



FUSIÓN LÁSER EN CAMA DE POLVOS DE UN VIDRIO METÁLICO BASE HIERRO: ESTUDIO EXPLORATORIO

L.A. Cáceres-Díaz¹, J.E. García-Herrera¹, J. Henao^{2}, J. Corona-Castuera³, L. Ladinos⁴,
D.G. Espinosa-Arbelaez⁵, M.A. Rivera-Gil³, C.A. Poblano-Salas³*

1: Investigador, CONACYT-CIATEQ A.C., Eje 126 225, Industrial San Luis, 78395 San Luis Potosí, México.

2: Investigador, CONACYT-CIATEQ A.C., Av. Manantiales 23-A, Parque Industrial Bernardo Quintana, El Marqués, Querétaro, 76246, México.

3: Investigador, CIATEQ A.C., Av. Manantiales 23-A, Parque Industrial Bernardo Quintana, El Marqués, Querétaro, 76246, México.

4: Estudiante, CIATEQ A.C., Av. Manantiales 23-A, Parque Industrial Bernardo Quintana, El Marqués, Querétaro, 76246, México.

5: Investigador, CIDESI Qro, Av. Playa Pie de la Cuesta 702, Querétaro, México

* E-Mail: john.henao@ciateq.mx

PALABRAS CLAVE

Manufactura aditiva
Vidrio metálico
Sinterización selectiva
Cama de polvos
Amorfo

RESUMEN

Actualmente, la fabricación de componentes volumétricos a partir de vidrios metálicos y/o aleaciones fuera del equilibrio es un reto debido a las condiciones de enfriamiento requeridas para obtener un estado amorfo completo y/o un conjunto de fases en particular. Algunas tecnologías de fabricación aditiva, como la sinterización directa de metal por láser (DMLS), pueden ofrecer una alternativa para la fabricación de componentes de vidrio metálico a partir de polvos de materia prima 100 % amorfos. El principal desafío cuando estos materiales se procesan mediante fabricación aditiva es evitar la precipitación de fases cristalinas en las piezas finales. En el presente trabajo, se empleó un vidrio metálico comercial con hierro como su elemento principal, con el fin de realizar un estudio exploratorio de la influencia de los principales parámetros del proceso DMLS sobre la capacidad de este material para formar piezas consolidadas por este proceso. Los parámetros estudiados fueron la potencia del láser, la velocidad de escaneo y la densidad de energía volumétrica. Se empleó la técnica de difracción de rayos X para realizar la caracterización de las fases obtenidas en las muestras fabricadas. Los resultados del estudio sugieren que la fabricación de componentes con el material estudiado es posible, pero existe un rango de densidades de energía aplicadas por el láser durante el proceso dentro de los que se favorece la formación de las piezas.

LASER POWDER BED FUSION OF A Fe-BASED METALLIC GLASS POWDER: AN EXPLORATORY STUDY

KEYWORDS

Additive manufacturing
Metallic glass
Selective laser melting
Powder bed
Amorphous.

ABSTRACT

Nowadays, the fabrication of bulk components from metallic glasses and/or non-equilibrium alloys is challenging due to the cooling conditions required to obtain a complete amorphous state and/or a particular set of phases. Some additive manufacturing technologies, such as direct metal laser sintering (DMLS), may offer an alternative for manufacturing metallic glass components from 100% amorphous powders. However, when these materials are processed by additive manufacturing, the main challenge is to avoid the precipitation of crystalline phases in the final parts. The present work used a commercial Fe-based metallic glass to carry out an exploratory study about the influence of the main DMLS process parameters on the ability of this material to form consolidated parts. The parameters studied were laser power, scanning speed, and volumetric energy density. In addition, the X-ray diffraction technique was used to characterize the phases obtained in the manufactured samples. This study suggests that the manufacturing of Fe-based metallic glass components is possible. Still, the formation of the parts is favored in a specific range of energy densities employed during the process.

1. INTRODUCCIÓN

La manufactura aditiva (MA) ha demostrado ser una tecnología atractiva para producir piezas con geometrías internas complejas como respiraderos en espiral y núcleos anidados, o para metales con alta dureza que serían costosos de mecanizar mediante procesos convencionales de manufactura [1].

Hoy en día, se encuentran cada vez más aplicaciones para la producción de piezas, en particular metálicas, por MA dentro de industrias como la aeronáutica, automotriz, energía y de salud [2-4].

El uso de materiales metálicos, como acero inoxidable, aleaciones base titanio, inconel, y/o aluminio, han sido ampliamente reportados en la literatura como materia prima en procesos de MA [5]. Esto se debe a que la gran mayoría de piezas que se construyen son usadas en maquinarias y/o dispositivos que buscan ser reparados,

reconstruidos o mejorados en su funcionamiento.

Dentro de la familia de procesos de MA se encuentra la categoría de fusión en cama de polvo (PBF por sus siglas en inglés) [6]. En PBF se emplea una fuente de poder para fundir el material alimentado al proceso en forma de polvo. El polvo se expone a trayectorias predefinidas en un archivo tridimensional de la pieza, por lo que capa por capa, se logra la unión de las partículas por sinterizado y/o fusión para obtener un sólido real de la pieza. Las técnicas PBF se han desarrollado para su uso en cerámicos, polímeros y metales [7]. En particular, en materiales metálicos y para la marca EOS, al proceso se le conoce como sinterización láser directa de metales (DMLS, por sus siglas en inglés). Algunas de las principales ventajas del DMLS para la fabricación de piezas metálicas son: 1) el uso de aleaciones metálicas o metales puros sin afectar las propiedades del material. Incluso se pueden



imprimir con éxito mezclas de polvos. 2) Las propiedades de una pieza acabada son comparables a las de una pieza fundida del mismo material. El proceso DMLS produce piezas metálicas resistentes mecánicamente y funcionales. 3) El proceso es rentable cuando se requiere obtener un producto que normalmente requiere muchas horas de fabricación, recursos, o es difícil de fabricar por técnicas de manufactura convencional. Además, existe la posibilidad de reciclar o rehusar el polvo que no es sinterizado [8].

En los últimos años ha crecido el interés para la fabricación de componentes funcionales a partir de aleaciones no convencionales por MA, como, por ejemplo, los vidrios metálicos [9]. Los vidrios metálicos son una familia de aleaciones fuera del equilibrio que muestran propiedades químicas y mecánicas únicas en comparación con las que se encuentran en los sistemas metálicos cristalinos convencionales. Por ejemplo, los vidrios metálicos presentan una excelente resistencia a la corrosión, propiedades ferromagnéticas mejoradas y una elevada resistencia mecánica en comparación a sus contrapartes cristalinas de similar composición [10]. Este tipo de materiales metálicos amorfs se forman cuando el metal fundido se solidifica rápidamente, evitando la cristalización. La formación del vidrio metálico ocurre cuando el líquido se enfría por debajo de la temperatura de transición vítrea con una tasa de solidificación suficientemente alta (típicamente del orden de 10^3 – 10^8 K/s) [11].

A diferencia de los metales cristalinos, los átomos en los vidrios metálicos no tienen un orden atómico de largo alcance. Sin embargo, se ha observado un orden de corto y mediano alcance. El requisito de una solidificación rápida restringe la producción de piezas constituidas por vidrio metálico empleando técnicas de fusión convencionales. Por ello se han desarrollado algunas técnicas de fabricación como la de enfriamiento por

rueda giratoria, fundición a alta presión en moldes de cobre, procesos de atomizado en atmósfera controlada o procesos de termoformado [12-15].

El interés por la fabricación de piezas por DMLS a partir de vidrios metálicos surge por la dificultad para obtener piezas de gran volumen, geometrías complejas [16] y/o por la dificultad en el maquinado de piezas producidas por métodos convencionales [17].

En este sentido, una de las ventajas del proceso DMLS es que la fabricación parte de polvo; es decir, el vidrio metálico previamente fabricado en forma de polvo puede ser procesado para fabricar una pieza de mayor volumen, superando el diámetro crítico requerido para obtener una muestra cilíndrica. En el proceso DMLS, las capas de polvo metálico que van de 20 a 80 micras de espesor se extienden a través de una plataforma y se fusionan selectivamente mediante una fuente de láser, siguiendo las trayectorias programadas en un modelo CAD.

La tasa de enfriamiento por capa puede llegar a 10^3 – 10^4 K/s y depende de los parámetros de construcción (potencia del láser, velocidad de escaneo, distancia entre líneas de barrido, grosor de la capa, composición de la aleación, y geometría de la pieza). Si esos parámetros se controlan cuidadosamente, la fase amorfa de los polvos podría retenerse y las propiedades finales de los vidrios metálicos impresos se pueden ajustar a la funcionalidad determinada para la pieza.

En el presente trabajo se pretende evaluar el efecto de los parámetros de procesamiento por manufactura aditiva DMLS sobre la estabilidad de una aleación comercial tipo vidrio metálico base hierro. En particular, el estudio se enfoca en la densidad de energía aplicada por el láser en el proceso DMLS y cómo esto impacta en la retención de la fase amorfa en las piezas fabricadas. El presente estudio es de carácter exploratorio con



respecto a la aleación comercial que se procesa mediante DMLS, y que ha sido previamente procesada por otros métodos de manufactura aditiva como la proyección en frío, conocida en inglés como Cold Gas Spray, y laser cladding, obteniendo resultados prometedores en ambos trabajos [18, 19].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente estudio se utilizó polvo comercial de vidrio metálico base hierro con composición $Fe_{72,8}Si_{11,5}Cr_{2,2}B_{10,7}C_{2,9}$ en porcentaje atómico (Kuamet 62B, Epson Atmix Corp, Japón) fabricado por atomización. Se empleó un equipo de difracción láser para el análisis de la distribución de tamaños de partícula del polvo (LS 13 320 Kraemer Brea, CA). Adicionalmente, se analizó su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) (JEOL, JSM-ITM500) a 20 kV empleando un detector de electrones secundarios.

El procesamiento del vidrio metálico por DMLS se realizó en un equipo de manufactura aditiva de metales comercial (EOS M280) equipado con una fibra láser de Yb (1040 nm) y que ofrece una potencia máxima de procesamiento de 400W. Las piezas fabricadas fueron de geometría cilíndrica de 10 mm de diámetro y 8 mm de altura, las cuales fueron diseñadas en el software Solidworks® y el archivo resultante convertido a formato STL. El archivo de las piezas fue analizado en el software RP-Tools (EOS, USA) para transformar las dimensiones al lenguaje de máquina y hacer la construcción de las mismas capa por capa, sobre una placa de acero inoxidable usada como soporte. Adicionalmente, se estableció la densidad de energía volumétrica (DEV), como el parámetro principal para estudiar, en particular, su efecto sobre la formación de fase amorfa y precipitados en las piezas de

vidrio metálico obtenidas. La DEV es una medida de la energía promedio aplicada por volumen de material durante el escaneo de una capa [20]. La DEV viene dada por la ecuación 1 y depende de la potencia del láser (P), la velocidad de escaneo (v), la distancia entre líneas de barrido (h_d) y el espesor (t) de la capa de polvo [21].

$$DEV = P / (v \times h_d \times t) \quad [1]$$

A partir de la ecuación 1, se definieron los parámetros empleados para la obtención de las muestras por DMLS estudiadas en el presente trabajo, tal como se presenta en la Tabla 1:

Tabla 1. Parámetros empleados para la fabricación de muestras en este trabajo por DMLS.

Muestra	DEV (J/mm ³)	P (W)	v (mm/s)	h_d (mm)	t (mm)
M1	8	13	400	0,1	0,04
M3	8	64	2000	0,1	0,04
M4	8	128	4000	0,1	0,04
M5	12	96	2000	0,1	0,04
M6	17	27	400	0,1	0,04
M7	23	180	2000	0,1	0,04
M8	23	276	3000	0,1	0,04
M9	23	368	4000	0,1	0,04
M10	30	84	700	0,1	0,04

Los parámetros de contorno para todas las muestras fabricadas de acuerdo con lo indicado en la Tabla 1 fueron 138 W de potencia y 300 mm/s de velocidad de escaneo, con lo que se aplicó una densidad de energía lineal de 0,46 J/mm.



En la Figura 1 se muestra la trayectoria del haz del láser correspondiente a los parámetros de fabricación de las muestras y la que se refiere a la trayectoria con parámetros de contorno. La primera es la trayectoria utilizada en el interior de la pieza o para la pieza en su totalidad y en este caso representa la mayor parte del área de la superficie expuesta por el láser. Por otro lado, la trayectoria del láser que expone el contorno exterior de la pieza es la responsable del acabado superficial y la precisión dimensional, en este caso solo hay una línea de contorno.

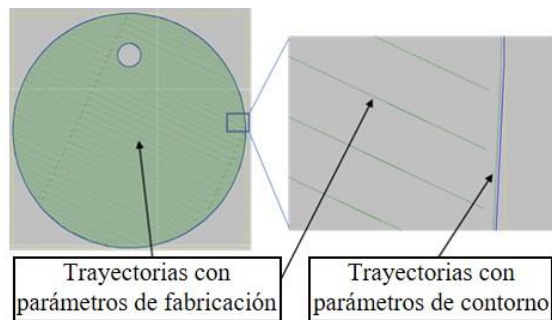


Figura 1. Trayectorias del haz del láser en la fabricación de muestras y contorno.

El análisis estructural de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X, empleando un equipo marca SMARTLAB Rigaku con fuente de radiación de $\text{Cu } \alpha_1$ de $1,5406 \text{ \AA}$ y una óptica de Bragg Brentano. Las muestras fueron analizadas sobre su sección transversal, realizando un corte previo, empleando una cortadora con disco diamantado. También se caracterizó la cara superior e inferior de las muestras con la finalidad de determinar diferencias en fases debido a los parámetros de contorno y a la influencia de la placa de soporte, respectivamente. Los patrones de difracción fueron analizados mediante el programa MDI Jade 6.05 (Materials Data Inc, Liverpool, CA) [22] y la indexación de las fases presentes en las muestras se llevó a cabo empleando la

base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas ICSD [22]

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Figura 2 se muestran las imágenes correspondientes al análisis MEB del polvo de vidrio metálico base hierro en su estado de entrega. El polvo se caracteriza por su morfología, en general, esférica con algunas partículas ovaladas y con superficie tersa. La forma de estas partículas es característica de polvos metálicos obtenidos por procesos de atomización con gas, los cuales se producen por efecto de la dispersión de material fundido provocada por la inyección de gas a través de una boquilla, la cual rompe el líquido fundido en pequeñas gotas. Las partículas fundidas generadas por efecto del atomizado se enfrían rápidamente durante su caída sobre un depósito para posteriormente ser recolectadas [24].

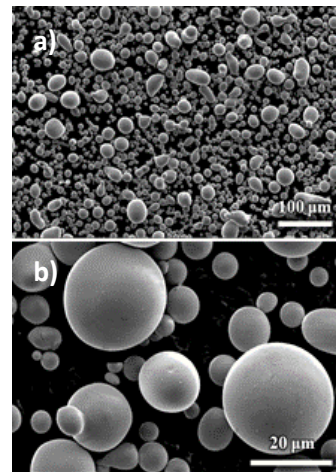


Figura 2. Imágenes MEB del polvo de vidrio metálico con composición $\text{Fe}_{72,8}\text{Si}_{11,5}\text{Cr}_{2,2}\text{B}_{10,7}\text{C}_{2,9}$ % atómico. a) Vista general. b) Detalle a mayores aumentos.

En la Figura 3 a) se muestra el resultado del análisis de la distribución de tamaños de partícula para el polvo empleado en el presente trabajo. Se identifica que estas partículas presentan una distribución monomodal con un tamaño medio de 38

micrómetros de diámetro, con un rango entre 5 y 100 micrómetros en su distribución total. El resultado del análisis mostrado en la Figura 3 a) es de esperarse para polvos obtenidos por atomización, proceso mediante el cual generalmente se obtienen distribuciones de tamaños de partículas en rangos entre 5 y 250 micrómetros, dependiendo de la composición del polvo y de los parámetros empleados en el proceso de atomización [25].

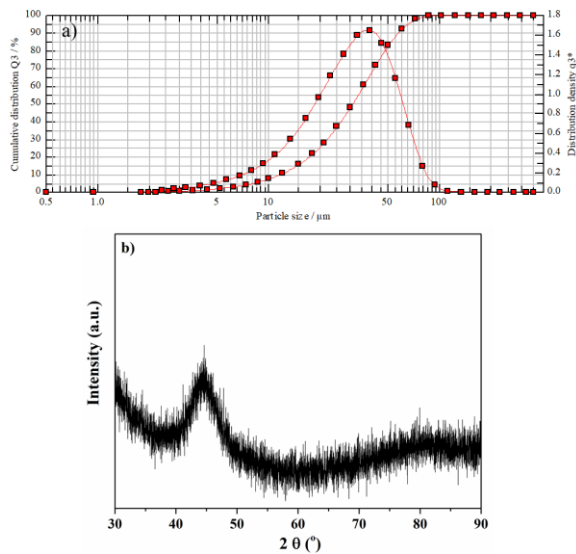


Figura 3. a) Gráfico del análisis de distribución de tamaño de partículas de polvo de vidrio metálico; b) Espectro de difracción de rayos X del polvo de vidrio metálico en su estado de entrega.

En la Figura 3 b) se presenta el resultado de difracción de rayos X del polvo de vidrio metálico. El patrón obtenido corresponde a un halo de difracción ancho, sin picos definidos en ángulos particulares. Esto es característico de materiales amorfos que no poseen un ordenamiento atómico tridimensional de largo alcance. El desorden del arreglo atómico en estas aleaciones lleva a la dispersión de los rayos X en diversas direcciones, generando un halo de difracción ancho como el observado en la Figura 3 b), en lugar de formar picos claramente definidos tal como ocurre en el caso de materiales

cristalinos. Generalmente, para corroborar la naturaleza 100% amorfa de los vidrios metálicos suelen realizarse algunos análisis complementarios a la difracción de rayos X, tal como estudios por microscopía electrónica de transmisión y estudios calorimétricos [26, 27]. Para la aleación estudiada en este trabajo se han realizado estudios previos por calorimetría diferencial de barrido que confirman su naturaleza 100% amorfa [19].

En la Figura 4 se observan los resultados de la fabricación de las muestras cilíndricas por medio del proceso DMLS a partir del polvo de vidrio metálico. En la imagen superior se percibe la placa de soporte con algunas condiciones en las que no fue posible la obtención de las muestras y/o no se produjo la consolidación de los cilindros, en particular para aquellas condiciones con baja densidad de energía, muestras M1, M3 y M4 con valor de DEV de 8 J/mm³. Por otra parte, para las condiciones con valores de DEV de 12 y 17 J/mm³, que corresponden a las muestras M5 y M6, se observa que éstas se lograron fabricar, pero no se consolidaron según lo indicado por el CAD. Así mismo, para las muestras con valores de DEV de 23 y 30 J/mm³, tal como en las muestras M7, M8, M9 y M10, también se logró la fabricación de los especímenes, los cuales presentaron una mejor consolidación con respecto a los obtenidos a menores densidades de energía. En la parte inferior de la Figura 4, se presentan porciones de las muestras obtenidas después del corte transversal, las cuales fueron empleadas para realizar las medidas de difracción de rayos x.

En la Figura 5 se presentan los resultados de los análisis de difracción de rayos X de las muestras obtenidas. Estos resultados se presentan en orden ascendente en función de las densidades de energía desde la muestra M5 con DEV de 12 J/mm³ en color negro hasta muestra M10 con DEV de 30 J/mm³ en color rojo. Es interesante destacar que, entre el grupo de muestras estudiadas, la muestra

M5 fue aquella que presentó un patrón de difracción más cercano a aquel obtenido para el polvo precursor de vidrio metálico.

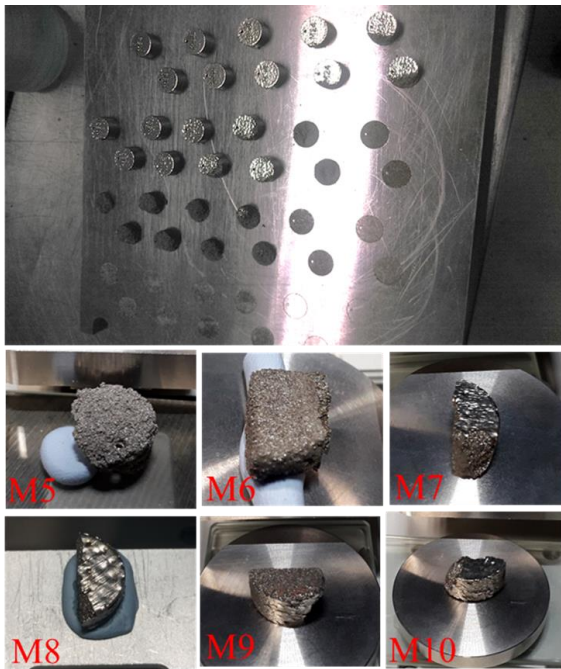


Figura 4. Efecto de parámetros de fabricación mediante el proceso de DMLS para la obtención y consolidación de muestras.

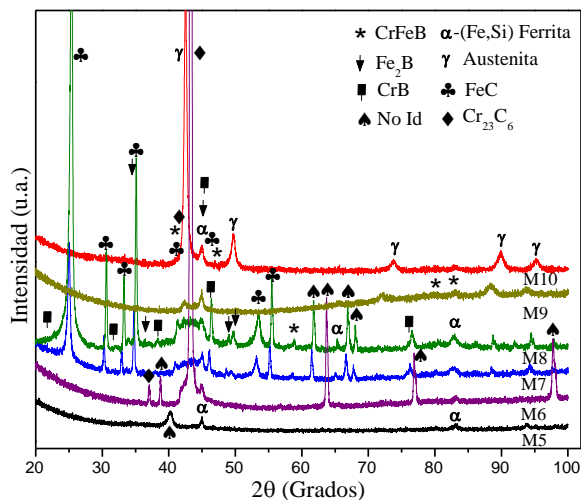


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de muestras en función de parámetros de fabricación.

Este resultado está asociado con la baja densidad de energía aplicada para su

fabricación. También se observa que a medida que aumenta la densidad de energía volumétrica aplicada en el proceso, desde 17 a 30 J/mm³ (M6-M10), se observa la aparición de picos de difracción asociados a la precipitación de fases cristalinas.

En general se observó que, para toda la ventana de procesamiento, las muestras consolidadas presentaron la fase ferrita (α -Fe) con constante de red $\sim 2,852$ Å, la cual es menor que el valor para la fase α -Fe de 2,866 Å. Esta reducción del 0,5% puede estar asociada con la presencia en solución sólida del Si en la estructura BCC del Fe. Este efecto ha sido reportado para aleaciones base hierro dúctiles en donde se muestra una dependencia lineal inversa del parámetro de red del Fe con el contenido de Si hasta 4,61 % en peso (~ 9 % atómico) [28]. Estudios teóricos y experimentales muestran que el Si tiene preferencia de sitio sustitucional y reemplaza al hierro en las fases α -Fe y tipo carburo Fe₃C [29, 30], de tal forma que la expresión adecuada para la identificación de la fase en la Figura 5 es α -(Fe,Si). Esta presenta una transición orden-desorden entre las estructuras tipo A2, B2 y D0₃ en un rango amplio de composición y temperatura [31, 32]. Sin embargo, de acuerdo con el contenido de Si (11,5 % atómico) del vidrio metálico estudiado en este trabajo y considerando el diagrama de fase Fe-Si [33, 34], se establece que la aleación identificada es desordenada tipo A2. En particular, para la muestra M5 con DEV de 12 J/mm³ no se identificaron otras fases. Así mismo, en la muestra M6 con DEV de 17 J/mm³ se observó además un pico de difracción atribuido a la presencia de la fase Cr₂₃C₆. También, se percibieron otros picos adicionales que no se pudieron identificar dentro de la base de datos utilizada. Por su parte, en las muestras M7 y M8 ambas con DEV de 23 J/mm³, se identificaron las fases carburo tipo FeC y boruro tipo CrFeB. En estas aleaciones la indexación se realizó con base en la relación

de intensidad y posición de picos de las cartas PDF: α -Fe (06-0696), FeC (03-0400), Cr_{23}C_6 (35-0783), Fe_2B (39-1314), CrFeB (51-1410), CrB (32-0277). La fase γ -Fe fue identificada considerando que es una estructura tipo FCC. En la muestra M9, a pesar de haber sido procesada con la misma densidad de energía que las muestras M7 y M8, sólo se identificó la presencia de las fases austenita (γ -Fe) y ferrita (α -Fe). La presencia de la austenita en este tipo de aleaciones se considera atípica y se asocia a las condiciones particulares de enfriamiento de la técnica DMLS que, en este caso específico, promovió la retención de austenita a temperatura ambiente.

Según resultados de análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del polvo de vidrio metálico base hierro empleado en el presente estudio y que han sido reportados previamente, esta aleación presenta un solo evento de cristalización alrededor de los 561 °C [35]. El evento de cristalización es asociado con la nucleación y crecimiento de la fase hierro alfa, fase que se identifica también en algunos trabajos previos reportados con la misma aleación por técnicas como la proyección en frío y el láser cladding [18, 19]. En el presente trabajo, por el análisis realizado a través de difracción de rayos X, se logra identificar la presencia de esta fase (α -Fe). Las fases restantes identificadas en los patrones de difracción corresponden a fases fuera del equilibrio que son favorecidas por gradientes de temperatura propios de la técnica DMLS.

Es importante mencionar que, para composiciones de vidrio metálico base hierro como componente principal, se ha reportado en estudios previos la precipitación de fases cristalinas tales como γ -Fe, α -Fe y FeB [36]. Aunque debe destacarse que la obtención de fases no identificadas y algunas otras intermetálicas identificadas en la Figura 5, puede ser atribuida a la composición y a las

tasas de enfriamiento logradas en el proceso, que pudieran favorecer la retención de fases termodinámicamente inestables. De hecho, dentro de la familia de vidrios metálicos, se conocen aquellos con baja habilidad para la formación de vidrio (GFA, por sus siglas en inglés), los cuales se caracterizan por requerir altas tasas de enfriamiento para la retención total de la fase amorfa. El vidrio metálico empleado en el presente estudio hace parte de la familia de vidrios metálicos con baja GFA, lo que sugiere que se tenga una tendencia a cristalizar en procesos que no cuenten con un control exhaustivo de las condiciones de enfriamiento, tal como en el proceso de manufactura aditiva DMLS. Así mismo, Liu *et. al.* [37], reportan que una alta potencia del láser puede dar lugar a una cristalización severa incluso a pesar de una alta velocidad de enfriamiento. En este sentido, los resultados obtenidos en el presente estudio sugieren que el aumento en la DEV promueve una mayor cristalización, mientras que la potencia del láser y la velocidad de escaneo actúan simultáneamente para resultar en una mayor o menor cantidad de fases cristalinas, lo que sugiere variaciones en las tasas de enfriamiento.

En la Figura 6 se muestran los patrones de difracción de las muestras consolidadas, se comparan los resultados obtenidos en la sección transversal del volumen (en color negro) y en la superficie generada con los parámetros de contorno (en color rojo). En las Figuras 6 a) y 6 b) se presentan los resultados correspondientes a las muestras M10 y M8, con los valores de DEV de 30 J/mm³ y de 23 J/mm³, respectivamente. En la muestra M10, con DEV de 30 J/mm³, se identifica que en las condiciones de fabricación con parámetros de contorno se favorece la formación de la fase α -(Fe) y también se observan a excepción del plano principal (111), los planos cristalinos representativos de esta fase [38]. La explicación puede estar asociada con un posible crecimiento de orientación



preferencial, pero esta hipótesis aún está sujeta a investigación. Se observa que hay corrimientos importantes entre los planos de la fase α -(Fe) hacia ángulos menores, indicando que la celda unitaria de ésta aumenta de tamaño. En la superficie de la muestra M8, con DEV de 23 J/mm^3 , se identificó la formación de la fase α -(Fe), además de una fase que no pudo ser identificada. Se hace notar que a pesar de que los valores de los parámetros de contorno durante la impresión fueron iguales en todas las muestras, la estructura de la superficie en las muestras difiere respecto a su volumen como consecuencia de la diferencia en los parámetros de procesamiento usados y a su vez, al efecto de estos sobre las tasas de enfriamiento. Esta diferencia resultó en grados de cristalización diferentes entre el volumen de las muestras y su contorno, lo cual se puede atribuir a que en diversas zonas de las muestras existen diferentes historias térmicas. Incluso las fases encontradas en los contornos difieren entre las muestras analizadas, como se observa en la Figura 6.

Los resultados obtenidos en el presente estudio son similares a los publicados previamente para otras aleaciones de vidrio metálico base hierro procesadas por DMLS. Zheng *et al.* [39], también en un estudio exploratorio, reportaron la formación de fases cristalinas en una aleación base hierro, en particular, en zonas del volumen de la muestra alejadas de la placa de soporte, lo que refleja la importancia de los gradientes de enfriamiento en este tipo de aleaciones.

Estudios previos como el reportado en [40], sugieren que la formación de un estado amorfo en vidrios metálicos mediante procesos de MA normalmente se atribuye a la presencia de una velocidad de enfriamiento superior a la velocidad de enfriamiento crítica requerida para estos materiales. Cuando se tienen regiones de fabricación con diferentes parámetros de procesamiento, estas pueden

tener diferentes velocidades de enfriamiento debido a diferentes historias térmicas. La cristalización se presenta usualmente en las zonas de superposición y de alta concentración de calor. Tal como ocurre en el presente trabajo, las zonas de superposición están relacionadas con el volumen interior de la muestra, el cual es barrido capa por capa por el láser para lograr la consolidación. En estas zonas, como se observa en la Figura 6, se presenta la precipitación de mayor cantidad de fases, la mayoría de estas consideradas metaestables en este tipo de aleaciones. Lo anterior, sugiere que se logran velocidades de enfriamiento cercanas a la velocidad crítica de la aleación, aunque insuficientes para retener por completo la fase amorfa.

Algunos reportes en la literatura [41, 42] sugieren mecanismos de cristalización para vidrios metálicos fabricados por MA. Estos sugieren la nucleación y crecimiento de nanocristales dispersos en la fase amorfa siempre que la velocidad de enfriamiento sea lo suficientemente alta para retener parte de la fase amorfa. Así mismo, se sugiere que a medida que disminuye la tasa de enfriamiento puede existir un cambio de mecanismo de cristalización pasando de la formación de nanocristales a crecimiento dendrítico, lo cual es atribuido al cambio en las tasas de difusión atómica en la aleación. Estos mecanismos han sido observados en aleaciones base Zr por DMLS [41] y en aleaciones base hierro por SPS (spark plasma sintering) [42].

Por su parte, en la zona del contorno se presenta una reducción en la cantidad de fases obtenidas. De hecho, se considera que el contorno es una región de acumulación de calor debido al volumen interior previamente fabricado y a la aplicación de la potencia del láser por unidad de área y no en un volumen, lo que resulta en obtención de menor proporción de fases metaestables. La diferencia entre las fases obtenidas en el



contorno y en el volumen de las muestras es efecto entonces de las condiciones termo-cinéticas de cada componente en volumen, permitiendo estabilizar fases de distinta naturaleza.

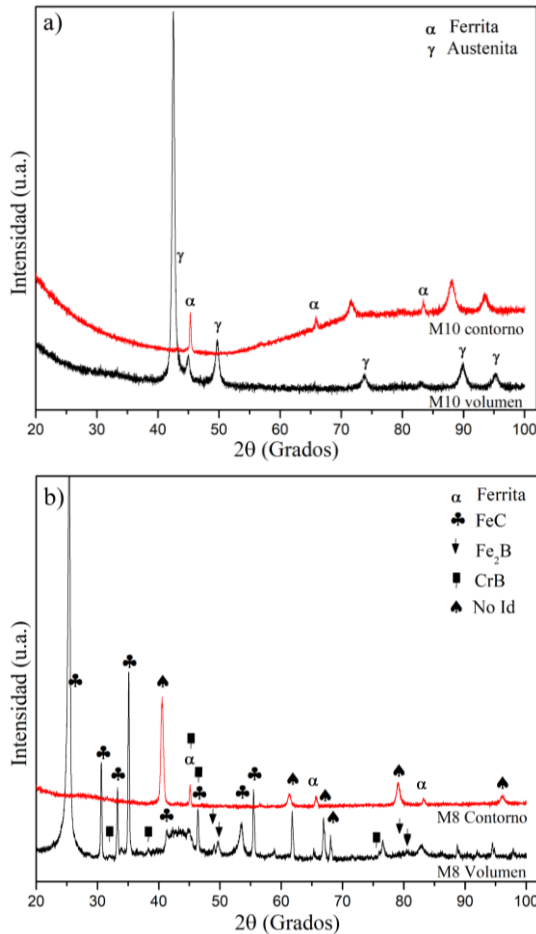


Figura 6. Patrones de difracción de muestras con parámetros de contorno y de fabricación. a) Muestra con mayor energía, b) Energía intermedia.

En general, tanto en el presente trabajo como en literatura previa, se identifica que continúa siendo un desafío la supresión de la aparición de las fases cristalinas durante el procesamiento de vidrios metálicos por MA, en particular, debido a la complejidad experimentada por el volumen de material procesado en cuanto a las tasas de enfriamiento, que promueve la aparición no solo de fases cristalinas termodinámicamente

estables sino también fases metaestables. Esta situación podría resultar menos compleja en vidrios metálicos de alta estabilidad en la formación de vidrio, tales como vidrios metálicos base Zr [43] y/o en el uso de MA DMLS con láseres pulsados [44].

4. CONCLUSIONES

En el presente estudio, un polvo de vidrio metálico a base de Fe fue procesado mediante la técnica de manufactura aditiva de sinterización láser directa de metales (DMLS). Debido a la dificultad de controlar las condiciones de enfriamiento en el proceso DMLS, no se pudo obtener una pieza metálica 100% amorfa. Este estudio exploratorio revela que la densidad de energía, la velocidad del láser y la potencia del láser promueven la precipitación de diferentes fases en las muestras que logran ser fabricadas. En particular, las muestras preparadas a densidades de energía por debajo de 17 J/mm^3 pueden contener fase amorfa pero no tienen características mecánicas suficientes para lograr la fabricación de una pieza que siga fielmente un diseño CAD. Las muestras obtenidas a 23 J/mm^3 logran consolidarse y formar una pieza con estabilidad mecánica, pero la presencia de fase amorfa puede variar en función de la velocidad y potencia del láser. En general, se obtienen precipitados cristalinos cuando se logra consolidar una pieza bajo las condiciones estudiadas en el presente trabajo. Se requieren más estudios particulares que permitan profundizar sobre el efecto de los parámetros del proceso DMLS en la retención de la fase amorfa y/o en las propiedades físicas y químicas de las piezas obtenidas en relación con una posible aplicación.

5. AGRADECIMIENTOS



Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) en México y a su programa de Investigadores por México, proyecto 848 y 674. Se agradece a la empresa EPSON ATMIX CORPORATION por proveer el polvo metálico empleado en el presente estudio. Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Proyección Térmica CENAPROT y al consorcio de manufactura aditiva CONMAD por el apoyo a la fabricación y caracterización estructural de las muestras.

6. REFERENCIAS

- [1] F. Calignano, D. Manfredi, E. P. Ambrosio, S. Biamino, M. Lombardi, E. Atzeni, P. Fino, “Overview on additive manufacturing technologies”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 105, no. 4, pp. 593-612, 2017
- [2] B. Blakey-Milner, P. Gradl, G. Snedden, M. Brooks, J. Pitot, E. Lopez, A. Du Plessis, “Metal additive manufacturing in aerospace: A review”. *Materials & Design*, vol. 209, pp. 110008, 2021
- [3] A. J. Sheoran, A. Chandra, H. Kumar, *Biomedical Applications of Additive Manufacturing, Recent Advances in Mechanical Engineering*, Springer, 2021
- [4] V. Dhinakaran, R. Ramgopal, *Additive Manufacturing and Its Need, Role, Applications in the Automotive Industry. In Handbook of Research on Advancements in Manufacturing, Materials, and Mechanical Engineering*, IGI Global, 2021
- [5] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, “Additive manufacturing of metals” *Acta Materialia*, vol. 117, pp. 371-392, 2016
- [6] Y. Zhang, W. Jarosinski, Y. G. Jung, J. Zhang, *Additive manufacturing processes and equipment. In Additive Manufacturing*, Butterworth-Heinemann, 2018
- [7] C, Yan, Y. Shi, L. Zhaoqing, S. Wen, Q. Wei, *Selective Laser Sintering Additive Manufacturing Technology*, Academic Press, 2020
- [8] V. Bhavar, P. Kattire, V. Patil, S. Khot, K. Gujar, R. Singh, *A review on powder bed fusion technology of metal additive manufacturing. In Additive manufacturing handbook*, CRC Press, 2017
- [9] N. Sohrabi, J. Jhabvala, R. E. Logé, “Additive manufacturing of bulk metallic glasses—process, challenges and properties: a review”, *Metals*, vol. 11, no. 8, pp. 1279, 2021
- [10] A. L. Greer, *Metallic glasses*, Physical metallurgy, 2017
- [11] R. Aversa, D. Parcesepe, R. V. Petrescu, F. Berto, G. Chen, F. I. Petrescu, A. Apicella, “Processability of bulk metallic glasses”, *American Journal of Applied Sciences*, vol. 14, no. 2, pp. 294-301, 2017
- [12] R. Nowosielski, R. Babilas, “Fabrication of bulk metallic glasses by centrifugal casting method”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 20, no. 1-2, pp. 487-490, 2007
- [13] A. K. Jassim, A. S. Hammood, “Sustainable manufacturing process for bulk metallic glasses production using rapid solidification with melt spinning technique”, presented at International Conference on Material Science and Material Engineering MSME2014, 2017
- [14] N. Ciftci, N. Yodoshi, S. Armstrong, L. Mädler, V. Uhlenwinkel, “Processing soft ferromagnetic metallic glasses: on novel cooling strategies in gas atomization,



hydrogen enhancement, and consolidation”, *Journal of Materials Science & Technology*, 59, 26-36, 2020

[15] S. Gravier, G. Kapelski, M. Suéry, J. J. Blandin, J. J., “Thermoplastic forming of bulk metallic glasses”, *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 3, no. 2, pp. 180-187, 2012

[16] D. G. Mastropietro, J. A. Moya, “Design of Fe-based bulk metallic glasses for maximum amorphous diameter (Dmax) using machine learning models”, *Computational Materials Science*, vol. 188, pp. 110230, 2021

[17] G. Kumar, A. Desai, J. Schroers, “Bulk metallic glass: the smaller the better”, *Advanced materials*, vol. 23, no. 4, pp. 461-476, 2011

[18] J. E. Garcia-Herrera, J. Henao, D. G. Espinosa-Arbelaez, J. M. Gonzalez-Carmona, C. Felix-Martinez, R. Santos-Fernandez, J. Corona-Castuera, J. M. Alvarado-Orozco, C. A. Poblano-Salas, “Laser Cladding Deposition of a Fe-based Metallic Glass on 304 Stainless Steel Substrates”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 968-971, 2022

[19] J. Henao, A. Concustell, S. Dosta, N. Cinca, I. G. Cano, J. M. Guilemany, “Influence of the substrate on the formation of metallic glass coatings by cold gas spraying”, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 25, no. 5, pp. 992-1008, 2016

[20] I. Yadroitsev, I. Smurov, “Selective laser melting technology: from the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape”, *Physics Procedia*, vol. 5, pp. 551-560, 2010

[21] J. M. Z. Pérez, J. Corona-Castuera, C. Poblano-Salas, J. Henao, A. H. Hernández,

“On the manufacturability of Inconel 718 thin-walled honeycomb structures by laser powder bed fusion”, *Rapid Prototyping Journal*, 2021

[22] MDI, JADE 6 (Computer software), Materials Data, Livermore, CA, USA, 2002

[23] S. D. Gates-Rector, T. N. Blanton, “The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database”, *Powder Diffraction*, vol. 34, pp. 352-60, 2019

[24] T. Fedina, J. Sundqvist, J. Powell, A. F. Kaplan, “A comparative study of water and gas atomized low alloy steel powders for additive manufacturing”, *Additive Manufacturing*, vol. 36, pp. 101675, 2020

[25] S. Lagutkin, L. Achelis, S. Sheikhaliev, V. Uhlenwinkel, V. Srivastava, (2004), “Atomization process for metal powder”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 383, no. 1, pp. 1-6, 2004

[26] J. C. Oh, T. Ohkubo, Y. C. Kim, E. Fleury, K. Hono, K., “Phase separation in Cu₄₃Zr₄₃Al₇Ag₇ bulk metallic glass”, *Scripta materialia*, vol. 53, no. 2, pp. 165-169, 2005

[27] J. C. Qiao, J. M. Pelletier, “Crystallization kinetics in Cu₄₆Zr₄₅Al₇Y₂ bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC)”, *Journal of non-crystalline solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2590-2594, 2011

[28] F. Huyan, R. Larker, R. Rubin, P. Hedström, “Effect of solute silicon on the lattice parameter of ferrite in ductile irons”, *ISIJ international*, vol. 54, no. 1, pp. 248-250, 2014

[29] G. Ouyang, X. Chen, Y. Liang, C. Macziewski, J. Cui, “Review of Fe-6.5 wt.% Si high silicon steel—A promising soft



magnetic material for sub-kHz application”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 481, pp. 234-250, 2019

[30] I. Ohnuma, S. Abe, S. Shimenouchi, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, “Experimental and thermodynamic studies of the Fe–Si binary system”, *ISIJ international*, vol. 52, no. 4, pp. 540-548, 2012

[31] J. H. Jang, I. G. Kim, H. K. D. H. Bhadeshia, “Substitutional solution of silicon in cementite: A first-principles study”, *Computational Materials Science*, vol. 44, no. 4, pp. 1319-1326, 2009

[32] S. Ikhmayies, “Thermo-calc of the phase diagram of the Fe–Si system”, In TMS Annual Meeting & Exhibition, Springer, Cham, 2018

[33] O. K. von Goldbeck, *IRON—Binary Phase Diagrams*, Cham, 1982

[34] A. Forsberg, J. Ågren, *Thermodynamics, Phase Equilibria and Martensitic Transformation in Fe-Mn-Si Alloys*, MRS Online Proceedings Library (OPL), 246, 1991

[35] A. Concustell, J. Henao, S. Dosta, N. Cinca, I. G. Cano, J. M. Guilemany, “On the formation of metallic glass coatings by means of Cold Gas Spray technology”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 651, pp. 764-772, 2015

[36] S. Pauly, L. Löber, R. Petters, M. Stoica, S. Scudino, *et al.*, “Processing metallic glasses by selective laser melting”, *Mater Toda.*, vol. 16, pp. 37-41, 2013

[37] H. Liu, Q. Jiang, J. Huo, Y. Zhang, W. Yang, X. Li, “Crystallization in additive manufacturing of metallic glasses: A review”, *Additive Manufacturing*, vol. 36, pp. 101568, 2020.

[38] X. Y. Wang, Z. Liu, P. H. Chong, «Effect of overlaps on phase composition and crystalline orientation of laser-melted surfaces of 321 austenitic stainless steel”, *Thin Solid Films*, vol. 453–454, pp. 72–75, 2004

[39] B. Zheng, Y. Zhou, J. E. Smugeresky, E. J. Lavernia, “Processing and behavior of Fe-based metallic glass components via laser-engineered net shaping”, *Metall Mater Trans*; vol. 40, pp. 1235-1245, 2009

[40] G. Yan, X. Lin, F. Liu, Q. Hu, L. Ma, *et al.*, “Laser solid forming Zr-based bulk metallic glass”, *Intermetallics*, vol. 22, pp. 110-115, 2012

[41] Y. Zhang, X. Lin, X. Gao, X. Su, S. Luo, W. Huang, “Crystallization mechanism of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ metallic glass in an extended range of heating rates”, *Intermetallics*, vol. 136, pp. 107256, 2021

[42] T. Paul, A. Singh, K. C. Littrell, J. Ilavsky, S. P. Harimkar, “Crystallization mechanism in spark plasma sintered bulk metallic glass analyzed using small angle neutron scattering”, *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1-11, 2020

[43] J. J. Marattukalam, V. Pacheco, D. Karlsson, L. Riekehr, J. Lindwall, F. Forsberg, B. Hjärvarsson, “Development of process parameters for selective laser melting of a Zr-based bulk metallic glass”, *Additive Manufacturing*, vol. 33, pp. 101124, 2020

[44] Ł. Żrodowski, B. Wysocki, R. Wróblewski, A. Krawczyńska, B. Adamczyk-Cieślak, J. Zdunek, W. Świążkowski, “New approach to amorphization of alloys with low glass forming ability via selective laser melting”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 771, pp. 769-776, 2019

