(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 918 333**

(51) Int. CI.:

B22F 3/105 (2006.01)
B29C 64/141 (2007.01)
B29C 64/153 (2007.01)
B33Y 70/00 (2010.01)
B22F 3/00 (2011.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 70/10 (2010.01)
B33Y 80/00 (2015.01)
C22C 1/04 (2006.01)
C22C 32/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2020 E 20172977 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2022 EP 3741482**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de una pieza de aleación de aluminio por fabricación aditiva a partir de una mezcla de polvos que contienen zirconio itriado**

(30) Prioridad:

13.05.2019 FR 1904935

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2022

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment le Ponant 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR

(72) Inventor/es:

OPPRECHT, MATHIEU;
GARANDET, JEAN-PAUL;
ROUX, GUILHEM y
SOULIER, MATHIEU

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de una pieza de aleación de aluminio por fabricación aditiva a partir de una mezcla de polvos que contienen zirconio itriado

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo general de la fabricación de piezas de aleación de aluminio mediante fabricación aditiva.

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de piezas de aleación de aluminio a partir de una mezcla de polvos que contienen partículas a base de aluminio y partículas de zirconio itriado.

La invención también se refiere a una pieza de aleación de aluminio obtenida con este procedimiento.

La invención es particularmente interesante ya que permite remediar los problemas de fisuración en caliente de las aleaciones de aluminio en procedimientos de fabricación aditiva que implican fusión.

La invención encuentra aplicaciones en muchos campos industriales, y en particular en los campos del automóvil, la aeronáutica, la energía (por ejemplo, para la fabricación de intercambiadores de calor) o incluso en el caso del refuerzo estructural por las partículas no transformadas.

Estado de la técnica anterior

Los diferentes procedimientos de fabricación de piezas de aleaciones metálicas mediante fabricación aditiva (también llamada impresión 3D) tienen en común que utilizan la materia prima en forma de polvos y dan forma a la aleación metálica mediante una etapa de fusión de estos polvos.

Los diversos procedimientos de fabricación aditiva en cuestión incluyen, en particular, procedimientos de fusión en lecho de polvo (o PBF por “Powder Bed Fusion” en terminología anglosajona) y procedimientos de deposición de materiales bajo energía concentrada (o DED por “Directed Energy Déposition” en terminología anglosajona).

Los procedimientos PBF consisten en fundir ciertas regiones de un lecho de polvo, por ejemplo, mediante un rayo láser. Los procedimientos DED consisten en llevar el material sólido, por ejemplo en forma de alambre o polvo, para fundirlo, por ejemplo mediante un rayo láser, y depositar el material fundido.

Con tales procedimientos, es posible producir industrialmente piezas, de manera simple o compleja, que tengan propiedades mecánicas satisfactorias.

Sin embargo, algunas aleaciones de aluminio están sujetas a problemas de fisuración en caliente como resultado de la solidificación dendrítica columnar, lo que provoca una microestructura sensible a las tensiones termomecánicas durante la solidificación, especialmente para una fracción sólida que oscila entre 0,9 y 0,98.

Para superar este inconveniente, se han considerado varias soluciones.

Por ejemplo, es posible modificar la composición química de la aleación del polvo, utilizando, en particular, el Scamalloy. Se trata de una aleación ligera compuesta por aluminio, magnesio y escandio, desarrollada específicamente para la fabricación aditiva. Durante la solidificación, las partículas primarias de Al_3Sc precipitan del líquido y actúan como semillas para el crecimiento de granos de la matriz de Al. Por lo tanto, el escandio permite un refinamiento de la microestructura y el desarrollo de una solidificación dendrítica equiaxial. Sin embargo, el escandio es un elemento especialmente caro, lo que aumenta considerablemente los costos de la materia prima.

Otra solución consiste en añadir al polvo de aluminio nanopartículas de un material denominado germinante, más económico que el escandio, para favorecer la solidificación equiaxial.

En el documento WO 2018/144323 A1, los polvos de aleación de aluminio se mezclan con nanopartículas de Zr, Ta, Nb, Ti o uno de sus óxidos, nitruros, hidruros, boruros, carburos y aluminuros para fabricar piezas de aleación de aluminio mediante fabricación aditiva. Entre las diversas realizaciones descritas, las piezas se fabrican mediante fusión láser selectiva (también denominada SLM) a partir de, por ejemplo, una mezcla que comprende:

- aluminio y nanopartículas de tantalio de 50 nm de diámetro (1 % en volumen), o

- una aleación de aluminio (Al7075 o Al6061) y nanopartículas de zirconio de 500-1500 nm de diámetro (1 % en volumen).

En el artículo de Zhang et al. (“Effect of Zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of sélective laser melted Al-Cu-Mg alloy", Scripta Materialia 134 (2017), 6-10), el refinamiento de los granos de una aleación de aluminio Al-Cu-Mg se consigue añadiendo un 2 % en peso de partículas de zirconio con un tamaño medio de 8,8 µm.

En el artículo de Martín et al. (“3D printing of high-strength aluminium alloys”, Nature 549 (2017), páginas 365-369), polvos de aleaciones de aluminio de la serie 7075 (distribución bimodal a 15 µm y 45 µm) y 6061 (d_{50} de 45 µm) se mezclaron con un 1 % en volumen de nanopartículas de zirconio estabilizadas con hidrógeno (ZrH_2) para resolver el problema de fisuración en caliente de las aleaciones de aluminio obtenidas por SLM. Las nanopartículas se ensamblan electrostáticamente sobre el polvo base para obtener una distribución uniforme. No se da información sobre la granulometría de las nanopartículas utilizadas.

Los documentos US-A 2019 039 183 y US-A 2018 161 874 describen un procedimiento para fabricar una pieza de aleación de aluminio mediante fabricación aditiva utilizando una capa de una mezcla de polvos fundidos localmente y luego solidificados.

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar piezas de aleación de aluminio que no presenten fisuras, debiendo ser el procedimiento simple de implementar y económico.

Para ello, la presente invención propone un procedimiento para la fabricación de una pieza de aleación de aluminio mediante fabricación aditiva que comprende al menos una etapa durante la cual se funde una capa de una mezcla de polvos y luego se solidifica, en donde

la mezcla de polvos comprende:

- primeras partículas que comprenden al menos un 80 % en peso de aluminio y hasta un 20 % en peso de uno o más elementos adicionales, y

- segundas partículas de zirconio itriado,

en donde la mezcla de polvos comprende al menos el 1,5 % en volumen de segundas partículas.

La invención se diferencia fundamentalmente del estado de la técnica por la adición de partículas de zirconio itriado (ZrO_2-Y_2O_3 más comúnmente conocido como YSZ) al polvo a base de aluminio. La adición de tales partículas permite favorecer una estructura de solidificación equiaxial y así eliminar la fisuración en la pieza final.

Contra todo pronóstico, el zirconio itriado da lugar a partículas germinantes de Al_3Zr por reacción con aluminio según las siguientes reacciones:

$$4Al+3ZrO_2 \rightarrow 3Zr+2Al_2O_3$$
$$Zr+3Al \rightarrow Al_3Zr$$

De hecho, incluso si el zirconio (ZrO_2) y el itrio (Y_2O_3) parecen termodinámicamente más estables que la alúmina sea cual fuere la temperatura (véanse los diagramas de Ellingham representados en las Figuras 1A y 1B, obtenidos a partir de datos extraídos de los artículos de Shen [1] y Chu et al. [2] referenciados al final de la descripción), se ha observado que, durante el procedimiento de fabricación aditiva, se forma la fase germinativa Al_3Zr por descomposición de zirconio itriado.

No parecía obvio que esta fase Al_3Zr ($2^{da.}$ reacción) tuviese tiempo de germinar, ya que la vida útil de los baños de metales fundidos, formados durante el procedimiento, es relativamente corta (de cien microsegundos a un milisegundo). A primera vista, esta reacción in situ no está ni termodinámica ni cinéticamente favorecida por las condiciones térmicas impuestas por el procedimiento.

Ventajosamente, la mezcla de polvos comprende, además, un elemento reductor. Por elemento reductor, se entiende un elemento más reductor que Zr y Al. Este elemento, al oxidarse, promueve la germinación heterogénea de Al_3Zr, por ejemplo, sirviendo de sustrato para esta germinación.

El elemento reductor es preferiblemente magnesio o una de sus aleaciones (en particular, MgAl).

La oxidación del elemento reductor puede provenir de una reacción redox en presencia de Al_2O_3 y/o una reacción con oxígeno resultante de la disolución de las partículas de zirconio itriado.

Cuando el elemento reductor está en presencia de Al_2O_3, puede tener lugar una reacción de oxidación-reducción que conduzca a la formación de Al y un óxido del elemento reductor (por ejemplo, un óxido de magnesio Mg (como MgO) o un óxido de una de sus aleaciones (preferiblemente $MgAl_2O_4$)).

Alternativamente, el procedimiento de fabricación de una pieza de aleación de aluminio mediante fabricación aditiva puede conducir a la disolución de las segundas partículas de zirconio itriado. El oxígeno así liberado puede asociarse directamente con el elemento reductor para formar sustratos de germinación heterogénea.

Ventajosamente, la mezcla comprende al menos un 0,5 % en peso del elemento reductor. Por ejemplo, la mezcla comprende entre el 0,5 y el 10 % en peso, preferiblemente entre el 0,6 y el 5 % en peso, aún más preferiblemente, entre el 0,7 y el 2 % en peso de elemento reductor.

Preferiblemente, el elemento reductor está presente en las primeras partículas, es decir, uno de los elementos adicionales de la aleación de aluminio es el elemento reductor.

En el caso de los grados de aleación que no contengan ningún elemento reductor, este podrá añadirse a la mezcla en forma de partículas. Por ejemplo, se pueden añadir partículas de Mg metálico. También se pueden añadir partículas de óxido de magnesio.

Según una realización particular, para los grados de aleaciones que contienen Mg, también es posible añadir magnesio metálico para compensar la evaporación diferencial que probablemente se produzca durante el proceso de fabricación aditiva.

Ventajosamente, el zirconio itriado es un óxido estable, fácil de manejar y/o de almacenar, en comparación con los elementos metálicos conocidos por ser altamente reductores.

Ventajosamente, las segundas partículas tienen una dimensión mayor que oscila entre 5 nm y 600 nm, preferiblemente entre 100 nm y 400 nm y, aún más preferiblemente, entre 200 nm y 300 nm.

Ventajosamente, el porcentaje en volumen de segundas partículas (YSZ) en la mezcla de polvos oscila entre el 1,5 % y el 5 % y aún más preferiblemente entre el 1,5 % y el 2,5 %.

Ventajosamente, las primeras partículas tienen una dimensión mayor que oscila entre 10 µm y 100 µm, y preferiblemente entre 20 µm y 65 µm.

Ventajosamente, los elementos adicionales se seleccionan de Cu, Si, Zn, Mg, Fe, Ti, Mn, Zr, Va, Ni, Pb, Bi y Cr.

Ventajosamente, la aleación de aluminio es la aleación 7075, la aleación 6061, la aleación 2219 o la aleación 2024.

De acuerdo con una primera variante ventajosa de realización, el procedimiento de fabricación es un procedimiento de fusión selectiva por láser.

De acuerdo con una segunda variante de realización ventajosa, el procedimiento de fabricación es un procedimiento de fusión selectiva por haz de electrones.

Ventajosamente, la mezcla de polvos se produce en un mezclador dinámico 3D o por síntesis mecánica.

Ventajosamente, la superficie específica de la mezcla, después de mezclar con el mezclador dinámico 3D, es superior a 0,3 m^2/gramo.

El procedimiento presenta muchas ventajas:

- es simple de implementar, ya que basta con mezclar polvos. Se trata de una etapa en seco, rápida de realizar y sencilla de configurar, independientemente de la cantidad de polvos;

- es económico y, por lo tanto, interesante desde un punto de vista industrial. A modo de ilustración, el costo del material de una aleación de aluminio 6061 es de unos 60 €/kg y el costo del material de una mezcla de polvos que comprende la aleación de aluminio 6061 y la zirconio itriado (1,5 % en volumen) es de aproximadamente 61,71 €/kg; óxidos de tantalio y ZrH_2 son significativamente más caras que el zirconio itriado (al menos 15 veces más caras);

- poder almacenar/manipular fácilmente el polvo de zirconio itriado, ya que se trata de un óxido: no es necesario utilizar una atmósfera inerte;

- poder modificar fácilmente la relación de volumen entre los polvos al momento de mezclar el polvo,

- es fácilmente adaptable para cualquier procedimiento de fabricación aditiva y para cualquier aleación de aluminio sujeta al problema de fisuración en caliente,

- poder utilizar los parámetros empleados de modo convencional en los procedimientos de fabricación aditiva.

La invención también se refiere a una pieza de aleación de aluminio, obtenida según el procedimiento descrito con anterioridad, comprendiendo la pieza zirconio itriado. La pieza está libre de fisuración/fisuras.

Ventajosamente, la pieza es un intercambiador de calor.

Otras características y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción adicional que sigue.

Huelga decir que esta descripción adicional se proporciona únicamente a modo de ilustración del objeto de la invención y en ningún caso debe interpretarse como una limitación de este objeto, estando definido el alcance de la invención por las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción de los ejemplos de realización facilitada a título meramente informativo y en ningún caso limitativo con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1A, descrita con anterioridad, es un diagrama de Ellingham que representa las estabilidades del óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de zirconio (ZrO_2).

La figura 1B descrita con anterioridad, es un diagrama de Ellingham que representa las estabilidades del óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de itrio (Y_2O_3).

La figura 2 representa esquemáticamente una mezcla de polvos según una realización particular del procedimiento de la invención.

Las figuras 3A, 3B, 3C y 3D son instantáneas obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de partículas de aluminio y partículas de zirconio itriado (YSZ) a diferentes concentraciones en volumen según una realización particular de la invención.

La figura 4A es una foto obtenida bajo un microscopio óptico a lo largo del plano XY de una pieza fabricada a partir de partículas de una aleación de aluminio 6061.

Las figuras 4B, 4C, 4D y 4E son instantáneas obtenidas bajo microscopio óptico a lo largo del plano XY de una pieza fabricada a partir de una mezcla de partículas de una aleación de aluminio 6061 y partículas de YSZ a diferentes concentraciones en volumen según diferentes realizaciones de la invención.

Las figuras 5A y 5B son imágenes de difracción por retrodispersión de electrones (EBSD) a lo largo del plano XZ de una pieza fabricada a partir de partículas de aluminio y de una pieza fabricada, según una realización particular de la invención, a partir de una mezcla de partículas de una aleación de aluminio 6061 y de 2 % en volumen de partículas YSZ.

Las figuras 6A y 6B son instantáneas obtenidas con un microscopio electrónico de barrido retrodispersado, en el plano XY y en el plano XZ respectivamente, de una pieza fabricada a partir de una mezcla de partículas de una aleación de aluminio 6061 y un 2 % en volumen de partículas YSZ, según a una realización particular de la invención.

La figura 7 es un gráfico que representa la superficie específica de la mezcla en función del porcentaje en volumen de YSZ, según una realización particular de la invención.

La figura 8A es una fotografía obtenida por microscopia electrónica de transmisión de parte de una pieza fabricada según un modo particular de realización de la invención.

Las Figuras 8B, 8C y 8D son mapeos de los elementos Zr, O y Mg, producidos en el cuadro de la Figura 8A.

Las diferentes partes representadas en las figuras no se muestran necesariamente en una escala uniforme, para que las figuras sean más legibles.

Las diferentes posibilidades (variantes y realizaciones) deben entenderse como no excluyentes entre sí y pueden combinarse entre sí.

Discusión detallada de realizaciones particulares

El procedimiento de fabricación de una pieza de aleación de aluminio mediante fabricación aditiva comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) proporcionar una mezcla de polvos que comprende, y preferiblemente consiste en:

- un primer polvo que comprende primeras partículas 10 hechas de un primer material que comprende al menos un 80 % en peso de aluminio y hasta un 20 % en peso de uno o más elementos adicionales,

- un segundo polvo que comprende segundas partículas 20 hechas de un segundo material, siendo el segundo material zirconio itriado,

b) formar una capa de la mezcla de polvos,

c) fundir localmente la capa de la mezcla de polvos, preferiblemente mediante barrido de un rayo láser o barrido de un haz de electrones, para formar una pluralidad de zonas fundidas,

d) enfriar la pluralidad de zonas fundidas en la etapa c) para formar una pluralidad de zonas solidificadas, constituyendo esta pluralidad de zonas solidificadas los primeros elementos de las piezas por construir.

Ventajosamente, las etapas b), c) y d) pueden repetirse al menos una vez para formar al menos otra zona solidificada sobre la primera zona solidificada. El procedimiento se repite hasta obtener la forma final de la pieza. La primera capa de mezcla de polvo se forma sobre un sustrato.

La adición de partículas 20 de zirconio itriado (o YSZ por “Yttria-Stabilized Zirconia”), a las primeras partículas 10 de interés a base de aluminio, permite obtener una estructura de solidificación equiaxial y una pieza final hecha de una aleación de aluminio sin fisuración.

Preferiblemente, las primeras partículas 10 están funcionalizadas por las segundas partículas 20 (figura 2).

Preferiblemente, las segundas partículas 20 consisten en zirconio itriado.

Ventajosamente, el zirconio itriado comprende del 1 al 10 % en peso, y preferiblemente del 3 al 10 % en peso de óxido de itrio. También puede contener pequeñas cantidades (típicamente menos del 3 % en peso) de contaminantes, que se encuentran convencionalmente en los procedimientos de fabricación de polvos, en particular óxidos como, por ejemplo, el óxido de hafnio.

El segundo polvo de zirconio itriado representa preferiblemente al menos el 1,5 % en volumen de la mezcla de polvos, preferiblemente del 1,5 % al 5 %, por ejemplo del 1,5 % al 2,5 %.

Según una realización ventajosa, las primeras partículas 10 tienen una dimensión mayor que va de 10 µm a 120 µm y las segundas partículas 20 tienen una dimensión mayor que va de 5 nm a 600 nm y, preferiblemente, de 100 nm a 600 nm, incluso más preferiblemente de 100 nm a 400 nm, e incluso más preferiblemente de 200 nm a 300 nm.

Las primeras partículas 10 y las segundas partículas 20 son elementos que pueden tener forma esférica, ovoide o alargada. Preferiblemente, las partículas son sustancialmente esféricas y su mayor dimensión es su diámetro.

El primer polvo se forma a partir de las primeras partículas 10 de un primer material. El primer material comprende al menos un 80 % en peso de aluminio, y preferiblemente al menos un 90 % en peso de aluminio.

Las primeras partículas 10 pueden comprender hasta un 20 % y preferiblemente hasta un 10 % en peso de uno o más elementos adicionales (también llamados elementos de aleación). Estos elementos se seleccionan preferiblemente de zinc, magnesio, cobre, silicio, hierro, manganeso, titanio, vanadio, bismuto, plomo, níquel, zirconio y cromo.

Preferiblemente, la aleación es una aleación de aluminio 7075, una aleación 2024, una aleación 2219 o una aleación de aluminio 6061.

Ventajosamente, la mezcla de polvos comprende, además, un elemento reductor, preferiblemente magnesio o una de sus aleaciones (en particular MgAl).

Preferiblemente, la mezcla comprende al menos el 0,5 % en peso del elemento reductor. Por ejemplo, la mezcla comprende entre el 0,5 y el 10 % en peso, preferiblemente entre el 0,6 y el 5 % en peso, aún más preferiblemente, entre el 0,7 y el 2 % en peso de elemento reductor.

El elemento reductor puede estar presente en las primeras partículas o añadirse en forma de partículas a la mezcla proporcionada en la etapa a).

La mezcla de polvos proporcionada en la etapa a) se produce aguas arriba del procedimiento de fabricación aditiva.

En una realización preferida de la invención, el primer polvo y el segundo polvo se mezclan con el mezclador dinámico 3D, por ejemplo, con un mezclador Turbula®. Alternativamente, se podría tratar de un procedimiento de mecanosíntesis.

Durante la etapa c), se utiliza un haz suficientemente energético para fundir al menos las primeras partículas 10.

La capa depositada puede fundirse localmente o fundirse completamente.

La etapa de fusión permite crear patrones de fusión en la capa de la mezcla de polvos. Se pueden hacer una o más zonas de partículas fusionadas para formar el patrón deseado. Las partículas 10 que forman el patrón se funden completamente para conducir, durante la solidificación (etapa d), a una o más zonas solidificadas en una aleación de aluminio.

Ventajosamente, las etapas b), c) y d) pueden repetirse al menos una vez para formar al menos otra zona solidificada sobre la primera zona solidificada. El procedimiento se repite hasta obtener la forma final de la pieza.

A continuación, los polvos no solidificados se evacuan y la pieza final se separa del sustrato.

La pieza obtenida, según uno de estos procedimientos, puede someterse a una etapa de recocido (tratamiento térmico) para reducir las tensiones internas y mejorar las propiedades mecánicas.

Según una primera variante de realización, se trata de un procedimiento de fusión por láser en lecho de polvo (SLM). A título ilustrativo y no limitativo, los parámetros del procedimiento de fabricación por fusión láser sobre lecho de polvo son:

- entre 50 y 500 W para potencia del láser;

- entre 100 y 2000 mm/s para la velocidad del láser;

- entre 25 y 120 µm para la distancia entre dos espacios vectoriales (“hatch” en terminología anglosajona);

- entre 15 y 60 µm para el espesor de la capa.

De acuerdo con otra variante de realización, se trata de un procedimiento de fusión por haz de electrones sobre lecho de polvo (EBM). A modo ilustrativo y no limitativo, los parámetros del procedimiento de fabricación por fusión por haz de electrones sobre lecho de polvo son

- entre 50 y 3000 W para el haz de electrones;

- entre 100 y 8000 mm/s para la velocidad del haz;

- entre 50 y 150 µm para la distancia entre dos espacios vectoriales;

- entre 40 y 60 µm para el espesor de la capa.

Las máquinas de deposición utilizadas para los procedimientos de fabricación aditiva incluyen, por ejemplo, un sistema de suministro de polvo (“Powder Delivery System”), un dispositivo para esparcir y homogeneizar la superficie del polvo (“Roller” o “Blade”), un haz (por ejemplo, un rayo láser infrarrojo con una longitud de onda de aproximadamente 1060 nm), un escáner para dirigir el rayo y un sustrato (también llamado placa) que puede descender verticalmente (a lo largo de un eje Z perpendicular al lecho de polvo).

El conjunto se puede confinar en un recinto cerrado térmicamente e inertizado, para controlar la atmósfera, pero también para evitar la difusión de polvos.

Aunque esto no es limitativo, la invención encuentra particularmente aplicaciones en el campo de la energía, y más particularmente de los intercambiadores de calor, en el campo de la aeronáutica y en el campo del automóvil.

Ejemplos ilustrativos y no limitativos de una realización:

En este ejemplo, piezas en forma de cubo de dimensiones 10 mm * 10 mm * 10 mm se fabrican mediante impresión por SLM.

La pieza se obtiene a partir de una mezcla de dos polvos: un polvo de aleación de aluminio y un polvo YSZ.

La granulometría del polvo de aleación de aluminio (Al6061) es la siguiente: d_{10} = 27,5 µm, d_{50} = 41,5 µm y d_{90} = 62,7 µm.

En cuanto al polvo YSZ, su granulometría es la siguiente: diámetro de 120 nm a 600 nm. El polvo es comercializado por la empresa Innovnano Materials bajo la referencia 2YSZ. Contiene 3,5 % en peso de Y_2O_3.

El polvo de aluminio se hornea a 180 °C durante 2 horas. Luego se hace la mezcla de los dos polvos en una guantera a partir de: 1200 mL de polvo de aleación de aluminio por refinar, 24 mL de polvo de zirconio itriado (mezcla al 2 % en volumen), y 250 mL de perlas de zirconio de 3 mm de diámetro, utilizados para homogeneizar la mezcla. El volumen de la olla mezcladora es de 6,5 l.

La tasa de llenado, definida como la relación del volumen representado por las partículas 10, las partículas 20 y las perlas de zirconio al volumen del recipiente de mezcla, es de aproximadamente el 23 %.

La mezcla se pasa al mezclador dinámico 3D, por ejemplo, el Turbula®, durante 6 horas.

La mezcla, finalmente, se tamiza en grueso (1 mm) para recuperar las perlas de zirconio.

Se probaron diferentes mezclas de polvo: el porcentaje en volumen de polvos YSZ varía del 0,05 % al 2 % en volumen. Las mezclas de polvos se observaron con el SEM (figuras 3A a 3D). Las partículas de aleación de aluminio 6061 aparecen en gris y las partículas YSZ, en blanco.

Las mezclas se utilizan luego para fabricar piezas mediante impresión 3D. A modo ilustrativo, las condiciones SLM que permiten obtener los cubos más densos son las siguientes: potencia del láser: 190-270 W; velocidad del láser: 400-800 mm/s, espacio vectorial: 100 µm; espesor de la capa (lecho de polvo): 20 µm.

A modo de comparación, se fabrica una pieza de aluminio sin agregar polvos YSZ.

Las piezas realizadas únicamente con el polvo de aluminio (figura 4A) o con las mezclas de polvos que contienen del 0,05 % al 1 % en volumen de YSZ (figuras 4B a 4D) presentan fisuras. La parte obtenida con la mezcla de polvos que contiene un 2 % en volumen de polvos YSZ es una parte densa sin fisuras (figura 4E).

La pieza fabricada sin añadir polvo de YSZ y la fabricada con 2 % en volumen de YSZ se caracterizaron por difracción de electrones retrodispersados (figuras 5A y 5B, respectivamente): la adición de 2 % en volumen de YSZ conduce a un refinamiento de la microestructura.

La pieza de aluminio fabricada con el 2 % en volumen de YSZ también fue caracterizada por SEM. Ya sea en el plano XZ (figura 6A) o en el plano XY (figura 6B), el refinamiento de los granos es perfectamente visible. El eje Z corresponde al eje de construcción, es decir, al eje de apilamiento de las capas de la mezcla en polvo (o eje perpendicular a la placa de construcción); los ejes X e Y corresponden a los ejes de la placa de construcción, es decir, los ejes X e Y son paralelos a la superficie principal de la placa de construcción sobre la que se depositan las capas de mezcla de polvos.

Finalmente, se realizaron mediciones superficiales específicas por BET en las diferentes mezclas de polvo (figura 7). Se puede ver que se requiere una superficie específica de al menos 0,3 m^2/g para solucionar problemas de craqueo en caliente. Estas medidas podrían constituir otra fuente de caracterización en cuanto a la cantidad de germinados a añadir para evitar fenómenos de fisuración.

La caracterización por microscopia electrónica de transmisión confirma la presencia de un óxido que contiene magnesio (figuras 8A a 8D).

Referencias

[1] Shen "Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications", J. Mater. Chem. A 3 (2015), 13114-13188.

[2] Chu et al. "Sintering of aluminum nitride by using alumina crucible and MoSi2 heating element at temperaturas of 1650°C and 1700°C", Ceramics International 35 (2009), 3455-3461.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una pieza de aleación de aluminio mediante fabricación aditiva que comprende una etapa durante la cual se funde localmente una capa de una mezcla de polvos y luego se solidifica, caracterizado porque la mezcla de polvos incluye:

- primeras partículas (10) que comprenden al menos un 80 % en peso de aluminio y hasta un 20 % en peso de uno o más elementos adicionales, y

- segundas partículas (20) de zirconio itriado,

comprendiendo la mezcla de polvos al menos el 1,5 % en volumen de segundas partículas.

2. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las segundas partículas (20) tienen una dimensión mayor que oscila entre 5 nm a 600 nm, preferiblemente entre 100 nm a 400 nm y, aún más preferiblemente, entre 200 nm y 300 nm.

3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje en volumen de las segundas partículas (20) en la mezcla de polvos oscila entre el 1,5 % y el 2,5 %.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las primeras partículas (10) tienen una dimensión mayor que oscila entre 10 µm y 100 µm, y preferiblemente entre 20 µm y 65 µm.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los elementos adicionales se seleccionan de Cu, Si, Zn, Mg, Fe, Ti, Mn, Zr, Va, Ni, Pb, Bi y Cr.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aleación de aluminio es aleación 7075, aleación 2024, aleación 2219 o aleación 6061.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el procedimiento de fabricación es un procedimiento de fusión selectivo por láser o un procedimiento de fusión selectivo por haz de electrones.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla de polvos se realiza en un mezclador dinámico 3D o por mecanosíntesis.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque la superficie específica de la mezcla, después de mezclar con el mezclador dinámico 3D, es superior a 0,3 m^2/g.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de polvos comprende, además, un elemento reductor.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el elemento reductor es magnesio.

12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque la mezcla de polvos comprende al menos 0,5 % en peso, y preferiblemente entre 0,5 % y 10 % en peso del elemento reductor.

13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque el elemento reductor está presente en las primeras partículas.

14. Pieza de aleación de aluminio obtenida de acuerdo con el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque incluye zirconio e itrio.

15. Pieza de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque la pieza es un intercambiador de calor.

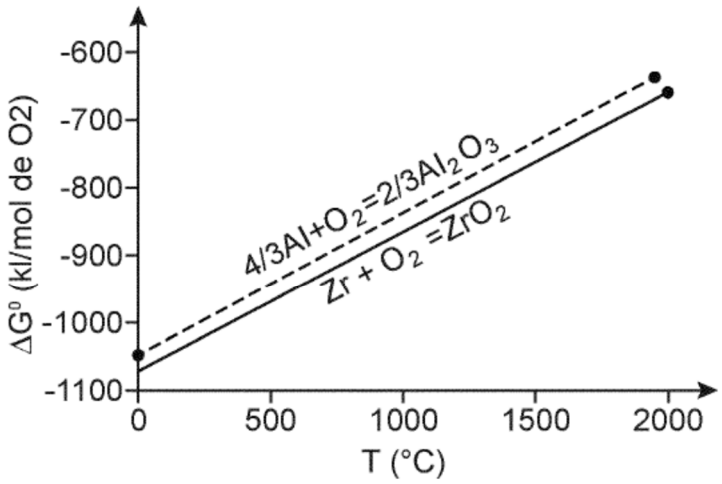


FIG.1A

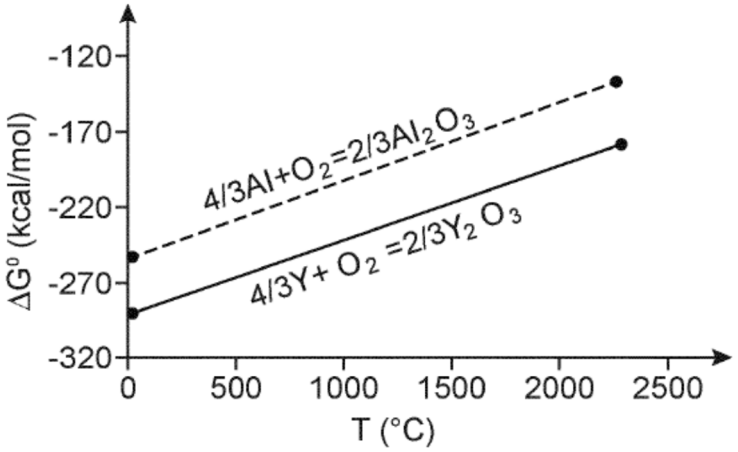


FIG.1B

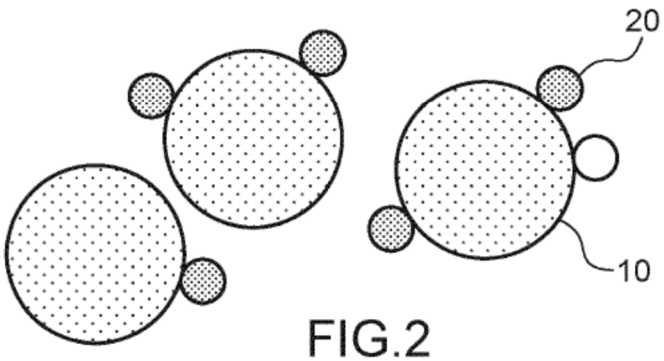


FIG.2

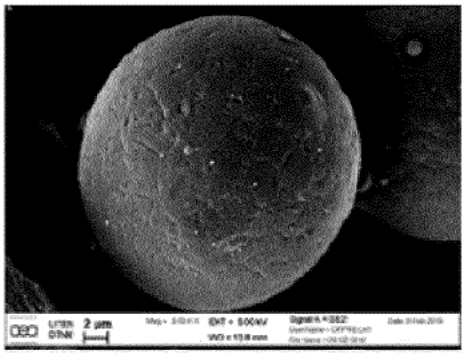


FIG.3A

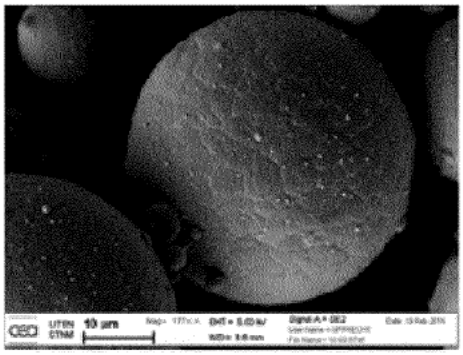


FIG.3B

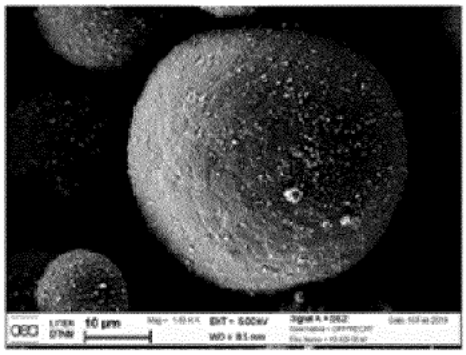


FIG.3C

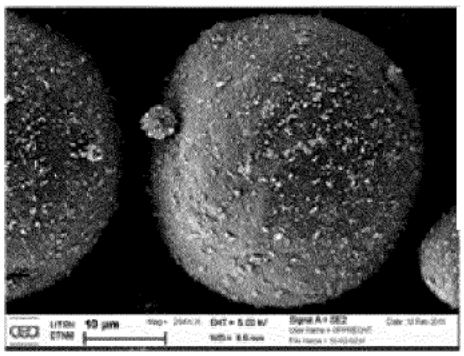


FIG.3D

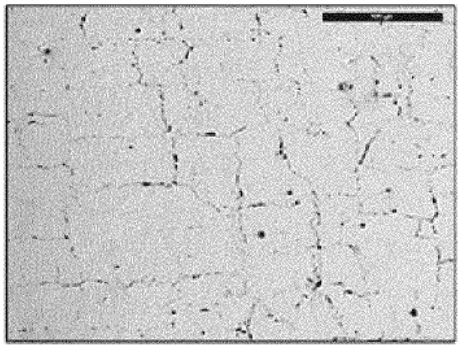


FIG.4A

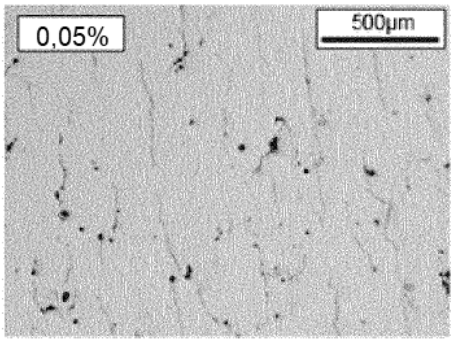


FIG.4B

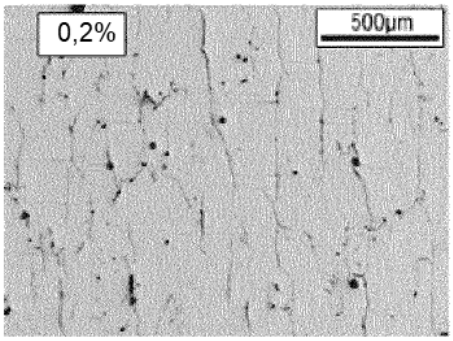


FIG.4C

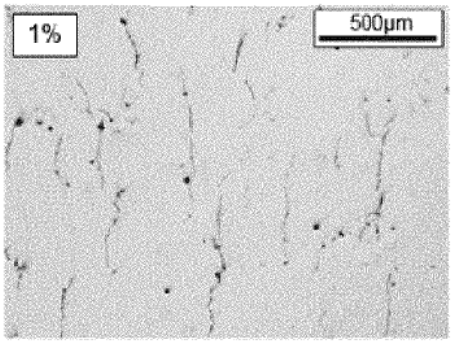


FIG.4D

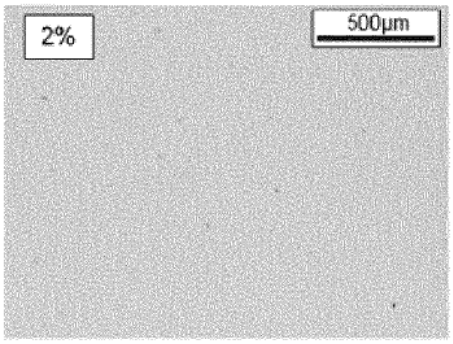


FIG.4E

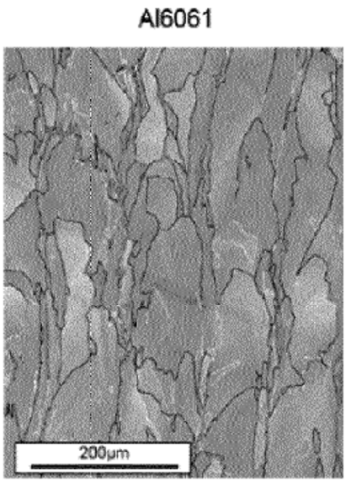


FIG.5A

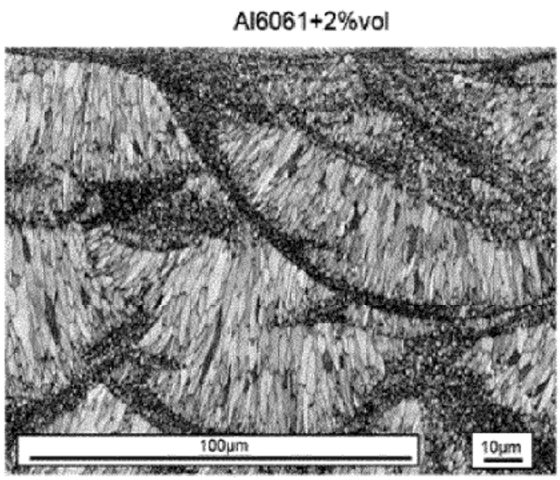


FIG.5B

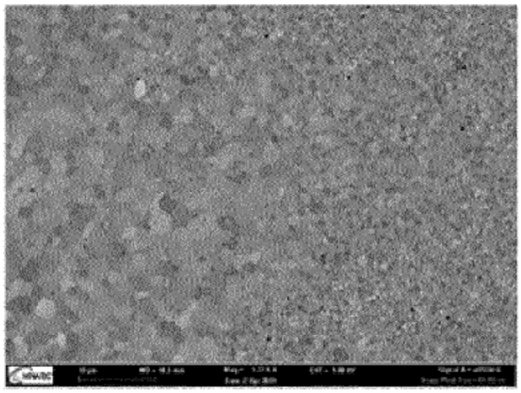


FIG.6A

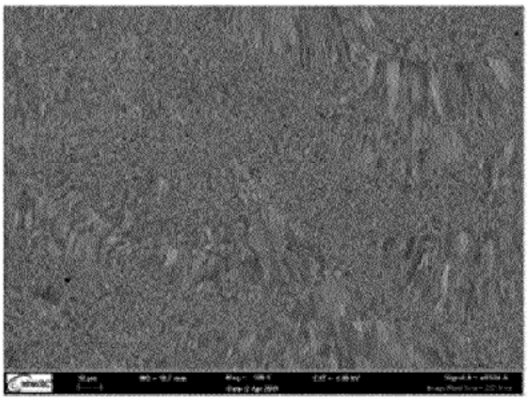


FIG.6B

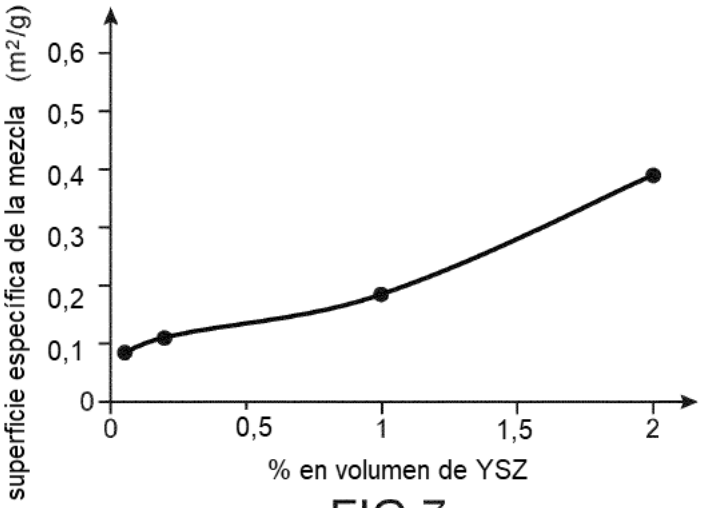


FIG.7

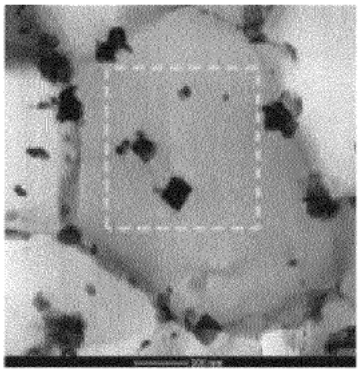


FIG.8A

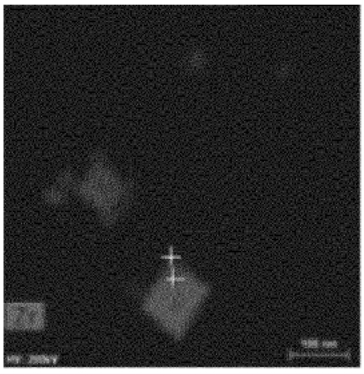


FIG.8B

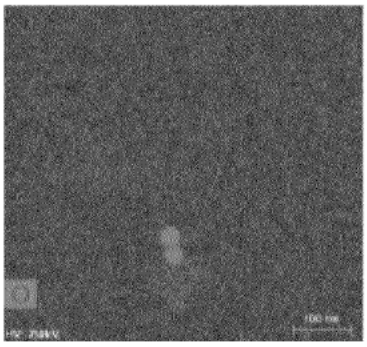


FIG.8C

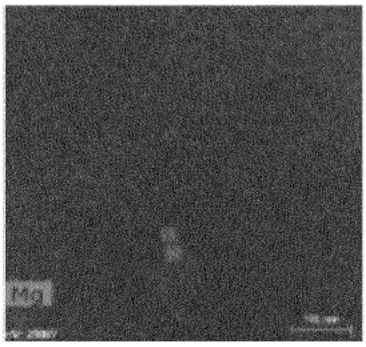


FIG.8D