



TRABAJO FINAL DE MASTER

Elaboración de Aleaciones con Memoria de Forma mediante Fabricación Aditiva

Presentado por: Iñaki Sierra Arteaga

Realizado en: UPV/EHU

**Bajo la dirección de: José María San Juan
Nuñez y Mikel Pérez Cerrato**

Leioa-Santander, 28 de junio de 2025

Agradecimientos

Agradecemos a Tekniker y al proyecto ELKARTEK-ATLANTIS KK2024/00061 del Departamento de Industria del Gobierno Vasco por la ayuda prestada y por suministrar las muestras necesarias para la realización de este trabajo.

Resumen

Español

Las Aleaciones con Memoria de Forma (SMA, por sus siglas en inglés) son materiales activos que presentan una transformación martensítica termoelástica que les permite cambiar su forma de manera reversible, ya sea por un cambio de temperatura (efecto memoria de forma) o por la aplicación de una tensión mecánica (efecto superelástico). Ello les confiere notables aplicaciones tecnológicas en múltiples sectores industriales. Por otra parte, la Fabricación Aditiva (AM) de materiales metálicos es una tecnología emergente, que emplea polvos metálicos elaborados por atomización con gas, para alimentar una mesa 3D donde se funden de manera controlada para generar estructuras tridimensionales. Esta tecnología está teniendo una amplia repercusión en diversos sectores industriales y plantea nuevos retos científicos en lo que respecta al control de la microestructura y las propiedades mecánicas.

En el presente trabajo se ha procedido a estudiar la fabricación aditiva de los polvos mediante la técnica de “Laser Metal Deposition” (LMD). En cada etapa del procesado se ha realizado la caracterización microestructural mediante microscopía óptica y se ha estudiado también la transformación martensítica mediante calorimetría DSC en función de los parámetros de procesado. Finalmente, para las aleaciones optimizadas, se han evaluado las propiedades mecánicas y funcionales mediante ensayos de compresión.

English

Shape Memory Alloys (SMA) are active materials that exhibit a thermoelastic martensitic transformation which allows them to reversibly change their shape, whether due to a change in temperature (shape memory effect) or a change in applied stress (superelastic effect). It grants them remarkable technological applications in several industry fields. Furthermore, the Additive Manufacturing (AM) of metallic materials is an emergent technology that uses metallic powders fabricated by gas atomization to feed a 3D table where they are melted in a controlled fashion to generate three-dimensional structures. This technology is achieving widespread repercussion in several industrial sectors and poses new scientific challenges in terms of control of microstructure and mechanical properties.

The body of this work is studying the additive manufacturing of powder with the “Laser Metal Deposition” (LMD) technique. The microstructural characterization by optical microscopy has been performed in each stage of the processing, and the resulting martensitic transformation depending on the processing parameters has also been studied by DSC calorimetry. Lastly, in the case of the optimized alloys, their mechanical and functional properties have been evaluated by compression tests.

Índice

Tabla de contenido

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Fundamento teórico	2
2.1. Preparación de polvos metálicos	2
2.2. Método de Laser Powder Bed Fusion	3
2.3. Método de Laser Metal Deposition.....	7
2.4. Aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni	9
3. Materiales y métodos	10
3.1. Preparación de las muestras	10
3.2. Microscopía óptica	12
3.3. Calorimetría.....	12
3.4. Ensayos de compresión.....	13
4. Resultados y discusión	14
4.1. Microscopía óptica	14
4.2. Calorimetría.....	17
4.3. Ensayos de compresión.....	23
5. Conclusiones.....	25
6. Bibliografía.....	27

1. Introducción y objetivos

Las aleaciones con memoria de forma (SMAs) son una clase de material de gran utilidad en diversas industrias por sus propiedades características basadas en su cambio de forma por variaciones de la temperatura (efecto de memoria de forma) o por cambios en la tensión aplicada (efecto superelástico). Estas propiedades son posibles gracias a una transformación martensítica termoelástica y reversible entre una fase martensítica de bajas temperaturas y otra austenítica de altas temperaturas. Al pasar de la fase austenita a la fase martensita en lo que se conoce como transformación directa, se producen tensiones que el material es capaz de acomodar por medio de un cizallamiento de su red cristalina. A medida que se enfría, el material va almacenando energía elástica debido a la acomodación del estrés generado. Después, al calentarlo para alcanzar la fase austenita en la llamada transformación inversa, la energía elástica almacenada favorece la transformación hasta completarla.

Las SMAs son materiales con unas propiedades muy sensibles al proceso de fabricación, a su composición química y a otros procesos posteriores tales como el envejecimiento de la aleación mediante precipitados o entrenamientos mediante ciclados. Si bien dificulta su fabricación, el hecho de poder modular sus propiedades y temperaturas de actuación de formas tan diversas y sencillas ha permitido que las SMAs se hagan un hueco en un gran número de industrias, todas ellas con distintas exigencias: la industria biomédica requiere de mejores propiedades químicas y de temperaturas de actuación cercanas a la temperatura corporal, mientras que otras industrias como la aeroespacial precisan de actuadores con una gran resistencia mecánica y que sean capaces de operar a altas temperaturas, lo que se conoce como aleaciones con memoria de forma de altas temperaturas (HTSMAs).

El NiTi es la SMA con mayor uso a nivel comercial, no solo por sus propiedades de memoria, sino por su alta biocompatibilidad y escasa rigidez. Sin embargo, las SMAs basadas en cobre también resultan prometedoras debido a su bajo coste de producción, buena procesabilidad y buenas propiedades de memoria de forma^[1]. Dentro de las aleaciones de Cu, la familia ternaria de Cu-Al-Ni muestra mejor estabilidad termodinámica y temperaturas de transformación superiores (de hasta 240°C^[2]), lo que, sumado a sus propiedades de amortiguamiento, así como super y pseudo-elasticidad, las hace idóneas para su uso como actuadores y sensores térmicos en entornos de altas temperaturas siempre que no sean agresivos^[3].

La fabricación de aleaciones mediante procesos de fundición, uno de los métodos tradicionales, se caracteriza por sus elevadas temperaturas de trabajo y por la alta impureza que resulta de sus procesos. La presencia de agentes contaminantes como el oxígeno o el carbono provoca la reacción de los distintos elementos de la aleación hasta causar la aparición de fases intermetálicas (carburos y óxidos) que degradan las propiedades mecánicas y químicas de las SMAs. Además, las piezas producidas dependen de la forma de los moldes empleados, lo que impide obtener piezas de estructuras demasiado complejas y obliga a realizar tratamientos posteriores para mejorar el acabado superficial. Como dificultad añadida, los procesos de maquinado pueden volverse costosos según el tipo de material producido, ya que las aleaciones con alta ductilidad acaban provocando un desgaste excesivo en las herramientas de maquinado^[1].

Es por ello que la fabricación aditiva (AM, por sus siglas en inglés), una técnica impulsada por la estereolitografía desarrollada por Charles Hull en 1983, se ha popularizado en la última década tras superar las dificultades de producción y los problemas en el acabado de las piezas que presentan otros métodos de fabricación de aleaciones. A partir de un diseño controlado por ordenador (CAD), el proceso de AM consiste en añadir capas de material sobre una superficie de trabajo e ir calentándolas con pasadas de un láser para fundir cada capa y unir las al resto. Debido a este planteamiento, el AM aporta diseños novedosos y precisos en cuanto a geometría y permite obtener materiales con propiedades similares o superiores a las de métodos de producción tradicionales sin necesidad de procesos de mecanizado. En la actualidad se está estudiando cómo optimizarla para su uso en la fabricación de aceros y otras clases de aleaciones más complejas como aleaciones de alta entropía^[4].

Las técnicas de AM se dividen principalmente en dos clases: unas técnicas basadas en fundido en lecho de polvo (PBF) como el laser powder bed fusion (LPBF) y otras basadas en flujo como el laser metal deposition (LMD). En ambos casos, la calidad de las piezas finales depende de los parámetros de operación del láser, que afectan directamente al historial térmico del polvo y determina, entre otras cosas, la microestructura y el tamaño de grano resultante. El correcto funcionamiento del láser será de vital importancia para evitar la aparición de porosidad excesiva (que por lo general es mayor en las piezas fabricadas por AM que en las tradicionales^[1]), de la misma manera que el uso de atmósfera inertes (como las de argón) permitirá reducir las impurezas presentes hasta límites aceptables (por debajo de 500 ppm^[5]) y, en conjunto, permitirán asegurar las propiedades de las SMAs para su uso en actuadores.

Se espera que en la próxima década aumente la inversión de AM en un sinnúmero de industrias a medida que se alcance una buena transformación martensítica y un elevado efecto de memoria de forma ya que, por el momento, debido a la degradación de la microestructura durante el proceso y a la precipitación de fases estables, se deriva en una transformación incompleta a fase austenita^[4]. Sumado a esto, el AM presenta dificultades para encontrar los parámetros que permitan obtener piezas óptimas, así como microestructuras compactas y con buena reproducibilidad^[4]. Con el tiempo, y sumado a las buenas propiedades intrínsecas de las SMAs reforzadas por los diseños novedosos solo alcanzables gracias al AM, se espera que esta clase de producción evolucione y se refine hasta convertirla en una clara alternativa frente a procesos de fabricación tradicionales.

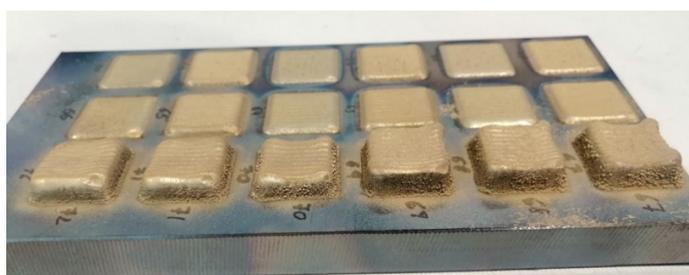


Figura 1: muestras de Cu-Al-Ni fabricadas por LMD.

En el caso de este estudio, se analizan una serie de muestras suministradas por la empresa Tekniker. Dichas muestras (figura 1) se componen de una aleación base de $\text{Cu}_{82.8}\text{Al}_{13.2}\text{Ni}_4$ a la que se le ha añadido un 0.2% en peso de B y un 0.1% en peso de Zr en forma de polvos y después se ha sometido a un proceso de LMD. Se evaluarán propiedades como su densidad, su resistencia mecánica y su comportamiento térmico en función de los parámetros de fabricación.

2. Fundamento teórico

2.1. Preparación de polvos metálicos

Antes de realizar el proceso de AM, es necesario preparar los polvos de la aleación. Se puede partir de una mezcla previamente aleada del material o mezclando los elementos individuales (cobre puro, aluminio puro, etcétera). También se dan los casos mixtos, como por ejemplo con el Cu-Al-Ni, en el que se comienza con una aleación de Cu y Ni para reducir su punto de fusión y así evitar que se pierda el Al que se añade posteriormente por evaporación u oxidación^[4]. Después, se pulveriza mediante diversos métodos (hidridado, atrición, atomización de agua o, como es el caso de este estudio, atomización de gas^[6]) para obtener el polvo que se calentará posteriormente bajo láser.

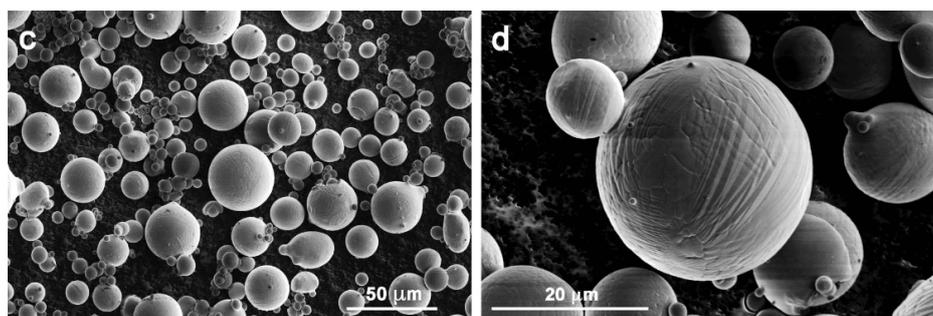


Figura 2: imágenes de SEM de partículas de polvo de Cu-Al-Ni producidas mediante atomización por gas. La imagen (d) permite ver las martensitas fruto de un enfriamiento elevado durante el proceso de atomización^[6].

La elección del tipo de material inicial y del proceso de pulverizado son primordiales para asegurar la calidad del polvo final, como se puede ver en la figura 2. Partir de una mezcla previamente aleada asegura obtener una distribución más uniforme de elementos y previene la formación de fases intermetálicas. De la misma manera, una posterior atomización de gas inerte resulta en unos niveles de impureza menores, así como unas partículas finales más uniformes, lo que repercutirá en las propiedades mecánicas de la pieza final. Es por ello que la atomización por gas es uno de los métodos de fabricación de polvos principales en la industria, más aún gracias a su capacidad para aplicarse a una gran selección de aleaciones, buen control del proceso y alta productividad^[4].

Una vez obtenido el polvo metálico, se debe elegir el proceso de fabricación aditiva idóneo. Existen dos tipos generales de procesos que se describirán a continuación: procesos de AM basados en lecho de polvo, que son los más extendidos (como la fusión por láser en lecho de polvo LPBF), y procesos de AM basados en flujo como el LMD, que, a pesar de emplearse en menor medida, también permiten obtener piezas de calidad y, además, son las técnicas usadas para la producción de las muestras de este estudio.

Por lo general, antes de empezar con la fabricación se recomienda calentar la plataforma sobre la que se realiza el proceso de AM para reducir el efecto de *warping*^[5]. Debido al alto gradiente de temperatura entre las primeras capas del material y la superficie de trabajo, se generan tensiones residuales internas que separan el material de la mesa, lo que provoca irregularidades en la pieza final, falta de soporte y porosidad. Este paso suele obviarse más en los procesos de LMD, ya que las primeras capas depositadas sobre el sustrato se emplean únicamente para evitar que se contamine la muestra^[7] y se cortan y retiran una vez acabada la fabricación, por lo que sus defectos son irrelevantes para la pieza final.

2.2. Método de Laser Powder Bed Fusion

Se trata de una técnica de AM basada en láser en la que se funden áreas concretas de un lecho de polvo y se crean piezas capa a capa como se ve en la figura 3. Ofrece una alta libertad geométrica y facilita el procesado de materiales difíciles de trabajar como el NiTi, generando menos residuos y reduciendo la generación de calor durante el proceso^[8], lo que también se traduce en menor impacto para la microestructura.

En este proceso se parte de un modelo digital de la pieza a fabricar, que se divide en capas de un grosor específico (normalmente de 20 a 100 μm ^[1]) y se trabaja en una atmósfera de argón para prevenir la formación de óxidos en el material. Sobre un pistón se deposita el polvo requerido para una capa del material mediante elementos como rodillos o cuchillas y, después, el láser realiza pasadas paralelas en función de los parámetros programados para fundir el material. Una vez se ha fundido la capa actual, el pistón desciende lo justo para permitir que se deposite la siguiente capa, el láser vuelve a pasar y funde el material de nuevo, y el proceso se repite según el número de capas requeridas hasta completar una pieza tridimensional. Una vez acabada la pieza, se limpian y retiran los soportes y el polvo sobrante.

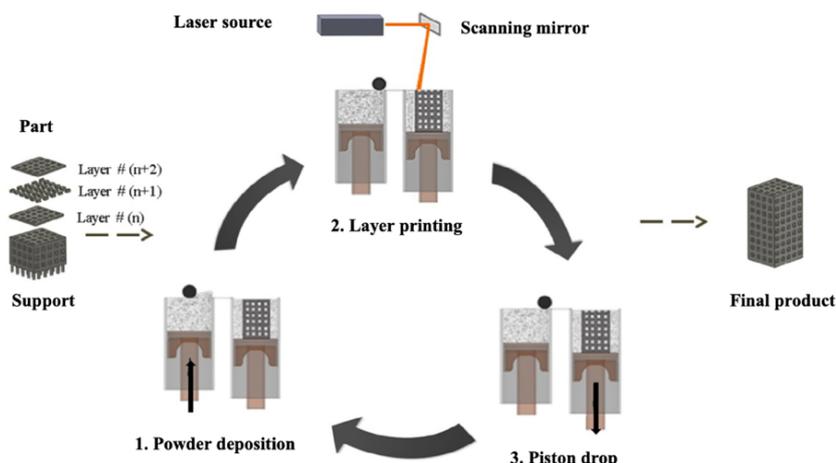


Figura 3: esquema de LPBF^[5].

El hecho de procesar capas finas en sustratos gigantes y con láseres diminutos resulta en velocidades de enfriamiento muy elevadas (de entre 10^3 y 10^8 K/s^[5]), lo que afecta a la microestructura por el refinamiento de grano y mejora sus propiedades mecánicas al reducir la precipitación de las fases más frágiles^[3]. Esto ayuda con uno de los problemas de las SMAs de Cu-Al-Ni: en forma policristalina son frágiles por su grano grande debido a una alta anisotropía elástica y a la precipitación de ciertas fases intermetálicas^[1]. Refinando el grano mediante técnicas de producción de rápido enfriado como el LPBF o añadiendo refinadores de grano como Ti o Zr se obtiene un grano más fino (de hasta $1 \mu\text{m}$ ^[2]) que mejora su ductilidad al reducir las grietas intergranulares y hace que sus propiedades mecánicas como el límite elástico o su tensión de rotura alcancen valores similares o superiores a los de las aleaciones fabricadas tradicionalmente, al mismo tiempo que presentan una deformación de fractura menor. Además, un tamaño de grano menor reduce las temperaturas de transformación (que también dependen de la composición química y de las fases presentes), y dado que uno de los atractivos de las SMAs de Cu frente a las de NiTi son sus elevadas temperaturas de transformación, no es algo que resulte deseable. Por suerte, es posible mantener dichas temperaturas por encima de los 100°C sin comprometer el resto de parámetros.

Sin embargo, su principal problemática radica en su elevada porosidad, muy alta comparada con las aleaciones fabricadas por métodos convencionales. Incluso las NiTi, las SMAs más usadas, sufren de alta porosidad, grietas e impurezas de óxidos al producirse por LPBF^[1], lo que disminuye sus propiedades mecánicas. Es posible optimizar los parámetros de producción y obtener muestras martensíticas β'_1 de más de un 99% de densidad (es decir, que solo un 1% del volumen observado del material correspondía a poros), además de presentar poco contenido de oxígeno y grano pequeño de entre 10 y $80 \mu\text{m}$, pero no se llega a alcanzar el 100% de densidad.

Una forma de reducir la presencia de poros y grietas sin alterar demasiado la composición química ni la formación de las distintas fases pasa por realizar un recalentado de capas que ya han solidificado, lo que se denomina como refundidos. Sin embargo, otra problemática añadida de las SMAs producidas por AM es su elevado historial térmico. Cada capa del material sufre varios ciclos de calentamiento y enfriamiento debido a las pasadas del láser, lo que la somete a ciclos de transformación que provocan que los defectos presentes tales como las dislocaciones aumenten^[8]. De la misma manera, las muestras producidas por LPBF muestran una mayor cantidad de deformación reversible y tensiones máximas soportadas, por lo que es importante tener en cuenta la cantidad de procesos que sufre cada capa y cómo puede afectar a su microestructura para optimizarlos en consonancia.

El parámetro principal a la hora de estudiar la variación entre distintos procesos de fundido es la densidad de energía del láser (J/mm^2), que sirve para determinar la energía recibida por unidad de superficie de polvo y que depende de los distintos parámetros de operación del láser: potencia del láser P , la distancia entre pasadas del láser d_h (hatch distance) y la velocidad de escaneo del láser v . Con estos parámetros se obtiene la ecuación de densidad de energía:

$$E = \frac{P}{d_h v} \quad (1)$$

Según el alcance del estudio, también se incluye el grosor de capa D en el denominador, lo que supone otro parámetro a tener en cuenta, y la densidad pasa a ser por unidad de volumen (J/mm^3). Es importante optimizar los parámetros del láser para obtener la densidad de energía buscada, ya que, si bien las Cu-Al-Ni tienen una amplia ventana de densidades de energía aceptables^[3], no es complicado salirse del rango y acabar empleando densidades de energías demasiado bajas o demasiado altas, cada una con problemáticas distintas. El principal objetivo es conseguir que la energía del láser sea la suficiente para fundir la capa actual del material y fundir parcialmente la capa inferior^[5] (a la que se denomina subcapa) o, de lo contrario, la unión entre capas será débil y provocará la formación de poros y fases intermetálicas. Unos parámetros de láser adecuados provocarán una solidificación epitaxial del material, lo que implica que los granos de la subcapa crecerán de forma alargada siguiendo la dirección del láser por el aumento en el gradiente de temperatura como se ve en la figura 4.

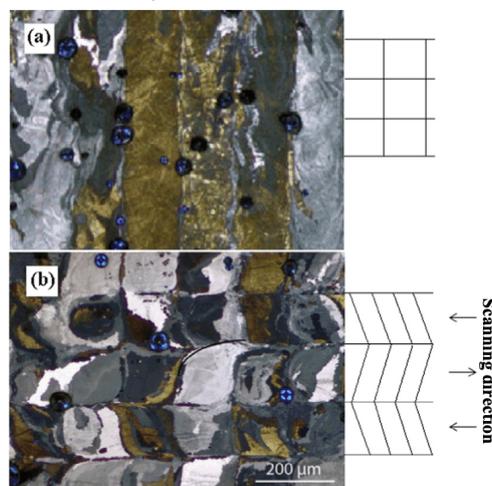


Figura 4: imágenes de NiTi producido por LPBF visto desde a) el lado, lo que permite ver los granos alargados en forma de columna; b) desde arriba, lo que muestra los granos en forma de “S” debido a la dirección de las pasadas del láser^[5].

Las densidades de energías demasiado bajas (alta d_h , v y D ; baja P) disminuyen la densidad final de la pieza y provocan la aparición de poros de formas irregulares que contienen partículas de polvo medio fundidas o incluso sin fundir, en lo que se conoce como poros con falta de fusión (LOF) como los que pueden observarse en la figura 5. Además, por debajo de una energía umbral, el crecimiento epitaxial no es posible, lo que implica unión débil entre capas, mala conductividad y mayor porosidad.

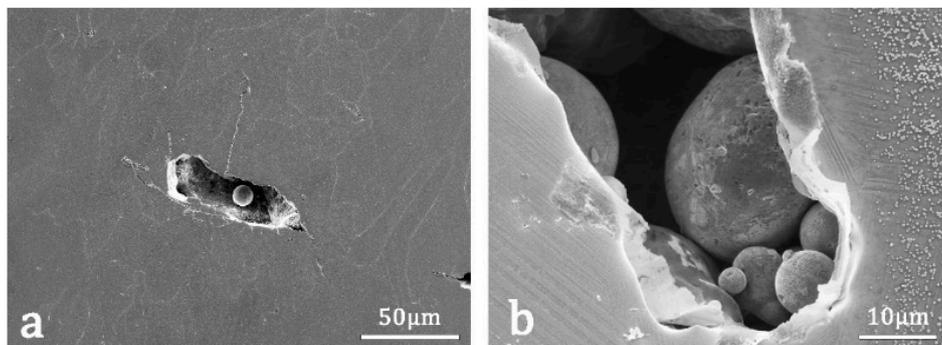


Figura 5: porosidad fruto de la falta de fusión en determinadas zonas del material^[4].

En cambio, si se emplean densidades de energía demasiado altas (baja d_h , v y D ; alta P), surgen poros circulares y de superficie suave debido al efecto cerradura (keyhole)^[3], que causa que los posibles agujeros del material se vuelvan inestables, se fundan y queden absorbidos por la matriz que se solidifica, dejando poros más grandes.

Estas problemáticas pueden observarse estudiando el efecto que tiene en el material varios procesos de refundido con distintos parámetros del láser. Los procesos de refundido pueden aumentar la densidad del material, siempre y cuando la potencia del láser se encuentre dentro del rango óptimo (lo bastante alta para fundir los poros de tamaño inferior a 50 μm y mejorar el acabado superficial, pero lo bastante baja para no provocar la aparición de nuevos poros de gran tamaño por el efecto cerradura)^[1]. En la figura 6 se puede observar cómo un proceso de refundido con una potencia de láser demasiado alta disminuye la densidad con respecto a la muestra original al provocar la aparición de poros de tamaños superiores a los 50 μm .

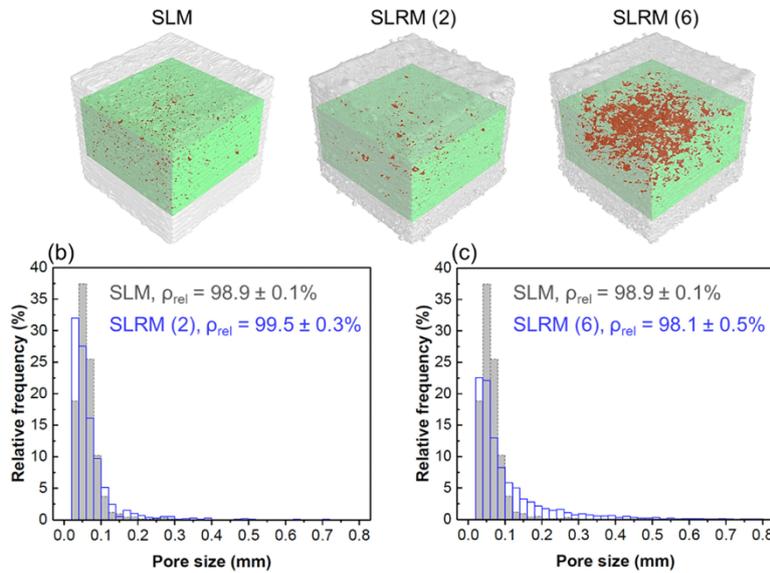


Figura 6: efecto de la potencia del láser en la densidad relativa y en la distribución de poros de muestras de Cu-Al-Ni-Mn durante procesos de refundido. El aporte energético en SLRM(2) es de 35.4 J/mm^3 , mientras que en el SLRM(6) es de 203.7 J/mm^3 ^[1].

La potencia y la velocidad del láser también determinan el grosor y uniformidad de las líneas de refundido, así como su profundidad en el material. A bajas energías y altas velocidades, las líneas pueden llegar a volverse discontinuas y apenas penetran dentro del material, lo que se traduce en estructuras y composiciones irregulares y, por tanto, en peores propiedades finales.

En cuanto a la microestructura, los procesos de refundido no afectan a la formación de fases de las aleaciones de la familia del Cu^[1], de manera que solo se produce la martensita $\beta'1$ durante el calentado, y su posterior enfriado a altos ritmos previene la aparición de fases frágiles como la γ_2 . Donde sí tiene efecto el refundido, como se ve en la figura 7, es en la estructura de las variantes martensíticas del material. Partiendo de una estructura producida por LPBF que presenta granos con crecimiento epitaxial en la dirección del flujo de calor a lo largo de una o varias capas, los procesos de refundido aumentan el rango de distribución de tamaños de grano presentes, lo que dificulta caracterizarlos debidamente^[1] y demuestra el carácter anisótropo del material. En el caso de potencias de láser óptimas, se reduce el tamaño de parte de las variantes en favor del crecimiento de otras distintas más favorables. Por contra, el uso de energías demasiado altas provoca un aumento generalizado del grano pero sin reducir el rango de distribución de tamaños. A pesar de la variación en el tamaño de grano entre unos tipos de refundido y otros, las propiedades mecánicas apenas se ven alteradas^[1].

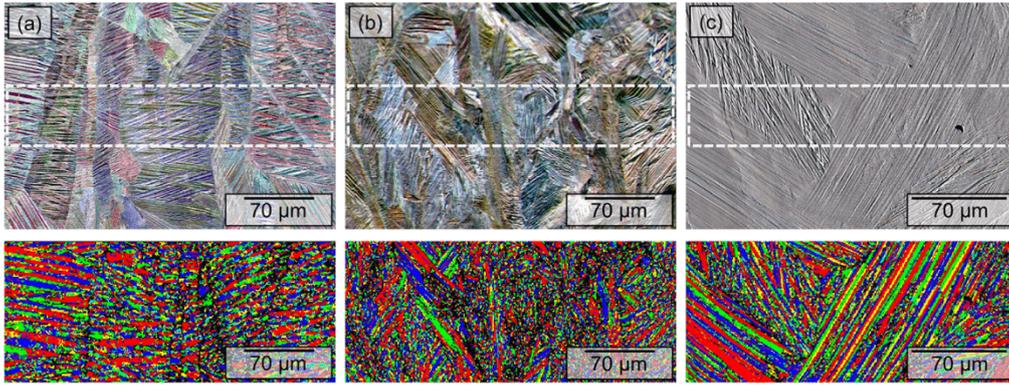


Figura 7: inspección por EBSD de las secciones transversales de muestras de Cu-Al-Ni tras (a) su producción por LPBF; (b) refundido con potencia de láser óptima; (c) refundido con potencia de láser demasiado alta. La fila superior muestra la microestructura, mientras que la fila inferior muestra las distintas variantes de martensita presentes^[1].

2.3. Método de Laser Metal Deposition

El segundo tipo de métodos disponibles a la hora de producir aleaciones mediante AM se trata de los basados en flujo, también llamados de deposición directa de energía (o DED, por sus siglas en inglés). En el caso de las muestras de este estudio, se ha empleado la deposición metálica por láser (LMD), que como puede verse en la figura 8, consiste en suministrar polvo metálico al sustrato de trabajo mediante una boquilla por la que también sale el haz de un láser para fundir el polvo a medida que se deposita. Por medio del mismo tubo también es posible suministrar gas de argón para que los polvos se encuentren en una atmósfera inerte durante los procesos de fundido, y así prevenir impurezas y reacciones indeseadas. Por norma general, el láser se desplaza en líneas paralelas alternando direcciones opuestas para recorrer toda la superficie de la capa, y entre capa y capa se suele rotar el recorrido 90° para asegurar una mayor homogenización.

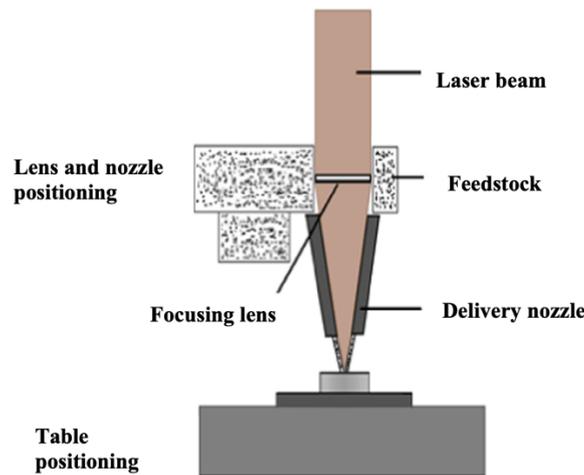


Figura 8: esquema de métodos de producción de AM basados en flujo como el LMD^[5].

La técnica de LMD apenas cuenta con estudios a sus espaldas, dado que con el LPBF es más sencillo construir piezas simples y, además, permite obtener velocidades de enfriamiento mayores^[7], lo que repercute en las propiedades mecánicas de la pieza final. Es por ello que, a la hora de estudiar el efecto del LMD en las SMAs, se ha priorizado el estudio de las NiTi, ya que son las más populares a nivel comercial, en detrimento del Cu-Al-Ni.

El atractivo del LMD pasa por ser capaz de producir piezas de geometrías más complejas al poder aplicar los polvos en puntos concretos de la misma, en contra de las cuchillas o rodillos del LPBF que extienden el polvo por todo el plano de trabajo. Esto permite no solo fabricar piezas nuevas, sino también

reparar otras ya existentes, algo muy necesario en campos como la industria aeronáutica o espacial en situaciones donde no sea posible retirar las piezas afectadas. Sin embargo, el LMD muestra claras desventajas frente al LPBF. Como se ha comentado anteriormente, debido a que el LMD va suministrando material poco a poco a través de la boquilla, el calor generado por el láser tiene menos masa por la que repartirse, y los polvos tardan más en enfriarse, lo que provoca que el grano sea mayor, incluso más teniendo en cuenta que los polvos aplicados suelen ser mayores que los del LPBF (10-45 μm en el caso del LPBF, 45-100 μm en el del LMD^[7]). Además, los láseres usados en LMD suelen ser de un diámetro focal ancho, lo que impide afectar a zonas estrechas del material para fundir con suficiente precisión.

Todas estas desventajas causan que cualquier historial térmico sufrido por las capas tenga mayor impacto, ya que las temperaturas a las que son sometidas son mayores y el tiempo de exposición es mayor debido a un enfriamiento más lento. Esto se puede apreciar en la figura 9, en la que se ve cómo la microestructura del material varía en función de la altura, de manera que, a medida que las capas se acercan a lo alto de la muestra, van apareciendo estructuras dendríticas de mayor tamaño. Esto se debe a la diferente cantidad de refundidos que experimenta cada capa, algo que sucede en cualquier proceso de AM, pero como en el caso del LMD tienen más impacto, las diferencias entre capas son más notorias.

Además, también se observa la falta de homogeneidad en la microestructura incluso dentro de una misma capa, con varias regiones claramente diferenciadas. Esto no hace más que reforzar la anisotropía del material, puesto que las regiones dendríticas presentan menor límite elástico y menor dureza que las demás^[7]. En la figura 10 se observa la homogeneidad superior propia de las muestras producidas por LPBF, lo que se traduce en una acumulación más uniforme del estrés generado y un mejor efecto superelástico^[9].

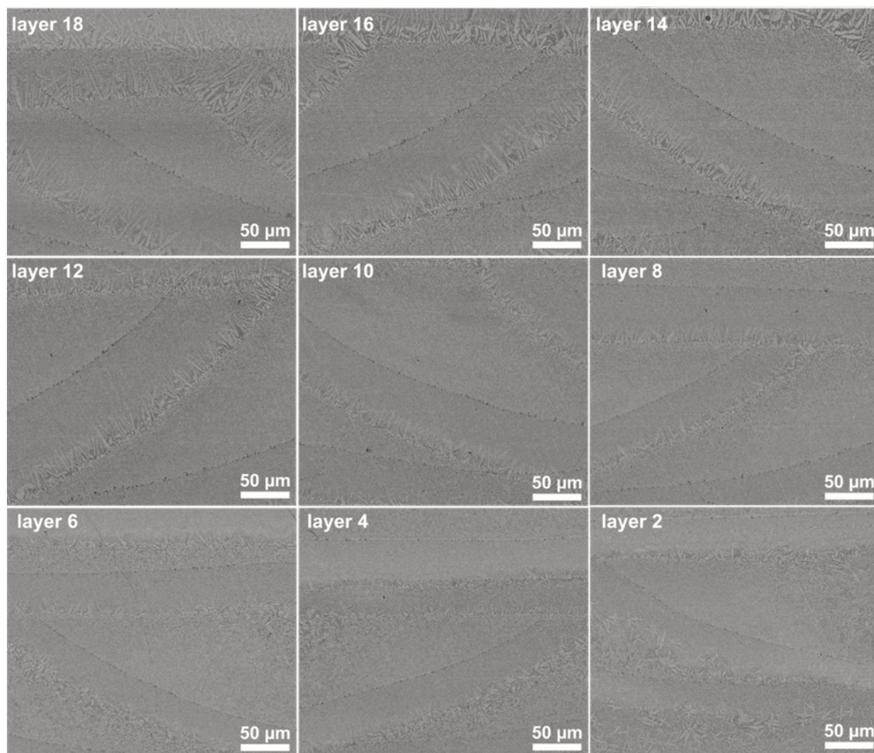


Figura 9: variación de la microestructura en LMD en función de la altura^[7].

Como uno de los factores que afecta a la microestructura del material es su historial térmico, uno de los motivos de la aparición de inhomogeneidades dentro de una misma capa se debe a que, a medida que el material se acerca a los bordes de la capa, su exposición a los sistemas de enfriamiento de la mesa de trabajo y una menor cantidad de refundidos por su lejanía le permite enfriarse a ritmos cada vez más elevados a medida que se acerca al borde^[10], con lo que surgen estructuras total o parcialmente dendríticas.

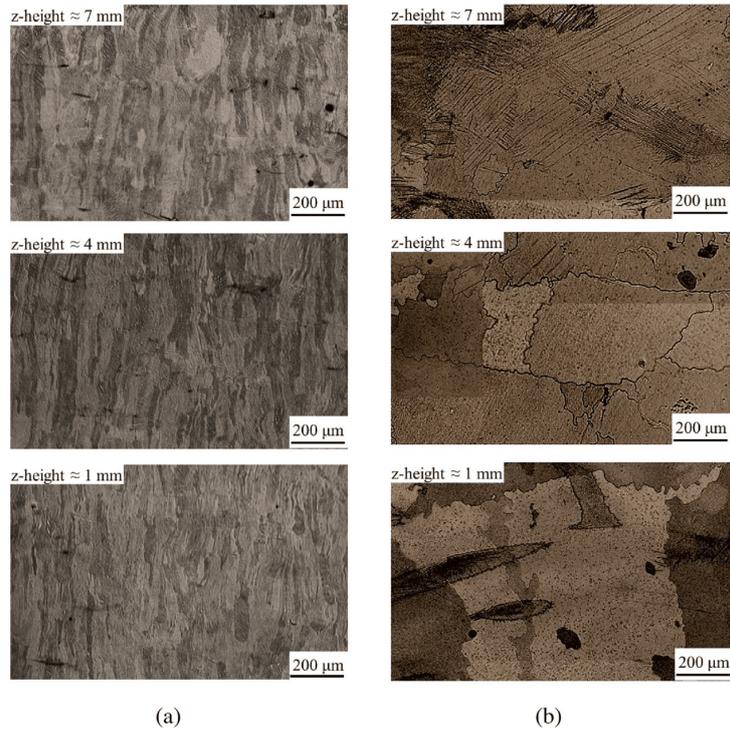


Figura 10: microestructura a distintas alturas de muestras producidas mediante (a) LPBF; (b) LMD^[9].

Otra clase de fenómenos térmicos puede observarse en la figura 11. Debido al impacto de los refundidos, la parte superior de una capa y la inferior de la capa siguiente se funden en mayor o menor medida para distintas alturas, dando lugar a varias zonas con distintos tipos y cantidad de defectos^[11]. Por ejemplo, en la zona refundida (RMZ), surgen microrroturas y aparecen algunos poros de gran tamaño. Parte de estos defectos puede solventarse mediante un proceso de fabricación mixto en el que, tras producir la muestra por LMD, se la somete a procesos de soldadura por fricción-agitación, pero la disponibilidad de esta opción está sujeta a las condiciones de la muestra y del entorno de trabajo.

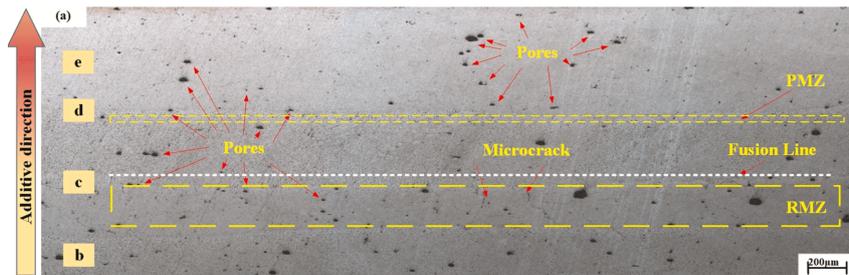


Figura 11: distintas zonas microestructurales en función del grado de refundido entre capas^[11].

2.4. Aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni

A pesar de tratarse de uno de los tipos más populares de SMAs, las aleaciones de la familia del cobre no cuentan con tantos ensayos como las de NiTi. Sin embargo, su amplio rango de temperaturas de transformación, sus buenas propiedades termomecánicas a altas temperaturas y su elevado grado de efecto de memoria de forma y superelástico las hacen idóneas para comprobar el efecto del LMD en sus propiedades finales. Como punto negativo, cabe destacar su dificultad a la hora de controlar los parámetros de fabricación del láser, ya que el cobre presenta una alta reflectancia frente a los láseres rojos e infrarrojos^[8].

Además de la aleación ternaria Cu-Al-Ni, las aleaciones de cobre cuentan con otras familias de similar importancia: el Cu-Zn-Al y el Cu-Al-Mn^[12]. Las temperaturas de transformación de los tres tipos

de aleaciones son muy dependientes de la composición química y de fases, su ordenamiento y su densidad de defectos^[1], y son fácilmente modulables por procesos de envejecimiento a temperaturas superiores a la temperatura de finalización de transformación austenítica (A_f) y mediante procesos de refundido. Sin embargo, la temperatura de transformación martensítica del Cu-Al-Ni es mayor que la del Cu-Zn-Al, y dado que el refinamiento de grano propio del AM puede reducirla, conviene partir de las aleaciones que muestren mayores temperaturas. Además, las aleaciones de Cu-Zn-Al son más difíciles de producir debido a la evaporación del Zn, lo que complica mantener la composición de la aleación durante su fabricación por AM^[12].

Por el contrario, el Cu-Al-Ni cuenta con una elevada anisotropía elástica, lo que lo vuelve frágil debido a las fracturas intergranulares como resultado de la baja coordinación de la elasticidad intergranular y de su deformación plástica, lo que provoca que las tensiones se acumulen en las juntas de grano y un descenso considerable en sus propiedades de memoria de forma y superelasticidad. Además, el Cu-Al-Ni policristalino tiende a precipitar en las juntas de grano^[4], por lo que, si las fases precipitadas son aquellas frágiles como la γ_2 , se puede alterar el rendimiento de la aleación hasta el punto de volverla inservible. Es por ello que, lo preferible para alcanzar tasas elevadas de superelasticidad, es contar con aleaciones en forma monocristalina con microestructuras de grano alargado en forma de columnas^[12].

Como ya se ha mencionado anteriormente, las principales formas de reducir el efecto de la elevada anisotropía elástica del Cu-Al-Ni pasan por refinar el grano mediante procesos de enfriamiento rápido, por una atomización con gas^[6] o por la adición de elementos adicionales como B, Ce y V^[2]. En el caso del Cu-Zn-Al, dicho refinamiento de grano se puede lograr con elementos como Ti y Zr. De esta forma, se suplirán parte de las carencias de las muestras policristalinas de Cu-Al-Ni.

3. Materiales y métodos

3.1. Preparación de las muestras

Para este trabajo se cuenta con dos remesas de muestras de $[\text{Cu}_{82.8}\text{Al}_{13.2}\text{Ni}_4] + \text{B}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ fabricadas mediante LMD por la empresa Tekniker a partir de polvos obtenidos en el CEIT por medio de atomización por gas. Ambas remesas se componen de 6 muestras, cada una de ellas fabricada con distintos parámetros de láser tal y como se especifica en la tabla 1: potencia del láser P , cantidad de polvo suministrada por minuto a la boquilla C , velocidad de escaneo V , y número y altura de las capas. A pesar de que las muestras de una y otra remesa sean similares por parejas salvo por la altura de las capas (por ejemplo, la 72 y la 78), se verá que muestran diferencias apreciables en las pruebas realizadas.

Muestra	P (kW)	C (g/min)	V (mm/s)	Nº capas	H _{capa} (mm)
67 / 73	1.2	5	20	30	0.23 / 0.25
68 / 74	1.5	5	20	30	0.24 / 0.28
69 / 75	1.8	5	20	30	0.26 / 0.28
70 / 76	1.2	2	10	30	0.18 / 0.21
71 / 77	1.5	2	10	30	0.21 / 0.23
72 / 78	1.8	2	10	30	0.23 / 0.28

Tabla 1: especificaciones de las distintas muestras de $[\text{Cu}_{82.8}\text{Al}_{13.2}\text{Ni}_4] + \text{B}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$.

Antes de poder realizar las pruebas sobre las muestras, deben someterse a un tratamiento térmico a 900°C durante 30 minutos en atmósfera de argón, lo que permite solubilizar debidamente la fase β austenítica. Al templar las muestras a ritmos de enfriamiento elevados, esta fase β se congela en un estado metaestable a temperaturas menores de lo habitual^[4] y se previene la precipitación de otras fases estables indeseadas. Es importante haber obtenido unas muestras con la suficiente densidad durante los procesos

de fundido ya que, si presentan demasiada porosidad, cabe la posibilidad de que se produzcan fracturas intergranulares significativas. Es recomendable someterlas a un proceso de prensado isostático en caliente (HIP) para reducir la porosidad de las muestras por medio de contracción térmica, pero, en el caso de no tener esa opción y tener que templar muestras con una densidad relativamente baja, existe la posibilidad de templarlas en agua hirviendo a 100°C (en el llamado temple lento) a costa de generar una pequeña cantidad de precipitados de las fases γ y α como puede verse en la figura 12. Estos precipitados causan que el contenido de Al en la matriz se reduzca, lo que provoca que las temperaturas de transformación martensítica aumenten^[4]. Sin embargo, en este estudio se ha empleado el llamado temple rápido, que es el más habitual y consiste en templar la muestra a 0°C introduciéndola en agua con hielo para evitar casi en su totalidad las precipitaciones mencionadas anteriormente.

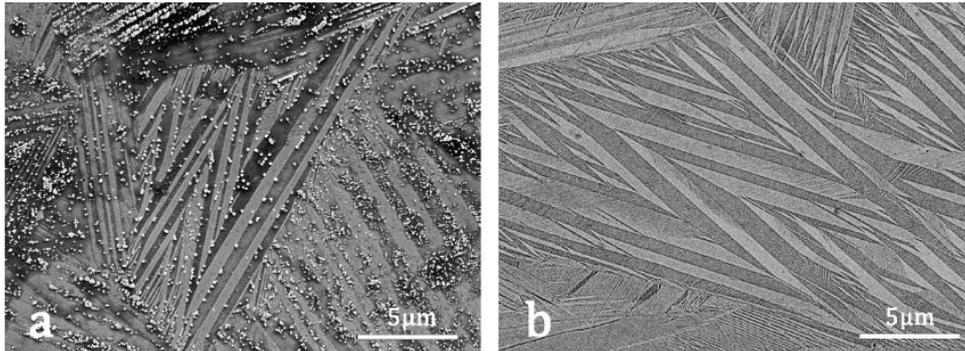


Figura 12: Imágenes por SEM de muestras de Cu-Al-Ni templadas a (a) 100°C, mostrando precipitados de Al de las fases γ y α ; (b) 0°C, mostrando únicamente las variantes martensíticas^[4].

Finalmente, se dejan las muestras en un baño a 180°C durante 24h para lograr el ordenamiento atómico $L2_1$ de la fase metaestable β_3 y estabilizar las temperaturas de transformación^[4] ya que, de no hacerlo, estas evolucionarán con cada ciclo de temperatura.

Dado que las muestras suministradas son cuadradas y demasiado voluminosas para los experimentos que deben realizarse, se cortan diversas piezas por medio de una cortadora Struers Secotom-10, y después de nuevo en fragmentos más pequeños por medio de una Buehler Isomet. Una vez que ya se han cortado las piezas (en forma de cubos pequeños o lingotes finos como los de la figura 13), se lijan por medio de una Struers Abramin. Primero se lijan a mano para asegurar su correcta adhesión al equipo de lijado y, una vez pegadas a este, se rebajan con lijas de granos comprendidos entre 320 y 800. Finalmente, se les da un acabado final con una lija de grano 1200 para asegurarse de que las posibles impurezas presentes en la superficie no interfieran con las pruebas. Posteriormente, se someten a procesos adicionales en función de la prueba a la que irán destinadas.



Figura 13: diversas piezas de la muestra 78 de $Cu_{82.8}Al_{13.2}Ni_4 + B_{0.2}Zr_{0.1}$ para las pruebas de compresión, microscopía óptica y DSC.

3.2. Microscopía óptica

La microscopía óptica permite observar de forma sencilla la cantidad y estructura de los poros presentes en el material y, a falta de un estudio de tomografía, permite determinar la densidad del material (aunque con menor precisión, ya que solo se evalúa un corte transversal del mismo). De la misma forma, permite observar otros posibles defectos que pudiera tener debido al proceso de fabricación. Por medio del microscopio óptico Leica DMC 2900 de la figura 14, se toman fotos a x5 aumentos de planos de las muestras de Cu-Al-Ni en distintas orientaciones para estudiar su porosidad y su posible anisotropía fruto de los procesos de AM.



Figura 14: microscopio óptico Leica DMC 2900.

Antes de poder someter un cubo de cada una de las 12 muestras a microscopía, se lija una de sus caras por medio de una lijadora Struers Abramin mediante el proceso descrito anteriormente. Después, usando la misma máquina, se emplean una serie de láminas de pulido rociadas de sprays de polvo de diamante compuestos de partículas cada vez más pequeñas. Las primeras partículas rociadas cuentan con un grosor de 6 μm ; después 3, 1 y finalmente 0.25 μm . Tras la última pasada, la superficie de las muestras refleja la luz de forma aceptable, indicativo de que están listas para los estudios de microscopía óptica, aunque en algunos casos se requerirá de un pulido electroquímico adicional como se verá más adelante.

3.3. Calorimetría

Se extrae un fragmento pequeño ($\Phi \approx 5\text{mm}$) de cada una de las 12 muestras de Cu-Al-Ni y se introduce en una cápsula sellada que se coloca en una Discovery DSC2500 de TA Instruments (figura 15), que mantiene las muestras inmersas en una atmósfera de nitrógeno mediante un sistema de refrigeración de circuito cerrado. Después, se somete a estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC), lo que permite determinar el ritmo y la intensidad de las transformaciones directa e inversa del material en función de la pérdida o ganancia de calor.

Se realizan tres ciclos completos de calentamiento y enfriamiento entre 0 y 200°C a un ritmo constante de 10 K/min (ya que las curvas de flujo de calor dependen del ritmo de calentamiento y de enfriado) para comprobar el efecto que tienen los parámetros del láser durante la fabricación de las piezas en las temperaturas de transformación, intensidad de los picos de transformación e histéresis térmica.



Figura 15: DSC2500 para ensayos de calorimetría

Dichas variaciones pueden revelar fenómenos sufridos durante el proceso de AM, tales como cambios en la composición, precipitación de fases que vacían la matriz, etcétera. Finalmente, se estudia la histéresis de cada muestra para determinar su grosor y las temperaturas de inicio y fin de cada transformación. Una vez que se obtienen los datos, se eliminan las líneas de base de la transformación directa e inversa mediante interpolación polinómica, se integra el área de las curvas resultantes y con ello se determina las temperaturas de inicio y final de cada transformación. La transformación inversa comienza cuando la muestra se ha calentado lo suficiente como para que un 2% transforme en austenita (A_s), y finaliza cuando el 98% del material está en fase austenita (A_f). Después, al enfriar, la temperatura de inicio de la transformación directa se da cuando un 2% del material vuelve a la fase martensita (M_s), y finaliza cuando se ha enfriado lo suficiente como para que el 98% del material se encuentra en estado de martensita (M_f).

También resultan de especial interés las temperaturas de pico, aquellas para las que se da la mayor ganancia de calor (A_p) o la mayor pérdida de calor (M_p) por parte de la muestra. La distancia entre ambas, denominada ΔT , determina la anchura de la histéresis del material y se relaciona directamente con la reversibilidad de la transformación martensítica y del efecto de memoria de forma. A medida que la histéresis aumenta, se generan mayores defectos con cada transformación y el proceso se vuelve menos reversible.

3.4. Ensayos de compresión

Para los ensayos de compresión, se vuelve a hacer uso de la Struers Abramin para lijar las caras de las piezas en forma de lingote previamente cortadas. Dado el carácter de la prueba, es necesario que todas las caras de la muestra sean paralelas por pares (formando un prisma perfecto) o de lo contrario las fuerzas de compresión no se aplicarán de forma correcta y los resultados entre muestras no serán comparables. Es por ello que se lijan aún más las caras, esta vez en una máquina más precisa como es la Buehler Metaserv, que permite rebajar una cara del material hasta igualarla con su opuesta. Además, por las exigencias del equipo de medida, todas las muestras deben tener una longitud mínima y un grosor límite para que el instrumental sea capaz de deformarlas lo necesario antes de llegar al máximo de fuerza que puede aplicar. En el caso del equipo de medida empleado, este límite se sitúa en los 10 kN.



Figura 16: Instron 4400 con la cámara de temperatura a) cerrada; b) abierta, permitiendo ver una muestra colocada en el sistema de mordazas.

Las muestras se introducen en la máquina de ensayos mecánicos Instron 4400 de la figura 16, que cuenta con una cámara de temperatura y con un sistema de mordazas para realizar ensayos de tensión y compresión. El interior del horno se calienta a 130°C para asegurar que las muestras se encuentran muy por encima de A_f y que han transformado en austenita por completo, ya que el objetivo de estos ensayos es provocar la transformación martensítica por la tensión aplicada y observar cómo evoluciona la capacidad de recuperación de la aleación debida al efecto superelástico. La muestra está conectada a un termopar con su otro extremo introducido en agua con hielo para asegurar que se ha alcanzado la temperatura adecuada antes de empezar. Por último, un extensómetro acoplado a las mordazas permitirá medir la deformación provocada en función de la tensión aplicada.

Unas muestras serán sometidas a ciclos de carga y descarga hasta una deformación cada vez mayor, empezando en el 1% y aumentando en incrementos de 0.25% para determinar el punto en el que la muestra pierde su capacidad de recuperación de la deformación (es decir, el momento en el que la curva deja de «cerrarse» y ya no vuelve al punto de origen), ya sea por la acumulación de deformación plástica irreversible o por la aparición de variantes martensíticas especialmente estables que requerirán de sobrecalentado para desaparecer.

Finalmente, se someterán a otras muestras a 100 ciclos de carga y descarga a una deformación constante del 1.5% para observar su evolución ante el ciclado. De las pruebas anteriores, se sabrá que para esta cantidad de deformación las muestras siguen cerrando sin problema, por lo que será de especial interés ver cómo evolucionan en esta situación supuestamente estable.

4. Resultados y discusión

4.1. Microscopía óptica

Antes de las pruebas de microscopía, durante el proceso de pulido de las muestras, ya se observa que la remesa 2 (muestras 73-78) es peor que la remesa 1 (muestras 67-72). La remesa 1 se pule perfectamente con los distintos polvos de diamante, mientras que las muestras de la remesa 2 se rayan con los polvos de menor tamaño, los de $0.25\ \mu\text{m}$. La principal causa de este suceso, como se verá más adelante,

es una mayor cantidad de poros de mayor tamaño, que provoca que las partículas más finas del polvo de diamante se introduzcan en los poros y después, con el giro y la fricción del cabezal pulidor, se desplacen de forma irregular y rayen el material en el proceso. Como puede verse en la figura 17, el efecto es visible al ojo desnudo.

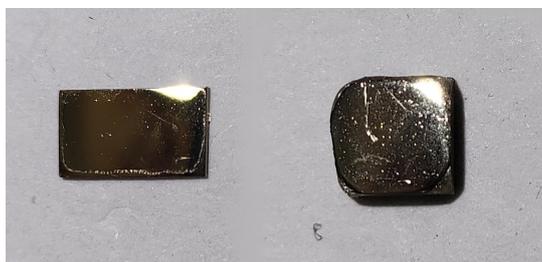


Figura 17: comparativa de la superficie de la muestra 69 (remesa 1) y la 77 (remesa 2) tras el pulido.

Es por ello que, en el caso de la remesa 2, se repite el lijado previo para eliminar las marcas provocadas por los poros, y después se pulen con los polvos de diamante de 6, 3 y 1 μm . Finalmente se someten a un pulido electroquímico con ácido nítrico y metanol en proporción 1:2 para suplir la falta del último pase de pulido con los polvos de 0.25 μm ya que, de lo contrario, sus imágenes de microscopía no se verán con la misma nitidez que las de la remesa 1.

Una vez resuelta esta problemática, se somete a las muestras a microscopía óptica y se toman fotos a x5 aumentos para observar su porosidad y las variantes martensíticas presentes. Como se ve en la figura 18, las muestras de la remesa 1 cuentan con una porosidad mucho menor que las de la remesa 2 y sus poros también son de menor tamaño. Las fotos de la remesa 1 están tomadas en el plano perpendicular al eje z (es decir, la dirección de apilamiento de las capas durante el proceso de LMD), mientras que las fotos de la remesa 2 pertenecen al plano perpendicular a una de los ejes laterales, lo que nos permite ver la estructura tridimensional de los poros en función de la dirección. Es habitual encontrar poros finos y alargados en la dirección de apilamiento, pero, incluso con el aumento en porosidad de la remesa 2, los poros mantienen una forma regular o incluso esférica en todas las direcciones, lo que contribuirá a disminuir el carácter anisótropo de las aleaciones.

En cuanto a las variantes martensíticas, todas las muestras presentan una cantidad apreciable de distintas variantes, tanto en la remesa 1 como en la 2. Tomando de ejemplo la muestra 67, en la figura 19 se puede ver la amplia diversidad de las mismas.

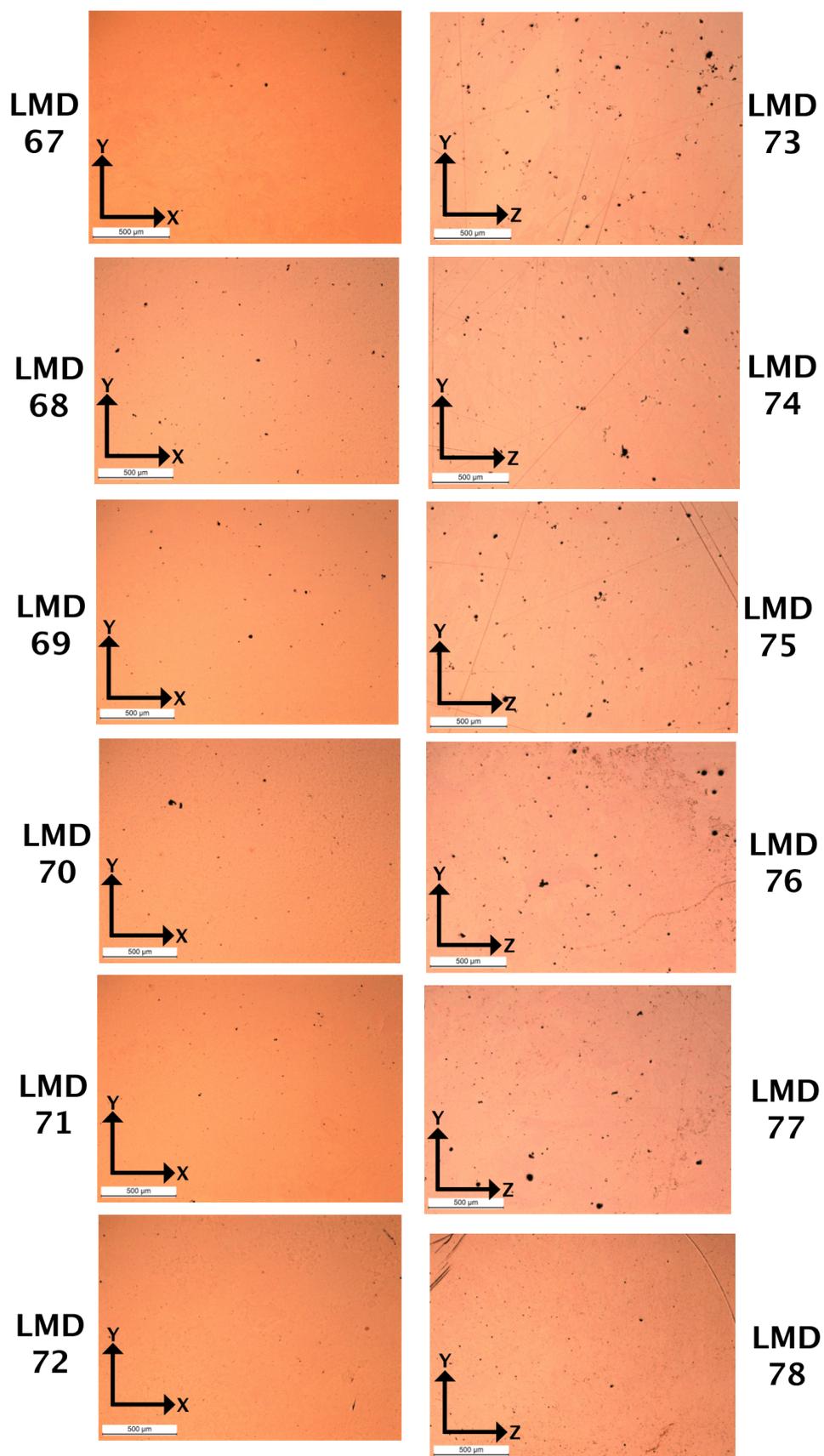


Figura 18: fotografías obtenidas por microscopía óptica de las dos remesas de muestras a x5 aumentos, lo que permite diferenciar con claridad la cantidad de poros entre unas y otras. Las fotos de la remesa 1 pertenecen al plano xy, y las de la remesa 2 al plano yz.

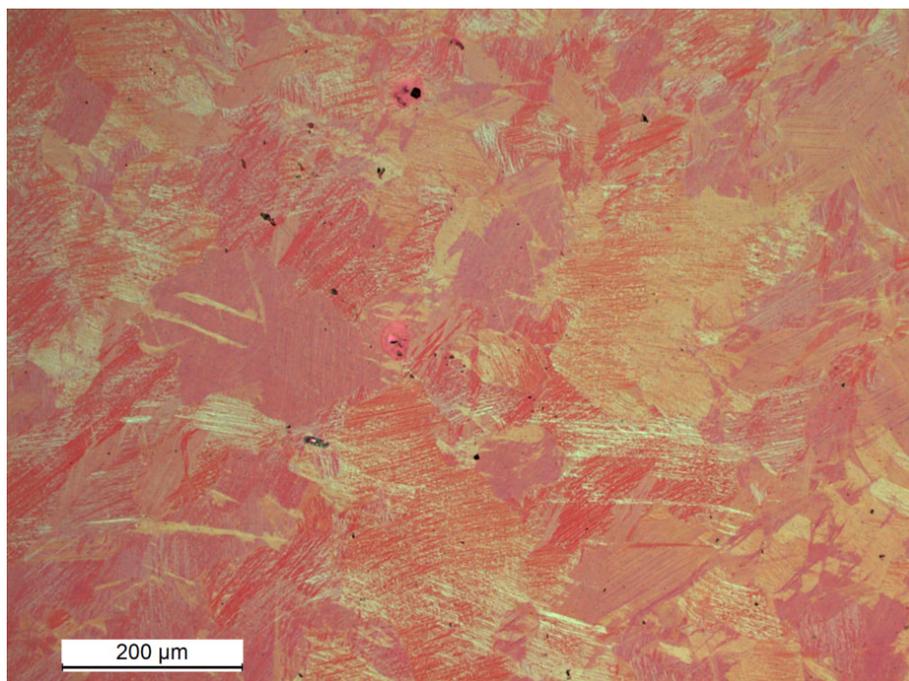


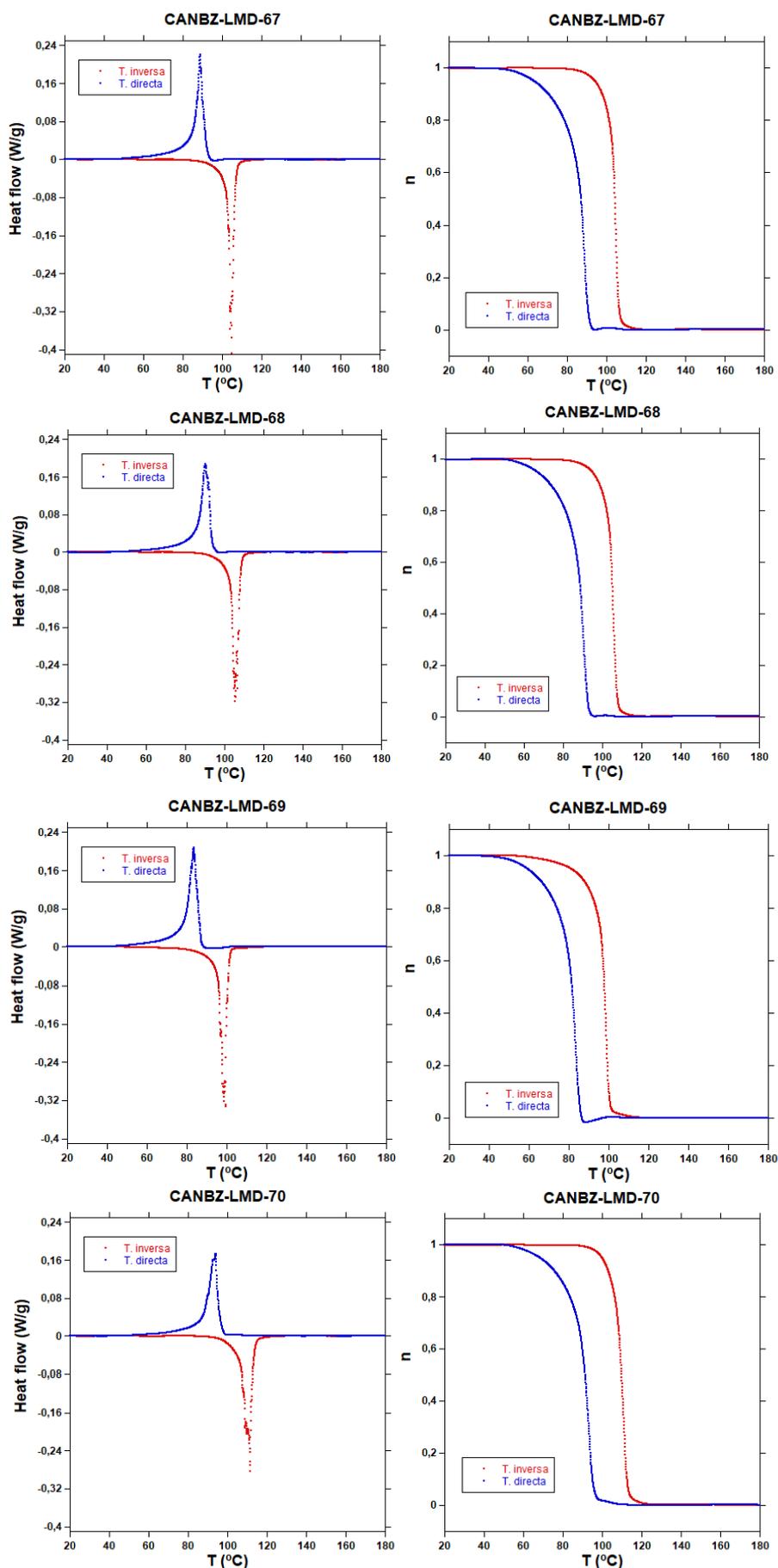
Figura 19: variantes martensíticas de la muestra 67.

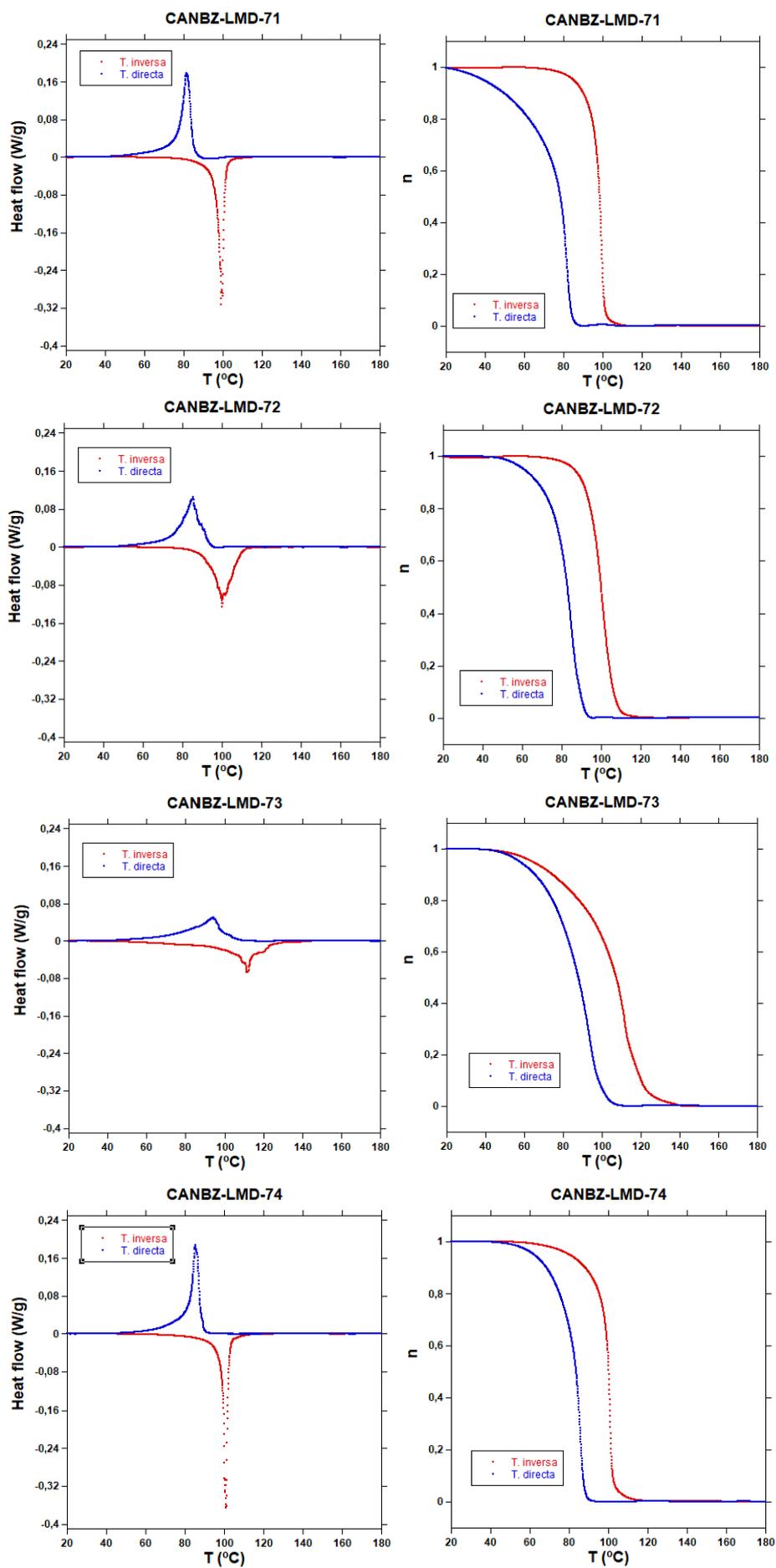
Dado que ambas remesas se han fabricado por el mismo proceso de LMD y empleando los mismos parámetros del láser, la gran diferencia en términos de porosidad sirve para destacar uno de los principales problemas del AM: la falta de reproducibilidad. Suponiendo que se han fabricado correctamente y que en ambos casos los parámetros realmente han sido similares, significa que hay otros parámetros que aún se ignoran y de los que depende la pieza final (ritmo de suministrado del gas de argón, tiempo de enfriamiento entre pasadas del láser, etcétera).

Finalmente, tras analizar las fotos de microscopía, se decide someter a las pruebas de compresión únicamente a las muestras más favorables (es decir, las que tienen menor porosidad). Dado que las muestras de la remesa 1 son demasiado finas para someterlas a ensayos de compresión, se eligen las mejores de la remesa 2: las muestras 75 y 78, casualmente aquellas con mayor potencia de láser $P=1.8\text{kW}$.

4.2. Calorimetría

Tras someter a las doce muestras a calorimetría diferencial de barrido, se obtienen sus curvas de flujo de calor para ambos tipos de transformaciones, así como sus histéresis térmicas y los datos de las temperaturas de transformación, como pueden verse en la figura 20 y en la tabla 2. Se distinguen leves diferencias de unas muestras a otras, sobre todo en las intensidades de las transformaciones, pero salvo casos significativos como los de las muestras 73 y 76, todas las muestras presentan unas temperaturas de transformación y unas curvas similares.





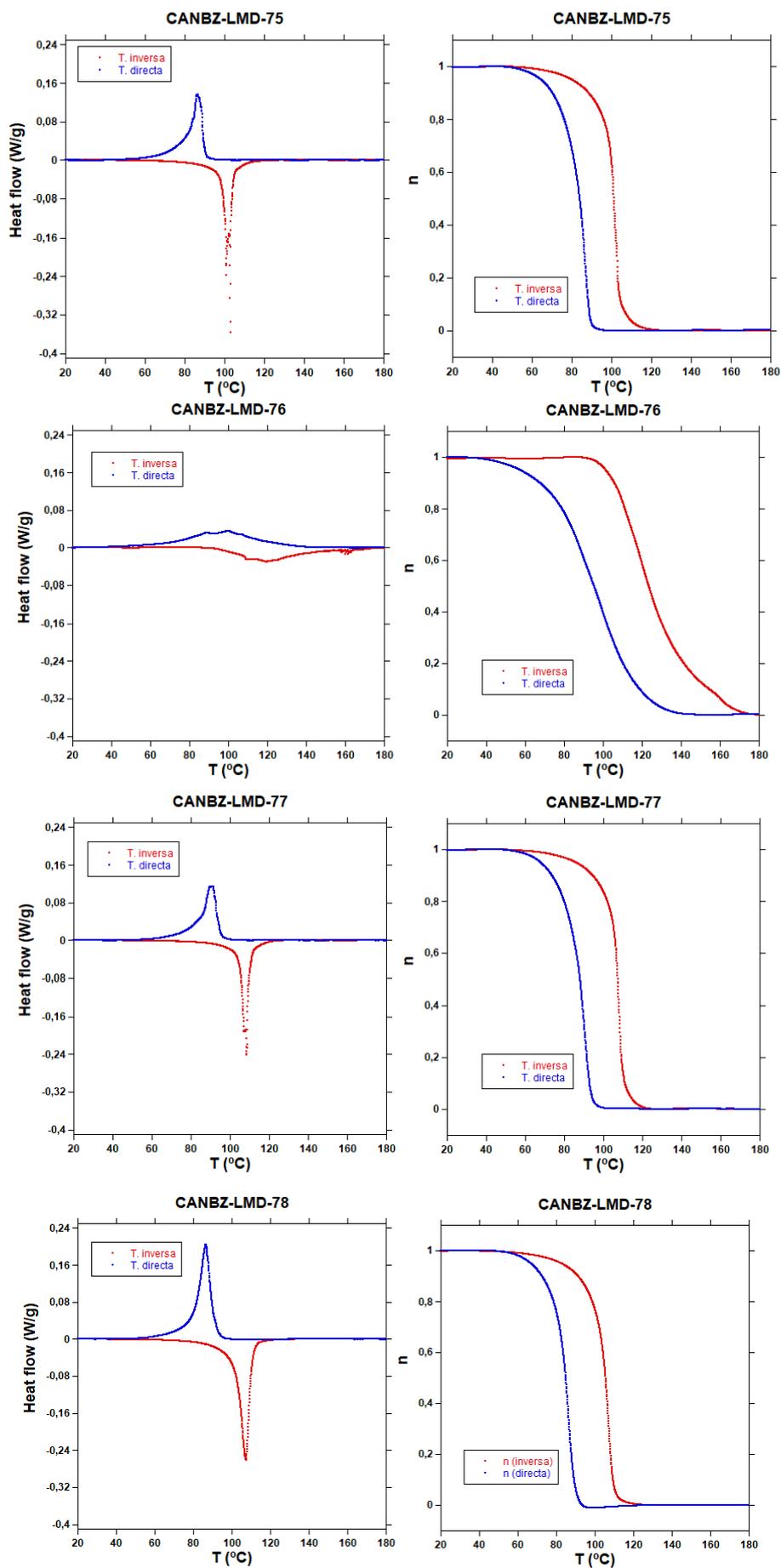


Figura 20: curvas de flujo de calor e histéresis térmicas de las muestras de Cu-Al-Ni.

Muestra	A _s (°C)	A _f (°C)	M _s (°C)	M _f (°C)	A _p (°C)	I _{Ap} (W/g)	M _p (°C)	I _{Mp} (W/g)	ΔT (°C)
67	88.75	109.25	91.92	55.20	104.79	-0.41	88.75	0.22	16.04
68	89.49	109.99	93.59	59.20	105.98	-0.31	90.33	0.19	15.65
69	70.39	103.56	85.99	51.81	98.70	-0.32	83.42	0.21	15.20
70	95.67	116.43	98.79	60.08	111.53	-0.28	93.99	0.17	17.54
71	78.07	104.15	84.62	49.05	99.84	-0.29	81.54	0.18	18.30
72	79.73	110.90	92.41	53.86	100.21	-0.13	85.50	0.11	14.71
73	54.29	131.72	104.32	50.29	112.03	-0.07	94.10	0.05	17.93
74	69.96	108.79	89.03	54.72	100.87	-0.37	85.25	0.19	15.62
75	69.46	112.97	90.52	57.63	102.93	-0.36	86.54	0.14	16.39
76	97.14	168.31	132.57	46.59	119.55	-0.03	100.36	0.04	19.19
77	74.07	117.40	96.02	61.06	107.29	-0.19	91.21	0.11	16.08
78	70.02	113.79	91.77	60.20	107.45	-0.26	86.50	0.20	20.95

Tabla 2: temperaturas de transformación y de pico de las muestras de Cu-Al-Ni, sus intensidades y su histéresis térmica.

Si bien en los ensayos de microscopía se observan mejoras claras en la porosidad del material a medida que se aumentan la potencia del láser y se modifican el resto de parámetros, su efecto en las temperaturas de transformación no parece mostrar una correlación clara. Es por ello que, siguiendo el ejemplo de métodos como el LPBF en el que la densidad de energía supone un parámetro relevante a la hora de determinar la morfología y cantidad de los poros, así como de la microestructura y calidad de superficie final, se designa un parámetro de “densidad de energía” a partir de los parámetros de fabricación de las muestras de Cu-Al-Ni con el fin de estudiar los cambios en las temperaturas de transformación en función de dicha densidad. El parámetro se calcula tal que:

$$D = \frac{P}{VH_{capa}} \quad (2)$$

Muestra	P (kW)	V (mm/s)	H _{capa} (mm)	Densidad de energía (J/mm ²)
67 / 73	1.2	20	0.23 / 0.25	3.14 / 2.89
68 / 74	1.5	20	0.24 / 0.28	3.76 / 3.23
69 / 75	1.8	20	0.26 / 0.28	4.17 / 3.87
70 / 76	1.2	10	0.18 / 0.21	8.02 / 6.88
71 / 77	1.5	10	0.21 / 0.23	8.60 / 8.86
72 / 78	1.8	10	0.23 / 0.28	9.42 / 7.74

Tabla 3: parámetros de fabricación de las muestras de Cu-Al-Ni y su densidad de energía resultante.

Una vez calculada la densidad de energía de cada muestra como se ve en la tabla 3, se pasa a representar las temperaturas de transformación. Tras observar la gráfica de las temperaturas de inicio y fin de ambas transformaciones de la figura 21, se observa una de las limitaciones de esta: debido a la escasa

cantidad de parámetros de fabricación y variación de los mismos, las densidades de energía de las muestras se agolpan en dos extremos, mientras que en la zona intermedia apenas hay puntos. Se puede intuir una tendencia a aumentar las temperaturas de transformación A_f y M_s para las muestras pertenecientes a densidades intermedias, pero se requiere de un mayor número de puntos para poder determinarlo con certeza, aunque comparándolo con los estudios de las técnicas de LPBF, para los que existe una densidad de energía intermedia que maximiza las propiedades de las piezas producidas, no resultaría descabellado. Este aumento en la cantidad de puntos de muestreo se puede conseguir tomando en consideración otros parámetros de fabricación como la distancia entre pasadas del láser d_h , el tiempo que transcurre entre pasadas de láser en un mismo punto, etcétera, y también variándolos en pasos menores que los de este estudio.

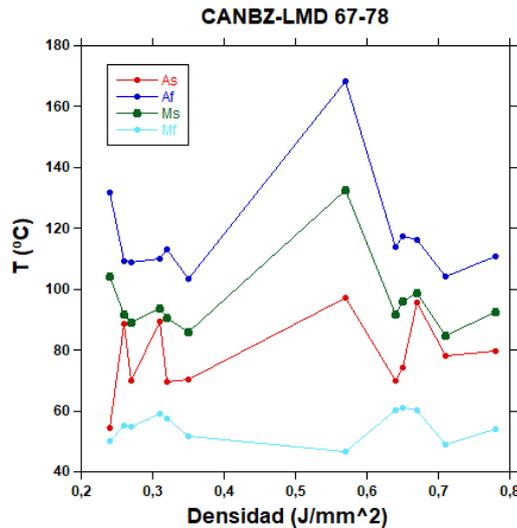


Figura 21: temperaturas de inicio y fin de las transformaciones directa (M_s , M_f) e inversa (A_s , A_f) de las 12 muestras de Cu-Al-Ni.

En cuanto a las temperaturas de pico y sus intensidades que se observan en la figura 22, la problemática es similar: la tendencia que se puede apreciar podría no existir realmente y deberse únicamente a la falta de puntos intermedios.

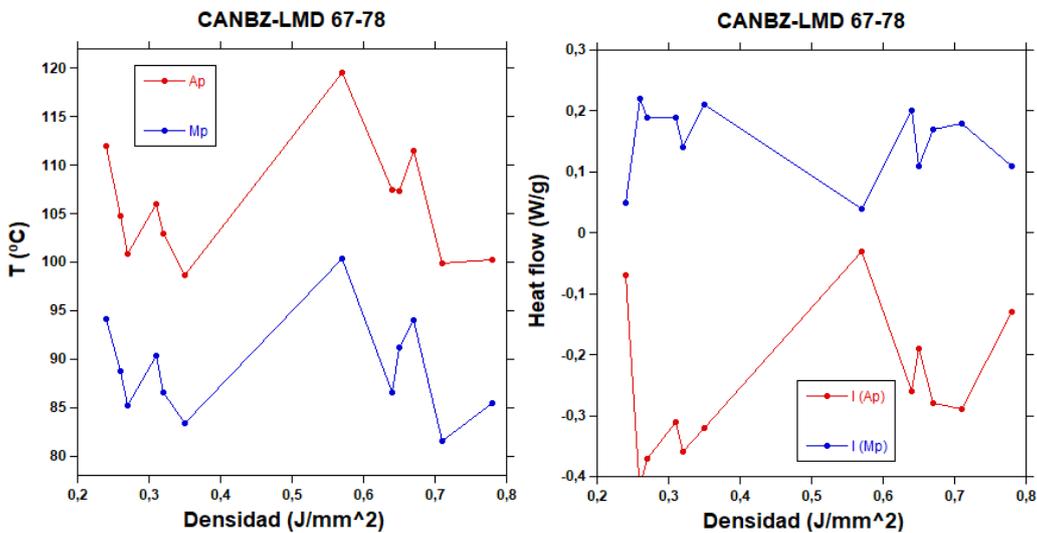


Figura 22: temperaturas de pico de las transformaciones directa (M_p) e inversa (A_p) y sus intensidades respectivas para las 12 muestras de Cu-Al-Ni.

De nuevo, en la figura 23, se puede apreciar un posible aumento en la anchura de la histéresis térmica para las densidades intermedias, pero la cantidad de puntos en las zonas de interés es demasiado bajo. Es necesario recalcar la necesidad de aumentar el control del proceso de fabricación y tener en cuenta un mayor número de parámetros para asegurar la reproducibilidad de las muestras y poder estudiar con precisión sus efectos en las propiedades de las misma.

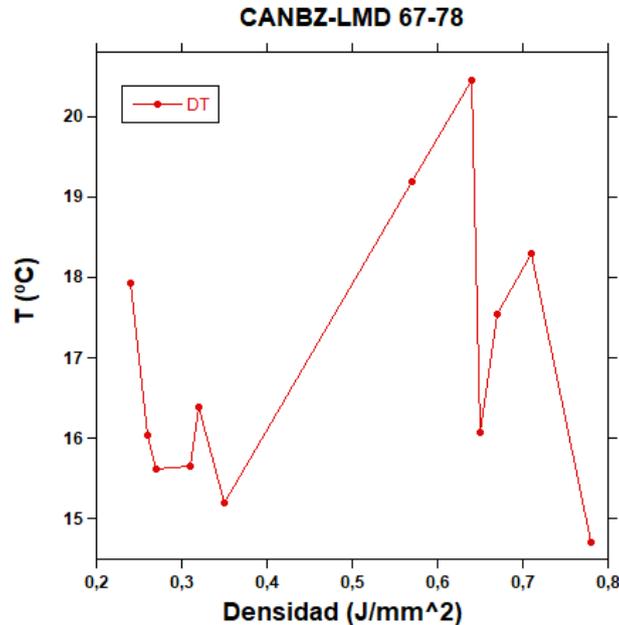


Figura 23: temperaturas de pico de las transformaciones directa (M_p) e inversa (A_p) y sus intensidades respectivas para las 12 muestras de Cu-Al-Ni.

4.3. Ensayos de compresión

Como ya se ha mencionado anteriormente, debido a la forma de las muestras suministradas, solo las de la segunda remesa (73-78) tienen la forma requerida para someterlas a ensayos de compresión, de manera que se eligen aquellas que prometen demostrar mejores propiedades dado su menor cantidad de poros en las imágenes de microscopía: la 75 y la 78.

Las pruebas de compresión consisten en provocar la transformación martensítica aplicando fuerza a la muestra para medir el efecto superelástico, por lo que es necesario que la muestra se encuentre en fase austenita por completo, y para ello debe estar por encima de la temperatura de fin de la transformación inversa A_f . Gracias a las pruebas de DSC, se sabe que la A_f de todas las muestras se encuentra un par de grados por encima o por debajo de 110°C , con lo que se puede estudiar las muestras a 130°C sin temor a que quede martensita sin transformar.

Se empieza por los ensayos de compresión a deformaciones cada vez mayores. En la figura 24.a se pueden observar las curvas de tensión-deformación de ambas muestras, mientras que en la figura 24.b se abarca la región más cercana al origen para estudiar la deformación recuperada tras cada ciclo. La muestra 78 recupera más deformación que la 75 y se abre menos con cada ciclo. La muestra 78 es capaz de deformarse un 2% antes de que la deformación irreversible alcance el 0.1%, mientras que en la muestra 75 ocurre lo mismo para una deformación del 1.75%. Además, es importante destacar la diferencia en el avance de la curva a medida que se va retirando la carga: mientras que la muestra 78 se aproxima al origen con una cierta pendiente, la muestra 75 lo hace de forma casi asintótica.

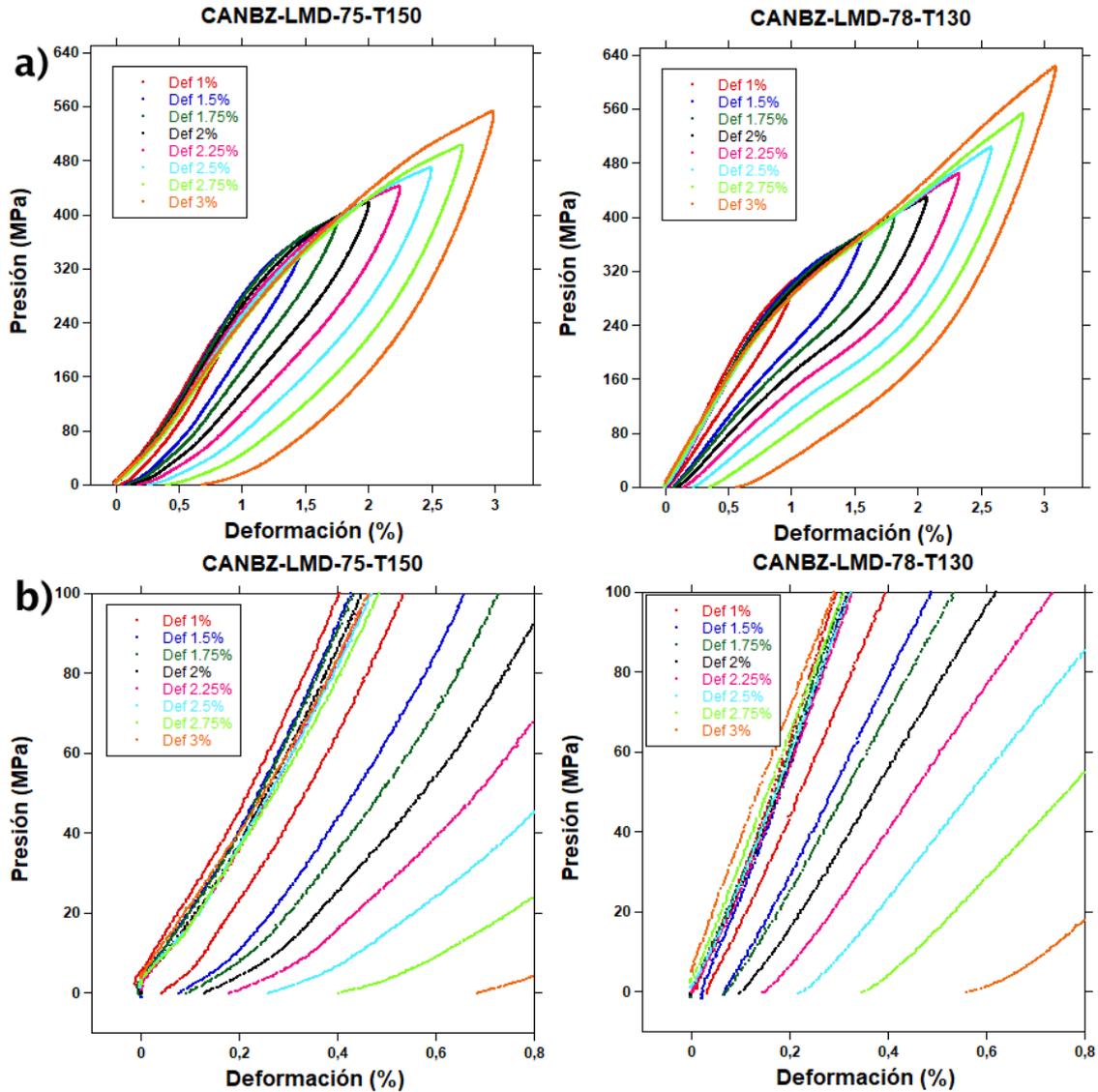


Figura 24: curvas de tensión/deformación de las muestras 75 y 78 a distintos porcentajes de deformación: a) curva completa. b) zona del origen.

Tras ver los resultados de la muestra 78, se decide estudiar la muestra 75 a 150°C en vez de 130°C ya que, según lo visto, podía parecer que tras varios ciclos se formaba una martensita especialmente estable que no transformaba a 130°C. Esto queda descartado, ya que en la muestra 75 se observa el mismo fenómeno en la curva de subida hasta el 1.75% de deformación para todos los ciclos, momento a partir del cual cambia la curvatura, aunque en la 75 lo hace con menor intensidad que en la 78. Este endurecimiento de la muestra puede deberse a una falta de homogeneidad en la estructura debido a su fabricación mediante LMD^[9] que causa una acumulación desigual de tensiones y dificulta deformar la muestra. Finalmente, se observa que la muestra 78 requiere de una mayor presión para alcanzar la misma deformación que la 75.

Después, se pasa a los ensayos de ciclado, en los que se somete a las muestras a 100 ciclos de carga y descarga a deformación constante. A partir de las pruebas anteriores, se puede afirmar que una deformación de 1.5% entra dentro del rango para el que las muestras siguen recuperando una cantidad aceptable de deformación, por lo que 1.5% es un límite adecuado para estudiar la evolución de las curvas de tensión/deformación. En este caso, ambas muestras se han estudiado a 130°C tras descartar la presencia de martensita que no transformaba a dicha temperatura.

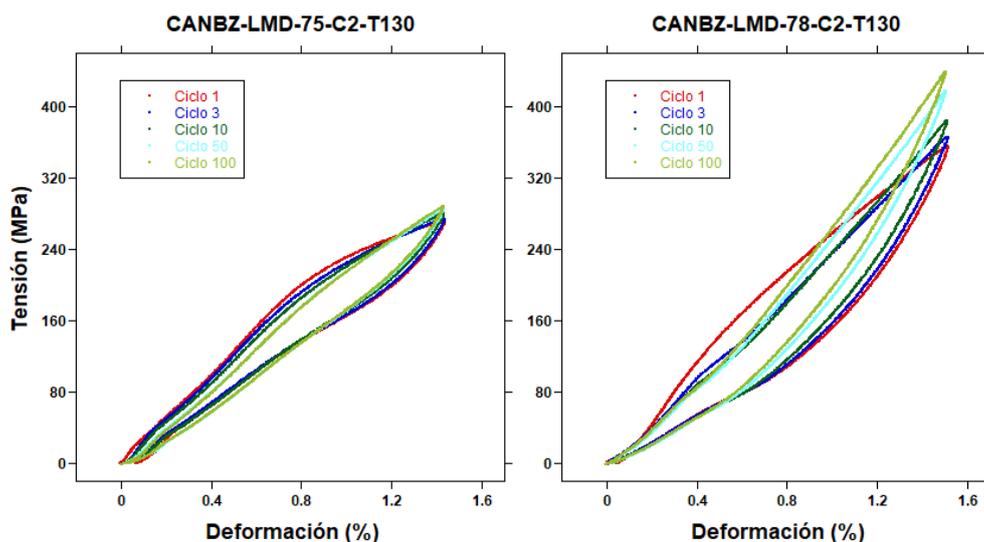


Figura 25: curvas de tensión/deformación de las muestras para varios ciclos a una deformación constante del 1.5%

Tras las pruebas, se observa que las curvas de ambas muestras se van estrechando. La muestra 75 mantiene una forma similar a la de los ciclos originales, pero la muestra 78 evoluciona mucho más y, a medida que avanzan los ciclos, se vuelve más difícil deformarla al 1.5%. En el ciclo 100, la tensión máxima de la muestra 75 solo ha aumentado 20 MPa, mientras que la de la 78 ha aumentado casi 100 MPa. Este resultado se corresponde con el de la prueba anterior, en la que la muestra 78 presentaba un mayor endurecimiento incluso para los primeros ciclos. Su mayor dificultad a la hora de deformarse, sumada a los ciclados sucesivos, supone que la muestra se endurece de forma significativa, y su evidente cambio de tendencia durante la aplicación de la carga demuestra un aumento en la cantidad de martensita que deja de transformarse con tanta facilidad como antes.

Otro detalle a recalcar es que, para este estudio, no se ha podido contar con muestras lo bastante gruesas como para realizar los ensayos aplicando la fuerza en la dirección 001, es decir, la dirección de deposición de las capas mediante LMD. Dada la fuerte anisotropía de las aleaciones fabricadas por AM, esta dirección preferencial requiere de menor fuerza para deformarse, lo que permite estudiar rangos mayores de deformación sin aplicar un estrés excesivo que repercuta en la estructura de la pieza. Además, en los casos en los que las propiedades de un material (como las mecánicas) presentan anisotropía, es imprescindible conocer los límites de la dirección con peores propiedades ya que, de lo contrario, puede estar empleándose para labores que no es capaz de soportar, lo que conlleva roturas, fallos y, en última instancia, accidentes.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado una revisión bibliográfica de las SMAs y de sus principales métodos de producción mediante AM para comparar sus pros y sus contras. Posteriormente, se ha logrado preparar y estudiar doce muestras de $[\text{Cu}_{82.8}\text{Al}_{13.2}\text{Ni}_4] + \text{B}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ fabricadas mediante LMD con el fin de aumentar la cantidad de estudios disponibles sobre este tipo de fabricación aditiva en aleaciones de la familia del cobre.

Las pruebas de microscopía óptica han permitido detectar la presencia de una gran variedad de variantes martensíticas en todas y cada una de las muestras. Al evaluar la porosidad de las muestras desde distintas direcciones, se confirma que los poros son esféricos, y no columnares. Este resultado era el esperado, ya que se corresponde con lo estudiado sobre el LMD en otros trabajos.

Sin embargo, al evaluar la porosidad de ambas remesas, se observa que la remesa 1 (muestras 67-72) presenta una porosidad mucho menor en cantidad y en tamaño que la de la remesa 2 (muestras 73-

78) a pesar de que ambas han sido fabricadas por el mismo proceso de LMD y con los mismos parámetros de láser. Esto indica que hay más variables a la hora de fabricar SMAs mediante AM que se desconocen, y convendría estudiar cuáles son. Entre otras cosas, este aumento en la porosidad dificulta el tratamiento de las muestras (como el pulido) y repercute en sus propiedades mecánicas. Debido al proceso de LMD, es probable que la microestructura y la porosidad de las muestras varíe en función de la altura de la capa estudiada, por lo que, para entender mejor las diferencias entre ambas remesas, convendría repetir los ensayos de microscopía óptica para varias capas a distintas alturas o, mejor aún, realizar un estudio de tomografía.

Las pruebas de calorimetría han demostrado que las temperaturas de transformación se mantienen por encima de unos mínimos aceptables para todos los parámetros de fabricación, si bien se intuye que para las densidades de energía intermedia las temperaturas de transformación y de pico podrían aumentar de forma consistente, pero a falta de un mayor muestreo con distintos parámetros de fabricación, no se puede afirmar. En cuanto a las intensidades del flujo de calor de las muestras, muestran cambios apreciables dentro de cada remesa y entre las muestras equivalentes de cada remesa, con las muestras de la remesa 1 (67-72) presentando intensidades mayores. Casualmente, las muestras con menor potencia del láser y menos densidad de energía por su elevado espesor de capa (muestras 73 y 76) presentan unas intensidades especialmente bajas. Resultaría de interés someter a las muestras a ciclado térmico y estudiar cómo varía sus curvas de flujo de calor con transformaciones sucesivas.

Finalmente, las pruebas de compresión practicadas a las muestras 75 y 78 demuestran que la muestra 78 soporta deformaciones más altas que la 75 antes de que su deformación irre recuperable sea significativa, siendo de un 0.1% tras haberla deformado un 2%. Por contra, en los casos en que las muestras deban someterse a ciclados a una misma deformación, la muestra 75 evoluciona mucho menos que la 78, que va sufriendo un endurecimiento significativo con cada ciclo.

En conclusión, las muestras fabricadas con mayores potencias de laser y menores grosores de capa demuestran mejores propiedades termoelásticas y mecánicas. También presentan unas transformaciones directa e inversa más intensas, así como una microestructura más densa y libre de poros. Como nota final, se vuelve a recalcar la necesidad de estudiar qué otros parámetros podrían afectar a la reproducibilidad entre una y otra remesa, a fin de mejorar las ya de por sí notorias propiedades de la fabricación aditiva.

6. Bibliografía

- 1- Tobias Gustmann, Holger Schwab, Uta Kühn, Simon Pauly. “Selective laser remelting of an additively manufactured Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy”, *Materials and Design* 153 (2018) 129-138
- 2- Jian Tian, Wenzhi Zhu, Qingsong Wei, Shifeng Wen, Shuai Li, Bo Song, Yusheng Shi. “Process optimization, microstructures and mechanical properties of a Cu-based shape memory alloy fabricated by selective laser melting”, *Journal of Alloys and Compounds* 785 (2019) 754-764
- 3- Yankun Zhang, Lianyong Xu, Lei Zhao, Danyang Lin, Minqian Liu, Xueyan Qi, Yongdian Han. “Process-microstructure-properties of CuAlNi shape memory alloys fabricated by laser powder bed fusion”, *Journal of Materials Science & Technology* 152 (2023) 1-15
- 4- Mikel Pérez-Cerrato, Itziar Fraile, José Fernando Gómez-Cortés, Ernesto Urionabarrenetxea, Isabel Ruiz-Larrea, Iban González, María Luisa Nó, Nerea Burgos, and Jose M. San Juan. “Designing for Shape Memory in Additive Manufacturing of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Processed by Laser Powder Bed Fusion”, *Materials* 15 (2022) 6284
- 5- Mohammad Elahinia, Narges Shayesteh Moghaddam, Mohsen Taheri Andani, Amirhesam Amerinatanzi, Beth A. Bimber, Reginald F. Hamilton. “Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review”, *Progress in Materials Science* 83 (2016) 630-663
- 6- Mikel Pérez-Cerrato, José F. Gómez-Cortés, Ernesto Urionabarrenetxea, Isabel Ruiz-Larrea, Ízaro Ayesta, María L. Nó, Nerea Burgos & Jose M. San Juan. “Optimising the laser powder bed fusion processing parameters of Cu-Al-Ni shape memory alloys: microstructure and functional properties relationship”, *Virtual and Physical Prototyping* 20 (2025) Issue 1
- 7- Ning Luo, Florian Galgon, Sebastian Krauß, Luis A. Morales, Benoit Merle, Christopher H. Zenk, Carolin Körner. “Microstructural evolution and mechanical properties in Zr–Cu–Al–Nb bulk metallic glass composites prepared by laser metal deposition”, *Intermetallics* 140 (2022) 107393
- 8- A. Mitchell, U. Lafont, M. Hołyńska, C. Semprimoschnig. “Additive manufacturing — A review of 4D printing and future applications”, *Additive Manufacturing* 24 (2018) 606-626
- 9- Reginald F. Hamilton, Beth A. Bimber, Mohsen Taheri Andani, Mohammad Elahinia. “Multi-scale shape memory effect recovery in NiTi alloys additive manufactured by selective laser melting and laser directed energy deposition”, *Journal of Materials Processing Tech.* 250 (2017) 55-64
- 10- Jakub Toman, Peter Müllner, Markus Chmielus. “Properties of as-deposited and heat-treated Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloy processed by directed energy deposition”, *Journal of Alloys and Compounds* 752 (2018) 455-463
- 11- Guoqing Dai, Qipeng Yan, Fei Niu, Jie Yao, Yanhua Guo, Zhonggang Sun, Shikai Wu. “Refined microstructure and enhanced mechanical performance of hybrid additive manufacturing Al-Cu-Mg alloys by multi-cycle friction stirring processing”, *Journal of Manufacturing Processes* 112 (2024) 248-262
- 12- N. Babacan, S. Pauly, T. Gustmann. “Laser powder bed fusion of a superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloy”, *Materials and Design* 203 (2021) 109625