estabilidad de las diferentes fases en función de la composición y temperatura. En el diagrama se observan:

- Soluciones sólidas: Hf- α y Hf- β , siendo la fase Hf- α , con estructura HCP, y la fase Hf- β , con estructura BCC.
- Una fase líquida que aparece a elevadas temperaturas.
- Zonas de mezcla donde coexisten dos fases (sólido-sólido o sólido-líquido).

La fase α solo se encuentra en temperaturas inferiores a 1950 °C y en una franja muy estrecha. La fase α aparece en composiciones de entre 2-2,5 % de Nb, siendo su presencia decreciente al aumentar la temperatura. Por otro lado la fase β está presente en todo el espectro de temperaturas estudiado. A medida que se eleva la temperatura, la estructura pasa de fase α (HCP) a fase β (BCC). Este cambio ocurre a la temperatura de transición, que será específica dependiendo de la concentración de los elementos en la aleación. La fase α tiende a ser más resistente y estable a más bajas temperaturas. La fase β presenta mejor ductilidad en comparación a la fase α y puede soportar mayores deformaciones, lo que hace que sea más fácil trabajar el material a altas temperaturas, por ejemplo, en procesos de forjado o laminado. La fase β será adecuada también para aplicaciones que requieran alta estabilidad térmica y resistencia al choque térmico.

La presencia de hafnio en la aleación modifica la temperatura de transición entre las fases. Cuanto mayor es el porcentaje de hafnio, de manera general, se aumenta la temperatura de transición en la fase Hf- α a Hf- β , suponiendo una pérdida de ductilidad (fase β) y suponiendo un aumento de la resistencia y estabilidad del material.

De acuerdo con este comportamiento mecánico un reciente estudio realizado por Li et al. [7], indica que las propiedades mecánicas y el comportamiento de una aleación de Nb-Hf están directamente relacionadas con la concentración de Nb/Hf presente en la aleación.

Este estudio ha sido realizado a temperatura ambiente. Para determinar cómo afectan las composiciones e identificar sucesos puntuales como transformaciones de fases, dislocaciones o delaminaciones, se utilizan las curvas de carga-desplazamiento para diferentes porcentajes de niobio para un mismo nivel de carga. Estas curvas de carga son las presentadas en la Fig. 4.

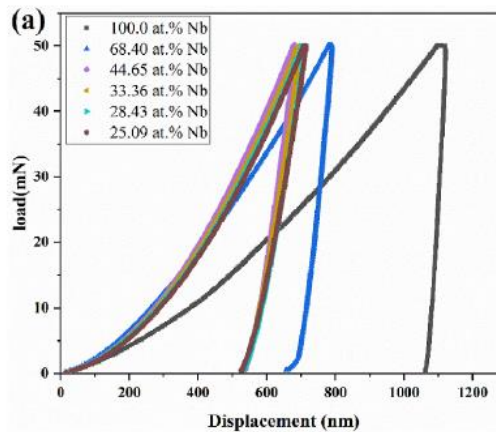


Fig. 4 Curvas de carga-desplazamiento para diferentes composiciones de Nb en la aleación Nb-Hf [7]

En estas curvas se observa, en la parte superior de algunas de ellas, que existe una zona horizontal que muestra que, entre la fase de carga y la fase de descarga, existe una pequeña zona de fluencia. Por otra parte, se observa como cuando se disminuyen el % de Nb y aumenta el % Hf en la solución sólida, al principio, la curva se encuentra más desplazada hacia la izquierda y, a partir del 44.65 % de Nb, estas empiezan a desplazarse de nuevo hacia la derecha ligeramente. Debemos considerar que, cuando más a la izquierda se encuentra la curva, menor es la deformación que se presenta en la muestra bajo la misma carga y, mayor es su dureza. De esta manera obtienen diferentes valores para el módulo de Young y la dureza dependiendo del % de niobio presente en la aleación.

Como ya se anticipó con las curvas de carga-desplazamiento, hasta alcanzar un nivel de concentración de niobio del 44.65 %, la dureza de la aleación tiene una tendencia creciente, diferente al resto de medidas hasta alcanzar el 100 % de Nb, este comportamiento puede observarse en la Fig. 5. El punto con máxima dureza/resistencia es cuando existe una concentración de Nb del 44.65 %, donde se consigue obtener un valor de 5.2 GPa. En este punto se produce un cambio de fase de una estructura BCC a una estructura HCP, lo que explica el cambio de tendencia de la curva. El mínimo valor de dureza/resistencia se obtiene cuando se alcanza el 100 % de Nb, obteniendo un valor de 1.6 GPa, siendo en este punto donde se consigue también el máximo valor del módulo de Young con 221 GPa. Por lo tanto, se demuestra que tanto el Módulo de Young como la dureza/resistencia de la aleación se ven fuertemente afectados por la concentración de niobio en la aleación.

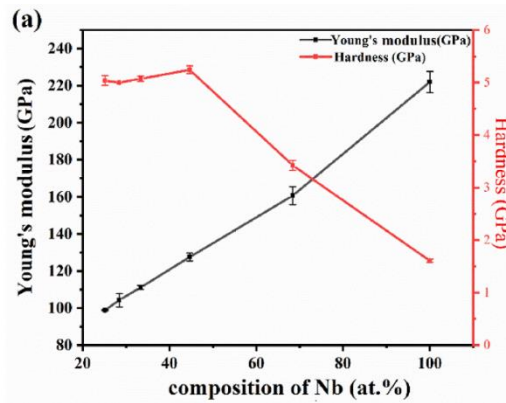


Fig. 5 Representación del Módulo de Young y la dureza para los distintos % de Nb [7]

2.3. Aleación C-103

En la década de 1980 en Estados Unidos, el departamento de energía, defensa y la NASA, iniciaron un programa, llamado SP-100, que consistía en el desarrollo de tecnología para un sistema espacial a base de energía nuclear para uso tanto civil como militar.

Los materiales utilizados en este programa incluían el uso de aleaciones de niobio, que debían soportar la exposición a un flujo de litio líquido a una temperatura de 1075 °C durante 7 años, sin mostrar más de un 2% de deformación por fluencia. Asimismo, el sistema debía tener una masa no superior a 3000 kg.

Cuando se realizó el experimento, las únicas dos aleaciones con niobio disponibles en el mercado, y propuestas para uso espacial, eran la C-103 y la Nb-1Zr. Finalmente fue elegida para el programa SP-100 la aleación con circonio, Nb-1Zr, sin embargo, ya se evidenció el futuro potencial que la aleación C-103 tendría en la industria aeroespacial. Posteriormente, la aleación C-103 fue utilizada para la tobera de descenso del módulo lunar “Apolo” y para propulsores empleados en el posicionamiento de naves espaciales extra atmosféricas. [1]

La aleación C-103 ha sido altamente estudiada en las últimas décadas. En los numerosos estudios realizados de las aleaciones de Nb-Hf suele estar presente la aleación C-103, siendo sus propiedades y método de fabricación muy variados.

La aleación C-103 está formada en todos los casos por Nb-10Hf-1Ti, existiendo variantes que incluyen adicionalmente otros aleantes como circonio (Zr) o wolframio (W) en diferentes concentraciones. Las aleaciones a base de niobio que contienen Hf, Zr y Ti, como la C-103, presentan el fenómeno de oxidación interna. El oxígeno es altamente soluble en el niobio lo que da como resultado la formación de óxidos estables, sin embargo, el aumento de concentración de Hf en la aleación supone una importante reducción de la solubilidad del oxígeno [8]. La precipitación del soluto y la formación de los precipitados, en forma de óxidos en la aleación C-103, supone una fuerte alteración de sus propiedades mecánicas. La precipitación del soluto produce una pérdida de dureza de la solución, la formación de los

precipitados se evidenciada gracias a la variación de la dureza dependiendo del tamaño de los precipitados. El óxido que se forma en la mayoría de los casos es HfO_2 . La aleación C-103 tiene una temperatura de operación máxima de 1850 °C [2].

Awasthi et al. [3] reflejan en su estudio cómo las propiedades mecánicas del C-103 son extremadamente sensibles al nivel de impurezas de oxígeno, de manera que 1000 ppm de exceso de oxígeno puede suponer una disminución del límite elástico de 350 MPa a 300 MPa, así como una disminución de la elongación total del 45% al 30%.

Otro de los factores que afectan a la oxidación interna de la aleación es el estado superficial, obteniéndose valores diferentes de las propiedades dependiendo de si la superficie se encontraba lijada, si se lleva a cabo un fresado químico o si directamente se utiliza la aleación sin modificar [8]. Una de las protecciones que se suelen utilizar con la aleación C-103, para evitar la oxidación, es una capa superficial de siliciuro, aunque la protección no implica únicamente silicio sino también ciertos elementos aleantes tales como titanio, cromo o hierro, entre otros. Estos elementos aleantes se utilizan para mejorar las prestaciones y durabilidad del recubrimiento [1].

El proceso que se suele utilizar para llevar a cabo estas protecciones es similar a un proceso tipo cementación activado con haluros. El proceso de recubrimiento se lleva en dos pasos: primero se deposita el silicio en la superficie de la aleación y después se produce la difusión para formar las capas de siliciuro [1]. Algunos de los recubrimientos utilizados con las aleaciones de base de niobio son M_7Si_6 o M_6Si_5 , siendo M una combinación de elementos como Co, Cr, Fe, Nb, Ni y Ti.

Por otra parte, Sankar et al. [9] realizaron un estudio acerca de la oxidación y propiedades mecánicas de la aleación C-103 para aleaciones que poseían concentraciones de oxígeno comprendidas entre 100-2500 ppm. Cada una de las muestras de la aleación fue sometida a un tratamiento a diferentes temperaturas desde 900 °C hasta 1300 °C y a una presión de 1×10^{-3} Pa. Uno de los aspectos destacados en el estudio es la presencia de precipitados en la aleación, teniendo estos un papel crucial en las propiedades y comportamiento mecánico. Los próximos párrafos estarán dedicados a examinar más en detalle las propiedades abordadas a lo largo del citado estudio.

La estructura cristalina de la aleación C-103 se estudió en detalle utilizando microscopía óptica, se determinó que el material presenta estructura cristalina, tipo BCC, los granos poseen una forma equiaxial, teniendo un tamaño, independientemente de la concentración de oxígeno, de entre 35-45 μm . Este tamaño de grano, similar en todas las muestras, se obtiene ya que las temperaturas utilizadas para los tratamientos, a excepción de las aleaciones sometidas a 1300 °C, son inferiores a la temperatura de recrystalización de la C-103, que se encuentra en 1275 °C. En la Fig. 6 observamos cómo se produce una variación

del tamaño de grano respecto a la situación inicial cuando la muestra se somete a un tratamiento a 1300 °C, donde podemos apreciar un claro crecimiento de grano.

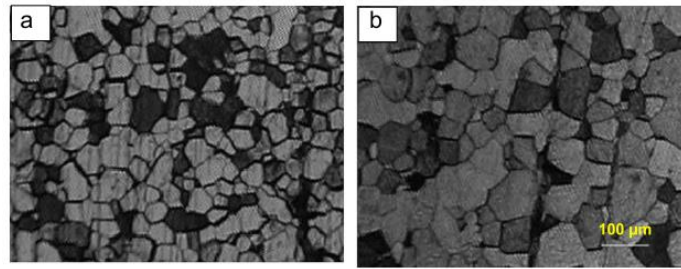


Fig. 6 Micrografía óptica que muestra la estructura equiaxial de (a) en condiciones iniciales sin tratamiento (b) sometida a un tratamiento a 1300 °C

En lo que respecta a los precipitados, todos ellos fueron de óxido de hafnio, HfO_2 , siendo localizados en diferentes regiones dependiendo de la concentración de oxígeno de la muestra. En la Fig. 7 se observa la superficie de la aleación obtenida mediante microscopía electrónica de barrido en cuatro casos distintos de concentración de oxígeno. En el caso de la muestra con 100 ppm se encuentran partículas de óxido inferiores a 100 nm, estas partículas no se observan mediante el análisis SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), Fig. 7a. Por otra parte, cuando la concentración de oxígeno estaba entre 500-1000 ppm, los precipitados se observaron únicamente en los bordes de grano, Fig. 7b, a diferencia de cuando la concentración era de 2500 ppm, Fig. 7d, que se encuentran precipitados tanto en los bordes de grano como en el interior de estos. En la Fig. 7c se observa la situación intermedia, con una concentración de 1500 ppm de oxígeno. En cuanto a la anchura de la zona de precipitados, depende igualmente de la concentración de oxígeno, siendo superior cuando existe mayor concentración y oscilando entre 80-120 µm.

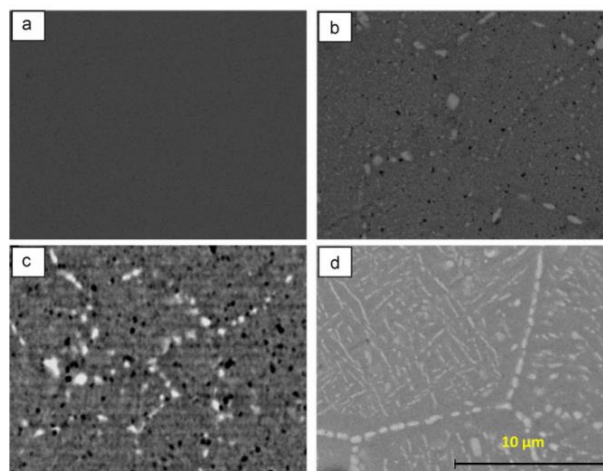


Fig. 7 Micrografía SEM que muestra la superficie de la aleación en diferentes casos de concentración de oxígeno (a) 100 ppm, (b) 1000 ppm, (c) 1500 ppm, (d) 2500 ppm

En la Fig. 7 se pueden observar conclusiones similares a las obtenidas por Corn et al. en cuanto a la morfología de estos precipitados. [8], en los bordes de grano los precipitados

tienen formas esféricas y lenticulares, así como se aprecia la formación de estructuras de precipitados tipo Widmanstatten en el interior de los granos.

El estudio de Corn et al. [8] detalla el proceso de oxidación interna de la aleación C-103 con una concentración de oxígeno de 80 ppm. Este estudio se lleva a cabo en un rango de temperaturas de entre 1500-1900 °C y en una atmósfera de oxígeno puro a una presión de entre 5×10^{-5} y 5×10^{-4} torr. Se observa que, en función de los parámetros utilizados, se pueden obtener frentes de reacción de oxidación mejor o peor definidos. De manera general concluyeron que las altas temperaturas y bajas presiones daban lugar a frentes bien definidos y, las bajas presiones y altas temperaturas originaban un peor nivel de definición. Por otra parte, observaron que todo el oxígeno que llega a la superficie de las probetas estudiadas reacciona con el hafnio presente en la aleación dando como resultado el ya mencionado óxido de hafnio, HfO_2 . Este comportamiento respecto de los precipitados se aprecia en la Fig. 8, donde se observan dos imágenes con diferente nivel de definición de la zona de precipitados.

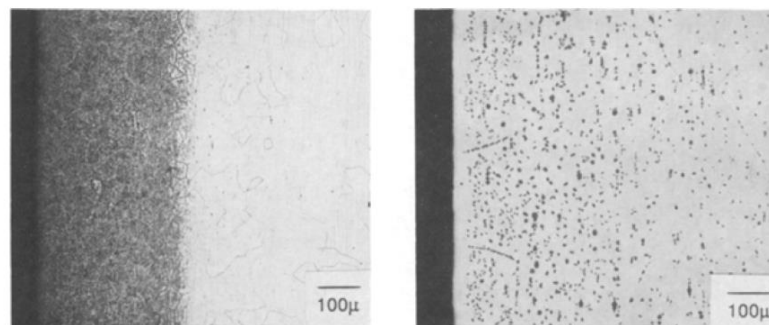


Fig. 8 Definición de las zonas de precipitados (a) Frente con buena definición obtenido a 1555 °C y 5×10^{-4} torr, (b) Frente con peor definición obtenido a 1768 °C a 5×10^{-5} torr

La morfología de los precipitados, como ya se ha comentado, varía dependiendo de parámetros como la temperatura, la presión de oxígeno, la cantidad de aleantes, así como, en algunos casos, la distancia con la zona de reacción.

Corn et al. [8] observan cierta tendencia a la formación de estructuras de Widmanstatten, que a veces acaba rompiéndose y creando pequeñas partículas esféricas debido a la gran influencia de la energía interfacial entre el óxido y la matriz. La distribución de los óxidos observada consiste en numerosas partículas pequeñas y esféricas en las zonas superficiales y estructuras tipo Widmanstatten a mayores profundidades, siendo estas últimas menos numerosas. En las micrografías presentadas en la Fig. 9, la Fig. 10 y la Fig. 11, se observan diferentes tipos de precipitados dependiendo de las condiciones de operación utilizadas. La presencia de estructuras de Widmanstatten muestra que el crecimiento predominó sobre la nucleación, mientras que la formación de partículas esféricas muestra lo contrario la velocidad de nucleación supera a la de crecimiento.

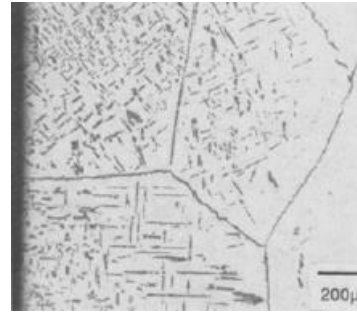
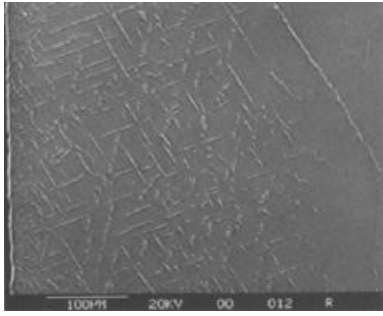


Fig. 9 Precipitados obtenidos a 1769 °C y 5e-4 torr durante 600 s

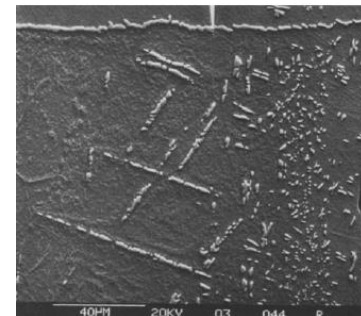
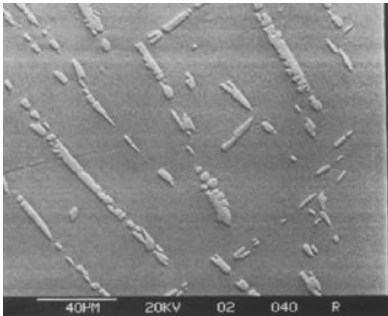


Fig. 10 Precipitados obtenidos a 1768 °C y 5e-5 torr durante 4800 s

Fig. 11 Precipitados obtenidos a 1768 °C y 5e-4 torr durante 300 s

Analizando los óxidos formados en la aleación, se encuentran únicamente óxidos de hafnio, no existen óxidos de otros elementos, ni de niobio, ni de wolframio. Se observa mediante SEM con EDXA que, en las zonas ricas en soluto, aparecen “precursores” en los frentes de reacción. En la Fig. 12 se muestra la situación en la zona interna, indicando mediante una flecha una zona en la que se observan los denominados “precursores”. Estos precursores son los que posteriormente darán lugar a los precipitados, siendo la concentración de Hf en los precursores de 12.77 %, a diferencia de las zonas entre los precursores y los precipitados en las cuales la concentración es de 8.19 % de Hf.

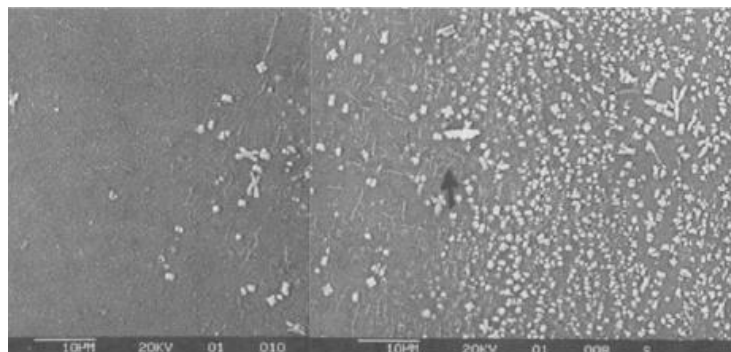


Fig. 12 Micrografía SEM de la zona de oxidación interna que muestra precursores (flecha) en las condiciones de 1555 °C, 5e-4 torr

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, Sankar et al. [9] estudiaron la microdureza, la resistencia, el porcentaje de elongación y la variación de superficie debida a la fractura por tracción.

La microdureza varía en función de la concentración de oxígeno y de la profundidad a la que se mida. Se obtienen valores de 160 HV cuando la concentración es de 100 ppm en toda la muestra y, en los casos entre 400-2500 ppm, se alcanzan 190 HV en las zonas con precipitados próximas a la superficie y 160 HV cuando se mide la dureza en el interior de la muestra.

La resistencia y ductilidad decrecen al incrementarse el contenido de oxígeno. El límite elástico (YS) y la resistencia a la tracción (UTS) encuentran sus valores máximos cuando la concentración es de 100 ppm, alcanzando valores de 358 MPa y 466 MPa respectivamente. La comparativa entre las propiedades mecánicas dependiendo del contenido de oxígeno en la aleación ha sido presentado en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Comparativa de las propiedades mecánicas de una plancha de C-103 fabricada mediante laminado en frío en función de diferentes concentraciones de oxígeno [9]

Contenido de oxígeno (ppm)	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)
100	358	466	45.00
400	311	446	41.25
500	304	427	33.75
1000	299	400	31.25
2500	284	390	25.00

La sección resultante tras la fractura por tracción es mayor en el caso de menores concentraciones de oxígeno. En el caso de la concentración de 100 ppm, el modo de fractura es dúctil dando como resultado “cavidades” en la zona de fractura. En los casos de las muestras con concentraciones entre 500-2500 ppm, este comportamiento se observa también en las regiones interiores, observándose en las regiones exteriores un comportamiento de fractura intergranular frágil, así como grietas superficiales.

3. Técnicas de procesado

Durante este estudio se realizará un análisis de diferentes técnicas de procesado a nivel industrial que en la actualidad se utilizan para la aleación C-103. Las técnicas elegidas se agrupan en técnicas de deformación plástica como serían la laminación y la forja, técnicas de pulvimetalurgia como serían el prensado isostático en caliente (HIP) y técnicas de fabricación aditiva, como la fusión selectiva por láser (SLM). En este estudio se ha decidido separar las técnicas de fabricación aditiva de las técnicas de metalurgia de polvos.

La madurez de las técnicas en la industria es variada, por lo que se ha decidido presentar las diferentes técnicas teniendo en cuenta este criterio. Las técnicas más establecidas a nivel industrial son la laminación y la forja, que han sido utilizadas enormemente en los últimos siglos. Ambas técnicas han sido estudiadas desde una perspectiva general, describiendo sus características, el proceso y el resultado que se obtiene de su uso. En cambio, las técnicas más innovadoras, como el HIP y el SLM, de desarrollo mucho más reciente han sido objeto de un estudio más exhaustivo.

Este enfoque ha sido elegido ya que en la bibliografía se ha observado la actual relevancia de las técnicas HIP y SLM en el desarrollo de la aleación C-103, consiguiendo con ellas un mayor control sobre la microestructura y características de la pieza final. Estas técnicas presentan oportunidades prometedoras para superar a los métodos tradicionales, a la vez que cuentan con ventajas propias de estos procesos como desperdicio mínimo de material, fabricación neta de piezas de geometría compleja, etc.

3.1. Deformación plástica

La fabricación por deformación plástica es una técnica utilizada comúnmente en la industria para alterar la forma de los materiales mediante la aplicación de fuerzas externas, sin necesidad de llevar a cabo un proceso de eliminación de material. Para emplear esta técnica se aprovechan las propiedades dúctiles de los metales, llevándose a cabo la deformación de estos de manera controlada, permitiendo así obtener formas específicas y mejorar las propiedades mecánicas y estructura interna de estos.

En el proceso industrial que se lleva a cabo para dar lugar a una deformación plástica existen factores que pueden perturbar la homogeneidad del proceso y que han de ser tenidos en cuenta. Un factor esencial es el punto de aplicación de la fuerza ya que, normalmente esta suele ser aplicada en una zona pequeña, suponiendo una tensión elevada en dicha zona y una distribución de tensiones en las zonas próximas. Otro de los factores relevantes es la falta de uniformidad en el material, lo que puede resultar en puntos de concentradores de tensiones, generando anisotropía estructural.

El modelo de comportamiento frente a la deformación que se da en los materiales metálicos es el de comportamiento elasto-plástico con endurecimiento por deformación.

Para poder llevar a cabo un proceso de deformación plástica, es necesario que la tensión a la que se somete el material sea superior al límite elástico de este, resultando en una deformación permanente. La deformación permanente del material implica el desplazamiento de los planos atómicos a medida que se deforma el material, siendo necesario aumentar incrementalmente la tensión aplicada para conseguir llevar a cabo un proceso de deformación plástica. La necesidad de aumentar la tensión está relacionada con el incremento de la resistencia del material, así como de la densidad de dislocaciones que, en situaciones determinadas, pueden incluso impedir el movimiento de los planos atómicos. Esta situación se da cuando las dislocaciones, que se mueven en planos determinados, llegan al borde de grano y, al no coincidir las direcciones de desplazamiento entre los dos planos, quedan retenidas. Este fenómeno se conoce como endurecimiento por deformación plástica o acritud [10].

Para realizar un proceso de deformación plástica es necesario aportar energía al material. Parte de la energía aplicada será recuperada, ya que este experimentará cierta deformación elástica, sin embargo, la mayor parte de la energía por unidad de volumen será empleada para producir la deformación plástica.

Los procesos de deformación plástica se pueden clasificar según la deformación: volumétrica o de chapa, y según la temperatura: frío o caliente [10].

La diferencia entre un proceso de deformación volumétrica y uno de deformación plana consiste en el cambio de forma producido por la deformación en las diferentes direcciones. En el caso de la deformación volumétrica, este es igual en las tres direcciones del espacio. Si se trata de una deformación plana, este es muy pequeño en una dimensión en relación con el que experimenta en las otras dos direcciones. Los procesos asociados a la deformación volumétrica son el laminado, la forja, la extrusión y el trefilado, y los asociados a la deformación plana son la embutición, el doblado y el corte de chapa.

La división respecto a la temperatura es específica del material ya que esta va directamente relacionada con la temperatura de recristalización, cuando se trate de una temperatura inferior a la de recristalización se hablará de un proceso en frío y cuando la temperatura sea superior, de un proceso en caliente. En la Tabla 3.1 se resumen las principales ventajas de ambos procesos.

Tabla 3.1 Ventajas del trabajo en caliente y en frío [10]

Ventajas	
Frío	Caliente
- Mayor precisión - Mejor acabado superficial - Aumenta la resistencia y dureza - Mayor anisotropía - Ahorro de energía	- Mayores deformaciones - Menor trabajo y fuerza para la misma deformación - Menor riesgo de fractura - Mayor isotropía en el material - No existe endurecimiento en el material

Si el proceso que se lleva a cabo es en frío, el material sufre un proceso de endurecimiento por deformación plástica, lo que conlleva un incremento de resistencia. En el caso de llevarse a cabo un proceso en caliente, el cambio en las propiedades mecánicas no es destacable, ya que el incremento de temperatura supone un proceso de recristalización que elimina el endurecimiento que producido por la deformación plástica.

El objetivo que se pretende alcanzar mediante las técnicas de deformación plástica es el conformado de diferentes tipos de elementos metálicos, de configuración variada, bajo la acción de fuerzas externas, a partir de formas poco elaboradas tales como una barra, un lingote o una chapa.

3.1.1. Laminación

Esta técnica se engloba dentro del bloque de deformación volumétrica y consiste en hacer pasar un material a través de dos rodillos con el fin de reducir el espesor de este. El esquema de este proceso es el presentado en la Fig. 13.

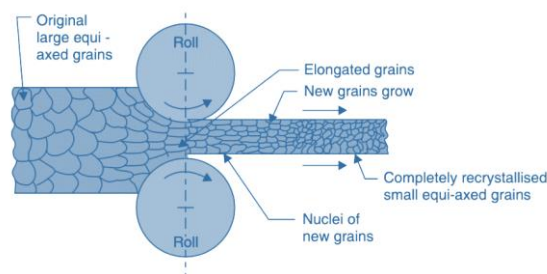


Fig. 13 Técnica de laminado

La técnica de laminación en frío puede llevarse a cabo en varias etapas, dando como resultado tras cada etapa un espesor menor. Durante el proceso de laminación, además de producirse una variación de espesor en la dirección en la que se aplica la presión de los rodillos y en la dirección en la que avanza el material, se produce una deformación en la dirección perpendicular del material debido al efecto de la presión. Para llevar a cabo este proceso de fabricación la velocidad de giro del rodillo, así como la velocidad de avance del material, son dos factores importantes a tener en cuenta.

Para poder llevar a cabo la deformación plástica es imprescindible que los dos rodillos se encuentren en contacto en todo momento con el material, consiguiendo crear así la tensión necesaria para lograr la deformación.

Aunque todos los métodos de laminación tienen un funcionamiento similar, estos pueden clasificarse en laminado en plano o de formas, así como pueden encontrarse individualmente o en trenes de laminación dependiendo del resultado final que se desee.

En el laminado en caliente, el metal proviene en muchas ocasiones de una colada continua, en otras ocasiones el metal se encuentra a temperatura ambiente y antes de

realizarse el laminado, se procede a su calentamiento. Durante el proceso de laminado se produce la deformación plástica que, al ser llevada a cabo a una temperatura superior a la de recristalización, permite que se formen nuevos granos equiaxiales, evitando que el material se endurezca. Durante todo el proceso es imprescindible controlar la temperatura, intentando que esta se mantenga uniforme, para asegurar una correcta recristalización. El proceso del enfriamiento del material no suele ser uniforme, originando tensiones residuales, así como una capa de óxido en la parte exterior de las piezas que habrá sido formado a altas temperaturas.

En el caso del laminado en frío, el material se encuentra generalmente a temperatura ambiente antes de iniciar el proceso. Cuando se realiza el laminado, se produce el endurecimiento del material como resultado de la deformación y consiguiéndose una reducción del espesor del elemento inicial. A diferencia del laminado en caliente, en este proceso no existe un proceso de recristalización, lo que da lugar a una estructura más densa y con mayores tensiones internas. Este endurecimiento incrementa la dureza y resistencia del material a la vez que se reduce la ductilidad. Teniendo en cuenta que el metal no estará expuesto a altas temperaturas, no se produce una capa de óxido superficial como en el laminado en caliente, permitiendo entonces obtener un mejor acabado superficial. Los procesos de laminado en frío generan elevadas tensiones residuales en el material, por ello suelen requerir de un procesado posterior para conseguir recuperar parte de la ductilidad y eliminar las tensiones.

Para poder producir piezas distintas de lingotes o planchas será necesario llevar a cabo una etapa de post procesado, en la cual se producirá necesariamente la eliminación del material excedente.

3.1.2. Forja

Esta técnica se engloba dentro de del bloque de deformación volumétrica y consiste en la aplicación de un esfuerzo unidireccional que, convertido en múltiples esfuerzos en diversas direcciones, por efecto de la forma de la matriz, permite deformar piezas en bruto. Para poder llevar a cabo este proceso, los esfuerzos tienen que ser repetidos y continuos. El esquema de este proceso es el presentado en la Fig. 14.

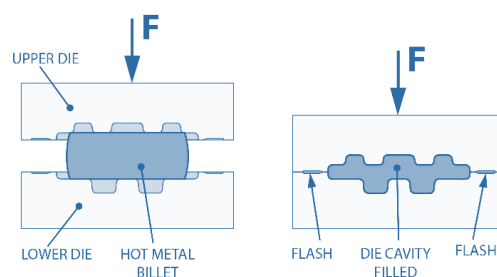


Fig. 14 Técnica de forja en matriz cerrada

Este proceso consta de tres etapas principales: calentamiento hasta la temperatura de forja, operación de forja y enfriamiento a temperatura ambiente. Para conseguir el calentamiento total o parcial del material se emplean hornos de forja, usados en la industria y formados por ladrillos o piezas refractarias.

En el caso de la forja, es necesario emplear una matriz, esta puede ser abierta o cerrada. El proceso de matriz abierta consiste en comprimir el material en dos matrices planas sin relieve. En el caso de la forja en matriz cerrada, será necesario disponer de dos matrices con la forma de la pieza que se requiera fabricar, en el interior de la cual se introducirá el material para ser deformado tras el cierre de ambas matrices, como puede observarse en la Fig. 14. Para controlar el proceso de forja en matriz cerrada es imprescindible que las dos matrices cierren por completo, así como la existencia de canales de rebaba para el material excedente ya que será necesario asegurarse de que el metal llegue a todas las cavidades de la matriz.

La forja en caliente supone la deformación del metal a temperaturas superiores a la de recristalización. Este proceso supone una mayor maleabilidad siendo posible moldear el material sin existir riesgo de fractura. Durante el proceso en caliente se produce la continua recristalización del metal, evitando el endurecimiento por deformación y permitiendo mayores cambios volumétricos en la pieza durante el proceso. La estructura resultante de este proceso es homogénea y equiaxial, dando piezas con elevada ductilidad, sin embargo, las piezas suelen presentar tensiones residuales. El acabado superficial que se obtiene es rugoso y debido a la exposición a altas temperaturas, suele presentarse una capa de óxido en el exterior de las piezas.

La forja en frío supone la deformación del metal a temperaturas inferiores a la de recristalización. Este proceso provoca el endurecimiento por trabajo debido a la acumulación de tensiones internas. Este proceso da como resultado elevada resistencia mecánica y dureza del material, ocasionando una baja ductilidad. No se produce oxidación superficial, por lo que se obtienen buenos acabados superficiales. Con el objetivo de mejorar la ductilidad y aliviar tensiones residuales de las piezas fabricadas mediante la forja en frío, estas pueden ser sometidas a un proceso de recocido.

En un proceso de forja será necesario eliminar las rebabas de cada una de las piezas fabricadas. Este proceso supondrá la pérdida de materia prima, así como un mayor tiempo de procesado.

3.2. Metalurgia de Polvos

La pulvimetalurgia forma parte de las técnicas de fabricación desde la década de 1950, siendo la industria del automóvil la que ha fomentado su uso y desarrollo en las siguientes décadas. Sin embargo, en la actualidad esta tecnología es utilizada en otros sectores tales como el energético, el sanitario y el espacial.

La pulvimetalurgia es una técnica de fabricación que consiste en la creación de un nuevo material o pieza a partir de polvos metálicos mediante la compactación y posterior sinterización. Esta técnica permite obtener componentes con geometrías complejas y propiedades que no pueden ser conseguidas utilizando las técnicas convencionales.

El proceso de pulvimetalurgia se esquematiza en el diagrama mostrado en la Fig. 15. Como puede observarse, el proceso genérico consta de varias etapas. Inicialmente se obtienen los polvos metálicos que serán empleados como materia prima y que se mezclarán con diferentes aditivos para conseguir obtener las propiedades deseadas. Esta mezcla es posteriormente compactada a alta presión en moldes, siendo las piezas resultantes sometidas a un tratamiento térmico denominado sinterización que permite la fusión parcial de los polvos, dando lugar a una pieza sólida. Cuando se aplica un proceso de sinterización, es imprescindible que la temperatura a la que se lleve a cabo no supere la temperatura de fusión del material.

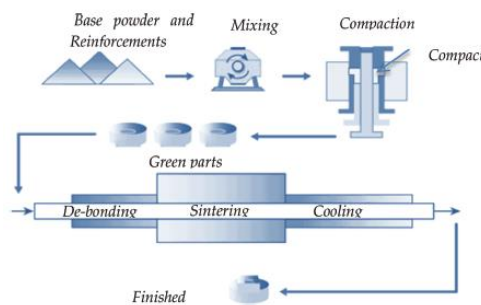


Fig. 15 Diagrama de un proceso genérico de pulvimetalurgia [11]

La base de la pulvimetalurgia son los polvos utilizados como materia prima, siendo las características de dichos polvos las que determinarán muchas de las propiedades de la pieza fabricada. El tamaño del polvo metálico es del orden de los nanómetros, sin embargo, existen polvos en varias formas y tamaños dependiendo de la aplicación y los parámetros de fabricación que vayan a ser utilizados. Los polvos metálicos que se emplean como materia prima normalmente contienen elementos que se añaden al metal base, pudiendo ser estos tanto aleantes como materiales de refuerzo. Además, la elección adecuada de polvos y aditivos permite realizar de manera sencilla, con las técnicas de pulvimetalurgia, piezas con propiedades magnéticas, siendo estas hasta el momento difíciles de obtener mediante otros métodos.

Las técnicas de pulvimetalurgia que se han desarrollado y que han ido ganando relevancia en los últimos años incluyen el prensado isostático en caliente (HIP), el moldeo por inyección de metal (MIM), la producción de composites mediante el forjado de polvos (PF) e incluso podría incluirse la fabricación aditiva en metales (AM).

La principal ventaja de la técnica de pulvimetalurgia va relacionada con el uso de la materia prima ya que permite optimizar el proceso, siendo posible obtener la pieza definitiva

al finalizar este. En comparación con las técnicas de procesamiento convencionales, supone en torno a un 5-10 % de desperdicio de materia prima. Además, en los procesos de pulvimetalurgia la fabricación se lleva a cabo en cámaras cerradas con un ambiente gaseoso controlado, consiguiéndose evitar la contaminación del material y siendo posible obtener piezas de alta pureza.

Las etapas de post procesamiento en el caso de la pulvimetalurgia, a diferencia de los métodos tradicionales, no suelen implicar la retirada de material. Los procesos más habituales [11] incluyen la impregnación, que consiste en introducir aceite o plástico en la pieza, generalmente porosa, para dotarla de propiedades específicas tales como la autolubricación o una mayor resistencia a la corrosión y al desgaste. Otro procesamiento es el reprensado, que tiene por objetivo mejorar las propiedades mecánicas, físicas o incluso la rugosidad superficial. Además, se emplean tratamientos térmicos, superficiales y mecánicos, que serían análogos a los utilizados en los métodos tradicionales de postprocesado.

Por lo tanto, se concluye que las técnicas de pulvimetalurgia ocupan una parte importante de la industria en la actualidad, tanto por la variedad de opciones que pueden emplearse para fabricar piezas complejas, como por la capacidad para controlar las propiedades del material, así como la optimización del uso de materia prima. Aunque en algunos casos de técnicas de pulvimetalurgia, como la fabricación aditiva, el proceso se emplea a menor escala, las técnicas tienen potencial de ser escaladas para satisfacer demandas industriales más amplias. En este trabajo se ha decidido hacer por ello una división entre las consideradas como metalurgia de polvos tradicional (convencional, HIP, MIM) y fabricación aditiva.

3.2.1. HIP: Prensado isostático en caliente

El proceso de prensado isostático en caliente, también conocido como HIP consiste en el uso de manera simultánea de altas temperaturas y presión a una pieza que, en general, se encuentra en formato polvo, para conseguir que esta se consolide. Desde el año 1955 esta tecnología ha sido empleada para curar piezas fundidas, para la unión por difusión, para pulvimetalurgia, así como para materiales cerámicos [12], sin embargo, su desarrollo completo no se llevó a cabo hasta la década de 1970, siendo su principal uso como método para la homogeneización microestructural y la eliminación de defectos en piezas fundidas y forjadas [5].

Para conseguir obtener las condiciones ideales de presión se emplea una atmósfera de un gas inerte, siendo los más empleados el argón o el nitrógeno, siendo necesario alcanzar presiones de 400 MPa, así como una temperatura de hasta 2000 °C [12]. Estos parámetros deben ser adaptados dependiendo del material y el resultado que se desee obtener en cada caso.

La fabricación mediante HIP resulta interesante si se compara con las técnicas de fabricación convencionales. La técnica HIP permite obtener piezas que presentan altas densidades sin necesidad de alcanzar elevadas temperaturas gracias al efecto de la presión, la energía mecánica aportada hace que no se requiera tanta energía térmica, consiguiéndose también densidad homogénea en toda la pieza. Este método permite la fabricación de piezas con geometrías complejas que, en el caso de realizarse mediante los métodos tradicionales, requerirían varias etapas de post procesado o incluso algunas de ellas serían imposibles de fabricar. Otra de las ventajas de la fabricación mediante HIP va asociada directamente al proceso necesario para la fabricación ya que, al ser utilizado un gas, se facilita la transmisión de calor en toda la pieza durante el proceso. El calor aportado al proceso es por tanto utilizado de manera eficaz y permite el procesamiento de materiales frágiles sin el riesgo de que estos se quiebren. En la Tabla 3.2 se han presentado de forma resumida las ventajas e inconvenientes de la técnica de fabricación HIP.

Tabla 3.2 Ventajas y desventajas de la fabricación mediante HIP

HIP	
Ventajas	Desventajas
- Elimina porosidad interna, mejorando la densidad y resistencia de la pieza - Mejora la homogeneidad de los granos - Aumenta las propiedades mecánicas, como la resistencia a la fatiga - Adecuado para consolidar piezas complejas y materiales difíciles de procesar - Compatible con una amplia gama de materiales	- Proceso costoso debido al equipo especializado - Ciclos de procesamiento largos - Limitado a tamaños y geometrías específicas - Requiere temperaturas y presiones extremadamente altas - Peligro de deformación en piezas delgadas

Estas características ligadas a la técnica HIP permiten la reducción de los costes respecto de la fabricación mediante métodos tradicionales de las piezas, tales como el forjado. La técnica HIP permite obtener piezas con altas capacidades, tanto ateniendo a la microestructura como las propiedades mecánicas, sin necesidad de utilizar posteriores procesados. Por lo tanto, el uso de HIP reduce los costes de materia prima y manufactura, así como mejora los niveles de rendimiento del diseño.

3.2.1.1. El proceso HIP

El proceso HIP tiene tres parámetros clave: temperatura, presión y tiempo, siendo el ratio temperatura/presión el que más afecta al resultado final.

El prensado isostático en caliente se lleva a cabo en un recipiente que debe ser calentado y presurizado de manera simultánea. El esquema simplificado de un sistema HIP es el presentado en la Fig. 16. Entre los parámetros que se deben elegir son el gas que dará lugar a la atmósfera presurizada, así como la relación entre presión y temperatura que será utilizada. En todo sistema HIP existe un elemento resistivo que permite elevar la temperatura,

siendo estos formados por molibdeno o por carbono. Por otra parte, existe el depósito que contiene el sistema al completo, el cual suele estar construido de acero forjado y es este el que es presurizado con una atmósfera de argón o nitrógeno [5].

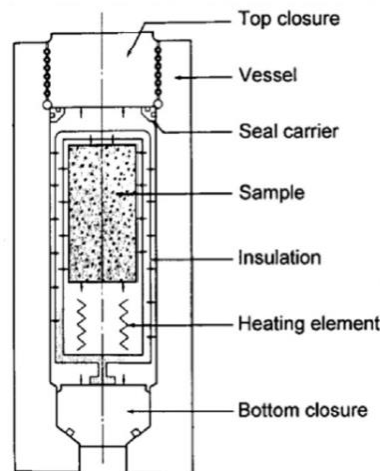


Fig. 16 Prensado isostático en caliente (HIP) [13]

Mediante los ajustes de los parámetros en el proceso HIP se pueden conseguir resultados altamente satisfactorios, cumpliendo las expectativas descritas al comienzo del apartado 3.2, tales como elevadas densidades o formas bien definidas de las piezas fabricadas.

Como ya se ha explicado, el proceso HIP consiste en la aplicación de presión y temperatura de forma simultánea. Estas dos propiedades son las que definen el proceso, sin embargo, de forma general y dependiendo de las propiedades que se deseen conseguir, se pueden llevar a cabo diferentes ciclos. Los autores Loh y Sia [12], definen en su artículo la existencia de cuatro ciclos diferentes que pueden ser aplicados y cuyos diagramas se encuentran descritos en la Fig. 17:

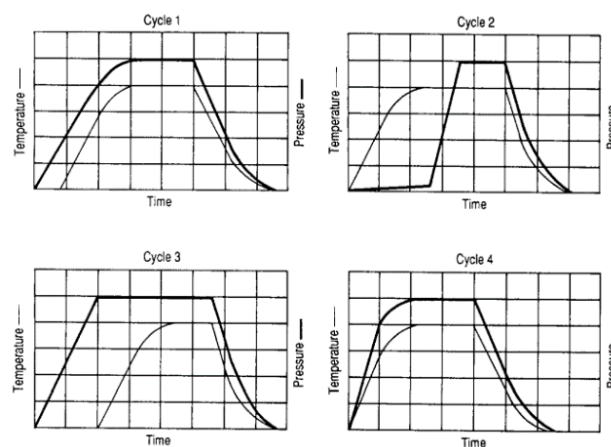


Fig. 17 Diferentes ciclos básicos utilizados para llevar a cabo un proceso HIP [12]

- Ciclo 1: A cold-loading cycle

En este caso se aplica presión desde el inicio y la temperatura comienza a aplicarse de manera posterior y en el momento adecuado para que tanto la temperatura como la presión alcancen el punto máximo de manera simultánea.

- Ciclo 2: A hot-landing cycle

En este caso es la temperatura la que se comienza a aplicar al inicio del ciclo, siendo aplicada la presión únicamente cuando se ha conseguido alcanzar el nivel de temperatura deseado.

- Ciclo 3: A lower temperature cycle

En este caso se aplica presión al inicio del ciclo, siendo aplicada la temperatura únicamente cuando se consigue alcanzar el nivel de presión deseado. En este proceso la temperatura comienza a aumentar únicamente cuando se inicia el proceso de recristalización debido a la deformación plástica. Esto permite que la temperatura empleada en este tipo de ciclo sea menor.

- Ciclo 4: A cost-effective cycle

En este caso se aplican de manera simultánea tanto la presión como la temperatura desde el inicio del ciclo, permitiendo la reducción de los tiempos de procesado.

3.2.1.2. Técnica HIP en C-103

En el caso de tratarse de HIP utilizando como materia prima un material en formato polvo, la técnica se conoce como “PM HIP” o “Powder Metallurgy Isostatic Pressing”. Cuando este método se lleva a cabo con polvos, el proceso a seguir consiste en varias etapas incluyendo la compactación mecánica y reorganización del polvo, la deformación plástica, fluencia y posterior difusión.

Para poder llevar a cabo el proceso HIP tratándose de materia prima en polvo, la presión es aplicada en el recipiente que se encuentra lleno de polvo, transfiriéndose la fuerza del exterior al interior. Inicialmente la deformación que se produce es elástica y según va produciéndose el incremento de presión y temperatura, la deformación pasa a ser plástica. Debido a la constante aplicación de presión y temperatura sobre el polvo, se produce la unión de las diferentes partículas presentes resultando en un aumento de la zona de contacto entre estas. La deformación plástica se detiene cuando el área de contacto entre las partículas es lo suficientemente grande como para que la tensión aplicada sea inferior al límite elástico local del material. Cuando se alcanza una densidad del 90 % de la densidad teórica, la deformación plástica deja de ser el principal mecanismo de densificación y pasan a ser los procesos de fluencia y difusión activados térmicamente.

El uso de la técnica HIP en casos tales como las superaleaciones o las aleaciones refractarias resulta interesante ya que, de forma general, la eliminación de metal en las etapas de procesamiento finales para este tipo de aleaciones resulta tedioso y complejo. En concreto, cuando se trata de las aleaciones de niobio tales como la aleación C-103, Nb-10Hf-1Ti wt%, o WC3009, Nb-30Hf-9W wt%, la fabricación mediante HIP permite obtener formas netas y con microestructuras heterogéneas que previamente se creían imposibles de conseguir [5].

En el artículo publicado por Wadsworth et al. [14] se realiza una comparación entre una pieza de la aleación C-103 fabricada mediante el proceso HIP frente a una pieza fabricada mediante métodos convencionales, siendo el método elegido el forjado. El proceso de HIP empleado para las probetas que se utilizan en los diferentes ensayos del estudio consiste en un proceso HIP en dos etapas, siendo esto necesario para lograr alcanzar un nivel equiparable al de las propiedades de las probetas producidas mediante forja. La primera etapa que se lleva a cabo es a 1300 °C y 103 MPa durante tres horas con el objetivo de consolidar parcialmente el material, posteriormente se realiza la segunda etapa a 1600 °C y 1600 MPa durante tres horas, lo cual permite terminar de consolidar el material. Para llevar a cabo este estudio se utilizó C-103 en una barra producida mediante forjado, en la cual el material se encontraba en una condición de recristalización con un diámetro de grano de 50 µm, por otro lado, se utilizaron polvos de C-103 como materia prima del proceso HIP.

A lo largo del estudio se realizan comparaciones de diferentes propiedades para probetas en un rango de temperaturas de 1400 °C a 1700 °C. Los resultados de este estudio han sido obtenidos realizando ensayos de fluencia a tracción sobre las probetas fabricadas.

En este estudio, se hace referencia a la formación de fases secundarias en las piezas de C-103 manufacturadas mediante el proceso HIP. Como se comentó previamente, tratándose de una aleación de niobio, los precipitados encontrados fueron únicamente óxidos del tipo HfO₂. Durante el proceso HIP llevado a cabo en el estudio de Mikler et al. [5], se resalta el interés por mantener los niveles de oxígeno durante el proceso HIP lo más bajos posibles, sin embargo, debido a la estabilidad de las partículas de segunda fase de HfO₂, la precipitación del óxido es inevitable.

En el caso de un proceso HIP, se favorece la formación de precipitados de fases secundarias de manera aleatoria debido a las condiciones del proceso. En la Fig. 18, resultado del estudio de Mikler et al. [5], se observan puntos blancos repartidos por toda la matriz, siendo estos óxidos de hafnio formados durante el proceso HIP. A pesar de presentar una distribución heterogénea de precipitados, ciertas áreas presentan mayor concentración que otras. En concreto, las zonas más propensas a la aparición de precipitados se corresponden con las zonas exteriores de las partículas de polvo. Este fenómeno es ocasionado por el proceso de pasivación al que se ven sometidos los polvos por razones de seguridad. La mayoría de los precipitados encontrados en la pieza son de HfO₂.

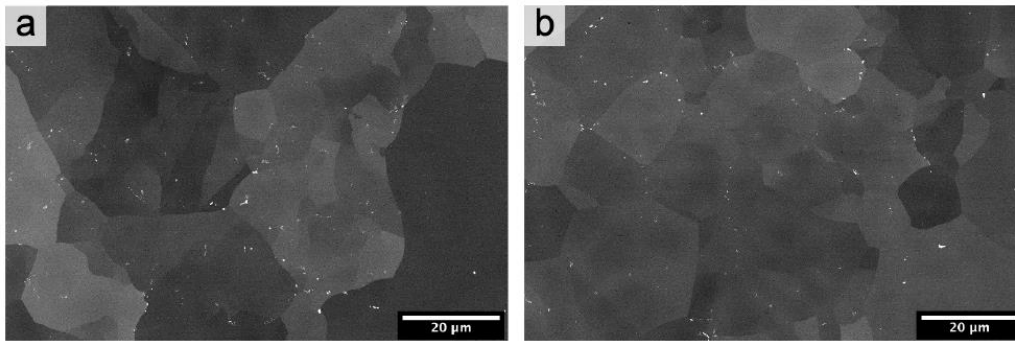


Fig. 18 Precipitados discretos de HfO_2 en una pieza de C-103 tras ser sometida a un proceso HIP

Por otra parte, todo el oxígeno presente en el ambiente será absorbido por la aleación de niobio, además, pueden producirse filtraciones en el molde de acero mientras se lleva a cabo el proceso de vacío. A pesar de esto, los niveles de oxígeno en la aleación C-103 utilizada por Mikler et al. [5] no resultan elevados en comparación con otras aleaciones de niobio, sin embargo, en este estudio se refleja como la cantidad de precipitados resulta alta en relación con la cantidad de oxígeno presente en la solución.

La existencia de partículas de óxido de hafnio en la aleación no afecta de manera negativa a las propiedades de fluencia a tracción, resultando su influencia beneficiosa en el caso de tratarse de mejorar la resistencia de la aleación a altas temperaturas [14]. Estos precipitados no resultan en ningún caso elementos concentradores de tensiones que pudiesen ocasionar un fallo prematuro de la pieza.

En el estudio de Mikler et al. [5] se comparan una pieza de C-103 fabricada mediante HIP con una plancha de C-103 obtenida mediante un proceso de laminado en frío, encontrándose diferencias entre la estructura y propiedades de ambas piezas. Primero se realiza un estudio del proceso de recrystalización de las piezas y en segundo lugar una comparación de las propiedades mecánicas de ambas.

Para llevar a cabo el estudio realizan distintos procesos HIP con el objetivo de analizar cuál es el que proporciona mejores características. En el caso que se analizará, se va a comparar la recrystalización de la chapa fabricada mediante laminado en frío con una pieza fabricada mediante HIP, habiendo seguido esta un ciclo HIP a baja temperatura y muy alta presión. Como ya se ha comentado previamente, la temperatura de recrystalización de la aleación C-103 es de 1275 °C, por ello se comparará la situación de la aleación tras someterse a un proceso isotérmico a una temperatura inferior a la de recrystalización, frente a un proceso isotérmico con una temperatura superior a la de recrystalización.

Inicialmente se somete a la pieza a una temperatura inferior a 1275 °C durante un determinado periodo de tiempo. En este caso no se observa ningún cambio en la estructura respecto a la situación inicial, ni en el caso de la placa laminada en frío, Fig. 19, ni en el caso de la pieza fabricada mediante HIP, Fig. 21.

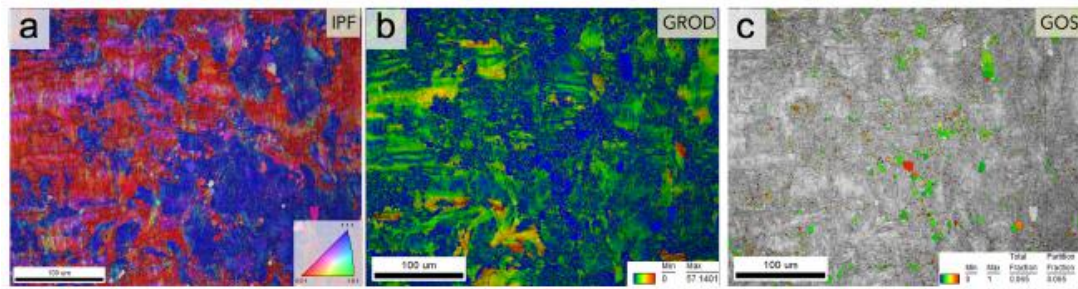


Fig. 19 Mapas IPF, GROD y GOS de la placa de C-103 fabricada mediante laminado en frío sometida a 1000 °C durante 60 minutos

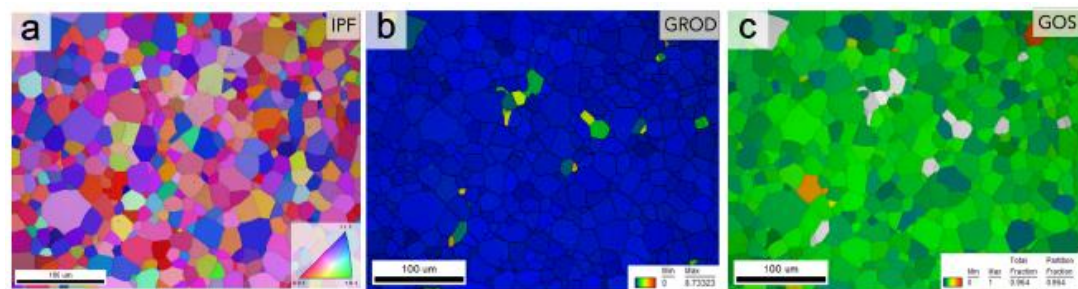


Fig. 20 Mapas IPF, GROD y GOS de la placa de C-103 fabricada mediante laminado en frío sometida a 1300 °C durante 15 minutos

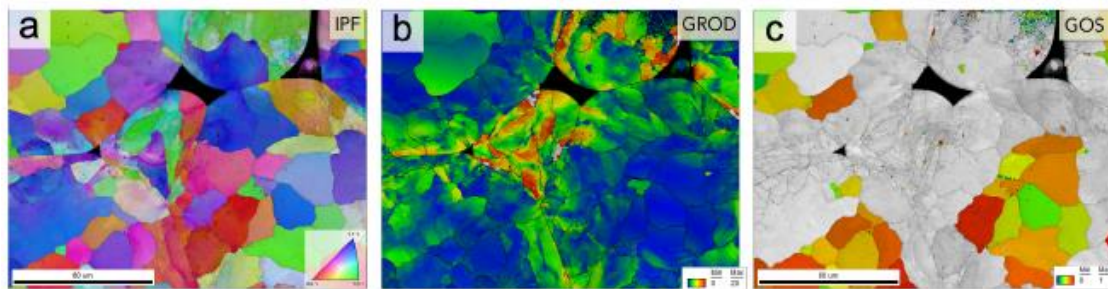


Fig. 21 Mapas IPF, GROD y GOS de la pieza de C-103 fabricada mediante HIP sometida a 1200 °C durante 15 minutos

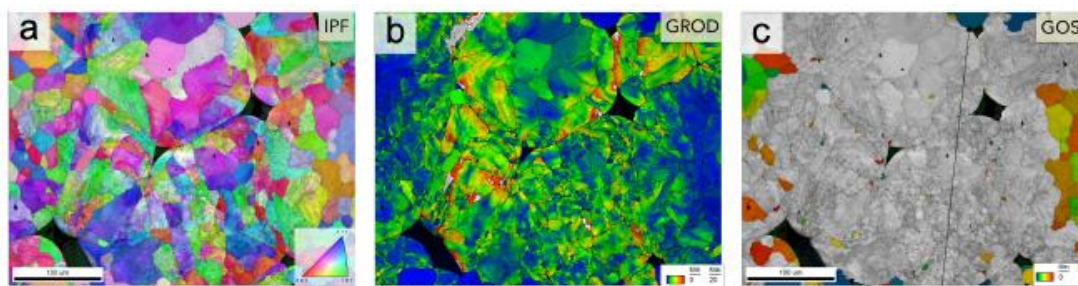


Fig. 22 Mapas IPF, GROD y GOS de la pieza de C-103 fabricada mediante HIP sometida a 1300 °C durante 15 minutos

En ambos casos, en la situación en la que se someten las piezas a un proceso de 1300 °C se observa como la estructura existente cuando se lleva a cabo un proceso a temperatura inferior a 1275 °C es totalmente distinta, subestructura de grano muy fino. Esto se debe a haber alcanzado la temperatura de recrystalización, lo que da como resultado la formación de nuevos granos libres de deformación y una mejora en la ductilidad del material.

Mikler et al. [5] reflejan en su estudio que para la chapa no fue necesario alcanzar la temperatura de 1275 °C para observar la recrystalización, esta ocurre al calentar la pieza a 1100 °C durante 120 minutos, consiguiendo el mismo efecto en el caso de aplicar 1200 °C durante 15 minutos o 1300 °C durante 5 minutos. Las curvas que representan esta evolución son las planteadas en la Fig. 23 en las cuales se muestra el tiempo de proceso frente a la fracción recrystalizada en dicho instante para distintas temperaturas. Cuando se trata del proceso HIP, se consiguió observar la recrystalización por primera vez aplicando una temperatura de 1200 °C durante 60 minutos. En este caso la nucleación, previa a la recrystalización, comenzó a ocurrir en las interfases entre las partículas. Esto es consecuencia de que las zonas de contacto entre las partículas son las más sometidas a mayores tensiones durante el proceso HIP. La recrystalización comenzó a ser observada en la pieza al ser calentada a 1300 °C durante 15 minutos, sin embargo, a pesar de alargar el proceso en el tiempo, no se consiguió la completa recrystalización de la pieza. Para conseguir la recrystalización completa de la pieza fabricada mediante HIP sería necesario una temperatura superior a 1300 °C.

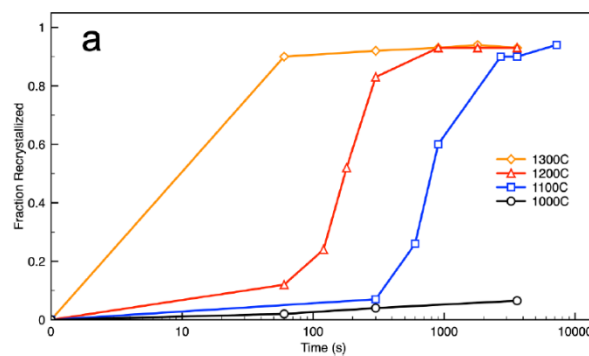


Fig. 23 Fracción de recrystalización alcanzada para distintos instantes de tiempo y distintas temperaturas en una placa de C-103 fabricada mediante laminación en frío

Por lo tanto, se obtiene como conclusión este estudio que la recrystalización depende de la cantidad y tipo de deformación al que es sometido el material, así como a la temperatura a la que se deforma. Cuando se trata de la chapa fabricada mediante laminación en frío, el proceso de fabricación supuso la deformación homogénea de toda la estructura, resultando en la nucleación y crecimiento de granos de manera aleatoria y homogénea por toda la pieza. Por otra parte, en el caso de la pieza fabricada mediante HIP, la deformación llevada a cabo durante la fabricación es homogénea en toda la estructura, dando lugar a interfaces partícula-partícula, resultando en diferentes niveles de recrystalización en la pieza dependiendo de la zona.

En cuanto a las propiedades mecánicas, en el caso de la pieza fabricada mediante HIP se observa que esta posee una resistencia superior que la chapa, siendo el límite elástico de la chapa de 335 MPa de media, a diferencia del de la pieza de HIP que tiene un valor medio de 385 MPa. En la Tabla 3.3 se han reflejado los valores medios obtenidos por Mikler et al. [5] para el proceso HIP y el laminado en frío en el caso de la aleación C-103.

Tabla 3.3 Comparativa de las propiedades mecánicas medios para una pieza fabricación mediante HIP y laminado en frío [5]

	HIP	Laminado en frío
Límite elástico (YS)	385 MPa	335 MPa
Elongación	3.2 %	3.2 %

En otro estudio reciente de Sergi et al. [15] se comparan también una pieza deformada plásticamente y una pieza fabricada por HIP de aleación C-103. Se presentan en el gráfico de la Fig. 24 las propiedades de la pieza fabricada con HIP, en azul, y las piezas forjadas en rojo. La pieza fabricada por HIP presenta propiedades mecánicas resistentes y resilientes, en todos los casos estudiados, superiores al nivel mínimo de especificaciones fijados por la ASTM (American Society for Testing and Materials) para una pieza forjada de C-103.

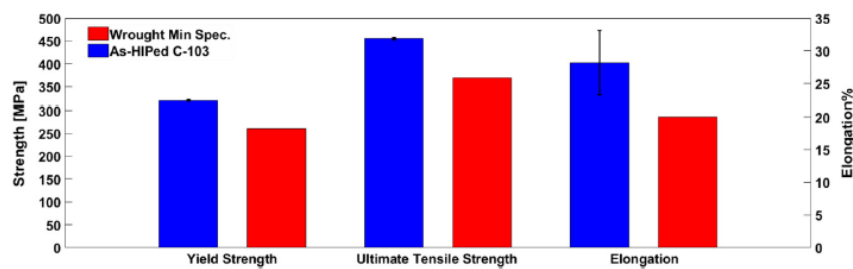


Fig. 24 Propiedades de tracción a temperatura ambiente del C-103 fabricado mediante HIP, azul, frente a las especificaciones mínimas ASTM para el C-103 forjado, rojo.

Para la pieza fabricada mediante HIP en el estudio de Mikler et al. [5] se observa la presencia de bordes de subgranos en el interior de los granos, característica no existente en el caso de tratarse de la chapa. Como se observa en la Fig. 25 se observan los subgranos presentes en la pieza fabricada por HIP, siendo en esta zona donde ocurre la precipitación del óxido de hafnio. En el caso de la chapa, los precipitados se observan en los bordes de grano como se observa en la Fig. 26, para su observación es necesario utilizar microscopía electrónica de transmisión.

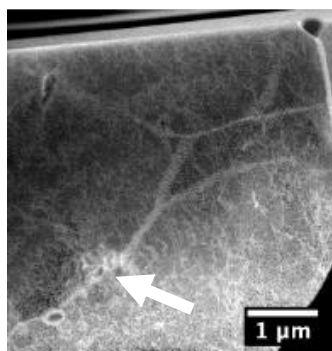


Fig. 25 Micrografía TEM de la pieza de C-103 fabricada mediante HIP con una flecha que señala los subgranos, así como los precipitados

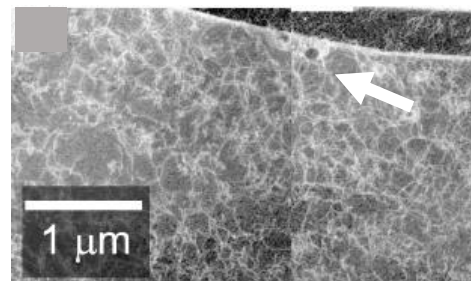


Fig. 26 Micrografía TEM de la pieza de C-103 fabricada mediante laminado en frío con una flecha que señala los precipitados

Esta presencia de precipitados en los subgranos, así como una cantidad más elevada de óxido de hafnio en el caso de la pieza HIP, justifica un valor de resistencia superior frente a la pieza laminada en frío.

3.3. Fabricación aditiva

La fabricación aditiva se diferencia de la fabricación formativa o sustractiva tradicional en que permite realizar una fabricación ascendente, conocida en inglés como “bottom-up”, en la cual las piezas pueden ser construidas capa por capa para conseguir obtener la pieza diseñada [16]. En la Fig. 27 se muestra de forma simplificada las diferencias entre estos tipos de fabricaciones.

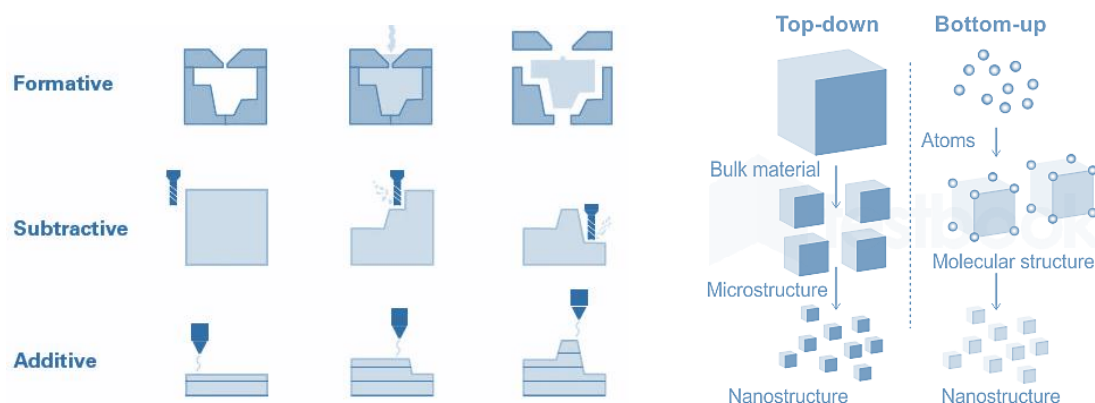


Fig. 27 Tipos de fabricación

Las técnicas de fabricación aditiva son enormemente utilizadas en la actualidad ya que aportan una flexibilidad y particularización a las piezas, permitiendo que estas puedan utilizarse en todos los sectores industriales. Los materiales utilizados engloban un rango desde metales y aleaciones hasta resinas plásticas y composites, habiendo sido estudiado en los últimos años el uso de productos biológicos como las fibras de bambú, lino y cáñamo [17] con el objetivo de reducir el impacto ambiental de la industria y aumentar la posibilidad de reciclado al final del ciclo de vida de las piezas.

El principio que rige la fabricación aditiva es la creación de objetos a partir de un modelo depositando material de manera que se va depositando este, capa por capa, utilizando herramientas controladas y operadas por ordenador. Los cuatro pilares de la fabricación aditiva son:

1. El modelo de la pieza u objeto que se desea construir que será procesado por ordenador
2. Los materiales que se encuentran en formatos variados como líquidos, polvos o hilos y que permitirán realizar la pieza
3. La herramienta que permitirá la deposición del material y la superficie en la que se depositará este

4. El sistema de control para la herramienta que permita crear cada una de las capas que darán forma al objeto

En la Fig. 28 se muestra una posible clasificación de las tecnologías de fabricación aditiva llevada a cabo por Tofail et al. [16] en función de diferentes criterios tales como estado de la materia prima, forma de suministro, principio de fabricación y proceso de fabricación. En este se indica su idoneidad para los tipos de materiales metálicos, cerámicos y polímeros.

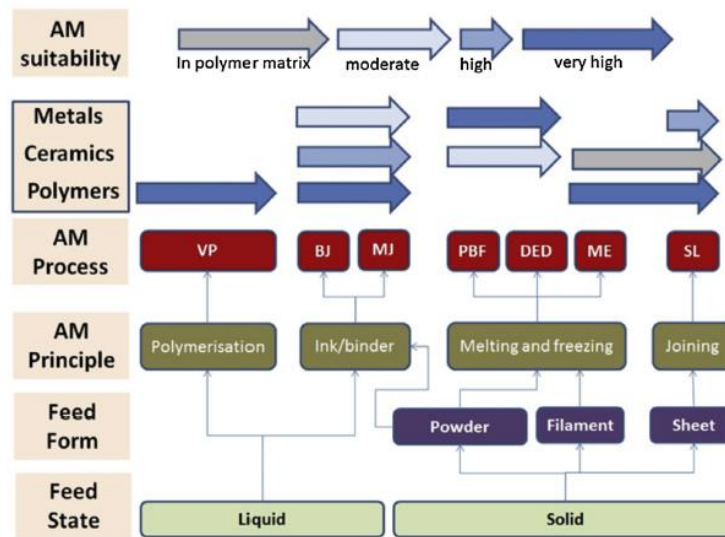


Fig. 28 Clasificación de las tecnologías de fabricación aditiva [16]

Como resulta evidente, no todos los métodos de fabricación aditiva son aplicables a todos los materiales. Para que una pieza realizada mediante fabricación aditiva sea exitosa se necesita realizar una buena selección de la materia prima, de los parámetros de fabricación, del proceso de post producción, así como la certificación de la pieza previamente a su puesta en servicio.

Los procesos de fabricación aditiva se pueden organizar en dos grupos: los procesos de fundido y los procesos en estado sólido. Los criterios que se suelen utilizar para determinar el proceso de fabricación aditiva más adecuado para cada pieza son: el tamaño de la pieza, la complejidad de la pieza, la resolución de los detalles, el precio del proceso, la disponibilidad del proceso, la madurez del proceso (ya que muchos se encuentran aún en desarrollo), el postprocesado y las características y propiedades metalúrgicas. Muchas veces el primer criterio de selección que se aplica es directamente la aleación que se quiere utilizar [2].

En el estudio llevado a cabo por Awasthi et al. [3] se detalla cómo los métodos de fabricación aditiva resultan una técnica interesante para los metales refractarios y sus aleaciones ya que permiten obtener elevadas temperaturas de fusión durante el proceso. Por otra parte, este tipo de procesos permite conseguir diseños complejos con niveles elevados de precisión, lo que supone evitar costes adicionales generados por las fases de post procesado en el caso de métodos de fabricación convencionales. El hecho de utilizar técnicas

de fabricación aditiva no exime a la pieza fabricada de necesitar tratamientos posteriores, sin embargo, estas operaciones resultan inherentes a este tipo de fabricación, como por ejemplo la eliminación del polvo excedente, la retirada de los soportes de construcción, la retirada de la placa de construcción o la limpieza de la pieza. Aunque en general las piezas que se obtienen por métodos de fabricación aditiva tienen un buen acabado, pueden ser necesarios, en casos concretos, procesados clásicos como aliviados de tensiones, mecanizados o pulidos. [2]

Aunque el uso de la fabricación aditiva resulta muy interesante para los metales refractarios, posee ciertas desventajas como puede ser la rotura de los bordes de grano [3] ya que, al ser un proceso que se lleva a cabo en múltiples etapas, durante la fabricación pueden ocurrir defectos que supongan un funcionamiento inferior al esperado.

Una de las industrias que más se beneficia del uso de las tecnologías de fabricación aditiva es la industria aeroespacial. Esto se debe a que la selección de los materiales en esta industria es un factor crítico para el éxito de los componentes y, por ende, de la misión en su conjunto. Los componentes que se producen además suelen suponer retos únicos, ya que se someten a condiciones y requerimientos extraordinarios, siendo necesario cumplir requisitos exigentes acerca de características tales como peso, precio y nivel de riesgo. La correcta fabricación de los componentes tiene gran impacto una vez que se pongan en servicio los sistemas de los que forman parte las piezas [2].

Dentro de la industria aeroespacial, la rama que más utiliza esta tecnología es la de propulsión, que se centra en el uso de superaleaciones a base de aluminio, acero inoxidable, titanio, níquel y hierro, y otros tipos de aleaciones a base de cobre, metales refractarios y platino. El uso que da la industria aeroespacial a los metales refractarios suele ir enfocado a piezas con paredes finas, por ejemplo, las toberas convergentes-divergentes. Producir este tipo de piezas mediante métodos de fabricación tradicionales, implica normalmente un exhaustivo proceso de mecanizado posterior a la fabricación y que supone una pérdida del 95-98% de la pieza inicial. Por lo tanto, no solo supone una pérdida económica, sino también de materia prima. La reducción de costes de un proceso de fabricación aditiva, comparado con un método tradicional, supone una reducción de estos del orden del 50% o incluso superior [2]. Para conseguir esta reducción se debe realizar el proceso de fabricación de manera metódica, así como un proceso iterativo de mejoras en el diseño.

Como ya se ha comentado anteriormente, los métodos de fabricación aditiva tienen características propias y, por tanto, costes asociados directamente a estas, como el gasto en exceso de polvo de materia prima, las estructuras creadas como soporte o las geometrías añadidas para posteriormente ser mecanizadas en el caso de querer realizar un posterior mecanizado para obtener un acabado superficial determinado. Sin embargo, todos estos puntos solo suponen el aumento del 5-10 % de la masa de la pieza fabricada [2].

Por lo tanto, se concluye que los métodos de fabricación aditiva, en la mayoría de los casos, suponen una reducción del tiempo de fabricación, así como de reducción de costes.

Los procesos de fabricación aditiva que utilizan como materia prima el material en formato polvo más empleados con metales refractarios son los denominados DED y PBF:

- **DED (Directed Energy Deposition):** este proceso varía en función de la materia prima utilizada y el tipo de fuente de energía. La figura Fig. 29 muestra un esquema del método DED empleando como materia prima alambre y polvos. El método más utilizado es LP-DED (Laser Powder Directed Energy Deposition) en el cual se utiliza un cabezal de deposición equipado con toberas descentradas o coaxiales que proyectan el polvo hacia la dirección en la que se encuentra el láser, permitiendo que este lo funda. Gracias al movimiento del soporte en el que se posiciona este sistema, se va realizando el trazado predefinido de la pieza. Este método de fabricación se utiliza cuando el nivel de resolución esperado es medio y se necesitan crear piezas de gran volumen. Un ejemplo de piezas fabricadas utilizando este método son las mostradas en la Fig. 30.

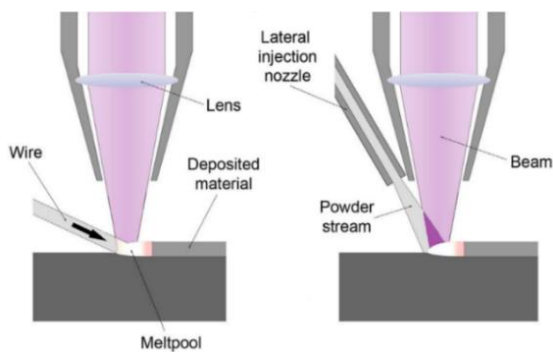


Fig. 29 Proceso de fabricación mediante DED utilizando como materia prima alambre o polvos [18]

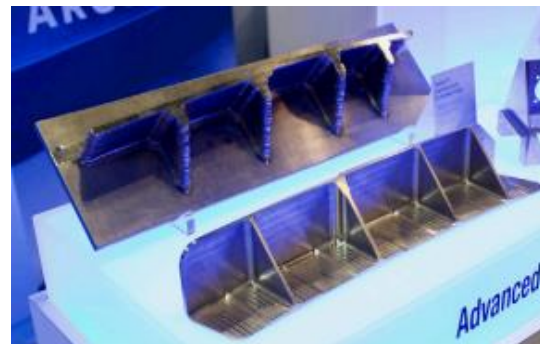


Fig. 30 Pieza fabricada mediante DED

- **PBF (Powder Bed Fusion):** este proceso consiste en una cuba llena de polvo del material que se desea fabricar y, en el caso de L-PBF, un láser que se utiliza como fuente de energía, pudiendo utilizarse también un haz de electrones, dando lugar a la técnica EBM. En la Fig. 31 se puede observar un esquema de la máquina de L-PBF, así como de su funcionamiento. El láser funde el polvo siguiendo un diseño predefinido creando capas. Una vez que se ha creado el diseño, se vuelve a cubrir la superficie con una nueva capa de polvo que posteriormente será fundida. De esta manera, capa por capa, se va consiguiendo de forma discreta el diseño completo de la pieza. Este método suele ser utilizado para piezas con mucho detalle, sin embargo su limitación es el tamaño, ya que este dependerá del tamaño de la cuba de polvo [19].

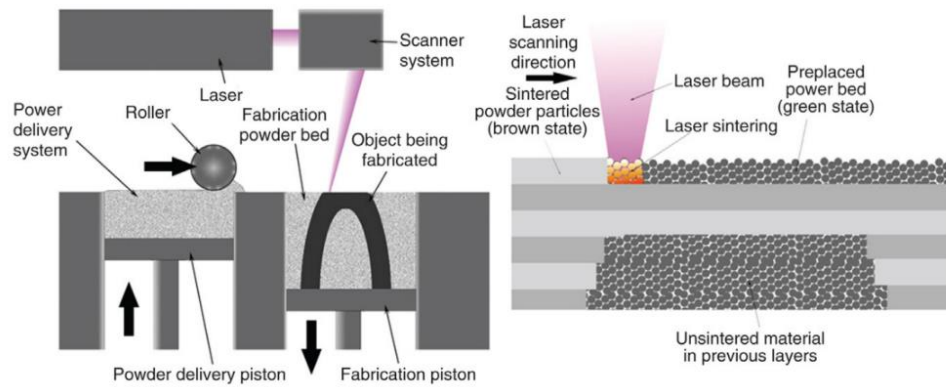


Fig. 31 Proceso de fabricación mediante L-PBF [18]

Estos métodos de fabricación aditiva cuando se utilizan con metales refractarios presentan un punto negativo respecto a los métodos de fabricación tradicionales y es la reducción de las capacidades mecánicas de las piezas. Esta pérdida de capacidades se debe no solo a las microfracturas que se ocasionan por el propio principio de los procesos, si no también debido al crecimiento de los granos ocasionado por las elevadas temperaturas de operación.

Con el objetivo de comprender mejor los procesos de fabricación asociados al método de “Powder Bed Fusion” (PBF), se pueden examinar sus aspectos positivos como sus posibles limitaciones, todos ellos han de tenerse en cuenta antes de la selección de los métodos de PBF, entre los que se incluyen EBM, DMLS y SLM. Las ventajas e inconvenientes han sido definidas en comparación con otros métodos de fabricación como “Directed Energy Deposition” (DED), “Material Extrusion” (ME) o “Material Jetting” (MJ) entre otros [16]. Las ventajas y desventajas de la fabricación mediante PBF han sido resumidas en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Ventajas y desventajas de la fabricación mediante PBF

PBF	
Ventajas	Desventajas
- El precio relativamente no elevado - El tamaño reducido y compacto de un equipo - El soporte existente en todo momento de la pieza que se forma gracias a los polvos de la cuba - Una amplia variedad de materiales compatibles	- Fabricación relativamente lenta - Falta de integridad estructural de las piezas - Limitaciones de tamaño - Alto nivel de energía requerido - El acabado depende del tamaño de las partículas de polvo

Los procesos comprendidos en la categoría de PBF pueden llevarse a cabo con metales, cerámicos, polímeros, composites o híbridos, siendo el requerimiento primordial de la materia prima la posibilidad de presentarse en forma de polvos.

3.3.1. SLM: Selective Laser Melting

El método conocido como “Selective Laser Melting” (SLM) es un método basado en PBF, pero centrado en la producción de piezas que requieran un nivel de precisión a partir del nivel de meso escala, es decir, de tamaño superior a 0.1 mm. Los diferentes nombres que reciben los tipos de fabricación dependiendo del tamaño de partícula se muestran en el gráfico de la Fig. 32.

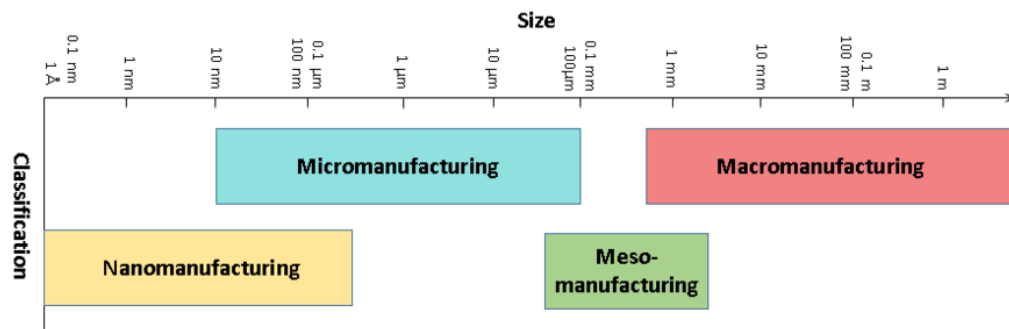


Fig. 32 Denominación de las escalas en función del tamaño de partícula

El proceso de fabricación mediante SLM es un proceso discreto constituido por capas de material que se encuentran, en situación inicial, en formato polvo. Este polvo metálico se va depositando sobre una superficie de construcción, para posteriormente ser fundido mediante el uso de un láser, repitiéndose el proceso para dar lugar, capa por capa a una pieza terminada. En el proceso SLM se consiguen unas tasas de enfriamiento y calentamiento muy elevadas debido a la corta interacción del láser con los polvos del material. Los parámetros que afectan a la fabricación por SLM se pueden dividir en tres grupos en función del elemento con el que estén relacionadas :

- El polvo: composición química, tamaño y forma de las partículas
- El láser: tipo de láser, pudiendo ser pulsado o continuo, potencia y diámetro del haz
- La cubeta de polvo: estrategia de deposición, espesor de capa, densidad del polvo acumulado y la atmósfera de la cámara de fabricación.

En la Fig. 33 se presenta un esquema de los diferentes componentes que existen en un sistema de fabricación mediante SLM, así como los nombres de estos en inglés.

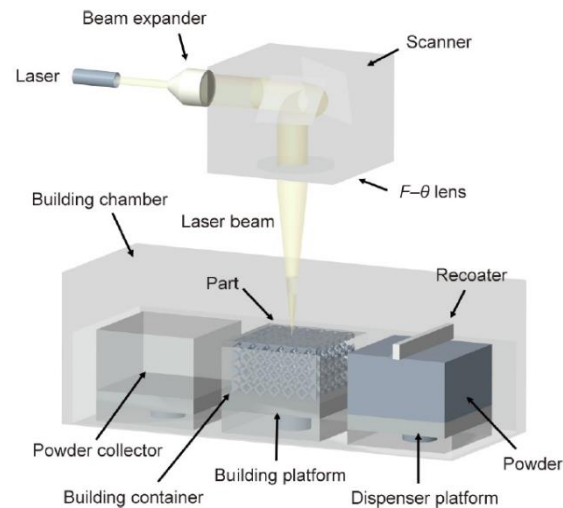


Fig. 33 Sistema de fabricación mediante SLM [19]

La cubeta de polvo en el método SLM es muy importante ya que en ella se produce el método de recubrimiento por capas, indispensable para formar la pieza. La eficiencia del sistema de reparto de polvo en cada capa se ve influido por el tipo de elemento que se utiliza para distribuir el polvo, el número de pasadas necesarias, la cantidad de polvo retirada en cada pasada, así como las propiedades del polvo presente [19]. El espesor de cada una de las capas, la distribución de las partículas y la interacción entre las partículas y el haz láser determinan las propiedades de la pieza fabricada.

En los procesos comerciales de SLM el tamaño de partículas oscila entre 20-50 μm y el espesor de cada capa entre 20-100 μm [19]. El volumen de las piezas que se pueden fabricar es pequeño comparado con otros métodos de fabricación: 200-300 mm en el eje X, 200-300 mm en el eje Y y 200-350 mm en el eje Z [16].

3.3.1.1. Técnica SLM en C-103

El coste de la producción de una pieza utilizando C-103 mediante los procesos de fabricación aditiva se ve reducido de manera significativa comparado con una fabricación de manera convencional. Para este análisis se han tenido en cuenta tanto el coste de los polvos utilizados como materia prima, el tiempo de impresión, el tratamiento térmico, el mecanizado y los residuos generados.

En el estudio publicado por Awasthi et al. [3] se realiza un análisis de la aleación C-103 producida mediante el método de fabricación aditiva L-PBF. Este estudio se centra en el análisis de la idoneidad de la aleación C-103 para fabricación aditiva, así como las propiedades mecánicas de esta, comparando los resultados obtenidos para la aleación C-103, fabricada mediante L-PBF, con una aleación de C-103 procesada de forma tradicional mediante tratamientos termo- mecánicos. Como conclusión se obtiene que el uso de C-103 con este método de fabricación aditiva da unos resultados altamente satisfactorios para su aplicación en la industria aeroespacial.

En cuanto a la composición de la aleación C-103, la utilizada en este estudio posee Nb, Hf, Ti, O, N, C, Zr, W y Mo en diferentes proporciones, aunque solo se miden la composición de oxígeno y nitrógeno una vez que se comienzan los ensayos. El cambio en la composición química durante la fabricación fue bajo. Se comprueba, como ya se ha mencionado previamente en el punto 1.3.2. Aleaciones de Nb-Hf, que la aleación C-103 presenta una alta sensibilidad a los niveles de oxígeno presentes en esta en forma de impurezas. Para la fabricación mediante L-PBF se utilizan polvos de la aleación C-103 que presentan concentraciones elevadas de oxígeno ya que, por razones de seguridad, los polvos están pasivados generando capas de óxido, con lo que llevan un alto contenido en oxígeno incorporado.

La densidad de la muestra fabricada por fabricación aditiva es elevada alcanzando el valor de 8.77 g/cm^3 , siendo la densidad de la materia prima de 8.85 g/cm^3 . Estos resultados significan un valor de densidad relativa de 99.10 %, comparable al obtenido por Gradl et al. [2], que consiguen alcanzar una densidad relativa de 99.98 % respecto de la densidad en el estado de construcción, que además se incrementó gracias a un proceso de HIP (prensado isostático en caliente) al que fue sometida la pieza una vez fabricada. En la pieza generada mediante fabricación aditiva se encontraron defectos, originados debido a fundidos incompletos a causa de la baja densidad de energía volumétrica, siendo estos defectos evitables si se llevase a cabo un reajuste de los parámetros.

Para presentar los resultados de las propiedades, se ha comparado la muestra generada mediante fabricación aditiva con una muestra que posee una composición de 500 ppm de oxígeno que ha sido sometida a forjado. Esta comparativa ha sido presentada en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Comparativa de las propiedades mecánicas para fabricación mediante L-PBF y forjado [3]

	L-PBF	Forjado
Límite elástico (YS)	540 MPa	342 MPa
Resistencia a la tracción (UTS)	595 MPa	481 MPa
Elongación	19.3 %	34.0 %

En cuanto a las propiedades mecánicas, se obtiene un mayor límite elástico y resistencia a la tracción en la muestra fabricada mediante L-PBF frente a la aleación forjada. Sin embargo, cuando se trata del porcentaje de elongación, es la muestra fabricada mediante L-PBF la que tiene un porcentaje inferior, luego se obtienen piezas más resistentes, pero menos dúctiles.

En el estudio llevado a cabo por [2], del que se hablará en detalle posteriormente, se presenta también una comparativa de las propiedades mecánicas obtenidas para la aleación C-103 fabricada mediante L-PBF, así como mediante forjado.

En la Fig. 34 se observa una comparativa del límite elástico, y de la resistencia a la tracción con las especificaciones requeridas a la temperatura ambiente de 25 °C, así como a la temperatura de 1063 °C. Se obtiene como conclusión que, al igual que en el estudio de Awasthi [3], la aleación fabricada por L-PBF tendrá un comportamiento superior en términos de límite elástico y resistencia a la tracción tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura y, que la aleación procesada mediante forjado tendrá un % de elongación superior a la impresa en las mismas condiciones de ensayo.

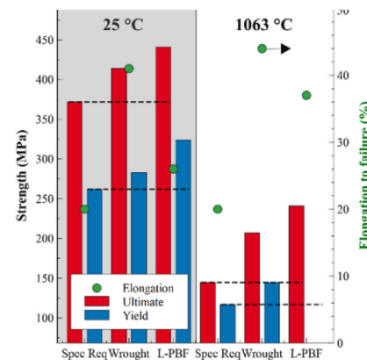


Fig. 34 Comparativa de las propiedades de la aleación C-103 fabricada por forjado y por L-PBF

Estas diferencias en cuanto al comportamiento mecánico muestran cómo, a pesar de ser el mismo material, el método de fabricación tiene un papel fundamental en las características mecánicas de estas debido a los cambios estructurales de la misma.

En la Fig. 35 se puede observar el comportamiento de la aleación C-103 fabricada mediante SLM sometida al esfuerzo de tracción, podemos ver que la aleación posee una baja capacidad de endurecimiento por deformación. Este comportamiento indica que existe la presencia de gran cantidad de dislocaciones y un recorrido medio libre bajo para los deslizamientos, esto indica que esta aleación no experimenta fuerte acritud.

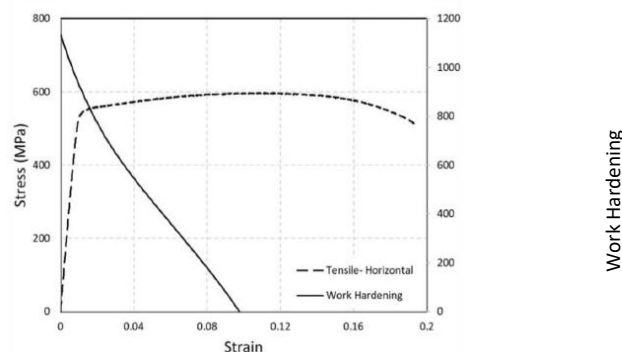


Fig. 35 Curva tensión-deformación a temperatura ambiente de la aleación de C-103 fabricada mediante L-PBF

Respecto a la fractura superficial [3], al igual que se ha comentado en el apartado 2.3 Aleación C-103, en la superficie de fractura aparecen “cavidades” y fisuras superficiales asociadas con los modos de transición de fractura dúctil a frágil (DBTT). En la parte ovalada

localizada en el cuello de las probetas se observa una deformación plástica anisotrópica, generada por la orientación del grano de esta.

En lo que concierne a la microestructura, se presentan diferencias respecto a los estudios presentados previamente a lo largo de este trabajo ya que, al tratarse de una aleación fabricada mediante un método de fabricación aditiva en lugar de un método convencional, la estructura del grano se verá altamente modificada en función de la dirección de construcción, noción que en otros casos no se había necesitado tener en cuenta. La anisotropía estructural es otra característica importante a tener en cuenta en el caso de las aleaciones metálicas procesadas por fabricación aditiva. En la Fig. 36 se muestra un mapa IPF (Inverse Pole Figure) en el que se representan la orientación los granos dependiendo de la dirección.

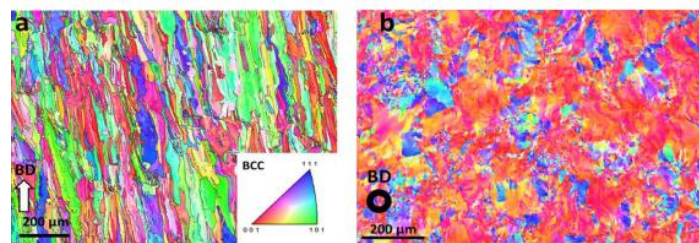


Fig. 36 Mapa IPF de una muestra (a) en la dirección paralela a la dirección de fabricación, (b) en la dirección perpendicular de la dirección de fabricación [3]

La estructura del grano es columnar, es decir, el eje longitudinal de los granos está alineado con la dirección de construcción como resultado de la transmisión de calor desde la placa de construcción. En toda la muestra se presenta una estructura BCC sin existencia de fases inestables. A diferencia de lo presentado por Sankar et al. [9], en donde todos los granos tenían una dimensión regular de entre 35-45 μm, en este estudio se observa que el tamaño medio de grano, cuando este es medido en la dirección de fabricación, es de 56 μm con una desviación estándar de 41 μm, siendo esta elevada desviación debida a la alta dispersión de tamaño de grano en la muestra, como puede observarse en Fig. 36 y Fig. 37.

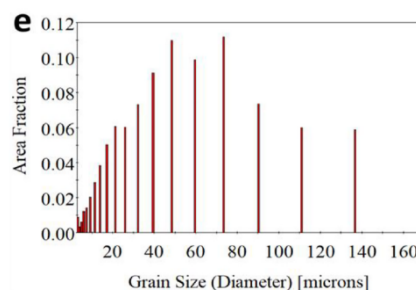


Fig. 37 Variación del tamaño de grano dependiendo de la zona para el caso de la estructura en la dirección paralela a la dirección de fabricación

Se observa abundancia de fronteras de bajo ángulo, menor de 10 °, ya que los bordes de grano no poseen ni fuerza, ni tiempo suficiente para dar lugar a un ángulo mayor, esto es

resultado de las altas velocidades de enfriamiento del proceso de la fabricación aditiva. Por esta misma razón existe una alta concentración de dislocaciones, debido a que no da tiempo a que las dislocaciones nucleadas se reorganicen para generar las paredes de una manera más “limpia”.

El estudio de la microestructura y propiedades mecánicas revela que las muestras fabricadas mediante fabricación aditiva presentan una alta resistencia, pero baja ductilidad debido a la presencia de dislocaciones, estructura celular y ángulos de frontera bajos. Aunque existe una pérdida de ductilidad, se sigue encontrando una fractura dúctil en las zonas libres de defectos, es decir, la falta de ductilidad y aumento de resistencia es intrínseca a la presencia de estos defectos.

En el estudio reciente presentado por Gradl et al. [2], se realiza un análisis exhaustivo acerca del uso de técnicas de fabricación aditiva para aleaciones con el objetivo de utilizarlas en el campo aeroespacial para aplicaciones ligadas a los sistemas de propulsión. Los métodos más utilizados con este fin son los comentados anteriormente en este trabajo: L-PBF (Laser Powder Bed Fusion) y LP-DED (Laser Powder Directed Energy Deposition) y entre las aleaciones estudiadas se encuentra la C-103, en este caso compuesta por Nb, Hf, Ti y Zr.

En este documento se refleja como el uso de los materiales refractarios con métodos de fabricación aditiva puede suponer una disminución de las propiedades mecánicas comparado con los métodos de fabricación tradicionales, entre otras razones por la existencia de microrroturas, así como consecuencia del crecimiento de grano a causa de las altas temperaturas. Esta situación existe en los metales refractarios, lo que supone que su uso en altas temperaturas resulte ineficiente debido a la estructura de grano fino resultante del uso de la fabricación aditiva. Para evitar este efecto, se menciona el método CDS, “Carbide-Dispersion Strengthened”, que está en desarrollo por la NASA y que tiene como objetivo conseguir precipitados en los bordes de grano para conseguir impedir el crecimiento de estos cuando se alcanzan las condiciones de operación y, por ende, mantener las propiedades mecánicas.

Con el objetivo de mantener las propiedades mecánicas de la aleación, se destaca, al igual que en los estudios de Corn et al. y de Sankar et al. [8], [9], la importancia del óxido de hafnio como precipitado en los bordes de grano. En este caso se consigue la precipitación de este compuesto mediante la adición de lo que denominan “dispersoids” que consiste en partículas de tamaño nanométrico que pueden ser mezcladas con el polvo inicial de la aleación y que permiten la precipitación de los óxidos durante el proceso de fabricación. En la Fig. 38 se pueden observar los precipitados de HfO_2 en los bordes de grano, similares a los obtenidos por Sankar et al. [9], sin embargo, no encontramos los precipitados en el interior del grano que estos reflejaron en su estudio. En este caso en el interior de los granos se observan partículas claras que se corresponden con los mencionados “dispersoids”.

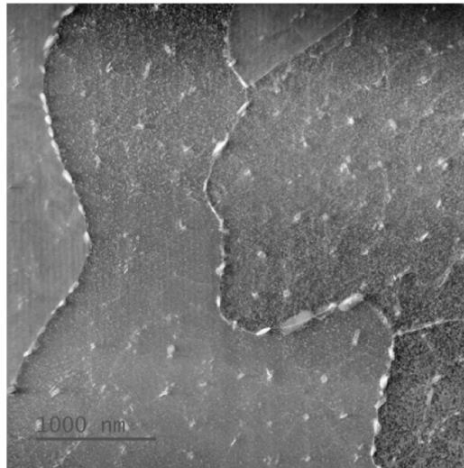


Fig. 38 Imagen TEM de una muestra de C-103 producida mediante L-PBF

Además de añadir compuestos que favorezcan la precipitación del óxido de hafnio, en este trabajo se llevó a cabo en la muestra un aliviado de tensiones a 1100 °C, que no generó crecimiento de grano, así como un ciclo HIP para mantener las propiedades de la aleación. Como resultado se obtiene una elevada densidad, así como propiedades mecánicas equiparables, e incluso superiores, a las obtenidas gracias al forjado, como ya se concluyó en el estudio de Awasthi et al. [3].

4. Comparativa de las características

En este estudio se han presentado diversas técnicas, encontradas en la bibliografía, para el procesado y fabricación de piezas con la aleación C-103. En este apartado se realizará una comparación entre todas las propiedades presentadas previamente para determinar qué técnica resulta más interesante atendiendo a diferentes criterios técnicos.

Como ya ha sido explicado, existen varios factores que afectan notablemente al resultado de una pieza fabricada con la aleación C-103. La función de la aplicación prevista para la pieza y las propiedades que se necesiten para ello, son los principales factores en cuenta para conseguir el resultado más exitoso en dicho contexto. Entre los factores clave que ha sido mencionados estarían la concentración de oxígeno en la pieza, la técnica de fabricación seleccionada y la temperatura de operación.

Las técnicas de fabricación presentadas en este estudio han sido la laminación en frío, el forjado, el prensado isostático en caliente (HIP) y la técnica de fusión selectiva por láser (SLM). Aunque en los estudios encontrados se presenta la técnica como L-PBF, al englobar esta la tecnología SLM y tratándose esta última de una tecnología con alto nivel de precisión, se entiende que los resultados podrán ser extrapolables.

En lo que respecta al análisis de las técnicas, la laminación en frío y la forja son las que conoceríamos como técnicas de fabricación clásicas, siendo estas del grupo de técnicas de fabricación mediante deformación plástica. A pesar de ser técnicas antiguas y muy empleadas con otros materiales, se ha demostrado que utilizando estas será posible fabricar piezas de la aleación C-103. Sin embargo, el uso de estas técnicas implicará unas etapas de post procesado en las cuales se retirará materia de la pieza fabricada inicialmente para obtener la pieza final con las características deseadas. Cuando se trata de otros metales esta etapa no supondría problemas, no obstante, al tratarse de una aleación refractaria, el proceso resulta difícil y caro, siendo en ciertos casos incluso imposible el procesado de las piezas. Por ello las técnicas de fabricación han seguido evolucionando, dando a conocer la posibilidad del uso de tecnologías como el HIP o el SLM para la fabricación de las aleaciones refractarias. El empleo de estas tecnologías relativamente nuevas ha facilitado el incremento en el uso de aleaciones como la C-103 en la industria.

En la bibliografía se pueden encontrar los datos sobre las propiedades mecánicas resultantes de realizar ensayos de tracción. Estos resultados han sido seleccionados de manera que puedan ser comparables y que permitan obtener conclusiones globales que posteriormente servirán para evaluar la idoneidad de cada una de las técnicas dependiendo del proyecto.

4.1. Concentración de oxígeno

En primer lugar, se ha decidido reflejar la importancia de la composición de oxígeno en las propiedades mecánicas. Los datos han sido obtenidos del estudio de Sergi et al. [15] y han sido presentados en la Tabla 4.1. En este caso todas las propiedades han sido determinadas para varias chapas de C-103, fabricadas mediante el proceso de laminado en frío, que tienen concentraciones de oxígeno de entre 100 ppm y 2500 ppm.

Tabla 4.1 Propiedades mecánicas para varias placas fabricadas por la técnica de laminado en frío con diferentes concentraciones de oxígeno [9]

Oxígeno (ppm)	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)
100	358	466	45.00
400	311	446	41.25
500	304	427	33.75
1000	299	400	31.25
2500	284	390	25.00

Las propiedades mecánicas estudiadas, tanto el límite elástico, como la resistencia a la tracción y la elongación varían gradualmente dependiendo de la concentración de oxígeno presente. Se alcanzan los valores más elevados en el caso de poseer la menor concentración de oxígeno. Los resultados se han representado gráficamente en la Fig. 39.

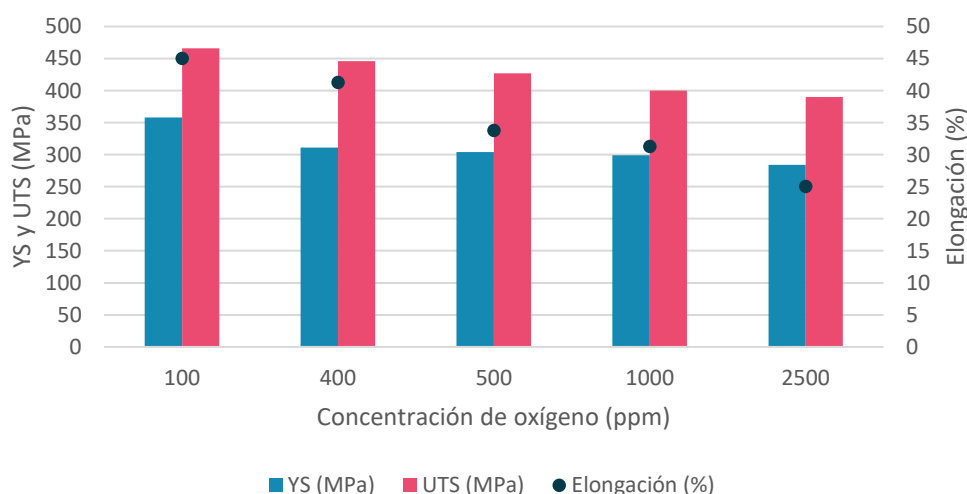


Fig. 39 Comparativa de las propiedades mecánicas en función de la concentración de oxígeno

Se observa por lo tanto que las tres propiedades mecánicas estudiadas se ven notablemente perjudicadas por la presencia de oxígeno. Como se expone en el estudio de Sankar et al. [9], la presencia de oxígeno solo produce un aumento de la dureza de la pieza, principalmente en la región en la que se forman los precipitados, fomentando así la fragilidad de esta. El resultado es coherente con lo abordado a lo largo de este trabajo, siendo el oxígeno presente en la aleación, así como en la atmósfera en la que se fabrica la pieza, uno de los factores críticos determinante de las capacidades mecánicas del material.

4.2. Técnica

En la Tabla 4.2 se han presentado valores obtenidos en múltiples estudios para la aleación C-103 habiendo sido esta fabricada utilizando diferentes tecnologías. Se han seleccionado estos valores en concreto ya que en todos los casos la concentración de oxígeno en la pieza estudiada se encontraba en torno a 400 ppm, sirviendo por ende estos datos para realizar una primera comparación de las propiedades mecánicas de las tecnologías estudiadas.

Tabla 4.2 Comparativa de las propiedades mecánicas para diferentes técnicas

	Oxígeno (ppm)	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)	Autor
Laminado	400	311	446	41.25	Sankar et al., 2013 [9]
Forjado	500	342	481	34.00	Awasthi et al., 2022 [3]
HIP	371	325	450	28.00	Sergi et al., 2022 [15]
L-PBF	400	540	595	19.30	Awasthi et al., 2022 [3]

Examinando la información de la Tabla 4.2 se puede observar como el límite elástico (YS), así como la resistencia a la tracción de las tres primeras técnicas se encuentran próximos, siendo notablemente superior en el caso de L-PBF. Sin embargo, en el caso de la elongación, el valor más elevado se ha obtenido en el laminado en frío y el más bajo en el caso de L-PBF. Con los datos presentados podemos por lo tanto afirmar que la fabricación mediante la técnica de L-PBF da como resultado una pieza rígida y resistente, siendo este método de fabricación el más adecuado en el caso de necesitar una pieza que vaya a ser expuesta a un gran esfuerzo de manera continuada; la fabricación mediante laminado en frío no proporciona grandes propiedades de resistencia, sin embargo, sería adecuado su uso en el caso de requerirse mayor deformación sin llegar a la fractura.

4.3. Temperatura de trabajo

La influencia de las técnicas de fabricación en las propiedades del material ya ha sido estudiada y comentada en el apartado anterior, no obstante considerar la temperatura de trabajo a la que se utilizará el material resulta igualmente crucial para asegurar el rendimiento y durabilidad de la pieza.

Las mismas propiedades que han sido estudiadas de forma general en el apartado 4.1, a excepción de para la técnica de laminado en frío, han sido también estudiadas por Gradl et al. y Philips et al. [2], [20]. Estos se centraron en obtener las propiedades para diferentes técnicas de fabricación a temperatura ambiente, así como a una temperatura elevada, superior a 1000 °C. Se han incluido en las tablas los valores obtenidos por Philips et al. [20], sirviendo estos para validar los datos presentados por Gradl et al [2] ya que ambos datos reflejan valores en el mismo orden de magnitud.

Concretamente, en el estudio de Philips et al. [20], además de tenerse en cuenta diferentes métodos de fabricación y diferentes temperaturas, se tuvo en cuenta la dirección en la que las propiedades habían sido medidas en la pieza. La dirección en la que se realiza la determinación de las propiedades está indicada, en la Tabla 4.3 y la

Tabla 4.4, para las técnicas de L-PBF y HIP, ya hemos comentado que especialmente la primera tiene un comportamiento muy anisotrópico. Tratándose de un material anisotrópico, y queriendo realizar un estudio de las opciones de fabricación, la dirección puede ser relevante en el momento de determinar la posición de la pieza en la máquina de fabricación. Por ejemplo, en el caso de L-PBF, al tratarse de una fabricación por capas y a partir de un modelo CAD, se podrá fácilmente orientar la pieza en la máquina en función de las propiedades que se deseen obtener.

Tabla 4.3 Comparativa de las propiedades mecánicas para diferentes técnicas medidas a 25 °C [20]

	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)
Especific. Min.	262	372	20
Forjado	283	411	41
Forjado ¹	288	413	41
HIP X-Y	325	444	26
HIP Z	373	472	32
L-PBF X-Y	438	533	30
L-PBF Z	430	527	29

Tabla 4.4 Comparativa de las propiedades mecánicas para diferentes técnicas medidas a 1093 °C [20]

	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)
Especific. Min.	110	145	20
Forjado	168	209	44
Forjado ²	145	200	44
HIP X-Y	-	222	35
HIP Z	-	244	37
L-PBF X-Y	191	257	26
L-PBF Z	188	238	20

Habiendo sido presentados los valores en las tablas, con el objetivo de llevar a cabo una comparación detallada de las propiedades, así como de las tecnologías y temperaturas de trabajo, se han graficado cada una de las propiedades individualmente para ambas temperaturas simultáneamente. En estos gráficos se comparan las diferentes técnicas el dato definido como “especificación mínima”, que se corresponden con las mínimas propiedades que debería tener el material para poder trabajar en las condiciones presentadas. Esta

¹ Este dato ha sido obtenido por Gradl et al. [2] para una pieza forjada, habiendo sido medidas sus propiedades a 25 °C.

² Este dato ha sido obtenido por Gradl et al. [2] para una pieza forjada, habiendo sido medidas sus propiedades a 1063 °C.

especificación es un estándar para las aleaciones de base niobio con hafnio y titanio, en formato barra y alambre definida por ASTM Internacional [21].

En primer lugar, se compara el límite elástico, para realizar este análisis se presentan los datos en la Fig. 40. Todos los casos de las diferentes técnicas muestran valores de límites elásticos superiores a la especificación mínima. En el caso de forjado estos valores se encuentran muy próximos cuando se miden a temperatura ambiente y más distantes a altas temperaturas, siendo en todo caso el valor de forjado más favorable que el mínimo especificado.

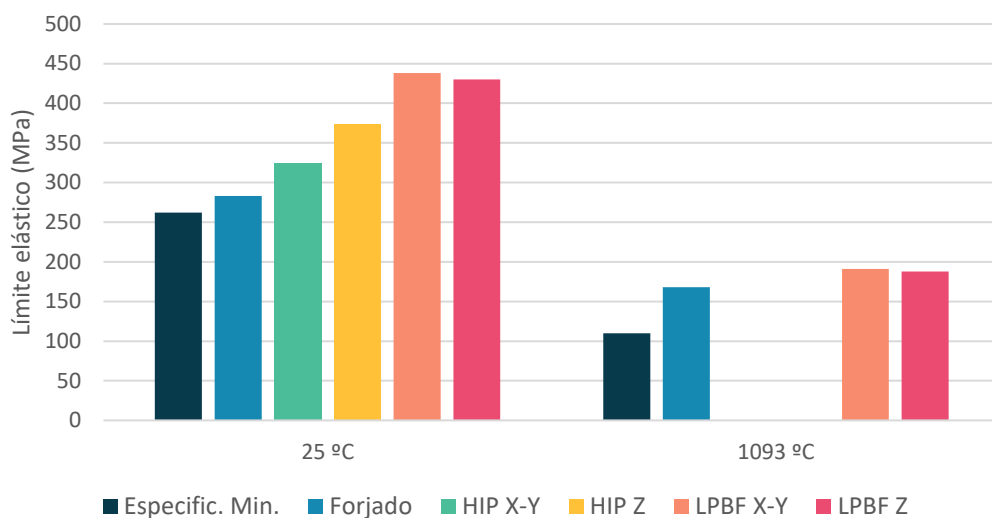


Fig. 40 Comparativa del límite elástico para las diferentes técnicas

Como ya se comentó previamente, el caso en el cual se obtiene un mejor resultado es empleando la fabricación mediante L-PBF. Se puede observar como el límite elástico se ve reducido a aproximadamente la mitad para todos los casos cuando, en lugar de ser este determinado a temperatura ambiente, pasa a ser medido a una temperatura de 1093 °C. Cabe destacar que las diferencias entre los valores del límite elástico existentes a 25 °C, donde todos los valores de las diferentes técnicas se encuentran entre 275 MPa y 450 MPa, quedan suavizados cuando estos se miden a 1093 °C, donde todos los valores están entre 150 MPa y 200 MPa. No se disponen datos del límite elástico a altas temperaturas para el caso de HIP, sin embargo, viendo que en el resto de los datos la tendencia se mantiene, pero reducida, se podría deducir que en el caso de la técnica HIP los resultados serían similares.

La técnica que presenta un mayor límite elástico es L-PBF, en esta comparación además se puede precisar que la dirección en la que este valor es mayor es en el eje X-Y, alcanzándose un límite elástico de 438 MPa para 25°C y de 191 MPa para 1093 °C frente a los 430 MPa y 188 MPa respectivamente en el caso del eje Z. Se comprueba por lo tanto que esta propiedad, aunque varía con la dirección, no presenta valores muy diferentes en función de la dirección. Por otra parte, para la técnica HIP se obtiene como valor del límite elástico a 25

°C en el eje X-Y de 438 MPa, a diferencia de los 373 MPa en el eje Z, por lo que para utilizar esta técnica sí que debería ser un factor a tener en cuenta.

La empresa AMtrinsic [22] ha realizado un estudio en el cual se comparan los límites elásticos para diferentes temperaturas entre la técnica de forjado y la técnica de L-PBF, esta comparativa es la presentada en el gráfico de la Fig. 41. En este gráfico se observa como para cualquier temperatura, el límite elástico de la aleación C-103 fabricada mediante L-PBF es superior al de la aleación forjada. Inicialmente la diferencia es de aproximadamente 100 MPa, esta diferencia se incrementa notablemente en el rango de 600 °C a 1100 °C, donde se alcanza una diferencia de 200 MPa, para finalmente acabar en valores muy cercanos a partir de 1600 °C. La curva de forjado comienza a cambiar su tendencia a partir de un valor de temperatura de en torno a 1300 °C, esto podría ser debido a haber alcanzado la temperatura de recrystalización, que según presenta Awasthi et al. [3], se encontraría a 1275 °C. El gráfico demuestra nuevamente que la técnica L-PBF presenta un comportamiento superior, incluso a elevadas temperaturas.

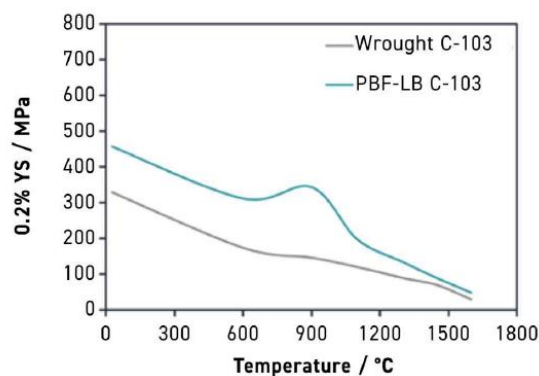


Fig. 41 Comparativa del límite elástico entre la técnica de forja (gris) y la técnica de L-PBF (azul) a diferentes temperaturas [22]

Se concluye por lo tanto que, en cuanto al límite elástico, todas las técnicas superan el valor de especificación mínimo, siendo destacable los resultados obtenidos para el método L-PBF independientemente de la dirección en la que se realice la medida, así como la temperatura a la que se lleve a cabo esta.

En segundo lugar, se analiza la resistencia a tracción, para realizar este análisis se presentan los datos en la Fig. 42 a las dos temperaturas de referencia. De nuevo se observa como todos los valores medidos superan a la especificación mínima para ambas temperaturas, siendo los valores más altos los alcanzados para la técnica L-PBF, seguidos de la técnica HIP y de la forja. Se obtienen conclusiones análogas a las obtenidas para el límite elástico acerca de la influencia de la temperatura y de la dirección de fabricación.

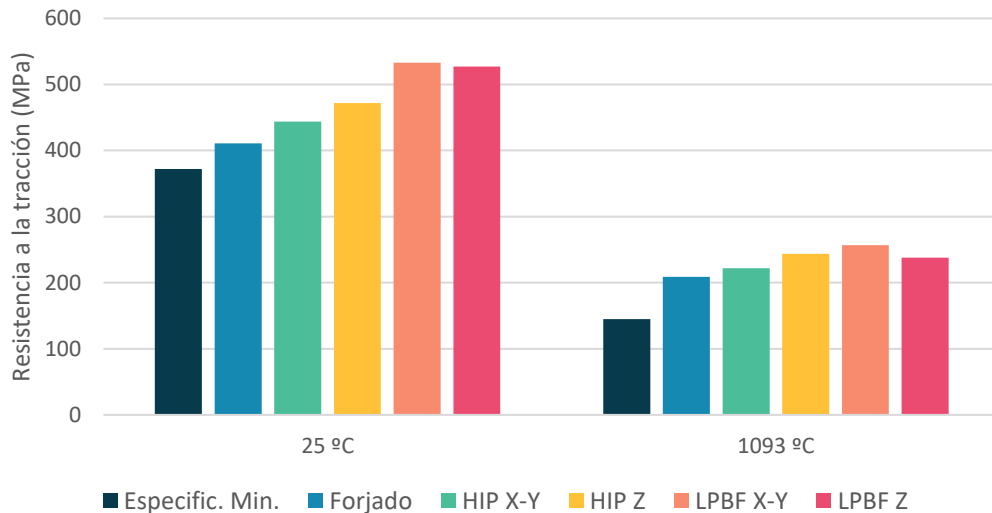


Fig. 42 Comparativa de la resistencia a la tracción para las diferentes técnicas

El análisis de límite elástico y resistencia a tracción indican que una pieza de C-103 fabricada mediante cualquiera de los métodos trabajará de manera adecuada, tanto a temperatura ambiente como a 1093 °C. Las buenas capacidades resistentes del material a altas temperaturas reflejan la estabilidad térmica de este, siendo capaz de soportar esfuerzos significativos, manteniendo en todo momento su integridad estructural sin degradarse o deformarse permanentemente a temperaturas inferiores a 1093 °C.

Por último, se analiza el porcentaje de elongación que ha sufrido el material al realizar el ensayo de tracción, para realizar este análisis se presentan los datos en la Fig. 42.

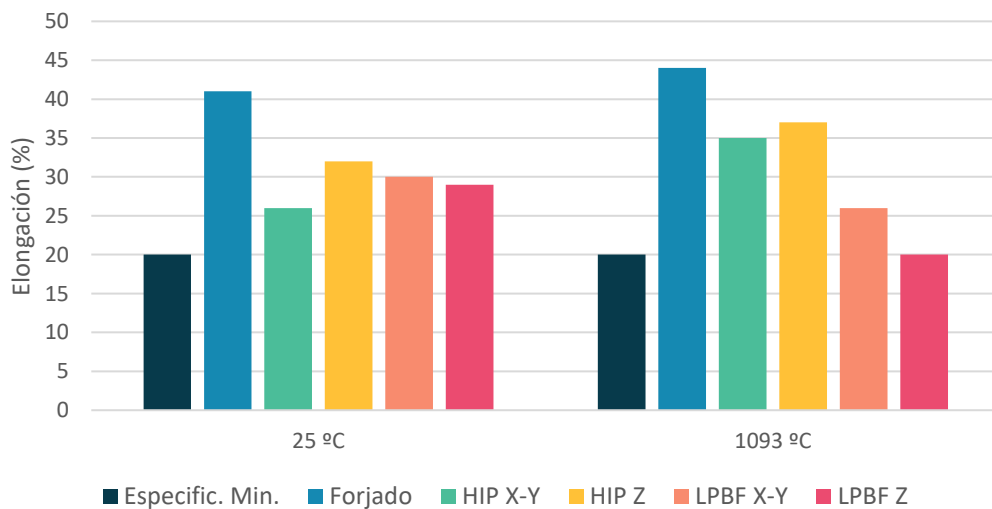


Fig. 43 Comparativa de la elongación para las diferentes técnicas

En este caso se ve como, a diferencia de lo que ocurría con el límite elástico y la resistencia a tracción, los valores de elongación a 1093 °C superan a los obtenidos para la temperatura ambiente. En concreto cuando se trata de L-PBF, la elongación a altas temperaturas alcanza un 20 %, valor que coincide con el de la especificación mínima. Cuando

se trata de forjado y HIP, los valores a altas temperaturas son superiores a los alcanzados a 25 °C, siendo en todo caso mucho superiores a la especificación mínima. La técnica de forjado es la que refleja el valor máximo a 1093 °C, siendo este 44 %, es decir, más del doble de lo que se alcanza con la técnica L-PBF.

Los valores obtenidos para la técnica de forjado se justifican ya que, gracias al proceso de forja, se habrá producido un proceso de deformación plástica, lo que permitirá el refinamiento de la microestructura, siendo esto reflejado por la reducción de porosidades, así como el alineamiento de los granos en direcciones favorables. Todo ello resulta en aumento de la ductilidad de la pieza y por ende valores mayores de elongación respecto a otras técnicas.

Estos datos reflejan como el método que da como resultado una pieza más dúctil es el forjado, independientemente de la temperatura a la que se realice la medida, resultando interesante en el caso de ser necesario que el material pueda deformarse sin llegar a romperse. Sin embargo, los datos presentados para la técnica de L-PBF concuerdan con los obtenidos para las propiedades resistivas, ya que confirman la capacidad de las piezas fabricadas mediante este método para resistir a cualquier temperatura sin llegar a deformarse y también se concluye que la aleación C-103 obtenida por fabricación aditiva cumple los mínimos de ductilidad exigidos tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura.

A lo largo de este análisis no se han presentado datos sobre la laminación en frío, aunque sus propiedades mecánicas a temperatura ambiente si fueron presentadas en la Tabla 4.2. Como se pudo observar, las características mecánicas obtenidas para este método eran inferiores a las de la forja. Por esta razón se asume por analogía, que los resultados relativos al desempeño de esta técnica a altas temperaturas hubieran sido resultados similares a los obtenidos para forja, o incluso inferiores.

4.4. Global

A partir de los datos analizados, así como los estudios realizados y las conclusiones obtenidas de ellos, se puede llevar a cabo una comparación de manera global de las distintas técnicas de fabricación presentadas. Cada técnica presenta características particulares que permiten definir el nivel de adecuación de esta a las necesidades específicas del proyecto.

El laminado en frío, junto con el forjado, resultan ser las técnicas menos adecuadas para fabricar piezas de la aleación C-103. Las dos técnicas implican deformación plástica y aunque son muy utilizadas y totalmente dominantes a nivel industrial en la actualidad, no permiten obtener propiedades mecánicas a la altura del resto de las técnicas más novedosas. Estas técnicas permiten obtener unos valores de resistencia y ductilidad aceptables a temperatura ambiente, incluso siendo superiores a la especificación mínima, sin embargo, su desempeño a altas temperaturas no es equiparable al alcanzado con las técnicas HIP o L-PBF.

La técnica Hot Isostatic Pressing (HIP) ofrece un buen rendimiento, logrando una alta homogeneidad en la estructura granular, formándose granos equiaxiales y finos, y alcanzando una densidad relativa del 99.6% [20]. Aunque sus capacidades mecánicas son superiores a las presentadas por el forjado y laminado en frío, especialmente a temperatura ambiente, sus propiedades tienden a disminuir a temperaturas elevadas, aunque siempre se mantienen dentro de las especificaciones mínimas requeridas. Esta técnica presenta varias ventajas frente a los métodos tradicionales ya permite controlar el oxígeno durante el proceso de fabricación y, además, a diferencia de L-PBF, permite el uso de polvo de C-103 con diferentes tamaños de partículas.

La técnica Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) destaca como la técnica más novedosa y que ofrece mejores resultados en términos de resistencia. Esta técnica resulta eficiente permitiendo la fabricación de piezas con geometrías complejas, acabados superficiales finos y densidades relativas de 99.95 % [20]. Esta técnica, al igual que en el caso de HIP, permite controlar la atmósfera de fabricación y por lo tanto la cantidad de oxígeno. La fabricación mediante L-PBF resulta interesante ya que posteriormente a la fabricación de las piezas, estas pueden ser sometidas a postprocesados como un proceso HIP, un aliviado de tensiones (SR) o incluso ambos. En el estudio de Mireles et al. [23], se presentan resultados relativos a la fabricación mediante L-PBF, así como a la combinación de métodos de fabricación. Los resultados de los ensayos han sido presentados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Comparativa de las propiedades a 25 °C para combinaciones de técnicas [23]

	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongación (%)	Dureza Rockwell
L-PBF	560.43	410.94	16.67	93 HRB
L-PBF + SR	410.50	334.90	20.79	-
L-PBF + SR + HIP	452.46	326.03	18.88	83 HRB

Previamente se había destacado como la elongación de la aleación obtenida mediante L-PBF no resultaba destacable, en la Tabla 4.5 se refleja cómo, si además de la fabricación se somete a la pieza a un proceso de aliviado de tensiones (SR), la elongación aumenta de un 16.67 % a un 20.79 %. Al realizar este procesado la ductilidad ha aumentado, sin embargo, las otras propiedades se han visto reducidas. Con el objetivo de intentar incrementar las propiedades de resistencia, se somete a la aleación previa a un proceso HIP adicional, de esta manera se reduce ligeramente la elongación, siendo aún superior a la de la pieza sin postprocesado, y se consigue incrementar el límite elástico. Además, al aplicar un proceso HIP, se conseguirá reducir la anisotropía de la pieza. Dependiendo del uso que se quiera dar a la pieza, estos procesos posteriores podrán o no resultar interesantes.

En resumen, mientras que el forjado y el laminado en frío siguen siendo adecuados para ciertas aplicaciones, el L-PBF y el HIP ofrecen ventajas destacables en términos de propiedades mecánicas y adaptabilidad a condiciones exigentes. La técnica L-PBF, especialmente cuando se combina con tratamientos posteriores, no solo supera las

propiedades de los métodos tradicionales, sino que también asegura una mayor versatilidad. La elección del método dependerá de los requisitos específicos de la aplicación y de las propiedades deseadas.

5. Técnica elegida

Entre las técnicas estudiadas, se ha optado por la fabricación aditiva, de la aleación C-103, mediante Laser Powder Bed Fusion (L-PBF), teniendo en cuenta que la pieza que se va a fabricar será parte del sistema de propulsión de un cohete. La pieza ha sido elegida por la empresa Aenium Engineering S.L., que dispone en sus talleres de máquinas específicas para la técnica SLM.

La técnica SLM ha demostrado ventajas significativas en cuanto a simplicidad del método, reducción del gasto de materia prima, así como excelentes propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas. La posibilidad de optimizar la fabricación de piezas complejas, como las que suelen ser realizadas con la aleación C-103, hace de esta técnica la opción adecuada.

Una vez seleccionado el método de fabricación, se llevará a cabo un estudio de mercado para identificar las opciones disponibles, tanto en términos de materia prima como de empresas, que permitan realizar la fabricación de la pieza utilizando la técnica elegida.

El método L-PBF, que se empleará para la fabricación de la pieza, ha sido ampliamente estudiado y utilizado en las últimas décadas. Sin embargo, la influencia de los parámetros necesarios para una correcta fabricación, así como su impacto en el éxito del proceso, sigue siendo objeto de estudio en la actualidad.

5.1. Parámetros críticos en la fabricación

Como se comenta en el libro de Yadroitsev et al. [24], existen más de 130 variables que deben ser tenidas en cuenta en la fabricación mediante L-PBF. Las propiedades pueden ser clasificadas en cuatro grandes grupos: propiedades relacionadas con la máquina, propiedades relacionadas con el material, parámetros del proceso y parámetros de postratamiento. En la Fig. 44 se refleja un diagrama de los parámetros que influyen en el producto final dividiendo estos en los cuatro grandes grupos mencionados.

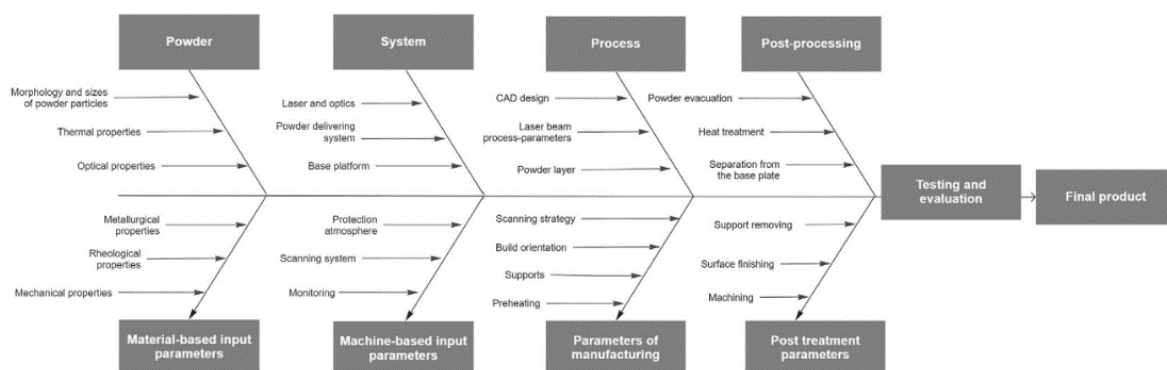


Fig. 44 Parámetros de influencia en la fabricación mediante L-PBF [24]

Estas variables son objeto de estudio, ya que su relación no es lineal, lo que complica la comprensión de cómo la modificación de un único parámetro puede afectar al conjunto al completo. De manera general, la alteración de uno de los parámetros supone resultados impredecibles en la pieza fabricada. Por ello será necesario tener experiencia previa y formación para intentar asegurar una fabricación exitosa, en este trabajo se colaborará por lo tanto con la empresa Aenium Engineering S.L.

La empresa Aenium Engineering S.L. está especializada en la realización de componentes industriales mediante diferentes técnicas de fabricación aditiva, así como el desarrollo e investigación de nuevos materiales. Esta empresa será la encargada de proponer la pieza que se quiere fabricar e indicar la máquina disponible que será utilizada para ese fin. Aenium Engineering S.L. lleva años trabajando con la técnica L-PBF, lo que permitirá optimizar el proceso y reducir al máximo las iteraciones necesarias para desarrollar la pieza.

5.2. Limitaciones ligadas a la fabricación

Para llevar a cabo la fabricación de la pieza, la empresa Aenium Engineering S.L. dispone de la máquina de SLM de la marca EOS EOSINT M280, así como dispone de la aleación C-103 en formato polvo. La aleación con la que se ha contado posee unas propiedades definidas por el fabricante, estas han sido utilizadas para la optimización del uso de polvo en el proceso de fabricación. El fabricante del que se ha adquirido el polvo que será empleado es AMtrinsic [22].

La aleación de C-103 que ha sido adquirida [22] tiene una composición próxima a la que se define en la bibliografía como Nb-10Hf-1Ti. La composición de la aleación comercial tiene base de niobio con un 9.8 % de hafnio, 1 % de titanio, y 0.3 % de zirconio, así como una concentración de oxígeno de 267 ppm. Como ya se estudió previamente, esta cantidad de oxígeno es un valor relativamente bajo, y que permitirá alcanzar elevadas propiedades mecánicas en la pieza fabricada. La distribución de los elementos en una pieza fabricada mediante L-PBF, utilizando esta aleación C-103, es la presentada en la Fig. 45, donde se observan, gracias a un mapa EDX la sección de una probeta, indicando con diferentes colores las zonas donde se encuentra el Nb, Hf y Ti.

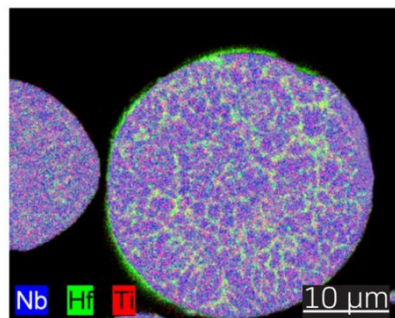


Fig. 45 Distribución de los elementos en la sección una pieza fabrica mediante L-PBF con la aleación C-103

Como se observa en la Fig. 45, la distribución de los elementos en la pieza es relativamente homogénea, suponiendo esto la reducción de la anisotropía estructural. Analizando en detalle la distribución, se puede destacar la existencia de estructuras dendríticas, en las cuales se encuentra niobio, estando presente el hafnio en las regiones inter-dendríticas, como se muestra en la Fig. 46. El titanio y circonio se encuentran repartidos de manera totalmente homogénea en la sección.

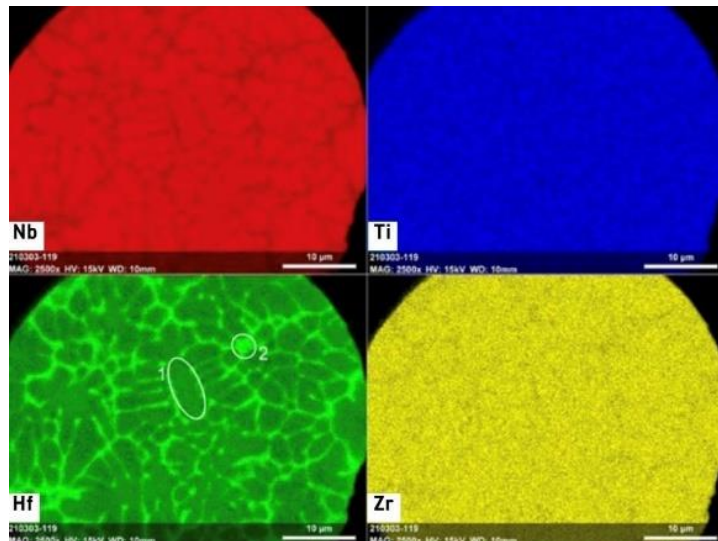


Fig. 46 Imagen EDX de la sección de una pieza fabrica mediante L-PBF con la aleación C-103 [25]

Por otra parte, se observa como mediante el uso de este polvo se consiguen obtener piezas compactas y sin huecos ni defectos, pudiendo incluso resultar innecesario llevar a cabo una etapa posterior de procesamiento.

Entre las características que el fabricante menciona acerca del polvo está su excelente capacidad para fluir, la elevada “tap density” (densidad de polvo asentado), la esfericidad de las partículas de polvo y la estrecha distribución granulométrica, es decir, la variación en el tamaño y forma de las partículas es mínima. [22]. La esfericidad de las partículas es una propiedad imprescindible para asegurar tanto el flujo del polvo como una distribución homogénea de este en cada una de las capas necesarias en la fabricación mediante L-PBF [25].

La cantidad de material que ha sido comprada es de 5 kg, teniendo en cuenta su elevado precio en el mercado y las dificultades existentes para conseguir obtenerlo. Se intentó comprar por el Departamento de Ingeniería de los Materiales algunas probetas para comenzar la caracterización del material, sin embargo, debido al elevado precio y la necesidad de comprar grandes cantidades de producto se abandonó esta vía de trabajo.

A modo de referencia, se muestran en la Tabla 5.1 los precios proporcionados por varias empresas para una única barra de una longitud de 10 cm. Además, en todos los casos, por razones logísticas, la cantidad mínima de barras que podían enviar oscilaba entre 4 y 7 barras. Para este estudio el precio de la materia prima tiene un papel principal, es por ello por

lo que la aleación C-103 se utiliza con métodos de fabricación aditiva, ya que estos permiten la optimización del polvo utilizando de manera que no es necesario realizar un procesado posterior excesivo.

Tabla 5.1 Presupuestos de diferentes proveedores de la aleación C-103

Diámetro (cm)	Western Alloys Co. (\$)	Stanford Advanced Materials (\$)
3	651	1096
4	1157	1899
5	1808	2866

La fabricación aditiva mediante Selective Laser Melting (SLM) ha revolucionado la industria manufacturera. En dominios tales como el de la aeronáutica y aeroespacial ha permitido la producción de geometrías con un nivel de complejidad elevado utilizando materiales metálicos y obteniendo como resultado piezas con propiedades mecánicas iguales o incluso superiores a las obtenidas empleando los métodos de fabricación tradicionales.

Por otra parte, el método SLM supone el fundido únicamente del polvo deseado, siendo el resto del polvo presente en la cámara un exceso que puede ser utilizado en posteriores fabricaciones, ya que sus propiedades no se ven alteradas. Este exceso de polvo es necesario puesto que permite sostener la pieza durante el proceso de fabricación, reduciendo así la necesidad de añadir en el diseño soportes que suponen la pérdida de materia prima, así como la necesidad de un procesado posterior para su eliminación. Es decir, mediante el uso de la técnica SLM se ha conseguido optimizar el uso tanto de la materia prima como de los costes, consiguiendo resultados con altos niveles de calidad sin tener que recurrir a múltiples etapas de procesado posterior a la fabricación.

Esta tecnología ha encontrado su dominio de aplicación en la industria aeroespacial, pero también en la industria de automoción, médica y energética. Es por ello por lo que, en los últimos años, al igual que se ha visto un notable crecimiento en el uso de esta tecnología en las diferentes industrias, también se ha visto incrementado el número de empresas dedicadas a la fabricación de las máquinas necesarias para utilizar el método SLM.

La propuesta de la empresa Aenium Engineering S.L., teniendo en cuenta que el material a utilizar es el C-103 y el proceso empleado será SLM, es la fabricación de una pieza destinada a la industria aeroespacial. En la industria aeroespacial, los metales y aleaciones refractarias se utilizan ya que, como se ha explicado previamente, presentan propiedades excepcionales a altas temperaturas. En concreto la aleación C-103 es empleada para la fabricación de piezas relacionadas con la propulsión, como las que pueden observarse en la Fig. 47, en la cual se muestran piezas fabricadas mediante los métodos L-PBF y EBM.



Fig. 47 Ejemplos de componentes fabricados mediante L-PBF y EBM de material C-103 [26]

La pieza que se va a fabricar en la empresa Aenium Engineering S.L., es una tobera convergente-divergente, similar a las presentadas en la Fig. 47 teniendo esta las dimensiones presentadas en Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Dimensiones de la pieza a fabricar

Diámetro	76	mm
Altura	130	mm

Teniendo en cuenta las dimensiones de la pieza, la máquina a utilizar, así como la cantidad de polvo disponible y el precio de este, se decide que, para poder fabricar la pieza deseada, será necesario realizar una adaptación de la máquina disponible para lograr fabricar de manera exitosa la pieza.

5.3. Adaptación de la máquina

La máquina disponible en Aenium Engineering S.L. es de la marca EOS, EOS es una de las empresas pioneras en la impresión 3D, tanto para muestras metálicas como plásticas. Fue fundada en 1989 en la ciudad de Múnich, Alemania, y propone multitud de soluciones para la fabricación aditiva, siendo propuesta la primera opción de impresión 3D metálica en el año 1995, con el sistema EOSINT M250. Sus impresoras de la serie EOS M, son reconocidas por su precisión y fiabilidad, siendo de las más empleadas para la fabricación de piezas metálicas. Las máquinas de la serie EOS M están destinadas a la fabricación mediante DMLS, “Direct Metal Laser Sintering”, tecnología que engloba la fabricación mediante SLM. La máquina para la que se diseñará la adaptación es la EOS EOSINT M280, presentada en la Fig. 48.



Fig. 48 Máquina EOS EOSINT M280

La máquina dispone de una cámara de fabricación en la cual encontramos las tres cubetas que serán empleadas para llevar a cabo el proceso SLM. Estas cubetas cuentan con unos pistones debajo de unas placas metálicas que permiten que estas se desplacen de manera vertical, hacia arriba o hacia abajo, dependiendo del momento del proceso en el que se encuentren. Las cubetas que encontramos, de derecha a izquierda en la Fig. 49, son la cubeta de almacenamiento, la cubeta de fabricación y la cubeta de recogida.

- Cubeta de almacenamiento: esta se encontrará llena de la materia prima en formato polvo al iniciarse el proceso de fabricación. Inicialmente la placa metálica de esta cámara se encuentra en la posición baja, permitiendo el almacenamiento del polvo, teniendo que alcanzar este el borde de la cubeta antes del inicio de la fabricación.
- Cubeta de fabricación: la pieza se irá formando sobre la placa metálica de esta. Inicialmente se encuentra en la posición alta, estando alineada la placa con el borde de la máquina.
- Cubeta de recogida: esta se encuentra vacía, tiene unas dimensiones muy inferiores a las otras dos cubetas y permite recoger el exceso de polvo que surge durante el proceso de fabricación. Esta cubeta no cuenta con un pistón para desplazarse, se suele emplear una cubeta extraíble que se fija a la máquina durante el proceso para permitir la recuperación del polvo al finalizar la fabricación.

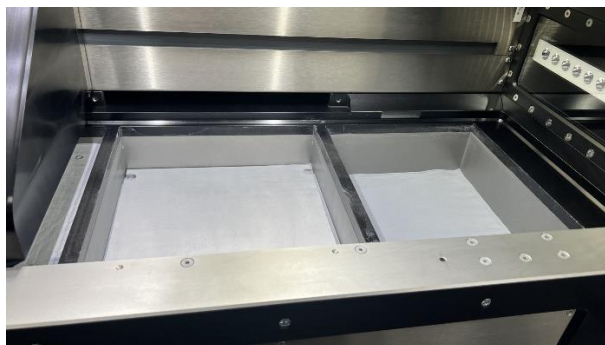


Fig. 49 Cámara de fabricación de la máquina

Para poder llevar a cabo el proceso de fabricación es necesario contar con una cuchilla o “recoater” que permita desplazar el polvo de la cubeta de almacenamiento a la cubeta de fabricación, de esta forma se irán creando las capas de polvo que irán siendo fundidas y darán lugar a la pieza deseada. Al finalizar el proceso, la pieza se encontraría en la cubeta de fabricación cubierta totalmente por polvo que estará en exceso.

Las dimensiones de la cubeta de fabricación son de 254x254x320 mm, es decir, un volumen de 20644 cm³. La cantidad de polvo disponible es de 5 kg, teniendo en cuenta el valor de densidad de 8.85 g/cm³ [5], se obtiene que el volumen que puede ser llenado con el polvo disponible es de 565 cm³. Por ello, si se quisiese completar la fabricación con la máquina disponible y de manera correcta, sería necesario llenar la cubeta y por lo tanto disponer de un total de 182.70 kg de materia prima. Esto supone un problema, ya que únicamente se dispone de 5 kg de C-103, debemos tener en cuenta el alto precio del polvo, lo que ha hecho que la empresa se abastezca de la cantidad de polvo necesaria para fabricar la pieza requerida, por ello será necesario realizar una adaptación de la máquina para conseguir fabricar la pieza descrita en la Tabla 5.2 utilizando la materia prima disponible.

Con el fin de comenzar el proceso de adaptación, se han tomado medidas precisas de la máquina. El objetivo de la adaptación es fabricar un sistema que se ajuste al sistema de pistones ya existente, que pueda ser colocado y retirado de la máquina sin dificultad y sin comprometer el perfecto funcionamiento de la máquina en situaciones futuras. Para ello se realizan las medidas en la máquina y se modeliza, de manera simplificada en el programa CATIA V5, la parte de la cámara de fabricación sobre la que se colocará el sistema, siendo así posible observar el resultado y realizar ajustes previos a la fabricación. En la Fig. 50 se muestra el modelo de la cámara de fabricación de la máquina en CATIA V5.

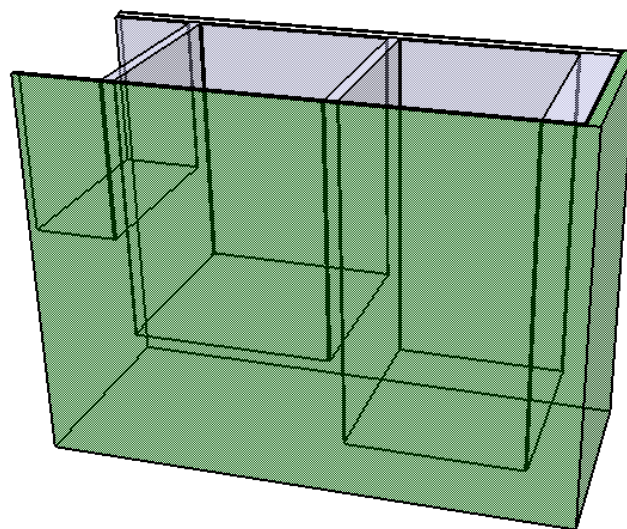


Fig. 50 Modelo de la cámara de fabricación en CATIA V5

Una vez realizadas las medidas observamos cómo la cubeta de almacenamiento tiene unas dimensiones distintas que las de la cubeta de fabricación, así como los bordes de ambas cubetas se encuentran redondeados y existen chaflanes para crear continuidad entre el plano superior, correspondiente con el borde de las cubas, y el plano superior de la máquina. El detalle de estos elementos tanto del modelo realizado en CATIA V5 como de la máquina se muestra en la Fig. 51. Por otra parte, se diseña una zona destinada a la cubeta de recogida, sin embargo, no se realiza con mucho detalle ya que el sistema diseñado tendrá acoplado una cubeta de recogida extraíble y que podrá ser instalada a la vez que el resto del sistema.

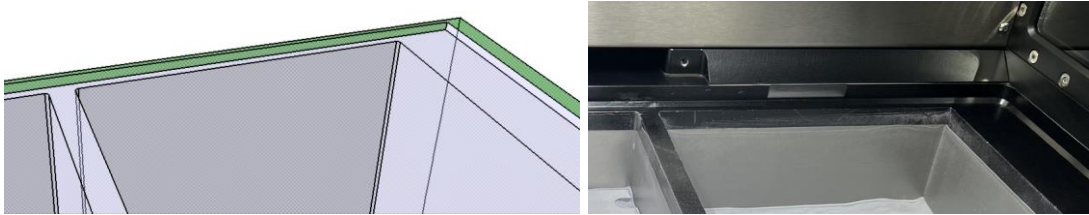


Fig. 51 Detalle del chaflán y redondeos de la máquina

El hecho de que exista un chaflán en los bordes laterales se consideró como un posible problema, por ello se decidió que el sistema que se diseñase no llegaría a alcanzar dicha zona, evitando así esta complejidad. Por otro lado, los redondeos interiores en las aristas de las cubas fueron tenidos en cuenta para asegurar la fijación de la pieza a la máquina.

Tras analizar el sistema existente en la máquina y teniendo en cuenta que la pieza a fabricar tiene una forma circular, siendo posible asemejarla a un cilindro de altura 13 cm y diámetro 6 cm, se opta por diseñar un sistema de pistones auxiliares con un diámetro ligeramente superior al de la pieza, siendo así posible optimizar el uso del polvo adquirido. Las limitaciones impuestas son que la pieza fabricada pueda quedar cubierta de polvo en el interior del sistema, además de que el volumen de polvo utilizado no sea superior a 565 cm^3 , o lo que es lo mismo, a 5 kg de polvo de C-103.

Inicialmente se diseña la parte superior del sistema, es decir, la parte que irá apoyada sobre la máquina. Esta superficie debe ser plana, y disponer de la menor cantidad de agujeros posibles ya que toda ranura implicará la acumulación de materia prima, pudiendo generar contaminación del ambiente, problemas en el proceso de fabricación, así como un gasto innecesario de polvo conllevando por lo tanto a un gasto económico adicional. Por ello, se decidió que sería necesario tener un agujero cilíndrico en la cubeta de almacenamiento y otro en la cubeta de fabricación. La decisión de realizar ambos agujeros cilíndricos va relacionada con el cálculo de las dimensiones de la nueva cámara de fabricación, siendo más simple si el volumen que ocupan los polvos al final, cuando la pieza ha sido fabricada, se corresponde con el de los polvos al inicio del proceso. Durante el proceso de fabricación se produce una disminución de la densidad, reflejado en la Tabla 5.3, esto será causado por la formación de defectos, normalmente causados por la falta de fusión de polvo de manera localizada [3], sin

embargo, para los cálculos iniciales ha sido empleada la densidad del polvo previa a la fabricación.

Tabla 5.3 Densidad antes y después del proceso SLM de la aleación C-103 [3]

Densidad C-103		
Polvo	8.85	g/cm ³
AM	8.77	g/cm ³

Otro factor a tener en cuenta es el tamaño de la máquina. Tratándose de una máquina de alta precisión, es imposible desmontar partes de esta ya que podría comprometer su nivel de calidad de fabricación. Debido a la dimensión de la compuerta de la máquina se decidió que sería necesario realizar el sistema en dos partes para permitir la colocación de este sin necesidad de desmontar la puerta, ya que, en el caso de tratarse de una única pieza, supondría un reto en el momento de instalación.

Dentro de la máquina solo es posible desmontar las plataformas sobre las que, en una situación ordinaria, se llevaría a cabo la fabricación y permitiría el ascenso y descenso del polvo, tanto en la cubeta de fabricación como en la de almacenamiento. Estas dos plataformas tienen unos tornillos que permiten acoplar elementos adicionales en el caso de ser necesarios. Dado que este sistema debe permitir el movimiento de las plataformas, se decide que la parte inferior del sistema irá fijada a dichas plataformas móviles.

Teniendo en cuenta estas consideraciones se diseña un primer sistema que posteriormente se irá ajustando en términos de dimensiones para cumplir con las expectativas. El sistema final es el presentado en Fig. 52, en el siguiente apartado se explicarán las consideraciones realizadas para poder dimensionar correctamente el sistema propuesto.

5.3.1. Diseño y dimensionado de las piezas

El sistema propuesto estará compuesto, en primer lugar, por el soporte horizontal que irá acoplado a la máquina mediante un sistema de fijación que se explicará más adelante, así como la cubeta y la parte superior de los pistones, y en segundo lugar por la parte inferior de los pistones, que irán anclados a la plataforma inferior de cada una de las cubetas. Se pretende instalar en primer lugar la parte inferior del pistón sobre las plataformas y posteriormente colocar el soporte horizontal, al que se habrán atornillado el resto de los componentes previamente, de manera que, una vez encajada la parte superior del pistón con la parte inferior del pistón, el sistema estará debidamente montado.

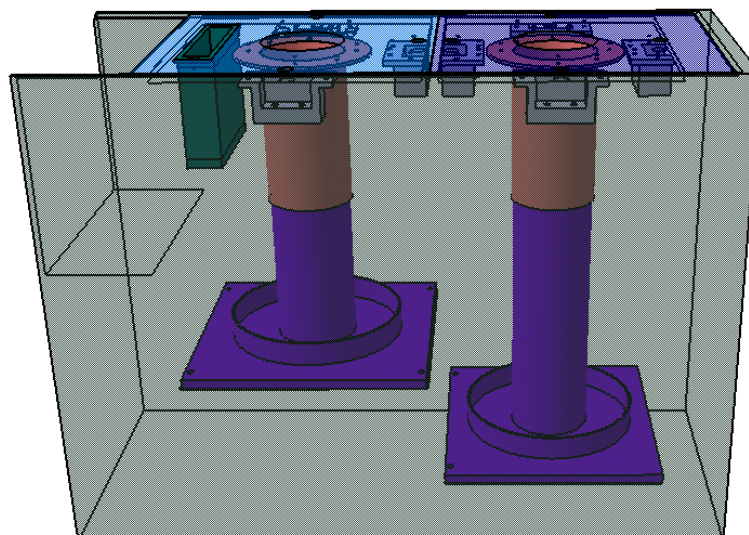


Fig. 52 Sistema de pistones propuesto en CATIA V5

Como puede observarse en la Fig. 52, el sistema abarca únicamente la cubeta de almacenamiento y la cubeta de fabricación, en las cuales se instalarán los dos sistemas de pistones, así como una pequeña cubeta extraíble que tendrá como objetivo realizar la misma misión que la cubeta de recogida. Como la cuchilla se desplazará desde la parte derecha, en la zona de la cubeta de almacenamiento, hacia la cubeta de fabricación, se ha decidido diseñar la cubeta de recogida extraíble en la zona de la cubeta de fabricación para facilitar la recogida del polvo una vez que este ha sido repartido en la zona destinada a la fabricación.

A pesar de que en la Fig. 52 se ha decidido mostrar ambos pistones en su posición inferior, esta situación nunca se dará durante la fabricación ya que, en el momento en el que toda la materia prima se localice en la zona de almacenamiento, este primero estará en su posición más baja, sin embargo, la plataforma de la zona de fabricación se encontrará en dicho momento en su posición más alta. De manera inversa en el momento en el que se finalice el proceso de fabricación, las posiciones de ambas plataformas se encontrarán al revés.

Por otra parte, podemos observar como el sistema global está formado por dos subsistemas, uno colocado en la zona de almacenamiento y otro colocado en la zona de fabricación. Aunque ambos comparten similitudes, teniendo en cuenta que las dimensiones de las dos cubetas son diferentes, se procedió a realizar el estudio y dimensionado de los subsistemas de manera individual. La hipótesis que se ha tomado como referencia y que ha servido para diseñar las dos piezas rosas que componen la parte superior del pistón y que a partir de ahora se denominarán como “pistón superior” es el volumen de polvo disponible. Los datos que han sido tenidos en cuenta se presentan en la Tabla 5.4. Los cálculos fueron trabajados en colaboración con la empresa Aenium Engineering S.L., teniendo en cuenta que ellos tenían acceso a más datos y experiencia para realizar las aproximaciones adecuadas.

Tabla 5.4 Datos para el cálculo del pistón superior

Pistón superior			
Dato	Valor	Unidad	Comentario
Densidad	5	g/cm ³	Densidad de la pieza proporcionada por el equipo de Aenium
Masa	5000	g	Masa de materia prima disponible
Volumen	1000	cm ³	Volumen obtenido a partir de la densidad y masa
Diámetro pieza	76	mm	-
Diámetro agujero	85	mm	Diámetro elegido por el equipo de Aenium
Altura pieza	130	mm	-

El valor de densidad presentado en la Tabla 5.4 ha sido definido por los ingenieros de Aenium, tomando como referencia el valor de densidad de 5.5 g/cm³ de “tap density” (densidad de polvo asentado) encontrado en las especificaciones del polvo adquirido [25].

Con estos datos se procede a calcular mediante la Ec. 5.1 la altura del agujero necesaria para la cámara interior del pistón en la que se fabricará la pieza, teniendo en cuenta que el interior de esta es un cilindro.

$$\pi \cdot R_a^2 \cdot h_a = V$$

$$\pi \cdot \left(\frac{8.5}{2}\right)^2 \cdot h_a = 1000 \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$h_a = 17.63 \text{ cm}$$

De esta manera se obtiene que la altura, para poder fabricar la pieza de 13 cm tiene que ser de 17.63 cm. A partir de esta hipótesis se procede a diseñar el “pistón superior” que será utilizado tanto en la cubeta de almacenamiento, como en la cubeta de fabricación. El modelo de la pieza diseñada en CATIA V5 se expone en la Fig. 53.

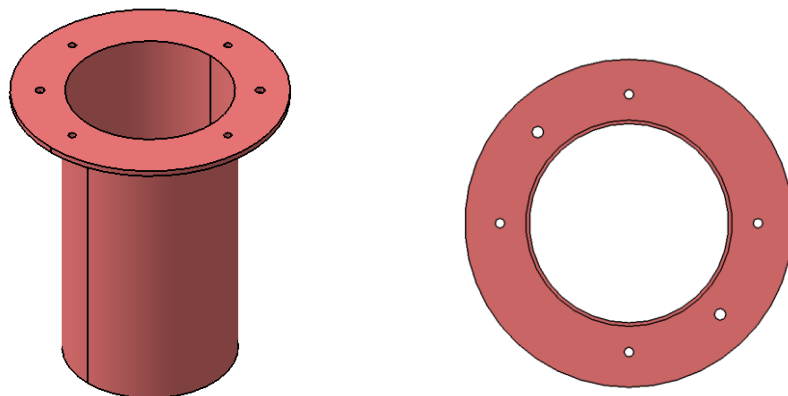


Fig. 53 Pistón superior en CATIA V5

Para el “pistón superior” se tiene en cuenta que el mecanizado necesario para la fabricación será un torneado a partir de una barra de acero inoxidable resistente al calor, por

ello toda la pieza, incluida la parte que se encuentra en contacto con el soporte horizontal, tiene geometrías circulares concéntricas. Por otra parte, se tienen en cuenta los elementos de fijación para este elemento, se decide realizar cuatro agujeros a 90° de M5, así como dos pasadores fijos a 45° para asegurar el buen posicionamiento de la pieza respecto al soporte horizontal.

Teniendo en cuenta que el volumen de polvo presente en la zona de fabricación tiene que ser el mismo que en la zona de almacenamiento, se toma la altura de 17.63 cm como primera referencia para el diseño de la pieza que aparece en la Fig. 52 de color morado oscuro, a la que se denominará “pistón inferior”, mostrado den la Fig. 54. Este “pistón inferior” se encontrará fijo a la plataforma móvil, presente en la parte inferior de ambas cubetas, y que permite el desplazamiento del polvo en el interior de estas según avanza el proceso de fabricación.

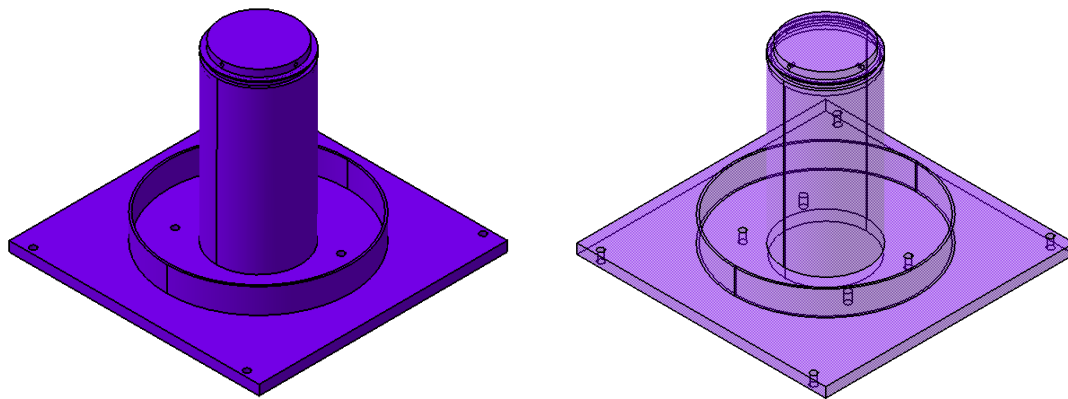


Fig. 54 Pistón inferior de la cubeta de fabricación en CATIA V5

Esta parte del sistema actúa como vástago y pistón, permitiendo empujar la aleación C-103 en el interior del hueco cilíndrico que se encuentra en el “pistón superior”. En ambas cubetas el pistón funciona de la misma manera, siendo este introducido en el interior de la pieza “pistón superior” y permitiendo empujar el polvo en el sentido vertical positivo cuando va avanzando la fabricación en el caso de tratarse de la pieza de la cubeta de almacenamiento, y desplazándose en el sentido vertical negativo cuando se trata de la cubeta de fabricación. La diferencia entre los pistones de ambas cámaras es la longitud de lo que podría considerarse el vástago. Con razón de simplificar la cantidad de piezas y la variedad de estas, en el sistema final se optó por que estos tuviesen la misma definición global, variando la longitud en función de la cubeta en la que se vayan a ubicar.

Para poder decidir la longitud, se ha tenido en cuenta la distancia necesaria para poder fabricar la pieza, considerando que el “pistón inferior” tiene que encontrarse en todo momento durante la fabricación en el interior del “pistón superior” ya que, en caso contrario, se produciría una pérdida de materia prima, así como los riesgos asociados a esta. Teniendo en cuenta que este problema podría ocurrir, se consideró añadir una placa en disposición circular en la parte inferior de la pieza mostrada en la Fig. 54 para, en el caso de ocurrir una

fuga, tener un lugar en el que recoger los polvos evitando su dispersión por la máquina, así como existiendo la posibilidad de recogerlos para ser reutilizados.

Una de las dificultades de esta pieza ha sido la transmisión del calor, necesaria en el proceso SLM, y que normalmente se lleva a cabo a través de la placa inferior de la máquina. En este caso el “pistón inferior” se encontraría anclado a la placa calefactora, suponiendo una pérdida de las capacidades de la máquina y un posible riesgo en la calidad de la pieza. Para evitar esto, la empresa Aenium Engineering S.L. propuso añadir un dispositivo auxiliar para proporcionar calor, siendo necesario colocar dicho dispositivo en el interior del “pistón inferior”, por ello se realizó un hueco cilíndrico en el interior de esta pieza.

El otro punto crítico de esta pieza fue la necesidad de asegurar que el sistema fuese reutilizable, ya que, en el caso de querer fabricar la pieza, previamente sería necesario realizar probetas para comprobar el adecuado funcionamiento del sistema en conjunto. En el proceso SLM, al aplicarse calor en la placa inferior, esta no puede ser utilizada como placa de construcción, si no que a la placa inferior se le coloca una placa diseñada con este objetivo y que puede ser extraída y remplazada con facilidad sin necesidad de alterar la máquina ni sus capacidades. En este caso se diseñó una placa circular de forma cilíndrica que iría colocada en la parte superior del pistón y que sería extraíble tras cada proceso de fabricación. Esta placa de fabricación es la mostrada en la Fig. 55. El uso de esta pieza supuso reducir la altura de fabricación de 17.63 cm a 14.20 cm, siendo la pieza de una altura de 13.00 cm, se consideró esta nueva altura de fabricación aceptable.

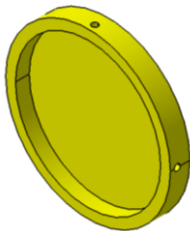


Fig. 55 Placa de fabricación en CATIA V5

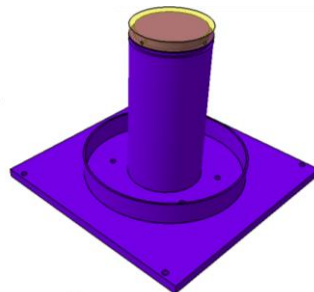


Fig. 56 Sistema de pistón inferior junto a la placa de fabricación en CATIA V5

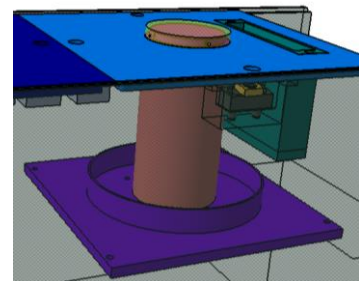


Fig. 57 Posición del pistón inferior necesaria para la instalación de la placa de fabricación en CATIA V5

Para poder llevar a cabo la instalación de la placa de fabricación sobre el extremo superior del “pistón inferior”, como se muestra en la Fig. 56, se ha tenido en cuenta que esta pieza tiene que poder ser instalada una vez que el resto del sistema se encuentre colocado en el interior de la máquina. Con el fin de conseguir este objetivo, se adapta la longitud inicial del “pistón inferior” para que sea posible acceder a los laterales de la placa de fabricación en el momento en el que este se encuentre en la máxima elevación sobre el soporte horizontal. Al encontrarse esta pieza por encima del soporte horizontal, se tiene acceso a los dos agujeros laterales de la placa que sirven para fijar la pieza al “pistón inferior” consiguiéndose así tanto instalar como desinstalar esta parte del sistema sin necesidad de modificar el sistema al

completo. La Fig. 57 muestra la posición de las diferentes piezas en el momento en el que se realiza la instalación o extracción de la placa de fabricación de la cubeta de fabricación.

Teniendo en cuenta que el sistema de pistones va a tener en su interior la materia prima, así como la pieza rodeada de polvo tras la fabricación, se necesita retener todo el polvo a lo largo del proceso en el interior de los pistones, asegurándose de que mientras se realiza el desplazamiento vertical no hay fugas al resto de la máquina. Para conseguir esto se decide instalar una junta en la parte superior del “pistón inferior” que actuará como rascador y que soportará las altas temperaturas que se van a dar a lo largo del proceso. Se diseña por lo tanto un hueco cuadrado en el contorno del pistón para poder alojar una junta termorresistente. Las dimensiones de este hueco fueron propuestas por la empresa Aenium Engineering S.L.

En cuanto al sistema de fijación del “pistón inferior”, se tienen en cuenta los agujeros existentes en la placa calefactora de la máquina, y se realizan por lo tanto los taladros necesarios para que esta pieza pueda estar sujeta adecuadamente, tanto en la placa de la cubeta de almacenamiento, como en la placa de la cubeta de fabricación.

Estos conjuntos de piezas fueron diseñados tanto para la cámara de fabricación como la cámara de almacenamiento, ambos sistemas fueron adaptados a cada una de las cámaras partiendo del mismo concepto. En el caso del “pistón inferior”, como se observa en la Fig. 52, el de la cámara de almacenamiento es más largo ya que el recorrido vertical de la máquina en esta cámara es superior. Por otra parte, la placa inferior que se encuentra en contacto con la placa calefactora en ambas cámaras tiene dimensiones diferentes dependiendo de la cubeta, por ello las piezas han sido adaptadas a las dimensiones de las cubetas.

Por último, se diseñó una cubeta extraíble de recogida, que fue colocada en la zona de fabricación, próxima al hueco cilíndrico en el que se llevará a cabo la fabricación de la pieza. Para ello se diseñó una cubeta formada por dos piezas para facilitar su limpieza una vez finalizado en proceso. Esta cubeta es la mostrada en la Fig. 58.

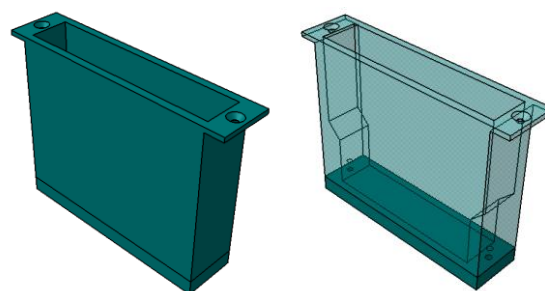


Fig. 58 Cubeta de recogida en CATIA V5

Para conseguir que el máximo de polvo excedente quedase recogido en esta cubeta se diseñó una apertura rectangular ligeramente más amplia que el agujero circular en el que se llevaría a cabo la fabricación, de esta manera se facilitaría la recogida del polvo. Además, con este mismo objetivo se diseñaron dos chaflanes en sus laterales para conseguir agrupar

el polvo en un espacio menor. Se aprovechó esta zona para ubicar los taladros que permitirán la fijación de la tapa inferior de la cubeta.

Al encontrarse la cubeta en el interior de la cámara de fabricación, se dimensionó la altura de esta teniendo en cuenta que no debía interferir con ninguno del resto de los elementos presentes en la zona de fabricación, en la Fig. 59 se observa como en el caso más crítico, cuando el “pistón inferior” se encuentra en la posición superior, la cubeta no entra en contacto con ninguno de los elementos existentes.

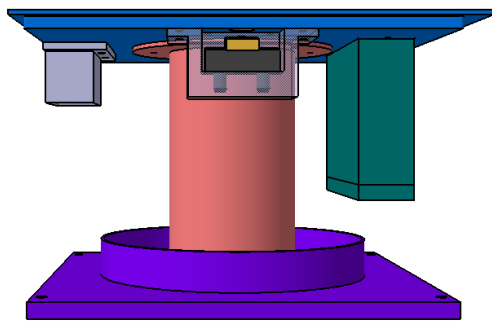


Fig. 59 Posición de la cubeta de recogida respecto al resto de elementos en la cámara de fabricación en CATIA V5

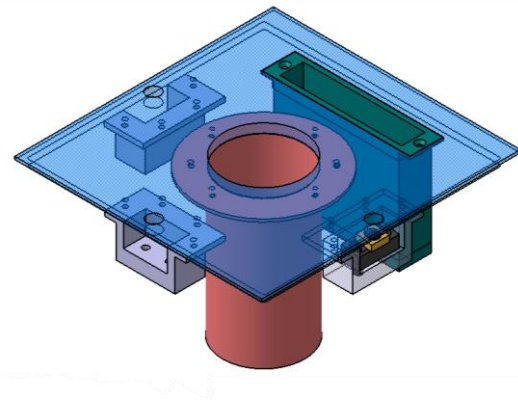


Fig. 60 Posición de la cubeta de recogida respecto del soporte horizontal en CATIA V5

Para conseguir recuperar el polvo una vez finalizada la fabricación, la cubeta de recogida debe ser instalada y retirada cuando todo el sistema está debidamente colocado en la máquina, pudiendo ser extraída antes de realizar cualquier alteración del sistema para así poder manipular las diferentes piezas sin perder el polvo excedente. Con este fin se diseñan dos taladros en dos de los extremos de la parte superior de la cubeta, que permitirán fijar esta al soporte horizontal. Se realizan dos taladros con avellanados permitiendo reducir la acumulación de polvo en esta zona, consiguiendo también que la cabeza de estos esté al mismo nivel que el resto de la superficie del soporte. Cuando el sistema está instalado, la cubeta de recogida se encuentra en la posición que se observa en la Fig. 60.

La última parte del sistema es la fijación a la máquina EOS EOSINT M280, ya que este sistema debe ser extraíble sin causar daños en la máquina, pudiendo funcionar esta de manera normal una vez desinstalado. Por ello la fijación a las paredes de la máquina debían ser lo suficientemente rígidas como para no permitir el movimiento en ninguna dirección durante la fabricación sin dañar las paredes interiores. Como ya ha sido explicado en los apartados anteriores, el “pistón inferior” se encontrará fijado mediante tornillos a la plataforma calefactora de la máquina y tanto el “pistón superior” como la cubeta de recogida extraíble se encontrarán fijadas al soporte horizontal. Es este soporte horizontal el que irá fijado a la máquina y que asegurará el buen funcionamiento del conjunto.

Para facilitar la instalación, el soporte horizontal está formado por dos soportes individuales, uno para la cubeta de almacenamiento y otro para la cubeta de fabricación, ambos presentados junto al resto del sistema en la Fig. 61. Cada uno de los soportes se ha dimensionado teniendo en cuenta el tamaño de las cubetas, así como todos los elementos que iban a estar fijos a estos. Para evitar la acumulación del polvo en la zona intermedia entre ambos soportes, se instalará cinta termorresistente, permitiendo crear una continuidad entre las dos zonas.

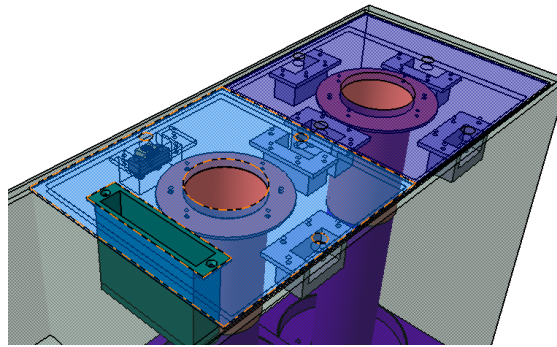


Fig. 61 Soporte horizontal en CATIA V5

Como se puede observar en la Fig. 62, en el caso del soporte de la cubeta de almacenaje, existe una zona que sobresale de lo que se consideraría cubeta de almacenaje, esta parte se diseñó teniendo en cuenta la zona horizontal existente en el interior de la máquina, que puede ser observado en la Fig. 49 en la parte contigua a la cubeta. Se decide diseñar esta extensión para evitar tener zonas en las que pudiese darse la acumulación de polvo en la zona interior. Por otra parte, esta zona adicional sirve para dar estabilidad a este soporte horizontal al ir apoyada directamente sobre la superficie horizontal de la máquina.

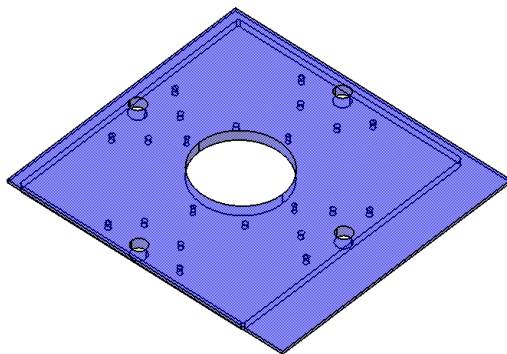


Fig. 62 Soporte horizontal de la cubeta de almacenaje en CATIA V5

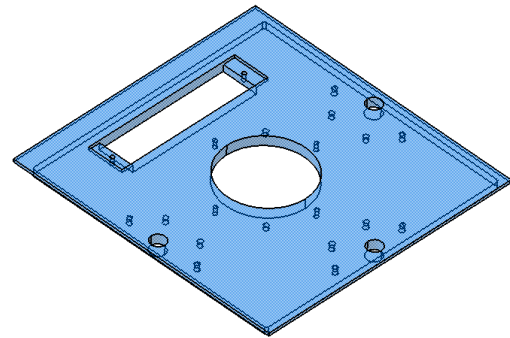


Fig. 63 Soporte horizontal de la cubeta de fabricación en CATIA V5

En la Fig. 63 se observa como este soporte tiene unas dimensiones más próximas a la de la zona de la cubeta de fabricación, aunque en el extremo próximo a la cubeta de recogida existe nuevamente una zona más amplia para aumentar la estabilidad del soporte. En este caso se observa tanto el agujero circular como la zona en la que irá instalada la cubeta de recogida extraíble.

Ambos soportes horizontales irán colocados sobre la máquina, siendo necesario para restringir el movimiento en los dos ejes horizontales la instalación de elementos de sujeción contra las paredes laterales. Los elementos elegidos son unos tornillos excéntricos de sujeción que podrán ser ajustados una vez instalado el sistema. Para poder ajustar este elemento desde el exterior ha sido necesario diseñar agujeros próximos a las paredes laterales en ambos soportes horizontales. El tipo de tornillo excéntrico seleccionado es el presentado en la Fig. 64 y necesita ir anclado a una superficie, por ello se diseñaron unos soportes para cada uno de los tornillos excéntricos con el objetivo de asegurar que estos cumplen con sus funciones.

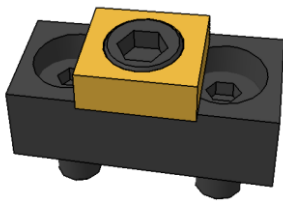


Fig. 64 Tornillos excéntricos de sujeción con elemento de sujeción y tope en CATIA V5

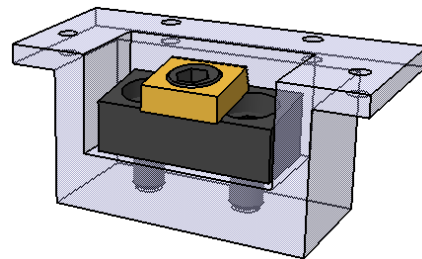


Fig. 65 Soporte de los tornillos excéntricos de sujeción en CATIA V5

Estos tornillos excéntricos presentados en la Fig. 64, una vez instalados, permiten al apretar el tornillo que se encuentra en el interior de la pieza amarilla, el movimiento de esta, quedando la cara externa de la pieza en contacto con la pared de la máquina y restringiendo así el desplazamiento horizontal. En la Fig. 65 se muestra el soporte diseñado, en el interior de este soporte se fijan los tornillos excéntricos, posteriormente estos pequeños soportes se añadirán a los soportes horizontales de la máquina, tanto en la cubeta de fabricación como en la cubeta de almacenamiento en los sitios diseñados con este fin y, una vez todo el sistema esté instalado, se procederá a apretar el tornillo para permitir el movimiento de la pieza amarilla.

Cuando todos los elementos descritos se encuentren perfectamente fijados e instalados, podrá comenzar el proceso de fabricación de la pieza en la máquina EOS EOSINT M280 de la empresa Aenium Engineering S.L.

Todas las piezas han sido diseñadas en CATIA V5, y en los anexos de este trabajo se encuentran los planos correspondientes a cada una de las piezas descritas anteriormente. Este sistema ha sido diseñado teniendo en cuenta las consideraciones técnicas, así como consejos de los ingenieros de Aenium Engineering S.L., siendo estos responsables de en un futuro solicitar a una empresa externa la fabricación de las diferentes piezas que componen el sistema.

6. Conclusiones

El presente trabajo ha cumplido con los objetivos propuestos al proporcionar un análisis detallado de la aleación C-103, habiendo sido estudiadas sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, así como su comportamiento al ser procesada mediante diferentes técnicas de fabricación. Se ha demostrado que la aleación C-103 presenta capacidades excepcionales para su uso tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, especialmente en el caso de llevarse a cabo la fabricación utilizando la técnica de fusión selectiva por láser (SLM). La técnica SLM supone la optimización del uso de la materia prima, así como garantiza propiedades mecánicas superiores en los entornos estudiados, tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas y además se conserva su comportamiento térmico y frente a la oxidación.

El estudio de las diferentes técnicas de fabricación muestra como la aleación C-103 puede ser fabricada de manera exitosa utilizando tanto técnicas de deformación plástica, como técnicas de metalurgia de polvos tradicional y fabricación aditiva. Los tres grupos de técnicas ofrecen la posibilidad de fabricar, con diferente nivel de complejidad, piezas utilizando la aleación. El uso de las técnicas de laminación, forjado y prensado isostático en caliente (HIP) demuestran como utilizando técnicas consolidadas y bien establecidas en la industria se obtienen resultados aceptables. Sin embargo, el proceso de fusión selectiva por láser (SLM) ofrece ventajas significativas, como la mayor libertad de diseño, optimización del material y mejores propiedades, suponiendo entonces una alternativa a las técnicas tradicionales cuando se requieren aplicaciones más exigentes.

Las propiedades obtenidas para los diferentes métodos de fabricación cumplen en todo caso con las especificaciones mínimas que se requieren para una pieza de C-103. Sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas en el caso de la fabricación mediante el uso de polvos como materia prima, es decir, el prensado isostático en caliente (HIP) y la fusión selectiva por láser (SLM) reflejan unos valores superiores a las técnicas de deformación plástica. En particular, la técnica SLM presenta valores de resistencia significativamente superiores a los mínimos especificados. Se obtiene un límite elástico de 438 MPa a temperatura ambiente y 191 MPa a 1093 °C, en comparación con los mínimos requeridos de 262 MPa y 110 MPa, respectivamente. Además, la resistencia a la tracción alcanza 533 MPa a temperatura ambiente y 257 MPa a 1093 °C, superando ampliamente los valores mínimos establecidos de 372 MPa y 145 MPa respectivamente. Estos resultados reflejan como la técnica SLM resultará adecuada en aplicaciones que requieren alta resistencia y durabilidad incluso en condiciones exigentes.

Por consiguiente, ha sido demostrado que el método SLM es altamente adecuado para llevar a cabo la fabricación de la pieza propuesta por la empresa Aenium Engineering S.L., utilizando la aleación C-103. Gracias a la contribución de esta empresa se ha podido tener acceso a la aleación en formato polvo, que será utilizado para la técnica SLM. El polvo

adquirido tiene baja concentración de oxígeno, lo cual favorecerá unas propiedades mecánicas óptimas en la pieza fabricada. Asimismo, según indica el proveedor del polvo, será posible fabricar piezas homogéneas y sin huecos. La materia prima que se empleará será por lo tanto adecuada para la fabricación de la pieza elegida.

La fabricación de la pieza se llevará a cabo en la máquina EOS EOSINT M280, disponible en Aenium Engineering S.L. y para la que ha sido diseñado el sistema de pistones acoplado a las plataformas presentes en la máquina que permitirá realizar la pieza con un importante ahorro económico y sin pérdida de material. El sistema ha sido diseñado teniendo en cuenta las limitaciones técnicas ligadas a la máquina, a las características del polvo adquirido y a las indicaciones de los ingenieros de la empresa. La adaptación podrá ser fabricada cuando el equipo de ingenieros decida llevar a cabo la producción de la pieza utilizando los 5 kg de C-103 adquiridos.

Por lo tanto, se concluye que la aleación C-103 es apta para ser procesada mediante la técnica de fusión selectiva por láser (SLM), siendo adecuada para la fabricación de piezas destinadas a la industria aeroespacial. En particular, se podrá emplear la máquina EOS EOSINT M280, con el polvo de C-103 adquirido por la empresa Aenium Engineering S.L., tras haber implementado la adaptación sugerida en este trabajo.

Bibliografía

- [1] C. P. Bergmann y S. Alessioomalandruccolo, «Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering Series Editor: Aerospace Alloys». [En línea]. Disponible en: <http://www.springer.com/series/11054>
- [2] P. Gradl *et al.*, «Advancement of extreme environment additively manufactured alloys for next generation space propulsion applications», *Acta Astronaut*, vol. 211, pp. 483-497, oct. 2023, doi: 10.1016/j.actaastro.2023.06.035.
- [3] P. D. Awasthi *et al.*, «Mechanical properties and microstructural characteristics of additively manufactured C103 niobium alloy», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 831, ene. 2022, doi: 10.1016/j.msea.2021.142183.
- [4] *Materials selection and design*, 1st pr. en ASM Handbook ; 20. Ohio: American Society for Metals, 1997.
- [5] C. V. Mikler, H. L. Fraser, J. Jinschek, y S. Niezgoda, «Hot Isostatic Pressing of Niobium-Based Refractory Alloys».
- [6] A. Taylor y N. J. Doyle, «The constitution diagram of the niobium-hafnium system», *Journal of the Less Common Metals*, vol. 7, n.º 1, pp. 37-53, jul. 1964, doi: 10.1016/0022-5088(64)90016-5.
- [7] X. Li *et al.*, «Interdiffusion behaviors and mechanical properties of Hf-X (X=Nb, Ta) binary systems», *Calphad*, vol. 81, p. 102548, jun. 2023, doi: 10.1016/J.CALPHAD.2023.102548.
- [8] D. L. Corn, D. L. Douglass, y C. A. Smitht, «The Internal Oxidation of Nb-Hf Alloys», 1991.
- [9] M. Sankar, R. G. Baligidad, D. V. V. Satyanarayana, y A. A. Gokhale, «Effect of internal oxidation on the microstructure and mechanical properties of C-103 alloy», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 574, pp. 104-112, jul. 2013, doi: 10.1016/J.MSEA.2013.02.057.
- [10] J. Rodríguez Montes, *Procesos industriales para materiales metálicos*, 2ª ed. Madrid: Visionnet, 2006.
- [11] P. K. HG y A. X. M, «Processing of Graphene/CNT-Metal Powder», en *Powder Technology*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.76897.
- [12] N. L. Loh y K. Y. Sia, «An overview of hot isostatic pressing», *J Mater Process Technol*, vol. 30, n.º 1, pp. 45-65, feb. 1992, doi: 10.1016/0924-0136(92)90038-T.

- [13] Z. Shi, Q. Zhao, B. Guo, T. Ji, y H. Wang, «A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4): Sintering techniques, material properties and machinability», 1 de agosto de 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.matdes.2020.108858.
- [14] J. Wadsworth, C. A. Roberts, y E. H. Rennhack, «Creep behaviour of hot isostatically pressed niobium alloy powder compacts», 1982.
- [15] A. Sergi, R. H. U. Khan, K. Georgilas, M. Meisnar, A. Makaya, y M. M. Attallah, «Powder HIP of pure Nb and C-103 alloy: The influence of powder characteristics on mechanical properties», *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 104, abr. 2022, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2022.105803.
- [16] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O'Donoghue, y C. Charitidis, «Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities», 1 de enero de 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.001.
- [17] K. Copenhaver *et al.*, «Recyclability of additively manufactured bio-based composites», *Compos B Eng*, vol. 255, abr. 2023, doi: 10.1016/j.compositesb.2023.110617.
- [18] M. Molitch-Hou, «Overview of additive manufacturing process», *Additive Manufacturing: Materials, Processes, Quantifications and Applications*, pp. 1-38, ene. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-812155-9.00001-3.
- [19] B. Nagarajan, Z. Hu, X. Song, W. Zhai, y J. Wei, «Development of Micro Selective Laser Melting: The State of the Art and Future Perspectives», 1 de agosto de 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.eng.2019.07.002.
- [20] N. R. Philips, M. Carl, y N. J. Cunningham, «New Opportunities in Refractory Alloys», *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 51, n.º 7, pp. 3299-3310, jul. 2020, doi: 10.1007/s11661-020-05803-3.
- [21] «B655/B655M Standard Specification for Niobium-Hafnium Alloy Bar and Wire». Accedido: 12 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.astm.org/b0655_b0655m-10.html
- [22] «AMtrinsic® Nb-Hf-Ti (C103) - TANI OBIS GmbH». Accedido: 13 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.taniobis.com/products/amtrinsic-c103/>
- [23] O. R. Mireles, O. Rodriguez, Y. Gao, y N. Philips, «Additive Manufacture of Refractory Alloy C103 for Propulsion Applications».

- [24] I. Yadroitsev, A. Du Plessis, y I. Yadroitsava, «Basics of laser powder bed fusion», *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*, pp. 15-38, ene. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-824090-8.00024-X.
- [25] «PM Review Autumn 2022 by Inovar Communications - Issuu». Accedido: 13 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: https://issuu.com/inovar-communications/docs/pm_review_autumn_2022_issuu
- [26] O. Mireles, O. Rodriguez, S. Rengifo, P. Salvail, y N. Philips, «Additive Manufacture of C103 for In-Space Propulsion».



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

ANEXO I

Plano acotado del diseño en CATIA V5 del “Pistón superior”



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

ANEXO II

Plano acotado del diseño en CATIA V5 del “Pistón inferior de la cubeta de fabricación”



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

ANEXO III

Plano acotado del diseño en CATIA V5 del “Pistón inferior de la cubeta de almacenamiento”



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

ANEXO IV

Plano acotado del diseño en CATIA V5 de la “Placa de fabricación”



ANEXO V

Plano acotado del diseño en CATIA V5 de la “Cubeta de recogida extraíble” y su tapa inferior



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

ANEXO VI

Plano acotado del diseño en CATIA V5 del “Soporte horizontal para la cubeta de almacenamiento”



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

ANEXO VII

Plano acotado del diseño en CATIA V5 del “Soporte horizontal para la cubeta de fabricación”



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

ANEXO VIII

**Plano acotado del diseño en CATIA V5 del “Soporte
tornillos excéntricos”**

