

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y AGRIMENSURA

---

# Crecimiento y caracterización de láminas delgadas con memoria de forma de alta temperatura Ni-Ti-Zr mediante sputtering.

ALGÚN DÍA AQUÍ HABRÁ UN ABSTRACT.

---

TESINA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN  
FÍSICA

Director:

Autor: Dr. Lucio Manuel Isola

Fernando Andres Del Fedele Codirector:

Lic. Bruno Federico Malvasio

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
1.1. Motivación . . . . .	4
1.1.1. Materiales con memoria de forma . . . . .	4
1.1.2. Aleación NiTi . . . . .	4
1.1.3. Aplicaciones . . . . .	4
1.1.4. Materiales con memoria de forma de alta temperatura . . . . .	5
1.2. Transformación martensítica . . . . .	6
1.2.1. Termodinámica de la transformación . . . . .	7
1.2.2. Efectos de memoria de forma y superelasticidad como consecuencias de la transformación . . . . .	10
1.3. Diagrama de fases de la familia Ni-Ti . . . . .	11
1.3.1. Fase B2 . . . . .	12
1.3.2. Fase R . . . . .	13
1.3.3. Fase B19' . . . . .	14
1.3.4. Fase $Ti_2Ni$ y $Ti_4Ni_2O$ . . . . .	15
1.3.5. NiZr . . . . .	15
1.3.6. Fase $\lambda$ . . . . .	15
1.3.7. Fase H . . . . .	15
1.4. Magnetrón sputtering . . . . .	16
1.5. Cristalización . . . . .	17
1.5.1. Ecuación de Johnshon-Mehl . . . . .	17
1.5.2. Modelo de Avrami . . . . .	20
1.5.3. Relación de Kissinger . . . . .	22
1.5.4. Relación de Augis-Bennet . . . . .	23
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>25</b>
2.1. Deposición por magnetrón sputtering . . . . .	25
2.1.1. Sistema de vacío . . . . .	27

2.1.2. Sistema eléctrico . . . . .	27
2.1.3. Colocación de los sustratos . . . . .	27
2.2. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	28
2.3. Difracción por rayos X . . . . .	30
2.4. Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	32
2.4.1. Preparación de las muestras . . . . .	34
2.5. Tratamientos térmicos . . . . .	34
2.6. Calorimetría diferencial de barrido . . . . .	35
2.6.1. Cristalización de las láminas . . . . .	36
2.7. Resistividad por el método de cuatro puntas . . . . .	37
<b>3. Resultados obtenidos</b>	<b>40</b>
3.1. Deposición de las láminas delgadas . . . . .	40
3.1.1. Composición de las láminas . . . . .	40
3.1.2. Difracción de rayos X . . . . .	42
3.1.3. Temperaturas de cristalización y energía de activación . . . . .	42
3.2. Tratamiento térmicos . . . . .	44
3.3. Deposición pobre en Ni . . . . .	44
3.3.1. Difracción de rayos X . . . . .	44
3.3.2. Imágenes obtenidas por TEM . . . . .	46
3.3.3. Transformación martensítica . . . . .	48
3.4. Deposición rica en Ni . . . . .	49
3.4.1. Fases obtenidas . . . . .	49
3.4.2. Imágenes obtenidas por TEM . . . . .	50
3.4.3. Transformación martensítica . . . . .	52
<b>4. Discusión</b>	<b>56</b>
4.1. Energía de activación . . . . .	56
4.2. Fases halladas . . . . .	57
4.2.1. Rica en Ni . . . . .	57

4.2.2. Pobre en Ni . . . . .	57
4.3. Transformación martensítica . . . . .	58
4.3.1. Pobre en Ni . . . . .	58
4.3.2. Rica en Ni . . . . .	59
<b>5. Conclusión</b>	<b>61</b>
<b>6. Apéndice</b>	<b>62</b>
6.1. Restado de la línea base en las mediciones de DSC . . . . .	62
6.2. Obtención de picos para energía de activación . . . . .	63

# 1. Introducción

## 1.1. Motivación

### 1.1.1. Materiales con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma, de aquí en adelante nombradas como *SMA* (del inglés, Shape Memory Alloys) son aleaciones que pueden recuperar su forma original al ser calentadas luego de haber sufrido una deformación aparentemente plástica. Adicionalmente, estas aleaciones poseen propiedades interesantes, tales como superelasticidad, alta capacidad de amortiguamiento y alta relación entre la potencia entregada y su peso. La superelasticidad (a veces también denominada pseudoelásticidad) es una propiedad que permite al material retornar a su estado original luego de un estiramiento de hasta 10 % generado por una tensión externa[18].

Las SMA deben presentar una transformación de fase martensítica, ya que esta transformación de fase es la responsable de las propiedades de superelasticidad y de memoria de forma, como se verá en detalle más adelante.

### 1.1.2. Aleación NiTi

La aleación NiTi en iguales proporciones es un material con memoria de forma. La aleación y sus propiedades fueron descubiertas en 1959. A este compuesto se lo puede hallar bajo el nombre comercial de *Nitinol*, derivado tanto del nombre de la aleación como del lugar donde fue descubierto (Nickel Titanium-Naval Ordnance Laboratory)[9].

Entre sus propiedades pueden destacarse: alta tolerancia a altas presiones y deformaciones, alta vida útil antes de sufrir fatiga, biocompatibilidad, alta resistencia a la corrosión química y propiedades eléctricas que acompañan bien a aplicaciones de calentamiento Joule [22].

### 1.1.3. Aplicaciones

Las aleaciones de base NiTi presentan usos muy diversos. En hidráulica y neumática son usadas en actuadores térmicos y eléctricos. En el ámbito médico, gracias a su biocom-

patibilidad, se emplea en implantes ortopédicos, ortodoncias, dispositivos intrauterinos, stent coronarios, por citar algunas. En estructuras civiles, como puentes por ejemplo, es usado en concreto reforzado inteligente, el cual lo incorpora como cables dentro del concreto. Al detectar una quiebra, los cables se contraen facilitando el arreglo[1].

Los actuadores construidos con aleaciones con memoria de forma son una excelente opción para la sustitución de los actuadores convencionales debido a sus características únicas y su habilidad de reaccionar directamente a un estímulo externo. Los actuadores construidos con aleaciones de base NiTi presentan una de las mayores densidades de trabajo ( $10 \text{ J cm}^{-3}$ ) pudiendo sostener más de 100 veces su peso. Sin embargo, una de las grandes limitaciones de esta familia de aleaciones para su implementación como actuador es su baja frecuencia de operación, ya que es difícil transferirle y sacarle calor con suficiente rapidez. Las láminas delgadas permiten sobreponerse a esta dificultad, ya que aumentan la relación de superficie/volumen. Esto permite una mayor disipación del calor, al punto que puede realizarse un ciclo térmico en milisegundos. Esto hace que las películas delgadas de este material sean adecuadas para fabricar microactuadores[22].

Existe un reciente aumento en el interés, impulsado principalmente por las industrias automotriz y aeroespacial, en desarrollar actuadores de estado sólido basados en aleaciones con memoria de forma que funcionen en rangos de temperaturas superiores.

#### **1.1.4. Materiales con memoria de forma de alta temperatura**

Las aplicaciones actuales de los SMA están limitadas por debajo de los  $100^\circ C$ . Los materiales con memoria de forma de alta temperatura, abreviados como *HTSMA* (del inglés, High Temperature Shape Memory Alloys) son aquellos en los cuales la transformación martensítica sucede a  $T > 100^\circ C$ .

Dentro del grupo de aleaciones con temperaturas de transformación en el rango de  $100^\circ C$  y  $400^\circ C$  los dos sistemas más estudiados son el resultado de la adición de paladio o platino a la aleación binaria de NiTi. Como alternativa a estos, se presenta la posibilidad de añadir Hf o Zr (ambos agregados en detrimento del Ti)[12]. Las aleaciones obtenidas mediante la adición de Zr y Hf tienen un menor costo relativo, y estos dopajes presentan,

además, una alta influencia en las temperaturas de transformación (influencia aún mayor que aquella generada por el Pd o el Pt), lo que permite usarlo en concentraciones menores [12]. Estas dos aleaciones presentan similares características funcionales, pero la utilización del Zr en lugar del Hf ofrece la posibilidad de reducir el peso de la aleación hasta un 20 % en la misma estequiométría [7].

## 1.2. Transformación martensítica

La transformación martensítica es una transformación de estado sólido, de primer orden, sin difusión atómica y está acompañada por una deformación homogénea de la red que conlleva un cambio en la estructura cristalina [20]. Dicha transformación ocurre con el desplazamiento coordinado de todos los átomos en distancias del orden de 1 Å<sup>1</sup>, manteniendo los átomos su relación con sus vecinos cercanos, es decir que dos átomos que antes de la transformación eran vecinos, seguirán siéndolo luego del cambio de fase[12] De esta manera, la nueva fase mantiene la misma composición y orden atómico de la fase inicial. La transformación se produce primero preferencialmente en bordes de granos y/o defectos, y luego con un crecimiento de la fase previamente nucleada. Las interfaces están constituidas por un plano macroscópicamente invariante, denominado plano de hábito. Esto significa que dos vectores cualesquiera sobre este mantienen sus módulos y orientación relativa constantes durante la transformación [20].

Usualmente la fase de mayor temperatura, llamada fase matriz (austenita), es cúbica mientras que la fase de menor temperatura, llamada martensita, debe tener menor simetría que la fase matriz (monoclínica, ortorrómbica, etc) para que la transformación suceda[15]. Estas transformaciones tienen lugar en un intervalo finito de temperaturas, intervalo en el cual coexisten ambas fases. La transformación directa se induce enfriando el material y la temperatura en la cual comienza el proceso se la denomina  $M_s$  (del inglés, martensite start), mientras que la temperatura en la cual termina es llamada  $M_f$  (martensite finish). Análogamente, asumamos que el material está completamente en la fase martensítica, esto es ( $T < M_f$ ). Al calentarlo se produce la transformación inversa en la

---

<sup>1</sup>Estas transformaciones son llamadas displacivas, ya que los desplazamientos son pequeños en comparación con la distancia interatómica

cual se pasa de martensita a austenita. La temperatura en la cual comienza el proceso es  $A_s$ (austenite start) y en la cual finaliza es  $A_f$ (austenite finish).[20]

Alternativamente, la transformación puede obtenerse aplicando un esfuerzo externo sobre el material, incluso si se está a  $T > A_f$ , ya que la aplicación de una tensión externa desplaza las temperaturas previamente mencionadas. Dicho efecto puede observarse en la Figura 1. En estos casos una ecuación de Clausius-Clapeyron permite relacionar las variables termodinámicas implicadas en el proceso:

$$\frac{d\sigma^{A-M}}{dT} = -\frac{\rho\Delta H}{\epsilon T_0} \quad (1)$$

donde  $\sigma^{A-M}$  es la tensión para inducir la transformación;  $T$  la temperatura;  $\rho$  la densidad del material, considerada constante en ambas fases;  $\Delta H$  es el cambio de entalpía de la transformación;  $T_0$  la temperatura de equilibrio y  $\epsilon$  la deformación intrínseca a la transformación [15].

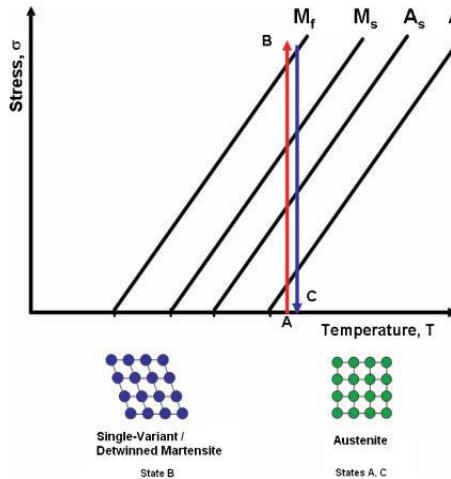


Figura 1: Cambio de las temperaturas características con la aplicación de tensión

### 1.2.1. Termodinámica de la transformación

Las transformaciones martensíticas son transformaciones de fase de primer orden sin difusión. Por no tener difusión, no hay cambios de composición y entonces el sistema termodinámico es un sistema monocomponente con dos fases sólidas de diferentes estructuras.[20]

Se denomina termoelástica a una transformación martensítica cuando la deformación

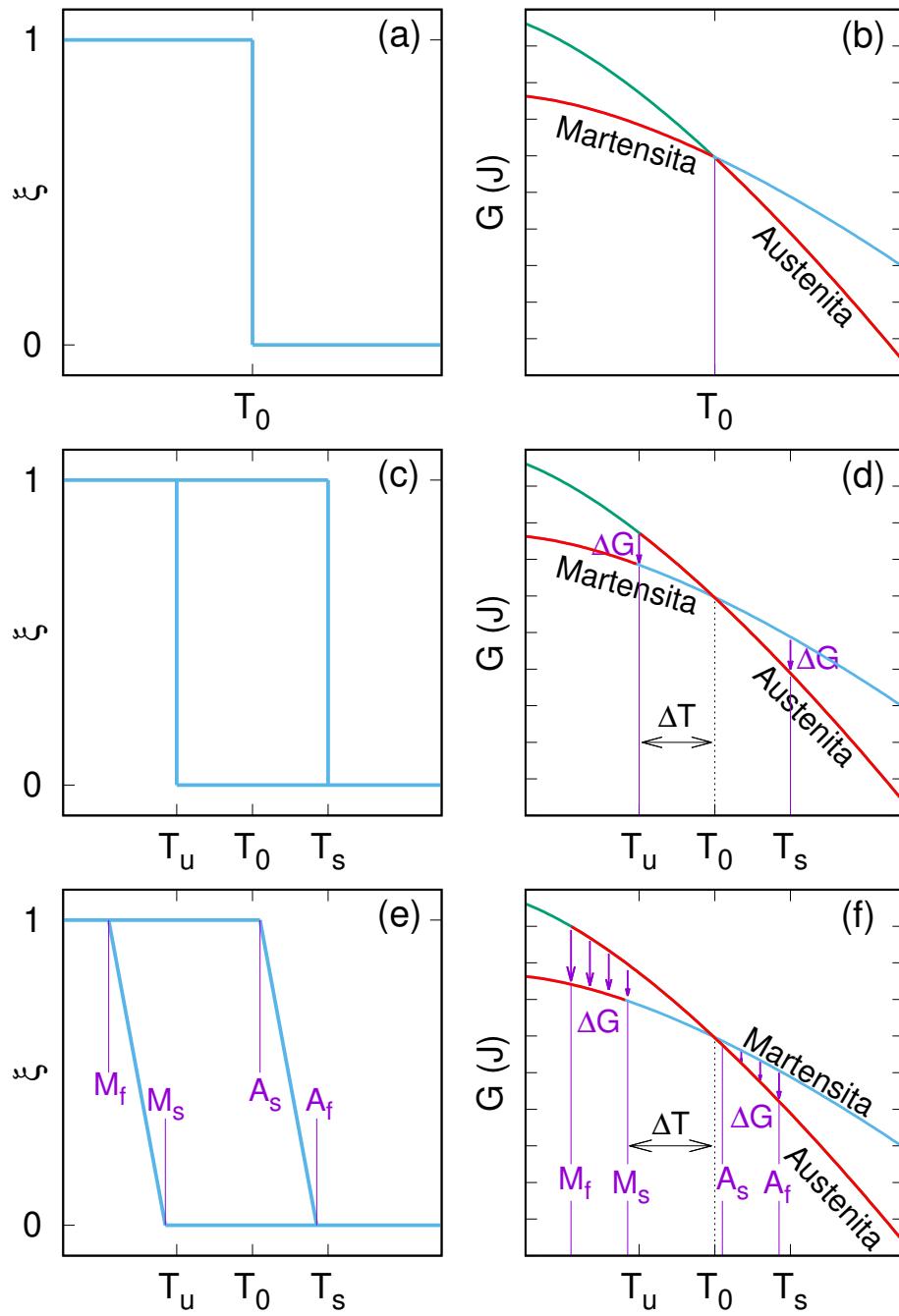


Figura 2: Fracción transformada ( $\xi$ ) y energía libre de Gibbs de ambas fases como función de la temperatura en los casos: si la transformación sucediera a la temperatura de equilibrio termodinámico (a) y (b), si sólo hubiera trabajo de fricción (c) y (d), si hubiera tanto trabajo de fricción como trabajo elástico (e) y (f)

que produce la transformación es absorbida en forma elástica por la matriz (en este caso particular la austenita,  $A$ ) que rodea a la martensita ( $M$ ), de forma que existe un equilibrio termoelástico local entre una energía de origen químico y una de origen elástico que controla el avance de la transformación. La fuerza motriz de la transformación es la diferencia de energías libres químicas o estructurales entre las fases matriz y martensita ( $\Delta G_q^{A \rightarrow M} = G_q^M - G_q^A$ ).

En el caso ideal, la transformación sucedería a la temperatura de equilibrio termodinámico  $T_0$ , la cual se define como la temperatura en la cual la diferencia de energía libre química entre ambas fases es cero ( $\Delta G_q^{A \rightarrow M} = 0$ ). Esta transformación sería termodinámicamente reversible y es esquematizada en la Figura 2(a) y 2(b), en donde se observa que la fase estable a temperatura mayor a  $T_0$  sería la austenita, mientras que a temperaturas menores a  $T_0$  la fase estable sería la martensítica. Sin embargo, como ya vimos, la transformación comienza en  $M_s (< T_0)$  y se extiende en un intervalo de temperaturas hasta  $M_f (< M_s)$ . Esto se debe a que el sistema necesita una energía suplementaria  $\Delta G_q$  para compensar las energías de origen no químico que se oponen a la transformación cuando esta ocurre. Las contribuciones más importantes al término no químico son: un término disipativo que se manifiesta experimentalmente por la presencia de histéresis (ver Figura 2(c) y 2(d)) y la deformación elástica entre la fase matriz y la martensita, la cual se almacena durante la transformación (ver Figura 2(e) y 2(f)). El término disipativo incluye el trabajo de fricción generado en el movimiento de las interfases e interacción de las mismas con otras variantes y/o defectos. El término elástico, por otra parte, proviene de la acomodación de los cambios de forma y volumen asociados a la transformación[24].

Debido al trabajo de fricción y el proceso de acumulación de energía elástica, la transformación martensítica consiste en un proceso irreversible desde el punto de vista de la termodinámica, a pesar de que es un proceso mecánicamente reversible. Por lo tanto, la diferencia de energía libre química entre ambas fases se relaciona con el trabajo de fricción ( $W_{fric}$ ) y el trabajo elástico ( $W_{elast}$ ) mediante la siguiente ecuación <sup>2</sup> [11]:

---

<sup>2</sup>Esta relación se deduce desde el primer y segundo principio de la termodinámica, tomando como convención de signos que el calor absorbido por el sistema y el trabajo realizado sobre el sistema son ambos positivos

$$-\Delta G_q^{A \leftrightarrow M} \geq W_{elast} + W_{fric} \quad (2)$$

En una transformación inducida térmicamente,  $\Delta G_q^{A \leftrightarrow M}$  siempre es menor a cero (ver Figura 2, mientras que el trabajo de fricción siempre es positivo (ya que es realizado sobre el volumen que transforma), por lo cual se opone al cambio de fase y es el responsable del efecto de histéresis en la transformación, y negativo durante la retransformación, por lo cual ayudará a esta última. Este trabajo elástico es el responsable de que la transformación se desarrolle en el rango de temperatura definido por las temperaturas  $M_s$  y  $M_f$  (ver Figura 2(e) y 2(f))

### 1.2.2. Efectos de memoria de forma y superelasticidad como consecuencias de la transformación

El proceso de memoria de forma comienza a una temperatura  $T > A_f$ . La forma que tenga el material en este punto es la que será “recordada”. Luego, se enfriá sin una tensión externa hasta una temperatura  $T < M_f$ . En este enfriamiento, como ya vimos, se produce la transformación directa de austenita a martensita, formándose la martensita de manera que la energía del sistema se minimice, con lo cual la forma macroscópica del material no cambia.

Siendo la estructura del material la martensita, se aplica un esfuerzo creciente para deformar la aleación. Tanto la deformación elástica de la martensita como la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento dan lugar a esta deformación. Como estas variantes se mueven con facilidad, se acomodan para concordar con el esfuerzo aplicado. Aún así, si la deformación es muy grande, existe la posibilidad que haya una deformación plástica y el proceso no sea completamente reversible. Una vez relajado el esfuerzo, el material conserva una deformación residual.

Finalmente, al calentarse la aleación a una temperatura  $T > A_f$  se da la transformación inversa (martensita a austenita). De esta manera recupera la aleación su forma original, perdiéndose la deformación residual. En la figura 3 puede verse esquemáticamente este proceso.

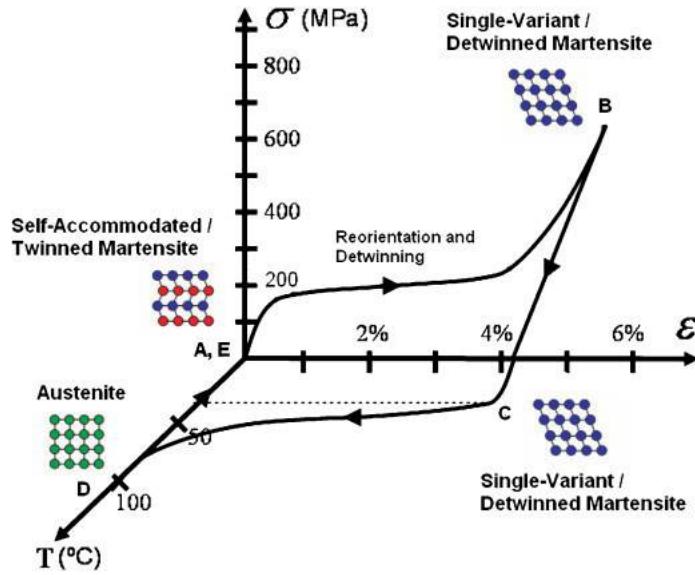


Figura 3: Diagrama del efecto de memoria de forma en función de tensión y temperatura

Se denomina superelasticidad cuando se induce la transformación martensítica por tensión, a una temperatura mayor a  $A_f$ . Aplicando tensión al material en austenita, empieza a deformar elásticamente hasta la tensión  $\sigma^{p \rightarrow m}$  valor a partir del cual comienza la transformación martensítica.

Al retirarse la tensión, ocurre la transformación inversa, habiendo, al igual que en el caso de memoria de forma, histéresis.

### 1.3. Diagrama de fases de la familia Ni-Ti

En la figura 4 puede verse el diagrama de fases de la aleación binaria. Por debajo de los  $650^{\circ}C$  no existe un conocimiento claro del diagrama de equilibrio, aunque se acepta de manera general que la zona de estabilidad de la fase austenita es sumamente estrecha (entre 50.0 y 50.5 % at. Ni) y que por debajo de  $650^{\circ}$  es una fase metaestable. Sólo la fase NiTi es la que presenta una transformación martensítica y, por lo tanto, es la única con el efecto de memoria de forma.

Viendo el diagrama es fácil poder apreciar cuales son las fases que acompañaran al NiTi quasi-equiatómico(austenita B2). El  $Ti_2Ni$  aparece cuando el contenido de Ti es mayor que el de Ni. Es importante aclarar que es difícil distinguir esta fase del óxido  $Ti_4Ni_2O$  debido a que sus parámetros son parecidos. Por otra parte, cuando el contenido

de Ni es mayor, la única fase estable es  $TiNi_3$ .

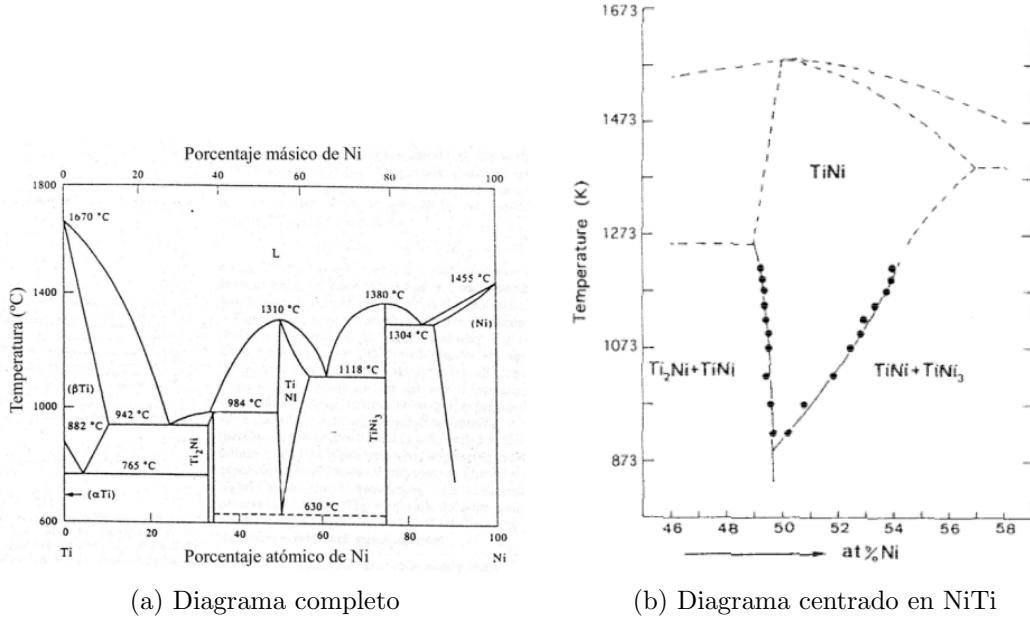


Figura 4: Diagrama de fases de la aleación Ni-Ti

La transformación martensítica, como ya se ha mencionado, es una transformación de estado sólido entre dos fases cristalinas. Estas fases han sido objeto de un estudio extensivo desde un punto de vista cristalográfico. En el caso de la aleación binaria NiTi y, en general, las aleaciones de la familia Ni-Ti, se pueden distinguir la fase austenita (B2) y varios tipos de martensita, entre las que podemos destacar la que se conoce como fase R, una fase monoclinica (B19') y una ortorrómbica (B19).

Cuando se adiciona un tercer aleante aparecen nuevas fases. En el caso de la adición de Zr en detrimento del Ti, pueden destacarse las siguientes fases: NiZr, la fase  $\lambda$  en composiciones pobres en Ni ( $Ni < 50\%$ ) y la fase H en composiciones ricas en Ni ( $Ni > 50\%$ ). A continuación, se realiza una breve descripción de dichas fases.

### 1.3.1. Fase B2

La fase B2 es la correspondiente a la austenita en las aleaciones equiatómicas de NiTi. En la figura 5 puede verse su estructura. Es una estructura cúbica simple ordenada cuyos átomos del motivo están en las posiciones 000 y  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Esta estructura también es conocida como CsCl.

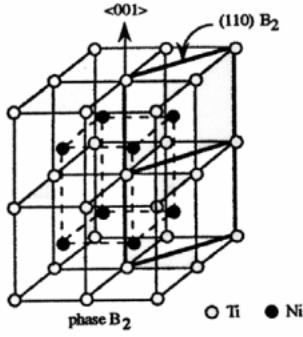


Figura 5: Estructura de la fase B2

A temperatura ambiente esta fase es metaestable. Se la obtiene desde temperaturas mayores a  $650^{\circ}\text{C}$  realizando un templado hasta la temperatura ambiente.

Los parámetros de red que se pueden encontrar en la literatura pueden variar significativamente, especialmente a causa de los elementos adicionales a la aleación binaria y la cantidad de los mismos. Sin embargo, incluso para la aleación binaria, se pueden hallar valores dispares, generalmente comprendidos entre 2.9 y 3.1 Å.

### 1.3.2. Fase R

La fase R, es una estructura martensítica correspondiente a una distorsión ortorrómbica de la malla cúbica (B2) en la dirección  $<111>$ , como se ve en la figura 6, aunque lo estándar es describirla usando una red hexagonal.

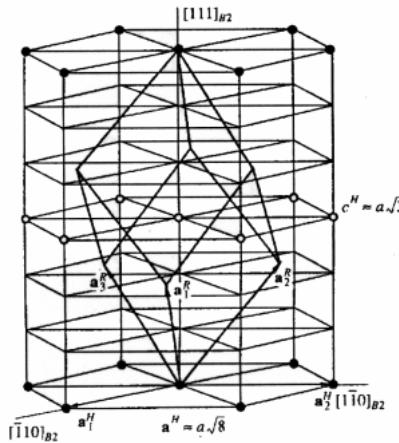


Figura 6: Estructura de la fase R

Esta fase aparece sólo bajo ciertas condiciones antes de la transformación a la fase

B19'. Este fenómeno fue interpretado muchas veces como un efecto previo a la transformación, pero actualmente lo aceptado es que es una transformación martensítica de la fase matriz B2 a las fase R, que posee una estructura distinta. Los motivos para este análisis son los siguientes

- Láminas martensíticas de la fase R son claramente observadas por microscopía electrónica
- La transformación directa B2 → B19' sólo ocurre en ciertas condiciones
- En este proceso también se observan los efectos de memoria de forma y súper elasticidad.

Esta fase se ha encontrado en aleaciones ternarias, en las cuales parte del Ni es sustituido por Al, Fe o Co. Se ha hallado que en aleaciones binarias de NiTi la transformación B2 → R → B19', que compite con B2 → B19', puede favorecerse con ciclado térmico, envejecimiento a  $T \approx 400^\circ C$  y tratamiento de calor luego de trabajo en frío para generar estructuras dislocadas [20][22][13].

### 1.3.3. Fase B19'

La fase martensítica B19' es una estructura monoclinica. Esta es la fase martensita. En la figura 7 se muestra su estructura. Puede haber hasta 24 variantes, según en qué dirección sea la deformación de la fase B2.

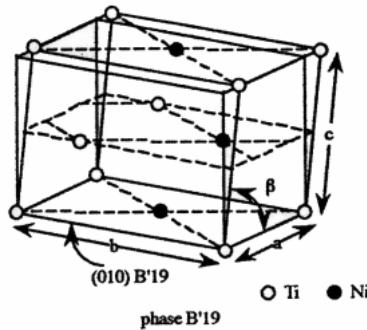


Figura 7: Estructura de la fase B19'

#### **1.3.4. Fase $Ti_2Ni$ y $Ti_4Ni_2O$**

Los parámetros de estas fases son muy similares, por lo cual resulta difícil distinguirlas entre sí. La fase  $Ti_2Ni$  aparece en composiciones pobres en Ni, mientras que la fase  $Ti_4Ni_2O$  aparece por la presencia de oxígeno en algún momento del proceso de elaboración de la aleación. Ambas fases se corresponden con una estructura FCC, con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (número 227) y sus parámetros de red son cercanos a  $11,3 \text{ \AA}$ .

#### **1.3.5. NiZr**

La fase NiZr tiene una estructura ortorrómbica y su grupo espacial es  $Cmcm$  (número 63) [14].

#### **1.3.6. Fase $\lambda$**

La fase  $\lambda$  es una solución sólida ternaria de TiNiZr con una estructura tipo C14 Laves, la cual es una fase hexagonal y su grupo espacial es  $P6_3/mmc$  (número 194). En el trabajo [4], a través de refinamiento de difracción de neutrones, se reporta la fórmula química  $Ni_{0,91}Ti_{1,21}Zr_{0,88}$  para esta fase.

#### **1.3.7. Fase H**

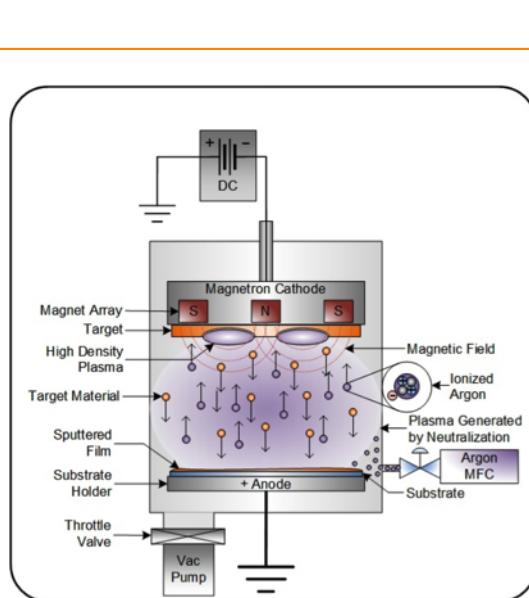
La fase H tiene una estructura ortorrómbica y su grupo espacial es  $Fddd$ (número 70) [27] [21]. Se encuentra en composiciones ricas en Ni cuando a la aleación binaria de NiTi se le agrega Zr o Hf. Su estructura se construye como una superestructura de la fase B2, desde la recombinación de los átomos Zr/Hf y Ti en su subred, con un posterior desplazamiento de los átomos[8]. La composición de esta fase es rica en Ni y en el tercer aleante (Zr/Hf), mientras que resulta pobre en Ti. Las estructuras de la fase H y la fase matriz B2 tienen un alto nivel de acuerdo, lo cual permite una completa coherencia caracterizada por un ajuste perfecto del plano de la interfase austenita-precipitado[8].

## 1.4. Magnetrón sputtering

La deposición física por sputtering es una deposición física de vapor usada para generar películas delgadas. Esto implica emitir material desde el blanco para depositarlo sobre un sustrato.

Los átomos o moléculas del material del blanco son arrancados mediante colisiones con los átomos ionizados de un gas inerte, típicamente Argón. Cuando el blanco es el cátodo, se lo denomina *sputtering catódico*. Las partículas abandonan la superficie del target como partículas libres o como una combinación química con las partículas del gas ionizado para luego despositarse sobre una superficie cercana. Esta “superficie cercana” es justamente un sustrato dedicado a dicha finalidad.

Para generar el estado de plasma es necesario alto vacío  $\approx 1mTorr$  y un voltaje DC de al menos 500 V. Para aumentar la velocidad de deposición, se aplica un campo magnético alrededor de los blancos. Eso provoca que los electrones orbiten dentro del plasma, ahora concentrado sobre los blancos, y aumenten la cantidad de choques por unidad de tiempo. Es este campo lo que le da el nombre de *Magnetrón sputtering*[15][22]. En la Figura 8 puede verse esquemáticamente como es la disposición experimental del proceso.



Buscar  
otra  
figura

Figura 8: Esquema del magnetrón sputtering

## 1.5. Cristalización

La cristalización es un proceso importante en la fabricación de láminas delgadas de NiTi, ya que es la microestructura la que dicta las propiedades macroscópicas del material y dicha microestructura es fuertemente influenciada por la forma en que se crea el material. A diferencia de la fusión de un material, la cristalización no sucede a una temperatura definida, sino que depende tanto del tiempo como de la temperatura.

La deposición por sputtering debe ser hecha en manera muy cuidadosa, ya que las láminas de NiTi producidas por sputtering a temperatura ambiente son sólidos amorfos. Para obtener las fases deseadas, es importante planificar y controlar los parámetros de los tratamientos térmicos. Para ello deben tenerse en cuenta factores como la temperatura y la energía de activación del proceso de cristalización.

### 1.5.1. Ecuación de Johnshon-Mehl

El proceso de cristalización ocurre por nucleación y crecimiento. La nucleación es la formación de la nueva fase. El crecimiento de estos núcleos sucede por la transferencia de átomos a través de la interfase, desde la original hacia las zonas nucleadas. Este proceso continúa hasta que toda la muestra ha cristalizado. En la Figura 9 se muestra esquemáticamente este proceso.

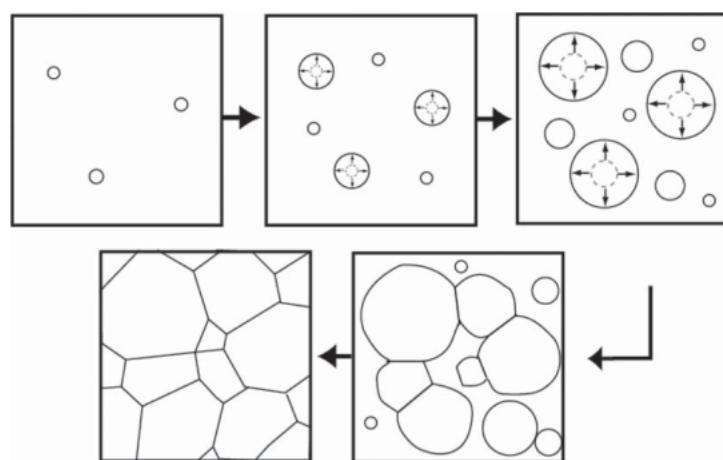


Figura 9: Esquema del proceso de nucleación y crecimiento.

Para comenzar el análisis de la transformación, supondremos que la transformación

es isotérmica.

Supongamos que la muestra tiene un volumen total  $V$ , y el volumen transformado de una fase inicial  $\alpha$  a otra fase  $\beta$  es  $V_\beta$ . Intuitivamente podemos imaginar que el porcentaje de muestra cristalizada en función del tiempo,  $X(t) = \frac{V_\beta(t)}{V}$  tendrá un carácter sigmoidal, mostrado esquemáticamente en la Figura 10

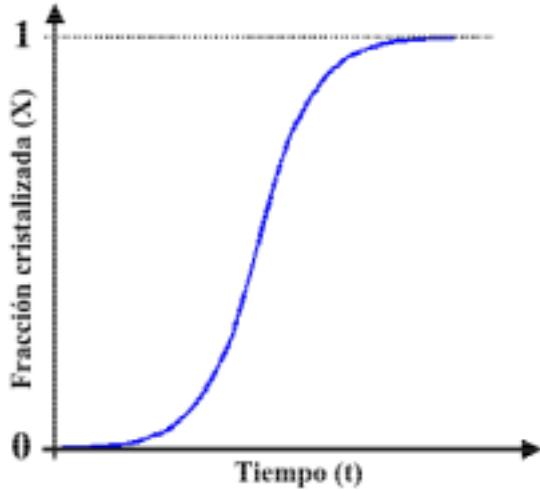


Figura 10: Porcentaje de muestra transformado en función del tiempo

La rapidez con que aparecen nuevas partículas transformadas por unidad de volumen se llama velocidad de nucleación y se denota por  $I$ . Análogamente, se llama velocidad de crecimiento a la velocidad con que aumenta el radio de los núcleos formados y se denota por  $\Gamma$ .

Para comprender como cristaliza la muestra en su totalidad, empecemos por considerar el tamaño de una región individual ya en fase  $\beta$ , es decir, ya cristalizada. La región se forma en un tiempo de incubación  $t = \tau$ , y luego crece en forma continua. Si la fase inicial y final tienen la misma composición, en la mayor parte de los casos, se observa experimentalmente que cualquier dimensión de la región transformada es una función lineal del tiempo [5].

Para facilitar el análisis asumiremos una velocidad de crecimiento isotrópica  $\Gamma$ , lo que implica que las regiones transforman con simetría esférica. Hay que destacar que no se pierde mucha generalidad con esta aproximación, aunque este no suela ser el caso. Con

estás hipótesis, el volumen  $v_\tau$  de una región que transformó en un tiempo de incubación es

$$v_\tau = \frac{4}{3}\pi\Gamma^3(t - \tau)^3 \quad (3)$$

El número de nuevas regiones en la fase  $\beta$  nucleadas en un intervalo de tiempo entre  $\tau$  y  $\tau + d\tau$  es  $IV_\alpha d\tau$ . Entonces, el volumen transformado en un tiempo  $t$ , producto de dichas regiones nucleadas es  $v_\tau IV_\alpha d\tau$ . Al inicio de la transformación, podemos asumir que la velocidad de nucleación  $I$  y la de crecimiento  $\Gamma$  son constantes y que como  $V_\beta \ll V_\alpha$  entonces  $V_\alpha \approx V$ , resulta

$$V_\beta = \frac{4}{3}\pi V \int_{\tau=0}^t I\Gamma^3(t - \tau)^3 d\tau \quad (4)$$

Esta función, llamada función de Johnson-Mehl, da como resultado que la fracción transformada en función del tiempo es:

$$X_e(t) = \frac{V_\beta(t)}{V} = \frac{\pi}{3}\Gamma^3 It^4 \quad (5)$$

En esta ecuación la fracción transformada tiende a infinito con el tiempo. El error no es sorprendente ya que en la hipótesis considerada la transformación recién comenzaba, y de hecho, experimentalmente la ecuación 5 describe bien la fracción transformada en el  $t \approx 0$ . El subíndice  $e$  es porque este porcentaje suele llamarse fracción cristalizada extendida.

En un análisis más exacto, se debe considerar la interferencia entre las regiones transformadas durante el proceso de crecimiento. Al chocar entre sí dos regiones transformadas, puede ocurrir una de tres cosas:

- Las regiones pueden unirse y formar una única región
- Pueden tocarse y seguir creciendo como si nunca hubieran interferido
- Pueden formar una interfase en la que el crecimiento frena, aunque siga en otras partes

De todas estas posibilidades, la última es la que ocurre en una transformación de estado sólido.

Anteriormente se asumió en forma implícita que la nucleación ocurre en forma aleatoria, aunque esto no es verdad, la hipótesis aún puede ser aplicada. Lo que en verdad sucede es que la nucleación ocurre en sitios preferenciales de la muestra. Sin embargo, dividiendo la muestra en pequeños elementos de volumen, cada elemento contiene muchos de estos sitios preferenciales, con lo cual puede asumirse que cada uno de estos elementos tiene la misma probabilidad de nucleación. Cómo esta nucleación es igualmente probable en todas partes, cuanto mayor sea la fracción cristalizada, mayor es la probabilidad que  $dX_e$  sea de lo ya transformado. Describiendo entonces la fracción cristalizada real con respecto a la fracción cristalizada anterior queda:

$$dX = (1 - X)dX_e \quad (6)$$

La solución de esta ecuación diferencial es:

$$X(t) = 1 - e^{-\frac{\pi}{3}V^3It^4} \quad (7)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Johnson-Mehl y describe correctamente la curva de la Figura 10. Esta ecuación mantiene el comportamiento proporcional a  $t^4$  para tiempos chicos, pero satura en  $X = 1$  para tiempos grandes

### 1.5.2. Modelo de Avrami

En general, la velocidad de nucleación  $I$  no es constante. Para corregir este hecho, Avrami consideró que la nucleación sólo ocurre en sitios preferenciales de la muestra que se van agotando con el tiempo. Sea  $N_0$  los sitios iniciales de nucleación por unidad de volumen en la muestra, luego de un tiempo  $t$  tenemos

$$N(t) = N_0e^{-\nu t} \quad (8)$$

donde  $\nu$  es la velocidad con la que un núcleo cristaliza. Luego, la velocidad de nucleación por unidad de volumen es

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_0 \nu e^{-\nu t} = N \nu \quad (9)$$

Sustituyendo esta fórmula en la ecuación 4 e integrando por partes queda

$$X = 1 - \exp \left\{ 8\pi N_0 \frac{\Gamma^3}{\nu^3} [e^{-\nu t} - 1 + \nu t - \nu^2 t^2/2 + \nu^3 t^3/6] \right\} \quad (10)$$

Para valores chicos de  $\nu t$  se obtiene nuevamente la ecuación de Johnson-Mehl, pero para valores grandes de  $\nu t$  resulta:

$$X = 1 - \exp \left\{ -\frac{4}{3}\pi N_0 \nu^3 t^3 \right\} \quad (11)$$

En general la fracción cristalizada en función del tiempo sigue la ecuación

$$X = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (12)$$

donde  $n$  es el exponente de Avrami y  $k$  una constante dependiente de la velocidad de nucleación y crecimiento.

El exponente de Avrami generalmente toma valores entre 1.5 y 4, y en casos de nucleación tridimensional se restringe a valores entre 3 y 4. Esto debería cubrir los casos en los que la velocidad de nucleación  $I$  es una función decreciente en el tiempo, hasta el caso límite ( $n = 4$ ) en que es constante. En el caso de láminas delgadas, el crecimiento en el espesor finaliza rápidamente, con lo cual el proceso es esencialmente bidimensional y  $n$  toma valores entre 2 y 3, siendo 3 el caso límite de velocidad de nucleación constante.

Como los procesos de nucleación y crecimientos son procesos activados térmicamente, la constante  $k$  puede ser descripta como

$$k = f e^{-\frac{E_c}{RT}} \quad (13)$$

donde  $f$  es el llamado factor de frecuencia y  $E_c$  la energía de activación. La cristalización puede ser descripta completamente si se conocen los valores de  $n$ ,  $E_c$  y  $f$ . Estos parámetros normalmente se han midido la fracción cristalizada en función del tiempo para procesos isótermicos y ajustando la ecuación convenientemente.

La energía de activación de la cristalización puede usarse para describir la estabilidad térmica de una fase, donde mayores números se corresponden con mayores valores de estabilidad.

### 1.5.3. Relación de Kissinger

Para lograr medir la energía de activación en procesos térmicamente activados, Kissinger desarrolló una formulación teórica sencilla para describir los experimentos en los cuales la temperatura aumenta a ritmo constante. Esta formulación se basa en que la probabilidad de que una región transforme es la misma para todas las partes del volumen sin transformar, es decir que la transformación es homogénea. Entonces, el volumen transformado en un intervalo de tiempo es proporcional al volumen que quedaba en la fase original al comienzo de dicho intervalo, esto es  $dV_\beta = kV_\alpha dt$ . Esto permite expresar la velocidad de transformación en función del porcentaje transformado mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\dot{X} = k(1 - X) \quad (14)$$

cuya solución es

$$X(t) = 1 - e^{-kt} \quad (15)$$

que es en definitiva un caso particular del modelo de Avrami en el cual  $n = 1$ . Suponiendo que el aumento de temperatura ocurre en forma constante, como es el caso de un proceso de calorimetría diferencial de barrido, se tiene que:

$$T(t) = T_0 + \alpha t \quad (16)$$

donde  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\alpha$  la velocidad de calentamiento. El máximo de la velocidad de reacción  $\dot{X}$  ocurre en el pico del barrido, y en la temperatura de este pico

$(T_p)$  se tiene que  $\ddot{X} = 0$ .

Con estas consideraciones, y recordando el valor de  $k$  de la Ecuación 13 se llega a la ecuación:

$$f e^{-\frac{E_c}{RT}} = \frac{\alpha E_c}{RT_p^2} \quad (17)$$

Aplicando logaritmo natural miembro a miembro para simplificar la expresión se obtiene la relación de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{RT_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + cte \quad (18)$$

Con los diversos valores de  $T_p$  obtenidos de barridos a distintas velocidades  $\alpha$  puede graficarse  $\ln\left(\frac{\alpha}{RT_p^2}\right)$  vs  $T_p^{-1}$ , y de la pendiente de esta recta puede obtenerse el valor de la energía de activación,  $E_c$

#### 1.5.4. Relación de Augis-Bennet

Para conservar el modelo de Avrami en un proceso a temperatura variable, Augis y Bennet propusieron un modelo alternativo al de Kissinger. Este considera que el proceso es aproximable por una sucesión de pasos isotérmicos. De la ecuación 13 y de considerar a la temperatura como una función lineal en el tiempo, podemos definir

$$u = k t = f t \exp\left\{-\frac{E_c}{R(T_0 + \alpha t)}\right\} \quad (19)$$

Esto permite reescribir el modelo de Avrami como

$$X = 1 - e^{-u^n} \quad (20)$$

de donde sale que

$$\dot{X} = \dot{u} n u^{n-1} (1 - X) \quad (21)$$

Considerando una vez más que el máximo de la velocidad de la reacción coincide con el pico del barrido, vuelve a suceder que  $\ddot{X}(T_p) = 0$ . En este modelo se llega a la siguiente

expresión

$$f^n \exp \left\{ -\frac{nE_c}{RT_p} \right\} = \left( \frac{\alpha}{T_p - T_0} \right)^n \quad (22)$$

Aplicando logaritmo natural a esta expresión se obtiene la relación de Augis Bennet:

$$\ln \left( \frac{\alpha}{T_p - T_0} \right) = -\frac{nE_c}{RT_p} + cte \quad (23)$$

Donde la forma de hallar el valor de  $E_c$  es similar a la de Kissinger, a partir de la pendiente de la gráfica  $\ln \left( \frac{\alpha}{T_p - T_0} \right)$

## 2. Técnicas experimentales

### 2.1. Deposición por magnetrón sputtering

Para realizar la deposición de las láminas delgadas se usaron 3 magnetrones modelo Meivac MAK-130-V, los cuales pueden verse en la figura 12. Los magnetrones están construidos de manera que su superficie exterior, de acero inoxidable, funciona como ánodo, mientras que los blancos, construidos en los materiales a depositar, son el cátodo de la descarga. Además en su interior poseen dos imanes concéntricos que permiten la concentración de la descarga brillante en un anillo sobre la superficie del blanco. Entre estos imanes se encuentra una serie de cilindros huecos aislantes y un anillo de cobre conectado a la fuente de tensión y al sistema de circulación de agua, que actúa como refrigerante durante la experiencia. A los blancos no magnéticos se les suelda por punto una arandela de hierro niquelada, la cual permite que se acoplen magnéticamente al magnetrón y mediante una pasta conductora se asegura el contacto térmico y eléctrico con el anillo de cobre. Los blancos usados para generar las láminas delgadas fueron de titanio (99,7 % de pureza), níquel (99,7 % de pureza) y zirconio (99,7 % de pureza).

**Corroborar esta info.**

Los magnetrones están colocados en la tapa superior de la cámara de deposición, construida en acero inoxidable, la cual se muestra en la figura 11. Dicha cámara posee una ventana de cuarzo para poder ver en su interior, sin embargo al avanzar la deposición dicha ventana se contamina, imposibilitando así la visión dentro de la cámara.

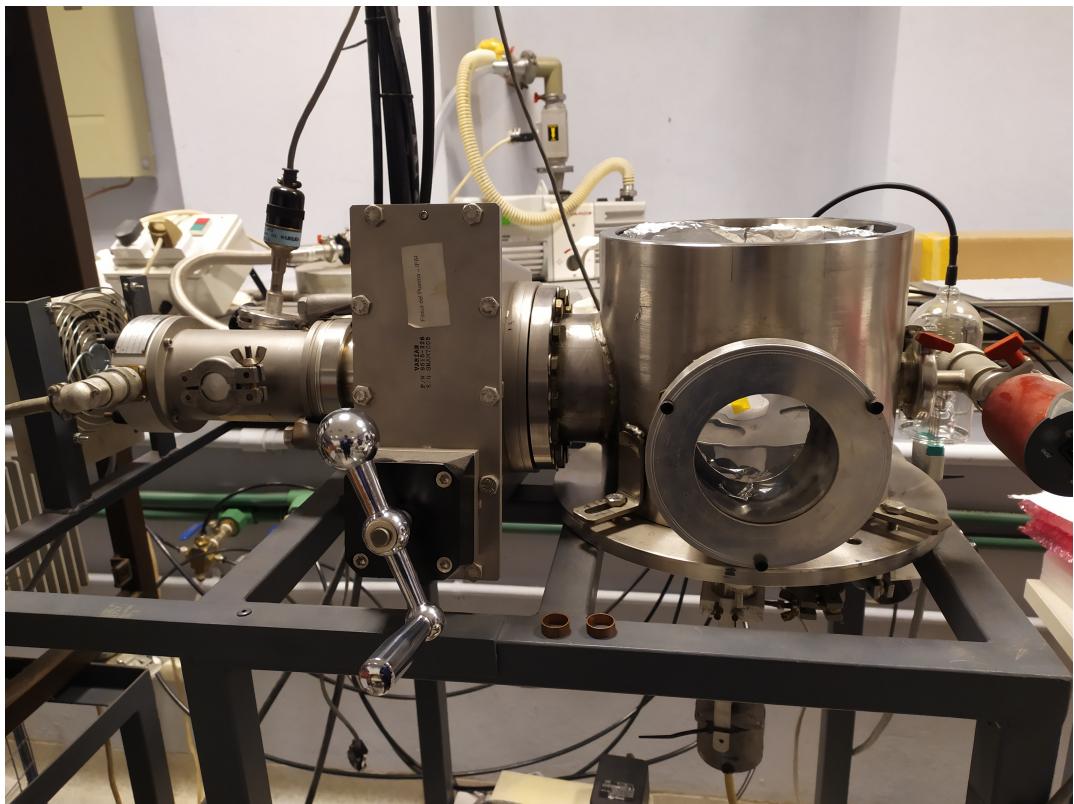


Figura 11: Cámara empleada para realizar las deposiciones

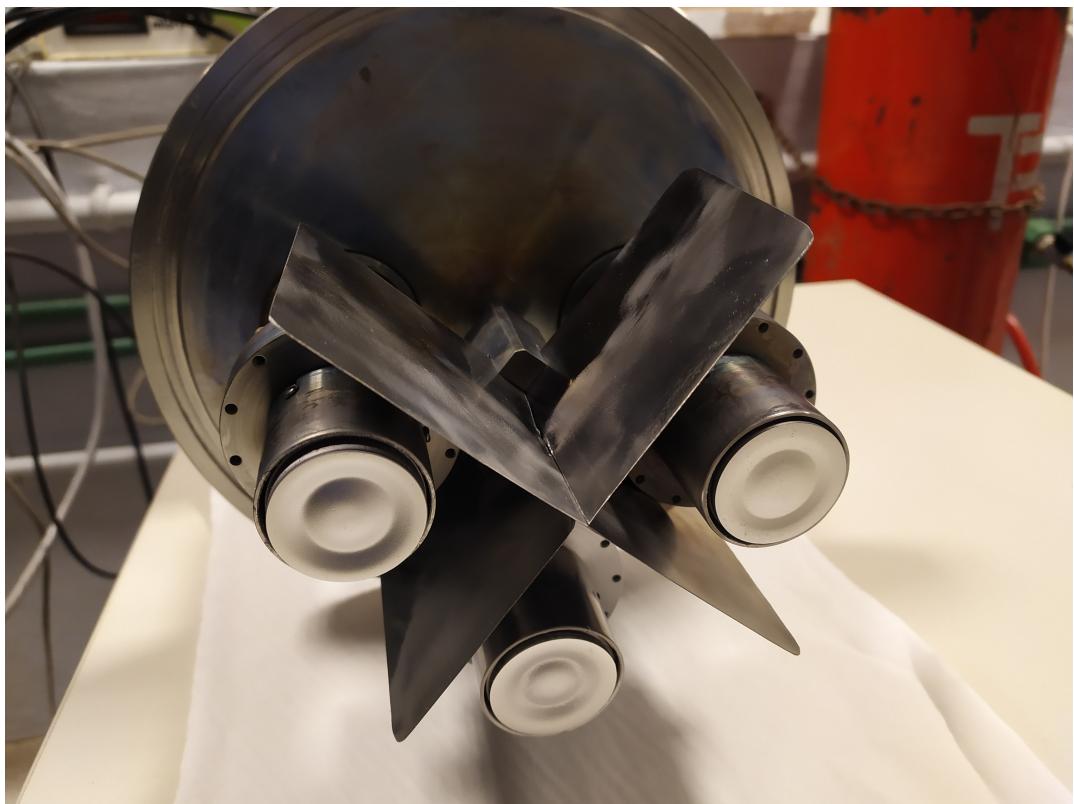


Figura 12: Magnetrones empleados durante la deposición

### 2.1.1. Sistema de vacío

Para realizar la deposición de los materiales se utilizó una atmósfera de 3 mTorr de argón dentro de la cámara. Se eligió Ar como gas ya que al ser inerte no hay posibilidad que reaccione con alguno de los metales a ser depositados.

Para llegar al nivel de vacío requerido, se usó una bomba turbomolecular Varian V70 (no es la bomba que se usó) *¿Cuál entonces?* que alcanza un vacío base de  $1,5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ . Esta bomba requiere un vacío previo, para lo cual se utilizó una bomba mecánica de dos etapas Edward Rv8 capaz de reducir la presión hasta  $10^{-3} \text{ Torr}$ . La medición de vacío se realizó con

Para reducir el caudal durante la deposición y no dañar el sistema de vacío, se entre cerró la válvula plato colocada entre la bomba turbomolecular y la cámara de deposición.

### 2.1.2. Sistema eléctrico

Para alimentar los magnetrones, se emplearon tres fuentes independientes entre sí, que se encargaban de transformar el voltaje proveniente de la tensión de línea (220 V), para que luego la corriente fuese rectificada. Al haber variaciones en la tensión de entrada, los ajustes correspondientes para mantener la potencia correspondiente en cada magnetron se realizaban manualmente.

### 2.1.3. Colocación de los sustratos

El sistema de soporte de los sustratos fue construido utilizando dos platos de acero inoxidable, colocados uno sobre el otro, unidos por un eje construido en teflón. En el plato inferior se colocan los sustratos y el superior actúa como pantalla para evitar que se deposite material en los sustratos, hasta que las condiciones de descargas sean las adecuadas (presión y potencia estable). Al alcanzarse las condiciones deseadas, se hace girar únicamente el plato superior lo suficiente para que los sustratos queden expuestos. Durante la deposición se hace girar todo el sistema en forma conjunta, a una velocidad constante de 60 rpm, para que los sustratos se expongan a cada magnetrón y de esa manera se logren láminas uniformes. En la figura 13 se muestra una foto del sistema de

ver  
que  
medi-  
dores  
eran  
y que  
medían

sopporte de los sustratos.



Figura 13: Sustratos de vidrio **depositados** el sistema de soporte rotatorio, antes de comenzar la deposición

## 2.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscope) es un dispositivo que produce imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra realizando un escaneo con un haz concentrado de electrones. Dichos electrones interactúan con la muestra produciendo varias señales que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra y de su composición. Estas posibles señales son electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X característicos, corriente absorbida y electrones transmitidos, siendo las operatorias más comunes la de electrones secundarios y la de rayos X.

Los electrones secundarios son emitidos por los átomos que ocupan la superficie superior y producen una imagen fácilmente interpretable de la superficie. El contraste de la imagen está determinado por la morfología de la muestra y la resolución de la misma

depende del diámetro del haz de electrones primario. Este, en general, es del orden de los nanómetros, controlado por el tipo de generador de los electrones (termoiónicos, vía transistores de efecto de campo (FET)) y la "óptica" asociada.

La interacción del haz primario con los átomos de la muestra genera transiciones de los electrones entre distintos niveles de energía que dan lugar a la emisión de rayos X que tienen la energía característica del elemento emisor. La detección y medición de la estas energías permite realizar análisis elemental, ya que cada átomo tiene su patrón de emisión característico. Este análisis se denomina espectroscopía EDS.

Como fuente de electrones estos dispositivos tienen distintos tipos de cañones para generar haces de alta o baja energía. En el caso de muestras metálicas, al no haber riesgo de dañar la muestra se usan haces de alta energía para conseguir la mejor resolución posible. Los electrones emitidos pasan a través de una columna en vacío donde el haz inicial es concentrado por lentes electromagnéticas llamadas lentes condensadoras y lente objetivo, con el objetivo de obtener una mejor resolución en la imagen final. Finalmente el haz es direccionado sobre toda la superficie mediante una serie de bobinas deflectoras para generar las interacciones de los electrones con el material y producir las señales antes descriptas. Finalmente, estas señales son captadas por los detectores adosados al equipo

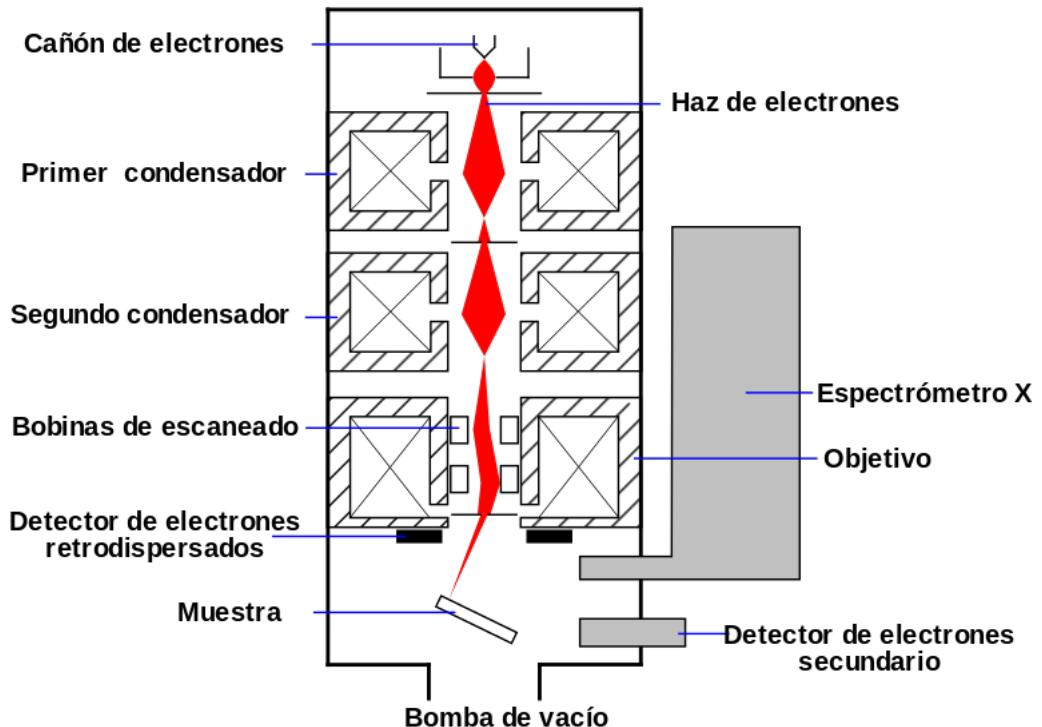


Figura 14: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de barrido.

Para analizar las composiciones químicas de las láminas delgadas se utilizó un SEM Leitz Wetzlar AMR1000 con filamento de tungsteno, el cual tiene un detector de rayos X SDD (Silicon Drift Detector) modelo Oxford X-MAX. Los datos fueron analizados con el software AZtec 3.0.

El análisis de composición se realizó utilizando patrones de metales de Ni (pureza 99,7 %) y Ti (pureza 99,7 %), mientras que para el Zr se utilizó el patrón de fabrica del detector. Además, antes de cada medición, se midió la intensidad del pico de rayos X sobre una muestra de Co puro, con el objetivo de estandarizar la corriente del filamento y no medir hasta que esta estuviese estabilizada, asegurando reproducibilidad de los resultados.

### 2.3. Difracción por rayos X

La difracción por Rayos X es una técnica para determinar la estructura molecular de un material cristalino. Al recibir la muestra un haz incidente de Rayos X, los electrones lo absorben para luego vibrar a dicha frecuencia como un dipolo, emitiendo así radiación de

la misma frecuencia a la incidente. En este proceso se producen fenómenos de difracción e interferencia. Conociendo las intensidades y los ángulos de dichos haces difractados es posible determinar la estructura del material.

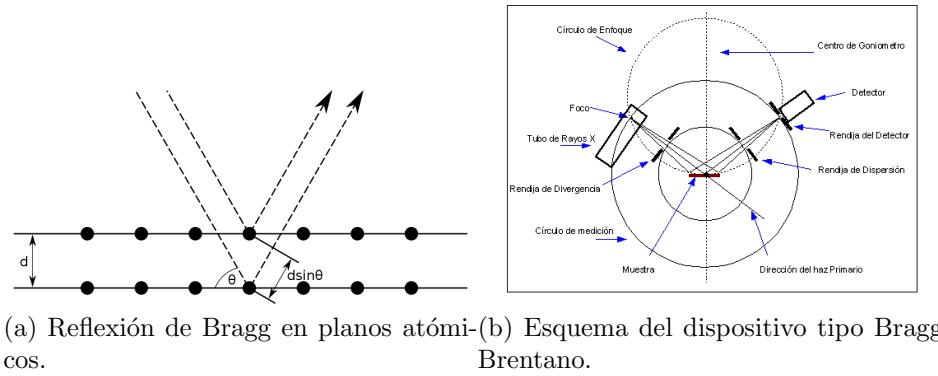


Figura 15

Este fenómeno de difracción sucede cuando la longitud de onda de la radiación incidente es comparable a las distancias entre los átomos del material. Esta distancia es del orden de 0,15 a 0,4 nm, que en el espectro electromagnético corresponde a los Rayos X, con energías entre 3 y 8 keV. De usarse una longitud mayor de onda, Rayos UV por ejemplo, se obtendría menor resolución y de usarse una menor longitud de onda, se correría el riesgo de alterar la muestra debido a la alta energía que poseería la radiación.

Este fenómeno de difracción puede ser explicado mediante la Ley de Bragg. La radiación electromagnética incide en los diferentes planos atómicos, la cual ser re-emitida presentará un fenómeno de difracción e interferencia debido a una diferencia de recorrido. La interferencia será constructiva en caso de que la distancia entre los planos cumpla con

$$2d \sin\theta = n\lambda ; n \in \mathbb{N} \quad (24)$$

donde  $d$  es la distancia entre los planos cristalino,  $\theta$  el ángulo de difracción,  $\lambda$  la longitud de onda y  $n$  un número natural (ver figura 15).

Entonces, la intensidad del haz refractado es medida para diversos ángulos, en este caso  $10^\circ$  a  $120^\circ$  y es mostrada en función del parámetro  $2\theta$ . Al deberse este patrón de intensidades a factores puramente geométricos de la estructura, se emplea para discernir

distintas estructuras y encontrar valores característicos como la distancia entre planos o los parámetros de red de la celda unidad.

El dispositivo usado para las medición presentado en este trabajo fue un difractómetro de Rayos X PANalytical-Empyrean en la configuración  $\theta - 2\theta$ .

## 2.4. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión, conocida normalmente como **TEM** (del inglés, **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) es una técnica de microscopía en la cual un haz de electrones atraviesa una muestra para formar una imagen. El poder de resolución de esta técnica se sitúa en el orden de  $1\text{\AA}$ , resolución lograda ya que la onda de de Broglie de electrones muy energéticos es considerablemente menor que aquella de la luz visible. Para realizar esta técnica se requiere que la muestra tenga un grosor menor a  $100nm$ , debido al escaso poder de penetración de los electrones.

Al igual que en un microscopio electrónico de barrido, un microscopio eltrónico de transmisión consiste de un cañón de electrones y de un conjunto de lentes magnéticas dentro de una columna de vacío. El esquema en particular para este último se muestra en la Figura 16. La disposición de las lentes magnéticas para controlar el haz es similar a la disposición de lentes ópticas en un microscopio común.

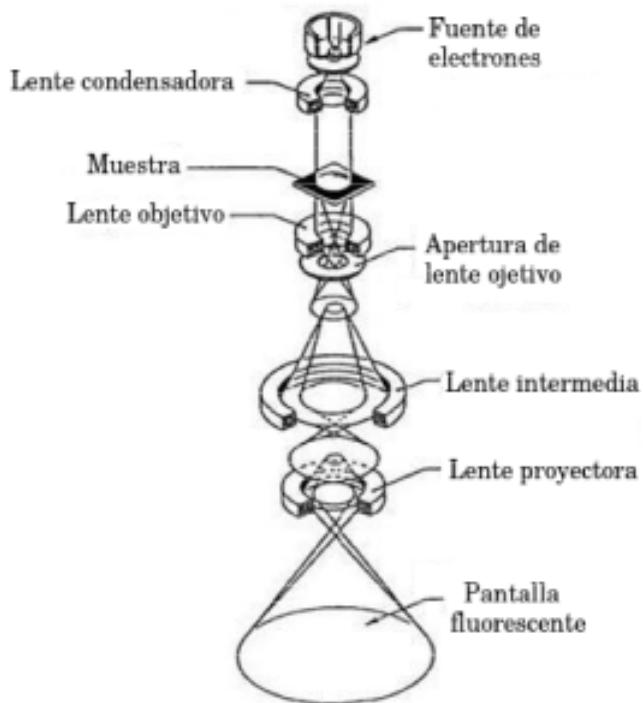


Figura 16: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de transmisión.

Una lente magnética es un dispositivo que permite el foco o la deflección de partículas con carga usando la fuerza de Lorentz. Normalmente consisten de bobinas por las cuales circula corriente rodeadas por materiales ferromagnéticos diseñados para concentrar el campo magnético en un espacio confinado. La distancia focal de estas lentes es regulada variando la corriente que circula por las bobinas.

La lente condensadora permite producir un haz de electrones colimado incidente sobre la muestra. Luego de atravesar la muestra, el haz de electrones atraviesa una lente objetivo, cuya tarea es formar una imagen magnificada hasta 40 veces en el plano focal de la siguiente lente, la lente intermedia. Esta lente produce una magnificación aún mayor que llega a la lente proyectora. Esta última lente reproduce la imagen, una vez más aumentada, sobre el receptor final de imagen, normalmente una pantalla fluorescente.

**Se podria agregar algo relacionado con los patrones de difracción y especificaciones del TEM usado ... Ajustando las lentes electromagnéticas es posible generar un espectro de difracción en lugar de recrear la imagen. Este patrón consiste en diversos puntos en el caso de un cristal simple, o una serie de anillos en el caso de una muestra policristalina**

o un sólido amorfo. Como el patrón de difracción depende de la estructura de la muestra y de sus espacios interatómicos, con este patrón es posible conocer dichas propiedades. En caso de tener un sólido con múltiples fases, se colima el haz de electrones para que incida únicamente sobre una región deseada, y se obtiene el patrón de difracción de esta área. Realizando el proceso sucesivas veces sobre los distintos granos, es posible obtener información sobre todas las fases presentes. Esto último es una gran ventaja en comparación con el estudio de rayos X, ya que con rayos X no es posible obtener los espectros por separado para cada fase.

#### 2.4.1. Preparación de las muestras

Como se dijo anteriormente, para observar imágenes en TEM es necesario afinar las muestras hasta que su espesor sea menor a los 100 nm. Debido al espesor inicial de las láminas delgadas y su fragilidad, se optó por el método de adelgazamiento iónico. Este proceso consiste en acelerar iones de un determinado gas, en este caso y normalmente Ar, en un alto vacío en la dirección de la muestra. Este choque de iones va liberando átomos de la capa superior de la muestra, proceso que se mantiene hasta que se obtiene el espesor deseado. En el caso de muestras cristalinas, se produce la amorfización de las capas cercanas a la superficie (unos pocos nanómetros). Sin embargo, la estructura cristalina original permanece dentro de la muestra y las capas amorfas no interfieren con la observación.

### 2.5. Tratamientos térmicos

Para que las láminas obtenidas presenten una estructura cristalina es necesario realizarles un tratamiento térmico para lograr la cristalización. Para llevar a cabo este procedimiento, se empleó un horno tubular con un controlador de temperatura para mantener la temperatura constante. Para mayor precisión en la medición de la temperatura, se empleó una termocupla envainada tipo K al lado de la muestra.

Cada lámina fue envuelta dentro de una hoja de tantalio y luego encapsulada. Las cápsulas empleadas fueron de vidrio para aquellas muestras tratadas hasta  $600^{\circ}\text{C}$ , y

Especificación  
del  
equipo

en cuarzo para las cápsulas tratadas a mayor temperatura. Dentro de las cápsulas, la atmósfera er de Ar a 3 mTorr **Tenía anotado esto, puede ser que me haya equivocado 0,3 mTorr tiene sentido?**. Para generar esta atmósfera, se generó vacío y se llevo a presión atmósfera con Ar tres veces antes de generar el vacío final.

El propósito de esta atmósfera era evitar que quedase oxígeno que pudiese oxidar las muestras. Así mismo, el tantalio se eligió porque resiste las temperaturas aquí empleadas (hasta  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y para que tome el residuo de oxígeno dentro de las capsulas, oxidándose así en lugar de las muestras.

## 2.6. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido, llamada normalmente DSC (del inglés, differential scanning calorimetry) es una técnica termoanalítica en la cual se mide la diferencia de calor requerida para calentar una muestra y una referencia como función de la temperatura. La medición suele realizarse en una atmósfera controlada de un gas inerte, y con rampas programadas de cambio de temperatura en función del tiempo. Es necesario destacar que la referencia debe ser inerte en el rango de temperaturas medido. Esta técnica permite determinar las temperaturas a las cuales ocurren distintos procesos en los materiales, como transformaciones de fase o reacciones químicas. Además, es posible determinar el calor específico y el cambio de entalpía que acompañan las transiciones de primer y segundo orden, ya sean procesos exotérmicos o endotérmicos.

El calorímetro usado fue el model Shimadzu DSC-60, cuyo esquema se muestra en la figura 17. Para usarlo, se configura un programa que controla la temperatura del bloque calefactor ( $T_b$ ), del cual fluye calor a través de una resistencia R hacia la muestra y la referencia, haciendo que la temperatura de la muestra ( $T_m$ ) y la temperatura de la referencia ( $T_r$ ) cambien al igual que  $T_b$ . La diferencia entre la  $T_m$  y  $T_r$  es  $\Delta T = T_m - T_r$ . Cuando la muestra se funde, su temperatura se mantiene constante mientras que la temperatura de la referencia sigue aumentando. Cuando esto sucede, es necesario entregarle mucho más calor a la muestra para que su temperatura se mantenga igual a la de la referencia. En caso de una solidificación, lo inverso ocurre.

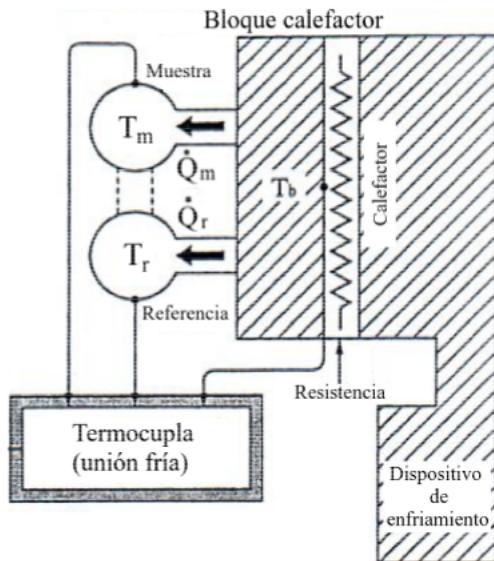


Figura 17: Esquema del DSC empleado

El área debajo de los picos registrados es proporcional a la energía calórica necesaria para la transformación o reacción que sucede. En condiciones de presión constante, la energía calórica es igual al cambio de entalpía  $\Delta H$  de la muestra.

En el trabajo se utilizaron panes de Aluminio de 5 mm de diámetro, [dentro de los cuales](#) se colocan múltiples trozos de las láminas delgadas hasta alcanzar una masa cercana a los 5 mg.

### 2.6.1. Cristalización de las láminas

Con el objetivo de analizar el proceso de cristalización de las láminas delgadas de NiTiZr se realizaron calentamientos a distintas velocidades 5, 10, 20, 30 y 50  $^{\circ}C/min$  en láminas obtenidas en la segunda deposición. Para cada ensayo se empleó una lámina distinta, la cual se colocó dentro de los panes de aluminio. Dichas láminas tenían una masa de 6 mg cada una aproximadamente. El software de adquisición de datos permite realizar un seguimiento de la temperatura y el flujo de calor en función del tiempo, resultando en una tabla del tipo tiempo/temperatura/flujo de calor. El proceso de cristalización, similar para todas fue el siguiente:

- Se llevaba las láminas a 200 $^{\circ}C$  a una velocidad de 50 $^{\circ}C/min$
- A la velocidad correspondiente para la muestra, eran llevadas a 600 $^{\circ}C$

- Se bajaba su temperatura a  $-50^{\circ}C/min$  hasta  $200^{\circ}C$
- Se las llevaba nuevamente hasta  $600^{\circ}C$  a la misma velocidad que fueron llevadas originalmente
- Finalmente, se llevaba la muestra nuevamente hasta  $200^{\circ}C$ , momento en el cual finalizaba la medición.

En el primer calentamiento hasta  $600^{\circ}C$  el objetivo era medir el pico de absorción característico de la muestra. En el segundo calentamiento el objetivo era medir la línea base del equipo, para luego restarla de la medición con el pico y así poder hallar en forma precisa la temperatura del pico,  $T_p$ . Finalmente, en lugar de esto se prefirió ajustar una recta y restarla a la base del pico, ya que se obtenían resultados similares con cálculos más simples.

## 2.7. Resistividad por el método de cuatro puntas

Al cambiar un material su estructura atómica, lo normal es que muchas de sus propiedades se vean afectadas, entre ellas la resistividad. Si esta transformación sucede mientras circula una corriente eléctrica a través del material, se observará un cambio en la resistencia del material asociado a la transformación de fase. De esta manera, si se le aplica una corriente constante al material, midiendo la diferencia de potencial es posible determinar donde comienzan y terminan los cambios de fase.

La medición de resistividad por cuatro punta consiste en aplicar una corriente **constante**  $I$  a través de dos contactos y medir la caída de potencial  $\delta V$  con otros dos contactos en la zona de circulación de la corriente. De estos cuatro contactos deriva el nombre del método. Un esquema de la disposición se muestra en la figura 18. La lámina es sujetada en una base de cobre, llamada dedo frío, mediante los cuatro contactos fabricados con alambre de Constatán, soldados a cuatro chapas elásticas de acero para asegurar un buen contacto eléctrico.

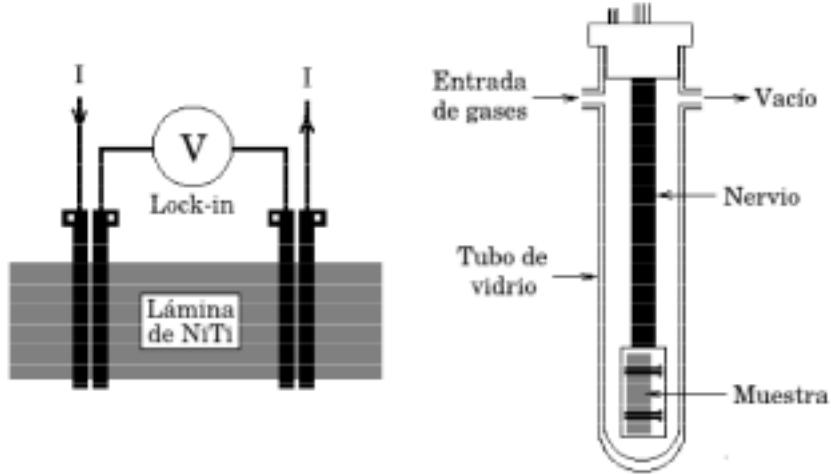


Figura 18: Esquema de el sistema empleado para el método de resistividad por cuatro puntas

Toda esta estructura se encuentra dentro de un tubo de vidrio cerrado, lo cual permite que el sistema sea sumergido en nitrógeno líquido para trabajar con la muestra a bajas temperaturas. Por arriba, el tubo está cerrado con un tapón de teflón. Este tapón cuenta con un o’ring que garantiza el cierre hermético con las paredes del tubo y por cada contacto eléctrico un pequeño o’ring. Los contactos son ajustados por una única tapa superior ajustada por tres tornillos. Los cables que pasan a través del tapón son los siguientes:

- Dos contactos por los cuales circula la corriente
- Dos contactos para medir la diferencia de potencial
- Un contacto para la termocupla de medición
- Un contacto para la tierra dentro del tubo **No sería a tierra?**
- Dos contactos para conexión del controlador de temperatura
- Dos contactos para la termocupla del controlador de temperatura

Dentro del dedo frío hay una resistencia eléctrica alimentada desde el controlador de temperatura novus 1200, calentando la muestra por efecto Joule y dos termocuplas

tipo K. Una de ellas se utiliza para el controlador de temperatura, mientras que la otra termocupla mide la temperatura de la muestra a través de una punta fría y un multímetro Agilent 34401a. Al estar la muestra cubierta con lana de alúmina, esta intercambia calor únicamente con el dedo frío, por lo cual puede considerarse que tanto muestra como dedo frío están siempre a la misma temperatura.

En la parte superior del tubo hay dos aberturas laterales. Una de ellas está conectada a un acople T que conecta un tubo de Ar y otro de He. La otra abertura se conecta con una bomba de vacío.

Al ser la muestra un material conductor, la diferencia de potencial medida es muy pequeña (orden de los  $\mu V$ ), por lo cual el instrumento para llevar a cabo la medición debe ser de alta precisión y con filtros de ruido. El equipo usado para esta tarea fue un amplificador Lock-in modelo Sr-510 Stanford Research. En los contactos exteriores se aplicó una corriente de aproximadamente  $10mA$ , generada con un generador de señal operando a un  $1\text{ kHz}$  a través de una resistencia de  $1k\Omega$ . El amplificador Lock-in y el multímetro Agilent se conectan a un sistema de adquisición de datos en una computadora.

Todas las mediciones se realizaron en una atmósfera de He a 660 Torr y un vacío base de 20 mTorr. Se trabajó en una atmósfera inerte para evitar que la condensación de la humedad ambiente a bajas temperaturas afectase la medición, y se eligió atmósfera de He en lugar de Ar ya que el último se condensa dentro del rango de temperaturas en el cual se trabajó (desde  $\sim 120^\circ C$  hasta  $-140^\circ C$ ). La velocidad de enfriamiento y calentamiento se mantuvo a  $\sim 10\text{ K min}^{-1}$ .

### 3. Resultados obtenidos

#### 3.1. Deposición de las láminas delgadas

Las láminas delgadas de NiTiZr analizadas en esta Tesina fueron obtenidas en dos deposiciones distintas. En la Tabla 1 se muestran los valores para la potencia promedio de cada magnetrón en ambas deposiciones. Los errores corresponden a las variaciones observadas durante las deposiciones, que fueron mayores a las incertezas de los instrumentos. Debido a las fluctuaciones de la tensión de línea y el desgaste de los blancos, fue necesaria la estabilización de la potencia de los magnetrones a través de los autotransformadores variables (Variac) y cada 10 minutos fue registrada la potencia de cada magnetrón.

En ambas deposiciones el vacío base alcanzado fue  $3 \times 10^{-3} mTorr$  y la atmósfera de trabajo fue de Ar a una presión de  $3,0 \pm 0,1$  mTorr. Para que la deposición fuese uniforme, se hizo girar el sistema para sostener los sustratos a una velocidad de 60 rpm. Se obtuvieron 12 láminas de 8mm × 25mm aproximadamente en cada una de las deposiciones.

	Deposición 2	Deposición 3
$P_{Ti}[V]$	$200 \pm 5$	$200 \pm 5$
$P_{Ni}[V]$	$125 \pm 5$	$117 \pm 5$
$P_{Zr}[V]$	$90 \pm 5$	$95 \pm 5$

Cuadro 1: Potencia promedio empleada para cada uno de los blancos en las deposiciones.

##### 3.1.1. Composición de las láminas

Por cada deposición fue tomada dos muestras y analizadas con EDS-SEM para determinar su composición. En la Figura 19 se muestra, a modo de ejemplo, uno de los espectros medidos para la segunda deposición. Adicionalmente a Ni, Ti y Zr fueron detectados Al, Si, O, C y Fe. La detección de Al y Fe es esperable, ya que el portamuestras es de aluminio y que el SEM cuenta con distintas piezas construidas en acero. El detector de EDS también está construido en Si, por lo cual también es esperable detectar este elemento. La medición de O y C, al ser elementos livianos, no es confiable a través de [esta técnica](#). Por lo tanto, para el análisis cuantitativo de la composición de las láminas

sólo se tuvieron en cuenta los elementos empleados en la aleación (Ni, Ti y Zr).

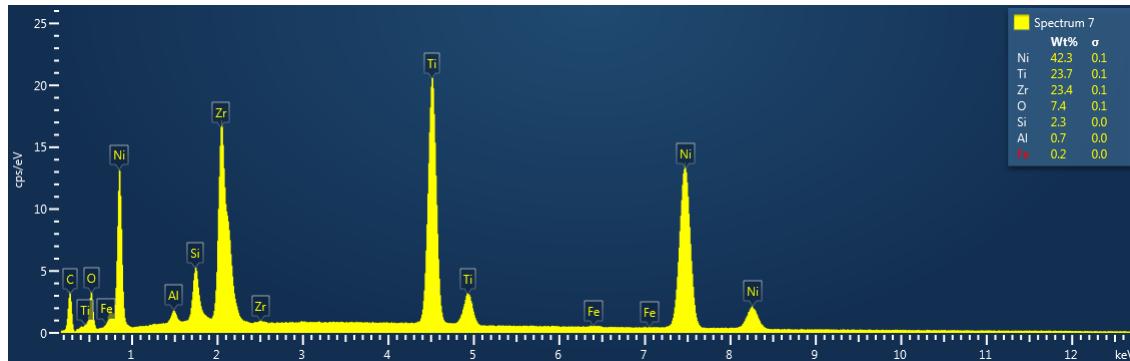


Figura 19: Espectrograma de la cara superior de una muestra de la tercera deposición

Estas dos muestras se utilizaron para analizar la composición de las caras superiores e inferiores de las láminas, ya que la penetración de los electrones del SEM en este material es de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  y el espesor de las láminas observadas en el SEM fue de  $7 \mu\text{m}$ . Además, para estimar las variaciones locales de composición, se midió la composición de cada cara en tres regiones distintas, tomando una ventana de  $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$  en cada medición. En las tablas 2 y 3 pueden verse las diferentes mediciones realizadas.

	Cara superior			Cara Inferior		
	Región 1	Región 2	Región 3	Región 1	Región 2	Región 3
Ti[%at]	30,13	30,15	30,20	31,39	31,25	31,38
Ni[%at]	50,56	50,56	50,53	50,23	50,27	50,22
Zr[%at]	19,30	19,29	19,27	18,38	18,48	18,40

Cuadro 2: Medición de composición para una muestra de la segunda deposición en diferentes regiones

	Cara superior			Cara Inferior		
	Región 1	Región 2	Región 3	Región 1	Región 2	Región 3
Ti[%at]	33,65	33,61	33,60	32,77	32,61	32,73
Ni[%at]	44,86	44,85	44,91	47,05	47,20	47,28
Zr[%at]	21,49	21,54	21,50	20,17	20,19	19,99

Cuadro 3: Medición de composición para una muestra de la tercera deposición en diferentes regiones

En la Tabla 4 se ve el promedio de estas mediciones, y puede apreciarse que la segunda deposición es rica en Ni, mientras que la tercera es pobre en Ni.

	Deposición 2	Deposición 3
Ti[ %at]	$30,8 \pm 0,6$	$33,2 \pm 0,5$
Ni[ %at]	$50,4 \pm 0,2$	$46 \pm 1$
Zr[ %at]	$18,9 \pm 0,5$	$20,8 \pm 0,4$

Cuadro 4: Composición estimada para ambas deposiciones

Las altas variaciones en la composición entre las diferentes caras de una misma lámina se explican por fluctuaciones en las condiciones de descarga de los magnetrones.

### 3.1.2. Difracción de rayos X

Las láminas depositadas no presentaron estructura cristalina previo a los tratamientos térmicos. En la Figura 20 se muestra el difractograma de una muestra de la tercera deposición. La presencia del pico ancho cercano a los  $2\theta = 40^\circ$  es característico de una muestra amorfa. El pico de Si se debe a que para la medición de rayos X se utilizó un portamuestras construido en Si monocristalino.

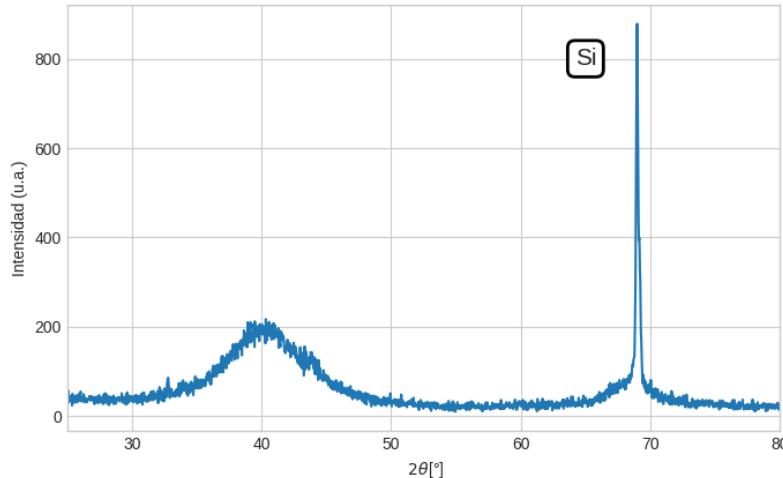


Figura 20: Difractograma de una muestra de la tercera deposición

### 3.1.3. Temperaturas de cristalización y energía de activación

Las diversas velocidades de calentamiento fueron 5, 10, 20, 30 y 50  $^{\circ}C/min$  en láminas obtenidas en la segunda deposición. Las mediciones obtenidas se muestran en la Figura

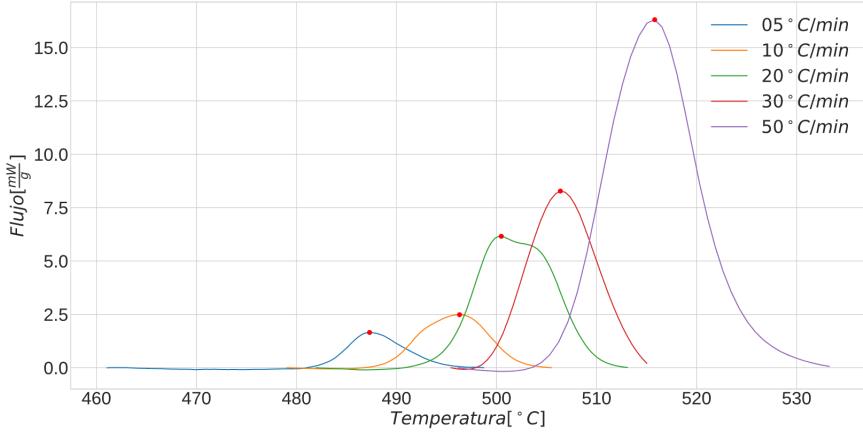


Figura 21: Mediciones de los diferentes picos de DSC para distintas velocidades. En rojo,  $T_p$  para cada curva

Debido a que el error relativo de  $T_p^{-1}$  es mucho mayor que  $\ln(\frac{\alpha}{T_p^2})$  y que  $\ln(\frac{\alpha}{T_p - T_0})$ , para poder realizar una regresión lineal se invirtieron los ejes, graficándose así  $T_p^{-1}$  en función de  $\ln(\frac{\alpha}{T_p^2})$  y de  $\ln(\frac{\alpha}{T_p - T_0})$  para los modelos de Kissinger y Augis-Bennet respectivamente. Esto es

$$T_p^{-1} = -\frac{R}{E_c} \ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) + cte \quad (25)$$

$$T_p^{-1} = -\frac{R}{E_c} \ln\left(\frac{\alpha}{T_p - T_0}\right) + cte \quad (26)$$

Con un ajuste lineal realizado con la función *curve\_fit* de la librería SciPy se obtuvo el valor de  $E_c$  a través de la pendiente en cada modelo. Los puntos calculados a partir de los medidos junto con los ajuste lineales se muestran en las figuras 22 y 23. A través del método de Kissinger el valor obtenido para la energía de activación fue de  $420 \pm 30 kJ$  mientras que por Augis-Bennet el valor obtenido fue de  $410 \pm 30 kJ$ .

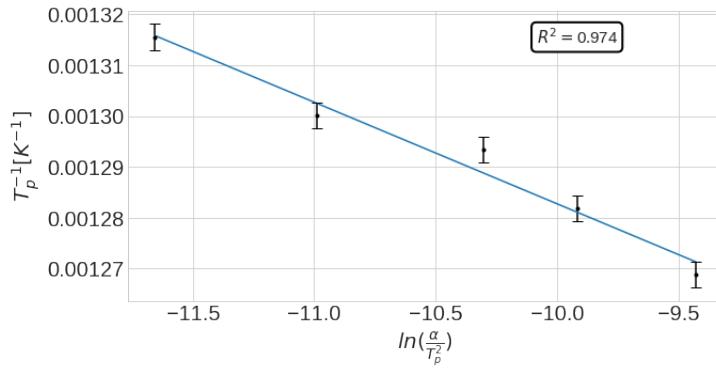


Figura 22: Regresión lineal realizada para la relación de Kissinger.

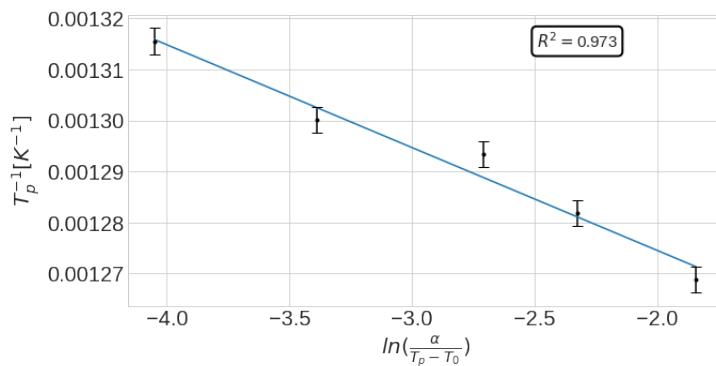


Figura 23: Regresión lineal realizada para la relación de Augis-Bennet.

### 3.2. Tratamiento térmicos

Las láminas de la segunda y tercera deposición fueron tratadas a 500°C, 600°C, 700°C y 800°C. Las láminas obtenidas resultaron ser quebradizas, con lo cual su manipulación resultó muy difícil. Esta propiedad restringió considerablemente los estudios que sobre ellas podían realizarse, especialmente para aquellas de la tercera deposición. Dicha fragilidad es atribuible al alto contenido en Zr que presenta la aleación. Esta propiedad también es reportada por Hee Young Kim en 2009[10]. *Lo mando a discusión o lo dejó acá?*

### 3.3. Deposición pobre en Ni

#### 3.3.1. Difracción de rayos X

En la figura 24 se muestran los difractogramas de las láminas con composición pobre en Ni, luego de los distintos tratamientos térmicos. En dicha figura se muestra el loga-

ritmo natural de la intensidad, de modo que todos los picos puedan ser apreciados. La identificación de las distintas fases se realizó a través de la simulación de las estructuras cristalinas con el programa PowderCell.

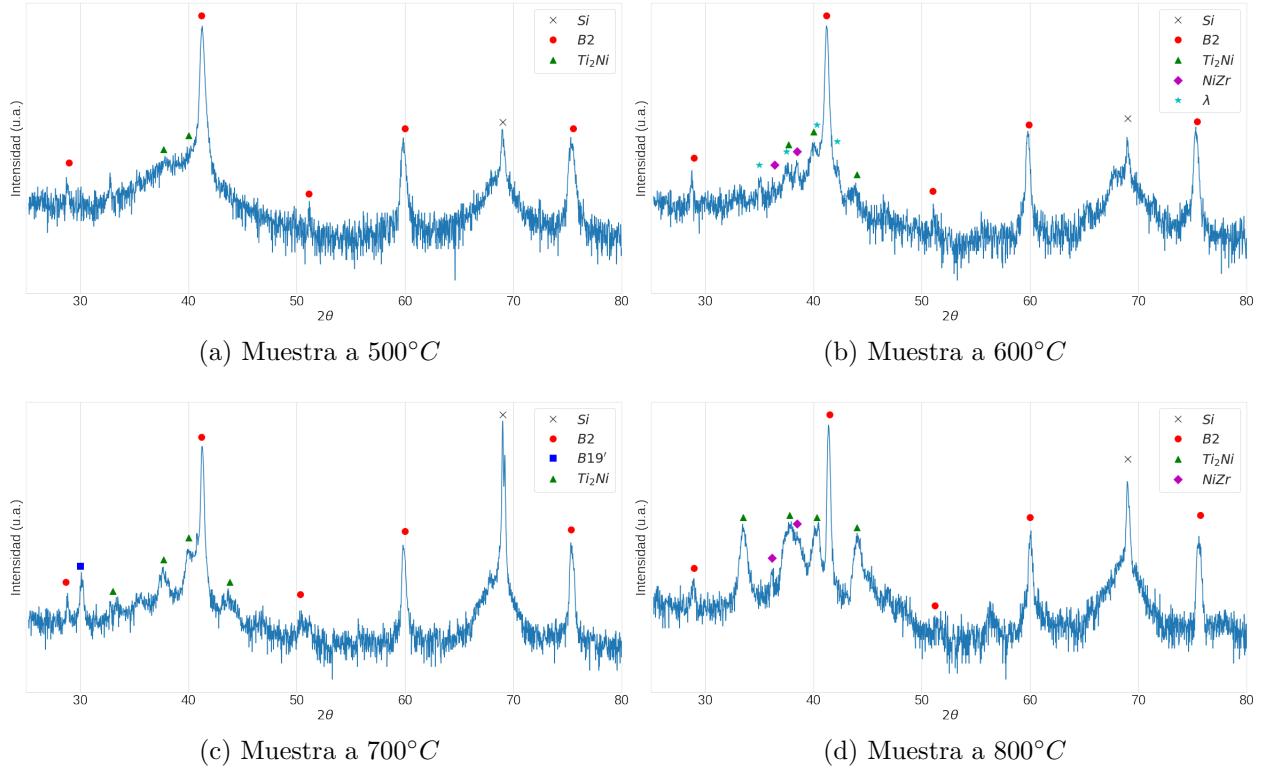


Figura 24: Patrones de difracción para las muestras pobres en Ni

En todos los difractogramas pueden encontrarse la fase B2 junto con la fase  $Ti_2Ni$ . Sin embargo, en la muestra de  $500^\circ C$  la proporción de la fase  $Ti_2Ni$  es muy baja. Como se explicó en la sección ??, la estructura cristalina de la fase  $Ti_2Ni$  es muy similar a la de la fase  $Ti_4Ni_2O$ , por lo cual es muy difícil de diferenciar por rayos X. Al tener una composición pobre en Ni, es esperable encontrar la fase termodinámicamente estable  $Ti_2Ni$ , mientras que la fase  $Ti_4Ni_2O$  podría aparecer por la oxidación en los tratamientos térmicos.

En la muestra tratada a  $600^\circ C$ , además de las dos fases mencionadas, se observan picos correspondientes a la fase  $NiZr$  y a la fase lambda. Por el contrario, en la muestra tratada a  $700^\circ C$  no se observan picos correspondientes a estas dos fases, pero se observan picos correspondientes a la fase martensítica  $B19'$ . Esto implica que en esta muestra, a temperatura ambiente, coexisten las fases austenítica y martensita.

En la muestra tratada a  $800^{\circ}C$ , vuelven a observarse picos pertenecientes a NiZr y crecen los picos de  $Ti_2Ni$ . Es importante notar que esta muestra, al ser la tratada a mayor temperatura, presentó una mayor oxidación superficial luego del tratamiento térmico.

### **3.3.2. Imágenes obtenidas por TEM**

En la figura 25 se presentan las imágenes TEM de las muestras tratadas a diferentes temperaturas en composición pobre en Ni. En la lámina tratada a  $500^{\circ}C$  se observa una microestructura caracterizada por granos entre los 10 nm y 50 nm. Mientras que en la lámina tratada a  $600^{\circ}C$  se observa una distribución bimodal de grano, con granos de un tamaño entre 110 nm y 140 nm, rodeados por granos más pequeños de entre 10 nm y 30 nm. En la lámina tratada a  $700^{\circ}C$  se observa una distribución de granos más homogénea con una tamaño de grano promedio de 90 nm y algunos precipitados muy pequeños en borde de grano. Por último, en la muestra tratada a  $800^{\circ}C$  se observa una distribución de tamaño de grano más amplia, con grano de entre 20 nm y 130 nm.

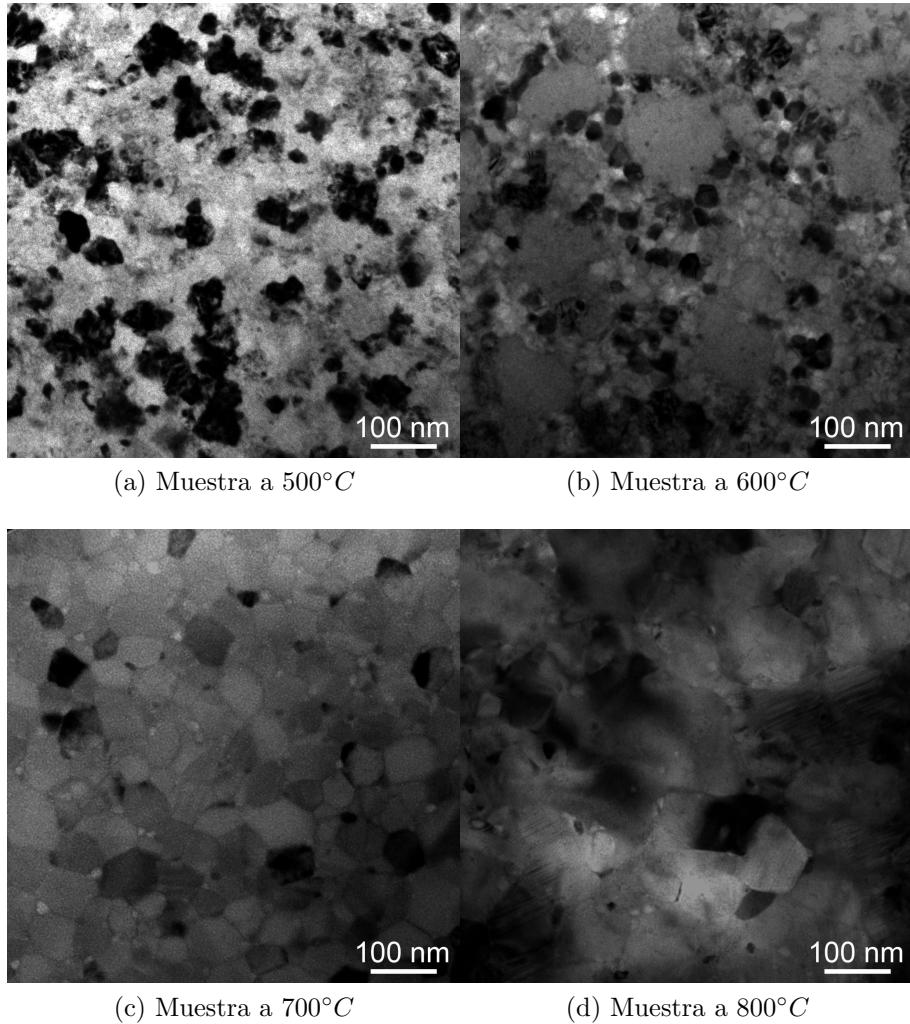


Figura 25: Imágenes de TEM para las muestras pobres en Ni.

En la figura 26(a) se observa un patrón de difracción de anillos obtenidos para la muestra tratada a 500°C, el cual fue indexado teniendo en cuenta las fases B2 y  $Ti_2Ni$ . Mientras que en la figura 26(b) se muestra una imagen de campo claro de la lámina tratada a 600°C, donde se observa un grano de aproximadamente 120 nm orientado en la dirección 001, el cual corresponde a la fase B2 y conjuntamente se presenta el patrón de difracción de anillos obtenido para los granos más pequeños, en la cual se muestran indexados solo los anillos más importantes de la fase  $Ti_2Ni$ . Esto muestra que la distribución bimodal de tamaño de grano de esta lámina se debe a la cristalización de estas dos fases en regiones adyacentes. El patrón de anillo presentado en la figura 26(c) fue obtenido en la muestra tratada a 700°C, y fue indexado con las fases B2 y  $Ti_2Ni$ . Es importante notar que se puede observar algún anillo sin indexar, sin embargo es difícil

establecer a que fase corresponde. Finalmente en la figura 26(d) se muestra un grano de la fase  $Ti_2Ni$ , correspondiente a la lámina tratada a  $800^\circ C$ , cuyo tamaño superó los  $\sim 100$  nm (patrón de difracción en el eje de zona 112).

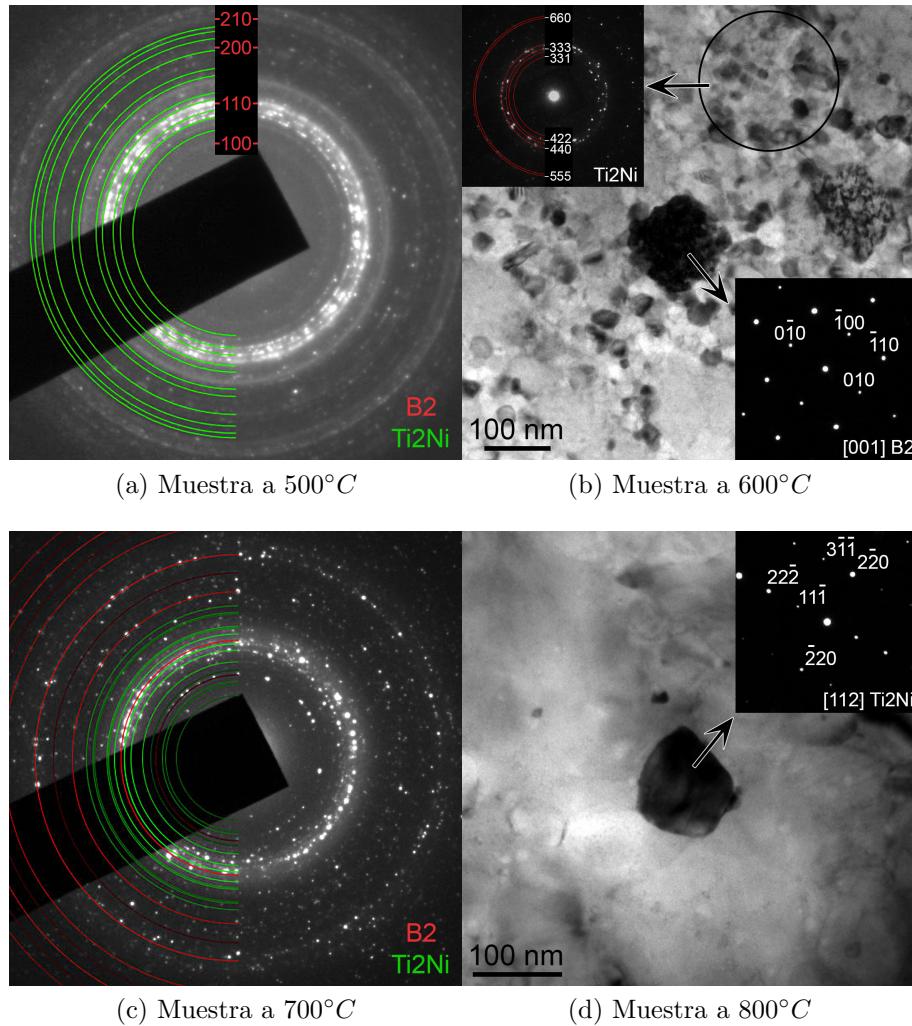


Figura 26: Patrones de difracción de TEM para las muestras pobres en Ni.

### 3.3.3. Transformación martensítica

Para estudiar la transformación martensítica se realizó calorimetría diferencial de barrido en las muestras sometidas a los distintos tratamientos térmicos. En este caso no fue posible realizar el método de resistividad por cuatro puntas ya que las láminas eran extremadamente frágiles, impidiendo utilizar los contactos por presión de dicho dispositivo.

Analizando las curvas de calentamiento y enfriamiento, mostradas en la figura 27 no

es posible apreciar una transformación de fase. Esto se puede deber a que la cantidad de masa que transforme sea baja y que la transformación esté extendida en un amplio rango de temperatura. Esta discusión será retomada en la sección 4.3. La descripción de como fueron obtenidas estas curvas a partir de las mediciones originales se explica en la sección 6.1.

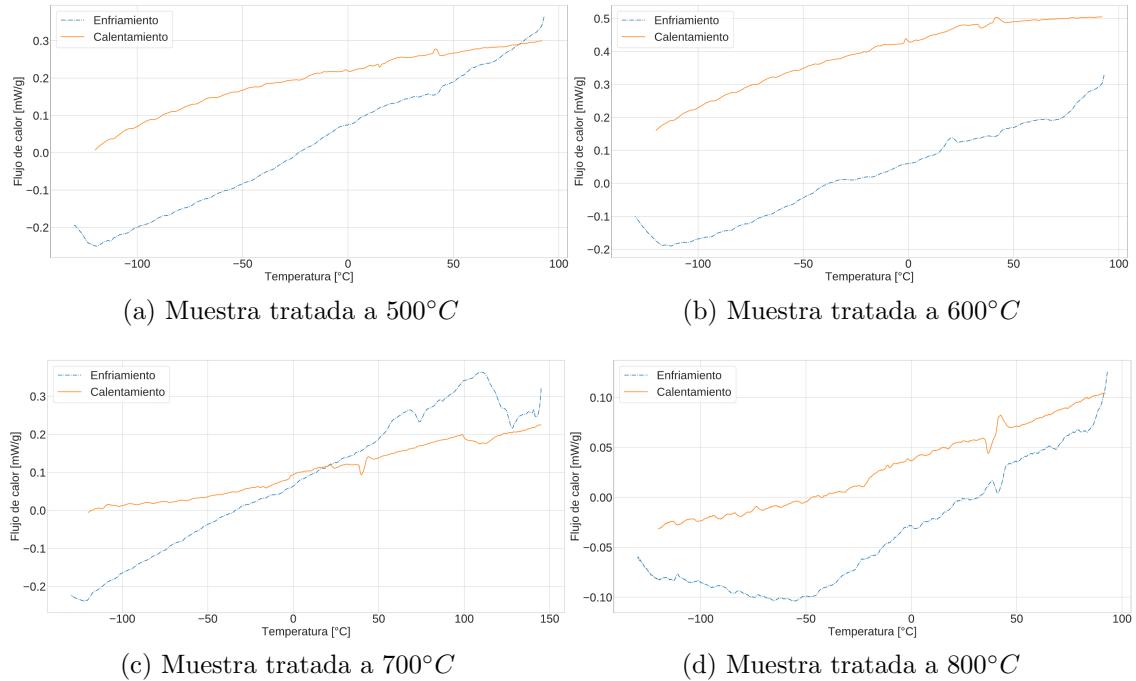


Figura 27: Curvas de DSC para las distintas muestras

### 3.4. Deposición rica en Ni

#### 3.4.1. Fases obtenidas

En la figura 28 se muestran los difractogramas de las láminas ricas en Ni con los distintos tratamientos térmicos. En dichas figuras se muestran el logaritmo natural de la intensidad, de modo que todos los picos puedan ser apreciados. Del mismo modo que en las muestra pobres en Ni, la identificación de las distintas fases se realizó a través de la simulación de las estructuras cristalinas con el programa PowderCell.

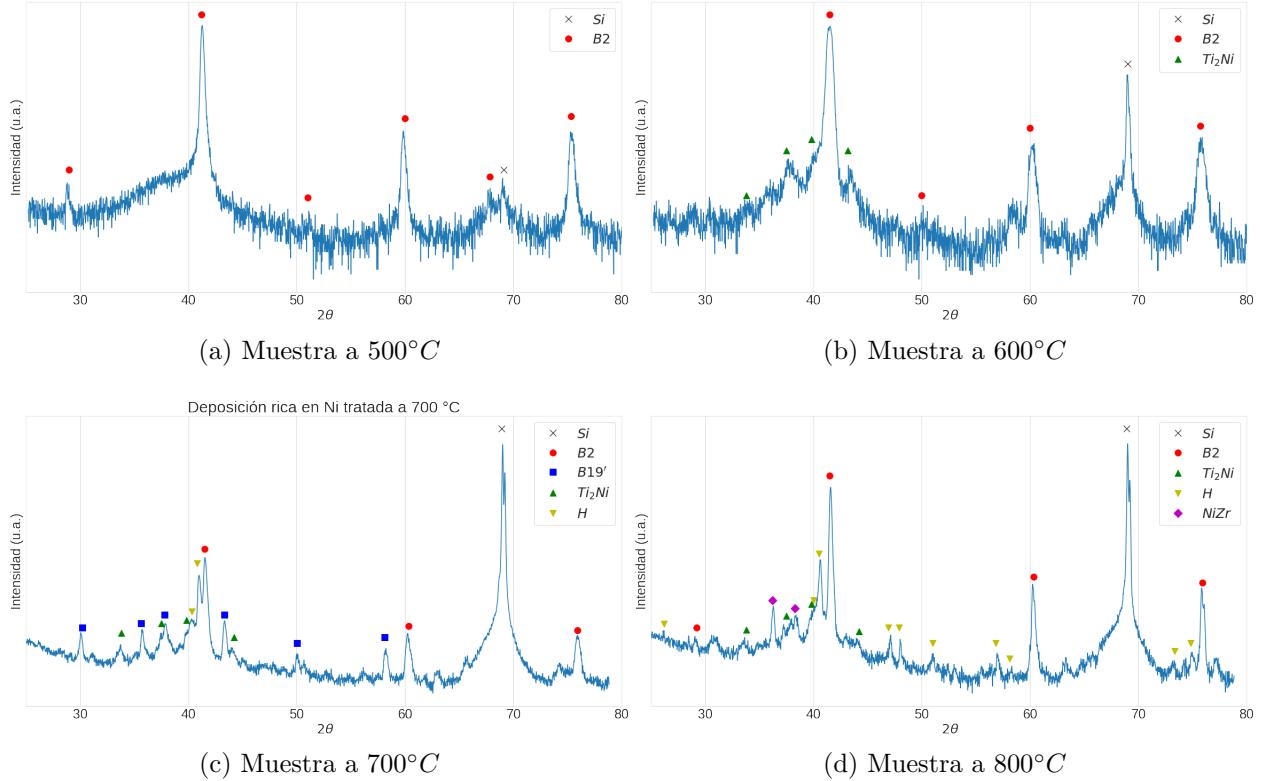


Figura 28: Patrones de difracción de rayos X para las muestras ricas en Ni

En todos los difractogramas puede encontrarse la fase B2, correspondiente a la austenita, siendo esta la única fase existente en la lámina tratada a 500°C. En los difractogramas de las muestras tratadas a mayores temperaturas comienzan a apreciarse picos de  $Ti_2Ni$  (o posible  $Ti_4Ni_2O$ , ya que sus estructuras son muy similares) y de fase H. Además en la muestra tratada a 700°C se observa la fase  $B19'$ , mientras que en la tratada a 800°C se observa  $NiZr$ .

### 3.4.2. Imágenes obtenidas por TEM

En la figura 29 se muestran imágenes obtenidas por TEM para las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos de las láminas ricas en Ni. En estas figuras se puede observar un ligero aumento del tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico entre los 500 °C y 700 °C. De esta manera, en la muestra tratada a menor temperatura se observa un tamaño de grano promedio de 70 nm, mientras que el tamaño promedio aumenta a 90 nm en la muestra tratada a 600°C y alcanza los 115 nm en la muestra tratada a 700°C . Por el otro lado, en la muestra tratada a 800 °C se

pueden observar una distribución mas amplia de tamaño de granos, con algunos granos pequeños de decenas de nanómetro, hasta granos de dimensiones superiores a los 500 nm.

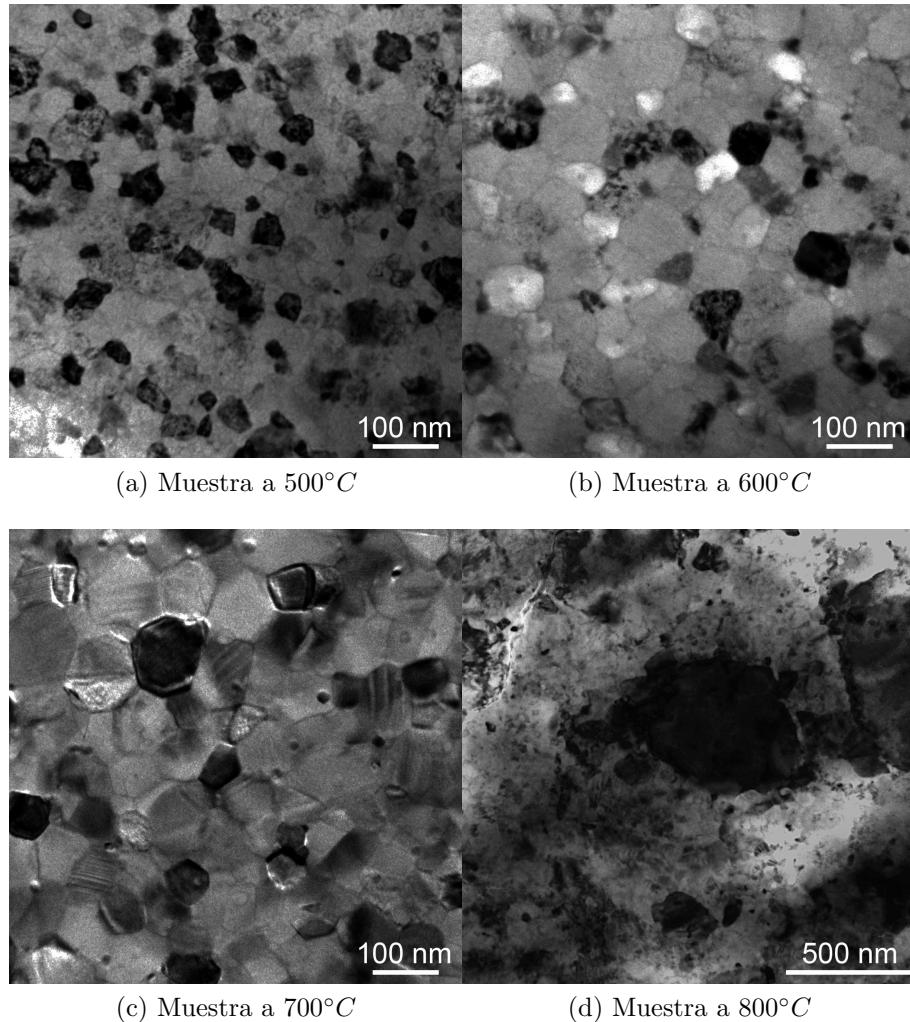


Figura 29: Imágenes de TEM para las muestras ricas en Ni.

En la figura 30(a) se muestra el patrón de anillos de la lámina tratada a 500 °C, donde se puede observar que en esta muestra solo se encuentra la fase B2. En las muestras tratadas a mayor temperatura, la multiplicidad de fases presentes dificulta el análisis de los patrones de difracción de anillos. A esto se le suma la imposibilidad de obtener patrones de difracción de granos menores a los 100 nm. Debido a esto, en las muestras tratadas a mayor temperatura solo se podrá realizará un análisis de las fases de algunos de los granos que superen esta dimensión. En la figura 30(b) se puede observar un grano orientado de la muestra tratada a 600 °C y su patrón de difracción, el cual corresponde al eje de zona [111] de la fase B2. En la figura 29(c), obtenida en la muestra tratada a 700 °C,

se observa algunos granos con una morfología que puede asociarse a placas martensíticas, lo que correspondería a la presencia de la fase B19' en esta muestra. Además en la figura 30(c) se muestra un patrón de difracción de un grano que corresponde al eje de zona [100] de la fase H, mostrando que esta fase dejó de ser un precipitado para constituirse en granos. En la figura 30(d) se puede observar que el tamaño de los granos de la fase H en la muestra tratada a 800 °C superan los 500 nm.

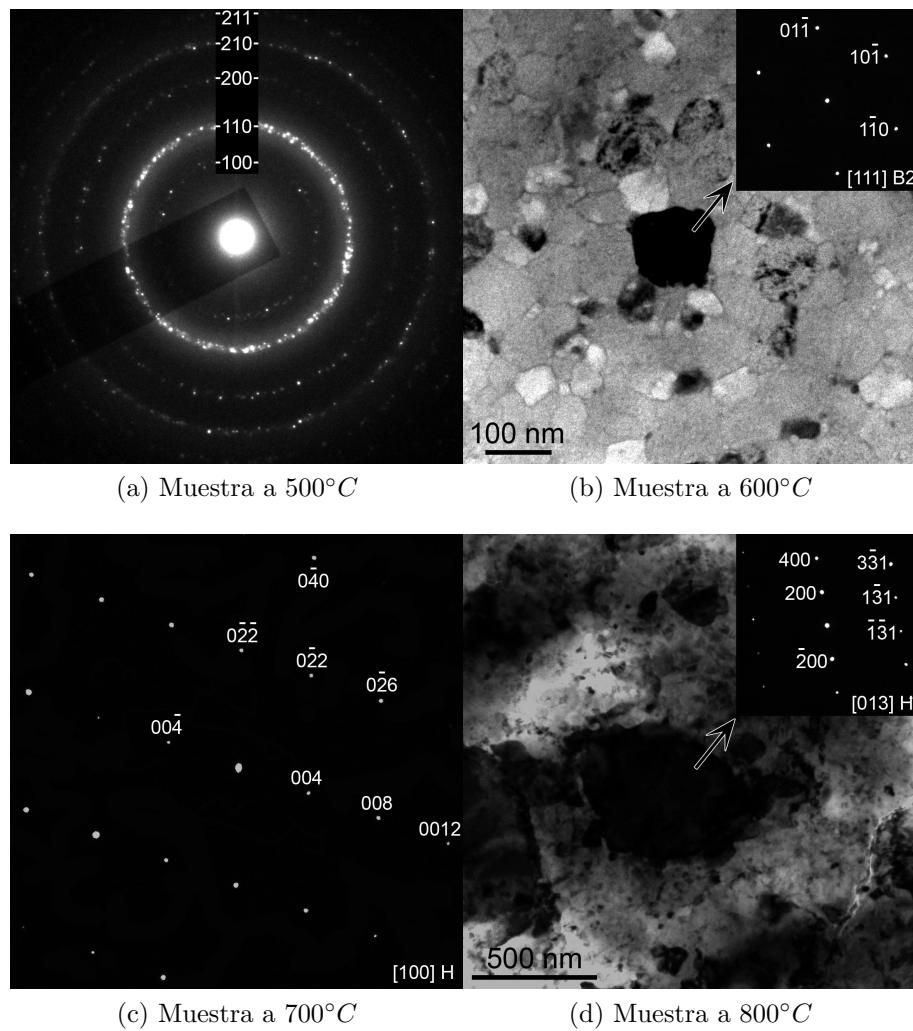


Figura 30: Patrones de difracción TEM para las muestras ricas en Ni.

### 3.4.3. Transformación martensítica

Para estudiar la transformación martensítica en el caso de las láminas ricas en Ni se realizaron dos estudios: calorimetría diferencial de barrido y el método de resistividad por cuatro puntas.

Mediante el método de resistividad se logró detectar la transformación martensítica en la muestra tratada a  $700^{\circ}C$  (ver figura 31(c)). Para determinar sus temperaturas se recurrió a un método gráfico, buscando la intersección de las rectas tangentes de los distintos puntos en la curva. Los puntos de intersección fueron buscados en forma analítica. Los valores son reportados en la tabla 5

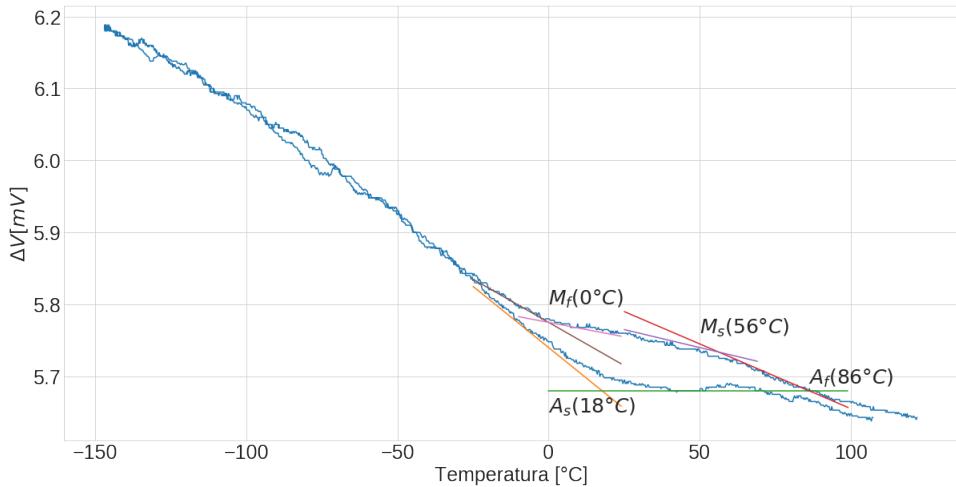


Figura 31: Curva de resistividad para la muestra tratada a  $700^{\circ}C$ , junto con las rectas usadas para determinar las temperaturas de transformación

Puntos de interés	Temperatura [° C]
$M_s$	$56 \pm 2$
$M_f$	$0 \pm 2$
$A_s$	$18 \pm 2$
$A_f$	$85 \pm 2$

Cuadro 5: Valores hallados para los principios y finales de ambas transformaciones

En las otras muestras, no fue posible definir dichas temperaturas. En la figura 32 se muestran estos resultados. Puede verse que en las muestras tratadas a  $500^{\circ}C$  y a  $800^{\circ}C$  las curvas en enfriamiento y en calentamiento permanecen casi siempre pegadas. Una leve diferencia se aprecia en la de  $500^{\circ}C$  entre aproximadamente  $-70^{\circ}C$  y  $20^{\circ}C$ , pero no es suficiente para asegurar un cambio de fase. Por otra parte, en la lámina tratada a  $600^{\circ}C$  hay un salto abrupto cerca de  $-45^{\circ}C$  y las curvas de calentamiento y enfriamiento lentamente se acercan llegando a  $150^{\circ}C$ . Sin embargo, por la presencia de ruido principalmente causado por inestabilidades debidas a los contactos a presión en estas láminas frágiles, no es posible establecer las temperaturas de transformación.

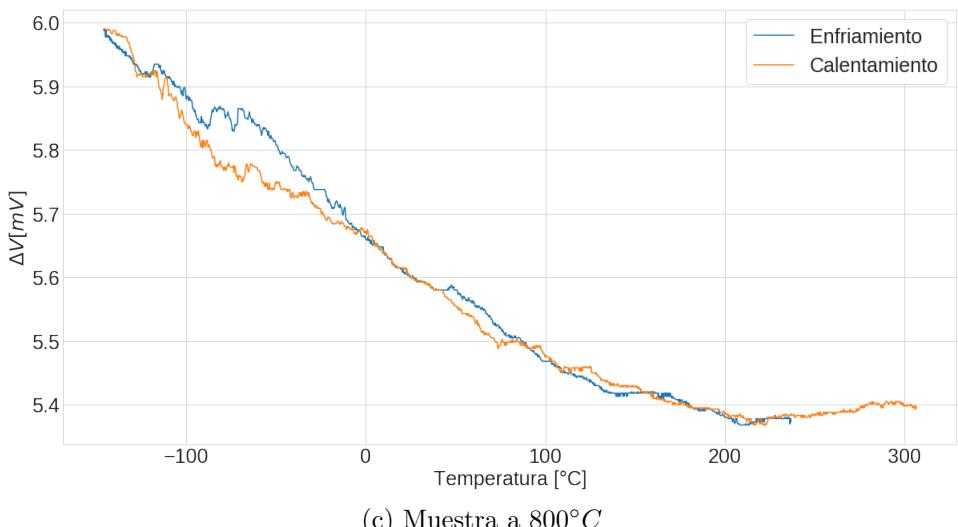
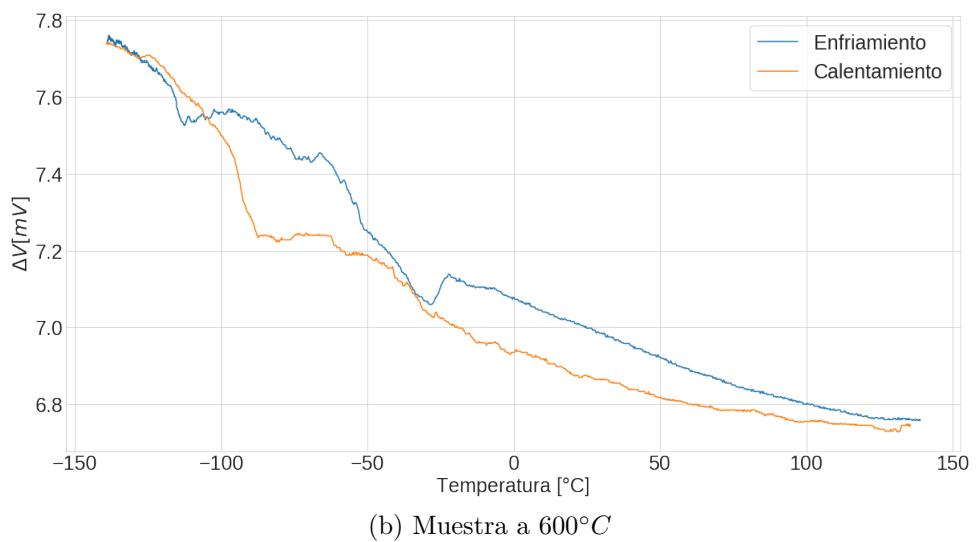
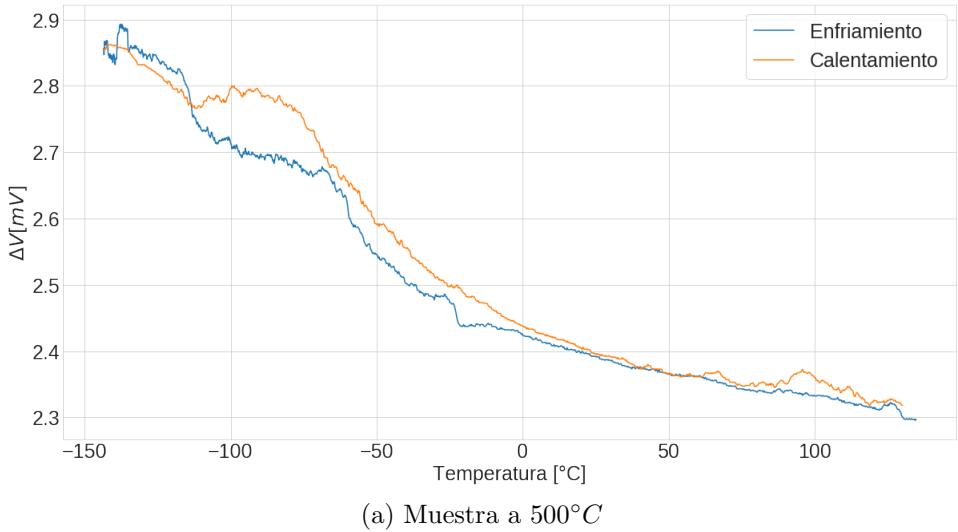


Figura 32: Curvas medidas por el método de resistividad de 4 puntas en las cuales no fue posible hallar en forma precisa la temperatura de transformación **Personalmente, mantendría separada la medición de 700 del resto.**

En la figura 33 se muestran las mediciones realizadas con el DSC luego de haberle sido sustraída la línea de base del equipo (el proceso se explica en la sección 6.1). En ninguna de las curvas es posible apreciar los picos correspondientes a la transformación de fase. Esto posiblemente se deba a la baja cantidad de masa que transforma, sumado al amplio rango de temperatura en la cual sucede la transformación de fase. Por ejemplo, en la muestra tratada a  $700^{\circ}\text{C}$ , de acuerdo a la medición de resistividad por el método de cuatro puntas, la transformación sucede en un rango de aproximadamente  $60^{\circ}\text{C}$ , mientras que la retransformación tiene lugar en un rango de  $70^{\circ}\text{C}$ . Las causas de este amplio rango de transformación serán discutidas en la próxima sección.

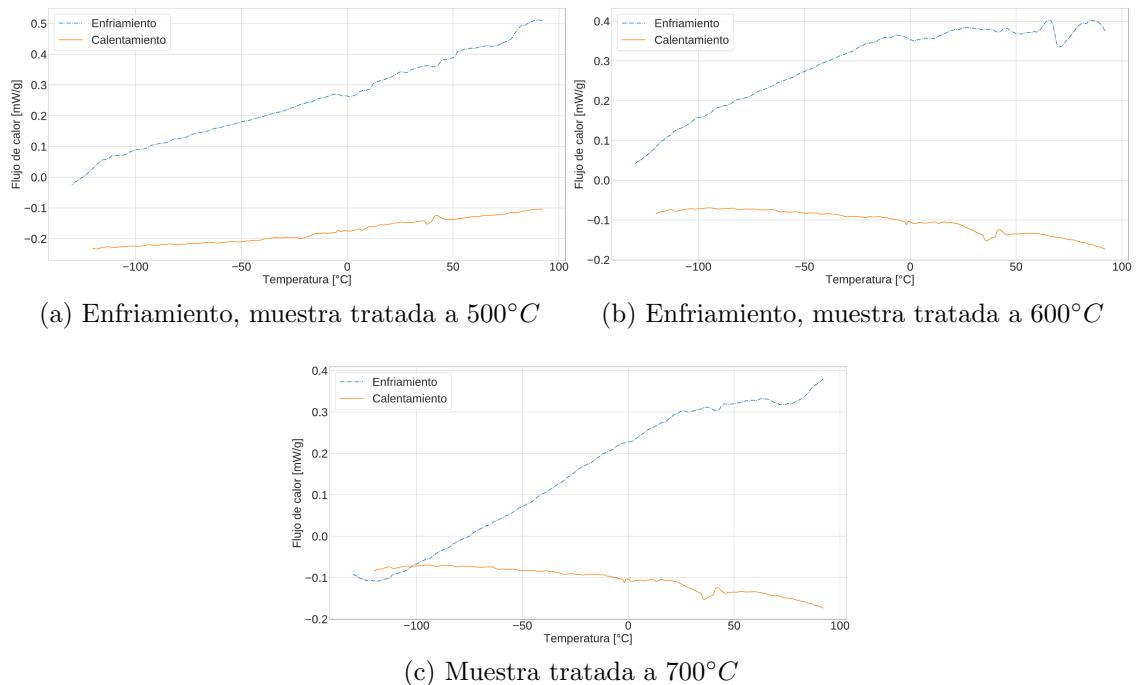


Figura 33: Curvas de DSC para muestras ricas en Ni tratadas a diferentes temperaturas

## 4. Discusión

TO WRITE: Poner una intro

### 4.1. Energía de activación

En el presente trabajo se estudió la energía de activación de láminas delgadas para la deposición pobre en Ni ( $Ni_{50,4}Ti_{30,8}Zr_{18,9}$ ) y se obtuvieron valores de  $E_c = 420 \pm 30 kJ$  por el método de Kissinger y de  $E_c = 410 \pm 30 kJ$  por el método de Augis-Bennet.

Xiaoyang Yi et al [25] en 2018 hicieron diversas composiciones de  $NiTiZr$  en cintas a través del método de solidificación rápida. En la tabla 6 se muestran los resultados que obtuvieron para las diversas muestras a través del método de Kissinger.

Composición	Energía de activación [kJ/mol]
$Ni_{48,89}Ti_{40,50}Zr_{10,61}$	417,2
$Ni_{48,71}Ti_{35,59}Zr_{15,70}$	432,9
$Ni_{48,25}Ti_{31,26}Zr_{20,49}$	482,4
$Ni_{47,95}Ti_{26,72}Zr_{25,33}$	465,8
$Ni_{49,40}Ti_{19,96}Zr_{30,64}$	445,7

Cuadro 6: Valores reportados por Xiaoyang Yi et al para la energía de activación para distintas composiciones en cinta.

Un año antes, Xiaoyang Yi et al [26] para cintas generadas por as-spun una composición de  $Ni_{49,6}Ti_{30,9}Zr_{19,5}$  obtiene mediante el método de Kissinger  $E_c = 449 \pm 5 kJ/mol$

Por otra parte, Malvasio en 2017 [15], con la misma técnica para la creación de la aleación (láminas delgadas obtenidas con una deposición mediante magnetrón sputtering), pero sin dopaje de Zirconio ( $Ni_{54,2}Ti_{45,8}$ ), obtuvo por ambos métodos  $E_c = 300 \pm 30 kJ/mol$ .

Comparando con muestras sin dopaje generadas por el mismo método, es evidente que la energía de activación aumenta considerablemente, mientras que comparando con aleaciones similares pero con un método distinto de preparación se observan valores similares. Compartiendo la conclusión a la que llegó Malvasio [15], el cambio en la energía de activación depende más de las proporciones empleadas en la aleación que del método mediante el cual fueron generadas.

traducción?  
que es  
esto?

Bruno  
acá agre-  
ga  
como

## 4.2. Fases halladas

En este no es posible determinar que porcentaje hay de cada fase, ya que en las fases B2 y B19', átomos de Zr toman el lugar de átomos de Ti, haciendo difícil saber en qué proporción lo hicieron. Esto es especialmente complejo en los casos donde se encuentra *NiZr* como una de las fases. Si, como es posible que haya ocurrido, una parte de la muestra se oxida, la dificultad aumenta, puesto que no sólo hay una fase adicional, sino que se desconoce el porcentaje de oxígeno presente.

### 4.2.1. Rica en Ni

Este caso en particular se encuentra menos estudiado que su contraparte pobre en Ni. Por este motivo, se hacen también comparaciones con la aleación *NiTzHf*, que ha sido más estudiada y presenta estructuras similares [21].

En todas las muestras se observan las fases B2 y *Ti<sub>2</sub>Ni*, sin embargo ningún otro estudio reporta esta muestra, con lo cual es esperable que en realidad se trate de *Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O*, formada con oxígeno residual que haya quedado en la cápsula de vidrio cuando se hizo el tratamiento térmico. Esta fase sí es mencionada por Bigelow en 2019 [3].

La fase B19' se encuentra presente en la muestra tratada a 700°C, fase también reportada por Santamarta en 2013, tanto para la aleación *NiTzHf* como para *NiTzZr*.

La fase H, es reportada en todos los trabajos vistos para contrastar resultados. [21] [3] [8] [27].

En la muestra tratada a 800°C se halló la fase *NiZr*, que no fue reportada en ningún otro caso.

### 4.2.2. Pobre en Ni

En el presente trabajo, las distintas fases halladas combinando los cuatro tratamientos térmicos fueron:

- B2
- B19'

- $Ti_2Ni/ti_4Ni_2O$

- $NiZr$

- $\lambda$

Ningún otro trabajo reporta la fase  $Ti_2Ni$ , con lo cual es altamente probable que en su lugar se encuentre la fase  $Ti_4Ni_2O$ . Esta discrepancia se explicaría por un oxígeno residual que haya quedado en la cápsula de vidrio a la hora de hacer el tratamiento térmico.

Las fases halladas en este caso, coinciden con aquellas presentadas en [25], aunque no en forma exacta su combinación.

En coincidencia con lo aquí visto, ningún trabajo presenta alguna aleación pobre en Ni que contenga fase H.

Los tamaños de grano así mismo coinciden con lo que informa [23].

En la muestra tratada a 800 se ven picos pertenecientes a NiZr y crecen picos de  $Ti_2Ni$ . Esta muestra se recontra oxidó, con lo cual es probable que esta fase también este en la muestra tratada a  $700^{\circ}C$ , pero sus picos no puedan ser observados fácilmente por estar superpuestos con otros.

### 4.3. Transformación martensítica

#### 4.3.1. Pobre en Ni

Al no haberse realizado la medición de la resistividad en función de la temperatura por el método de cuatro puntas, solamente mediante la calorimetría diferencial de barrido es posible analizar las temperaturas de transformación. Para estas muestras, en ninguna se puede apreciar un cambio en el flujo de calor que permita determinar el principio y el final de los cambios de fase.

A pesar de esto, puede afirmarse que las temperaturas de transformación son menores a la temperatura ambiente, ya que mediante las imágenes de TEM y la difracción de rayos X, sabemos que las muestras se encuentran principalmente en fase B2 (Austenita).

En el caso en que las temperaturas fuesen superiores, se observaría principalmente la fase B19' o una combinación de ambas.

El motivo de que las temperaturas de transformación sean tan bajas y que adicionalmente se extiendan en un rango tan amplio que no puede ser apreciado por el DSC se debe principalmente al bajo tamaño de grano presente. Que un tamaño de grano decreciente implique una tendencia decreciente de las temperaturas de transformación, específicamente de  $M_s$ , es informada por Wollants en 1993[24]. Así mismo, el bajo tamaño de grano

Similares conclusiones pueden hallarse por Waitz en 2007 y 2008 [? ][? ]. En estos informes se marca incluso que la transformación se suprime completamente con tamaños de granos menores a 50 nm. Viendo las imágenes de la sección 3.3.2, se observa que todas las muestras tienen granos con tamaños menores a 50 nm, y particularmente en aquella muestra tratada a 500°C no se observan granos superiores a dicho tamaño.

Otro motivo que explica las bajas temperaturas de transformación es la presencia de las fases  $(Ti, Zr)_2Ni$  y  $(Ti, Zr)_4N_2O$ , las cuales sacan mayor contenido de Ti y Zr que de Ni, como así también la fase  $NiZr$ , que reduce el contenido de Zr en la fase matriz [10]. Al ser Zr el material responsable que aumenten las temperaturas de transformación, su escasez debido a que forma otras fases explica el motivo de que las temperaturas no aumentasen como era esperado. La presencia de dichas fases también afecta el rango de temperatura en el cual suceden las transformaciones. Si dichas fases también transforman en el rango de temperaturas en el cual se trabaja, mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, los diferentes picos que se observarían en el flujo de calor de haber una sola fase se combinan, haciendo más difícil su diferenciación.

#### 4.3.2. Rica en Ni

El análisis de esta tanda de muestras es similar al análisis de las muestras pobres en Ni, con el agregado que en este caso se realizó la medición de resistividad por el método de cuatro puntas.

En este caso, sólo en la muestra tratada a 700°C se observa una transformación de

No  
estoy  
muy  
seguro  
de  
esto

fase, medida únicamente en resistividad y no en DSC. Las temperaturas de transformación halladas en este caso, son coincidentes con el hecho que esta es la única muestra que presenta fase B19' a temperatura ambiente. En cuanto a porque en la calorimetría diferencial de barrido no se aprecia la transformación, los motivos que lo explicarían son la presencia de muchas otras fases y el bajo tamaño de grano, al igual que fue detallado en la sección anterior. En cuanto a las otras muestras, en temperaturas entre  $0^{\circ}C$  y  $-100^{\circ}C$  se observan cambios en la resistividad, que son asociables a la transformación martensítica y su inversa, pero es difícil por la cantidad de ruido presente determinar con precisión sus temperaturas de inicio y final.

## **5. Conclusión**

Queda pendiente para un próximo estudio determinar los porcentajes de cada fase en las distintas muestras. Queda pendiente coeficiente de Avrami.

## 6. Apéndice

TO WRITE: Ver como hacer que esto aparezca al final de todo

### 6.1. Restado de la línea base en las mediciones de DSC

Para analizar las curvas de DSC, estas primero fueron divididas entre enfriamiento y calentamiento, para luego restarles la línea base. Para realizar las restas, tanto la línea base como las mediciones fueron unidas por splines lineales, permitiendo interpolar y que ambas curvas tengan exactamente los mismos puntos en el eje x. No se considera que esto haya introducido un error apreciable, ya que la medición presenta poco ruido y los puntos originales son muy cercanos entre sí.

En la Figura 34 se muestra como ejemplo una medición obtenida en DSC y en la Figura 35 la medición de la línea base correspondiente.

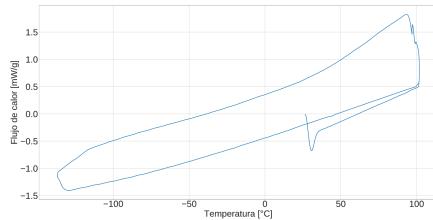


Figura 34: Medición de DSC para la muestra pobre en Ni tratada a 500 °C

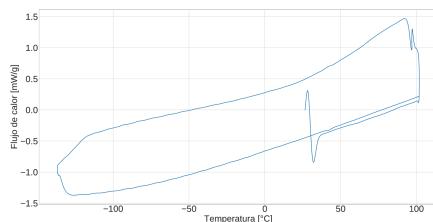


Figura 35: Medición de DSC para la línea de base

En la Figura 36 se muestran la medición original, la línea base y la diferencia entre ambas, para el calentamiento.

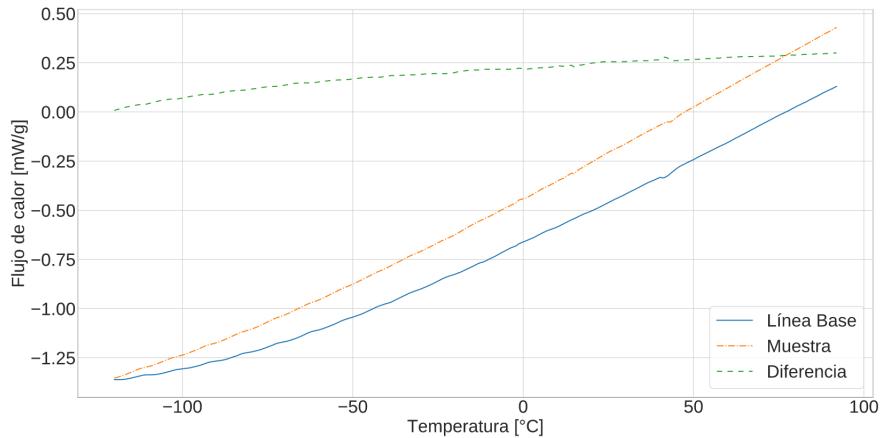


Figura 36: Comparación entre medición, línea de base y su diferencia

Para realizar este proceso, se escribió un código en Python, usando las librerías *SciPy* y *Numpy*.

## 6.2. Obtención de picos para energía de activación

Para obtener en forma correcta el máximo de los picos en las mediciones de DSC, en lugar de sustraer la línea base se procedió a unir con una recta los puntos de inicio y fin de cada pico, y luego restar dicha resta de la medición original. Esta decisión se tomó en base a que la resta de una recta en lugar de la línea base original es una operación más sencilla, y que lo único realmente buscado es la temperatura máxima del pico.

## Referencias

- [1] Shape Memory Alloy Engineering, chapter Chapter 13 - Applications of Shape Memory Alloys in Structural Engineering. Elsevier, 2015.
- [2] Zenji Nishiyama (Auth.). Martensitic Transformation. Academic Press Inc, 1978.
- [3] Bigelow G. S., Benafan O., Garg A. et al. Effect of Composition and Applied Stress on the Transformation Behavior in Ni<sub>x</sub>Ti<sub>80</sub>-XZr<sub>20</sub> Shape Memory Alloys. Shape Memory and Superelasticity, 5:444–456, 2019.
- [4] M. Bououdina, B. Lambert-Andron, B. Ouladdiaf, S. Pairis, and D. Fruchart. Struc-

tural investigations by neutron diffraction of equi-atomic Zr-Ti(V)-Ni(Co) compounds and their related hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357:54–58, 2003.

- [5] J. W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Elsevier, London, 2002.
- [6] A.M. Pérez-Sierra et al. Stability of a ni-rich ni-ti-zr high temperature shape memory alloy upon low temperature aging and thermal cycling. *Scripta Materialia*, 2016.
- [7] A. Evirgen, Ibrahim Karaman, Ronald D. Noebe, R. Santamarta, and J. Pons. Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the Ni50.3Ti29.7Zr20 high temperature shape memory alloy. *Scripta Materialia*, 69(5):354–357, 2013.
- [8] A. Evirgen, J. Pons, Ibrahim Karaman, R. Santamarta, and Ronald D. Noebe. H-Phase Precipitation and Martensitic Transformation in Ni-rich Ni–Ti–Hf and Ni–Ti–Zr High-Temperature Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 4(1):85–92, 2018.
- [9] Isaac Mayo George B. Kauffman. The story of nitinol: The serendipitous discovery of the memory metal and its applications. *The Chemical Educator*, 1996.
- [10] Masashi Mizutani Hee Young Kim and Shuichi Miyazaki. Crystallization process and shape memory properties of Ti–Ni–Zr thin films. *Acta Materialia*, 57(6):1920–1930, 2009.
- [11] L.M. Isola, B.F. Malvasio, M.F. Giordana, and J. Malarria. Effect of the precipitates on the thermodynamics of the martensitic transformations in Ti-rich Ni-Ti-Co thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 818:152904, 202.
- [12] I. Karaman J. Ma and R. D. Noebe. High temperature shape memory alloys. *International Materials Review*, 55(5):257–315, 2010.

- [13] X. Ren K. Otsuka. Physical metallurgy of ti–ni-based shape memory alloys. *Science Direct*, 50:511–678, 2005.
- [14] M. E. Kirkpatrick, D. M. Bailey, and J. F. Smith. The structures of NiZr<sub>2</sub>, NiZr and their hafnium analogs. *Acta Crystallographica*, 15(3):252–255, 1962.
- [15] B. F. Malvasio. Crecimiento y caracterización de láminas delgadas con memoria de forma de ni-ti mediante sputtering. Master’s thesis, Universidad Nacional de Rosario, 2017.
- [16] J. H. Oort, F. J. Kerr, and G. Westerhout. Reports on the Progress of Astronomy the Galactic System as a Spiral Nebula. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 118(4):379–389, 8 1958.
- [17] I. S. Reed and G. Solomon. Polynomial Codes Over Certain Finite Fields. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 8(2):300–304, 1960.
- [18] Xiaobing Ren and Kazuhiro Otsuka. Origin of rubber-like behaviourin metal alloys. *Nature*, 389:579–582, 10 1997.
- [19] Bryan P. Rynne and Martin A. Youngson. *Linear functional analysis*. Springer, London :, 2008.
- [20] R. Santamarta. *Caracterización de aleaciones en base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (Melt-Spinning)*. PhD thesis, Universitat de les Illes Balears, 2001.
- [21] R. Santamarta, R. Arróyave, J. Pons, a. Evirgen, Ibrahim Karaman, Haluk E. Karaca, and Ronald D. Noebe. TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni-Ti-Hf and Ni-Ti-Zr shape memory alloys. *Acta Materialia*, 61:6191–6206, 2013.
- [22] Y Q Fu Shuichi Miyazaki and W. M. Huang. *Thin Film Shape Memory Alloys*. Cambridge University Press, New York, 2009.

- [23] Morio Sato Takahiro Sawaguchi and Akira Ishida. Grain-size effect on shape-memory behavior of Ti35.0Ni49.7Zr15.4 thin films. Metall Mater Trans A, 35:111–119, 2004.
- [24] P. Wollants, J.R. Roos, and L. Delaey. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. Progress in Materials Science, 37(3):227 – 288, 1993.
- [25] Bin Sun et al Xiaoyang Yi, Haizhen Wang. The crystallization process, microstructure, martensitic transformation and mechanical properties of Ti-Ni-Zr alloy ribbons. Journal of Alloys and Compounds, 778:542–553, 2018.
- [26] Bin Sun et al Xiaoyang Yi, Jing Wang. Crystallization process and microstructural evolution of as-spun Ti-Ni-Zr alloy ribbon. Journal of Alloys and Compounds, 762:62–66, 2018.
- [27] F. Yang, D. R. Coughlin, P. J. Phillips, L. Yang, A. Devaraj, L. Kovarik, Ronald D. Noebe, and M. J. Mills. Structure analysis of a precipitate phase in an Ni-rich high-temperature NiTiHf shape memory alloy. Acta Materialia, 61(9):3335–3346, 2013.