



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFFECTO DE LA PRESIÓN Y EL CONTENIDO DE NÍQUEL EN LAS ALEACIONES DE CU-AL-NI CON MEMORIA DE FORMA, FABRICADAS A PARTIR DE FUNDICIÓN LÁSER

STEFAN FRANCISCO NIEDBALSKI IHL

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería.

Profesor Supervisor:
JORGE RAMOS GREZ

Santiago de Chile, Agosto, 2016

© 2016, Stefan Francisco Niedbalski Ihl



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFFECTO DE LA PRESIÓN Y EL CONTENIDO DE NÍQUEL EN LAS ALEACIONES DE CU-AL-NI CON MEMORIA DE FORMA, FABRICADAS A PARTIR DE FUNDICIÓN LÁSER

STEFAN FRANCISCO NIEDBALSKI IHL

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

JORGE RAMOS G.

MAGDALENA W.

ALICIA DURÁN C.

ALFREDO SERPELL B.

Para completar las exigencias del grado de
Magister en Ciencias de la Ingeniería.

Santiago de Chile, Agosto, 2016

A mis Padres, mis hermanos, mi novia, mis amigos y sobre todo a Dios, que sin ellos nunca hubiera podido terminar, mi carrera y este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero agradecer a Dios por la oportunidad que me dio de estudiar en esta universidad y haberme dado las capacidades, las fuerzas y el apoyo de muchos seres queridos, para poder lograr terminar mi carrera y el magister que estoy realizando.

Quiero agradecer también especialmente a mis padres Sergio y Margret, que si no hubiera sido por su apoyo y paciencia me hubiera sido imposible enfrentar este proyecto. Estoy también muy agradecido a mi novia Angeli Lopez y su familia, por ayudarme y escucharme en los momentos más complicados, además de tener siempre una palabra de ánimo o consuelo en los momentos que no veía el fin de esta etapa. Agradezco el apoyo y confianza en mis capacidades de parte de mis hermanos Sergio, Cristopher y Derek, que nunca dudaron que podría terminar mi carrera.

Mis sinceros agradecimientos a mis amigos de toda la vida, tanto del colegio la universidad, los scouts y la iglesia, que han demostrado un cariño y amistad que me mantuvieron a flote durante mi tesis. Junto con ellos quiero también agradecer de forma especial a mis líderes en la iglesia, que con su ejemplo y guía espiritual me hicieron comprender y sacar el máximo provecho a mi paso por la universidad.

Tomo la oportunidad de agradecer a todas las personas que trabajan en el departamento de Ingeniería Mecánica y Metalurgia, por su buena disposición, animo, cariño y preocupación que tuvieron conmigo, en especial a Gloria, Alejandra, Rene, Katherine, Patricio, José, Manuel y Miguel Ángel. Además, quiero agradecer a Alicia, por su ánimo y deseo de apoyarme en lo que necesitare.

Quiero expresar también mi profunda gratitud al profesor Jorge Ramos, por su apoyo, consejo, tiempo, guía y confianza que expreso durante todo este trabajo, estando seguro que sin él no hubiese podido culminar mi tesis.

Finalmente, quiero agradecer nuevamente a Dios, por todas estas personas que puso en mi vida durante estos años de estudio, ya que gracias a ellas he llegado hasta aquí y a lo que soy hoy, y por las bendiciones que me ha dado, que demuestran en parte el gran amor que tiene.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. HIPÓTESIS	3
1.2. OBJETIVOS.....	3
1.2.1. OBJETIVOS GENERALES.....	3
1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.3. ALCANCES.....	4
2. MARCO TEORICO	5
2.1. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA	5
2.1.1. SUPERELASTICIDAD.....	6
2.1.2. EFECTO DE MEMORIA DE FORMA SIMPLE Y DOBLE.....	10
2.1.3 EFECTO GOMA	12
2.2. FUNDICIÓN DE LÁSER SELECTIVA Y SINTERIZADO DE LASER SELECTIVO	13
2.2.1. DIFERENCIAS ENTRE SLS Y SLM.....	16
2.2.2. PARAMETROS DE SLS/SLM	17
3. MARCO EXPERIMENTAL	20
3.1. GENERACIÓN DE MUESTRA	21

3.2. ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA MUESTRA	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. COMPOSICIÓN Y MICROESTRUCTURA	27
4.1.1. ANÁLISIS DE OXIGENO.....	27
4.1.2. ANÁLISIS SEM Y EDS.....	28
4.1.3. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA.....	30
4.1.4. MICROTOMOGRFIA.....	33
4.1.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
4.2. DUREZA.....	39
4.3. TEMPERATURAS DE CAMBIO DE FASE.....	40
5. CONCLUSIONES	45
6. FUTURAS INVESTIGACIONES	46
7. BIBLIOGRAFIA	47
ANEXO	51
A. DETALLE DE LOS POLVOS, SEM Y EDS.....	52
B. METALOGRAFIAS, MICROTOMOGRFIA Y DUREZA	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Tipos de matrices y martensitas (Peña Andrés, 200, p. 25).....	9
Tabla 2-2: Categorías de los parámetros involucrados que afectan el SLS y SLM (Spears and Gold, 2016).....	19
Tabla 3-1: Cálculo del contenido del material a agregar para la generación de muestras, suponiendo una aleación de Cu-14.2 wt.% Al- 3 wt.% Ni.	22
Tabla 4-1: Contenido de oxígeno en las muestras.	28
Tabla 4-2: Ángulos de difracción experimental de las muestras.	38
Tabla A-1: Composición por peso de los polvos elementales determinado por el análisis EDX.	52
Tabla A-2: Análisis EDS de la superficie de las muestras en wt%.....	53
Tabla B-1: Dureza Vickers de las muestras fabricadas.....	58
Tabla B-2: Temperaturas de transformación.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Metalografía de Cu-Al14.2-Ni3 a 1 bar, estructura martensítica visible.	5
Figura 2-2: Mecanismo de la superelasticidad. (a) Esquema de una curva típica superelástica de esfuerzo y deformación. (b) esquema del arreglo atómico en los tres estados de la muestra, marcados como p, q, r, s, A, y B en la curva de tensión vs deformación (Tsuchiya, 2011, p. 11).	7
Figura 2-3 : Curva Tensión vs Deformación a temperatura ambiente, Nitinol comercial. (a) Zona elástica austenita, (b) Transformación de la austenita a martensita, (c) Zona elástica de la martensita, (d) Zona plástica de la martensita. Creación propia.	8
Figura 2-4: Corte de la sección vertical del diagrama de fases para el sistema Cu-Al-Ni con un 3% en masa de Ni (Peña Andrés, 200, p. 47).	9
Figura 2-5: Curva tensión vs deformación, nitinol comercial a temperatura ambiental sometido a carga y descarga.	10
Figura 2-6: Efecto de memoria de forma simple (<i>one-way</i>) y doble (<i>two-way</i>), en sus cristales (Mohd Jani <i>et al.</i> , 2014).	12
Figura 2-7: Esquema de la manufactura aditiva. (a) Proceso aditivo esquema computacional (b) Esquema del proceso (Olakanmi <i>et al.</i> , 2015).	14
Figura 2-8: Ilustración de un proceso típico SLS o SLM (Spears and Gold, 2016).	15
Figura 2-9: Proceso de sinterizado (Sintering in the Powder Metallurgy Process, website).	16
Figura 2-10: Transferencia de calor en fase líquida y sólida del proceso SLM (Spears and Gold, 2016).	17
Figura 3-1: Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), de aleaciones de Cu-Al-Ni, con un 3 wt.% níquel y 14.2 wt.% (a), 14.8 wt.% (b), y 14.9 wt.% (c) de aluminio, con una potencial de láser de 232 W durante, 0.3 s, 0.5 s y 1 s (Reyes, 2015).	21
Figura 3-2: Montaje experimental utilizado (Reyes, 2015).	23
Figura 3-3: Implementos utilizados en la elaboración de las muestras. (a) balanza analítica, (b) crisol cerámico, (c) horno de vacío Edwards y (d) laser de iterbio.	24

Figura 3-4: Aparatos utilizados en el análisis de la muestra. (a) microCT, (b) cierra de baja velocidad diamantada, (c) DSC, (d) microscopio óptico y (e) microdurímetro.....	26
Figura 4-1: Concentración porcentual de aluminio (a) y níquel (b) en peso en la superficie de la muestras. Determinado por EDS	29
Figura 4-2: Imágenes SEM y EDS de la superficie de las muestra con un 3 wt.% de Ni a (a) 2 bar y (b) 1 bar. Imagen SEM, distribución del cobre amarillo, distribución de aluminio azul, distribución del níquel púrpura y distribución del oxígeno verde.....	30
Figura 4-3: Metalografías a 100x de las aleaciones Cu-14.2 Al-2 wt.% Ni, 3 wt.% Ni y 4 wt.% Ni a 2 bar, 1 bar y 0 bar, presión relativ	32
Figura 4-4: Metalografías de las aleaciones Cu-14.2 wt.% Al-2 wt%. Ni a 2 bar obtenidas.	33
Figura 4-5: Microtomografía de las aleaciones Cu-14.2 wt.% Al-2 wt.% Ni y 4 wt.% Ni, a 0 bar y 2 bar. Cortes seleccionados de forma lateral a 12%, 24%, 36%, 48% 60%, 72% y 84% con respecto al largo total. Posicionadas con la zona de impacto del láser hacia arriba (L) y la cama de polvo hacia abajo (C).....	36
Figura 4-6: Patrón difracción de rayos x. Muestras (a) 4 wt.% Ni a 3 bar, (b) 3 wt.% Ni a 1 bar, (c) 2 wt.% Ni a 2 bar, (d) 1 bar y (0) 2 bar.	38
Figura 4-7: Patrón de difracción de rayos X de un espécimen de Cu-13wt.% Al-3.5 wt.% Ni y Cu-13 wt.% Al-3.5 wt.% Ni-0.7 wt.% Co (Wee <i>et al.</i> , 2015).	39
Figura 4-8: Micro dureza Vickers aleaciones Cu-Al-Ni. (a)Resumen de los resultados de Reyes (2015) y (b) dureza de aleaciones con distinto contenido de Ni en 0 bar, 1 bar y 2 bar, presión relativa.	40
Figura 4-9: DSC curvas realizadas con una velocidad de escaneo de 20°C/min, de las aleaciones fundidas a diferentes presiones: (a) 2 wt.% Ni, (b) 3 wt.% Ni, (c) 4 wt.% Ni.....	43
Figura 4-10: Relación entre la presión y el punto A_s del promedio de las muestras con un contenido de 2 wt.%, 3 wt.% y 4 wt.% Ni.	44
Figura A-1: Imágenes del SEM de los polvos metálicos antes de ser fundidos.	52

Figura A-2: Imágenes SEM de la martensita maclada la superficie de una muestra de la aleación Cu-14.2 Al-4 Ni a 0 bar presión relativa a distintas magnificaciones.	53
Figura B-1: Metalografías 100x. Muestras Ni 2% a (a) 2 bar, (b) 1 bar y (c) 0 bar.	54
Figura B-2: Metalografías 100x. Muestras Ni 3% a (a) 2 bar, (b) 1 bar y (c) 0 bar.	55
Figura B-3: Metalografías 100x. Muestras Ni 4% a (a) 2 bar, (b) 1 bar y (c) 0 bar.	56
Figura B-4: Reconstrucción de las muestras con la microtomografía. (a) 2% Ni 0 bar, (b) 2% Ni 2 bar, (c) 4%Ni 0 bar y (d) 4%Ni 2 bar.	57
Figura B-5: Resumen de los puntos de cambio de fase de las diversas muestras.	59

RESUMEN

La presente investigación se origina con el objetivo complementar los resultados del trabajo de Reyes (2015), para mejorar el procedimiento y la obtención de materiales con memoria de forma (SMA), que presenten propiedades similares, pero a un menor costo en relación a las materias primas que las aleaciones de TiNi, mediante la fundición de láser selectiva. Con el fin último en ir avanzando para obtener un material adecuado para diversas aplicaciones como los sistemas de disipación sísmica. Para ello se escogieron tres aleaciones Cu-Al-Ni, ocupando como base la aleación de Cu-14.2 wt.% Al- 3 wt.% Ni de Reyes (2015).

El procedimiento consistió en ocupar polvos metálicos mezclados de forma manual para obtener tres aleaciones con contenidos de níquel distintos, para ser luego fundidas mediante un láser a una potencia fija, en tres atmósferas distintas. Fueron estudiados los efectos de la presión y del contenido de níquel de las muestras creadas.

Se logró apreciar que tanto el contenido del níquel como la presión tienen un efecto en la transformación de fase térmica de las muestras, la dureza, su contenido de oxígeno, las fases generadas y el tamaño y cantidad de poros que puede producir este tipo de procesos. Por otro lado, se pudo determinar que la presión no afecta de manera considerable la estructura atómica del material y que la fase madre de él posiblemente es la β_1 .

Los resultados de este trabajo pueden servir como base para ir optimizando los parámetros involucrados en la fundición de láser selectivo y en la generación de muestras con memoria de forma en base a polvos.

Palabras Claves: Aleaciones con memoria de forma, SMA, fundición láser selectiva, SLM, Aleación Cu-Al-Ni, efecto de la presión, transformación martensítica, transformación austenítica.

ABSTRACT

This research looks after the improvement in the procedure of the obtaining of shape memory alloys (SMA) under selective laser melting. In this research the chosen compounds are Cu alloys, using as base the Cu-Al- Ni alloy. These alloys can show a higher elastic range point and at a lower a lower associated manufacturing cost when compare with than the Ti-Ni alloys.

The experimental procedure was done using, manually mixed elemental powder, in order to obtain three alloys with different content of nickel. These alloys were then melted by a laser, under three different argon atmospheres. Then the effect of the pressure and the nickel in the created samples were then studied under a comprehensive materials characterization.

The research has shown that, both the nickel content and the pressure have an effect in the thermal transformation phase of the result solid samples, in the hardness, in the content of oxygen, in the generated phases and in the size and number of pores observed in the bulk. In the other site, it could determine that the pressure does not considerably affect the atomic structure of the material and that the matrix of the material is possibly β_1 .

The results of this work can be used as a first step to optimize the parameters involved in the selective laser melting (SLM) process and in the generation of 3D specimens having shape memory effect based on Cu metallic powder.

Keywords: Shape memory alloys, SMA, selective laser melting, SLM, Cu-Al-Ni alloys, pressure effect, martensitic transformation, austenitic transformation.

1. INTRODUCCIÓN

El efecto de memoria de forma se refiere a materiales metálicos y no-metálicos, que son capaces de recuperar su forma original, luego de una deformación que sobrepasa su límite elástico al ser inducidos mediante un estímulo externo específico. Para el caso de las aleaciones metálicas con memoria de forma o *shape memory alloys* (SMA), el efecto se desarrolla por un cambio de fase de la estructura cristalina del material pasando de un estado martensítico previo al estímulo, hacia uno austenítico durante este y volviendo a su estructura original martensítica posterior al proceso. Los principales estímulos que pueden generar este cambio de fase son la temperatura o los campos magnéticos (Mohd Jani *et al.* 2014).

Otro efecto que presentan los SMA, en su estado austenítico, es una elasticidad de gran tamaño denominada súperelasticidad o pseudoelasticidad. Este efecto permite que las piezas se deformen en la mayoría de los casos entre un 8% y 10% en un estado elástico sin llegar a plastificar, incluso alcanzando en algunas aleaciones deformaciones elásticas por sobre el 14% (Qiu y Zhu , 2014). Debido a estas propiedades y a la capacidad que tienen las SMA de eliminar las tensiones residuales de las piezas al calentarlas por sobre los 800°C, se han ido desarrollando investigaciones y aplicaciones en diversas áreas, siendo una de las más importantes la medicina.

La primera aleación que se detectó con estas propiedades fue la de oro cadmio (Au 47.5 Cd) en el año 1951, por Chang and Read (Peña Andrés, 2000, p. 3). No fue hasta 1961 que mediante el descubrimiento de estas cualidades en las aleaciones de titanio níquel (Lagoudas, 2008,p 5), comúnmente llamadas nitinol, que el desarrollo científico e industrial comenzó. Lo anterior se debió a que ellas presentan una mayor estabilidad de la martensita que el resto de estas aleaciones, evitando de esta manera un cambio de ella y su estructura a través del tiempo o la temperatura, permitiendo que los SMA en base a titanio níquel presenten un efecto de memoria de forma más estable que el resto de los SMA (Mohd Jani *et al.* 2014). Además, las aleaciones de titanio níquel presentan una

gran resistencia y la capacidad de ser biocompatibles, permitiendo su uso en el área aeroespacial y biomédica.

A pesar de estas cualidades, debido a su relativamente alto costo de procesamiento, se ha optado por investigar otras aleaciones con memoria de forma que presentan una menor estabilidad en el tiempo de la memoria de forma y resistencia, pero que tienen otras cualidades atractivas. Un ejemplo de ellas son las aleaciones en base a Cobre y en específico las de Cu-Al-Ni. Estas aleaciones por lo general son más económicas que las de Ti-Ni, presentan una mayor conductividad eléctrica y térmica (Peña Andrés, 2000, p. 4), y además en algunos casos se puede obtener una doble transformación martensítica inducida por esfuerzos, permitiendo un mayor efecto de superelasticidad. Estas cualidades que presentan las aleaciones de cobre las han hecho ser consideradas como materiales adecuados para los sistemas de disipación sísmica, como lo plantea el trabajo de Reyes (2015), entre otras.

Uno de los métodos investigados y desarrollados en los últimos años en torno a la generación de aleaciones con memoria de forma es el sinterizado y fundición láser selectivo, que permitirían generar productos con formas y características únicas, imposible con otros métodos (Yap *et al.* 2013). A pesar de esta cualidad este procedimiento se ve desfavorecido por la gran cantidad de parámetro que presenta al generar las piezas, complejizando todo el procedimiento de fundición o sinterizado. Estos parámetros, las propiedades de las aleaciones y la relación que estos tienen entre sí, no han sido estudiados a cabalidad, menos aún para las aleaciones de Cu con memoria de forma.

Este trabajo busca ahondar más en el desarrollo y generación de una pieza Cu-Al-Ni con memoria de forma, creada por medio de fundición de láser selectiva. Para ello se utilizaron como base los resultados obtenidos de trabajo de Reyes (2015), que propone un método distinto al comercial, en los cuales se pudo apreciar un mayor *peak* en el cambio de fase martensítico a austenítico en la aleación de Cu-14.2 wt.% Al-3 wt.% Ni fabricada con una potencia de laser igual a 231 W durante 0.3 s, por sobre el resto de las aleaciones generadas. Para complementar estos resultados se varió tanto el contenido de níquel de esta aleación, como la presión a la que se encontraba la muestra al momento del disparo del láser. Posteriormente se evaluaron los efectos de estos parámetros sobre algunas de las

propiedades que presenta esta aleación. A continuación, se presentará el desarrollo y los fundamentos del trabajo, en conjunto con los resultados, análisis y conclusiones obtenidos.

1.1. HIPÓTESIS

La hipótesis de este trabajo es que en el proceso de fabricación de las aleaciones con memoria de forma entorno a Cu asistidas por láser, es posible determinar una relación entre los cambios de presión de la atmósfera de la cámara de sinterizado al momento de accionar el láser y las propiedades del material generado como la dureza, porosidad, temperatura de transformación de fase, entre otras. Junto a la variación de la presión, para el caso específico de esta aleación de Cu-Al Ni, se plantea también que las propiedades de estas aleaciones varían con el contenido de níquel y que podrían percibirse efectos acentuados con la variación de la presión de la cámara.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVOS GENERALES

En concordancia con la hipótesis propuesta, el objetivo general de esta tesis es poder reproducir 3 aleaciones de cobre-aluminio-níquel con contenidos de níquel distinto que presenten el efecto memoria de forma, además de una microestructura con propiedades diferenciadas entre ellas.

1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentro de los objetivos específicos se encuentran los siguientes:

- i) Implementar un procedimiento que permita sinterizar este tipo de materiales a distintas presiones y con porcentajes diferentes de níquel.
- ii) Comparar los resultados obtenidos por Reyes (2015) con los de este trabajo.
- iii) Identificar parámetros que puedan disminuir la dureza de este tipo de material y la relación que pueden tener ellos con el cambio de fase.
- iv) Detectar el efecto que presentan tanto el níquel como la presión en la porosidad.
- v) Dejar establecido el camino a seguir para poder lograr una aleación con memoria de forma de Cobre con una menor fragilidad y una temperatura de transformación de fase menor.

1.3. ALCANCES

Este trabajo no pretende generar una pieza de un tamaño y geometría apto para un análisis de tracción simple u otro de tamaño equivalente, sino que solo muestras de un tamaño apto para el análisis de su microestructura, dureza y cambios de fase. Para ello se aplicaron disparos en un estado estático (sin barrido) del láser en las muestras. Sin embargo, este trabajo debe servir como un paso previo para el sinterizado de láser selectivo de una pieza de Cu-Al-Ni con memoria de forma que presente un estado austenítico de fase a temperatura ambiente. Debido a lo anterior, aún quedan varios factores que analizar de este proceso en futuras investigaciones.

2. MARCO TEORICO

2.1. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma presentan 3 cualidades que les permiten tener una mayor resistencia a los esfuerzos y a las cargas cíclicas, además de un comportamiento térmico y estructural, que las definen. Estas cualidades son: i) la transformación de fases a baja temperatura de la martensita a una fase austenítica o β de forma reversible, ii) la transformación de fase austenítica a martensítica inducida por esfuerzos y iii) la ordenación de la martensita (Huang, 1998, p.20-23). Todas ellas se deben a la estructura martensítica que caracteriza a este tipo de aleaciones, como se logra apreciar en la Figura 2-1, en forma de líneas o “W”. La martensita en este caso a diferencia de la que se encuentra comúnmente en las aleaciones de acero, no está anclada en su microestructura y presenta una menor expansión volumétrica que la del acero, permitiendo con ello las cualidades ya mencionadas.

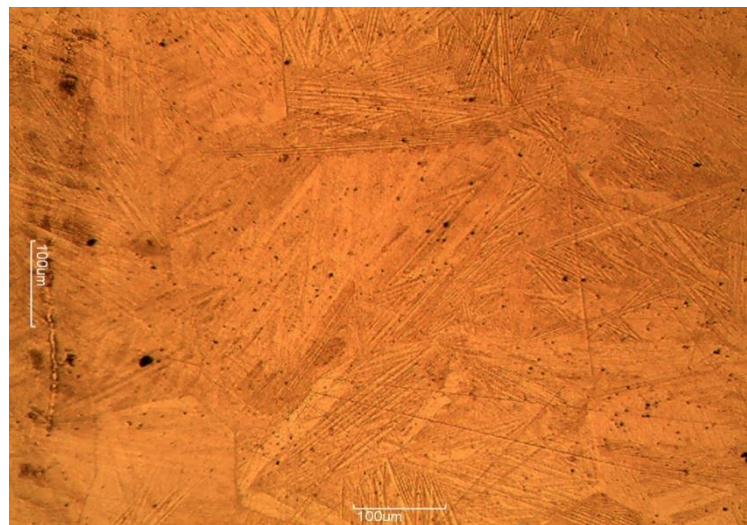


Figura 2-1: Metalografía de Cu-Al14.2-Ni3 a 1 bar, estructura martensítica visible.

Estas cualidades desencadenan en las propiedades típicas de la mayoría de estas aleaciones: superelasticidad, el efecto de memoria de simple y doble, y el efecto goma (Peña Andrés, 2000, p. 26-36). Lo que se describe con más detalle a continuación.

2.1.1. SUPERELASTICIDAD

El efecto de superelasticidad, se basa en la capacidad que tienen los SMA para deformarse de forma elástica hasta sobrepasar los límites del rango elástico comunes en los metales. Como ya se mencionó anteriormente, algunos SMA pueden tener un rango elástico por sobre el 14%. Por lo general los SMA que presentan estructuras monocristalinas, son capaces de llegar a mayores deformaciones elásticas que sus símiles policristalinos; pero si las muestras que presentan policristales son generadas mediante una solidificación direccionada, como las que se podrían realizar con el láser, su rango elástico podría volverse mayor en comparación con las que tienen una solidificación común (Yuan *et al.*, 2015).

Este efecto está estrechamente relacionado con la capacidad de memoria forma que tienen los SMA, ya que ambos aparecen en el estado austenítico del material; en el caso de la memoria de forma entre el rango de temperatura en que la austenita se comienza a formar (A_s) y cuando termina su transformación (A_f), y para el caso de la superelasticidad (en una situación óptima) posterior a A_f . En ambos casos el cambio de fase permite su existencia.

Para la propiedad específica de superelasticidad, el cambio de fase se produce al aplicar tensiones en el material que inducen a la austenita a transformarse en martensita, siendo ésta distinta a la inducida de forma térmica. Este cambio de fase ocurre sin una difusión de los átomos, sino mediante un cambio del ordenamiento de la red como se aprecia en la Figura 2-2. El cambio producido es reversible, permitiendo que el material vuelva a su estado previo y con ello a su forma, a menos que sobrepase el rango elástico de la martensita. En la Figura 2-3, se muestra la curva tensión vs deformación de una

aleación de titanio níquel comercial, donde se logran apreciar las zonas de transformación austenítica y los estados elástico y plástico de esta aleación, bajo tensión uniaxial.

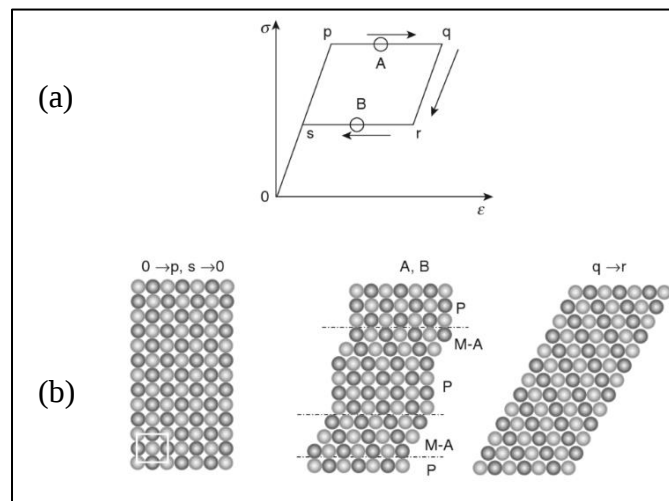


Figura 2-2: Mecanismo de la superelasticidad. (a) Esquema de una curva típica superelástica de esfuerzo y deformación. (b) esquema del arreglo atómico en los tres estados de la muestra, marcados como p, q, r, s, A, y B en la curva de tensión vs deformación (Tsuchiya, 2011, p. 11).

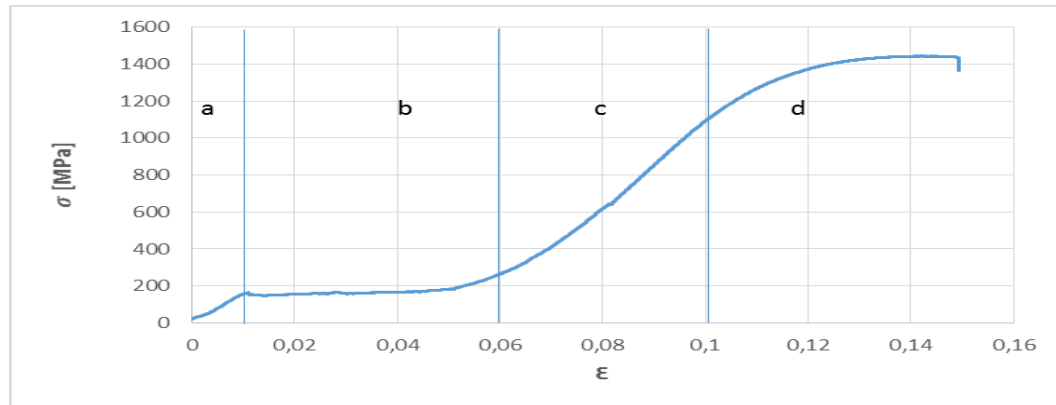


Figura 2-3 : Curva Tensión vs Deformación a temperatura ambiente, Nitinol comercial.

(a) Zona elástica austenita, (b) Transformación de la austenita a martensita, (c) Zona elástica de la martensita, (d) Zona plástica de la martensita. Creación propia.

Cabe destacar que existen ciertos SMA con una doble transformación de fase, como en algunas aleaciones Cu-Al-Ni monocristalinas, que les permite alcanzar deformaciones elásticas cercanas al 25% (Qiu y Zhu, 2014). Esta aleación luego de la transformación de austenita a martensita inducida por esfuerzo, siendo para el caso del Cu-Al-Ni una transformación de β_1 austenita a β_1' martensita, presenta una segunda transformación inducida por esfuerzo a un tipo distinto de martensita, a partir de la ya modificada, pasando de β_1' a α_1' que es una fase martensítica, para las aleaciones de cobre mencionadas (Hidekaz *et al.*, 1985).

En relación a lo anterior es importante entender que existen varios tipos de matrices y estructuras martensítica dentro de los diversos SMA, además de la posibilidad de coexistir otro tipo de fases en la aleación que afectan sus propiedades y las capacidades que tienen ellas de transformación. Tabla 2-1 indica las posibles matrices y tipos de martensitas asociadas a ellas en las aleaciones con memoria de forma. Figura 2-4 muestra un diagrama de fase para las aleaciones de Cu-Al-Ni, para un contenido de níquel igual al 3 wt.%.

Tabla 2-1: Tipos de matrices y martensitas (Peña Andrés, 200, p. 25).

Fase	Simbolo	Empaquetamiento	Secuencia	Cristalografia	Estructura	Schoen	Sistema
Matriz	Martensita	Ramsdell	Zhdanov	Struktur report	Grupo espacial N M	-files	cristalográfico N M
β	α' β' γ' γ''	3R 9R 2H 4H	(1) ₃ (21) ₃ (11) (22)	A2 A1 A3	Im3m Fm3m R3m P6 ₃ /mmc P6 ₃ /mmc	O _h ³	Cubic Cubic Trigonal Hexagonal Hexagonal
β_1	$\alpha'1$ $\beta'1$ $\beta''1$ $\gamma'1$ $\gamma''1$	6R 7R 18R ₁ 18R ₂ 18R+2H or 3R 2H (N or M) 4H	(1) ₆ (61) ₂ (21) ₆ (1131) ₃ (11) (22)	DO ₃	Fm3m I2/m P2/m I2/m I2/m Pnmm Pnmm	O _h ³	Cubic Monoclinic Monoclinic Monoclinic Monoclinic Orthorhombic orthorhombic
β_2	$\alpha'2$ $\alpha'2$ $\beta'2$ $\beta'2$ $\gamma'2$	3R (M) 3R (N) 9R (M) 9R (N) 2H (N or M)	(1) ₃ (1) ₃ (21) ₃ (21) ₃ (11)	B2	Pm3m P2/m P4/mmm P2/m P2/m Pmma	O _h ¹	Cubico Monoclinico Tetragonal Monoclinico monoclinico
β_3	$\alpha'3$ $\beta'3$ $\gamma'3$	6R 18R 2H (N or M)	(1) ₆ (21) ₆ (11)	L2 ₁	Fm3m I2/m I2/m Pnmm	O _h ³	Cubic Monoclinic Monoclinic orthorhombic

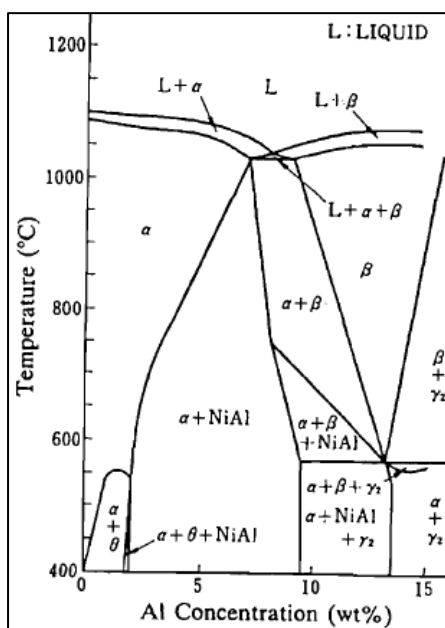


Figura 2-4: Corte de la sección vertical del diagrama de fases para el sistema Cu-Al-Ni con un 3% en masa de Ni (Peña Andrés, 200, p. 47).

Existe también un efecto de superelasticidad de los SMA entre el punto A_s y A_f o bien cuando la martensita se comienza a formar (M_s) y cuando se termina de formar (M_f), inducido por la temperatura. En este caso no se presenta un efecto de superelasticidad completo, debido a que solo se induce una transformación de fase de la austenita contenida hasta el momento, provocando un comportamiento mixto de las dos fases que conviven. La Figura 2-5 ejemplifica se ve un comportamiento plástico al cargar y descargar el material, a pesar de estar en una zona elástica del material.

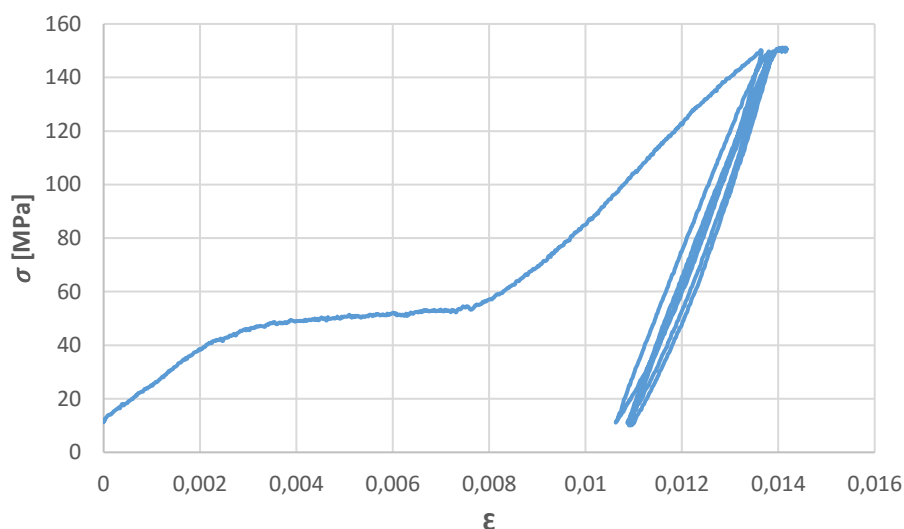


Figura 2-5: Curva tensión vs deformación, nitinol comercial a temperatura ambiental sometido a carga y descarga.

2.1.2. EFECTO DE MEMORIA DE FORMA SIMPLE Y DOBLE

El efecto de memoria de forma simple (EMS) se basa en la capacidad que tiene este tipo de aleaciones para recuperar su forma original posterior a una deformación

plástica. La recuperación de su estructura está relacionada tanto con el cambio de fase así como con las propiedades de la martensita maclada (*twinned*).

La martensita maclada es aquella que se encuentra a temperaturas inferiores a M_f , antes que el material haya sufrido algún tipo de deformación inducida por tensiones externas. Este tipo de martensita toma este nombre debido a las maclas que la conforman. Esta estructura cristalina luego de que se le aplique una tensión externa de sobre el límite elástico del material, comienza a reordenar las maclas, formando un nuevo tipo de martensita denominada demaclada (*detwinned*), siendo un cambio reversible si es que la pieza es calentada por sobre la temperatura A_f y posterior a eso enfriada hasta M_f . Este proceso permite que el cambio de fase reordene la estructura del material a su estado original guardado en la fase β , siempre y cuando no se vea afectado el límite de macla, de lo contrario esta propiedad se vería limitada, ya que este efecto se base en el desplazamiento de este límite (Peña Andrés, 2000, p. 39). En la Figura 2-6 se puede ver lo explicando anteriormente, donde el límite de macla inicial de la martensita maclada se mantiene al pasar a la demaclada, pero cambiando su posición en la demaclada y así alterando la figura.

La forma que posee la pieza en su estado de martensita *twined* puede ser programada mediante tratamientos termomecánicos, permitiendo mantener ciertas deformaciones luego del proceso de recuperación de forma. Existen además otros tratamientos de esta índole que permiten que el material tenga una forma determinada al momento de pasar al estado austenítico y otra cuando se encuentra en el martensítico, generado así el efecto de doble memoria de forma (EMD). A estos tratamientos por lo general se les llama proceso de educación o enteramiento del material, ya que son necesarios varios ciclos para generarlos (Peña Andrés, 2000, p.41). Un ejemplo de esto se ve en la Figura 2-6 donde la estructura de la barra puede tener una forma parabólica en su estado martensítico o estirada cuando su temperatura es por sobre el A_f .

El EMD como ya fue mencionado, no es una cualidad intrínseca de los SMA, ya que es necesario que con los tratamientos se genere una anisotropía de la estructura de la fase austenítica o β (Peña Andrés, 2000, p.41), que permita fijar deformaciones al momento de los cambios de fase, debido a los campos de tensiones internas inducidas por

el tratamiento. En la Figura 2-6, se presenta un esquema de lo explicado en esta sección, donde se ve los estados en los que puede estar una barra que contenga una aleación con memoria de forma.

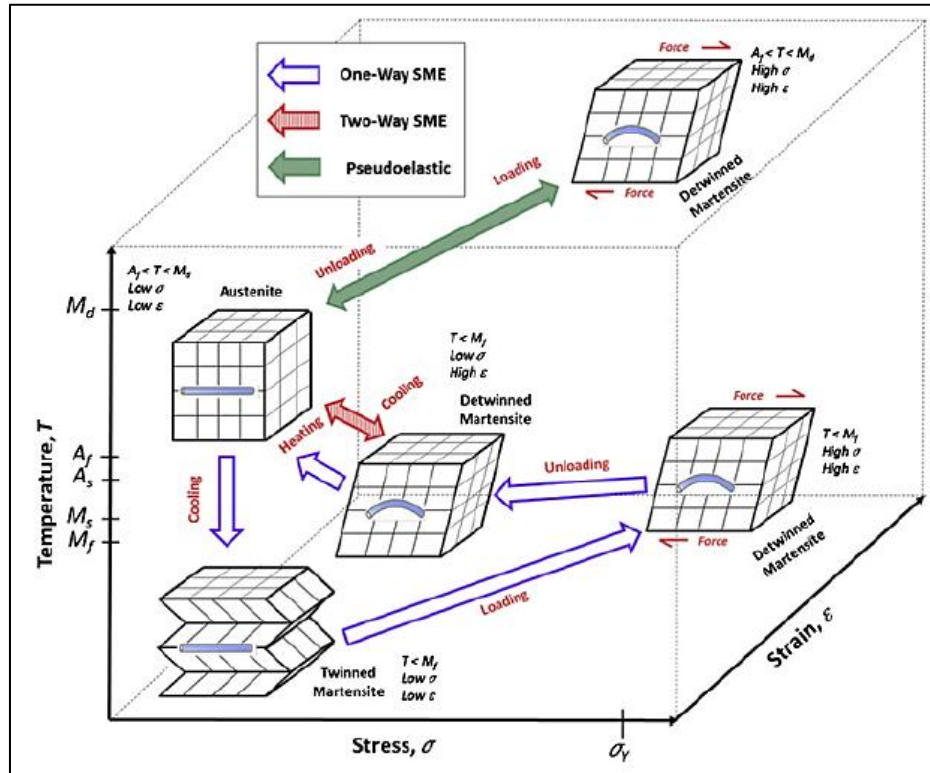


Figura 2-6: Efecto de memoria de forma simple (*one-way*) y doble (*two-way*), en sus cristales (Mohd Jani *et al.*, 2014).

2.1.3 EFECTO GOMA

El efecto goma, como su nombre lo indica, es la capacidad que tienen este tipo de materiales de comportarse como un material pseudoelástico, parecido a una goma (con cierta capacidad de recuperación) a una temperatura inferior a M_f (Ren and Otsuka, 1997). Este efecto se presenta en algunas SMA que hayan pasado por un envejecimiento

durante su fase martensítica sin estar bajo un estado de tensiones. El envejecimiento produce que la fase martensítica se vuelva más estable con respecto a la fase madre β y martensita *detwined*, por ello la temperatura de transformación M_s aumentaría (Otzuka and Ren, 1998) y la deformación producida a temperatura M_f sería reversible luego de dejar de aplicar una carga a la pieza. Cabe destacar el hecho de que, si se dejara una carga por mucho tiempo en un SMA envejecido que presente el efecto goma en su estado martensítico, la estructura del material alcanzaría a adaptarse a la forma modificada, siendo ésta una fase más estable en ese momento, perdiendo así el efecto goma hasta que se caliente nuevamente la pieza por sobre la temperatura A_f .

2.2. FUNDICIÓN DE LÁSER SELECTIVA Y SINTERIZADO DE LASER SELECTIVO

Durante las últimas dos décadas la manufactura aditiva ha crecido de gran manera, debido a las diversas cualidades que presenta este tipo de proceso. De ellas, destacan la capacidad que se tiene de producir piezas con formas y diseños únicos e imposibles para otro método y la capacidad de una rápida modificación del diseño de las piezas. Estas cualidades han permitido que este proceso pasara de una novedad a una industria multibillonaria en un pequeño lapsus de tiempo (Spears and Gold, 2016). En la Figura 2-7 se esquematiza la forma en que funciona la manufactura aditiva en relación a un modelo CAD previamente definido.

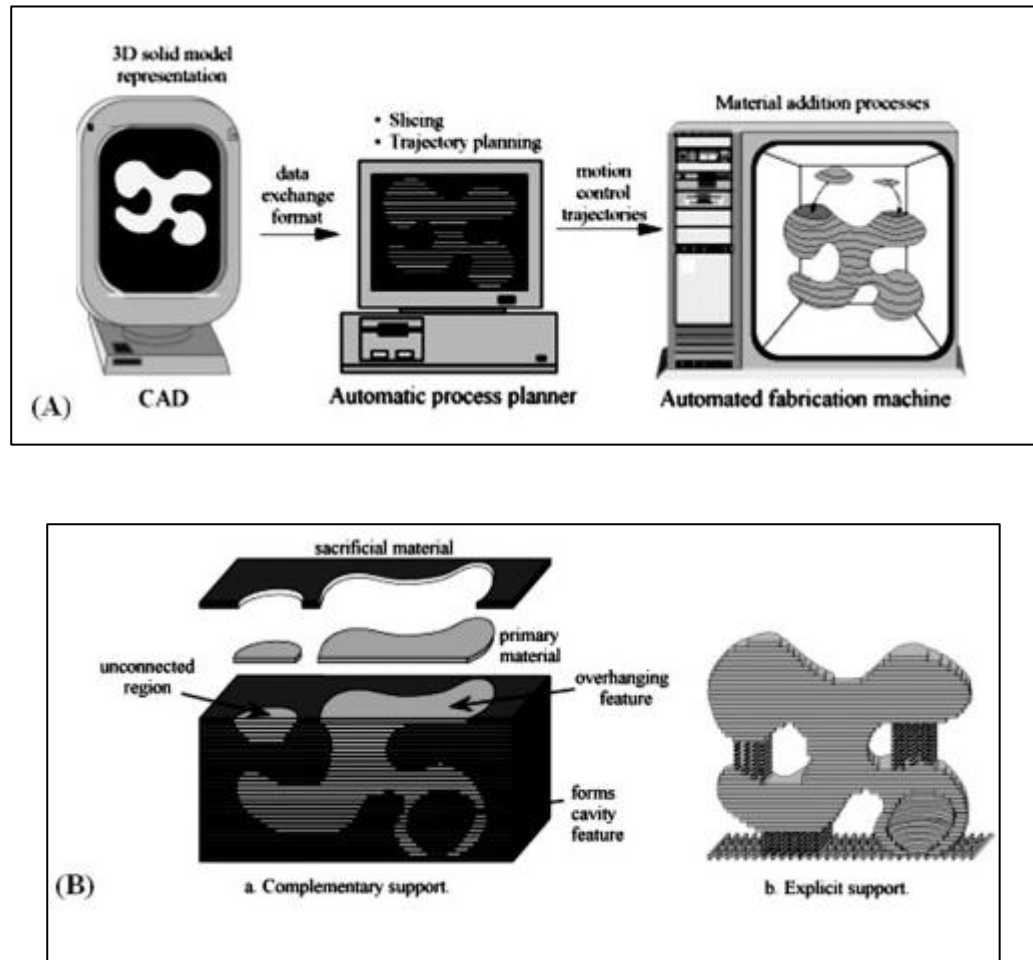


Figura 2-7: Esquema de la manufactura aditiva. (a) Proceso aditivo esquema computacional (b) Esquema del proceso (Olakanmi *et al.*, 2015).

Dentro de la manufactura aditiva se encuentran una gran gama de métodos de fabricación, dentro de los cuales el más conocido es la impresión 3D por inyección de polímeros o modelado por deposición fundida. Esta es, una herramienta muy útil para generar piezas en formato de prototipo, pero no así para un uso real, debido a las limitaciones de los materiales utilizados. Es por estas limitaciones que se han buscado otras formas de generar piezas que tengan una mayor libertad de elección de material mediante la impresión 3D y una mayor resistencia, manteniendo sus beneficios. Por ello

se han incorporado las propiedades del láser y con ello el estudio del ambiente del proceso, para abarcar a los metales, algunos cerámicos y polímeros, que la inyección convencional no podía manejar.

Mediante estos dos factores se creó la fundición de laser selectivo (SLM, *selective laser melting*) y el sinterizado de laser selectivo (SLS, *selective laser sintering*), que son métodos muy parecidos en principios y los más utilizados en la impresión 3D de metales mediante polvo metálico. Ambos trabajan por lo general en una atmósfera controlada de argón, previo a cierto vacío, teniendo en algunas ocasiones una mayor o menor presión en la cámara que la atmosférica. Con estas condiciones se hace un barrido de láser por sobre una capa fina de polvo del material utilizado en la pieza a crear, sobre un plato de construcción. Luego de este barrido el plato desciende y se le agrega más material, repitiendo el barrido hasta terminar la pieza. En la Figura 2-8 se ve esquematizado este proceso. Cabe destacar que este esquema es el más común utilizado para el SLS y el SLM, y que podría variar dependiendo de las características de la máquina utilizada.

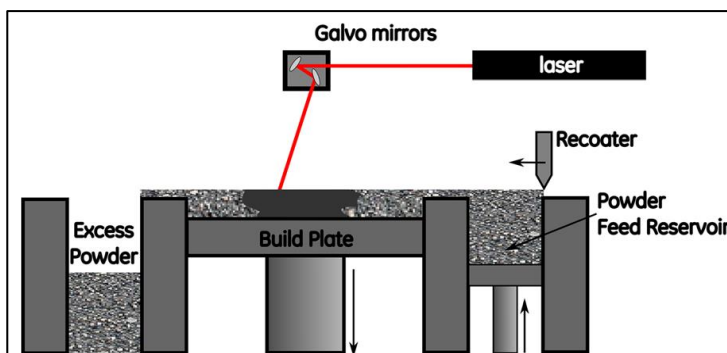


Figura 2-8: Ilustración de un proceso típico SLS o SLM (Spears and Gold, 2016).

2.2.1. DIFERENCIAS ENTRE SLS Y SLM

La principal diferencia que presentan estos dos procesos es el estado en que se busca trabajar el material. Por un lado, el SLS, lo que busca es llevar la temperatura del material a trabajar a un punto cercana pero inferior al de fusión de este. Con ello el material no se funde completamente, pero alcanza a unirse a nivel molecular, permitiendo controlar algunas propiedades del material, como la densidad, dureza y porosidad con mayor facilidad que en un proceso de fundición. Como se ve en la Figura 2-9, el proceso parte como una pequeña unión entre el polvo que se va difundiendo a un estado más homogéneo a medida que se alcanza la temperatura buscada para el proceso.

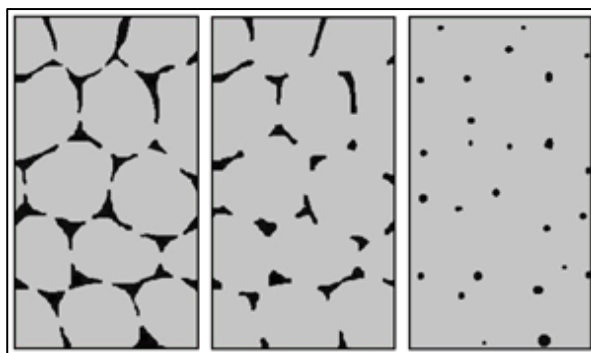


Figura 2-9: Proceso de sinterizado (Sintering in the Powder Metallurgy Process, website).

Por otro lado, para el caso del SLM el material es calentado mediante el láser a una temperatura por sobre el punto de fusión, haciendo que la pieza se encuentre en un estado líquido, permitiendo así una menor porosidad y mayor resistencia en la pieza que el SLS. Cabe destacar que la capacidad de fundición que presenta este método se ve favorecida por la presión capilar entre las partículas. Esta presión permite que el líquido se infiltre con mayor facilidad dentro del material, ayudando a difundir mejor el calor en el polvo y con ello mejorando su fundición. Es importante además resaltar el hecho de que

este proceso está limitado por los componentes a fundir, ya que si estos presentan rangos de temperatura de fusión muy disímiles es muy probable que parte del material no se logre fundir y genere una mezcla entre polvo y líquido, o bien que uno de los componentes se evapore antes que el otro se funda. En la Figura 2-10 se ven los efectos del láser sobre el material, como se funde, se difunde el calor y evapora parte del material.

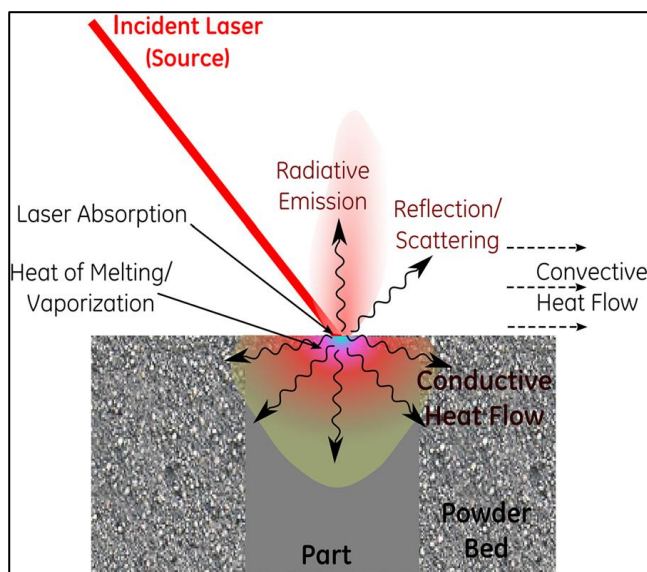


Figura 2-10: Transferencia de calor en fase líquida y sólida del proceso SLM (Spears and Gold, 2016).

2.2.2. PARAMETROS DE SLS/SLM

Tanto para el SLS y SLM existen más de 50 parámetros de procesamiento, los cuales definen las propiedades y acabado de la pieza generada, que se pueden subdividir en 4 categorías: láser y parámetros de escaneo, las propiedades del polvo a utilizar, las propiedades de la cama de polvo utilizada y las condiciones del ambiente utilizadas en el proceso (Spears and Gold, 2016). Debido a este gran número de parámetros que afectan el proceso, tanto el SLS como el SLM siguen siendo estudiados para maximizar las

cualidades del producto deseado, además de detectar los efectos que producen estos parámetros en las piezas creadas. En la Tabla 2-2 se encuentra un resumen de las categorías expuestas con una descripción de ellas y algunos parámetros involucrados.

Tabla 2-2: Categorías de los parámetros involucrados que afectan el SLS y SLM
(Spears and Gold, 2016).

Categoría	Descripción	Parámetros
Láser y parámetros de escaneo.	Todos los parámetros relacionados con las características de láser y su movimiento sobre el polvo.	- Potencia del láser - Longitud de onda - Velocidad de escaneo - Perfil de intensidad de energía - Patrón de escaneo - Espaciamiento de escaneo - Tamaño del punto de incidencia
Propiedades del polvo a utilizar.	Todas las características que presenta el polvo, que va desde su morfología y composición, hasta como fue procesado.	- Conductividad térmica del material - Densidad aparente del material - Punto de fusión - Punto de evaporación - Morfología de los polvos. - Capacidad calorífica
Propiedades de la cama de polvo.	Todos los parámetros que abarcan la morfología de la cama de polvo, que pueden influir en la incidencia del láser y la conducción térmica.	- Densidad de la cama - Absorción térmica - Emisividad térmica - Sistema de deposición - Grosor de la capa - Temperatura de la cama de polvo
Condiciones del ambiente del proceso.	Las condiciones de la cámara en las que se realizará el proceso, desde que el polvo entra a la cámara, hasta que la pieza es retirada.	- Gas protector - Temperatura del gas - Contenido de oxígeno - Conductividad térmica del gas - Presión de la cámara - Flujo del gas protector

3. MARCO EXPERIMENTAL

Para esta investigación se utilizaron como base los resultados obtenidos del trabajo de Reyes (2015). En esa investigación se concluye que la histéresis de transformación de las muestras está determinada principalmente por el aluminio. Siendo este componente capaz de disminuir las temperaturas de transformación si es que aumenta su contenido, pero teniendo también como efecto el aumento de la precipitación de la fase γ_2 que endurece el material. En el trabajo de Reyes también se comenta que el aumento de la potencia del láser o el tiempo de exposición pueden aumentar también la precipitación de esta fase.

Debido a los resultados anteriormente mencionados se escogió realizar una muestra con un contenido de aluminio fijo igual al 14.2 wt.% másico con respecto a la masa total del Cu, Al y Ni, sin considerar los otros componentes que pudiesen tener los polvos, variando el contenido de níquel entre 2, 3 y 4 wt.%, siendo lo restante cobre. Se escogieron estas aleaciones, ya que la aleación de Cu-14.2 wt % Al-Ni fue una de las que presentó un efecto más notorio en la transformación de la martensita a la austenita en el trabajo de Reyes, como se ve en la Figura 3-1. Allí, se observa que esta aleación presenta una transformación de fase más notoria que el resto de las aleaciones al tener ella un mayor *peak* de flujo de calor de transformación. Además de ser la que menor fase γ_2 presenta, siendo esta una fase no deseada en las muestras, ya que endurece al material. Por otro lado, como el trabajo de Reyes se limitó a analizar el efecto del aluminio en estas aleaciones, se decidió investigar en este proyecto la consecuencia que tiene el variar el contenido de níquel en las propiedades de las muestras generadas.

Además de lo anterior, se varió las condiciones atmosféricas del proceso que fueron utilizadas por Reyes, analizando por un lado los efectos de la presión al momento de generar la pieza y disminuyendo el vacío utilizado y con ello el tiempo de fabricación de las muestras. Cabe destacar que no se consideró cambiar el tiempo de exposición del láser ni la potencia utilizada por Reyes, escogiendo de esta forma la potencia y tiempo de exposición que presentaban un mayor efecto en el cambio de fase de la austenita a la

martensita y menor fase γ_2 . A continuación se presenta el procedimiento de fabricación de las muestras y su posterior análisis experimental.

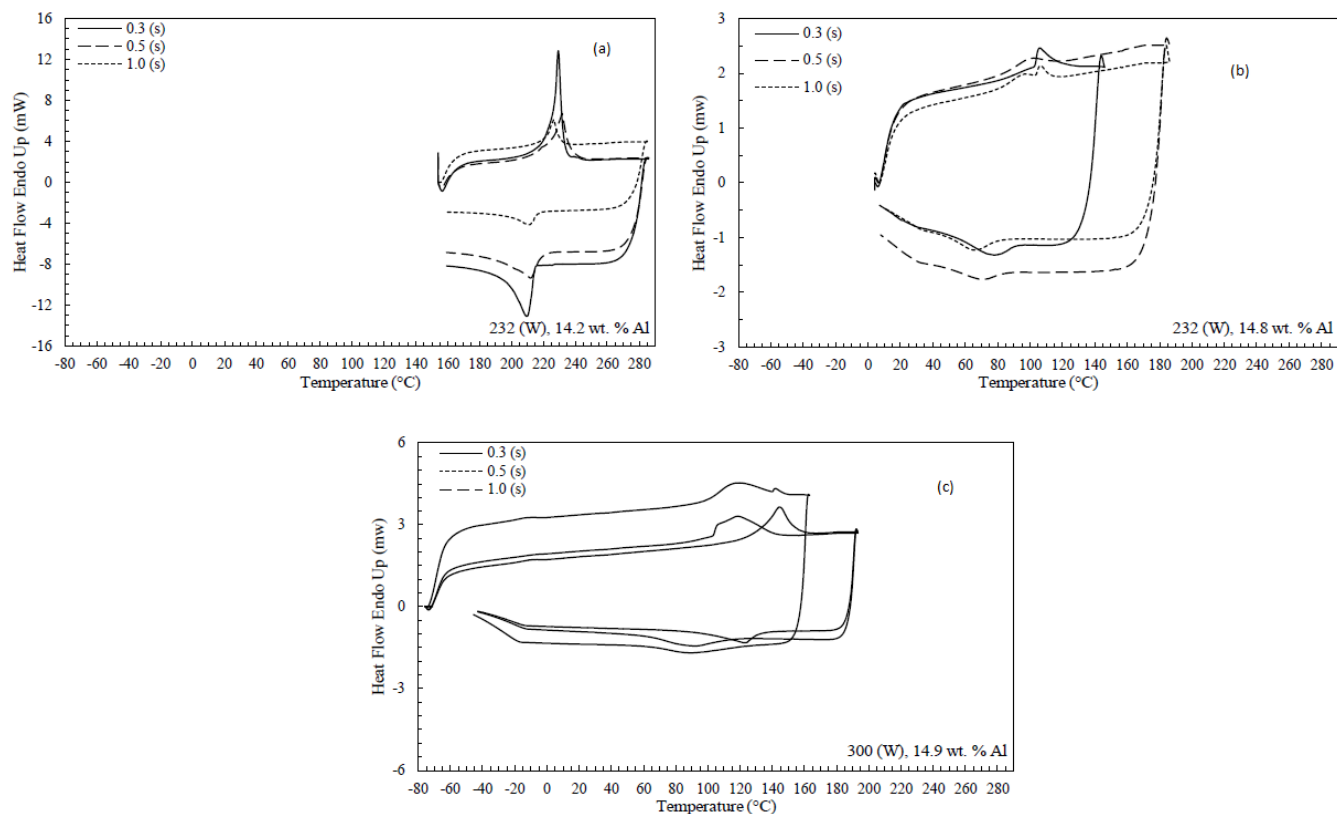


Figura 3-1: Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), de aleaciones de Cu-Al-Ni, con un 3 wt.% níquel y 14.2 wt.% (a), 14.8 wt.% (b), y 14.9 wt.% (c) de aluminio, con una potencia de láser de 232 W durante, 0.3 s, 0.5 s y 1 s (Reyes, 2015).

3.1. GENERACIÓN DE MUESTRA

Las muestras que fueron fabricadas fueron hechas a partir de tres polvos metálicos elementales. El primero contenía un 99.7 wt.% de cobre obtenido mediante un proceso

electrolítico con un tamaño de partícula igual a 45 μm . El segundo polvo contenía un 99.99 wt.% de níquel con un tamaño de 149 μm . Por último, el polvo de aluminio presentaba un mínimo de 93 wt.% aluminio y un 7 wt.% de otros metales con un tamaño de partícula 5 μm polvo fino. Los componentes elementales utilizados en los polvos fueron medidos mediante una balanza analítica (Figura 3-3 (a)) hasta llegar a un total de 10g de componentes puros equivalentes, es decir que a cada gramo de polvo pesado se calculó su contenido de material puro y se agregó lo suficiente de él hasta alcanzar su porcentaje correspondiente de los 10 g. Esto se logra apreciar de mejor manera en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Cálculo del contenido del material a agregar para la generación de muestras, suponiendo una aleación de Cu-14.2 wt.% Al- 3 wt.% Ni.

Componentes	Cu	Al	Ni	Total
Porcentaje de pureza [wt.%]	99.7	93	99.99	-
Porcentaje de la aleación [wt.%]	82.8	14.2	3	100
Masa pura equivalente [g]	8.2800	1.4200	0.3000	10.0000 g
Masa real [g]	8.3049	1.5269	0.3000	10.1318

Posterior a esta medición, los polvos fueron macerados de forma manual en 8 ml de etanol al 95% durante 10 minutos hasta que el contenido se homogeneizara. Luego los polvos fueron vertidos en unos recipientes cerámicos (Figura 3-3 (b)) colocados dentro de un horno de vacío *Edwards High Vacuum Ltd* serie 1200 (Figura 3-3 (c)) y llevados, mediante una bomba mecánica, a una presión de vacío igual 0.3 mbar. Esta presión se mantuvo durante 30 minutos y luego se llenó el horno con argón hasta conseguir una presión parcial igual a 2 bar dentro del horno. Luego de alcanzar esta presión se mantuvo unos minutos constante para estabilizar el sistema. Posterior a ello se realizaron 3 disparos a temperatura ambiente, mediante un láser de iterbio modelo YLR-300-MM-AC-Y11 de *IPG Photonics* (Figura 3-3 (d)), con una longitud de onda de 1070 nm controlado por

computadora, con una potencia igual a 232 W durante 0.3 s en tres zonas distintas del polvo, alcanzando temperaturas que van aproximadamente desde los 1750°C en el foco hasta unos 700°C en los bordes laterales de los recipientes. Estas temperaturas fueron medidas mediante un pirómetro infrarrojo marca Raytek modelo 3000 Marathon. Después se disminuyó la presión a 1 bar y a 0 bar, y se repitió el mismo procedimiento de disparo. Cabe destacar que el láser no impacta directamente a las muestras, sino que pasa primeramente por una lámina de cobre pulida (que hace de espejo) que direcciona el haz de luz dentro del horno, pasando por un lente óptico sin aumento. En la Figura 3-2 se esquematiza el montaje experimental anteriormente mencionado.

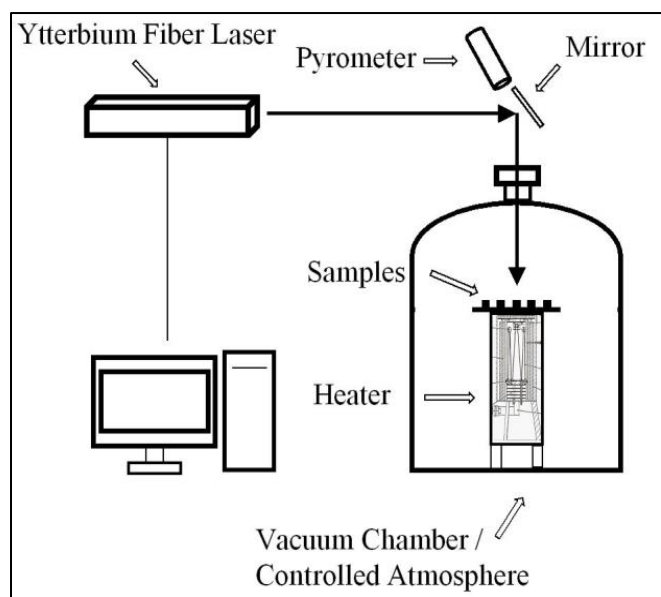


Figura 3-2: Montaje experimental utilizado (Reyes, 2015).

Al terminar los disparos, las piezas que fueron generadas presentaban una estructura planetaria, con una esfera principal y otras más pequeñas que la rodeaban. Para ser analizadas estas muestras fueron retiradas del crisol, separando de forma manual las esferas de menor tamaño que tuviesen baja adherencia a la central, para luego ser cortadas

o bien estudiadas como una muestra completa. En la Figura 3-3, se muestran los principales implementos utilizados en la elaboración de las muestras.

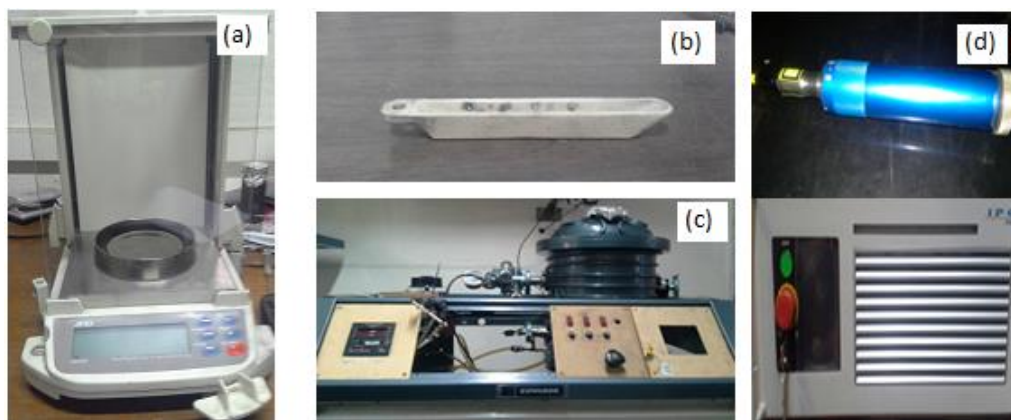


Figura 3-3: Implementos utilizados en la elaboración de las muestras. (a) balanza analítica, (b) crisol cerámico, (c) horno de vacío Edwards y (d) laser de iterbio.

3.2. ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA MUESTRA

Como fue mencionado, las muestras fueron analizadas como pieza completa y cortadas para estudiar su microestructura, dureza y propiedades de transformación de fase. El análisis de pieza completa se realizó a través del aparato M-CT(microCT *BRUKER SKYSCAN 1272* (Figura 3-4 (a)). Este dispositivo permitió obtener una imagen tridimensional de la estructura de la pieza, al igual que su porosidad interna, pero debido a las características del material y del proceso, con este método solo se pudieron apreciar cavidades de mayor tamaño.

Por otro lado, para el análisis del resto de las propiedades y características de las piezas, fueron cortadas ellas mediante una cierra de baja velocidad diamantada *Buehler IsoMet* (Figura 3-4 (b)). Posterior a los cortes las piezas fueron analizadas mediante diversos artefactos. Primeramente, se les realizó un escaneo diferencial de calorimetría

mediante un *Perkin-Elmer DSC-6000* (Figura 3-4 (c)) en una atmosfera de nitrógeno, con una velocidad de barrido de 10°C/min, 20°C/min y 40°C/min, para lograr detectar la presencia de memoria de forma en ellas y a qué temperatura sucedía el cambio de fase. Para corroborar los efectos mostrados en el DSC, las muestras fueron pulidas de forma mecánica en y sometidas a un ataque químico mediante cloruro férrico (FeCl_3) en un medio alcohólico en diversos tiempos, para lograr ser reveladas sus microestructuras. Las piezas reveladas fueron observadas mediante un microscopio óptico *Nikon OPTIHOT-100* (Figura 3-4 (d)), siendo las imágenes digitalizadas por medio de *Moticam 2300 system*, buscando la estructura martensítica característica de estos materiales y los otros elementos posibles de observar, cómo porosidad no detectada por el microCT, tamaño de grano, precipitado, etc.

Para determinar a fase del material creado se utilizó un difractómetro de rayos x *Simens D5000*. Se empleó una radiación de $\text{Cu } k_\alpha$ con una longitud de onda de 0.154055 nm, mediante fuente de operación de 40 kV y 30 mA, a un avance de 0.02° entre un rango de 25° y 85°, con un tiempo de paso de 1 s.

Por último, la dureza de las muestras, su composición y el contenido de oxígeno fueron medidos mediante un microdurímetro Vickers *Leco M-400-H* (Figura 3-4 (e)) un microscopio electrónico de barrio (SEM) *Zeiss EVO MA 10* que tiene incorporado un detector EDS *Penta FET Precision Oxford Instruments X-act* y un analizador *LECO TC-436DC*, respectivamente. Para la medición de la dureza se utilizaron las piezas previamente pulidas aplicándoles una carga de 100 g durante 10 s. Por otro lado, para la medición del contenido de oxígeno, las muestras fueron colocadas en capsulas de estaño y fundidas en un horno *LECO EF-400*. Posterior a ello, se prosiguió a utilizar el analizador anteriormente comentado ocupando una celda de infrarrojo.

Cabe destacar que tanto el SEM como el difractómetro de rayos x utilizados son de la Universidad de Santiago de Chile y que el analizador de componente utilizado para la medición del oxígeno pertenece a la CCHEN. A continuación, en la Figura 3-4 se exhiben algunos de los implementos utilizados en el análisis de las muestras.

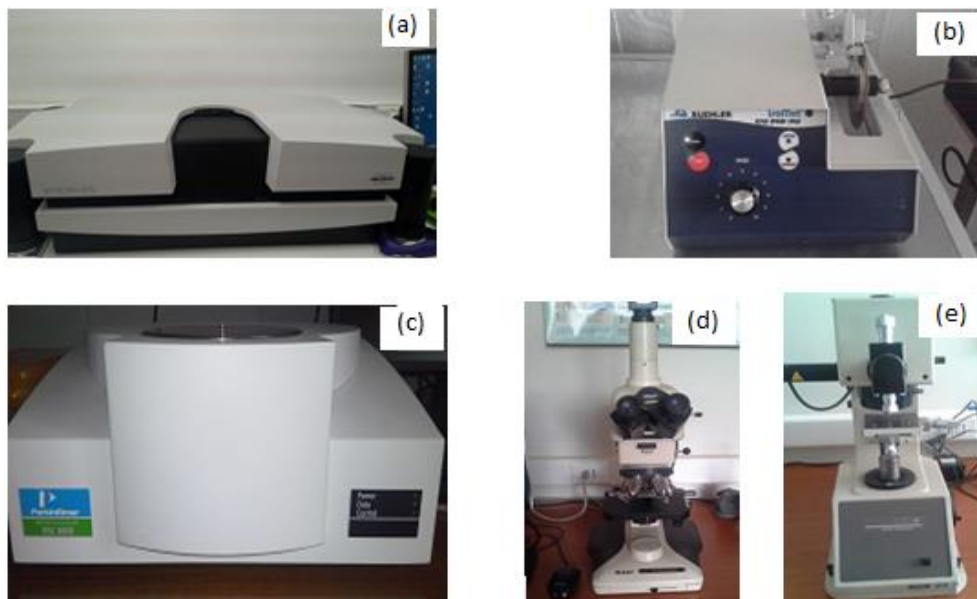


Figura 3-4: Aparatos utilizados en el análisis de la muestra. (a) microCT, (b) prensa de baja velocidad diamantada, (c) DSC, (d) microscopio óptico y (e) microdurímetro.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. COMPOSICIÓN Y MICROESTRUCTURA

4.1.1. ANALISIS DE OXIGENO

El contenido de oxígeno de las muestras se ve expresado en la Tabla 4-1. En ella se logra apreciar que el porcentaje en masa de él disminuye en la gran mayoría de los casos al ir aumentando la presión, llegando a descender en casi un 90% para la aleación de 3 wt.% Ni cuando va de 0 a 1 bar. Por otra parte, a pesar de esta tendencia no se puede determinar con exactitud el comportamiento de la reducción de este elemento. Lo anterior debido a que hay casos en la que la reducción del oxígeno es menor al 10% y en otros mayor al 70%. Este fenómeno de reducción se puede deber al hecho que, al ir aumentando la presión dentro de la cámara, el porcentaje de moles de O_2 disminuye permitiendo de esta manera una menor probabilidad de interacción de este elemento con el material fundido. Esto suponiendo que el tiempo de interacción con el metal en un estado líquido es corto, como el que presenta la fundición láser.

Cabe mencionar que para el caso de 4 wt% Ni cuando la presión va de 0 bar a 1 bar el contenido de oxígeno se incrementa, pero de 1 bar a 2 bar decrece. Este comportamiento se puede explicar si se toma en consideración el hecho de que gran parte de las muestras al ser manipuladas para su análisis pueden perder parte de sus óxidos, provocando en algunos casos una mayor alteración de los resultados como los que se ve en la muestra de 4 wt% Ni a 0 bar.

Tabla 4-1: Contenido de oxígeno en las muestras.

Contenido de Níquel (wt.%)	Presión relativa (bar)	Oxígeno (wt.%)
2	0	0,0402
	1	0,03704
	2	0,03336
3	0	0,5208
	1	0,02026
	2	0,00522
4	0	0,0069
	1	0,1232
	2	0,03244

4.1.2. ANÁLISIS SEM Y EDS

En la Figura 4-1 se encuentran registrado el contenido porcentual en peso obtenidos mediante el EDS de la superficie de las muestras generadas. En ella se puede apreciar una variación de la concentración tanto del níquel como del aluminio, siendo este último el que presenta un mayor cambio con la presión. Para el caso de aluminio se observa la existencia de una tendencia a aumentar su contenido en las muestras al ir incrementando la presión al momento del disparo del láser. Por otro lado, el níquel presenta un efecto contrario al ir disminuyendo su porcentaje al aumentar la presión.

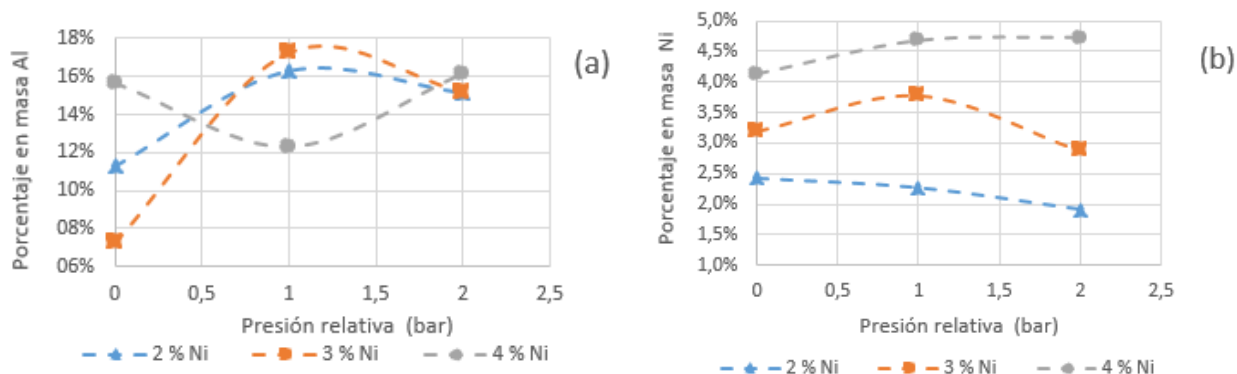


Figura 4-1: Concentración porcentual de aluminio (a) y níquel (b) en peso en la superficie de la muestras. Determinado por EDS

Cabe destacar que el efecto que se produce al aumentar la presión tanto para el níquel como el aluminio es, en parte, una homogenización de la distribución del contenido de los elementos en la superficie de las piezas, como se ve en las Figuras 4-2 (a) y (b). Al comparar ambas figuras se logra apreciar zonas en las cuales existe una mayor concentración de algunos elementos y la casi inexistencia de otros, siendo esto más notorio en la Figura 4-2 (b). Otro detalle que se puede extraer de las figuras es el hecho de que existe una distribución más pareja en la Figura (b), que presenta una mayor presión.

En relación a lo ya mencionado, es importante señalar que el análisis EDS es un procedimiento cualitativo y no cuantitativo. Por ello los resultados obtenidos tanto para el níquel como el de aluminio no representan el contenido real total de ellos en las muestras, ya que solo cuantifica la concentración de los elementos en la zona seleccionada. Explicando en parte de esta manera el hecho de que pueda existir una mayor o menor concentración de níquel o aluminio, que el utilizado en la fabricación de cada una de las piezas.

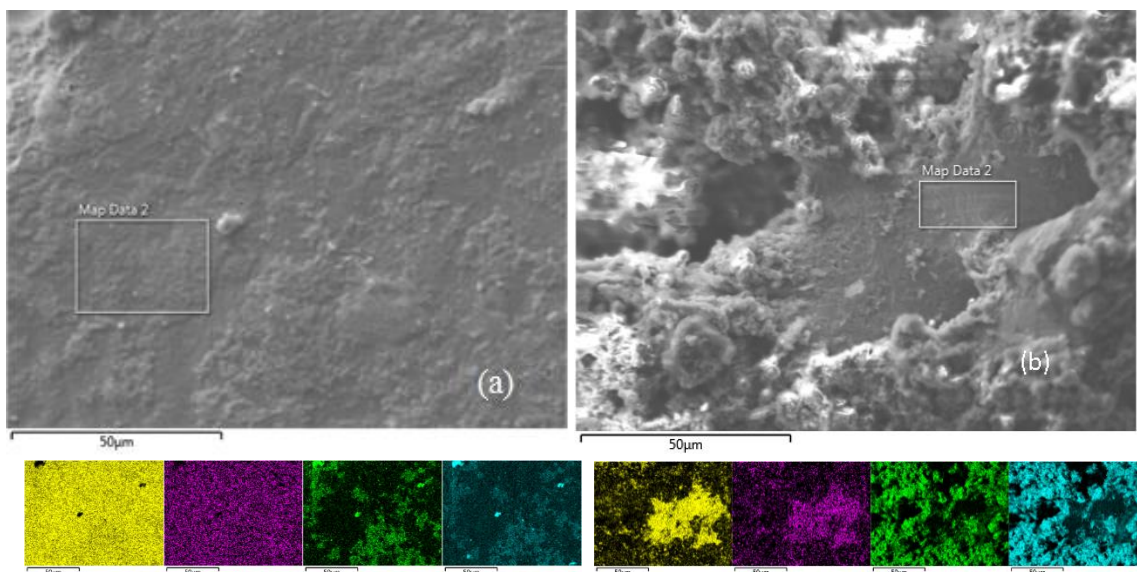


Figura 4-2: Imágenes SEM y EDS de la superficie de las muestra con un 3 wt.% de Ni a (a) 2 bar y (b) 1 bar. Imagen SEM, distribución del cobre amarillo, distribución de aluminio azul, distribución del níquel purpura y distribución del oxígeno verde.

4.1.3. ANÁLISIS DE MICROESTRUCTURA

En las Figura 4-3, Figura 2-1 y Figura 4-4 se muestran las metalografías de las 3 aleaciones realizadas durante este proyecto analizada en una zona específica y una ampliación de 2 de ellas en la Figura 2-1 y Figura 4-4. En estas figuras se logra apreciar una fase martensítica con forma de “W”, que es característica de los SMA. Además, es posible identificar en ellas que el material generado es policristalino con una desorientación de la fase martensítica. Lo anterior se aprecia con claridad en la muestra a 1 bar con 3 wt.% níquel. Otra característica que presentan las piezas fabricadas es un gran tamaño de grano amorfo, entre 100 µm y 300 µm, que se logra ver de forma más clara en las Figura 2-1 y Figura 4-4. Estas cualidades influyen directamente en las propiedades

mecánicas y de transformación de fase del material, como lo indican los trabajos de Peña Andrés (200), Qiu y Zhu (2014), y La Roca *et al.* (2015).

Por un lado, el efecto de la estructura policristalina y del desorden de la martensita generan una mayor uniformidad de las propiedades del material, en especial en su estado austenítico. En contraparte estas dos características, en especial la estructura policristalina, provocan una menor resistencia a los esfuerzos cíclicos y un menor rango elástica, que es más marcada en la fase β , en relación a una pieza monocristalina (Qiu y Zhu, 2014). Por otro lado, el gran tamaño de grano produce un cambio en la transformación térmica de fase, desplazando tanto A_s como M_s a mayores temperaturas (La Roca *et al.*, 2015). Además de empeorar las propiedades mecánicas del material, siendo una de las más afectadas la fatiga (Peña Andrés, 200, p. 96).

Otro aspecto que se detectó es el mayor número de micro poros o bien óxidos de aluminio en la aleación con 2 wt.% níquel por sobre la otras con mayor contenido de níquel. Es importante destacar que se considera que pudiesen ser óxido de aluminio a pesar de la forma esférica que presentan, debido al hecho de que la generación de óxidos de este elemento se puede realizar en ambientes con presiones desde las 10^{-58} atm que contengan oxígeno. En el caso que fuesen micro poros, una mayor cantidad de ellos podría favorecer que las piezas se volvieran más frágiles y menos resistente al efecto de una carga cíclica en ellas, debido a que en ellas se podría generar el inicio de una microgrieta con mayor facilidad. Por otro lado, si fuesen óxidos, al tener menor cantidad de aluminio la mezcla para ser aliada y generar con ello la fase martensítica, como los resultados Reyes (2015) lo indican, la temperatura de transformación de fase debiese aumentar además de fragilizar el material.

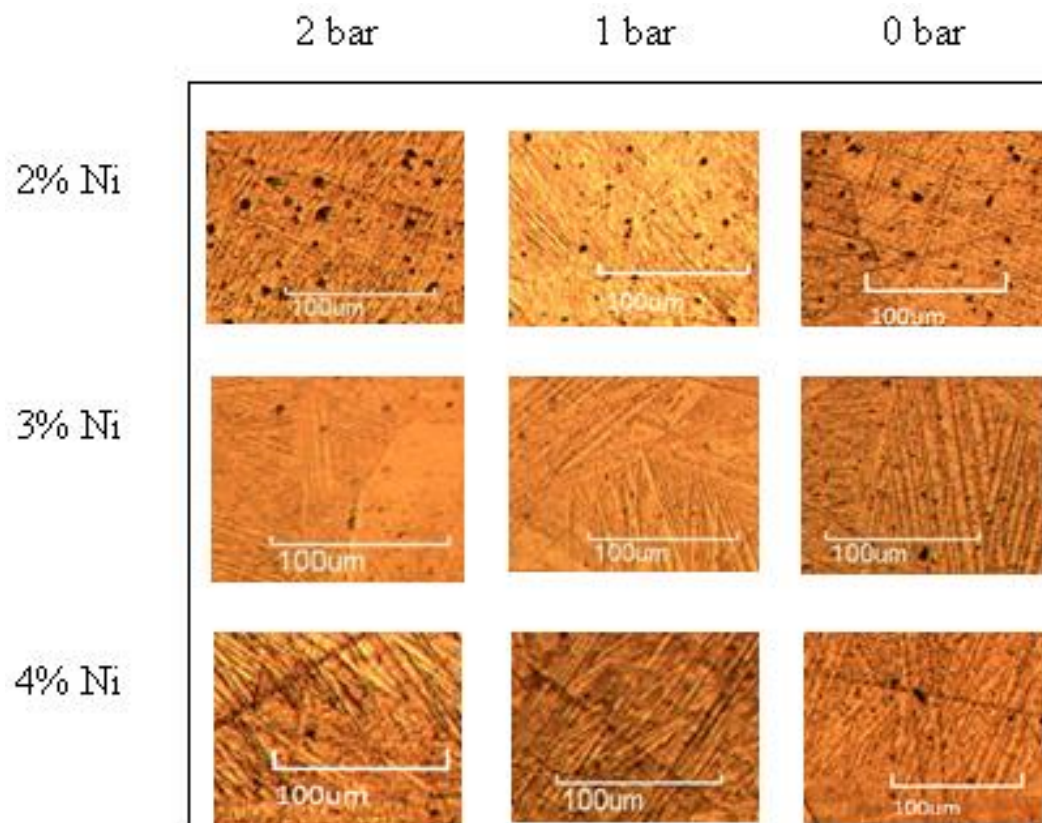


Figura 4-3: Metalografías a 100x de las aleaciones Cu-14.2 Al-2 wt.% Ni, 3 wt.% Ni y 4 wt.% Ni a 2 bar, 1 bar y 0 bar, presión relativa.

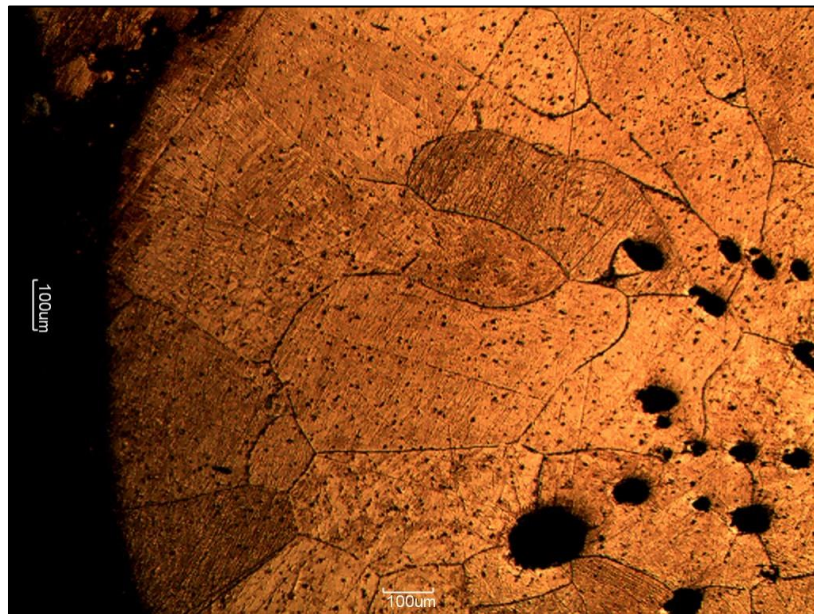


Figura 4-4: Metalografías de las aleaciones Cu-14.2 wt.% Al-2 wt.% Ni a 2 bar obtenidas.

Por último, se observa en la Figura 4-4 un gran número de macroporos, con un tamaño promedio de 50 μm . Estos macroporos o cavidades son posiblemente generados debido al gas retenido en los polvos, encapsulados por la rápida solidificación, se encuentran ubicados por lo general en los bordes del grano.

4.1.4. MICROTOMOGRAFIA

Mediante el M-CT, se logró hacer una microtomografía de las piezas, permitiendo analizar de esta manera las cavidades internas o poro generados en ellas. En la Figura 4-5 se encuentran una selección de 7 zonas internas a largo de muestras de las aleaciones Cu-14.2 wt.% Al-2 wt.% Ni y 4 Ni, a 0 bar y 2 bar. En primera instancia se logra ver que las muestras presentan una forma circular posiblemente relacionada con la tensión superficial del material fundido, que tiende a generar un efecto *balling* por los parámetros utilizados

(Reyes, 2015). Además, se aprecia en la gran mayoría de ellas y en especial las con menor contenido de níquel, 3 zonas distintas.

La primera zona, se caracteriza por presentar una mezcla de dos densidades. Esta zona es la que se encuentra más cercana a la cama de polvo al momento de sustraer las muestras, luego de los disparos del láser. Como lo muestra la Figura 2-8, esta área del material es la que alcanza menor temperatura de las piezas debido a que se encuentra más alejada del foco del láser, explicando sus dos densidades que pueden ser una mezcla entre material fundido y polvo. Este punto se ve afectada con el aumento de presión, logrando una densidad más uniforme con una presión mayor. Lo anterior se puede deber a que la cama de polvo y el líquido presentarían una mayor compactación a mayor presión, permitiendo una mejor conducción del calor a través del polvo.

La segunda zona que se logra apreciar se encuentra en la parte media. En ella hay una densidad por lo general uniforme y con poca o nula porosidad. La porosidad que se encuentra en esta área se ubica al centro de la muestra y no alcanza a llegar a los bordes. Estos poros presentan una morfología distinta dependiendo tanto de la presión como del contenido de níquel. Siendo de un mayor tamaño a bajas presiones y menor contenido, y teniendo una forma más circular con mayor presión y contenido.

La tercera zona se ubica en la parte superior de las muestras y es la que presenta una mayor porosidad. La porosidad de esta zona al igual que la de áreas anteriores se ve reducida al aumentar el contenido de níquel y/o la presión al igual que su morfología. Esto se puede deber a la compactación que genera el aumento de presión en la fundición, contrarrestando el efecto de la tensión superficial y evitando de esta manera la acumulación de gas dentro de la pieza. Por otro lado, el cambio de contenido de níquel afecta las características del material y con ellos de la tensión generada al fundirse, explicando por qué varía al cambiar el contenido de níquel.

Un factor que también se debe considerar para las 3 zonas, es el hecho de que tanto el polvo en su exterior como en su interior contiene gas. Por lo tanto, al momento de disparar el láser y fundir el material el gas al interior del polvo es liberado, siendo cubierto por el líquido y dificultando en parte la transmisión de calor y la propagación del material fundido. Este efecto es complementario al ya mencionado y se puede ver afectado al igual

al que la tensión superficial, con la presión de la cámara. Al tener una mayor presión en el dispositivo es posible comprimir el líquido antes que se solidifique, provocando que el gas acelere su escape hacia a fuera de él. Este efecto ayudaría a complementar la explicación de la disminución de los poros con la presión y el hecho de que la zona superior del material, presenta poros en el área central, alcanzando en algunos casos los bordes superiores de las muestras.

Cabe destacar el hecho de que los poros en las muestras con 2 wt.% Ni suelen cruzar toda la pieza deteniéndose antes de cruzar los extremos, a diferencia de los de 4 wt.% Ni que aparecen y desaparecen a lo largo de ella, exceptuando los bordes laterales e inferiores.

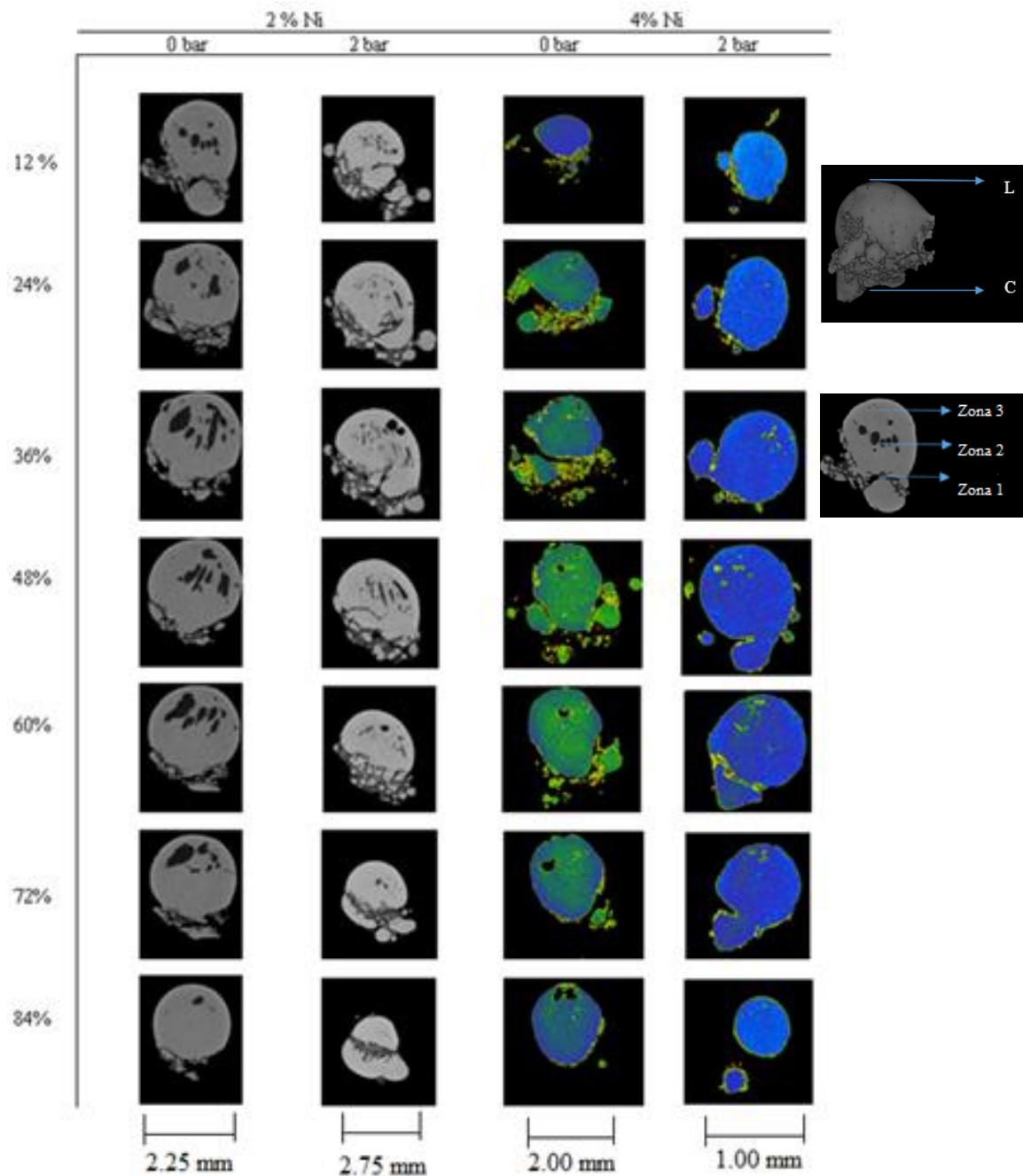


Figura 4-5: Microtomografía de las aleaciones Cu-14.2 wt.% Al-2 wt.% Ni y 4 wt.% Ni, a 0 bar y 2 bar. Cortes seleccionados de forma lateral a 12%, 24%, 36%, 48% 60%, 72% y 84% con respecto al largo total. Posicionadas con la zona de impacto del láser hacia arriba (L) y la cama de polvo hacia abajo (C).

4.1.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 4-6 se presenta los difractogramas de las muestras de 2 wt.% Ni a 0 bar, 1 bar y 2 bar, también con 3 wt.% Ni a 1 bar y finalmente con 4 wt.% Ni a 3 bar. De ellos se puede ver que se generan máximos locales en diversas partes del gráfico, siendo el *peak*, que se encuentra alrededor 2θ igual a 45° , el más intenso en todas las muestras. Otro aspecto que es posible observar de esta figura es la gran cantidad de ruido que presenta y el efecto que tiene tanto el contenido de níquel como la presión en el desplazamiento y aparición que tienen algunos *peaks*.

Por un lado, las diversas posiciones de los *peaks* y la desaparición de ellos en algunas de las muestras, indica que ellas posiblemente presentan tipos de fases distintas. Al comparar con el trabajo realizado por Wee *et al.* (2015) para la aleación, que se aprecian en la Figura 4-7, se observa que las aleaciones generadas presentan un patrón semejante al del trabajo mencionado. Por ello es posible esperar que las muestras presenten fases semejantes a las presentadas por Wee *et al.* (2015) tales como γ_1' y β_1' , siendo la fase madre β_1 . En todas las muestras se ve que existen 3 *peaks* comunes. Estos *peaks* se encuentran alrededor de los 40° , 43.5° y 45° , con cierto desplazamiento dependiendo de la aleación y la presión utilizada. A pesar de lo anterior se puede asumir que la presión no altera de gran manera la estructura atómica de las fases debido a que el desplazamiento de los *peak* es pequeño. En la Tabla 4-2 se indican la posición de los *peaks* en las muestras seleccionadas.

De esta manera, no es posible concluir si es que existen más fases que estén involucradas o si las comentadas se encuentran en todas las muestras. Lo anterior debido al ruido que se aprecia en la Figura 4-6, que dificulta el análisis. Este ruido está relacionado a las características de las piezas utilizadas para la difracción, ya que no presentaban un tratamiento óptimo para ser analizadas debido a su tamaño, que imposibilitaba dicho proceso.

Cabe destacar que como tanto la presión como el contenido de níquel son capaces de alterar la distribución y aparición de los *peaks*, ambos influyen en la formación y tipo de fase en el material. Pero con los resultados obtenidos no se puede determinar el efecto

de estas dos variables en las fases generadas, debido al ruido presente en las difracciones de rayos x obtenidas.

Tabla 4-2: Ángulos de difracción experimental de las muestras.

	Aleación	Presión	Peak 1 (i)	Peak 2 (ii)	Peak 3 (iii)
Observadas	2 wt.% Ni	0 bar	39,5°	42,5°	44°
		1 bar	39,5°	44°	45
		2 Bar	40°	43°	45,5
	3 wt.% Ni	1 bar	41°	42,5°	46°
	4 wt.% Ni	2 bar	40°	42,5°	45,5°
Literatura	Cu-Al-Ni (Weet <i>et al.</i> 20015)	n/a	40°	42,5°	45

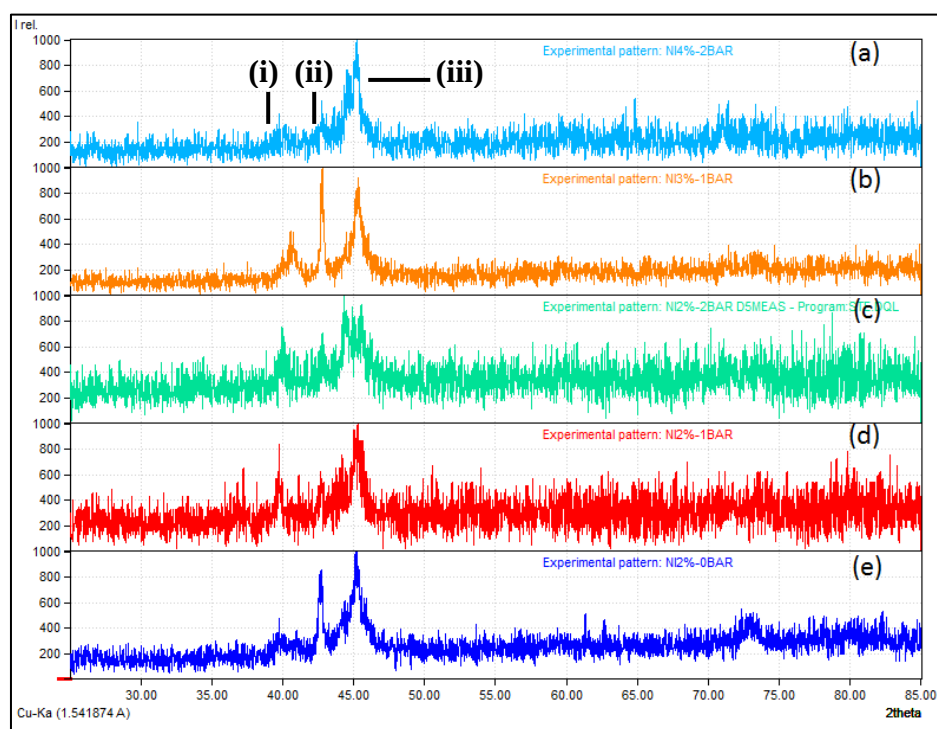


Figura 4-6: Patrón difracción de rayos x. Muestras (a) 4 wt.% Ni a 3 bar, (b) 3 wt.% Ni a 1 bar, (c) 2 wt.% Ni a 2 bar, (d) 1 bar y (e) 0 bar.

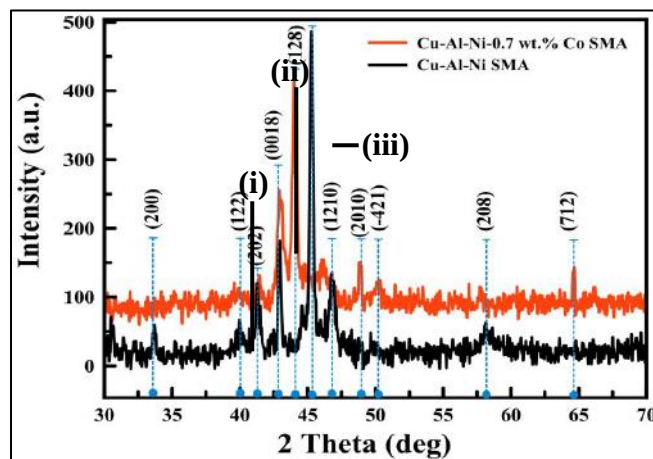


Figura 4-7: Patrón de difracción de rayos X de un espécimen de Cu-13wt.% Al-3.5 wt.% Ni y Cu-13 wt.% Al-3.5 wt.% Ni-0.7 wt.% Co (Wee *et al.*, 2015).

4.2. DUREZA

Tanto la dureza obtenida de las muestras de este proyecto, como las obtenidas del trabajo de Reyes (2015), se encuentran resumidas en la Figura 4-8. Al comparar ambas gráficas se aprecia que la dureza de los compuestos aumenta tanto al incrementar el contenido de níquel y aluminio, como al ir disminuyendo la presión del proceso. Lo anterior se puede deber a las distintas fases y precipitados contenidos en los compuestos.

Por otro lado, tanto los resultados de Reyes como los de este trabajo presentan valores similares para la aleación con 14.2 wt.% Al y 3 wt.% Ni siendo en ambos casos la que presentaba una menor variación de la dureza, tanto por los casos del cambio de presión como, en las diversas pruebas. Además, se logra apreciar que, para el caso de 1 bar y 0 bar, estas muestras son las que mayor dureza presentan, siendo muy similares en ambas ocasiones, pero manteniendo una tendencia al alza al ir disminuyendo la presión. Este aumento de la dureza con la presión se puede deber en parte al efecto que tiene la presión con el contenido de oxígeno en las muestras. Con un menor contenido de oxígeno, la cantidad de óxidos debiese disminuir en las piezas, bajando de esta manera su dureza.

Por último, de la Figura 4-8 se puede ver muestras con una mayor dispersión que otras. Esto se explica en parte a que las piezas creadas no presentan una dureza uniforme. Esto se puede deber al lugar dónde se realizaron las mediciones, ya que es muy probable que en cada una de las mediciones la zona que en que se realizaron, presentan densidades distintas provocadas por los poros, las fases en el material o bien el tamaño de grano, que no es uniforme. Esto se logra ver en la Figura 2-1, Figura 4-4 y en las metalografías que se encuentran en los anexos.

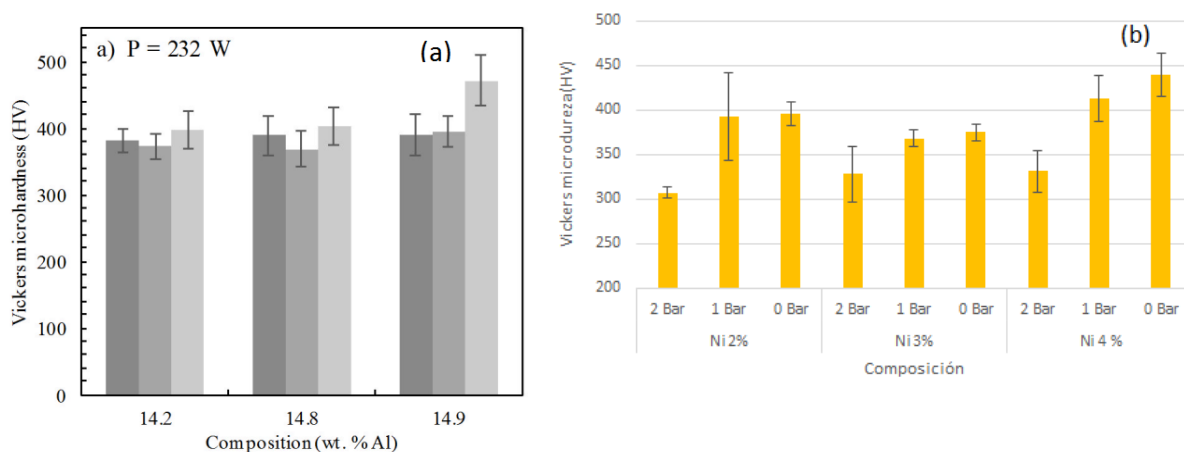


Figura 4-8: Micro dureza Vickers aleaciones Cu-Al-Ni. (a) Resumen de los resultados de Reyes (2015) y (b) dureza de aleaciones con distinto contenido de Ni en 0 bar, 1 bar y 2 bar, presión relativa.

4.3. TEMPERATURAS DE CAMBIO DE FASE

Para analizar las temperaturas de cambio de fase se realizaron varios escaneos mediante DSC a diversas velocidades, de los cuales se escogieron las presentadas en la Figura 4-9, ya que son las demuestran los *peaks* de transformación de forma más notoria. Además, se realizó un diagrama que relaciona el efecto de la presión con el punto A_s de

todas las muestras, que se representa en la Figura 4-10. A partir de estas dos figuras y la Figura 3-1 se logra apreciar que mediante los cambios realizados al procedimiento se logró reducir la temperatura de los cambios de fase. A pesar de lo anterior, las temperaturas de cambios registradas siguen siendo superiores a las encontradas en los diversos trabajos expuestos en la referencia como el de Recarte *et al.* (1999). Recarte *et al.* (1999) indica que la temperatura estimada de transformación para las aleaciones con la composición utilizadas debiese estar entre los 50°C y -50°C. Otro aspecto que se puede rescatar de las figuras en relación a la temperatura de transformación, es que tanto el punto M_s como A_s es menor para el 2 wt.% Ni si se compara con la muestra con 3 wt.% Ni, siendo que los puntos de transformación debiesen de disminuir de temperatura a medida que se aumenta el contenido de níquel (Recarte *et al.*, 1999). En esta línea otro detalle que resalta también es el hecho de que por lo general las muestras realizadas a 2 bar aumentan la temperatura de su punto de transformación, luego a 1 bar disminuyen y por último a 0 bar vuelven a subir, pero a una temperatura inferior a la correspondiente de 2 bar, con excepción de la Figura 4-9 (a), ya que en ella se ve que la temperatura baja siempre con una menor presión.

Los efectos anteriormente comentados se pueden deber a varios factores como el tamaño de grano, la presión utilizada para la fundición, la composición del polvo, el contenido de oxígeno en la cámara y los cambios de temperatura. Por un lado, al analizar el factor del movimiento del láser, como el proceso se hizo de forma estática, las muestras reciben un abrupto cambio de temperatura pasando de 1800°C a casi 50°C en pocos segundos. Este cambio a alta velocidad podría favorecer cierto tipo de fase por sobre otra o bien la generación de un precipitado por sobre otro en la muestra. Por un lado, explicando la diferencia con las temperaturas mostradas en las referencias, ya que las aleaciones con memoria de forma son por lo general tratadas térmicamente a una menor tasa de cambio de temperatura, para mejorar su resistencia. Este tratamiento térmico es capaz de provocar un cambio en las temperaturas M_s , M_f , A_s y A_f , como lo demuestra el trabajo de Dagdelen *et al.* (2003).

Por otro lado, el efecto que se ve con el contenido de níquel tiene una posible relación con la composición de los polvos al ejecutar los experimentos y la cantidad de oxígeno en el proceso. Como los polvos utilizados, en especial el aluminio, no se

encuentra libre de otros elementos químicos, como hierro u oxígeno, es probable que al momento de disparar el láser generen ciertos precipitados que van en aumento a medida que se incrementa el contenido de níquel, contrarrestando los efectos que este componente tiene sobre la aleación. Estos precipitados pueden disminuir el contenido de aluminio, níquel o cobre de la aleación, o bien dificultar la propagación de la transformación de fase. Cabe destacar que existe la posibilidad de que estos otros elementos contenidos en el polvo generen otro tipo de fase que contenga las propiedades de los SMA, afectando de esta manera la transformación de las muestras. En el trabajo de Saud *et al.* (2014) se logró generar una aleación de Cu-11.5 wt.% Al-4 wt.% Ni-0.25 wt.% Fe, que es un contenido de hierro esperable al interior de las muestras, debido a la pureza del Aluminio utilizada.

Finalmente, para el desplazamiento de las temperaturas de transformación que se aprecia en la variación de la presión, pueden estar sujeto a una combinación de los ya mencionados en otras secciones, como el incremento de una fase sobre otra, el efecto del cambio de la porosidad, el cambio de la conductividad térmica en la fundición, entre otros. Todos estos efectos pueden alterar la estructura interna del material y con ello los puntos de transición, explicando este comportamiento de transformación con la presión.

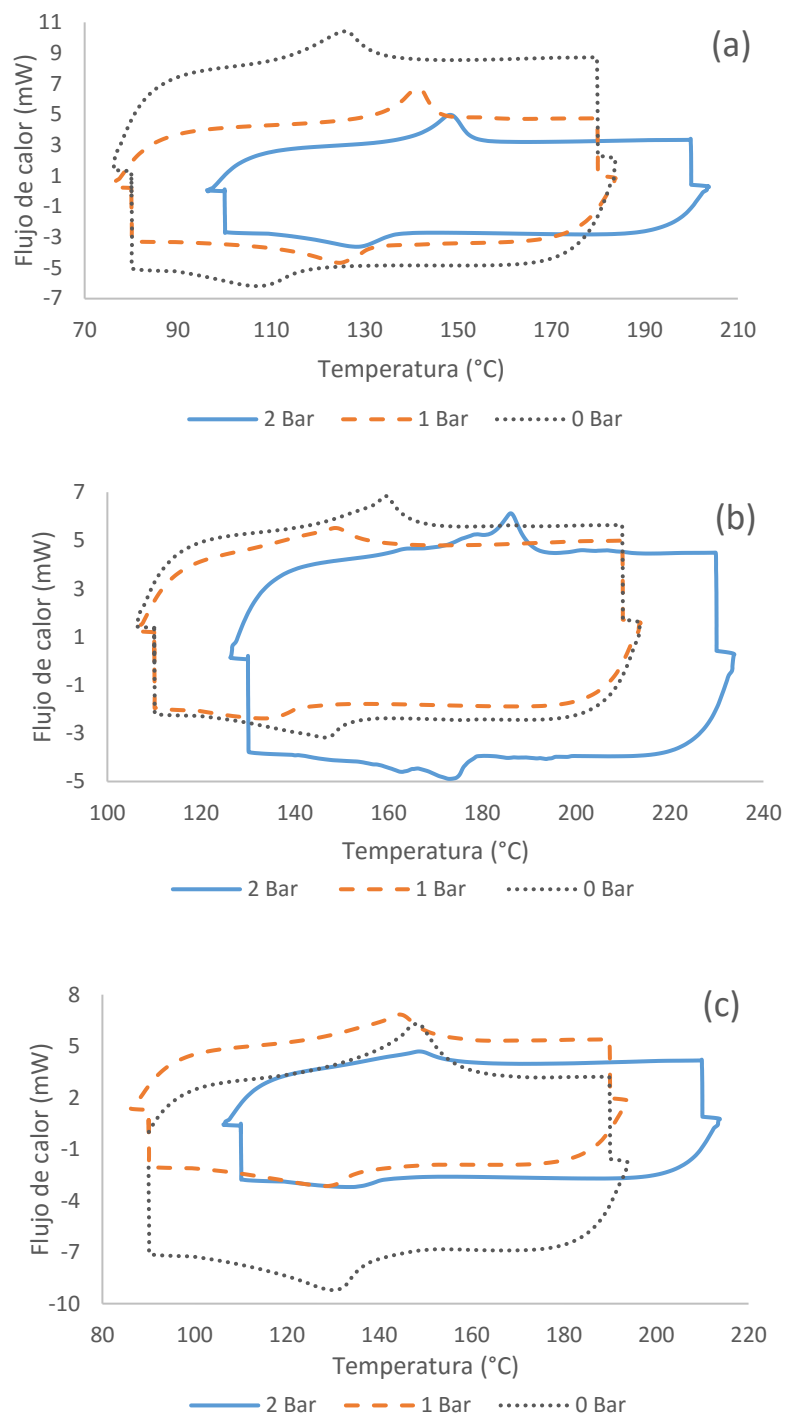


Figura 4-9: DSC curvas realizadas con una velocidad de escaneo de 20°C/min, de las aleaciones fundidas a diferentes presiones: (a) 2 wt.% Ni, (b) 3 wt.% Ni, (c) 4 wt.% Ni.

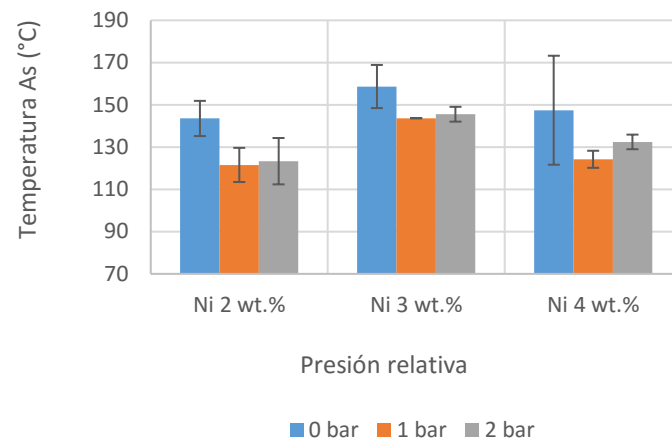


Figura 4-10: Relación entre la presión y el punto A_s del promedio de las muestras con un contenido de 2 wt.%, 3 wt.% y 4 wt.% Ni.

5. CONCLUSIONES

En el trabajo realizado se logró generar exitosamente piezas de Cu-Al-Ni, que presentaban características de las aleaciones con memoria de forma. Se obtuvieron muestras que contenían diversas proporciones de níquel sometidas a diferentes presiones de gas durante el proceso de fundición láser. Se consiguió también optimizar el tiempo de vacío de la cámara a sólo 30 minutos, permitiendo de esta manera un método distinto al comercial para la fundición laser y más rentable que el propuesto por Reyes (2015)

Por otra parte, de la investigación se puede concluir que existe una correlación entre la presión y la dureza, el contenido de oxígeno, las temperaturas de transformación de fase, la porosidad del material y la distribución del contenido de los compuestos elementales en el material. Se logró observar que a mayor presión se suele reducir la dureza, ya que se disminuye el contenido de oxígeno y con ello los óxidos, además de la porosidad del material. Así mismo con mayor presión la distribución de los elementos en las piezas es más homogénea, permitiendo de esta manera propiedades más uniformes a través de las muestras. Por otro lado, los cambios de presión afectan las fases del material y con ello las temperaturas de transformación, pero no así la estructura atómica de las fases madre. También se determinó que con un menor contenido de níquel se genera una mayor porosidad y una menor dureza aparente de las muestras. Se logró observar también un desplazamiento de las temperaturas de transformación de fase, debido al contenido de níquel.

Por último, del trabajo y los resultados obtenidos, se concluye que aún es necesario realizar varias investigaciones en torno a la fundición de láser selectiva, para la generación de aleaciones de Cu con memoria de forma. Aún falta por investigar una gran serie de parámetros relacionados con la temperatura, la velocidad, el láser y el polvo utilizado. Sin embargo, se podría llegar a obtener un material con SMA de una aleación de Cu-Al-Ni fundida mediante laser con una transformación de fase austenítica cercana a la temperatura ambiente al aumentar aún más el contenido de níquel y la presión de la cámara.

6. FUTURAS INVESTIGACIONES

A partir de los resultados, de su análisis, del procedimiento y los elementos utilizados en él, se logra apreciar que aún queda mucho por investigar y mejorar en la búsqueda de una pieza generada mediante prototipo rápido que contenga una aleación de cobre con memoria de forma. Por ello, para mejorar futuros resultados se recomienda cambiar los tipos de polvos utilizados por polvos que sean de la aleación requerida o bien polvos con una mayor pureza (Reyes, 2015), ya que mediante alguno de estos cambios se podrían reducir en parte las variables del proceso. En el caso que se escogiera mantener la pureza o solo mejorarla, se recomienda cambiar el mezclado de los polvos, para lograr de esta manera una mezcla más homogénea o eventualmente comparar los efectos del mezclado en las piezas generadas.

Por otra parte, un parámetro que podría mejorar los efectos de memoria de forma, sería la temperatura en la que se encuentran los polvos antes de que el láser fuese accionado. Al tener una mayor temperatura en la cama de polvo que la ambiental, se obtendría una variación de temperatura menor al momento de fundir, sinterizar o realizar algún proceso semejante con el láser, permitiendo de esta forma un cambio menos abrupto en la transformación de fases, privilegiando algunas fases que quizás sean relevantes de investigar. Además, al tener una temperatura superior en la cama durante el proceso, se podría disminuir el contenido de oxígeno y de otros elementos latentes en el aire, durante el vaciado de la cámara. Al mejorar este proceso, es posible que se reduzcan la cantidad de óxidos o precipitados en las muestras.

Por último, si se desease reducir la porosidad de las muestras, sería conveniente analizar el efecto del láser en una superficie o idealmente un volumen. Lo anterior se lograría trabajando con diversos pasos y velocidades para el láser, para cada uno de los procesos deseados (fundición, sinterizado, etc.). Asimismo, sería fundamental observar, en conjunto a lo anterior, el efecto que tiene el grosor de las capas deseadas a fundir de las piezas, ya que la conducción y difusión de calor estarían siendo afectadas por este elemento, influyendo de esta manera en la densidad o porosidad.

BIBLIOGRAFIA

Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., & Gibson, M. A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design*, 56, 1078-1113.

Qiu, C., & Zhu, S. (2014). Characterization of cyclic properties of superelastic monocrystalline Cu–Al–Be SMA wires for seismic applications. *Construction and Building Materials*, 72, 219-230.

Peña Andrés, F. (2000). Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas (Tesis de Doctorado). Universitat Politècnica de Catalunya.

Lagoudas D. C. (2008). Shape memory alloys modeling and engineering applications. *SpringerLink (Online service)(Eds.)*, Boston, MA : Springer US.

Reyes Donoso, G. S. (2015). Towards direct metal laser fabrication of Cu-Al-Ni shape memory alloys (Tesis de Magister). Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago.

Yap, C., Chua, C., Dong, Z., Liu, Z., Zhang, D., Loh, L., et al. (2015). Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied physics reviews* 2.

Huang, W. (1998). Shape Memory Alloys and their Application to Actuators for Deployable Structures (Tesis de Doctorado). University of Cambridge.

Tsuchiya, K. (2011). 1 - Mechanisms and properties of shape memory effect and superelasticity in alloys and other materials: A practical guide. In K. Yamauchi, et al. (Eds.), *Shape memory and superelastic alloys* (pp. 3-14) Woodhead Publishing.

Hidekazu, S., Shimizu, K., & Otsuka, K (1985). A Detailed Observation on Successive Stress-Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Alloy Single Crystals above A_f . *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 26(9): 638-645.

Dagdelen, F., Gokhan, T., Aydogdu, A., Aydogdu, Y., & Adigüzel, O. (2003). Effects of thermal treatments on transformation behaviour in shape memory Cu–Al–Ni alloys. *Materials Letters*, 57(5–6), 1079-1085.

Ren, X., & Otsuka, K. (1997). Origin of rubber- like behaviour in metal alloys. *Nature*, 389(6651), 579.

Olakanmi, E. O., Cochrane, R. F., & Dalgarno, K. W. (2015). A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties. *Progress in Materials Science*, 74, 401-477.

Spears, T. G., & Gold, S. A. (2016). In-process sensing in selective laser melting (SLM) additive manufacturing. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 5(1), 1-25.

Ipmd.net. (2016). Sintering in the Powder Metallurgy Process. [online] Available at: http://www.ipmd.net/Introduction_to_powder_metallurgy/Sintering [Accessed 4 May 2016].

La Roca, P., Isola, L., Vermaut, P., & Malarria, J. (2015). β -Grainsize effects on the 18R-martensite microstructure in cu-based SMA. *Procedia Materials Science*, 8, 1133-1139.

Wee, Y., Abubakar, T., Hamzah, E. and N. Saud, S. (2015). Phase transformation and microstructure behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys incorporated with cobalt addition. *Jurnal Teknologi*, 74(10).

Recarte, V., Pérez-Sáez, R. B., Bocanegra, E. H., Nó, M. L., & San Juan, J. (1999). Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu–Al–

Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 273–275, 380–384.

Saud, S. N., Hamzah, E., Abubakar, T., & Farahany, S. (2014). Structure-property relationship of Cu–Al–Ni–Fe shape memory alloys in different quenching media. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(1), 255–261.

Dar, R. D., & Chen, Y. (2015). Nanoindentation studies of small-scale martensitic transformations and ductile precipitate effects in dual-phase polycrystalline shape memory alloys. *Acta Materialia*, 91, 112–127.

Lojen, G., Anžel, I., Kneissl, A., Križman, A., Unterweger, E., Kosec, B., et al. (2005). Microstructure of rapidly solidified Cu–Al–Ni shape memory alloy ribbons. *Journal of Materials Processing Technology*, 162–163, 220–229.

Michiardi, A., Aparicio, C., Planell, J. A., & Gil, F. J. (2007). Electrochemical behaviour of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 201(14), 6484–6488.

Otsuka, K., & Ren, X. (1999). Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, 7(5), 511–528.

Otsuka, K., Saxena, A., Deng, J., & Ren, X. (2011). Mechanism of the shape memory effect in martensitic alloys: An assessment. *Philosophical Magazine*, 91(36), 4514–4535.

Shishkovsky, I., Yadroitsev, I., & Morozov, Y. (2016). Laser-assisted synthesis in Cu–Al–Ni system and some of its properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 875–879.

Song, B., Zhao, X., Li, S., Han, C., Wei, Q., Wen, S., et al. (2015). Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional

manufacturing for fabrication of metal parts: A review. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 10(2), 111-125.

Yuan, B., Zheng, P., Gao, Y., Zhu, M., & Dunand, D. C. (2015). Effect of directional solidification and porosity upon the superelasticity of Cu–Al–Ni shape-memory alloys. *Materials & Design*, 80, 28-35.

Del Pozo Saavedra, R. (2015). Estudio experimental de la sinterización de polvos compactados de zinc (Tesis de Magister). Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago.

Weiming, R. (2015). Estudio experimental de la sinterización de polvos compactados de zinc (Tesis de Magister). Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago.

Yan, M. and Yu, P. (2015). An Overview of Densification, Microstructure and Mechanical Property of Additively Manufactured Ti-6Al-4V — Comparison among Selective Laser Melting, Electron Beam Melting, Laser Metal Deposition and Selective Laser Sintering, and with Conventional Powder Metallurgy. In: *Sintering Techniques of Materials*, 1st ed. [online] pp.77-106. Available at: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/47735.pdf> [Accessed 25 May 2016].

EurekAlert!. (2016). LLNL researchers develop high-quality 3-D metal parts using additive manufacturing. [online] Available at: http://www.eurekalert.org/pub_releases/2014-06/dlnl-lrd061614.php [Accessed 4 May 2016].

ANEXOS

ANEXOS

A. DETALLE DE LOS POLVOS, SEM Y EDS

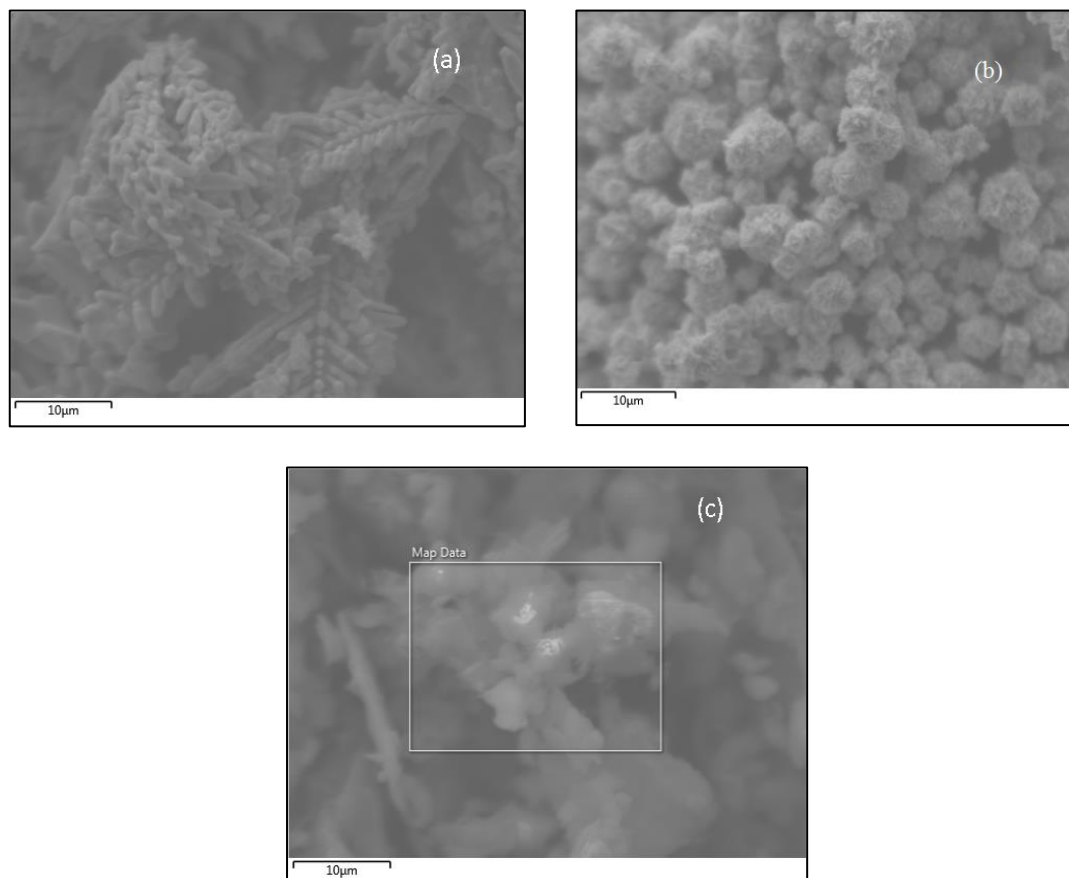


Figura A-1: Imágenes del SEM de los polvos metálicos antes de ser fundidos.

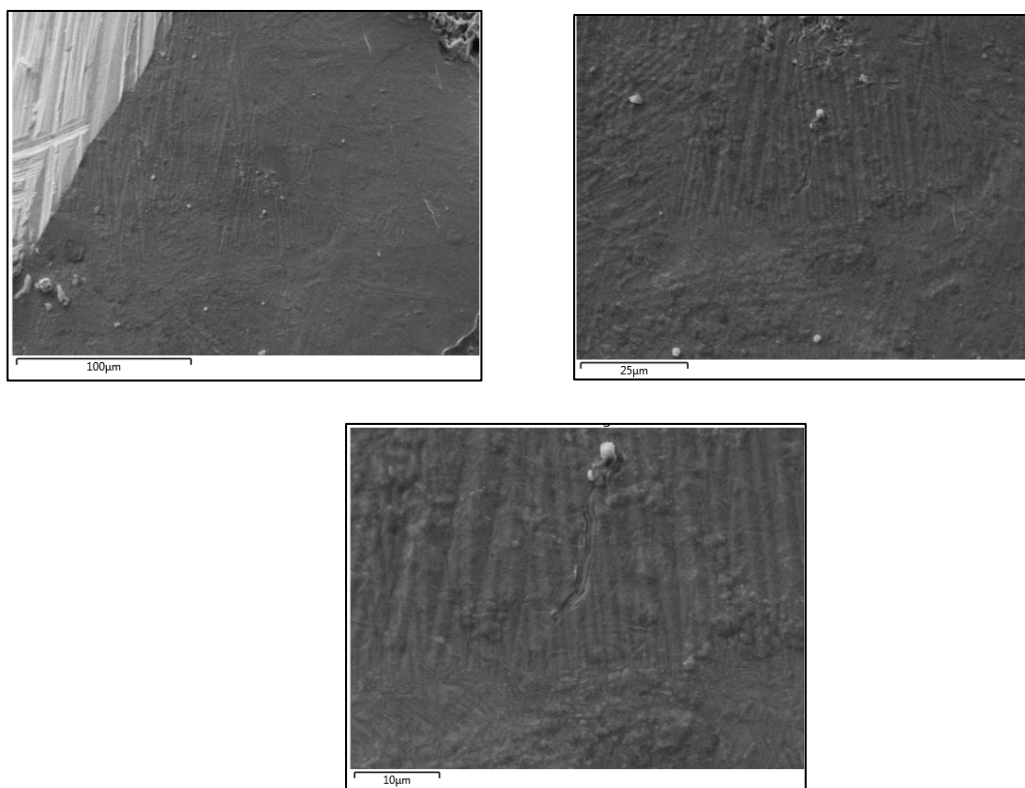
(a) Cu, (b) Ni y (c) Al.

Tabla A-1: Composición por peso de los polvos elementales determinado por el análisis EDX.

Polvo elemental	Contenido de pureza (wt.%)	Contenido de Oxígeno (wt.La)
Cu	100	0
Al	89.3	10.7
Ni	99.3	0.7

Tabla A-2: Análisis EDS de la superficie de las muestras en wt%.

Aleación	Presión	Cu (wt.%)	Al (wt.%)	Ni (wt.%)	O (wt.%)
2 % Ni	0 bar	85%	11%	2%	1%
	1 bar	81%	16%	2%	0%
	2 Bar	80%	15%	2%	4%
3 % Ni	0 bar	87%	7%	3%	2%
	1 bar	74%	16%	4%	6%
	2 Bar	80%	15%	3%	2%
4 % Ni	0 bar	78%	15%	4%	3%
	1 bar	79%	12%	4%	5%
	2 Bar	76%	16%	5%	4%

**Figura A-2:** Imágenes SEM de la martensita maclada la superficie de una muestra de la aleación Cu-14.2 Al-4 Ni a 0 bar presión relativa a distintas magnificaciones.

B. METALOGRAFIAS, MICROTOMOGRAFIA Y DUREZA

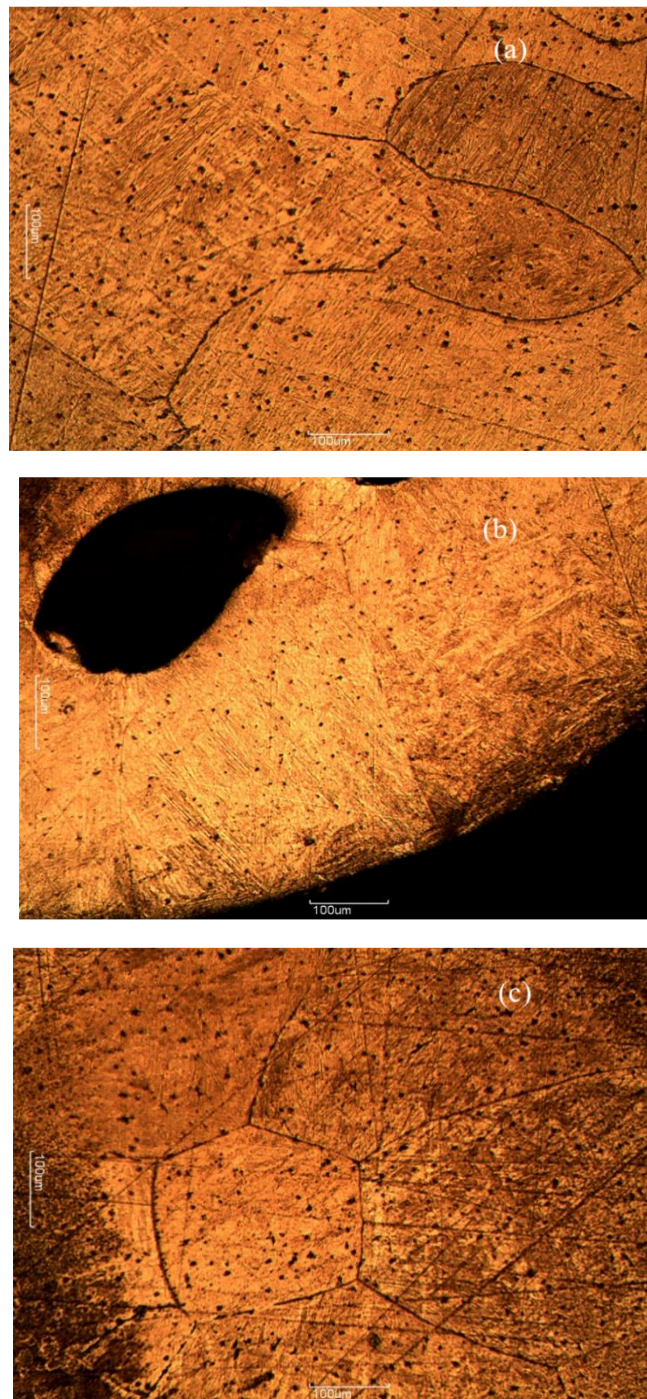


Figura B -1: Metalografías 100x. Muestras Ni 2% a (a) 2 bar, (b) 1 bar y (c) 0 bar.

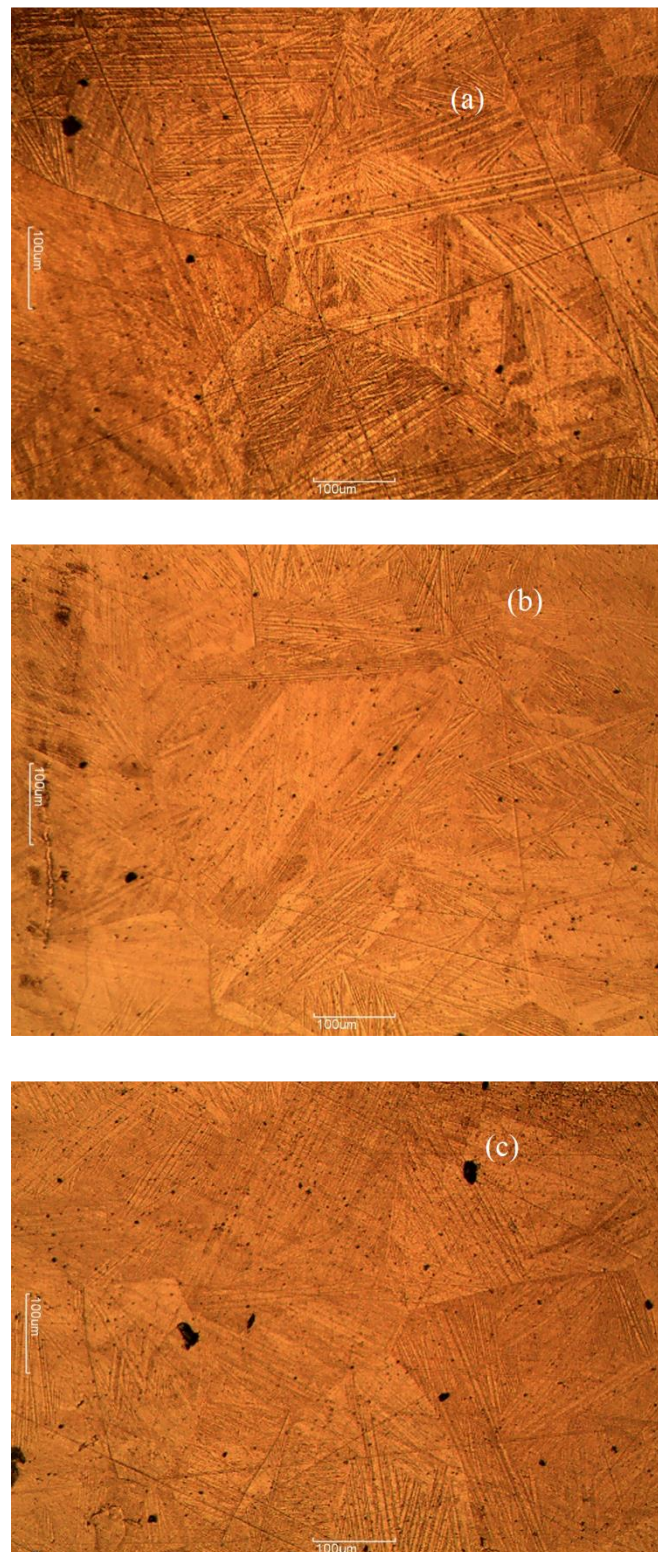


Figura B-2: Metalografías 100x. Muestras Ni 3% a (a) 2 bar, (b) 1 bar y (c) 0 bar.

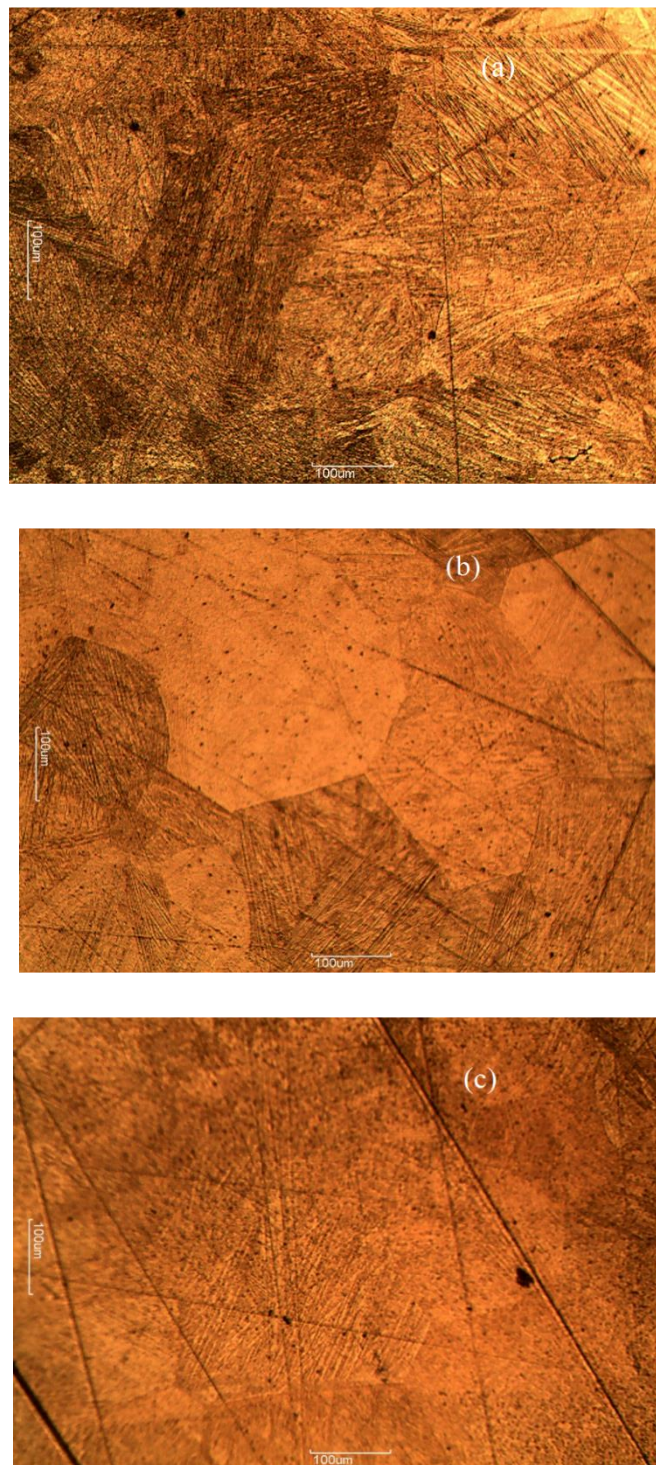


Figura B-3: Metalografías 100x. Muestras Ni 4% a (a) 2 bar, (b) 1 bar y (c) 0 bar.

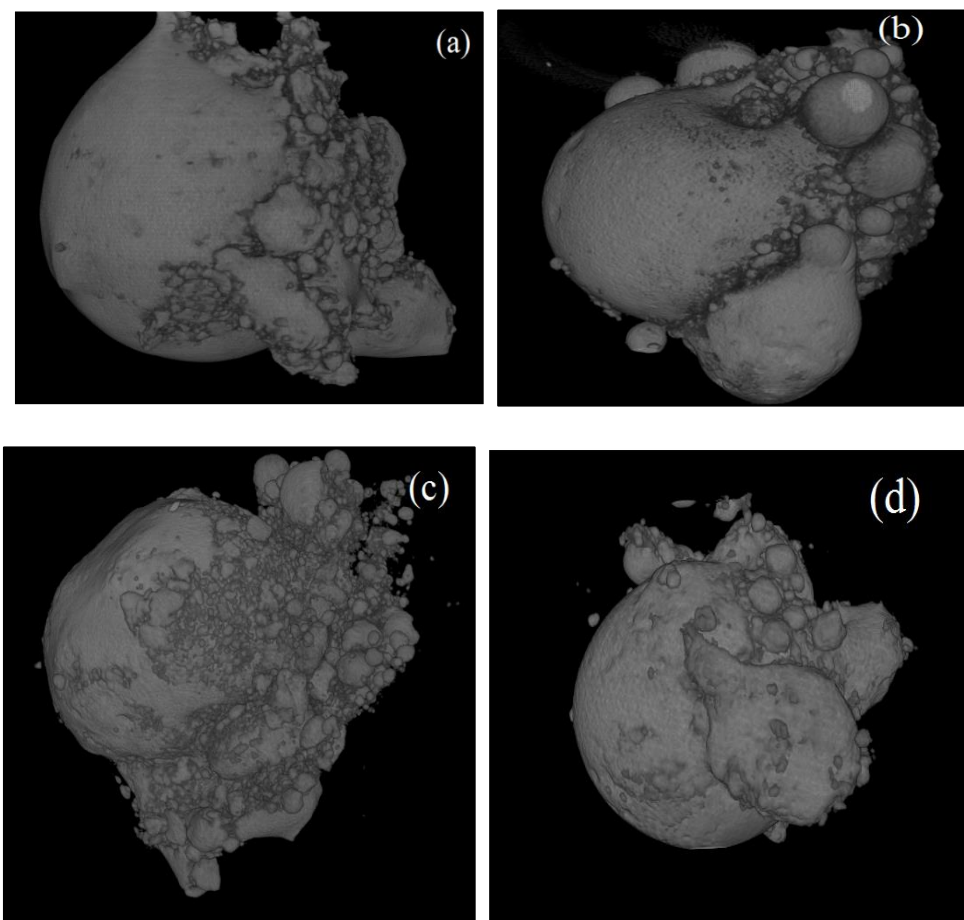


Figura B-4: Reconstrucción de las muestras con la microtomografía. (a) 2% Ni 0 bar, (b) 2% Ni 2 bar, (c) 4%Ni 0 bar y (d) 4%Ni 2 bar.

Tabla B-1: Dureza Vickers de las muestras fabricadas.

		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio
Ni 2%	2 Bar	299	312	309	307
	1 Bar	449	360	369	390
	0 Bar	387	410	390	396
Ni 3%	2 Bar	338	353	293	326
	1 Bar	377	368	358	368
	0 Bar	364	382	379	375
Ni 4 %	2 Bar	336	352	306	330
	1 Bar	386	415	437	412
	0 Bar	463	439	415	439

Tabla B-2: Temperaturas de transformación.

		Temperatura (°C)	2 bar	1 bar	0 bar
Ni 2%	As		144	122	123
	Af		163	139	144
	Ms		145	122	127
	Mf		128	105	104
	Peak up		153	130	138
	Peak down		136	113	101
Ni 3%	As		159	144	146
	Af		177	155	165
	Ms		166	145	151
	Mf		144	129	133
	Peak up		169	146	156
	Peak down		156	134	142
Ni 4%	As		147	124	132
	Af		173	155	155
	Ms		159	135	138
	Mf		135	112	118
	Peak up		164	140	146
	Peak down		149	124	128

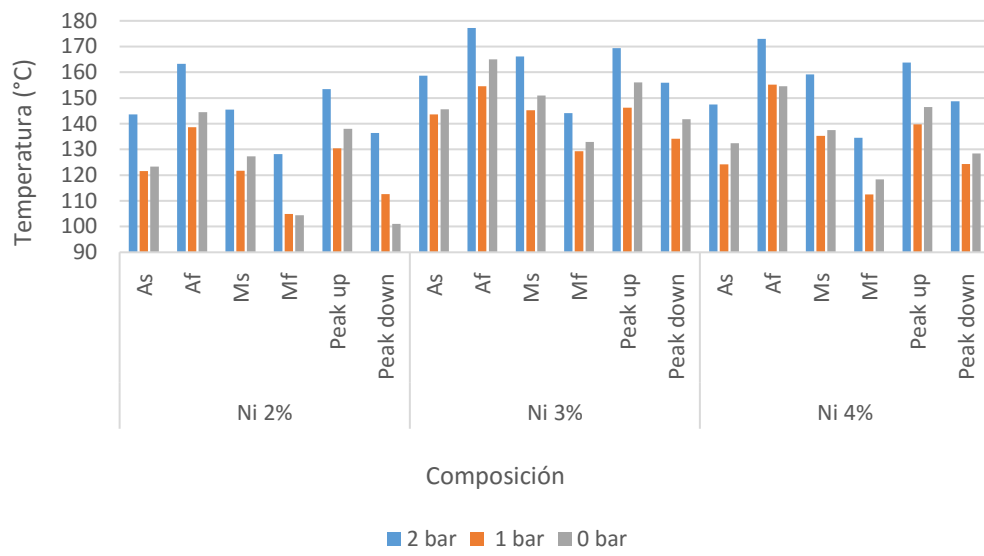


Figura B-5: Resumen de los puntos de cambio de fase de las diversas muestras.