



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Influencia del tiempo y temperatura de sinterización en la calidad superficial de componentes de acero obtenidos mediante manufactura aditiva basada en extrusión

Isabel Cristina Sierra Calderón

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C., Colombia

2023

Influencia del tiempo y temperatura de sinterización en la calidad superficial de componentes de acero obtenidos mediante manufactura aditiva basada en extrusión

Isabel Cristina Sierra Calderón

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería – Ingeniería Mecánica

Director (a):

PhD. Liz Karen Herrera Quintero

Línea de Investigación:

Ingeniería de Materiales y Procesos de Manufactura

Grupo de Investigación:

AFIS – Análisis de Falla e Integridad de Superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C., Colombia

2023

A mi familia

No existen secretos acerca del éxito. Es el resultado de la preparación, el trabajo duro, y el aprender del fracaso.

Colin Powell

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Isabel Cristina Sierra Calderón

Fecha 27/07/2023

Agradecimientos

Expreso mi más sincero agradecimiento a la ingeniera Liz Karen Herrera Quintero, por su acompañamiento durante todo el proceso de aprendizaje y realización del presente trabajo como mi directora de tesis, por su apoyo y motivación en el camino de la investigación y sobre todo por confiar siempre en mis capacidades.

A los ingenieros Andrés Fernando Gil Plazas y Julián David Rubiano Buitrago, gracias por su ayuda y guía en cada etapa del proceso, el desarrollo de este trabajo de investigación no habría sido posible sin su constante apoyo y dedicación.

En general, al equipo de trabajo que conformamos en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá y al SENA Centro de Materiales y Ensayos por haberme brindado los espacios para llevar a cabo los ensayos necesarios. Este trabajo fue financiado a través del proyecto: Desarrollo tecnológico para la fabricación de herramientas metálicas mediante técnicas de manufactura aditiva basada en extrusión para aplicaciones de alta temperatura y desgaste usadas por la industria de autopartes colombiana, código 82305 con contrato de financiamiento de recuperación contingente número 2021-1012 de 2021 celebrado entre el instituto colombiano de crédito educativo y estudios técnicos en el exterior "Mariano Ospina Pérez"- ICETEX, el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación y la Universidad Nacional de Colombia.

Por último, a mi familia por su amor y apoyo incondicional y en especial a Daniela, mi hermana, mi confidente, mi motor y mi más grande apoyo emocional.

Resumen

Influencia del tiempo y temperatura de sinterización en la calidad superficial de componentes de acero obtenidos mediante manufactura aditiva basada en extrusión.

Los procesos de producción por manufactura aditiva han revolucionado la industria manufacturera moderna gracias a que permiten obtener geometrías de alta complejidad, permiten un mayor aprovechamiento del material, reducen costos y tiempos de fabricación y permiten trabajar con gran variedad de materiales; sin embargo, existen brechas tecnológicas entre los diferentes procesos disponibles en el mercado, en especial entre procesos de fabricación basados en extrusión debido a la baja calidad superficial de los componentes obtenidos. Por lo anterior, este proyecto busca estudiar cómo influyen la temperatura y el tiempo de sinterización en la variación dimensional y condición de porosidad de componentes metálicos de acero de herramientas obtenidos por impresión 3D basada en extrusión de filamentos fundidos garantizando la calidad superficial y confiabilidad del proceso de fabricación. El trabajo realizado se presenta en tres capítulos que corresponden a las diferentes etapas del desarrollo experimental llevado a cabo en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. El primer capítulo comprende la fabricación del filamento como materia prima para la obtención de los componentes de estudio, el segundo capítulo corresponde al proceso de impresión de los componentes y su caracterización previa al último proceso de fabricación en el cual se centra la presente investigación; por último, el tercer capítulo abarca el diseño experimental y la sinterización de los componentes así como su caracterización final y los resultados de la influencia de los parámetros estudiados en la densidad, contracción y rugosidad superficial final.

Palabras clave: Manufactura aditiva, Filamentos fundidos, Acero de herramientas, Sinterización, Calidad superficial.

Abstract

Influence of sintering time and temperature on the surface quality of steel components obtained by additive manufacturing based on extrusion.

Production processes by additive manufacturing have revolutionized the modern manufacturing industry thanks to the fact that they allow highly complex geometries to be obtained, allow a better use of material, reduce costs and manufacturing times and allow working with a wide variety of materials, however, there are technological gaps between the different processes available on the market, especially between manufacturing processes based on extrusion due to the low surface quality of the components obtained. Therefore, this project seeks to study how temperature and sintering time influence the dimensional variation and porosity condition of metallic components of tool steel obtained by 3D printing based on the extrusion of fused filaments, guaranteeing the surface quality and reliability of the process. of manufacture. The work conducted is presented in three chapters that correspond to the various stages of the experimental development conducted in the Foundry and Powder Metallurgy Laboratory of the National University of Colombia, Bogotá. The first chapter includes the manufacture of the filament as raw material to obtain the study components, the second chapter corresponds to the printing process of the components and their characterization prior to the last manufacturing process on which the present investigation is focused; Finally, the third chapter covers the experimental design and sintering of the components as well as their final characterization and the results of the influence of the parameters studied on the density, contraction and final surface roughness.

Keywords: Additive manufacturing, Fused filaments, Tool steel, Sintering, Surface quality.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XVI
Objetivos.....	XVII
Introducción	1
1. Fabricación de filamento	5
1.1 Manufactura aditiva de metales.....	6
1.1.1 Fusión en lecho de polvos PBF	8
1.1.2 Deposición directa de energía DED	9
1.1.3 Extrusión de material MEX	10
1.2 Materias primas.....	11
1.2.1 Polvos.....	11
1.2.2 Polímeros	13
1.3 Procesamiento de materiales compuestos	14
1.3.1 Mezclado	15
1.3.2 Pelletizado y extrusión	16
1.4 Filamento fabricado.....	18
1.4.1 Prueba de doblado	19
1.5 Conclusiones capítulo uno	22
2. Impresión y caracterización en verde.....	25
2.1 Proceso de impresión.....	27
2.2 Resultados de impresión.....	29
2.3 Medición de propiedades físicas	31
2.3.1 Densidad	31
2.3.2 Geometría.....	32
2.4 Medición de propiedades cualitativas.....	33
2.4.1 Rugosidad superficial.....	33
2.5 Conclusiones capítulo dos.....	36
3. Sinterización y caracterización final	39
3.1 Diseño experimental.....	45
3.2 Ruta del proceso	46
3.2.1 Despolimerización	46
3.2.2 Sinterización	50

XII Influencia del tiempo y temperatura de sinterización en la calidad superficial de componentes de acero obtenidos mediante manufactura aditiva basada en extrusión

3.3	Resultados de sinterización	52
3.3.1	Densificación	54
3.3.2	Contracción	61
3.3.3	Calidad superficial	65
3.4	Caracterización microestructural de probetas sinterizadas	71
3.5	Conclusiones capítulo tres	78
4.	Conclusiones y recomendaciones	81
4.1	Conclusiones	81
4.2	Recomendaciones	83
Bibliografía		85

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Diferentes tecnologías de fabricación aditiva para materiales metálicos basadas en la forma de la materia prima y los procesos de fabricación: (a) PBF; (b) DED; (c) deposición por cable; (d) consolidación ultrasónica; y (e) forma libre de fricción. [2] ...	7
Figura 1-2: Esquema del proceso de sinterización selectiva por láser SLS. [6]	8
Figura 1-3: Esquema de un proceso típico de deposición de energía directa DED de polvo láser. [7].....	9
Figura 1-4: Esquema general de un proceso de extrusión de material. [1].....	10
Figura 1-5: Acero H13, a) Imágenes SEM de la morfología del polvo H13 500X, b) Detalle morfológico de un satélite presente en una partícula de polvo 5000X. [Autor]....	13
Figura 1-6: Proceso de mezclado de materiales compuestos. a) Mezclado de polímeros, b) Adición de polvo y mezclado por corte, c) Extracción de material y mezclado por corte de extrusión. [8].....	16
Figura 1-7: Proceso de pelletizado para fabricación del filamento, (izq.) solidificación de la mezcla, (centro) corte en cizalla, (der.) pellets obtenidos. [Autor]	17
Figura 1-8: Extrusora Filastruder del Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia. [8]....	18
Figura 1-9: Carrete de filamento fabricado. [Autor]	18
Figura 1-10: Set de galgas impresas para prueba de doblado de filamento. [Autor]	20
Figura 1-11: (izq.) comportamiento del filamento en galga de 40mm de radio de curvatura, (der.) detalle de las estrías generadas. [Autor]	20
Figura 1-12: Comportamiento del filamento en galga de 30 mm de radio de curvatura, con detalle de la aparición de una primera indentación inicio de rotura. [Autor].....	21
Figura 1-13: Comportamiento del filamento en galga de 20 mm de radio de curvatura, con detalle de rotura completa en el radio máximo. [Autor]	22
Figura 2-1: . Representación esquemática del proceso de conformado, despolimerización y sinterizado (SDS) y respectiva morfología de las piezas para la fabricación de componentes metálicos, cerámicos o metal-cerámicos. [4]	25
Figura 2-2: . Impresora 3D FDM Ender3 Pro Creality. [Autor].....	27
Figura 2-3: Modelado y dimensiones de probeta en Inventor. [Autor]	28
Figura 2-4: Probeta en verde recién terminado el ciclo de impresión. [Autor]	29
Figura 2-5: Superficies de probetas impresas observadas en estereoscopio a 12X. (der.) primera capa de impresión, (izq.) última capa de impresión. [Autor]	30
Figura 2-6: Superficie lateral de probeta impresa observada en estereoscopio a 12X. Encerrados defectos por exceso de material. [Autor]	31

Figura 2-7: izq.) Balanza analítica Sartorius, der.) Montaje kit para medición de densidad. [Autor].....	31
Figura 2-8: Áreas (en rojo) y direcciones (en amarillo) de interés para la medición de rugosidad superficial. [Autor].....	34
Figura 2-9: Ejemplo de información obtenida por la técnica de microscopia óptica confocal: imagen de la superficie reconstruida, perfil de rugosidad y valores de rugosidad R_s , R_a entre otros. [Autor]	35
Figura 2-10: Reconstrucciones topográficas por microscopía óptica confocal de la superficie de una muestra en verde A) del plano XY; B) en la dirección Z. [Autor]	36
Figura 3-1: Cambios microestructurales de los componentes en verde durante el proceso de eliminación del aglutinante. [12]	40
Figura 3-2: Diagrama de temperatura frente a tiempo de una ejecución típica de despolimerización y sinterización AM basada en sinterización. [1].....	40
Figura 3-3: Diagrama de la divergencia en la estructura inicial cuando se funde en LPS. [10].....	42
Figura 3-4: Ejemplo de diagrama de fase para LPS. [10]	43
Figura 3-5: Microestructuras luego de sinterizado por 120 min con rampa de 0,3°C/min y a b)1340°C c)1350°C d)1360°C y e)1360°C con rampa de 0,2°C/min. [14]	44
Figura 3-6: Disposición y montaje del proceso de despolimerización química. [Autor] ...	47
Figura 3-7: Diagrama TGA para el polímero PP. [8]	47
Figura 3-8: Curva de despolimerización térmica para todos los tratamientos. [Autor].....	48
Figura 3-9: Defectos por un mal proceso de despolimerización térmica: A) agrietamiento B) ampollas, C) oxidación. [Autor].....	49
Figura 3-10: Imagen en SEM a 5000X de partículas de polvo de acero AISI H13 oxidadas. [Autor].....	49
Figura 3-11: Disposición de las probetas en crisoles de grafito con capa de alúmina para el proceso de sinterización. [Autor]	51
Figura 3-12: Curvas de sinterización para los nuevos tratamientos estudiados. [Autor] .51	
Figura 3-13: Resultados de probetas sinterizadas a 1450°C (tratamientos C1, C2 y C3 respectivamente). [Autor]	53
Figura 3-14: Diagrama de fase para el acero AISI H13 tomado de [35]. La línea discontinua indica la composición del material utilizado en este estudio (0,37%). Señalados los 3 escenarios de sinterización estudiados con las temperaturas de sinterización: en rojo 1450°C, en naranja 1400°C y en verde 1350°C. [Editado por Autor].	53
Figura 3-15: Diagrama de cajas y bigotes de los resultados de densidad de las probetas sinterizadas. [Autor]	55
Figura 3-16: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 60 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión, encerrada en amarillo la porosidad agrupada. [Autor].....	59
Figura 3-17: Detalle a 1000X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 60 minutos. [Autor].....	59

Figura 3-18: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 90 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión, encerrada en amarillo la porosidad lineal. [Autor].....	60
Figura 3-19: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 120 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión, encerrada en amarillo la porosidad agrupada interna. [Autor]	60
Figura 3-20: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1400°C y 90 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión. [Autor].....	61
Figura 3-21: Grafico de resultados de contracción volumétrica, contracción en el plano XY y contracción en dirección Z de fabricación de las probetas sinterizadas. [Autor]	62
Figura 3-22: Vistas superior y lateral a nivel macroscópico de las probetas sinterizadas para cada tratamiento. A1: 1350°C-60min, A2: 1350°C-90min, A3: 1350°C-120min, B1: 1400°C-60min, B2: 1400°C-90min y B3: 1400°C-120min. [Autor].....	65
Figura 3-23: Reconstrucciones topográficas por microscopía óptica confocal de la superficie de una muestra A) del plano XY en verde; B) del eje Z en verde; C) del plano XY sinterizada a 1400°C por 90min; D) del eje Z sinterizada a 1400°C por 90 min. [Autor]	66
Figura 3-24: Gráfico de resultados de rugosidad superficial en el plano XY y en la dirección Z de fabricación de las probetas sinterizadas. [Autor]	67
Figura 3-25: Microestructuras a 10X obtenidas en las probetas sinterizadas para los tratamientos A1: 1350°C-60min, A2: 1350°C-90min, A3: 1350°C-120min, B1: 1400°C-60min, B2: 1400°C-90min y B3: 1400°C-120min. [Autor].....	72
Figura 3-26: Diagrama de transformación de tiempo-temperatura para el acero H13 tomado de [39]. En rojo curva de enfriamiento de los procesos de sinterización. [Editado por Autor]	72
Figura 3-27: Detalles microestructurales a 1000X de las zonas cercanas a la superficie de las probetas sinterizadas a a) 1350°C y 60 minutos, b) 1350°C y 120 minutos. [Autor]	73
Figura 3-28: Detalles microestructurales a 1000X de las zonas intermedias entre el centro y la superficie de las probetas sinterizadas a a) 1400°C y 120 minutos, b) 1350°C y 60 minutos. [Autor]	74
Figura 3-29: Detalle microestructural en SEM a 1000X de la zona intermedia entre el centro y la superficie de las probetas sinterizadas a 1400°C y 120 minutos. Señaladas las áreas de interés para medición con EDS. [Autor]	75
Figura 3-30: Espectro EDS y cuantificación del microanálisis químico de a) el área 3 y b) el área 4 de la zona intermedia entre el centro y la superficie de las probetas sinterizadas a 1400°C y 120 minutos. [Autor].....	76
Figura 3-31: Detalles microestructurales a 1000X de las zonas centro de las probetas sinterizadas a a) 1350°C y 90 minutos, b) 1400°C y 90 minutos. [Autor]	77

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Datos de composición química del acero AISI H13 reportados por el fabricante.	12
Tabla 1-2: Porcentajes en peso de los polímeros de partida para la mezcla realizada. ..	14
Tabla 1-3: Resultados de la prueba de doblado al filamento.....	21
Tabla 2-1: Parámetros del proceso de impresión.	29
Tabla 2-2: Estadísticas de las mediciones de densidad y masa de probetas en verde. ...	32
Tabla 2-3: Estadísticas de las mediciones de diámetro y altura de probetas en verde....	32
Tabla 2-4: Parámetros de configuración utilizados en el análisis de rugosidad superficial por microscopia óptica confocal.	33
Tabla 2-5: Estadísticas de las mediciones de rugosidad superficial de probetas en verde.	34
Tabla 3-1: Designación de tratamientos del modelo de experimentos diseñado.	45
Tabla 3-2: Resultados de densificación de las probetas sinterizadas.	55
Tabla 3-3: ANOVA para la variable densidad.	56
Tabla 3-4: Valores de porosidad reportados para cada tratamiento.....	58
Tabla 3-5: Resultados de contracción de las probetas sinterizadas.....	63
Tabla 3-6: ANOVA para la variable contracción.....	63
Tabla 3-7: Resultados de cambio en la rugosidad superficial de las probetas sinterizadas.	67
Tabla 3-8: ANOVA para la variable rugosidad superficial en el plano XY.	68
Tabla 3-9: ANOVA para la variable rugosidad superficial en el eje Z.....	70
Tabla 3-10: Resultados de microdureza Vickers.....	77

Objetivos

Objetivo general:

Determinar la influencia del proceso de sinterizado en la calidad superficial y geométrica de componentes metálicos de acero de herramientas H13 fabricados por manufactura aditiva basada en extrusión FFF en función del control de la temperatura y tiempos del proceso.

Objetivos específicos:

1. Identificar la variación en densidad y porosidad de muestras de impresión 3D por extrusión en acero de herramientas H13 obtenidas bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de sinterizado con rangos entre 1350°C a 1450°C y 60 a 120 minutos respectivamente, mediante técnicas de reconstrucción topográfica.
2. Evaluar el efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en la precisión dimensional de muestras de impresión 3D por extrusión en acero de herramientas H13 usando metrología dimensional.
3. Caracterizar superficial y microestructuralmente las muestras de impresión 3D por extrusión en acero de herramientas H13 después del proceso de sinterizado mediante la construcción de perfiles de rugosidad por microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica.

Introducción

Dentro de los procesos de producción que han revolucionado la industria manufacturera moderna del metal se encuentra la manufactura aditiva (AM), también conocida como impresión 3D, la cual hace uso de tecnologías de diseño asistido por computador para crear sólidos tridimensionales mediante la unión de capa tras capa de material con la composición y forma requerida. En comparación a los métodos tradicionales de fabricación sustractiva en que se remueve material mediante diferentes herramientas para conseguir la geometría deseada, en la manufactura aditiva hay un mayor aprovechamiento del material, no requiere extensa mano de obra y es posible obtener geometrías de alta complejidad reduciendo tiempos de fabricación. Además de la posibilidad de crear estructuras complejas, ligeras, estables y funcionales, el costo de producción usando tecnologías aditivas es casi independiente de la cantidad de piezas ya que no hay costos de herramientas asociados con el proceso, lo que la hace ideal para la fabricación de piezas únicas en bajos volúmenes de producción como en aplicaciones médicas y dentales; otros campos de aplicación significativa de la AM se encuentran en el sector automotriz, aeroespacial, marino, energético y de gas y petróleo.

Dentro de la manufactura aditiva de metales, encontramos distintas tecnologías como SLM (Selective Laser Melting), PBF (Powder Bed Fusion) o DED (Direct Energy Deposition), las cuales son de las tecnologías más ampliamente usadas a nivel industrial, sin embargo, los costos de adquisición y operación de dichas tecnologías en Colombia hacen que su implementación no sea muy amplia. Así mismo, debido a la compleja tecnología que se necesita en procesos basados en fusión metálica, donde gran cantidad de parámetros intervienen en el proceso y afectan la calidad superficial y las propiedades mecánicas de los componentes, se prefieren procesos basados en sinterización en aplicaciones de fabricación de piezas metálicas pequeñas de precisión o con altos requerimientos de superficie.

Los procesos basados en extrusión hacen parte de las tecnologías basadas en sinterización, las cuales son una evolución de los procesos de manufactura aditiva originalmente desarrollados para piezas poliméricas como la técnica FDM (Fused Deposition Modeling), combinados con algunos pasos del proceso MIM (Metal Injection Modeling), lo que ha dado como consecuencia la expansión de procesos tipo SDS (Shape-Debinding-Sintering) que siguen la línea de conformado, despolimerizado y sinterización; sentando las bases de lo que hoy día se considera el procesamiento mediante impresión 3D.

Las ventajas de las técnicas basadas en extrusión, como la FFF (Fused Filament Fabrication), son que hace uso de equipo de bajo costo, maneja gran variedad de materiales, tiene facilidad de uso, se permite en espacios de construcción pequeños y grandes, y tiene posibilidad de piezas de multi-materiales. Sin embargo, también presenta importantes desventajas como superficies rugosas limitadas por el radio de boquilla, baja precisión y velocidad, anisotropía de las propiedades, y necesidad de uso de estructuras de soporte. En general, las tecnologías de AM basadas en sinterización, incluido el proceso FFF, cuentan con cientos de parámetros que necesitan ser controlados, desde la obtención de los polvos metálicos, la preparación de la mezcla de termoplásticos y elaboración de los filamentos, pasando por el proceso de impresión en donde además de los parámetros intrínsecos del proceso interviene la calidad de las herramientas y capacidad tecnológica, hasta los procesos de remoción del aglutinante y sinterizado.

En la Universidad Nacional de Colombia, específicamente en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia, se ha venido investigando desde el año 2015 el procesamiento de polvos metálicos y cerámicos, se ha desarrollado la base fundamental en pulvimetalurgia para el procesamiento de polvos por manufactura aditiva permitiendo la obtención de materias primas apropiadas para la producción de filamentos propios con propiedades mecánicas prometedoras para impresión mediante FDM en un equipo básico de laboratorio. Una vez desarrollados los filamentos, se han estudiado más a fondo los procesos de impresión y despolimerizado dentro del proceso SDS para una tecnología completa FDM-SDS. Se planteó la implementación de una planta piloto que garantice la homogeneidad de los filamentos y su microestructura escalando el proceso a otros materiales y abriendo las posibilidades a nivel académico y comercial dentro del país. En cuanto al proceso de sinterización se han realizado pruebas en fase sólida y fase líquida de los materiales

impresos evidenciando que un control en los parámetros críticos de tiempo y temperatura son cruciales para la obtención de componentes con porosidad controlada y propiedades mecánicas deseadas.

Así como en cada fase de la investigación realizada hasta el momento hay un abanico de posibilidades de estudio de los distintos parámetros de fabricación, aún se requieren procesos de validación de la etapa de sinterizado para probar condiciones operativas específicas como la capacidad de soporte para geometrías a distintos niveles angulares, y estudiar la influencia de los parámetros de sinterización en la variación dimensional de las piezas, su densificación, rugosidad superficial y comportamiento mecánico. De esta manera contribuir al desarrollo tecnológico para la fabricación de herramientas metálicas mediante técnicas de manufactura aditiva basada en extrusión para aplicaciones de alta temperatura y desgaste usadas por la industria de autopartes colombiana.

Por lo anterior, este proyecto busca obtener componentes metálicos de acero de herramientas mediante FFF garantizando la calidad superficial y confiabilidad del proceso de fabricación identificando cómo las variables de tiempo y temperatura de sinterización influyen la variación dimensional, así como la porosidad. Lo anterior fue posible mediante el estudio del proceso de sinterización bajo un diseño experimental para evaluar el efecto de las variables tiempo y temperatura de sinterización en la densidad, contracción y rugosidad superficial de componentes de acero de herramientas H13 obtenidos por FFF. Se realizó todo el proceso de fabricación partiendo de los polvos metálicos e incluyendo la preparación de la mezcla de polímeros, pelletizado, extrusión del filamento, impresión de probetas, despolimerizado y sinterización. Se tomaron mediciones a las probetas impresas y sinterizadas para evidenciar los cambios entre ambas fases del proceso, e identificando en cada etapa las variables que afectan la calidad de los componentes. Se identificaron las combinaciones de tiempo y temperatura recomendadas para obtener ciertos estándares de calidad superficial, aportando al conocimiento dentro de la manufactura aditiva de materiales metálicos y el control de calidad de procesos de fabricación.

1. Fabricación de filamento

En este capítulo se aborda el proceso de fabricación del filamento necesario para producir los componentes de estudio en acero a bajo costo, identificando la relación entre las propiedades de rigidez y flexibilidad evaluadas mediante ensayos cualitativos indirectos, así como la identificación del porcentaje de carga polimérica que permita una mejor fluidez a través de la boquilla de impresión y un mayor factor de empaquetamiento para reducir la rugosidad superficial de los componentes y aumentar su densidad a través de los procesos posteriores.

La manufactura aditiva de metales (AM por sus siglas en inglés), también conocida como impresión 3D metálica, hace uso de tecnologías de diseño asistido por computador (CAD) para crear sólidos tridimensionales mediante la unión de capa tras capa de material con la composición y forma requerida [1]. En comparación a los métodos tradicionales de fabricación sustractiva en que se remueve material mediante diferentes herramientas para conseguir la geometría deseada, en la manufactura aditiva hay un mayor aprovechamiento del material, no requiere extensa mano de obra y es posible obtener geometrías de alta complejidad reduciendo tiempos de fabricación [2].

Los métodos de fabricación por AM permiten trabajar con gran variedad de materiales incluyendo metales, cerámicos, intermetálicos, compuestos y aleaciones; por ello pueden ser clasificados en base al tipo de materia prima utilizada. Los polvos metálicos y los alambres son las materias primas más comúnmente usadas en las tecnologías AM [2]. El uso de estos polvos metálicos en el mercado global va en aumento y cerca del 95% de su uso se da en la industria manufacturera y en especial en la AM [3], por lo que hay una gran oportunidad de crecimiento desde el punto de vista tecnológico para estos procesos y su aplicación en industrias automotriz y aeroespacial; garantizando el abastecimiento de las

materias primas y exigiendo un mayor esfuerzo en el desarrollo y optimización de procesos de producción.

La tecnología basada en extrusión más comúnmente usada es la Fabricación de Filamentos Fundidos (FFF). En ella un filamento continuo hecho de material termoplástico y polvos metálicos se extruye a través de una boquilla y se deposita en una plataforma de construcción una capa a la vez donde se solidifica, posteriormente se elimina el sistema ligante por solventes y/o procesos térmicos finalizando con el sinterizado y post-procesamientos para mejorar la calidad superficial [1], [4].

Los filamentos utilizados deben contar con suficiente resistencia mecánica para mantener su forma una vez forzado a través del sistema motriz de las máquinas extrusoras FFF, evitando que se rompa y con una pérdida mínima debido al pandeo y compresión del filamento [4]. Además, deben ser flexibles para ser enrollados con facilidad y tener la viscosidad adecuada para ser procesados por la máquina teniendo en cuenta que la boquilla extrusora debe poder transportar el material de manera confiable a pesar de la alta conductividad térmica de la parte metálica del filamento a la temperatura de extrusión para asegurar una buena calidad en los resultados [1], [5].

A continuación, se presenta la ruta de fabricación del filamento desarrollada en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, se muestran las diferentes etapas que comprenden el proceso de mezclado, pelletizado, extrusión y pruebas de impresión, identificando que desde las primeras etapas del proceso aditivo, es crucial el control de las variables y el buen manejo de la materia prima para mantener la calidad futura de los componentes finales.

1.1 Manufactura aditiva de metales

Los procesos de manufactura aditiva pueden clasificarse según el tipo de energía utilizada en: procesos basados en fusión y basados en sinterización. Los procesos basados en fusión se clasifican bajo el término Fusión en lecho de polvos o PBF por sus siglas en inglés y hacen uso de fuentes de energía como el láser y haz de electrones [1]. Los procesos basados en sinterización incluyen Extrusión de material, Inyección de

aglutinante, y Fotopolimerización en tina (MEX, BJT y VPP respectivamente por sus siglas en inglés).

En la Figura 1-1 se puede observar un esquema de las diferentes tecnologías de fabricación aditiva para materiales metálicos basadas en la forma de la materia prima y los procesos de fabricación, dentro de las cuales, son de especial interés para este trabajo aquellas que hacen uso de polvos como materia prima.

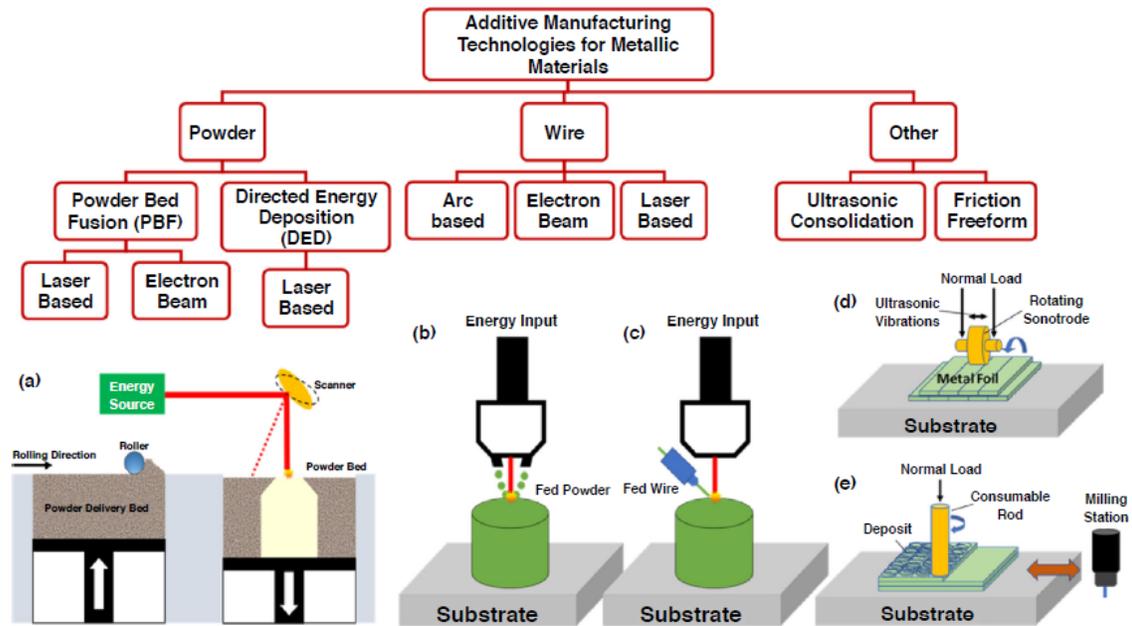


Figura 1-1: Diferentes tecnologías de fabricación aditiva para materiales metálicos basadas en la forma de la materia prima y los procesos de fabricación: (a) PBF; (b) DED; (c) deposición por cable; (d) consolidación ultrasónica; y (e) forma libre de fricción. [2]

A continuación, se encuentran resumidas algunas de las tecnologías más comunes de manufactura aditiva según la categoría general de procesos a la que pertenecen, se da una breve descripción y se incluyen los materiales comúnmente utilizados, así como sus principales ventajas y debilidades. Debido a la compleja tecnología que se necesita en procesos basados en fusión metálica, donde gran cantidad de parámetros intervienen en el proceso y afectan la calidad superficial y las propiedades mecánicas de los componentes, se prefieren procesos basados en sinterización en casos de piezas metálicas pequeñas de precisión o con altos requerimientos de superficie.

1.1.1 Fusión en lecho de polvos PBF

Dentro de la categoría de fusión en lecho de polvos, se encuentran tecnologías como: sinterización selectiva por láser (SLS), sinterización directa de metales por láser (SLM), fusión por haz de electrones (EBM) y sinterización por calor selectiva (SHS). Son procesos en los cuales la energía térmica de un haz láser o haz de electrones fusiona selectivamente y de manera controlada regiones de un lecho de polvos capa a capa [4]. Los materiales típicos de estas tecnologías son plásticos, polvos metálicos, cerámicos y arena; en la Figura 1-2 se muestra un esquema del proceso SLS.

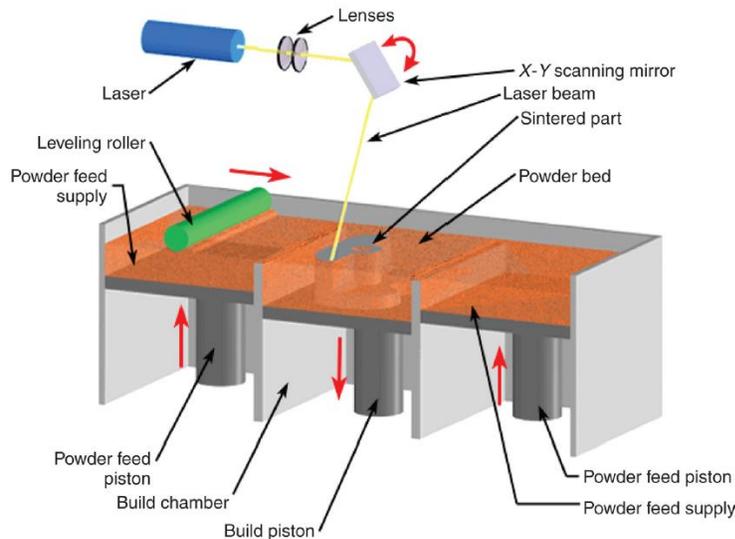


Figura 1-2: Esquema del proceso de sinterización selectiva por láser SLS. [6]

Las ventajas de las tecnologías PBF son que permiten un alto nivel de complejidad de las piezas, el polvo actúa como material de soporte por lo que no se necesitan estructuras adicionales y manejan un amplio rango de materiales disponibles. Por otro lado, las desventajas incluyen equipos costosos, requieren polvos especiales en su mayoría costosos y/o dañinos, los polvos se pueden oxidar o envejecer rápido provocando pérdidas de material y las piezas producidas requieren post-procesamiento.

1.1.2 Deposición directa de energía DED

La deposición directa de energía es una categoría de la AM que comprende tecnologías como la deposición metálica por láser, modelado de redes diseñado por láser (LENS) y deposición directa de metales (DMD) [4]. Son procesos en los cuales se utiliza energía térmica focalizada para fusionar materiales fundiéndolos a medida que son depositados, es decir, el polvo se deposita de manera controlada mediante una boquilla que a su vez es fundido de manera inmediata generando la geometría tridimensional deseada. Los materiales típicamente utilizados son alambres metálicos, polvos metálicos y cerámicos. La Figura 1-3 muestra un esquema de un proceso típico DED de polvo láser.

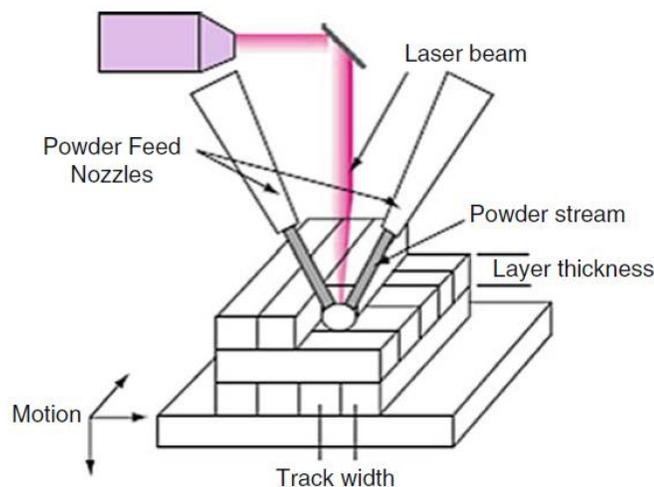


Figura 1-3: Esquema de un proceso típico de deposición de energía directa DED de polvo láser. [7]

Las tecnologías DED no están limitadas por la dirección del eje, es decir, permiten diferentes configuraciones para la deposición lo que representa una ventaja para la fabricación de distintos componentes, también son efectivas para agregar funciones o reparaciones, permiten la posibilidad de piezas de multi-materiales y manejan altas velocidades de deposición. En cuanto a sus desventajas, los polvos pueden ser dañinos para la salud, los acabados dependen del material que se trabaje, los materiales disponibles son limitados y requieren post-procesamientos

1.1.3 Extrusión de material MEX

La fabricación de filamentos fundidos (FFF) y el modelado por deposición fundida (FDM) son tecnologías que hacen parte de los procesos basados en extrusión, hacen uso de pellets o filamentos de polímeros termoplásticos, compuestos, y/o polímeros de alto llenado con metales o cerámicos, así como tintas de alto llenado con polvos cerámicos o metálicos como principales materiales [4]. Son procesos en los cuales el material es extruido selectivamente a través de una boquilla u orificio y depositado capa por capa sobre una base de construcción horizontal generando la forma deseada. La Figura 1-4 muestra el esquema general de un proceso de extrusión de material.

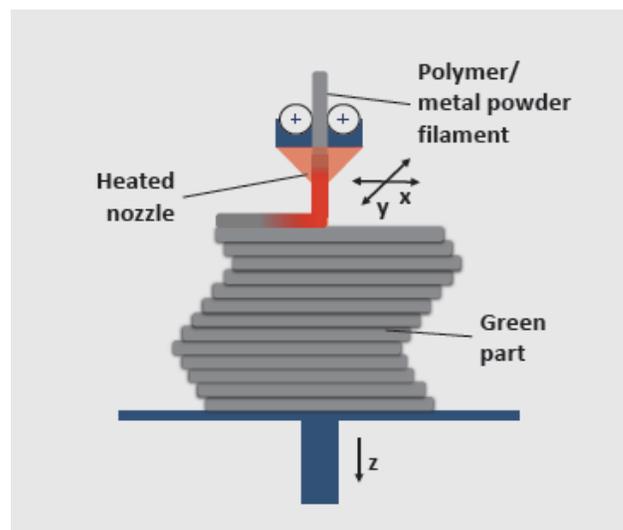


Figura 1-4: Esquema general de un proceso de extrusión de material. [1]

Las ventajas de los procesos MEX incluyen el uso de equipo de bajo costo, trabajan con gran variedad de materiales, son tecnologías fáciles de usar, permiten espacios de construcción tanto pequeños como grandes limitados a la capacidad de los equipos y la posibilidad de producción de piezas multi-materiales. Sus principales desventajas son las superficies rugosas limitadas por el radio de boquilla de extrusión, baja precisión y velocidad de fabricación, anisotropía de las propiedades y el uso de estructuras de soporte según la geometría.

En el proceso FDM el material de construcción se suministra en forma de filamento, el cual tiene una base polimérica, siendo el PLA (Ácido Poli-Láctico) y el ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno) los más usados; estos filamentos son empujados por engranajes o rodillos hacia una unidad de calentamiento que los funde y los deposita de forma controlada por una boquilla hacia una base que tiene la capacidad de moverse en el plano X-Y. El proceso FDM fue concebido inicialmente para materiales poliméricos, sin embargo, en la actualidad se desarrollan filamentos de materiales compuestos polímero-metal y polímero-cerámico [8].

Los filamentos utilizados deben contar con suficiente resistencia mecánica para mantener su forma una vez forzado a través del sistema motriz de las máquinas extrusoras FFF, evitando que se rompa y con una pérdida mínima debido al pandeo y compresión del filamento [4]. Además, deben ser flexibles para ser enrollados con facilidad y tener la viscosidad adecuada para ser procesados por la máquina teniendo en cuenta que la boquilla extrusora debe poder transportar el material de manera confiable a pesar de la alta conductividad térmica de la parte metálica del filamento a la temperatura de extrusión para asegurar una buena calidad en los resultados [1], [5].

Debido a esta interacción del material de los filamentos a la temperatura del proceso y a otros parámetros como el porcentaje de polvos metálicos en la mezcla, es indispensable lograr un material homogéneo, seleccionar adecuadamente los termoplásticos a utilizar en la mezcla y controlar las variables del proceso como velocidad de extrusión, temperatura de la boquilla y temperatura de la plataforma de construcción para conseguir las características de calidad adecuadas y reducir posibles defectos en las piezas como delaminaciones, rugosidad, porosidad e inexactitud dimensional por contracciones.

1.2 Materias primas

1.2.1 Polvos

Los polvos utilizados para el desarrollo del presente proyecto fueron polvos metálicos de acero AISI H13, el cual es un acero de herramientas para trabajo en caliente con buena resistencia al ablandamiento por calentamiento debido a su medio contenido de cromo y la adición de elementos formadores de carburos tales como molibdeno, tungsteno y

vanadio [9]. El acero AISI H13 es uno de los aceros más populares y versátiles para trabajo en caliente ya que provee un buen balance de tenacidad, alta resistencia a alta temperatura y resistencia al calor en adición a una moderada resistencia al desgaste, por lo que es ampliamente usado en componentes de herramientas tales como moldes y punzones o en aplicaciones de trabajo a temperaturas aproximadas de 538°C a 594 °C.

Los polvos de partida de acero AISI H13 fueron fabricados por la empresa CHENGDU HUARUI INDUSTRIAL CO., LTD. Poseen una distribución de tamaños de partículas de D10=16,58 µm, D50=29,73 µm y D=90=53,26 µm, y fueron obtenidos por atomización con gas nitrógeno. En la Tabla 1-1 se muestra la respectiva composición química del acero.

Tabla 1-1: Datos de composición química del acero AISI H13 reportados por el fabricante.

Elemento	Símbolo atómico	Porcentaje en peso
Silicio	Si	0,96%
Cromo	Cr	5,28%
Vanadio	V	1,07%
Oxígeno	O	0,035%
Fósforo	P	0,01%
Manganeso	Mn	0,39%
Molibdeno	Mo	1,29%
Carbono	C	0,368%
Azufre	S	0,004%
Hierro	Fe	Balance

Se realizó la caracterización morfológica de los polvos mediante microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) en un equipo Phenom XL para poder identificar la forma y distribución de los polvos, en la Figura 1-5 se evidencia a 500X la distribución de partículas corroborándose la información suministrada por el fabricante. Se tomaron también imágenes a 5000X de aumento y se identificaron los detalles morfológicos del polvo que se pueden observar en la Figura 1-5, se detallan partículas llamadas satélites que se producen por colisiones o impacto entre partículas finas de polvo

solidificado o semi-solidificado con partículas más gruesas fundidas o semi-fundidas durante las etapas de solidificación [10]. La presencia de satélites es beneficiosa para procesos de manufactura aditiva, dado que estos ayudan a que las partículas puedan sostenerse con facilidad una con otra cuando están dispersas, esto debido a que generan entre las mismas un efecto cuña.

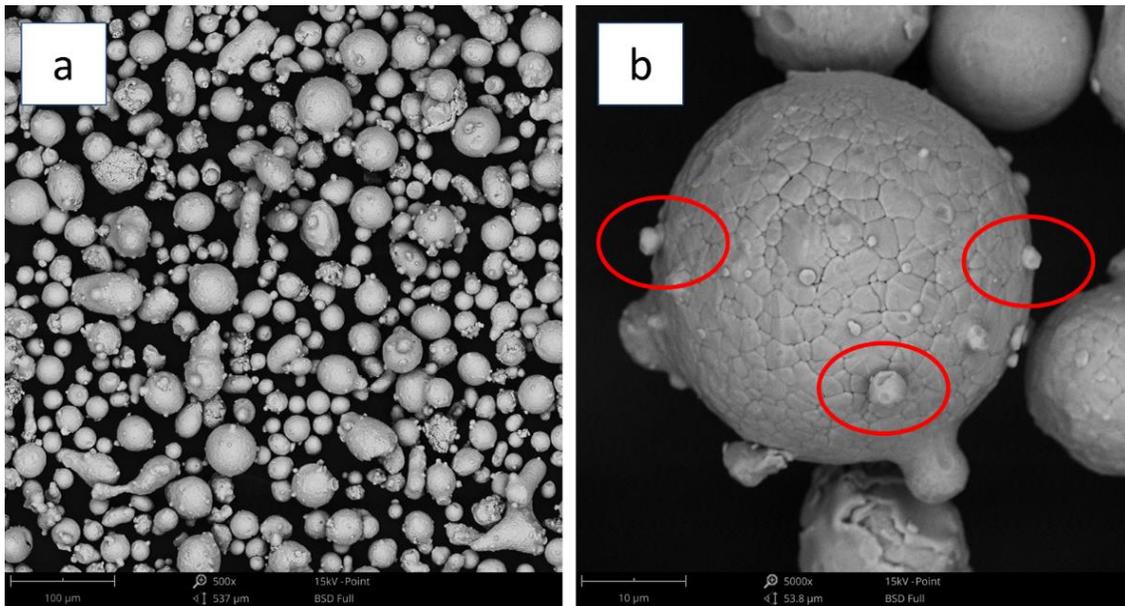


Figura 1-5: Acero H13, a) Imágenes SEM de la morfología del polvo H13 500X, b) Detalle morfológico de un satélite presente en una partícula de polvo 5000X. [Autor]

1.2.2 Polímeros

Se utilizó una mezcla de polímeros granulados incluyendo TPE (Termo Plástico Elastómero) y PP (Polipropileno) como principales materiales aglutinantes para dar flexibilidad y dureza al filamento. Estas características van a influir en el proceso de extrusión junto con las temperaturas de degradación de los polímeros para ajustar las temperaturas de extrusión y demás variables de impresión, así como en la obtención de un filamento suficientemente rígido pero maleable para ser extruido.

La selección de los polímeros es un paso crítico pues deben dejar la menor cantidad de oxígeno y residuos de carbono después del proceso de despolimerización o desaglomerado. Las características más importantes para su selección son: buena adhesión a las partículas metálicas, bajas temperaturas de fusión para ser extruidos,

estabilidad dimensional durante el despolimerizado, no ser químicamente reactivos con el metal de trabajo y proporcionar la resistencia en verde suficiente para la manipulación de los componentes fabricados [11].

Debido a que ningún material polimérico puede satisfacer todos los criterios anteriores, se suele trabajar con mezclas de diferentes componentes como sistema aglutinante. Dentro de los trabajos previos realizados en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional y que preceden a este proyecto, se ha determinado la mezcla polimérica que mejor cumple con los requisitos para el proceso de fabricación de los filamentos.

Los polímeros utilizados fueron: polipropileno más ácido polar (PP-AMH-O2) que permite una ramificación extra en la cadena polimérica para aumentar la capacidad de adhesión con las demás partículas [5], polipropileno de alta densidad (PP-HF) para proporcionar mayor resistencia, polímero termoplástico elastómero para la flexibilidad (TPE) y un pequeño porcentaje de ácido esteárico (SA) que es un ácido graso saturado que funciona como emulsionante y estabilizante para la mezcla. La Tabla 1-2 muestra los porcentajes en peso utilizados para la mezcla polimérica de partida.

Tabla 1-2: Porcentajes en peso de los polímeros de partida para la mezcla realizada.

Material de partida	Porcentaje en peso (%wt.)
PP-AMH-O2	23,76%
PP-HF	15,84%
TPE	59,40%
SA	1,00%

1.3 Procesamiento de materiales compuestos

Los materiales compuestos usados para la fabricación de filamentos se preparan mezclando polvos metálicos y un sistema aglutinante compuesto por uno o varios polímeros. El principal objetivo de la mezcla es obtener una capa uniforme de aglutinante sobre la superficie de las partículas metálicas y mezclar todos los componentes del sistema

aglutinante para producir una materia prima uniforme y sin segregación de polvo o de aglutinantes [8].

Para la obtención de los materiales compuestos se realiza primero un calentamiento del material aglutinante hasta llevarlo a fusión, luego se adicionan los polvos metálicos y se mezclan provocando una disminución de la temperatura de la materia prima debido a la alta capacidad calorífica de los materiales poliméricos. La elección de la temperatura de mezclado es fundamental para el proceso, por lo que se debe contar con la información técnica de los proveedores o realizar pruebas de DSC y TGA. Mezclar a baja temperatura puede provocar defectos de concentración por el alto límite elástico del material polimérico, mientras que, mezclar a una temperatura demasiado alta puede resultar en la degradación del aglutinante, y en una disminución de la viscosidad [12].

Debido a la interacción entre los materiales de los filamentos a las temperaturas del proceso y a otros parámetros como el porcentaje de polvos metálicos en la mezcla, es indispensable lograr un material homogéneo, seleccionar adecuadamente los termoplásticos a utilizar y controlar las variables del proceso como velocidad de extrusión, temperatura de la boquilla y temperatura de la plataforma de construcción para conseguir las características de calidad adecuadas y reducir posibles defectos en las piezas como delaminaciones, rugosidad, porosidad e inexactitud dimensional por contracciones.

1.3.1 Mezclado

Como antecedentes de investigación en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional de Colombia, se desarrollaron mezclas exitosas de polvos metálicos con multicomponentes poliméricos permitiendo la obtención de materias primas apropiadas para la producción de filamentos con propiedades mecánicas prometedoras para impresión mediante FDM en un equipo básico de laboratorio.

Estos desarrollos incluyeron la caracterización de los polímeros trabajados para la selección de tiempo y temperatura de mezclado, así como el diseño de un mezclador que se compone de una base cilíndrica calentada lateralmente mediante una resistencia eléctrica, donde se alberga el material polimérico y el material particulado, estos son mezclados por cizallamiento de un émbolo superior que se encuentra conectado a un

husillo de un taladro de árbol. Una vez el material es mezclado por cizalladura, un segundo cizallamiento del material es realizado al extraer el material por el espacio existente entre la base y el émbolo [8].

El proceso de mezclado se realizó en el mezclador descrito anteriormente, a una temperatura entre 145°C y 150°C, con un tiempo de mezclado de 20 minutos contados a partir de la integración completa de los materiales poliméricos con los polvos metálicos para generar una dispersión homogénea del material polimérico sobre las partículas metálicas. La Figura 1-6 muestra el proceso de mezclado de materiales compuestos.

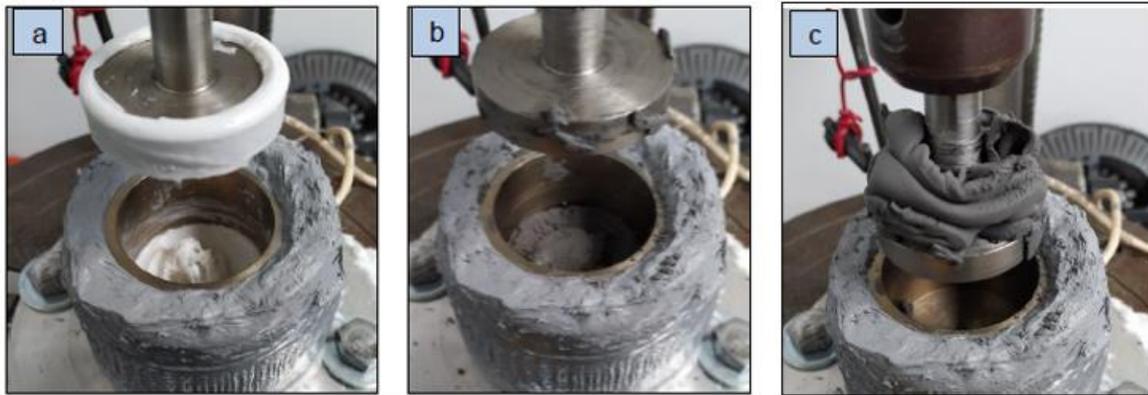


Figura 1-6: Proceso de mezclado de materiales compuestos. a) Mezclado de polímeros, b) Adición de polvo y mezclado por corte, c) Extracción de material y mezclado por corte de extrusión. [8]

1.3.2 Pelletizado y extrusión

Una vez obtenida la mezcla, esta se extiende en capas finas sobre una superficie plana para promover su desgasificación durante el proceso de solidificación. Posteriormente se corta en trozos de aproximadamente 3mm^3 para que puedan ser transportados por el tornillo extrusor. La Figura 1-7 muestra el proceso de pelletizado mediante corte en una cizalladora mecánica.

Los pellets obtenidos se llevan al equipo de extrusión, el cual consta de una tolva de alimentación, un tornillo extrusor y una boquilla por la cual sale el material que debe ser enrollado de manera continua en un carrete mientras se va enfriando. La configuración

espacial de la extrusora y el sistema de enrollado es importante ya que la distancia entre la boquilla y el carrete influyen en el radio de curvatura que pueda tener el filamento, así como en su diámetro final.



Figura 1-7: Proceso de pelletizado para fabricación del filamento, (izq.) solidificación de la mezcla, (centro) corte en cizalla, (der.) pellets obtenidos. [Autor]

En la etapa de extrusión, los parámetros del proceso más influyentes en la calidad de las piezas obtenidas son el tamaño de la boquilla, la velocidad de extrusión y la temperatura de extrusión, ya que estos parámetros influyen directamente en el diámetro del filamento obtenido. Un diámetro constante permite un llenado homogéneo al momento de imprimir y evita atoramiento del filamento o deformaciones en las piezas por exceso de material depositado.

Se realizó la extrusión del material en el equipo disponible en el laboratorio, una extrusora experimental de marca Filastruder diseñada en principio para la obtención de filamentos poliméricos, en la cual es posible variar únicamente la temperatura de extrusión, mientras que parámetros como la velocidad de giro entre otros no pueden ser modificados. La extrusora cuenta con un dado de extrusión de diámetro $1,75 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ como se observa en la Figura 1-8.

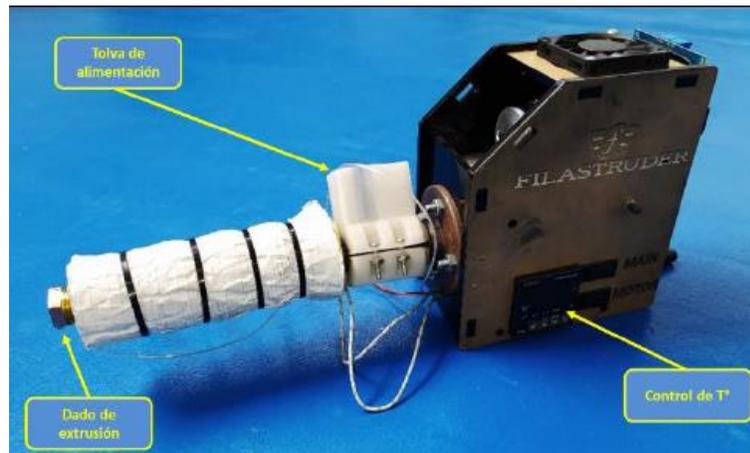


Figura 1-8: Extrusora Filastruder del Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia. [8]

1.4 Filamento fabricado

Se calculó la cantidad de material requerida para la fabricación de las probetas de estudio teniendo en cuenta las pérdidas de material en las etapas de mezclado, pelletizado y extrusión las cuales ascienden a un 20% del material inicial debido a que el proceso se realiza en equipos de bajo costo a nivel de laboratorio y no están aún conectados a manera de planta de producción continua.

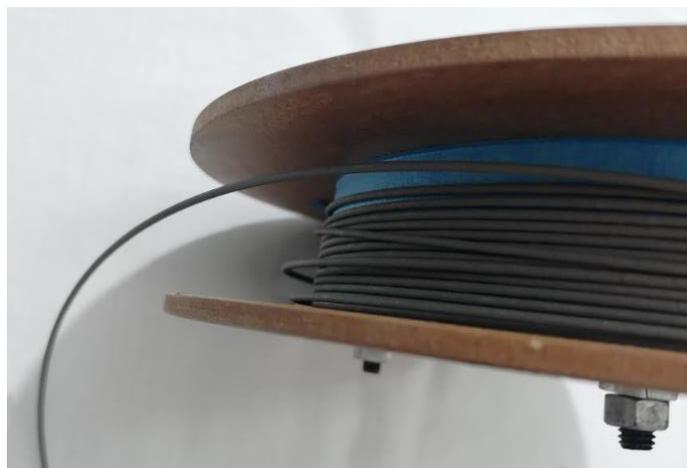


Figura 1-9: Carrete de filamento fabricado. [Autor]

Se fabricaron 50 metros de filamento homogéneo (ver Figura 1-9) con un diámetro de sección transversal de $1,78 \pm 0,04$ mm. La carga metálica utilizada fue de 52% en

volumen contra un 48% en volumen de polímeros en la mezcla. Se escogió esta proporción ya que según literatura en el área de la manufactura aditiva de componentes metálicos o cerámicos se emplean proporciones de partículas metálicas entre un 50% y 60% en volumen, lo que en peso se traduce en aproximadamente 87% a 93% [13].

Se realizaron también pequeñas pruebas de fabricación de filamento con cargas metálicas de 48% y 56% en volumen, sin embargo, no resultaron en filamentos homogéneos ni con las propiedades necesarias para el proceso de impresión para manufactura aditiva. La mezcla con menor porcentaje de polvos metálicos resultó débil y con demasiada fluidez lo que dificulta el proceso de extrusión y resulta en componentes impresos menos densos y con mayor porosidad. Por su parte, la mezcla con mayor porcentaje de polvos metálicos resultó en exceso frágil y con un acabado superficial rugoso el cual deriva en defectos posteriores en las piezas y por ende un detrimento en la calidad superficial.

El filamento obtenido con un 52% en volumen de carga metálica y 48% en volumen de polímeros resultó lo suficientemente flexible, con buena fluidez e imprimible en el equipo disponible en el laboratorio.

1.4.1 Prueba de doblado

Se realizó una prueba de doblado de manera cualitativa para poder identificar el radio de doblado que soporta el filamento. Se utilizó un set de galgas impresas con diferentes diámetros de curvatura: 50 mm, 40 mm, 30 mm, 20 mm, 10 mm y 5 mm, como se observa en la Figura 1-10.

El uso de este ensayo muestra la flexibilidad del filamento de manera rápida y directa. La prueba consiste en doblar un trozo nuevo de filamento sobre cada galga de manera secuencial iniciando por aquella de mayor radio de curvatura e identificando la recuperación elástica que presente, así como los defectos y el radio de curvatura en el que inicia la rotura del filamento.

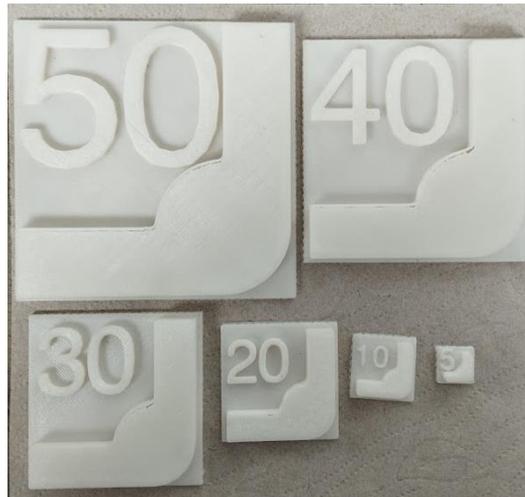


Figura 1-10: Set de galgas impresas para prueba de doblado de filamento. [Autor]

En la Tabla 1-3 se describen los resultados observados en la prueba de doblado y se relacionan con la Figura 1-11 a Figura 1-13. Se encontró que el filamento fabricado tiene una capacidad de doblado de hasta 30 mm de radio de curvatura antes de rotura, es decir, que el filamento es lo suficientemente flexible para ser enrollado y manipulado en los procesos posteriores de fabricación, así como capaz de fluir por la boquilla de impresión.

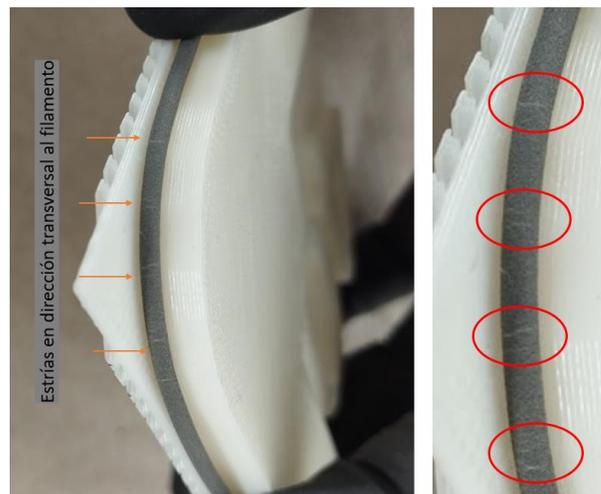


Figura 1-11: izq.) comportamiento del filamento en galga de 40mm de radio de curvatura, der.) detalle de las estrías generadas. [Autor]

Tabla 1-3: Resultados de la prueba de doblado al filamento.

Radio de curvatura	Comportamiento observado
50 mm	El filamento presenta recuperación elástica, no hay agrietamiento ni presenta ningún tipo de marca superficial.
40 mm	El filamento presenta recuperación elástica, aunque un poco más rígido. Aparecen algunas estrías en dirección transversal homogéneamente espaciadas (ver Figura 1-11).
30 mm	El filamento presenta menor recuperación perdiendo flexibilidad. Aparecen estrías ligeramente inclinadas y una primer indentación por la que iniciará rotura (ver Figura 1-12)
20 mm	El filamento muestra un comportamiento rígido. Presenta fractura en el punto más alto de la curvatura sin presencia de estrías (ver Figura 1-13).
10 mm	El filamento muestra un comportamiento rígido, con ruptura total en el punto más alto de la curvatura con generación de estrías previas a la ruptura, pero sin deformación evidente en el área transversal ni encuellamiento.
5 mm	El filamento presenta fractura completa antes de lograr dar la curva completa sobre la galga.

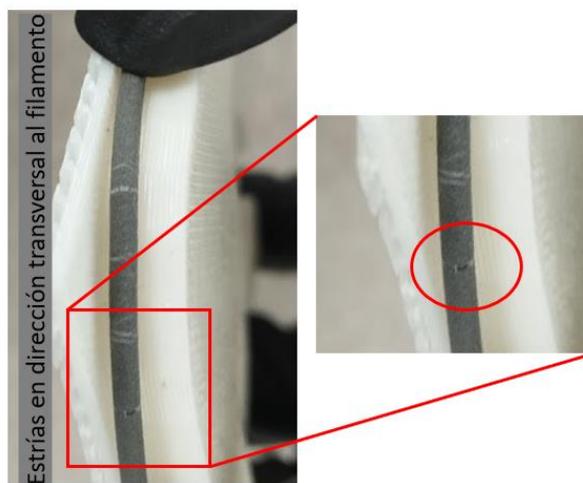


Figura 1-12: Comportamiento del filamento en galga de 30 mm de radio de curvatura, con detalle de la aparición de una primer indentación inicio de rotura. [Autor]



Figura 1-13: Comportamiento del filamento en galga de 20 mm de radio de curvatura, con detalle de rotura completa en el radio máximo. [Autor]

1.5 Conclusiones capítulo uno

En el desarrollo de este capítulo se llevó a cabo la fabricación del filamento como materia prima necesaria para la obtención de los componentes deseados, siendo este el primer paso en las etapas de producción de componentes de acero basados en extrusión FFF para cumplir con los objetivos propuestos del presente trabajo de investigación, los cuales se enfocan en la evaluación de las variables densidad, contracción y calidad superficial de los productos finales. Se obtuvo un filamento imprimible y con las características necesarias de rigidez y flexibilidad para continuar con el proceso experimental.

Se evidenció cómo el monitoreo y control de calidad en cada etapa del proceso FFF es indispensable para obtener productos libres de defectos como mezclas no homogéneas, marcas de hundimiento, vacancias por aire atrapado y cavidades sin llenado completo. Controlar la mayor cantidad de variables posibles desde las etapas tempranas de producción, como lo son la temperatura de extrusión, el porcentaje de carga metálica y el diámetro del filamento, aumenta las probabilidades de obtener componentes con la mejor calidad superficial posible y evita que haya una mayor propagación de defectos en los procesos siguientes.

Se presentó la ruta de obtención y prueba de materiales compuestos para ser utilizados en impresión 3D metálica abarcando los procesos de mezclado, pelletizado y extrusión, identificando si el material tiene la capacidad de fluir a través de una boquilla de impresión. Se identificó cómo el tipo de polímero influye el comportamiento del filamento y cómo este comportamiento está directamente relacionado con la factibilidad técnica de ser impreso y con la flexibilidad del material mediante pruebas indirectas cualitativas.

2. Impresión y caracterización en verde

En este capítulo se aborda el proceso de impresión de las muestras de estudio para el desarrollo experimental del presente trabajo, así como su caracterización en verde, es decir, en su estado impreso. Esta caracterización se realizó con el objetivo de llevar un control de calidad entre cada etapa del proceso global de fabricación, y, para poder evidenciar luego la influencia del tiempo y temperatura de sinterización en la densidad, contracción y rugosidad superficial de las muestras una vez sinterizadas por medio de una comparación entre el estado inicial (en verde) y final del proceso dando así respuesta a los objetivos específicos de esta investigación

Una vez obtenido el filamento con las características necesarias de rigidez y flexibilidad, se continúa con el proceso FDM-SDS, el cual consiste en 3 etapas: conformado, despolimerización y sinterización, como se muestra en la Figura 2-1.

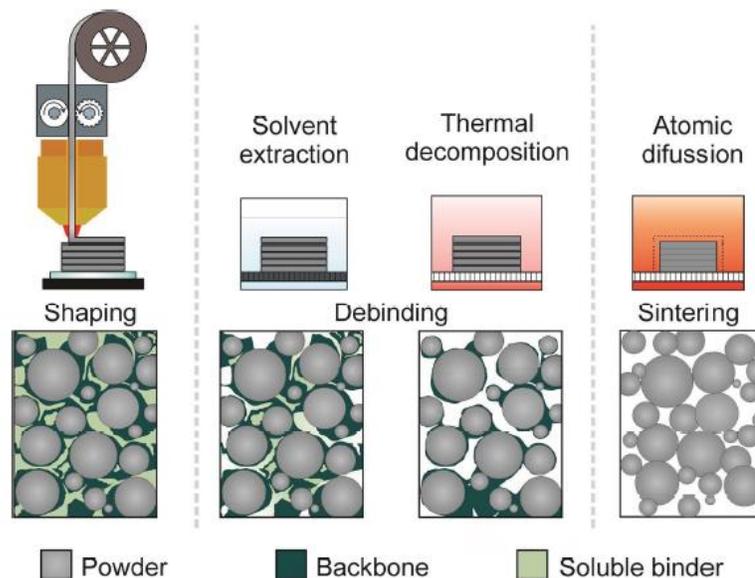


Figura 2-1: . Representación esquemática del proceso de conformado, despolimerización y sinterizado (SDS) y respectiva morfología de las piezas para la fabricación de componentes metálicos, cerámicos o metal-cerámicos. [4]

En la etapa de conformado se da la forma al componente usando las materias primas, en este caso se hace a través del proceso de impresión y usando los filamentos fabricados con anterioridad a partir de la mezcla de polvos metálicos y varios polímeros. Como se explicó en el capítulo uno, uno de los polímeros (TPE) hace las veces de aglutinante principal y permite la producción y la manipulación del filamento, mientras que otro polímero (PP) sirve como esqueleto o backbone y proporciona a la pieza resultante la resistencia suficiente para manipularla en las siguientes etapas [1], [14]. Posteriormente se hace la extracción de estos polímeros mediante procesos químicos y térmicos durante la despolimerización, permitiendo que el componente aún mantenga su forma, pero propiciando una estructura porosa esencial para la última etapa [4]. En la etapa de sinterizado las piezas se calientan hasta una temperatura cercana a la temperatura de fusión del material presente en mayor proporción para densificar las partículas, aquí el principal mecanismo de densificación es el proceso de difusión y se tratará con mayor profundidad en el capítulo tres de este documento.

En la etapa de impresión, los parámetros del proceso más influyentes en la calidad de las piezas obtenidas son el tamaño de la boquilla, la velocidad y temperatura de impresión, el espesor de capa y la temperatura de la cama o plataforma de construcción [1], [5]. La temperatura de la cama, por ejemplo, influye en la adhesión entre capas del material depositado y directamente en la adhesión de la primera capa a la cama de extrusión, la cual está relacionada también a la temperatura de fusión y de cristalización del polímero utilizado [5], [15].

Según Everton et al. [16], la falta de aseguramiento de la calidad en procesos de manufactura aditiva es una barrera tecnológica clave que limita la aplicación de esta tecnología en la industria manufacturera, especialmente en aplicaciones donde la falla de los componentes no puede ser tolerada. Algunos desarrollos enfocados al control de los procesos han logrado mejoras en la calidad superficial de las piezas en cuanto a rugosidad y a propiedades mecánicas, así como la reducción en la variación de discontinuidades en las piezas [17], [18], [19]. Un ejemplo de ello es el trabajo realizado por Singh et al. [15], donde por medio del control y optimización del espesor de capa de impresión, la tasa de extrusión del material y la temperatura de extrusión, se lograron mejoras en la densidad

en verde y la rugosidad superficial de piezas de cobre fabricadas por AM basada en extrusión.

También se ha identificado que, generalmente, una mayor temperatura de impresión contribuye a una mejor densificación y acabado superficial. Sin embargo, no es un comportamiento aplicado a todos los materiales debido a sus diferentes puntos de fusión y temperaturas de trabajo; lo que si se concluye es que esa mejoría en el acabado superficial está asociado a una mejor fluidez de los polímeros durante la impresión [20]. Por otra parte, la adhesión entre la primera capa depositada y la cama de impresión es fundamental, ya que si no hay una buena adhesión es imposible fabricar la pieza deseada debido a corrimientos, deformaciones y/o delaminaciones en la pieza durante el proceso de impresión [21], [22].

2.1 Proceso de impresión

El equipo de impresión utilizado corresponde a una impresora marca Creality de la línea Ender 3 Pro, Figura 2-2, la cual es una impresora de bajo costo y cuenta con una resolución entre 0.1 mm y 0.4 mm en espesor de capa y alcanza velocidades desde 22 mm/s hasta 180 mm/s. El volumen de impresión del equipo es de 220 mm x 220 mm x 250 mm, y cuenta con una boquilla en acero inoxidable de 0.8 mm de diámetro. La temperatura máxima que admite en boquilla es de 260°C y la temperatura máxima en la base o cama de fabricación es de 100°C.

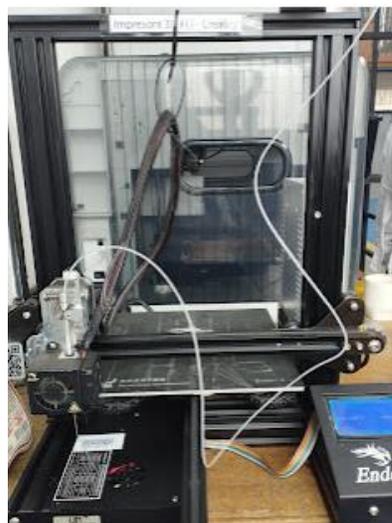


Figura 2-2: . Impresora 3D FDM Ender3 Pro Creality. [Autor]

Esta impresora fue modificada durante el desarrollo de trabajos de investigación previos en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional de Colombia. Las modificaciones incluyen un cambio del sistema de impresión a impresión directa para prevenir el daño, rotura y atascamiento del filamento al pasar por el sistema de alimentación tradicional de las impresoras FDM.

El proceso de impresión se llevó a cabo sobre cinta azul más una fina capa de adhesivo vinílico, lo cual permite generar mejor adhesión del material compuesto a la cama de impresión. Se imprimieron las muestras de estudio necesarias una a una hasta completar el lote de fabricación bajo las mismas condiciones, garantizando la homogeneidad de las muestras para el diseño experimental. La geometría de las muestras impresas corresponde a probetas cilíndricas de 16 mm de diámetro y 8 mm de altura, Figura 2-3. El modelado se realizó en el software Inventor y se exportó en formato STL al software Cura, en donde finalmente se secciona el modelo por capas de impresión bajo los parámetros de impresión definidos en la Tabla 2-1.

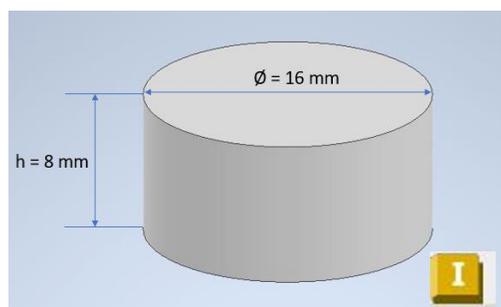


Figura 2-3: Modelado y dimensiones de probeta en Inventor. [Autor]

Los parámetros de impresión se mantuvieron fijos para todas las muestras impresas y fueron seleccionados con base en la literatura [4], [23], [24], así como en la experiencia obtenida previamente en la impresión de probetas con filamentos de acero AISI SAE 4340 de proyectos anteriores llevados a cabo en el laboratorio [8].

Tabla 2-1: Parámetros del proceso de impresión.

Parámetro de impresión	Valor
Espesor de capa	0,2 mm
Velocidad de impresión	16 mm/s
Flujo primera capa de impresión	110 %
Flujo de impresión	120 %
Densidad de llenado	100 %
Patrón de relleno	Líneas
Temperatura de impresión	220 °C
Temperatura de cama	100 °C

2.2 Resultados de impresión

Se imprimieron satisfactoriamente las probetas con un buen acabado superficial, se observó un llenado completo y cero deformaciones del tipo pandeo al realizar la inspección visual a nivel macroscópico, Figura 2-4.

**Figura 2-4:** Probeta en verde recién terminado el ciclo de impresión. [Autor]

Se hizo un análisis por microscopía óptica en estereoscopio para observar la forma y el acabado superficial de las probetas impresas. En las imágenes de la Figura 2-5 tomadas a 12X de aumentos se observa a la izquierda una superficie lisa en la primera capa de impresión (de cara a la base), en donde la superficie observada conserva el patrón de la cinta azul utilizada en la impresión evidenciando que hubo una buena adhesión a la cama. Se observan también algunos defectos que aparentan ser exceso de material pero que corresponden a pequeños desgarros provocados por la manipulación de la probeta al

momento de desprenderla de la cama, esto puede evitarse retirando la probeta después de que el adhesivo se enfríe por completo una vez terminado el ciclo de impresión.

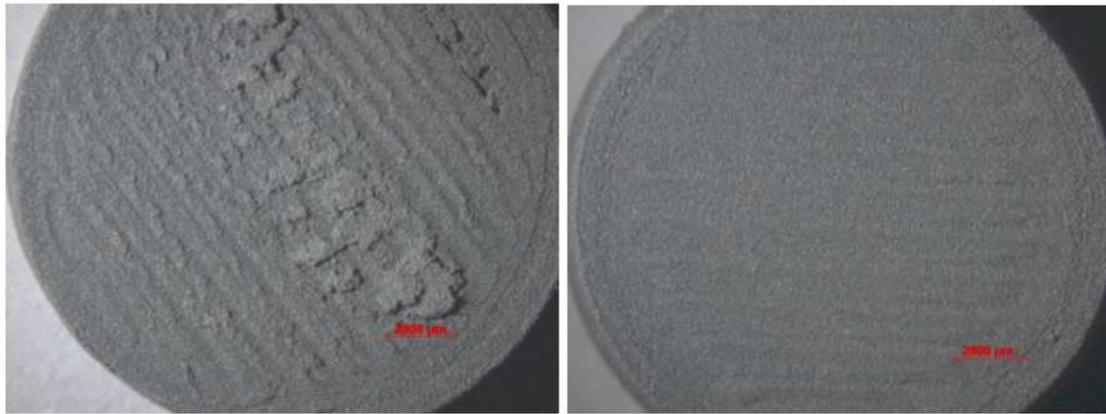


Figura 2-5: Superficies de probetas impresas observadas en estereoscopio a 12X. (der.) primera capa de impresión, (izq.) última capa de impresión. [Autor]

En la Figura 2-5 se observa también a la derecha la última capa de impresión donde se aprecian ligeramente las líneas de llenado, sin embargo, es una superficie lisa y sin defectos aparentes. Se puede comprobar también que el parámetro de flujo de impresión escogido fue el adecuado para obtener un llenado completo compensando el paso por líneas, también se ajusta al diámetro del filamento utilizado para no generar solapamientos entre pases que puedan dejar exceso de material y provocar defectos superficiales en las probetas.

Se observó también el acabado superficial lateral de las probetas (en el sentido vertical de fabricación) encontrando algunos defectos por arrastre de material entre capas, Figura 2-6. Esto se debe a que si bien el filamento conserva en promedio un diámetro estable, puede tener secciones un poco más gruesas que otras ya que no hay por el momento un equipo en el laboratorio para controlar automáticamente el diámetro del filamento en el proceso de extrusión, lo que causa excesos de material durante la impresión, sin embargo, se prefieren esos excesos que pueden ser eliminados posteriormente por procesos de remoción de material u otros acabados y no que por el contrario se tenga falta de llenado que afecte luego la densidad de las probetas.

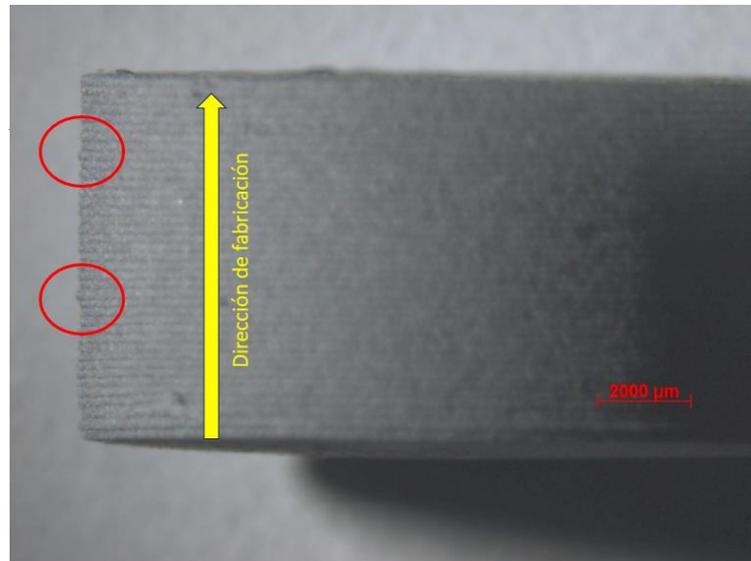


Figura 2-6: Superficie lateral de probeta impresa observada en estereoscopio a 12X. Encerrados defectos por exceso de material. [Autor]

2.3 Medición de propiedades físicas

2.3.1 Densidad

Se midieron la masa y densidad a cada una de las probetas en verde manteniendo su registro individual para posterior comparación una vez sinterizadas. Se empleó el método de Arquímedes en una balanza analítica marca Sartorius, la cual cuenta con kit para medición de densidad y una resolución de 0,0001 g, en la Figura 2-7 se observa el montaje realizado.

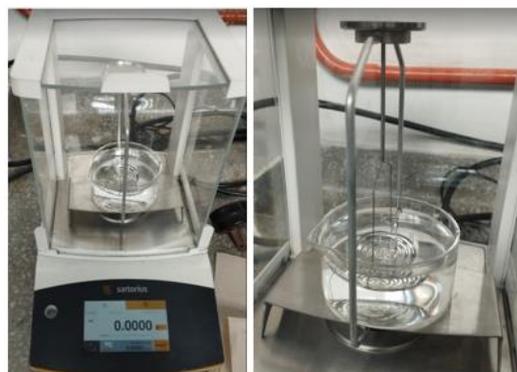


Figura 2-7: izq.) Balanza analítica Sartorius, der.) Montaje kit para medición de densidad. [Autor]

Se realizaron tres mediciones por cada probeta obteniendo un valor de densidad promedio de $4,433 \text{ g/cm}^3$ con una desviación estándar de 0,056. La masa promedio por probeta obtenida fue de 7,1927 g con una desviación estándar de 0,2514. La Tabla 2-2 presenta las estadísticas descriptivas para las variables de masa y densidad. El valor de densidad en verde reportado corresponde al 56,8% del valor de densidad teórico final esperado de las probetas fabricadas completamente en acero, el cual es de $7,8 \text{ g/cm}^3$ para el acero AISI H13 [9].

Tabla 2-2: Estadísticas de las mediciones de densidad y masa de probetas en verde.

Estadística	Densidad [g/cm^3]	Masa [g]
Media	4,433	7,1927
Error Típico	0,012	0,0549
Mediana	4,454	7,2664
Moda	4,426	7,3841
Desviación estándar	0,056	0,2514
Varianza de la muestra	0,003	0,0632

2.3.2 Geometría

Las probetas impresas cumplieron con la forma cilíndrica esperada según modelo CAD. Para verificar la geometría y tamaño se realizaron tres mediciones de diámetro y tres mediciones de altura a cada una de las probetas utilizando un calibrador Mitutoyo.

Tabla 2-3: Estadísticas de las mediciones de diámetro y altura de probetas en verde.

Estadística	Diámetro [mm]	Altura [mm]
Media	16,22	8,18
Error Típico	0,04	0,03
Mediana	16,30	8,20
Moda	16,07	8,30
Desviación estándar	0,17	0,12
Varianza de la muestra	0,03	0,01

La Tabla 2-3 muestra las estadísticas descriptivas para las variables diámetro y altura de las probetas en verde. No se evidenció contracción en el diámetro ni en la altura, por el contrario, el diámetro promedio es 1,38% mayor y la altura 2,25% mayor con respecto a las dimensiones del diseño original. Esto representa un incremento en volumen del 5,10% en la etapa de impresión por propiedades intrínsecas del proceso y los parámetros utilizados, de hecho, se recomienda sobredimensionar el diseño en la etapa de impresión pues se espera que en las siguientes etapas haya una contracción de las probetas tras eliminar los polímeros y densificar las muestras.

2.4 Medición de propiedades cualitativas

2.4.1 Rugosidad superficial

Se determinó la rugosidad superficial por medio de la técnica de microscopía óptica confocal, la cual hace uso de luz monocromática de una fuente laser para escanear el rango de superficie deseado haciendo particiones cada cierta distancia de profundidad; esto permite obtener una reconstrucción de la superficie analizada gracias a la sumatoria de las imágenes que toma capa a capa. Con esta técnica se captura únicamente la información que se encuentra completamente enfocada en cada una de las capas, al final se obtiene una reconstrucción topográfica tridimensional, lo que permite su aplicación en el mapeo de superficies y análisis de rugosidad [25], [26].

Tabla 2-4: Parámetros de configuración utilizados en el análisis de rugosidad superficial por microscopia óptica confocal.

Parámetro	Valor
Potencia del laser	6,0
Pinhole (apertura del diafragma)	28,3
Aumentos lente objetivo	200X
Área escaneada	639,5 μm x 639,5 μm
Cut up	625 μm

Se utilizó un microscopio óptico confocal de la marca Zeiss junto con los parámetros de ensayo especificados en la Tabla 2-4 para medir la rugosidad de las probetas en verde tanto en la superficie del plano XY de construcción, como en la superficie cilíndrica en

dirección al eje Z de impresión; para el análisis de esta última superficie, el software ZEN del equipo cuenta con una herramienta de corrección de concavidad. La Figura 2-8 muestra en rojo señaladas las áreas de interés para la medición de rugosidad y en amarillo el sentido del perfil de rugosidad requerido (perpendicular a las marcas de impresión en la probeta).

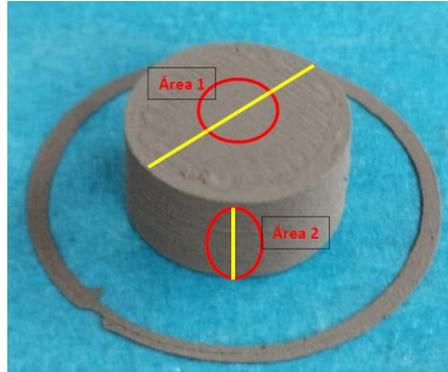


Figura 2-8: Áreas (en rojo) y direcciones (en amarillo) de interés para la medición de rugosidad superficial. [Autor]

La reconstrucción de las superficies de las probetas impresas detalla la calidad del acabado superficial obtenido, el software arroja también los valores de rugosidad superficial R_s y el perfil de rugosidad lineal, así como el valor del número R_a , Figura 2-9. La rugosidad superficial promedio de las probetas en verde fue de $29,696 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de $18,612$ en el plano XY, y de $18,631 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de $5,220$ en el sentido de construcción Z.

Tabla 2-5: Estadísticas de las mediciones de rugosidad superficial de probetas en verde.

Estadística	Rugosidad superficial [μm]	
	En plano XY	En dirección Z
Media	29,696	18,631
Error Típico	4,061	1,139
Mediana	24,770	17,465
Moda	NA	NA
Desviación estándar	18,612	5,220
Varianza de la muestra	346,400	27,251

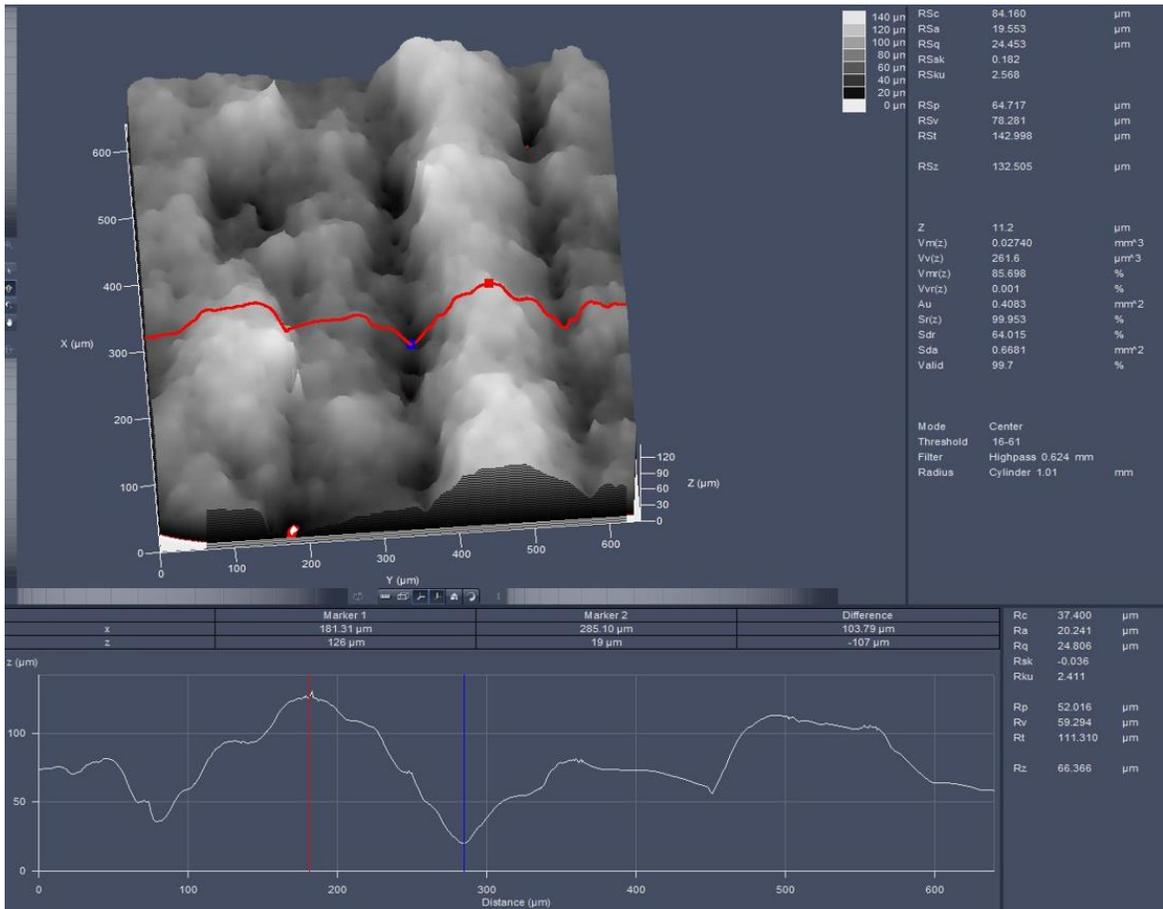


Figura 2-9: Ejemplo de información obtenida por la técnica de microscopía óptica confocal: imagen de la superficie reconstruida, perfil de rugosidad y valores de rugosidad Rs, Ra entre otros. [Autor]

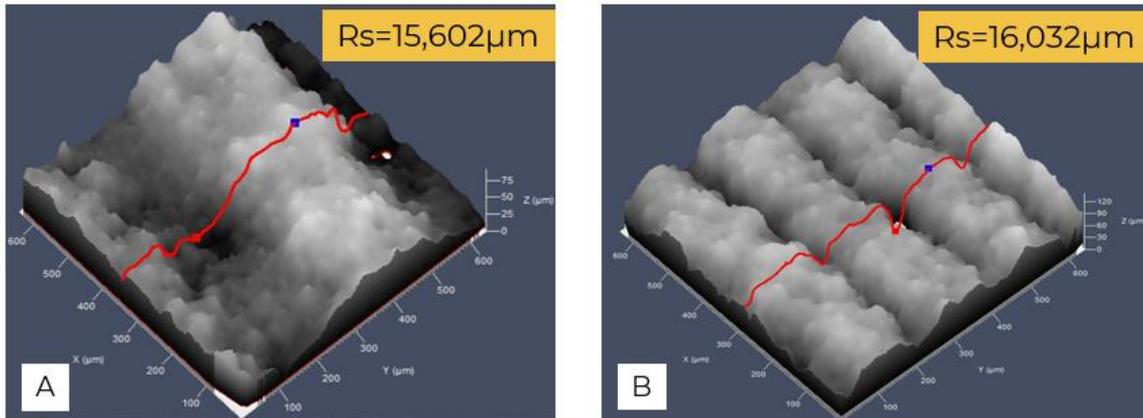


Figura 2-10: Reconstrucciones topográficas por microscopía óptica confocal de la superficie de una muestra en verde A) del plano XY; B) en la dirección Z. [Autor]

En la Figura 2-10 se puede apreciar la diferencia en la topografía de las superficies en el plano XY y en el sentido Z de impresión, se ven con claridad las líneas que deja la boquilla de impresión a su paso las cuales son características por la naturaleza del proceso de fabricación.

2.5 Conclusiones capítulo dos

En el desarrollo de este capítulo se llevó a cabo la impresión de las muestras necesarias para el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación haciendo uso del filamento de material compuesto fabricado en la etapa anterior. Se realizó la caracterización de las probetas en verde realizando mediciones de densidad, geometría y rugosidad superficial mediante técnicas de metrología dimensional y microscopía óptica, con el fin de tener datos comparativos entre los estados inicial (en verde) y final del proceso de sinterización, y cumplir con los objetivos propuestos del presente trabajo de investigación, los cuales se enfocan en la evaluación de las variables densidad, contracción y calidad superficial de los productos finales.

Se identificó cómo los parámetros de impresión contribuyen a la obtención de la geometría final deseada y cómo el control de estos parámetros es esencial para lograr componentes con una buena calidad superficial desde las primeras capas impresas, en donde se debe garantizar una buena adhesión del componente a la cama para evitar desprendimientos

por efecto del pandeo; también es importante seleccionar adecuadamente la temperatura de impresión ya que ésta puede generar degradación de la mezcla polimérica lo que contribuye a la presencia de porosidades que directamente afectan la densidad de los componentes y su acabado superficial.

Se comprobó la importancia de realizar un control de calidad en cada etapa del proceso desde la obtención de las materias primas, ya que la calidad del filamento utilizado afecta en gran medida el proceso de impresión, en donde hay que ajustar parámetros de impresión como el flujo de material dependiendo del diámetro del filamento para evitar atascamientos de material en la boquilla de impresión o defectos en los componentes por exceso de material garantizando a su vez un llenado completo y la obtención de componentes con máxima densidad y superficies de construcción lisas.

3. Sinterización y caracterización final

En este capítulo se abordan los procesos de despolimerización y sinterización de las muestras de estudio según el diseño experimental establecido, así como su caracterización final con el fin de determinar la influencia del tiempo y temperatura de sinterización en la calidad superficial y geométrica de las probetas impresas en el capítulo dos del presente proyecto. La caracterización superficial comprende nuevamente la medición de propiedades físicas y cualitativas realizada con anterioridad a las probetas en verde mediante técnicas de reconstrucción topográfica y metrología dimensional; adicionalmente, se realiza una caracterización microestructural mediante microscopía óptica y electrónica evidenciando la evolución microestructural e identificando cómo los parámetros de sinterización afectan algunas propiedades físicas y mecánicas de los componentes.

Una vez obtenidas las probetas impresas se continúa con las etapas de despolimerización y sinterización del proceso SDS. La despolimerización de piezas en verde producidas por la técnica FFF se basa en sistemas de aglutinantes de varios componentes, en donde de manera similar a procesos de moldeo por inyección metálica, el aglutinante se elimina ya sea térmicamente o con la ayuda de solventes [1].

En la despolimerización con solventes, los componentes se exponen durante cierto tiempo (típicamente varias horas, dependiendo del tamaño de la parte) a un solvente que disuelve el componente principal del aglutinante, dejando una estructura de poros abiertos, como se ilustra en la Figura 3-1 [12]. El otro aglutinante, que funciona como backbone, es insoluble en el solvente utilizado y por lo tanto mantiene juntas las partículas de polvo para la sinterización. Dependiendo del solvente, la despolimerización también puede tener lugar a temperatura elevada o bajo alta presión, donde el componente se expone luego a un vapor de solvente similar al que se usa en la despolimerización térmica [27].

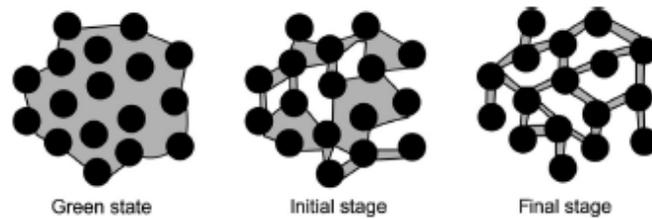


Figura 3-1: Cambios microestructurales de los componentes en verde durante el proceso de eliminación del aglutinante. [12]

El aglutinante restante se elimina mediante procesos térmicos como parte de la primera etapa de sinterización en un horno bajo atmósfera protectora. Las piezas se mantienen a temperaturas adecuadas para descomponer térmicamente por completo los polímeros usados, normalmente en un rango entre 200°C y 350°C, dependiendo de la geometría de la pieza y de las temperaturas de degradación de los polímeros utilizados en la mezcla [1], [12].

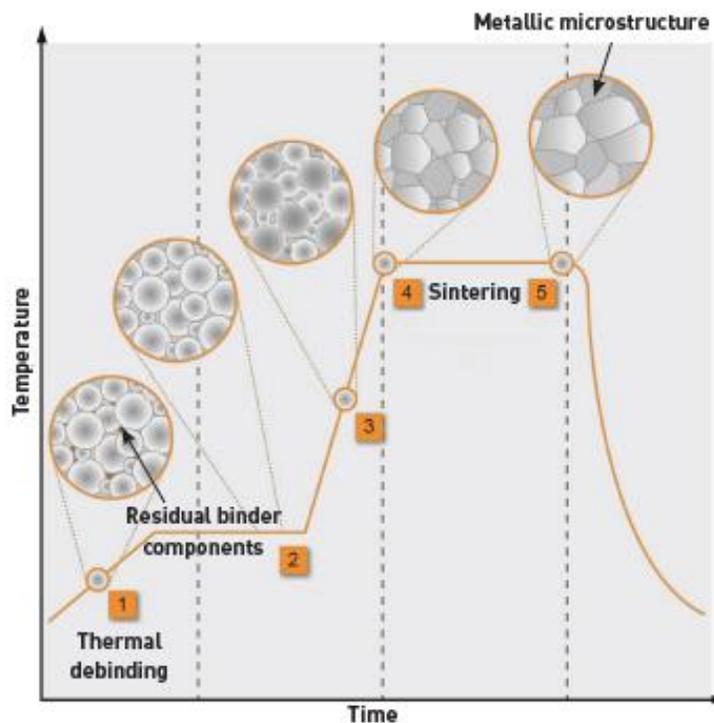


Figura 3-2: Diagrama de temperatura frente a tiempo de una ejecución típica de despolimerización y sinterización AM basada en sinterización. [1]

Como se ilustra en la Figura 3-2 con la ayuda de un diagrama de temperatura frente a tiempo, en el paso de sinterización las piezas se calientan rápidamente a una temperatura cercana al punto de fusión del material para densificar las partículas usando fuerzas capilares. La reducción de la energía libre superficial altera la geometría del objeto permitiendo su densificación; esto da como resultado muestras casi sin poros con formas complejas y microestructuras de grano fino [1], [28].

La importancia de diseñar el ciclo de sinterización con la combinación de temperatura y tiempo de sostenimiento apropiada es relevante debido a la gran influencia que tienen estos parámetros del proceso en las condiciones finales de porosidad, tamaño de grano, dimensiones y resistencia mecánica, propiedades que se adquieren en las diferentes etapas de sinterización a través de la difusión [29], [15].

En la etapa de sinterizado las piezas se calientan rápidamente hasta una temperatura cercana a la temperatura de fusión del material presente en mayor proporción para densificar las partículas utilizando fuerzas capilares donde el principal mecanismo de densificación es el proceso de difusión. Comúnmente se manejan temperaturas entre 1200 y 1400°C en componentes de acero, y en general entre 70 y 90% de la temperatura de fusión de los polvos utilizados [3], [4]. Las piezas sinterizadas sufren una contracción de entre 12 y 20% comúnmente en los procesos de AM basados en sinterización además de ser susceptibles a problemas dimensionales por defectos como hundimientos debido a la gravedad pues la resistencia mecánica es baja cerca a la temperatura de sinterización especialmente en aleaciones que se someten a sinterización en fase líquida [3].

La sinterización en fase líquida (LPS por sus siglas en inglés) es un proceso de obtención de componentes multifase de alto desempeño a partir de polvos metálicos. Durante este proceso, la sinterización se da en condiciones donde los granos sólidos coexisten con una fase líquida del material [10], [30]. Como se ilustra en la Figura 3-3, hay dos trayectorias iniciales posibles cuando las partículas mezcladas se calientan por encima de la temperatura de solidus, estas son el hinchamiento y la densificación. El hinchamiento ocurre cuando el líquido es soluble en el sólido y es más útil para formar estructuras porosas, como cojinetes auto lubricantes; sin embargo, la situación más típica es donde el sólido es soluble en el líquido siendo este caso un sistema de densificación.

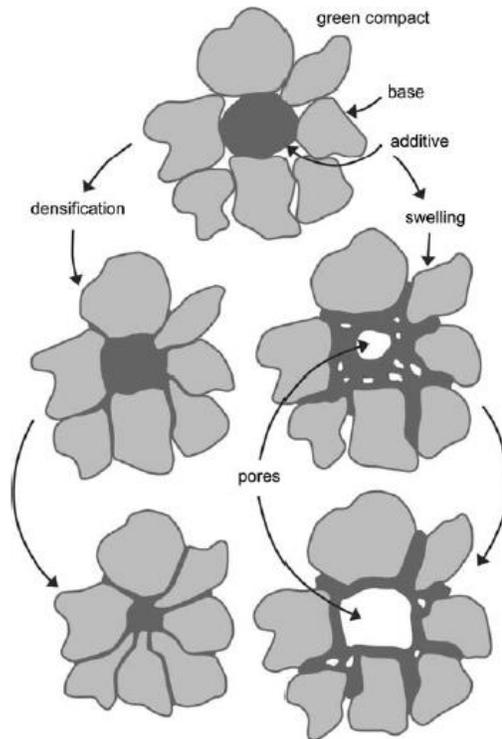


Figura 3-3: Diagrama de la divergencia en la estructura inicial cuando se funde en LPS. [10].

Por ejemplo, en la Figura 3-4 se ilustra un diagrama de fases para un sistema de densificación donde la combinación ideal entre composición y temperatura da una solubilidad alta del sólido entre el líquido. Una gran reducción en la temperatura de formación del líquido mejora las velocidades de transporte, reduciendo así la temperatura de sinterización. En tal sistema, se produce una densificación sustancial durante el calentamiento a la temperatura de sinterización, ya que los polvos mezclados tienen una fuerte fuerza impulsora química para la difusión [10], [31].

La densificación en LPS ha sido un enfoque principal en la comunidad investigadora y aunque depende de muchos factores, está dominado por la solubilidad, el tamaño de partícula y el contenido de líquido. La densificación se da en la etapa final de la LPS correspondiente a una microestructura de granos sólidos conectados con líquido que ocupa el espacio entre los granos. El crecimiento del grano continúa mientras el esqueleto sólido se sinteriza hasta su densidad completa, o hasta donde el gas atrapado en los poros

detiene la densificación. Dependiendo de la solubilidad del sistema, la densificación final se da por sinterización o precipitación

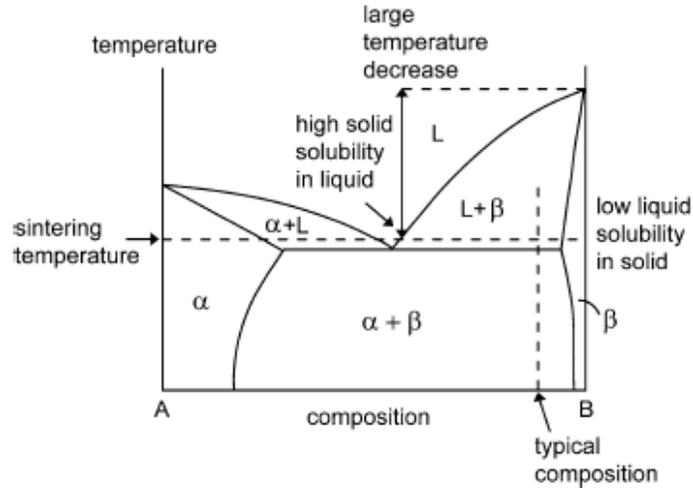


Figura 3-4: Ejemplo de diagrama de fase para LPS. [10]

Debido a que el gas atrapado en los poros inhibe la densificación total, es importante que el LPS de la etapa final se lleve a cabo en un vacío o en una atmósfera que se difunda fuera de los poros ya que, un gas insoluble en los poros da como resultado un hinchamiento durante la etapa final de LPS, además de un aumento de la porosidad y el tamaño de los poros, junto a una pérdida simultánea de propiedades.

Thompson et. al. [14], investigaron la ruta de fabricación SDS utilizando filamentos con polvos de acero inoxidable 316L al 50% en volumen enfatizando en los procesos de despolimerizado y sinterización con el objetivo de obtener componentes con baja porosidad residual. Encontraron que el polímero se elimina por completo a temperaturas sobre los 500°C mientras que la estabilidad mecánica o formación de cuellos de sinterización se da sobre los 750°C y 850°C. En la fase de sinterización se evaluaron temperaturas entre 1330°C y 1360°C con distintas rampas de calentamiento y tiempos de sostenimiento obteniendo los resultados de porosidad que se muestran en la Figura 3-5. Se observa que a mayor temperatura de sinterización hay menor porosidad interna alcanzando una densificación de más del 95%.

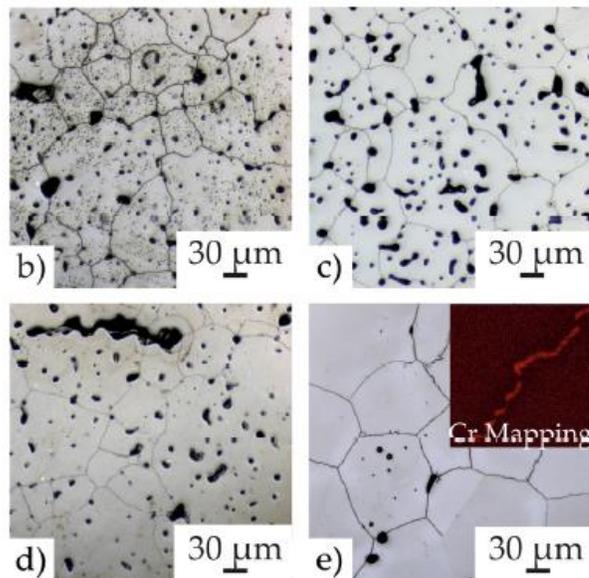


Figura 3-5: Microestructuras luego de sinterizado por 120 min con rampa de 0,3°C/min y a b)1340°C c)1350°C d)1360°C y e)1360°C con rampa de 0,2°C/min. [14]

Singh et. al. [32] evaluó el proceso SDS para componentes de acero martensítico 17-4PH por impresión 3D por extrusión utilizando materia prima disponible para moldeo por inyección metálica MIM. Los procesos de despolimerización térmica y sinterizado se realizaron en un solo paso con una temperatura de despolimerización de 500°C y de sinterización de 1100°C, 1200°C, 1300°C y 1360°C. Se encontró que los parámetros óptimos de sinterización fueron temperatura de 1360°C por 1 hora obteniendo una densidad máxima de 96.5% y una contracción de 14.1%. Se observó también que, si bien un mayor tiempo de sinterización promueve la densificación, un exceso de este puede causar detrimento a las propiedades mecánicas de los componentes.

Dentro de las investigaciones previas realizadas en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional, se han realizado pruebas de sinterización en fase sólida y fase líquida de los materiales impresos evidenciando que un control en los parámetros críticos de tiempo y temperatura son cruciales para la obtención de componentes con porosidad controlada y propiedades mecánicas deseadas [8], [33]. Se identificó que por medio de procesos de sinterización en fase sólida y fase líquida se pueden obtener diferentes propiedades microestructurales con alta densidad, dureza, y resistencia al desgaste en comparación con aceros comerciales de grado maquinaria y

herramientas, sin embargo, se identificó también que para lograr valores altos de densidad se ven sacrificadas en gran medida las características geométricas de los elementos fabricados.

Para estudiar más a fondo el proceso de sinterización e identificar la combinación de parámetros de tiempo y temperatura que mejor calidad superficial, así como propiedades físicas finales otorgue a los componentes fabricados en acero de herramientas AISI H13 por FFF, el presente trabajo de investigación comprende la ruta de proceso y el diseño experimental descritos a continuación.

3.1 Diseño experimental

Las variables respuesta de interés para el diseño experimental son la densidad, contracción y rugosidad superficial de los componentes sinterizados y se desea determinar el comportamiento de estas variables frente a diferentes configuraciones de tiempo y temperatura de sinterización, con base en lo anterior se desarrolló el siguiente modelo de dos factores con tres niveles por cada factor dando como resultado nueve combinaciones o tratamientos como se muestra en la Tabla 3-1.

Las unidades experimentales serán las probetas cilíndricas fabricadas, las cuales se consideran homogéneas al ser obtenidas en los mismos equipos y bajo las mismas condiciones generales de laboratorio utilizando un mismo filamento durante el proceso de impresión, lo que garantiza la homogeneidad de propiedades desde la materia prima. La asignación de los tratamientos a las probetas se hace de forma aleatoria con orden negativo garantizando aleatorización, además, se realizan 3 réplicas por tratamiento por lo que se fabricaron 27 probetas en total.

Tabla 3-1: Designación de tratamientos del modelo de experimentos diseñado.

		Temperatura de sinterización		
		$T_1 = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_2 = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_3 = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$
Tiempo de sostenimiento	$M_1 = 60\text{ min}$	A1	A2	A3
	$M_2 = 90\text{ min}$	B1	B2	B3
	$M_3 = 120\text{ min}$	C1	C2	C3

Como resultado se tiene un diseño factorial simétrico de dos factores cada uno con 3 niveles : $s^k = 3^2$, el modelo lo describe la Ecuación 3-1.

$$Y_{ijk} = \mu + M_i + T_j + MT_{ij} + \epsilon_{k(ij)} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 3-1})$$

Donde: $i = 1,2,3 \quad j = 1,2,3 \quad k = 1,2,3$

Sujeto a:

$$\sum_{i=1}^3 M_i = 0 \quad \sum_{j=1}^3 T_j = 0 \quad \sum_{i=1}^3 (MT)_i = 0$$

$$\sum_{j=1}^3 (MT)_j = 0 \quad \epsilon_{k(ij)} \sim iid N(0, \sigma_\epsilon^2)$$

$$Cov(M_i, T_j) = Cov(M_i, MT_{ij}) = Cov(M_i, \epsilon_{k(ij)}) = 0 \text{ para todo } ijk$$

$$Cov(T_j, MT_{ij}) = Cov(T_j, \epsilon_{k(ij)}) = Cov(MT_{ij}, \epsilon_{k(ij)}) = 0 \text{ para todo } ijk$$

Se desea evaluar las siguientes hipótesis de interacción y efecto de los factores con un nivel de significancia $\alpha = 0,05$:

$$H_0^1: MT_{ij} = 0 \text{ para todo } ij \quad \text{vs} \quad H_a^1: \text{Al menos un } MT_{ij} \neq 0$$

$$H_0^2: M_i = 0 \text{ para todo } i \quad \text{vs} \quad H_a^2: \text{Al menos un } M_i \neq 0$$

$$H_0^3: T_j = 0 \text{ para todo } j \quad \text{vs} \quad H_a^3: \text{Al menos un } T_j \neq 0$$

3.2 Ruta del proceso

3.2.1 Despolimerización

Se realizó una despolimerización química por solvente con ciclohexano calentado a 60°C y mezclando a 400 rpm durante 72 horas para la remoción del TPE logrando una extracción de hasta 98% en promedio en cada probeta. Para garantizar la homogeneidad de las muestras se diseñó y fabricó una estructura modular que permitiera la despolimerización química al mismo tiempo de todas las probetas garantizando que no sufrieran daños debido a la manipulación, ver Figura 3-6.



Figura 3-6: Disposición y montaje del proceso de despolimerización química. [Autor]

Posteriormente se realizó el despolimerizado térmico en atmósfera de 100% vacío, considerando la respuesta del PP a una prueba de TGA realizada en proyectos de investigación previos en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia, en donde se estudiaron las temperaturas de degradación térmica de los polímeros en atmósfera de N₂ con una rampa de calentamiento de 10°C/min, de 25°C a 1000°C, ver Figura 3-7 [8]. La pérdida del polímero PP inicia a una temperatura de 350°C y a una temperatura de 500°C se logra el 100% de pérdida de masa sin dejar residuo alguno lo cual es beneficioso puesto que no deja rastro de productos orgánicos.

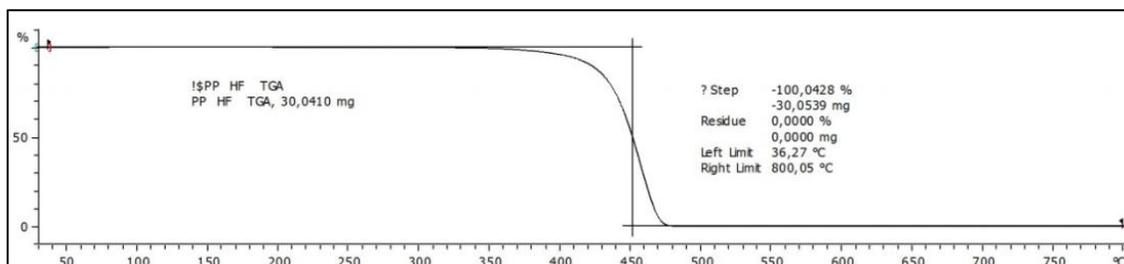


Figura 3-7: Diagrama TGA para el polímero PP. [8]

Se realizó la curva de despolimerizado térmico que se muestra en la Figura 3-8 en donde las probetas se calientan lentamente hasta 200°C con una rampa de 0,5°C/min seguido de

un sostenimiento de 60 min, luego se calientan hasta 400°C con una rampa de 0,5°C/min y un sostenimiento de 60 min, por último, las probetas se llevan hasta 500°C con una rampa de 0,2°C/min seguido del proceso de sinterización; el tiempo total del proceso de despolimerizado térmico fue de 22 horas.

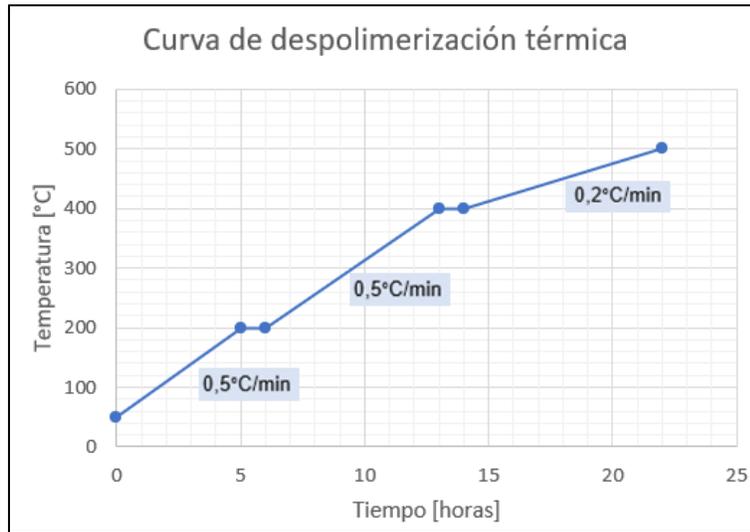


Figura 3-8: Curva de despolimerización térmica para todos los tratamientos. [Autor]

Durante la eliminación del ligante o despolimerización es crítico el diseño del ciclo térmico no solo para asegurar una completa remoción del polímero sino también para obtener propiedades mejoradas en la pieza final; si se hace un diseño del ciclo térmico inapropiado, pueden generarse defectos en las piezas como oxidación, grietas, ampollas, hinchazones y deformaciones afectando la calidad final del producto como se puede observar en la Figura 3-9 en donde hubo una oxidación completa de las probetas en una prueba de despolimerización térmica realizada para el ajuste de parámetros. El óxido que se observa en color azul fue analizado en SEM, ver Figura 3-10, y con DRX se confirmó la presencia de óxidos de cromo con una concentración en peso de oxígeno en las partículas de 14,8%. Para evitar la oxidación de las probetas se realiza el despolimerizado térmico seguido por el ciclo de sinterización en un proceso continuo sin extraer las probetas del horno entre las dos etapas.

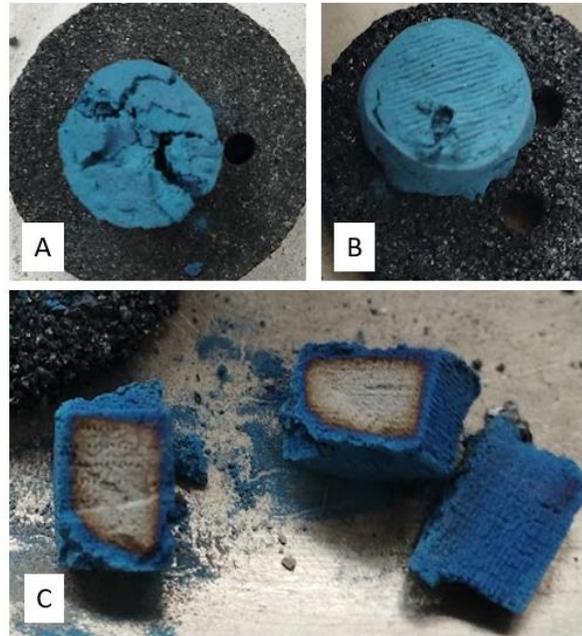


Figura 3-9: Defectos por un mal proceso de despolimerización térmica: A) agrietamiento B) ampollas, C) oxidación. [Autor]

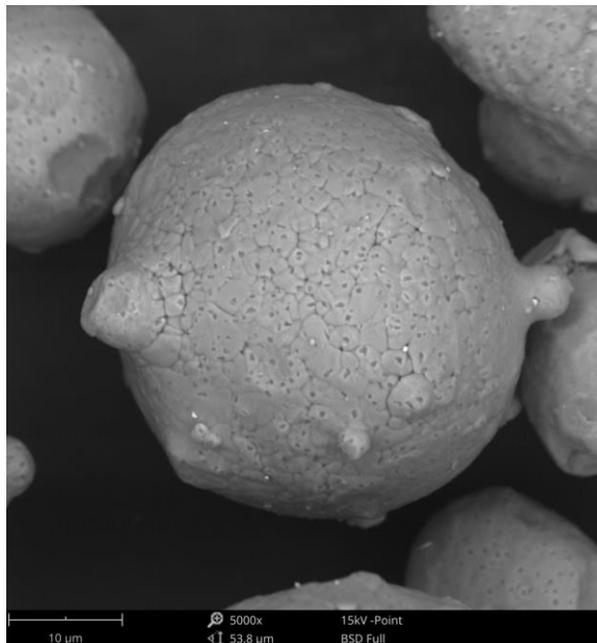


Figura 3-10: Imagen en SEM a 5000X de partículas de polvo de acero AISI H13 oxidadas. [Autor]

3.2.2 Sinterización

Las temperaturas de sinterización para el diseño experimental se tomaron con base en el diagrama de fase del acero AISI H13, se sinterizó a tres temperaturas diferentes para de esta manera evaluar el comportamiento microestructural del acero. Las temperaturas seleccionadas fueron 1350°C con el objetivo de sinterizar en fase sólida, 1400°C bajo el mecanismo de formación de fase líquida de manera parcial y 1450°C para acercarse a una fase líquida completa. A mayor temperatura de sinterización hay una mayor distorsión geométrica de los componentes, sin embargo, esto puede ser compensado con los tiempos de sinterización por lo que se escogieron tiempos de 60, 90 y 120 min con ayuda de la revisión bibliográfica. Sinterizar en presencia de fase líquida genera una mayor probabilidad de segregación de partículas de segunda fase como carburos y un mayor crecimiento de granos, de esta forma no se sacrifican propiedades mecánicas o estructurales por calidad superficial y se mejora la competitividad de la técnica FFF en el mercado.

Para obtener aceros con un porcentaje de carbono puntual es necesario que la atmósfera de sinterización o el material dentro del horno contenga carbono extra, para que de esta manera ese contenido extra de carbono pueda reducir el oxígeno del polvo metálico [31]. Por lo anterior, las probetas ya despolimerizadas por solvente químico se colocaron en un recipiente tipo crisol de grafito con tapa para ser llevadas al horno, ver Figura 3-11.

Para evitar que el acero tuviera contacto directo con el recipiente se colocó una capa de alúmina de aproximadamente 3 mm en la base, esta actúa como barrera impidiendo la difusión de carbono al polvo metálico y su contaminación. Aunque los aceros pueden ser sinterizados en atmósferas inertes como nitrógeno o argón, la sinterización se realizó con atmósfera protectora de una mezcla de 75% hidrógeno y 25% nitrógeno con el fin de reducir los óxidos presentes en el polvo, de esta forma se equilibra la pérdida de carbono en el acero por efecto de la formación de metano [8], el carbono que da lugar a la formación de este metano proviene de las cajas de grafito que protegen las probetas, permitiendo a su vez que el acero no se descarbonice y da paso a la formación de fase ferrítica.

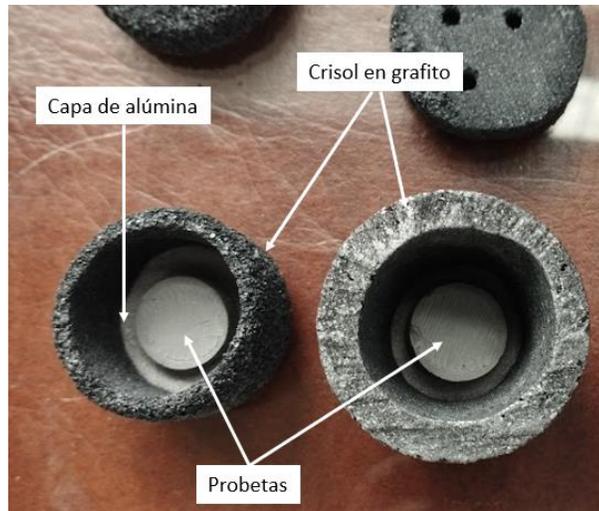


Figura 3-11: Disposición de las probetas en crisoles de grafito con capa de alúmina para el proceso de sinterización. [Autor]

En la Figura 3-12 se observan las curvas de los procesos de sinterización realizados para los tratamientos según designaciones de la Tabla 3-1, la admisión de la atmosfera protectora de H75-N25 se realizó para todos los casos a los 900°C y las rampas de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de sinterización se mantuvieron en 10°C/min.

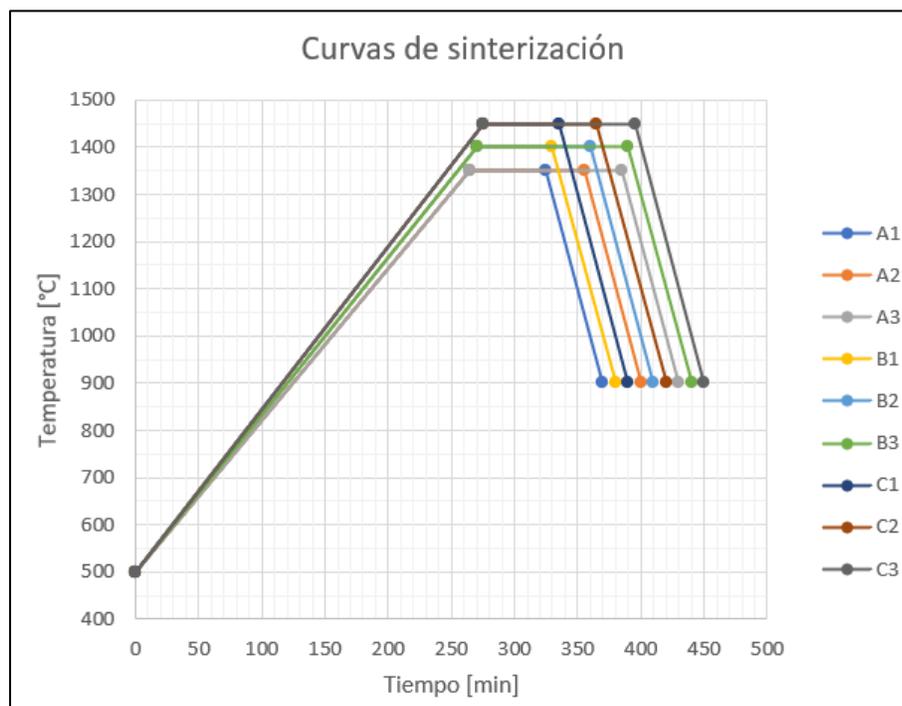


Figura 3-12: Curvas de sinterización para los nuevos tratamientos estudiados. [Autor]

3.3 Resultados de sinterización

A continuación, se presentan los resultados de sinterización en cuanto a densificación, contracción y rugosidad superficial de las probetas sinterizadas bajo los tratamientos realizados según el diseño experimental, sin embargo, los tratamientos realizados para las combinaciones con temperatura de sinterización de 1450°C resultaron obsoletos ya que las probetas se fundieron completamente adhiriéndose a las paredes del crisol como se observa en la Figura 3-13.

Si bien, según la bibliografía consultada [8], [30], [33], en la sinterización de aceros el proceso SLPS (Supersolidus Liquid Phase Sintering) es un proceso de formación parcial de fase líquida que no supera más del 15% en porcentaje en peso con el fin de densificar al máximo y lograr propiedades mecánicas óptimas, se optó por poner a prueba un porcentaje de fase líquida mayor para simular un ambiente de sinterización en fase líquida completa y así estudiar los tres escenarios de sinterización posibles.

A modo indicativo, la temperatura de fusión de los aceros de herramientas de trabajo en caliente se encuentra en el intervalo de 1400°C a 1500°C en función de su composición [9], [34], sin embargo, al comprobar el porcentaje exacto de carbono que tenía el acero a trabajar y el porcentaje de los demás elementos aleantes, se identificó que la línea de liquidus para esa composición se encontraba a una menor temperatura a la consultada al momento de proponer las temperaturas, por lo que era de esperarse que se fundiera el material.

Se comprobó que según el diagrama de fases para el acero AISI H13 construido en el software Thermocalc y para el porcentaje de carbono exacto del material recibido, ver Figura 3-14, las temperaturas de 1350°C y 1400°C escogidas para el diseño experimental se encuentran en un rango de trabajo aceptable para el proceso de sinterización, puesto que, a una temperatura de 1350°C se propicia la sinterización en fase sólida con presencia de una única fase correspondiente a Austenita (γ) y a 1400°C se propicia una sinterización en fase líquida parcial con la presencia de fase líquida (L) y fase sólida austenítica (γ) con un porcentaje de fase líquida de 33,3% según regla de la palanca respecto a la línea de

liquidus, mientras que, a una temperatura de 1450°C el material se encuentra 100% líquido identificando el punto de fusión para este acero a 1425°C aproximadamente.

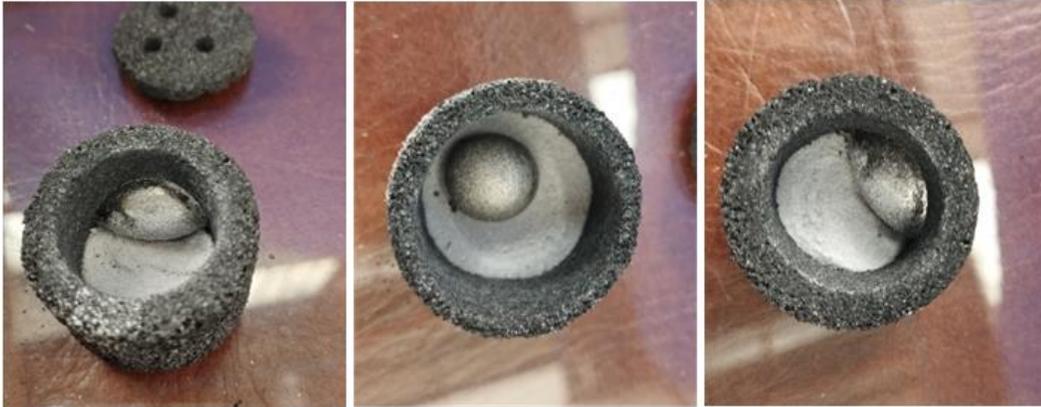


Figura 3-13: Resultados de probetas sinterizadas a 1450°C (tratamientos C1, C2 y C3 respectivamente). [Autor]

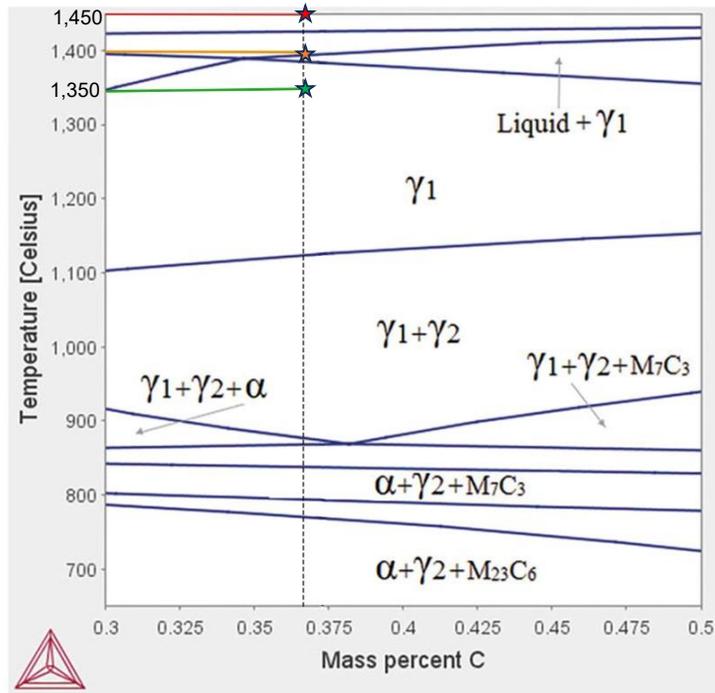


Figura 3-14: Diagrama de fase para el acero AISI H13 tomado de [35]. La línea discontinua indica la composición del material utilizado en este estudio (0,37%). Señalados los 3 escenarios de sinterización estudiados con las temperaturas de sinterización: en rojo 1450°C, en naranja 1400°C y en verde 1350°C. [Editado por Autor].

Este corrimiento de la línea de liquidus puede deberse no sólo al porcentaje de los elementos aleantes en el acero, sino también a las condiciones del proceso de sinterización; se utilizaron recipientes de grafito con el objetivo de que ese contenido extra de carbono dentro del horno pudiera reducir el oxígeno del polvo metálico, sin embargo, pudo suceder que al momento de colocar las probetas en los contenedores de grafito alguna parte de ellas quedara en contacto directo con el contenedor de forma que la alúmina no pudo cumplir su propósito como barrera para impedir la difusión de carbono al polvo metálico y su contaminación, resultando en un aumento en el porcentaje de carbono del metal evidenciado en un corrimiento hacia la derecha en el diagrama de fases y aumentando la proporción de fase líquida.

3.3.1 Densificación

Una vez sinterizadas las probetas se realizaron nuevamente ensayos de densidad en la balanza Sartorius con kit de densidad mediante el método de Arquímedes con la metodología descrita en la Sección 2.3.1 del presente documento. La Figura 3-15 muestra los resultados de densidad de las probetas sinterizadas, se observa gráficamente que la mayor variación en la densidad final no es debida a la diferencia en temperaturas sino al tiempo de sinterización, esto debido a que a mayor tiempo de sostenimiento se da el tiempo necesario para un proceso completo de difusión, reduciendo la porosidad tanto interna como superficial y obteniendo componentes más compactos y densos. La Tabla 3-2 muestra las densidades promedio y su desviación estándar para cada tratamiento, así como el porcentaje de densificación de las probetas respecto a su estado en verde y respecto a la densidad teórica del acero AISI H13 ($7,8 \text{ g/cm}^3$).

Se observa que el mayor porcentaje de densificación alcanzado se da bajo la combinación de 1400°C y 120 minutos de sinterización, logrando una densificación bajo sinterización en fase líquida parcial de 98,4% respecto a la densidad teórica del acero AISI H13, de la misma forma a mayor tiempo y temperatura, mayor es la densificación respecto al estado en verde de las probetas. La sinterización en estado sólido también arroja resultados favorables puesto que alcanza un porcentaje de densificación de hasta el 94%.

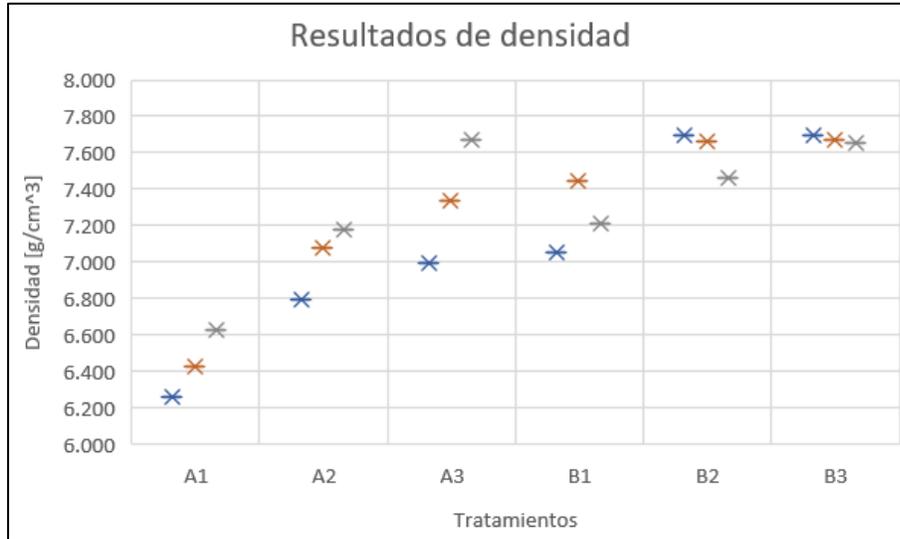


Figura 3-15: Diagrama de cajas y bigotes de los resultados de densidad de las probetas sinterizadas. [Autor]

Tabla 3-2: Resultados de densificación de las probetas sinterizadas.

Tratamiento	Densidad promedio [g/cm ³]	% Densificación promedio respecto a estado en verde	% Densificación promedio respecto a densidad teórica
A1 (1350°C-60min)	6,438 +/- 0,182	46,1	82,5
A2 (1350°C-90min)	7,017 +/- 0,203	57,8	90,0
A3 (1350°C-120min)	7,333 +/- 0,337	64,6	94,0
B1 (1400°C-60min)	7,236 +/- 0,194	62,3	92,8
B2 (1400°C-90min)	7,607 +/- 0,127	70,1	97,5
B3 (1400°C-120min)	7,676 +/- 0,020	75,3	98,4

Se procede a realizar el análisis de varianza para la variable densidad obteniendo el ANOVA de la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: ANOVA para la variable densidad.

Causa de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Estadístico F	Valor p	F _c *
Tiempo M _i	2	759,97	379,99	18,09	0,00023901	3,89
Temperatura T _j	1	768,29	768,29	26,57	5,7851E-05	4,75
Interacción MT _{ij}	2	23,23	11,62	0,55	0,58925375	3,89
Residual E _{ijk}	12	252,13	21,01			
Total	17	1803,64				

*F_c = Estadístico F de comparación para evaluación de hipótesis.

Se procede a evaluar las hipótesis planteadas con el estadístico F y un nivel de significancia $\alpha = 0,05$, a recordar:

$$H_0^1: MT_{ij} = 0 \text{ para todo } ij \quad \text{vs} \quad H_a^1: \text{Al menos un } MT_{ij} \neq 0$$

$$H_0^2: M_i = 0 \text{ para todo } i \quad \text{vs} \quad H_a^2: \text{Al menos un } M_i \neq 0$$

$$H_0^3: T_j = 0 \text{ para todo } j \quad \text{vs} \quad H_a^3: \text{Al menos un } T_j \neq 0$$

Se evalúa primero la interacción de los factores tiempo y temperatura donde $F = 0,55 < F_c = 3,89$ por lo que no se rechaza la hipótesis nula $H_0^1: MT_{ij} = 0$ para todo ij , esto quiere decir que estadísticamente la combinación de factores no afecta la densidad final de las probetas. Esto se traduce a que se pueden obtener los mismos resultados de densidad para diferentes combinaciones en las que el tiempo compensa la temperatura o al contrario, este comportamiento se evidencia en los resultados obtenidos para los tratamientos A3 y B1 en donde la densidad final para ambos es muy parecida teniendo una combinación de tiempo y temperatura diferentes, mientras que el tratamiento A3 se hizo a 1350°C y 120 minutos, el tratamiento B1 se hizo a una mayor temperatura 1400°C pero compensa reduciendo el tiempo de sostenimiento a 60 minutos.

Posteriormente se evalúan las hipótesis sobre los factores de manera independiente. Para el tiempo se tiene que $F = 18,09 > F_c = 3,89$ por lo que se rechaza la hipótesis nula $H_0^2: M_i = 0$ para todo i , esto quiere decir que el factor tiempo sí tiene una influencia sobre la densidad. En la Figura 3-15 se observa cómo para una misma temperatura (tratamientos A1, A2 y A3, por ejemplo) hay una diferencia en los resultados finales debido al aumento del tiempo de sostenimiento, este comportamiento se repite también para el grupo de tratamientos de la otra temperatura (tratamientos B1, B2 y B3).

Para la temperatura se tiene que $F = 26,57 > F_c = 4,75$, por lo que se rechaza la hipótesis nula $H_0^3: T_j = 0$ para todo j , esto implica que el factor temperatura también afecta de manera independiente la densidad obtenida. Este comportamiento también puede ser observado en la Figura 3-15, a mayor temperatura mayor densidad final independientemente del tiempo de sostenimiento. Sin embargo, dados los valores del ANOVA para el valor p , es mucho más influyente en los resultados el tiempo de sostenimiento que la temperatura.

La densidad es una forma de cuantificar la porosidad presente en los componentes, ya que, a mayor cantidad de poros, menor será el valor de densidad y viceversa. Si bien el objetivo es evaluar la calidad superficial, se desea también comprobar la porosidad interna de las probetas para evidenciar su relación con los valores de densidad obtenidos en el estudio y verificar el proceso de sinterización. Para evaluar la porosidad presente en las probetas sinterizadas se realizó una preparación metalográfica según norma ASTM E3-11 [36] realizando un corte transversal a las probetas, seguido de un desbaste mediante lijas de grano número 120 a 2000 utilizando agua como refrigerante, y por último pulido con paño microcloth con suspensión de diamante de $1\mu\text{m}$.

Las imágenes de porosidad resultante para cada tratamiento se observan en las Figura 3-16 a Figura 3-20. Adicionalmente, se midió la porosidad a través del software de análisis de imagen ImageJ con una técnica de contraste obteniendo los resultados de la Tabla 3-4. Se evidencia la relación directa entre los valores de porosidad y los valores de densidad reportados en la Tabla 3-2 y cómo estas se complementan, por ejemplo, para el tratamiento A1 la porosidad promedio medida fue de 18,69% mientras que su porcentaje de densificación fue de 82,5%.

Tabla 3-4: Valores de porosidad reportados para cada tratamiento.

Tratamiento	Porosidad promedio [%]
A1 (1350°C-60min)	18,69 +/- 0,01
A2 (1350°C-90min)	2,90 +/- 0,01
A3 (1350°C-120min)	9,25 +/- 0,08
B1 (1400°C-60min)	2,90 +/- 0,02
B2 (1400°C-90min)	0,16 +/- 0,001
B3 (1400°C-120min)	0,12 +/- 0,0005

En las probetas del tratamiento A1: 1350°C – 60 minutos, ver Figura 3-16, se encontró una porosidad agrupada en sentido vertical, producto del proceso de impresión debido al espaciamiento entre las líneas de deposición del material. Si bien esta porosidad puede disminuirse cambiando la estrategia de impresión y superponiendo las líneas de impresión, también puede reducirse aumentando el tiempo de sinterización como se evidencia en las Figura 3-18 y Figura 3-19 de tratamientos a la misma temperatura con diferente tiempo de sinterización. Este comportamiento se debe a que el tiempo de sinterización no fue suficiente para promover procesos completos de difusión como se observa en la Figura 3-17 en donde se ven claramente aún procesos de encuellamiento entre partículas y la porosidad interna del material.

En las probetas del tratamiento A2: 1350°C – 90 minutos, ver Figura 3-18, se evidencia una porosidad lineal producto de la delaminación entre capas de impresión, sin embargo, no se evidencia porosidad agrupada como en el tratamiento A1, por el contrario, la porosidad se vio reducida al 2,90% con el aumento del tiempo de sinterización. Además, a mayores aumentos tampoco se encontró evidencia de procesos de encuellamiento, sino granos completamente formados con bordes de grano como se analizará en la siguiente sección de este capítulo.

En las probetas del tratamiento A3: 1350°C – 120 minutos, ver Figura 3-19, se evidencia una porosidad agrupada en el centro de la probeta, esta porosidad se debe a gases atrapados o bien intrínsecamente a los procesos de solidificación y sinterización en el material, ya que las zonas más exteriores se enfrían a mayor velocidad que en el centro,

generando contracciones volumétricas laterales y provocando una especie de rechupe o falta de material al interior.

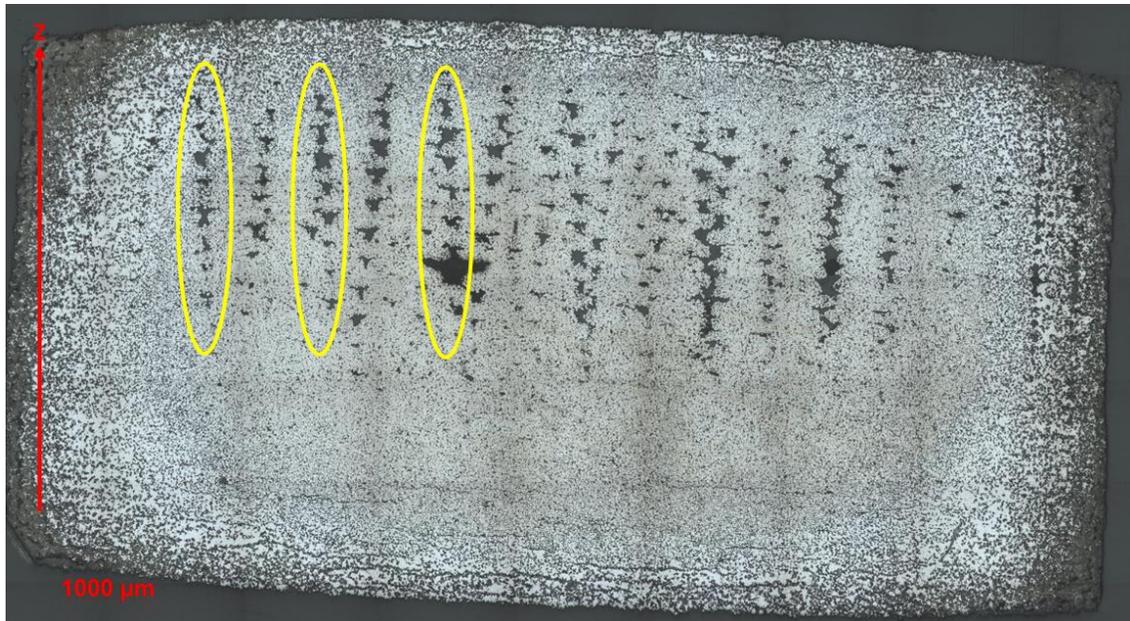


Figura 3-16: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 60 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión, encerrada en amarillo la porosidad agrupada. [Autor]

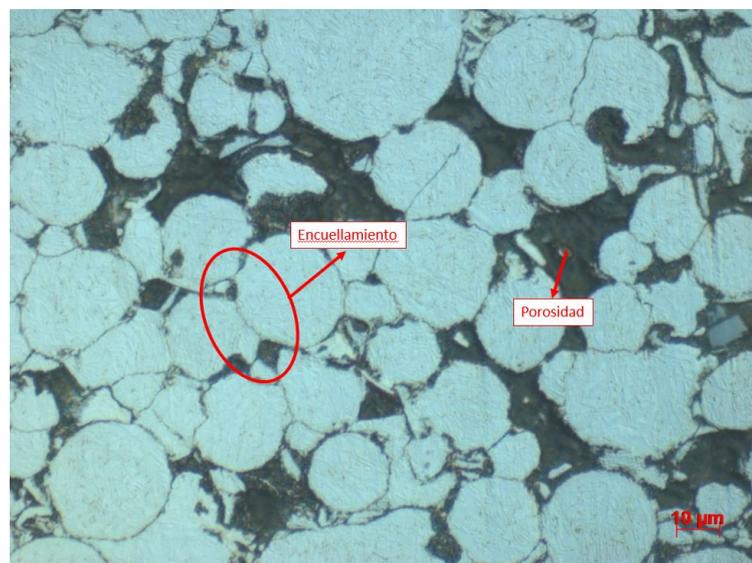


Figura 3-17: Detalle a 1000X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 60 minutos. [Autor]

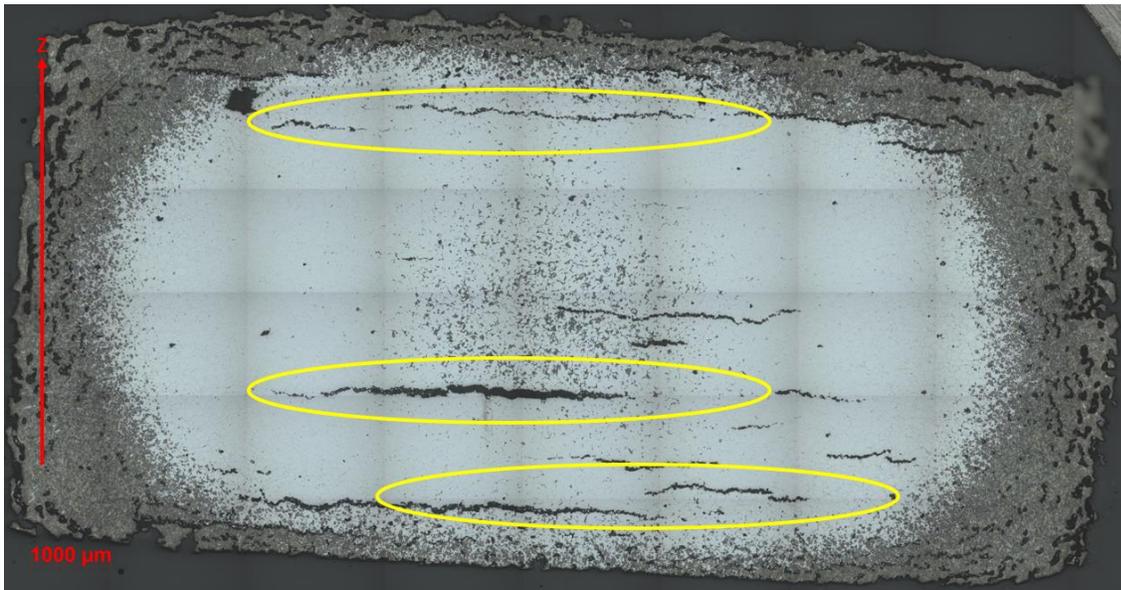


Figura 3-18: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 90 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión, encerrada en amarillo la porosidad lineal. [Autor]



Figura 3-19: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1350°C y 120 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión, encerrada en amarillo la porosidad agrupada interna. [Autor]



Figura 3-20: Imagen a 10X de la sección transversal de probeta sinterizada a 1400°C y 90 minutos. Flecha en rojo indica la dirección de impresión. [Autor]

En las probetas de los tratamientos B1, B2 y B3 a 1400°C y 60, 90 y 120 minutos respectivamente, se encontró un comportamiento de porosidad muy similar. En la Figura 3-20 se muestra una imagen representativa de los resultados obtenidos a esta temperatura, en donde no se observa porosidad agrupada ni lineal. Esta reducción en la porosidad se debe principalmente al aumento de temperatura de sinterización, ya que a 1400°C se tiene una sinterización en fase líquida parcial lo que ayuda a los procesos de difusión.

3.3.2 Contracción

Se realizaron nuevamente mediciones de diámetro y altura a las probetas una vez sinterizadas con la metodología descrita en la Sección 2.3.2 del presente documento. La Figura 3-21 muestra los resultados de contracción en el plano XY y en la dirección Z de fabricación de las probetas sinterizadas, así como la contracción volumétrica final. Se observa gráficamente que a mayor temperatura de sinterización (tratamientos B1, B2 y B3) hay una mayor distorsión geométrica de los componentes con un mayor porcentaje de contracción en el plano XY y menor contracción en el eje Z en comparación a los tratamientos a menor temperatura (tratamientos A1, A2 y A3), esto se debe a que a mayor temperatura se promueve la formación de fase líquida por lo que la geometría se torna inestable, sin embargo, este comportamiento puede ser compensado con los tiempos de

sinterización y con el porcentaje de carga metálica para que no se vean afectadas las propiedades mecánicas por la anisotropía [37].

Dicho comportamiento de compensación con el tiempo de sinterización se observa en los tratamientos A1, A2 y A3, en los que se evidencia un porcentaje de contracción similar tanto en el plano XY como en dirección Z para diferentes tiempos con una misma temperatura. Finalmente, al comparar la contracción volumétrica, se observa un comportamiento similar para todos los tratamientos estudiados, independientemente de la combinación de tiempo y temperatura.

La Tabla 3-5 muestra los porcentajes de contracción volumétrica promedio de las probetas respecto a su estado en verde y respecto a la geometría diseñada originalmente en CAD, a recordar, probetas cilíndricas de diámetro 16 mm y altura 8 mm.

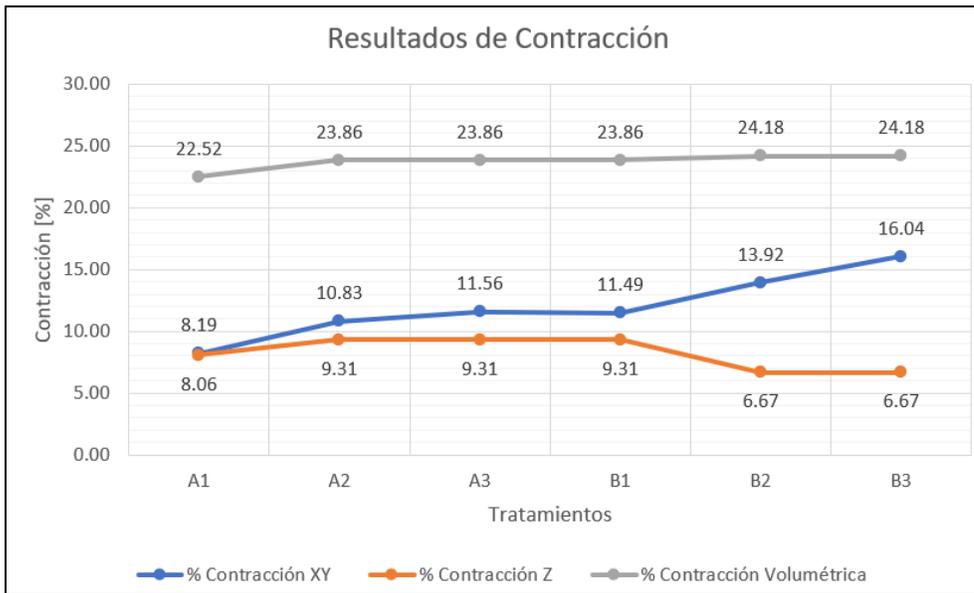


Figura 3-21: Grafico de resultados de contracción volumétrica, contracción en el plano XY y contracción en dirección Z de fabricación de las probetas sinterizadas. [Autor]

Tabla 3-5: Resultados de contracción de las probetas sinterizadas.

Tratamiento	% Contracción Vol. promedio respecto a estado en verde	% Contracción Vol. promedio respecto a diseño CAD
A1 (1350°C-60min)	26,62	22,52
A2 (1350°C-90min)	29,07	23,86
A3 (1350°C-120min)	36,94	23,86
B1 (1400°C-60min)	34,75	23,86
B2 (1400°C-90min)	40,28	24,18
B3 (1400°C-120min)	34,14	24,18

Se procede a realizar el análisis de varianza para la variable contracción obteniendo el ANOVA de la Tabla 3-6.

Tabla 3-6: ANOVA para la variable contracción.

Causa de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Estadístico F	Valor p	F _c *
Tiempo M _i	2	106,66	53,33	3,49	0,06371015	3,89
Temperatura T _j	1	254,40	254,40	16,67	0,00151887	4,75
Interacción MT _{ij}	2	52,11	26,06	1,71	0,22260535	3,89
Residual E _{ijk}	12	183,16	15,26			
Total	17	596,33				

*F_c = Estadístico F de comparación para evaluación de hipótesis.

Se procede a evaluar las hipótesis planteadas con el estadístico F y un nivel de significancia $\alpha = 0,05$, a recordar:

$$H_0^1: MT_{ij} = 0 \text{ para todo } ij \quad \text{vs} \quad H_a^1: \text{Al menos un } MT_{ij} \neq 0$$

$$H_0^2: M_i = 0 \text{ para todo } i \quad \text{vs} \quad H_a^2: \text{Al menos un } M_i \neq 0$$

$$H_0^3: T_j = 0 \text{ para todo } j \quad \text{vs} \quad H_a^3: \text{Al menos un } T_j \neq 0$$

Se evalúa primero la interacción de los factores tiempo y temperatura donde $F = 1,71 < F_c = 3,89$ por lo que no se rechaza la hipótesis nula $H_0^1: MT_{ij} = 0$ para todo ij , esto quiere decir que estadísticamente la combinación de factores no afecta la contracción volumétrica final de las probetas. Esto se traduce a que se pueden obtener los mismos resultados de contracción para diferentes combinaciones en las que el tiempo compensa la temperatura o, al contrario. Este comportamiento se evidencia en los resultados obtenidos para todos los tratamientos en la Figura 3-21 en donde el porcentaje de contracción volumétrica es muy parecido para todas las combinaciones.

Posteriormente se evalúan las hipótesis sobre los factores de manera independiente. Para el tiempo se tiene que $F = 3,49 < F_c = 3,89$ por lo que no se rechaza la hipótesis nula $H_0^2: M_i = 0$ para todo i , esto quiere decir que el factor tiempo no tiene una influencia directa sobre la contracción. En la Tabla 3-5 se observa cómo los porcentajes de contracción son iguales para los tratamientos A2 y A3 siendo estos a una misma temperatura y tiempos diferentes; de igual manera son iguales los porcentajes de contracción para los tratamientos B2 y B3. En la Figura 3-22 se observa que, si bien estadísticamente el tiempo no influye en la contracción, sí lo hace en la distorsión geométrica de las probetas, encontrando que tiempos prolongados de 120 minutos no son recomendados para la sinterización independientemente de la temperatura pues la probeta pierde su forma original (tratamientos A3 y B3).

Para la temperatura se tiene que $F = 16,67 > F_c = 4,75$, por lo que se rechaza la hipótesis nula $H_0^3: T_j = 0$ para todo j , esto implica que el factor temperatura sí afecta de manera independiente la contracción obtenida. Este comportamiento puede ser observado en la Figura 3-21, a mayor temperatura mayor es la contracción volumétrica final, así como mayor es la variación en la contracción en cada dirección de fabricación. También puede comprobarse al observar las probetas sinterizadas de la Figura 3-22 en donde las probetas a mayor temperatura sufrieron mayor deformación como inclinación, pandeo y redondeamiento de los bordes.



Figura 3-22: Vistas superior y lateral a nivel macroscópico de las probetas sinterizadas para cada tratamiento. A1: 1350°C-60min, A2: 1350°C-90min, A3: 1350°C-120min, B1: 1400°C-60min, B2: 1400°C-90min y B3: 1400°C-120min. [Autor]

3.3.3 Calidad superficial

Se determinó la rugosidad superficial por medio de la técnica de microscopía óptica confocal a las probetas sinterizadas de la misma forma que se hizo con anterioridad con las probetas en verde según metodología descrita en la Sección 2.4.1 de este documento. La Figura 3-23 muestra un ejemplo de las reconstrucciones topográficas obtenidas evidenciando el cambio en la rugosidad del estado impreso al estado sinterizado de las probetas, así como la diferencia en la rugosidad entre el plano XY y la dirección Z de fabricación.

Se observa cómo se logra una reducción en la rugosidad superficial de poco más del 50% en las probetas luego de sinterización tanto en el plano XY como en la dirección del eje Z, lo que indica que se realizó un proceso de sinterización satisfactorio con buenos resultados de calidad a nivel superficial. Se observa en las imágenes que los patrones de impresión desaparecen generando superficies lisas y homogéneas.

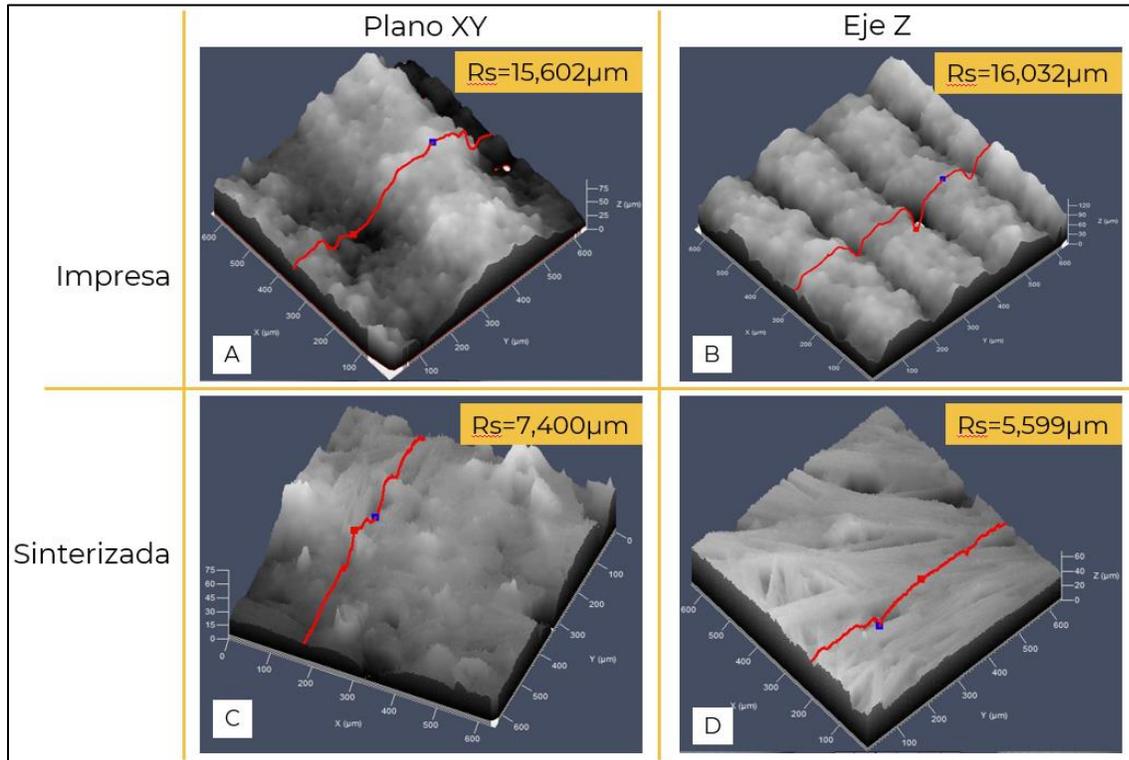


Figura 3-23: Reconstrucciones topográficas por microscopía óptica confocal de la superficie de una muestra A) del plano XY en verde; B) del eje Z en verde; C) del plano XY sinterizada a 1400°C por 90min; D) del eje Z sinterizada a 1400°C por 90 min. [Autor]

En la Figura 3-24 se observan los resultados de rugosidad promedio en el plano XY y en la dirección de fabricación Z para cada tratamiento. Se evidencia que en general se obtienen rugosidades más bajas en el plano XY de fabricación que en la dirección del eje Z, esto es un resultado intrínseco del proceso de fabricación por la forma de deposición de material capa sobre capa. También se observa que el comportamiento de la rugosidad superficial es similar para ambas temperaturas (tratamientos A1, A2 y A3 vs tratamientos B1, B2 y B3), sin embargo, se obtienen valores de rugosidad más bajos a la temperatura de sinterización de 1350°C.

Es evidente también en la gráfica, que el tiempo de sinterización que menor rugosidad deja en los componentes es el de 120 minutos independientemente de la temperatura, alcanzando valores de 7,392 μm y 7,314 μm para los tratamientos A3 y B3 respectivamente; estos valores de rugosidad se aproximan a las rugosidades típicas de

componentes fabricados por procesos BJT y otros proceso de AM basada en extrusión alcanzando estos últimos calidades superficiales de hasta 8 μm y 12 μm respectivamente sin operaciones de acabado [1].

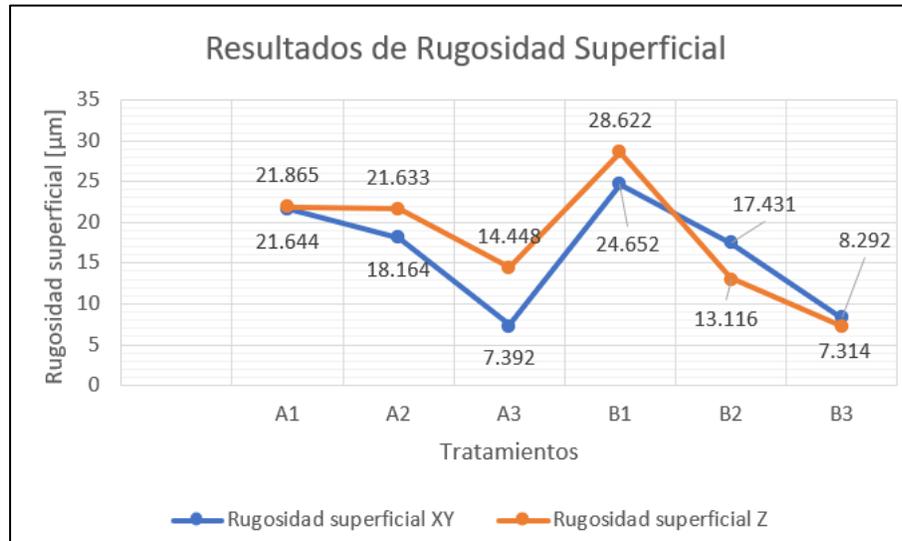


Figura 3-24: Gráfico de resultados de rugosidad superficial en el plano XY y en la dirección Z de fabricación de las probetas sinterizadas. [Autor]

La Tabla 3-7 muestra el cambio en rugosidad superficial promedio que tuvieron las probetas entre el estado en verde y una vez sinterizadas, esto con el fin de evaluar directamente la influencia de los tratamientos en la calidad superficial de las probetas.

Tabla 3-7: Resultados de cambio en la rugosidad superficial de las probetas sinterizadas.

Tratamiento	Δ Rugosidad XY [μm]	Δ Rugosidad Z [μm]
A1 (1350°C-60min)	-19,781 +/- 52,520	27,575 +/- 13,942
A2 (1350°C-90min)	-12,905 +/- 45,208	10,680 +/- 60,859
A3 (1350°C-120min)	-83,269 +/- 0,619	-16,536 +/- 58,071
B1 (1400°C-60min)	35,580 +/- 79,500	58,958 +/- 28,111
B2 (1400°C-90min)	-42,951 +/- 19,771	-20,372 +/- 77,415
B3 (1400°C-120min)	-23,365 +/- 25,220	-58,866 +/- 5,883

Se encontró que, debido al proceso de sinterización, la rugosidad superficial puede aumentar entre el estado en verde y luego de sinterización por la contracción y la formación

de poros superficiales, aún más en las muestras con mayor densidad obtenida [32], es por ello, que en la Tabla 3-7 se observan valores negativos y positivos. Valores negativos indican que hubo una reducción en la rugosidad superficial, mientras que valores positivos indican un aumento en la rugosidad.

Se procede a realizar el análisis de varianza para el cambio en la rugosidad superficial en el plano XY y en la dirección Z de manera separada, obteniendo los ANOVA de la Tabla 3-8 y Tabla 3-9. Luego, se evalúan las hipótesis planteadas con el estadístico F y un nivel de significancia $\alpha = 0,05$, a recordar:

$$\begin{aligned}
 H_0^1: MT_{ij} = 0 \text{ para todo } ij & \quad \text{vs} \quad H_a^1: \text{Al menos un } MT_{ij} \neq 0 \\
 H_0^2: M_i = 0 \text{ para todo } i & \quad \text{vs} \quad H_a^2: \text{Al menos un } M_i \neq 0 \\
 H_0^3: T_j = 0 \text{ para todo } j & \quad \text{vs} \quad H_a^3: \text{Al menos un } T_j \neq 0
 \end{aligned}$$

Tabla 3-8: ANOVA para la variable rugosidad superficial en el plano XY.

Causa de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Estadístico F	Valor p	F _c *
Tiempo M _i	2	5113,89	2556,94	1,07	0,3739093	3,89
Temperatura T _j	1	18878,81	18878,81	7,89	0,0157673	4,75
Interacción MT _{ij}	2	4341,38	2170,69	0,91	0,4295188	3,89
Residual E _{ijk}	12	28703,32	2391,94			
Total	17	57037,40				

*F_c = Estadístico F de comparación para evaluación de hipótesis.

Se evalúa primero la interacción de los factores tiempo y temperatura donde $F = 0,91 < F_c = 3,89$ por lo que no se rechaza la hipótesis nula $H_0^1: MT_{ij} = 0$ para todo ij , esto quiere decir que estadísticamente la combinación de factores no incide directamente en el cambio de la rugosidad superficial en el plano XY de las probetas. Esto se traduce a que se pueden

obtener los mismos resultados de rugosidad para diferentes combinaciones en las que el tiempo compensa la temperatura o, al contrario. Este comportamiento se evidencia en los resultados obtenidos para todos los tratamientos A3 y B3 en la Figura 3-24 en donde los valores de rugosidad superficial son muy parecidos aun teniendo combinaciones diferentes de tiempo y temperatura.

Posteriormente se evalúan las hipótesis sobre los factores de manera independiente. Para el tiempo se tiene que $F = 1,07 < F_c = 3,89$ por lo que no se rechaza la hipótesis nula $H_0^2: M_i = 0$ para todo i , esto quiere decir que el factor tiempo no tiene una influencia directa sobre el cambio en la rugosidad en el plano XY. Si bien los valores de rugosidad en el plano XY para una misma temperatura y diferentes tiempos de sinterización son diferentes (tratamientos A1, A2 y A3, por ejemplo), el cambio en la rugosidad fue en todos los casos de las mismas proporciones respecto al estado inicial de las probetas. Se comprueba así la necesidad de hacer un control de calidad en cada etapa del proceso para evitar análisis equivocados como en este caso en que al analizar únicamente los valores finales se puede llegar a concluir un posible efecto del tiempo de sinterización erróneo.

Para la temperatura se tiene que $F = 7,89 > F_c = 4,75$, por lo que se rechaza la hipótesis nula $H_0^3: T_j = 0$ para todo j , esto implica que el factor temperatura si afecta de manera independiente la rugosidad en el plano XY. Este comportamiento puede ser observado en la Figura 3-24, donde a mayor temperatura se obtienen valores de rugosidad más altos independientemente del tiempo de sinterización; este comportamiento se relaciona también con la contracción evaluada anteriormente ya que las probetas a mayor temperatura sufren mayor deformación y contracciones en el plano XY de fabricación afectando su calidad superficial.

De la misma manera que con la rugosidad en el plano XY, se procede a evaluar las hipótesis planteadas con el estadístico F y un nivel de significancia $\alpha = 0,05$, para la rugosidad en el eje Z de fabricación.

Tabla 3-9: ANOVA para la variable rugosidad superficial en el eje Z.

Causa de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado Medio	Estadístico F	Valor p	F _c *
Tiempo M _i	2	19900,03	9950,02	4,24	0,04052621	3,89
Temperatura T _j	1	881,94	881,94	0,38	0,55140378	4,75
Interacción MT _{ij}	2	4729,37	2364,68	1,01	0,39417256	3,89
Residual E _{ijk}	12	28176,83	2348,07			
Total	17	53688,17				

*F_c = Estadístico F de comparación para evaluación de hipótesis.

Se evalúa primero la interacción de los factores tiempo y temperatura donde $F = 1,01 < F_c = 3,89$ por lo que no se rechaza la hipótesis nula $H_0^1: MT_{ij} = 0$ para todo ij , esto quiere decir que estadísticamente la combinación de factores no afecta el cambio en la rugosidad superficial de las probetas en dirección de fabricación Z. Esto se traduce a que se puede lograr la misma reducción en la rugosidad superficial con diferentes combinaciones en las que el tiempo compensa la temperatura o, al contrario. Este comportamiento se evidencia en los resultados obtenidos para todos los tratamientos A3 y B2 en la Figura 3-24 en donde la reducción en la rugosidad es cercana a $20\mu\text{m}$ aun cuando ambos tratamientos tienen combinaciones diferentes de tiempos y temperaturas.

Posteriormente se evalúan las hipótesis sobre los factores de manera independiente. Para el tiempo se tiene que $F = 4,24 > F_c = 3,89$ por lo que se rechaza la hipótesis nula $H_0^2: M_i = 0$ para todo i , esto quiere decir que el factor tiempo si tiene una influencia directa sobre el cambio en la rugosidad superficial en dirección Z. En la Tabla 3-7 se observa cómo a mayor tiempo de sinterización y una misma temperatura (tratamientos A1, A2 y A3) es mayor la reducción en la rugosidad superficial obtenida.

Para la temperatura se tiene que $F = 0,38 < F_c = 4,75$, por lo que no se rechaza la hipótesis nula $H_0^3: T_j = 0$ para todo j , esto implica que el factor temperatura no afecta de manera independiente el cambio en la rugosidad en dirección Z. Este comportamiento puede ser observado en la Figura 3-24 en donde los tratamientos A2 y B2 tienen valores de rugosidad muy cercanos aun teniendo diferentes temperaturas de sinterización para un mismo tiempo de sostenimiento.

3.4 Caracterización microestructural de probetas sinterizadas

Como complemento a los métodos de inspección realizados para analizar la influencia del tiempo y temperatura de sinterización del proceso de fabricación en la calidad de los componentes finales, se realizó una caracterización microestructural a las probetas sinterizadas. Esto permite evaluar las características internas de las piezas metálicas producidas mediante FFF ya que haciendo control de calidad únicamente con técnicas basadas en inspección visual no se pueden identificar discontinuidades internas o revisar las características interiores complejas de la pieza como formas especiales o irregulares [38].

La Figura 3-25 muestra las microestructuras del área transversal completa de las probetas reveladas al microscopio óptico tras ataque químico con etanol al 5% de concentración para los tratamientos estudiados, en ellas se identifican claramente tres zonas de interés con microestructuras diferentes: una zona cercana a la superficie de la probeta en tonos oscuros, una zona central de predominancia clara, y una zona intermedia entre las dos anteriores.

La microestructura identificada para el material luego de sinterización tanto a 1350°C como a 1400°C se compone principalmente de una matriz martensítica con precipitación de carburos y una segunda fase correspondiente a bainita. La formación de estas fases se da debido al proceso de enfriamiento que tiene el material una vez finalizado el proceso de sinterización. La Figura 3-26 muestra el diagrama de transformación tiempo-temperatura (TTT) para el acero AISI H13 según literatura [39], en este diagrama se observan las fases que se pueden formar durante el enfriamiento del material desde los 1350°C y 1400°C hasta una temperatura ambiente. Dicha transformación inicia en una fase austenítica (γ),

la cual a medida que el material pierde calor se transforma en carburos alrededor de los 800°C, posteriormente alrededor de los 300°C ocurre la transformación a bainita y por último a temperatura ambiente se llega a su transformación en martensita.

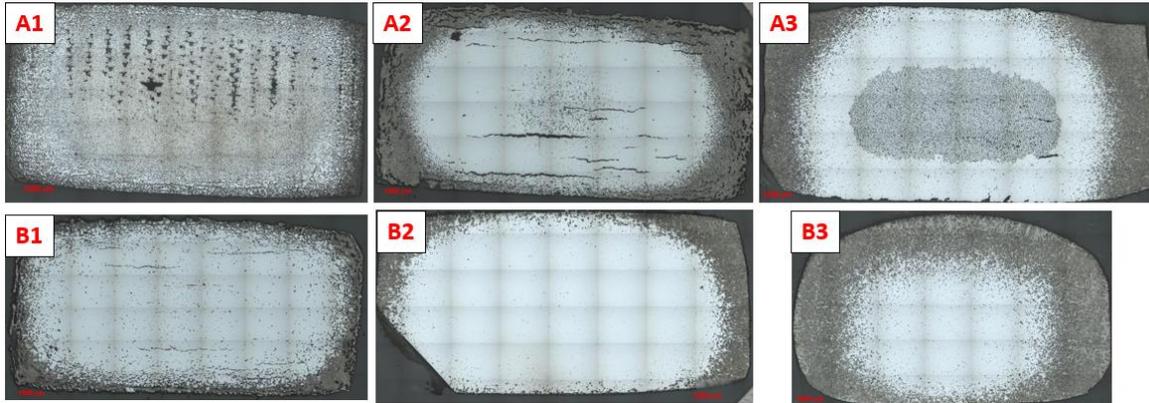


Figura 3-25: Microestructuras a 10X obtenidas en las probetas sinterizadas para los tratamientos A1: 1350°C-60min, A2: 1350°C-90min, A3: 1350°C-120min, B1: 1400°C-60min, B2: 1400°C-90min y B3: 1400°C-120min. [Autor]

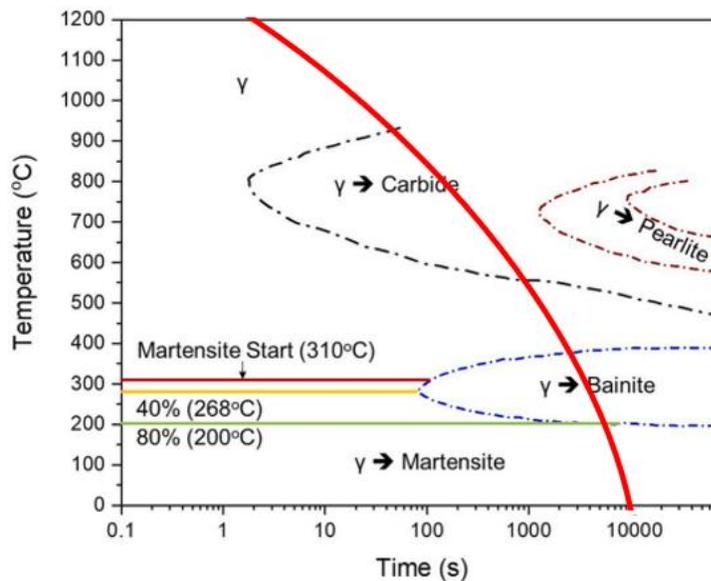


Figura 3-26: Diagrama de transformación de tiempo-temperatura para el acero H13 tomado de [39]. En rojo curva de enfriamiento de los procesos de sinterización. [Editado por Autor]

Los detalles microestructurales de cada zona identificada, así como sus fases se observan en las Figura 3-27 a Figura 3-31. En la Figura 3-27 se observa la microestructura a 1000X característica de la zona oscura cercana a la superficie en las probetas sinterizadas, en ella se identifican zonas oscuras en los bordes de grano que se forman por un exceso de segregación de carburos, este comportamiento se observó en mayor cantidad en cuanto mayor fue el tiempo de sostenimiento a la temperatura de sinterización y ocurre debido a que el material permanece a altas temperaturas por más tiempo, su solidificación es más lenta y propicia la propagación de carburos sobre todo en los tratamientos de sinterización en fase líquida.

En la Figura 3-27 se observa también cómo esa precipitación discontinua de carburos, también llamada colonias celulares [40], crece por fuera de los límites de grano. Este comportamiento depende de la temperatura a la que se lleva el material, siendo mayor a temperaturas más altas, esto se debe a que a mayor temperatura la energía libre al interior del material está limitada para la creación de interfases, se denomina precipitación discontinua porque la composición de la matriz cambia discontinuamente a medida que avanza en el grano, en este caso de martensita a bainita [40].

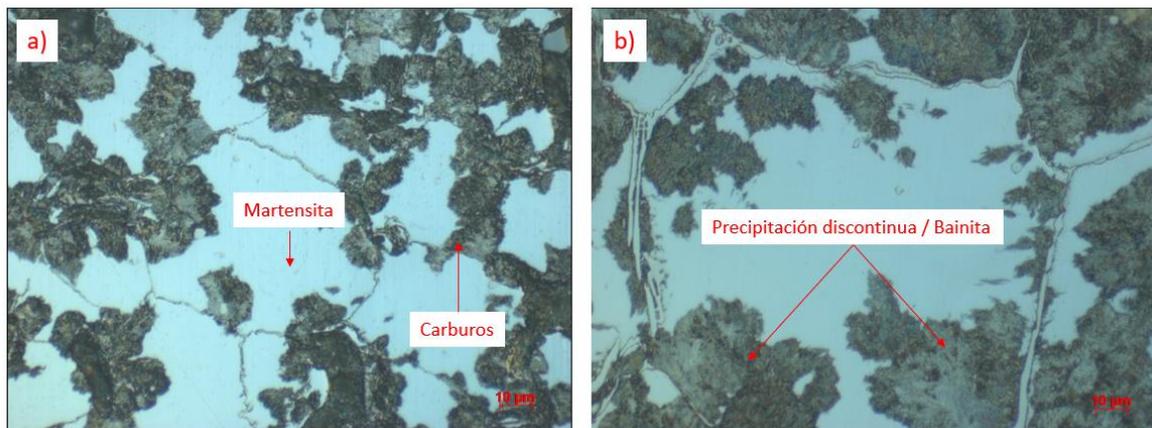


Figura 3-27: Detalles microestructurales a 1000X de las zonas cercanas a la superficie de las probetas sinterizadas a a) 1350°C y 60 minutos, b) 1350°C y 120 minutos. [Autor]

En la Figura 3-28 a) se observa la microestructura a 1000X característica de la zona intermedia entre el centro y la superficie de las probetas sinterizadas, esta microestructura fue similar para todos los tratamientos a excepción del A1 (1350°C y 60 minutos) en el que tanto en la zona intermedia como en el centro de la probeta se observa la microestructura

de la Figura 3-28 b). En ésta última se observan aún procesos de encuellamiento y unión de las partículas por coalescencia ya que no hubo el tiempo suficiente para un proceso de difusión además de efectos del proceso de impresión discutidos en la Sección 3.3.1. de este documento durante el análisis de porosidad.

Por su parte, en la Figura 3-28 a) se evidencia una disminución de la fase de precipitados discontinua y se observan con mayor claridad los límites de grano así como los carburos precipitados en el borde de grano característicos de los aceros de herramientas de trabajo en caliente [41]. Estos carburos se encontraron en mayor medida en las microestructuras de los tratamientos a 1400°C comprobando que sinterizar en presencia de fase líquida genera una mayor probabilidad de segregación de partículas de segunda fase como carburos, de esta forma no se sacrifican propiedades mecánicas o estructurales por calidad superficial.

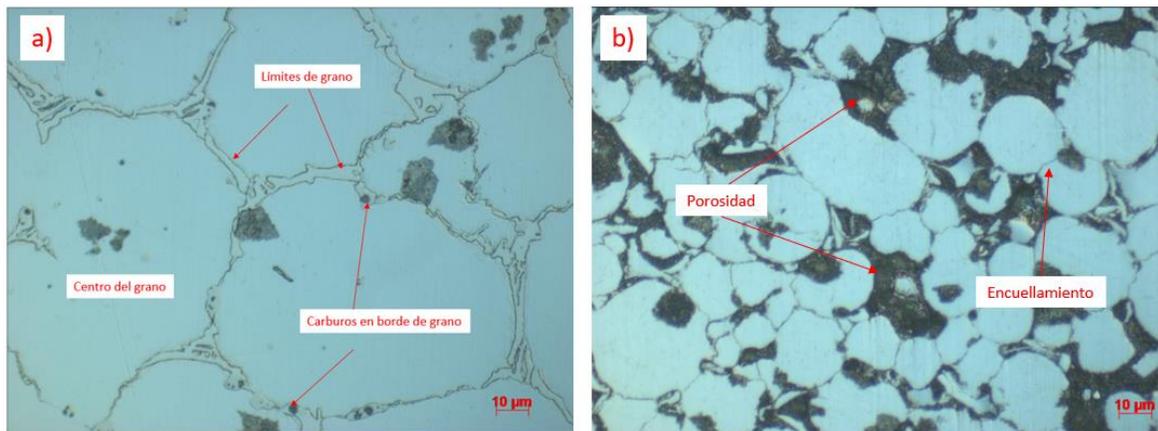


Figura 3-28: Detalles microestructurales a 1000X de las zonas intermedias entre el centro y la superficie de las probetas sinterizadas a a) 1400°C y 120 minutos, b) 1350°C y 60 minutos. [Autor]

Mediante microscopía electrónica de barrido SEM se confirmaron las microestructuras obtenidas por microscopía óptica, y, por dispersión de energía de rayos X EDS se identificaron los elementos presentes en ellas. En la Figura 3-29 obtenida en SEM se observa la misma microestructura de la Figura 3-28 a) y se marcan cuatro áreas de interés en las que se tomaron las mediciones con EDS. El área 1 corresponde al medio del grano,

el área 2 a los precipitados discontinuos en color gris claro, el área 3 los carburos en color gris oscuro segregados en el límite de grano y el área 4 al límite de grano.

Los espectros EDS para las áreas 1 y 2 arrojaron un porcentaje en peso de hierro de 84,34% y 86,43% respectivamente sin mayor contribución de otros elementos confirmando que corresponden a las fases martensítica y bainítica del acero AISI H13 tras solidificación. Por su parte, la Figura 3-30 muestra los espectros EDS para las áreas 3 y 4 obteniendo para el área 3 un porcentaje en peso de 40,18% de vanadio y para el área 4 un porcentaje en peso de 22,41% de cromo; esto explica que en el límite de grano se vean dos contrastes entre los carburos segregados, en color claro se observan los carburos de cromo y en color oscuro los carburos de vanadio.

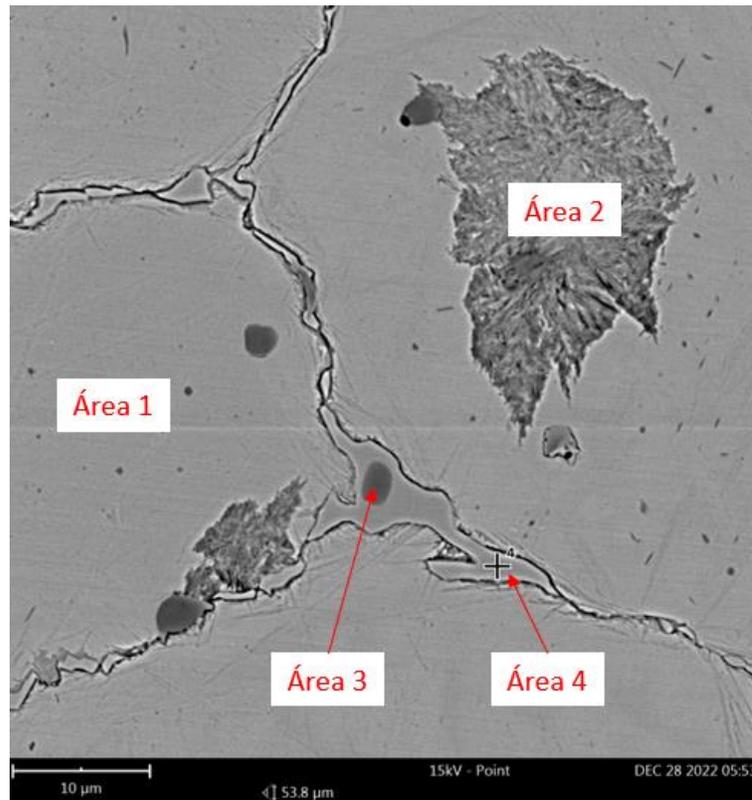


Figura 3-29: Detalle microestructural en SEM a 1000X de la zona intermedia entre el centro y la superficie de las probetas sinterizadas a 1400°C y 120 minutos. Señaladas las áreas de interés para medición con EDS. [Autor]

En la Figura 3-31 se observa la microestructura a 1000X característica de la zona centro de las probetas sinterizadas, esta microestructura fue similar para todos los tratamientos a excepción de los tratamientos A1 y A3 de sinterización a 1350°C y 60 y 120 minutos respectivamente debido a la porosidad presente en estas zonas como se analizó en la sección 3.3.1. de este documento durante el análisis de porosidad. Se evidencia un mayor crecimiento de grano en las probetas sinterizadas a mayor temperatura, obteniendo valores de 7-8 para aquellas sinterizadas a 1350°C y de 5-6 para las probetas sinterizadas a 1400°C, ambos medidos bajo norma ASTM E112-13 [42].

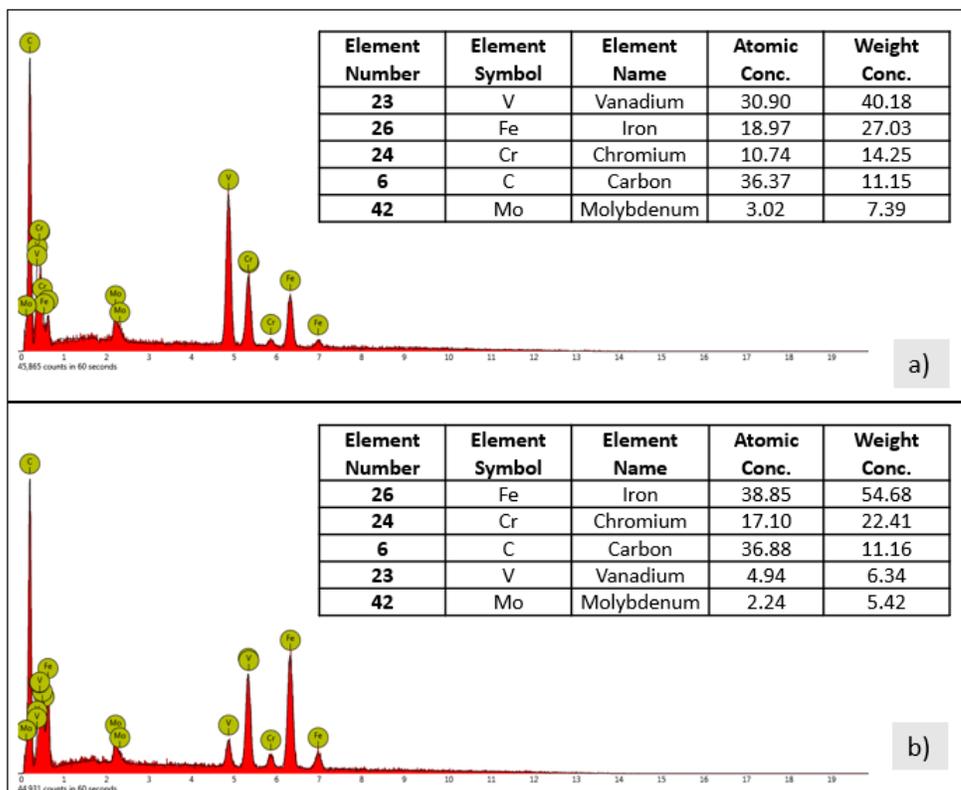


Figura 3-30: Espectro EDS y cuantificación del microanálisis químico de a) el área 3 y b) el área 4 de la zona intermedia entre el centro y la superficie de las probetas sinterizadas a 1400°C y 120 minutos. [Autor]

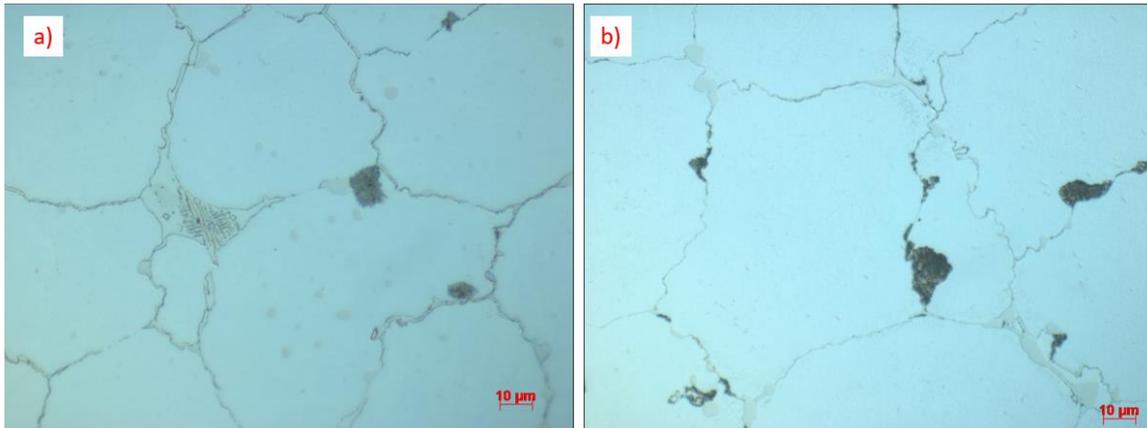


Figura 3-31: Detalles microestructurales a 1000X de las zonas centro de las probetas sinterizadas a a) 1350°C y 90 minutos, b) 1400°C y 90 minutos. [Autor]

Si bien en estas metalografías los granos de color blanco podrían confundirse con ferrita, en los aceros de herramientas de trabajo en caliente la martensita puede verse en tonalidades blancas [40], [41], [43]; y se comprobó que en efecto corresponde a martensita con una medición de microdureza Vickers. La Tabla 3-10 muestra los resultados de microdureza para las probetas sinterizadas, la desviación en las mediciones se debe a que durante el ensayo no se tiene soporte mecánico al realizar la indentación sobre una zona mixta y no puntual ya que el material no es completamente continuo.

Tabla 3-10: Resultados de microdureza Vickers.

Tratamiento	Microdureza Vickers [HV]	Dureza equivalente [HRC]
A1 (1350°C-60min)	203 +/- 48	15
A2 (1350°C-90min)	429 +/- 152	43
A3 (1350°C-120min)	342 +/- 199	35
B1 (1400°C-60min)	513 +/- 159	50
B2 (1400°C-90min)	715 +/- 180	60
B3 (1400°C-120min)	463 +/- 44	46

Los valores obtenidos de dureza son prometedores al compararlos con las condiciones de suministro del acero AISI H13 fabricado por proceso convencionales en el mercado, cuya dureza varía según el tratamiento térmico realizado al material y oscila entre 45 HRC y 52

HRC con tratamiento térmico en caliente de temple, y alrededor de 20 HRC si el material se entrega solo recocido [44], [45]. Teniendo en cuenta estos valores de comparación, los procesos de sinterización a 1400°C satisfacen los requerimientos de dureza para el comportamiento mecánico del material fabricado, por su parte el tiempo de sinterización con mejores resultados corresponde a los 90 minutos.

Las probetas sinterizadas a 1350°C presentan menor dureza que aquellas sinterizadas a 1400°C debido a que tienen un menor tamaño de grano y por tener una mayor proporción de fase bainita, la cual es de menor dureza que la fase martensítica. Las zonas cercanas a la superficie de las probetas presentan menor dureza debido a la presencia en gran proporción de bainita, mientras que las zonas más duras son aquellas intermedias debido a la mayor precipitación de carburos.

3.5 Conclusiones capítulo tres

En el desarrollo de este capítulo se llevó a cabo la despolimerización y sinterización de las probetas según el diseño experimental propuesto. Se realizó la caracterización de las probetas una vez sinterizadas realizando mediciones de densidad, geometría y rugosidad superficial mediante técnicas de metrología dimensional y microscopía óptica, con el fin de comparar con los datos del estado en verde de las probetas, cumpliendo así con los objetivos propuestos del presente trabajo de investigación.

Se identificó la variación en densidad y porosidad de muestras de impresión 3D por extrusión en acero de herramientas H13 obtenidas bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de sinterizado con rangos entre 1350°C a 1450°C y 60 a 120 minutos respectivamente, encontrando que tanto tiempo como temperatura de sinterización influyen en la densificación de manera independiente, sin embargo, son factores que interactúan y no influye en el porcentaje de densificación final. El factor que más influye en la reducción de la porosidad es el tiempo de sinterización, obteniendo mayores valores de densidad para temperatura de 1400°C con 120 minutos de sinterización, y una densificación entre el 90% y 95% de la densidad del acero H13 gracias a procesos completos de difusión y recristalización.

Se evaluó el efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en la precisión dimensional de muestras de impresión 3D por extrusión en acero de herramientas H13 usando metrología dimensional y calculando tanto la contracción volumétrica como la contracción en el plano XY y en dirección del eje Z de fabricación. Se encontró que la contracción de las piezas es anisotrópica, es decir, no se da en la misma proporción en todas las dimensiones, ya que depende de la orientación del polímero, el espaciamiento entre deposiciones y orientación del material de relleno, por lo que estos factores deben tenerse en cuenta en el diseño CAD de las piezas. Se evidenció también que el porcentaje de contracción volumétrica de los componentes depende directamente de la combinación de ambos factores tiempo y temperatura obteniendo resultados similares para diferentes combinaciones, sin embargo, la temperatura es el factor que influye en mayor medida en la calidad geométrica de los productos finales generando una mayor deformación a mayores temperaturas.

Se realizó una caracterización superficial de las muestras de impresión 3D por extrusión en acero de herramientas H13 después del proceso de sinterizado mediante la construcción de perfiles de rugosidad por microscopía óptica confocal. Se encontró que el factor que más influye en la rugosidad superficial en el plano XY de fabricación es la temperatura, mientras que el factor que más influye en la rugosidad superficial en el eje Z de fabricación es el tiempo. Esto comprueba la importancia de la selección adecuada de la combinación de ambos factores para obtener la calidad superficial global requerida según la aplicación. Se lograron valores de rugosidad superficial entre $7 \mu\text{m}$ y $28 \mu\text{m}$ validando la ruta de fabricación por FFF ya que estos valores de rugosidad se aproximan a las rugosidades típicas de componentes fabricados por otros procesos de manufactura aditiva lo cuales logran calidades superficiales entre $8 \mu\text{m}$ y $12 \mu\text{m}$ antes de operaciones de acabado.

Se realizó también una caracterización microestructural mediante técnicas convencionales tales como metalografía, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido con el fin de comprobar los resultados obtenidos de porosidad y evaluar las características internas de las piezas metálicas producidas mediante FFF como discontinuidades, tamaño de grano, fases presentes en la microestructura y su relación con la dureza del material fabricado. Las muestras sinterizadas a 1400°C por 90 minutos mostraron los mejores resultados globales incluyendo el análisis a nivel microestructural.

Por último, se comprobó también la importancia de la atmósfera de sinterización y cómo un flujo constante de gas protector garantiza que los residuos de aglutinante descompuestos se eliminen de las muestras protegiéndolas de procesos de oxidación y otros defectos geométricos. Se observó que las variaciones en la masa de los componentes se asocian también a los cambios dimensionales, y las variaciones de todos los subprocesos anteriores de fabricación se ven intensificados durante el ciclo de sinterización. Cambios geométricos en la porosidad final de los componentes se relacionan con la temperatura de sinterización y se evidencian en la microestructura, además, la rugosidad de las piezas aumenta en el proceso de sinterización debido a la contracción y a la formación de poros superficiales debido a la naturaleza del proceso.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

En el desarrollo del presente trabajo de investigación se amplió la base de conocimiento de la línea de investigación de manufactura aditiva en el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia de la Universidad Nacional de Colombia, mediante el estudio de la calidad superficial de componentes de acero obtenidos mediante el proceso de fabricación de filamentos fundidos basado en la extrusión. El trabajo comprende todo el proceso de fabricación desde la producción del material compuesto a ser usado en la obtención de componentes metálicos mediante impresión 3D y posterior sinterización hasta su caracterización morfológica, superficial y microestructural.

Se evidenció la importancia de realizar un control de calidad riguroso en cada etapa del proceso de fabricación para obtener componentes con la menor cantidad de defectos tanto superficiales como internos. Debido a la cantidad de variables involucradas desde las etapas tempranas de producción, realizar este control aumenta las probabilidades de obtener componentes con la mejor calidad superficial posible y evita que haya una mayor propagación de defectos en los procesos siguientes.

Se logró obtener un filamento imprimible y con las características necesarias de rigidez y flexibilidad con una carga metálica del 52% en volumen de polvo de acero de herramientas de trabajo en caliente AISI H13 mediante la mezcla de material multicomponente polimérico, ampliando así la gama de materiales metálicos con los que se puede trabajar en manufactura aditiva dentro del laboratorio y que pueden ser ofertados a distintos sectores de la industria metálica del país.

Se realizó la caracterización de las probetas en verde y sinterizadas realizando mediciones de densidad, geometría y rugosidad superficial mediante técnicas de metrología

dimensional y microscopía óptica, obteniendo datos comparativos entre los estados inicial y final del proceso de sinterización, cumpliendo con los objetivos propuestos del presente trabajo de investigación, los cuales se enfocaron en la evaluación de las variables densidad, contracción y calidad superficial de los productos finales.

Se identificó el efecto de los factores tiempo y temperatura de sinterización en la variación en densidad y porosidad de muestras de impresión 3D por extrusión en acero de herramientas AISI H13 obtenidas bajo diferentes combinaciones con rangos entre 1350°C a 1450°C y 60 a 120 minutos, encontrando que el factor que más influye en la reducción de la porosidad es el tiempo de sinterización, obteniendo una densificación de hasta 90% y 95% de la densidad del acero AISI H13 para una combinación de 1400°C con 120 minutos de sinterización. Aumentar aún más los tiempos de sinterización no llevan necesariamente a una mayor coalescencia de partículas, sino que, por el contrario, podrían llevar a un detrimento de las propiedades mecánicas al afectar su microestructura.

Se evaluó el efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en la precisión dimensional de las muestras usando metrología dimensional y calculando tanto la contracción volumétrica como la contracción en el plano XY y en dirección del eje Z de impresión, encontrando que la contracción de las piezas es anisotrópica y depende directamente de la combinación de ambos factores tiempo y temperatura, sin embargo, la temperatura es el factor que influye en mayor medida en la calidad geométrica de los productos finales generando una mayor deformación a mayores temperaturas.

Se estudió el efecto de los factores tiempo y temperatura de sinterización en la rugosidad superficial de las muestras de impresión 3D mediante la construcción de perfiles de rugosidad por microscopía óptica confocal, encontrando que el factor que más influye en la rugosidad superficial en el plano XY de fabricación es la temperatura, mientras que el factor que más influye en la rugosidad superficial en el eje Z de fabricación es el tiempo. Esto comprueba la importancia de la selección adecuada de la combinación de ambos factores para obtener la calidad superficial global requerida según la aplicación. Se lograron valores de rugosidad superficial prometedores para la fabricación de aceros de herramientas con buena calidad superficial por FFF mejorando la competitividad de esta ruta de fabricación frente a otras técnicas de manufactura aditiva dentro de la llamada cuarta revolución industrial o industria 4.0.

Se comprobaron los resultados de porosidad y se evaluaron las características internas de las muestras metálicas producidas por FFF mediante una caracterización microestructural utilizando microscopía óptica y electrónica. Se identificaron las fases presentes en la microestructura y su relación con la dureza del material fabricado, encontrando que las propiedades obtenidas de las muestras impresas con equipo de bajo costo son prometedoras para su aplicación en sectores industriales como la impresión de herramientas de punzonado para trabajo en caliente utilizadas en la fabricación de componentes mecánicos, o en la fabricación de repuestos de herramientas y componentes varios, siendo una oportunidad de diversificación del mercado al acortar tiempos de importación y fabricación; sin embargo, hace falta realizar pruebas de impresión de componentes reales así como una caracterización mecánica y la validación de su comportamiento en un ambiente real de trabajo.

La mejor combinación de parámetros para la fabricación de componentes de acero AISI H13 por FFF depende de los requerimientos funcionales y estéticos de la pieza, así como de su forma, sin embargo, se recomienda realizar los procesos de sinterización a 1400°C y 90 minutos, siendo esta la combinación que arrojó los mejores resultados globales de calidad superficial incluyendo el análisis a nivel microestructural. Estos resultados contribuyen a la disminución de brechas tecnológicas entre los procesos de manufactura aditiva mejorando la competitividad de la técnica de FFF en términos de aseguramiento dimensional y calidad superficial, así mismo, impulsa la diversificación de materiales utilizados para fortalecer las alianzas con el sector productivo, ya que los materiales metálicos y aleaciones impresas en 3D pueden convertirse en un elemento crítico en las cadenas de producción y suministros de piezas de repuesto en los mercados comerciales con alto impacto en sectores metalmecánico y automotriz.

4.2 Recomendaciones

El estudio de la calidad superficial de componentes de acero obtenidos mediante manufactura aditiva basada en extrusión de filamentos fundidos representa un gran avance para el Laboratorio de Fundición y Pulvimetalurgia, ya que permitió identificar las variables que necesitan un mayor control en cada etapa del proceso de producción como lo es el mezclado, la extrusión, la impresión y la sinterización, cada uno de los cuales constituye

un área de conocimiento específico con un amplio espectro de posibilidades de investigación, de esta manera se puede comprobar si la ruta alterna de fabricación utilizada genera materiales con propiedades similares a los que se obtienen por procesos de fabricación convencionales.

Para reducir la aparición de defectos desde etapas tempranas de producción se requiere una inversión en los equipos donde se obtienen los filamentos tales como un equipo de pelletizado que evite la contaminación del material y una extrusora con banda de transporte y equipo de enrollado para aumentar la calidad y homogeneidad en el diámetro del filamento, el cual es crucial para garantizar buenos resultados en el proceso de impresión y reducir la cantidad de defectos presentes luego de sinterización.

Se recomienda seleccionar cuidadosamente los parámetros de tiempo y temperatura de sinterización según el material a emplear, así como los valores de densidad, y rugosidad superficial deseados según la aplicación. Conocer la composición química del material con anticipación así como su diagrama de fases y temperaturas de transición es clave para seleccionar la temperatura máxima de sinterización, se recomienda no superar el 50% de formación de fase líquida en el caso de sinterización líquida parcial para evitar deformaciones geométricas en los componentes; así mismo, no es recomendable superar tiempos de sinterización de 120 minutos pues no garantizan una mayor difusión y por el contrario puede contribuir al detrimento de las propiedades mecánicas de los componentes.

Aún se requieren investigaciones futuras orientadas en los post procesos de tratamiento térmico de los componentes obtenidos, así como la validación de los resultados en un ambiente real de trabajo, para ello se propone como trabajo futuro realizar una prueba de impresión de una herramienta con geometría real para estudiar su comportamiento mecánico a tensión y desgaste, con el fin de comparar su desempeño con una herramienta actual en el mercado y validar que la combinación de tiempo y temperatura de sinterización óptima para la calidad superficial en efecto no conlleva a sacrificar propiedades mecánicas.

Bibliografía

- [1] C. Burkhardt, «Beginner's Guide to 3D Leading Sinter-based Metal Additive Manufacturing Technologies,» *Powder Injection Moulding International*, vol. 14, nº 1, 2020.
- [2] A. Bandyopadhyay, Y. Zhang y S. Bose, «Recent developments in metal additive manufacturing,» *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 28, pp. 96-104, 2020.
- [3] J. Capus, «MIM 2018 Keynote Address: Benedikt Blitz looks at Metal Powders and MIM from a global steel perspective,» *Metal Powder Report*, vol. 73, nº 3, pp. 138-140, 2018.
- [4] J. Gonzalez-Gutierrez, S. Cano, S. Schuschnigg, C. Kukla, J. Sapkota y C. Holzer, «Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives,» *Materials*, vol. 11, nº 840, 2018.
- [5] M. Spoerk, C. Holzer y J. Gonzalez-Gutierrez, «Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage,» *Journal of Applied Polymer Science*, 2020.
- [6] T. Moritz y S. Maleksaeedi, «Additive manufacturing of ceramic components,» de *Additive manufacturing*, 2018, pp. 105-161.
- [7] I. Gibson, D. Rosen y B. Stucker, «Direct Energy Deposition Processes,» de *Additive Manufacturing Technologies. 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, Segunda Edición ed., New York, Springer, 2015, pp. 245-268.
- [8] A. F. Gil Plazas, «Caracterización microestructural de componentes en acero obtenidos mediante manufactura aditiva.,» Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2021.
- [9] E. Barrera Trejo, «Caracterización microestructural de piezas de acero AISI H13 nitruradas a través de un proceso dual asistido por plasma,» Instituto tecnológico y

de estudios superiores de Monterrey Campus Estado de México, Atizapán de Zaragoza, México, 2000.

- [10] R. M. German, P. Suri y S. J. Park, «Review: liquid phase sintering,» *Journal of Materials Science*, vol. 44, nº 1, pp. 1-39, 2009.
- [11] A. Dehghan-Manshadi, M. Bermingham, M. S. Dargusch, D. H. StJohn y M. Qian, «Metal injection moulding on titanium and titanium alloys: Challenges and recent development,» *Powder Technology*, vol. 319, pp. 289-301, 2017.
- [12] R. K. Enneti, V. P. Onbattuvelli, O. Gulsoy, K. H. Kate y S. V. Atre, «Powder-binder formulation and compound manufacture in metal injection molding (MIM),» de *Handbook of Metal Injection Molding*, 2019, pp. 57-88.
- [13] J. Gonzalez-Gutierrez, I. Duretek, C. Holzer, F. Arbeiter y C. Kukla, «Filler content and properties of highly filled filaments for used filament fabrication of magnets,» *Annual Technical Conference ANTEC, Conference Proceedings*, vol. Mayo, pp. 55-58, 2017.
- [14] Y. Thompson, J. Gonzales-Gutierrez, C. Kukla y P. Felfer, «Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additive manufacturing method of 316L stainless steel,» *Additive Manufacturing*, vol. 30, 2019.
- [15] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard y J.-M. Chaix, «Copper extrusion 3D printing using metal injection moulding feedstock: Analysis of process parameters for green density and surface roughness optimization,» *Additive Manufacturing*, vol. 38, 2021.
- [16] S. K. Everton, M. Hirsch, P. Stravroulakis, R. K. Leach y A. T. Clare, «Review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing,» *Materials and Design*, vol. 95, pp. 431-445, 2016.
- [17] C. Minsheng, L. Jie, C. Xiangyang, Z. Zejin, K. Zhiying y N. Huainao, «Metal 3D printing quality intelligent online monitoring system based on machine vision». China Patente CN 110976861 A, 10 04 2020.
- [18] R. S. Chak, «FDM 3D Ceramic injection module of 3D printer improved by FDM». Corea Patente KR 101855302 B1, 04 05 2018.
- [19] L. Jiujiang, «Optimization method for metal 3D printing technology parameters». China Patente CN 110560685 A, 13 12 2019.

- [20] D. Godec, S. Cano, C. Holzer y J. Gonzalez-Gutierrez, «Optimization of the 3D printing parameters for tensile properties of specimens produced by fused filament fabrication of 17-4 PH stainless steel,» *Materials (Basel)*, vol. 13, nº 3, 2020.
- [21] M. Spoerk, J. Gonzalez-Gutierrez, J. Sapkota, S. Schuschnigg y C. Holzer, «Effect of the printing bed temperature on the adhesion of parts produced by fused filament fabrication,» *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 47, nº 1, pp. 17-24, 2018.
- [22] J. Gonzalez-Gutierrez, F. Arbeiter, T. Schlauf, C. Kukla y C. Holzer, «Tensile properties of sintered 17-4PH stainless steel fabricated by material extrusion additive manufacturing,» *Materials Letters*, vol. 248, pp. 165-168, 2019.
- [23] J. Gonzalez-Gutierrez, R. Gurán, M. Spoerk, C. Holzer, D. Godec y C. Kukla, «3D printing conditions determination for feedstock used in fused filament fabrication (FFF) of 17-4PH stainless steel parts,» *Metalurgija*, vol. 57, nº 1, pp. 117-120, 2018.
- [24] D. F. Garzón Cuervo, «Caracterización de Filamento de 10% PLA - 90% Cu para impresión 3D y Parametrización en los Procesos de Impresión y Sinterizado,» Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2019.
- [25] L. C. Hernández, «Carl Zeiss Advanced Imaging Microscopy,» Carl Zeiss de México, S.A. de C.V., México, 2013.
- [26] D. B. Murphy, «Confocal laser scanning microscopy,» de *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*, Estados Unidos de América, Wiley-Liss, Inc., 2001, pp. 205-230.
- [27] A. M. Amin, M. H. Ibrahim, R. Asmawi, N. Mustafa y M. Y. Hashim, «Thermal debinding and sintering of water atomised SS316L metal injection moulding process,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 226, 2017.
- [28] R. M. German, «Computer model for the sintering densification of injection molded M2 tool steel,» *The international journal of powder metallurgy*, vol. 35, nº 4, pp. 57-67, 1999.
- [29] EPMA, *Introduction to Metal Injection Moulding Technology*, Reino Unido: Cuarta Edición, 2017.
- [30] R. M. German, «Densification of prealloyed tool steel powders: sintering model,» *The international journal of powder metallurgy*, vol. 33, nº 6, pp. 49-61, 1997.

- [31] S. Banerjee y C. J. Joens, «Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components,» de *Handbook of Metal Injection Molding*, Elsevier Ltd., 2019, pp. 129-171.
- [32] G. Singh, J.-M. Missiaen, D. Bouvard y J.-M. Chaix, «Additive manufacturing of 17-4 PH steel using metal injection molding feedstock: Analysis of 3D extrusion, printing, debinding and sintering,» *Additive Manufacturing*, vol. 47, 2021.
- [33] A. F. Gil Plazas, J. D. Rubiano Buitrago, L. A. Boyacá Mendivelso y L. K. Herrera Quintero, «Solid-State and Super Solidus Liquid Phase Sintering of 4340 Steel SLM Powders Shaped by Fused Filament Fabrication,» *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 31, nº 60, 2022.
- [34] ASM International, «Section 2 - Binary Alloy Phase Diagrams,» de *ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams*, pp. 34-417.
- [35] R. Besler, M. Bauer, K. P. Furlant, A. N. Klein y R. Janssen, «Effect of Processing Route on the Microstructure and Mechanical Properties of Hot Work Tool Steel,» *Materials Research*, 2017.
- [36] ASTM International, *ASTM E3-11 Standard guide for preparation of metallographic specimens*, Estados Unidos, 2017.
- [37] D. Huber, L. Vogel y A. Fischer, «The effects of sintering temperature and hold time on densification, mechanical properties and microstructural characteristics of binder jet 3D printed 17-4 PH stainless steel,» *Additive Manufacturing*, vol. 46, 2021.
- [38] F. H. Kim, S. P. Moylan y H. Villarraga-Gómez, «Inspección mediante tomografía computerizada con rayos X de componentes fabricados aditivamente,» 13 02 2017. [En línea]. Available: <https://www.interempresas.net/Medicion/Articulos/169021-Inspeccion-mediante-tomografia-computerizada-rayos-X-componentes-fabricados-aditivamente.html>. [Último acceso: 13 05 2021].
- [39] S. S. Joshi, S. Sharma, S. Mazumder y M. V. Pantawane, «Solidification and microstructure evolution in additively manufactured H13 steel via direct energy deposition: Integrated experimental and computational approach,» *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 68, pp. 852-866, 2021.
- [40] M. Epler, «Structures by Precipitation from Solid Solution,» de *ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures*, ASM International, 2004, pp. 134-139.

- [41] G. F. Vander Voort, «Metallographic Techniques for Tool Steels,» de *ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures*, ASM International, 2004, pp. 644-669.
- [42] ASTM International, *ASTM E112-13 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, Estados Unidos, 2021.
- [43] G. Chen, J. Wang, D. Wang, L. Xue, B. Zeng, B. Qin y Z. Tang, «Effect of liquid oxynitriding at various temperatures on wear and molten aluminum corrosion behaviors of AISI H13 steel,» *Corrosion Science*, vol. 178, 2021.
- [44] Servi acero especiales, «Hoja técnica AISI H13,» [En línea]. Available: https://portal.serviacero.com/assets/webfiles/3/files/66_h13-esr.pdf. [Último acceso: 19 07 2023].
- [45] Aceroscol, «SAE H13,» [En línea]. Available: <https://www.aceroscol.com/wp-content/uploads/2018/07/SAE-H13.pdf>. [Último acceso: 19 07 2023].
- [46] R. K. Enneti, S. J. Park, R. M. Germa y S. V. Atre, «Review: Thermal Debinding Process in Particulate Materials Processing,» *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 27, nº 2, pp. 103-118, 2012.
- [47] A. Páez-Pavón, A. Jiménez-Morales, T. G. Santos, L. Quintino y J. M. Torralba, «Influence of thermal debinding on the final properties of Fe–Si soft magnetic alloys for metal injection molding (MIM),» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 416, pp. 342-347, 2016.