

P6

FABRICACIÓN MEDIANTE INNOVADORAS TÉCNICAS PULVIMETALÚRGICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ LIGERA

Montealegre-Meléndez, I.¹ (imontealegre@us.es), Arévalo Mora, C.¹
(carevalo@us.es), Neubauer, E.², Kitzmantel, M.².

⁽¹⁾Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte.
Universidad de Sevilla. España. ⁽²⁾RHP-Technology GmbH, Forschungs-
und Technologiezentrum. Seibersdorf. Austria.

RESUMEN

Hoy en día el interés por desarrollar nuevos materiales que satisfagan las necesidades tecnológicas, conlleva a un estudio continuo en la innovación de los procesos de fabricación. La ventaja que ofrecen las técnicas pulvimetalúrgicas de procesado en caliente convencional (HP) y directa (dHP), suponen un ahorro en tiempo que puede favorecer la viabilidad de nuevos materiales fabricados por estas técnicas. El potencial que presentan en cuanto a sus propiedades los materiales compuestos de matriz de titanio (TMCs), es muy valorado por el sector aeroespacial. La gran limitación de uso de estos materiales en su aplicación en otros sectores se debe en gran medida al alto coste. La línea de investigación creada por este grupo en colaboración con la empresa austríaca RHP-Technology, promueve el estudio-fabricación-caracterización de TMCs fabricados mediante técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas de compactación en caliente. Esta colaboración ofrece la posibilidad de producir materiales a la carta desde un punto de vista pulvimetalúrgico. Los materiales estudiados principalmente son materiales compuestos de matriz titanio (TMCs) reforzados con partículas cerámicas como son el boro amorfo (B), el carburo de boro (B₄C) y el diboruro de titanio (TiB₂), con el objetivo de promover reacciones entre la matriz de titanio y las partículas de cerámicos que consoliden nuevos compuestos que actúan reforzando la matriz in situ.

Palabras clave: *Material Compuesto de base Titanio (TMCs), Pulvimetalurgia (PM), Compactación en caliente (HP), refuerzos cerámicos.*

ABSTRACT

Nowadays, the interest in developing novel materials to achieve the technological needs, leads to an ongoing study on innovation of manufacturing processes. The advantages of conventional Hot Pressing technique (HP) and direct Hot Pressing (dHP) involve savings in time in order to promote the viability of new materials manufactured by hot consolidation processes. Titanium Metal matrix Composites (TMCs) offer interesting properties, which are highly valued by the aerospace sector. However, there are some use limitations of these materials in other sectors due to their high cost. The research created by this group in collaboration with the Austrian

research-company RHP-Technology, promotes the study-manufacturing-characterization of these TMCs. This collaboration provides the possibility of manufacturing materials “à la carte” from a point of view of Powder Metallurgy (PM). The materials studied are primarily TMCs reinforced with ceramic particles as boron amorphous (B), boron carbide (B₄C) and titanium diboride (TiB₂). By the addition of these ceramic materials to the matrix, in situ reactions between the matrix and the ceramic reinforcement are expected. In this respect, the titanium matrix becomes reinforced.

Keywords: *Titanium metal matrix composites (TMCs), Powder metallurgy, hot pressing, and ceramic reinforcements.*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En los últimos años, la cada vez mayor presencia de materiales compuestos en el sector aeronáutico, ha potenciado las líneas de investigación y desarrollo para este tipo de materiales. En particular, los materiales compuestos de matriz metálica ligera han ido sustituyendo a otros tipos de materiales metálicos, con el fin de reducir el peso de las aeronaves. Las ventajas del empleo de matrices de base titanio para la fabricación de materiales compuestos han contribuido a que entorno a estos materiales se planteen y se generen líneas de investigación de gran interés tecnológico [1,2]. Así, con la premisa de diseñar nuevos materiales con unas propiedades especialmente optimizadas para una aplicación concreta, el proceso de fabricación que sin duda ha ofrecido una mayor versatilidad en esta línea es la Pulvimetalurgia [3]. Y es que la capacidad de realizar una elección adecuada de los constituyentes del material, así como la obtención de piezas acabadas o semi-acabadas (gracias a la alta precisión dimensional del proceso) se presentan como importantes y atractivas ventajas frente a procesos de fabricación tradicionales como el mecanizado o la fundición [4].

En esta investigación se estudiarán diferentes especímenes de TMCs fabricados mediante las técnicas pulvimetalúrgicas de compactación en caliente, conocidas como Hot Pressing (HP) y direct Hot Pressing (dHP) [5,6]. La bondad de estos métodos de fabricación reside en la brevedad del proceso en sí, gracias a la ejecución simultánea de temperatura para el sinterizado bajo presión uniaxial sobre los polvos que conformarán la pieza final. Un ahorro de tiempo a la hora de manufacturar piezas densas, es una ventaja que ofrecen estas técnicas de compactación en caliente frente a otras técnicas pulvimetalúrgicas tradicionales.

Como refuerzo se emplean una variedad de materiales particulados cerámicos como son el boro, el carburo de boro y el diboruro de titanio. El fin de usar este tipo de cerámicos es promover reacciones in situ entre ellos y la matriz de titanio originando nuevos compuestos que actúan como refuerzo potenciando propiedades de la matriz como la dureza y la rigidez específica [7-9] Los objetivos del presente estudio son por un lado la valoración de los efectos de cada uno de los refuerzos empleados en las propiedades finales de las matrices de titanio reforzadas, y por otro lado la realización de una comparativa entre los resultados obtenidos tras la caracterización

de los TMCs fabricados por las dos técnicas. De este modo se pretenden detallar los factores de influencia más significativos desde el punto de vista del refuerzo usado y la técnica de compactación en caliente empleada.

METODOLOGÍA

Materiales

Para la fabricación de los TMCs se ha empleado un tipo único de polvo de Ti de gran pureza, conocido comercialmente como Ti grado 1. En referencia a los refuerzos empleados, cinco polvos diferentes de materiales cerámicos han sido usados tratando así de evaluar cómo afectan cada uno de ellos en las propiedades de los TMCs producidos. Los polvos cerámicos empleados son un tipo de polvo de B amorfo, dos tipos de B_4C considerados por su tamaño medio de partícula como B_4C sub-micro y B_4C micro, además de otras dos variedades de polvo de TiB_2 que, de igual manera, se han seleccionado por su tamaño y nombrado como TiB_2 sub-micro y TiB_2 micro.

Se ha realizado una caracterización de los polvos de partida, determinando su tamaño medio de partícula y su morfología. El equipo de análisis empleado para el estudio granulométrico de los distintos polvos, mediante la técnica de difracción láser, ha sido el equipo Mastersizer2000. En el microscopio electrónico de barrido (SEM), JEOL6064LV equipado con una energía dispersiva de rayos X (EDS), se han tomado imágenes de los distintos polvos para evaluar su morfología (Figura 1).

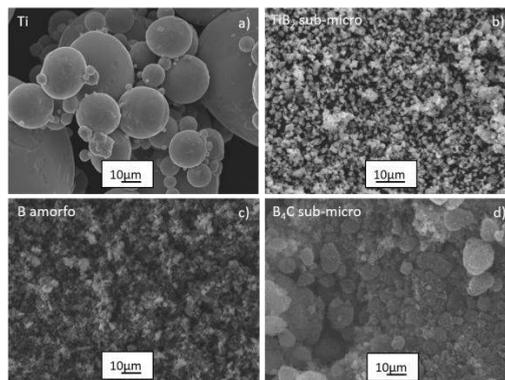


Figura 8: Imágenes de SEM de los polvos de partida: a) Ti grado 1, b) TiB_2 sub-micro, c) B amorfo y d) B_4C sub-micro.

En la Tabla 1, se pueden apreciar las diferencias de tamaños medio de partícula, entre los polvos considerados como sub-micro y micro para los materiales de TiB_2 y B_4C . Este hecho es importante de valorar, puesto que dentro de los objetivos del presente trabajo se encuentra la determinación de la influencia del tipo de refuerzo sobre las propiedades finales de los TMCs, no sólo por la naturaleza del material

cerámico, sino por el tamaño de los mismos. Los valores obtenidos del tamaño de partículas sub-micro no son precisas debido a la aglomeración que presentaban.

Material	Distribución granulométrica (μm)
	D_{10} - D_{50} - D_{90}
Ti grado 1	11,88 - 28,13 - 51,42
Boro amorfo	0,74 - 2,44 - 14,51
TiB ₂ micro	1,66 - 4,77 - 9,69
TiB ₂ sub-micro	1,68 - 3,22 - 6,50
B ₄ C micro	2,90 - 19,96 - 136,22
B ₄ C sub-micro	1,18 - 2,85 - 6,33

Tabla 2: Estudio granulométrico de los polvos de partida

Proceso de fabricación de los TMCs

Los materiales fabricados han sido en primer lugar matrices puras de titanio comercialmente puro grado 1, con el fin de tomarlas como material de referencia. Posteriormente, con distintas combinaciones de los materiales particulados anteriormente descritos, se ha procedido a fabricar TMCs. Las composiciones estudiadas se fijan en 0,9% en volumen (%vol.). Además, con objeto de comparar las técnicas de fabricación que se han empleado, idénticas composiciones de TMCs se han procesado por sendas técnicas HP y dHP. La preparación de las distintas mezclas de polvos se ha llevado a cabo siguiendo un protocolo que se estableció y optimizó en trabajos previos de los autores. Para cada tipo de TMCs, el polvo de la matriz se mezcló con el correspondiente refuerzo empleando el porcentaje en volumen fijado (0,9%vol.). Para realizar una óptima mezcla de materiales, se emplearon bolas de óxido de circonio con un diámetro de 3mm. El disolvente ciclohexano fue el empleado como medio húmedo para llevar a cabo el proceso de mezclado durante 12 horas en el mezclador Sintrix. Tras las 12h de mezclado, el ciclohexano fue eliminado mediante evaporación del mismo en un horno tubular a 100°C y vacío. Para evitar posibles aglomeraciones entre las partículas se realizaron, primero un tamizado de los mismos y una posterior mezcla en seco sin bolas. Una vez preparadas las distintas mezclas de polvos, se procede a la etapa de compactación en caliente para la fabricación de los TMCs.

Tanto para HP como para dHP se emplearon matrices de grafito con sección circular, siendo la geometría final de las muestras platos cilíndricos con espesores previamente fijados (5mm). Dependiendo de la técnica de procesado, HP o dHP, se obtuvieron platos con diferentes diámetros 100mm y 80mm, respectivamente. Los polvos a compactar fueron depositados en el interior de dichas matrices, las cuales se protegieron con papel de grafito recubierto por nitruro de boro. La disposición de este recubrimiento tuvo como fin evitar la reacción entre el grafito de la matriz y el material de base titanio. Conociendo la densidad teórica de cada mezcla de polvos y el volumen del plato a fabricar, se calcularon las masas de polvos depositadas en las matrices de grafito para cada técnica. Una vez se prepararon las matrices, se

posicionaron en las máquinas correspondientes. El equipo de HP fue HPW 315-400-2200-1000-PS, sinterizando durante 2h a 900°C; se ejerció una presión de 30MPa en alto vacío. El equipo de dHP fue una máquina de diseño propio de la empresa RHP Technology GmbH denominado DSP 518. Los parámetros de procesado para este equipo fueron 15min a 900°C, 30MPa y alto vacío. Las técnicas de compactación en caliente además de diferenciarse en las dimensiones de las matrices de grafito a emplear ofrecen determinadas ventajas una frente a otra. Si se considera el tiempo de procesado y la rampa de calentamiento, como parámetros de interés de fabricación, mediante la técnica dHP se consigue manufacturar muestras densas en menores tiempos bajo altas rampas de calentamiento que para HP. La limitación de esta técnica es la geometría final de las muestras que no pueden exceder diámetros superiores a 80mm, frente a los 100mm que se pueden producir mediante HP. Ambas técnicas tienen la ventaja de poder trabajar a alto vacío.

Caracterización de los TMCs

Una vez fabricadas las muestras, se realizó un estudio minucioso de las distintas microestructuras además de una serie de mediciones y ensayos para caracterizarlas. Completando la caracterización de los TMCs, mediciones de difracción de rayos X fueron realizadas con el objetivo de tratar de verificar en algunos TMCs la presencia de refuerzos formados in situ; para ello se empleó el equipo de difracción de rayos X de la marca Bruker modelo D8 Advance A25. El análisis microestructural se llevó a cabo mediante el empleo del microscopio óptico “Óptico Nikon Model Epiphot 200” y el equipo SEM JEOL 6460LV, previamente mencionado en la caracterización de los polvos. Además de observar las microestructuras de los TMCs, se procedió a la medición del tamaño de grano que presentaban los materiales. Para el cálculo del tamaño de grano se empleó el método de intercepción lineal (ASTM E112). Mediante el método de Arquímedes, se determinó la densidad de los TMCs compactados. La dureza Vickers, cuya medición se basó en la norma UNE-EN-ISO 6507-1, se llevó a cabo en el equipo “Qness Q10M”. Los ensayos de tracción se realizaron bajo la norma UNE EN 10002-1, utilizando para ello el equipo “Instron 5505”. En este mismo equipo se ensayaron a flexión las muestras, considerando las normas ASTM E290, ISO 7438 y JIS Z2248, que describen los requisitos para los test de flexión mediante los que se valora la ductilidad de materiales metálicos. La forma y dimensiones de las probetas quedaron reguladas por la norma UNE EN 10002-1:2002, para lo que se tuvo que cortar rigurosamente cada uno de los platos fabricados considerando estas exigencias geométricas (Figura 2). Es por ello por lo que la preparación metalográfica se realizó a cada una de las partes cortadas de los distintos platos.

Valorando las microestructuras de los TMCs reforzados con micro y sub- micro partículas se puede comprobar como en el caso de B_4C , el refuerzo en su totalidad queda homogéneamente distribuido circundando los granos de la matriz de Ti, independientemente de la técnica de procesamiento empleada (véase Figuras 5 a 8). Comparando la distribución de sub-micro partículas con la microestructura de TMCs reforzados con micro partículas de B_4C , se observó como las micro partículas de B_4C en determinados puntos formaron ciertas aglomeraciones (Figuras 5 y 6).



Figura 12: MO imagen TMCs+B₄C vía HP

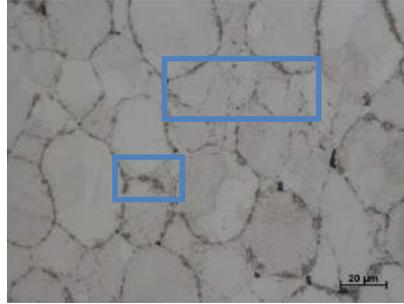


Figura 13: MO imagen TMCs+B₄C vía dHP



Figura 14: MO imagen TMCs+B₄C vía HP
dHP

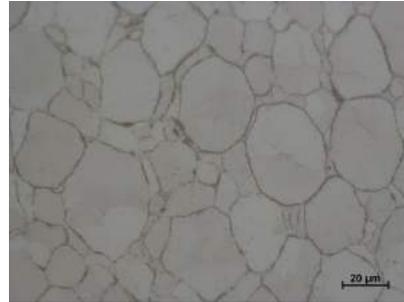


Figura 15: MO imagen TMCs+B₄C vía
dHP

En las microestructuras de TMCs reforzados con TiB_2 micro y sub-micro observadas mediante SEM, se pudo ver como las aglomeraciones de refuerzo presentes en dichos TMCs contribuyeron a la formación a su vez de una porosidad residual (véase Figuras 9 y 10).

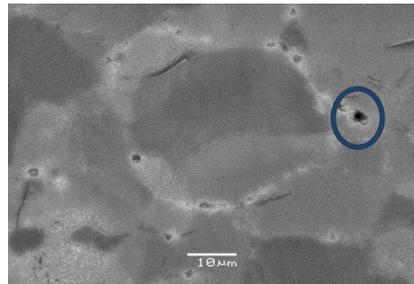
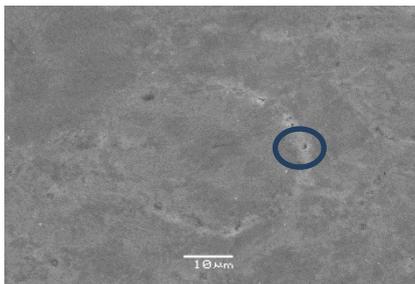


Figura 16: SEM-SE imagen TMCs+sub-micro TiB₂ via dHP

Figura 17: SEM-SE imagen TMCs+micro TiB₂ via HP

Difracción de rayos X

Para verificar si se formaron nuevos compuestos (TiC y TiBx), en determinados TMCs se realizaron ensayos de difracción de rayos X. En concreto se analizaron los TMCs reforzados con B amorfo y B₄C micro. Debido a la poca cantidad de refuerzo añadido (0,9%vol.), la detección de los compuestos de base carbono y boro, formados presumiblemente, no fue del todo muy notoria. Cabe destacar que el espectro del TMCs reforzado con B amorfo presentó picos cuyas bases fueron ligeramente más anchas (Figura 11) que en el otro espectro para TMCs reforzado con micro B₄C (Figura 12); esto fue debido al amorfismo que presentaba el refuerzo añadido.

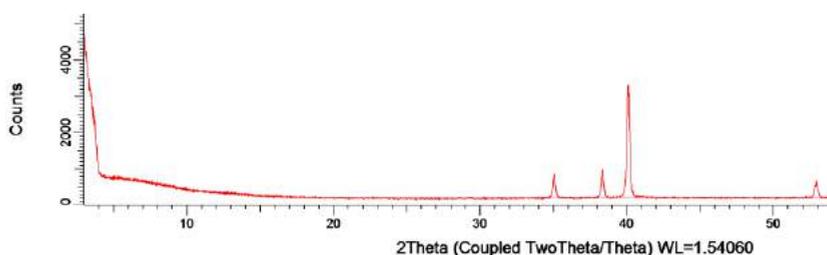


Figura 11: Titanio puro con 0,9% vol. de boro amorfo

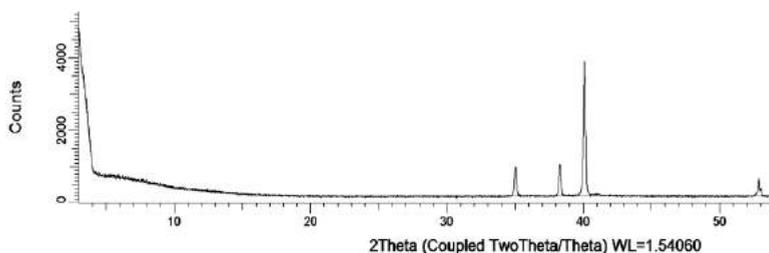


Figura 12: Titanio puro con 0,9% vol. micro B₄C

Propiedades físicas y mecánicas de los TMCs

La Tabla 2 presenta los valores obtenidos tras las medidas de densidad, dureza y propiedades mecánicas a tracción y flexión.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones extraídas de este trabajo se sintetizan considerando:

- Influencia de las técnicas de fabricación (HP y dHP):

En primer lugar, las dos técnicas son efectivas, ya que los materiales que se han fabricado presentan una porosidad mínima, que no llega en ningún caso al 1%. Sin

embargo, al aumentar el tiempo de fabricación, es decir, con la técnica HP, se observó mayor tamaño de grano y menores valores de dureza y propiedades mecánicas, a pesar de presentar los TMCs mejores valores de densificación.

- Efectos de los materiales de refuerzo empleados:

Al reforzar la matriz de Ti se consiguió aumentar la dureza y las propiedades mecánicas de los TMCs con respecto a la del Ti puro. Al analizar el comportamiento de los refuerzos se llegó a la conclusión de que TMCs con mejores propiedades fueron aquellos donde los refuerzos se dispersaron de forma más óptima, siendo estos las partículas de B₄C (micro y sub-micro).

Material	Parámetros del proceso				Densificación			Dureza (HV 10)	Prop. Tracción			Prop. Flexión		
	T _p (°C)	t (min)	R (°C/min)	ρ _{teórica} (g/cm ³)	ρ _{med} (g/cm ³)	P _{presión} (%)	G _{máx} (MPa)		σ _{0,2} (MPa)	E _{máx} (%)	E (GPa)	UBS (MPa)	E _{máx} (%)	
Ti	HP	900	120	10	4,51	4,47	99,10	180±3	524,1	395,4	20,5	85,7	3100	17,0
	dHP	900	15	100	4,51	4,17	92,42	144±5	387,8	299,6	32,7	123,6	2364	19,2
Ti+Boro amorfo	HP	900	120	10	4,49	4,33	95,55	220±2	675,1	519,0	8,2	98,3	3250	6,5
	dHP	900	15	100	4,51	4,20	93,51	285±25	686,4	562,3	8,5	118,7	2459	7,3
Ti+TiB ₂ micro	HP	900	120	10	4,51	4,42	98,08	233±3	648,7	501,8	14,9	91,7	3750	12,5
	dHP	900	15	100	4,51	4,18	92,62	233±10	639,6	505,4	20,9	123,8	2368	10,0
Ti+TiB ₂ sub micro	HP	900	120	10	4,51	4,38	97,10	224±6	670,9	507,0	14,9	91,0	3450	7,5
	dHP	900	15	100	4,49	4,17	92,37	247±9	667,7	557,2	18,2	135,2	2583	13,0
Ti+B ₄ C micro	HP	900	120	10	4,51	4,38	97,26	228±5	674,64	586,0	10,5	121,9	3550	4,8
	dHP	900	15	100	4,51	4,20	93,13	259±13	531,7	455,1	13,1	130,4	2988	10,1
Ti+B ₄ C sub micro	HP	900	120	10	4,51	4,31	95,78	250±4	741,2	546,7	12,0	112,7	3950	7,0
	dHP	900	15	100	4,51	4,17	92,63	259±10	779,4	701,6	13,0	135,6	2785	7,3

Tabla 1: Resultados obtenidos tras la caracterización de los TMCs

El refuerzo más relevante en cuanto a su influencia sobre las propiedades finales de TMCs fue B₄C sub-micro donde los granos de la matriz de Ti se vieron bloqueados de forma notable en su crecimiento por las partículas circundantes de B₄C. Esto contribuyó a unas propiedades mejores para estos TMCs. En el caso del B amorfo se apreciaron pequeñas aglomeraciones, pero distribuidas de forma homogénea. Sin embargo, las partículas de TiB₂ (micro y sub-micro) se distribuyeron de forma no

homogénea en la matriz, por lo que no bloquearon el crecimiento de granos; esto supuso un descenso de las propiedades de TMCs reforzados con TiB₂.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación no hubiera sido posible sin la colaboración mantenida con la empresa austriaca RHP-Technology GmbH. Es de agradecer la ayuda prestada en el laboratorio por los técnicos y por los alumnos, cuyos trabajos fin de grado han contribuido notablemente a esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Campbell, FC. (2006). *Chapter 9- Metal Matrix Composites, in Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Oxford, UK: Elsevier Science.
2. Boyer, RR. (1996). An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering A*. 213, (1-2). 103-114.
3. German, RM. (2005). *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*. New Jersey, USA: ed. MPIF.
4. Gofrey, TMT, Goodwin, PS and Ward-Close, CM. (2000). Titanium Particulate Metal Matrix Composites – Reinforcement, Production Methods, and Mechanical Properties. *Advanced Engineering Materials*. 2, (3). 85-91.
5. Bolzoni, L et al. (2012). Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders. *Materials Chemistry and Physics*. 131, (3). 672-679.
6. Bose, A and Eisen W. (2003). *Hot consolidation of powders and particulates*. New Jersey, USA: ed. MPIF.
7. Jimoh, A, Sigalas, I and Hermann M. (2012). In Situ Synthesis of Titanium Matrix Composite (Ti-TiB-TiC) through Sintering of TiH₂-B₄C. *Materials Sciences and Applications*. 3. 30-35.
8. Vadayar, KS, Rani, SD and Prasad VVB. (2014). Effect of Boron Carbide Particle Size and Volume Fraction of TiB-TiC Reinforcement on Fractography of PM Processed Titanium Matrix Composites. *Procedia Materials Science*. 6. 1329-1335.
9. Radhakrishna Bhat, BV, Subramanyam, J and Bhanu Prasad, VV. (2002). Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing. *Materials Science and Engineering A*. 325, (1-2). 126-130.