

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

1. Introducción	4
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	9
1.3. Diagrama de fases de la familia Ni-Ti	10
1.3.1. Fase B2	11
1.3.2. Fase R	12
1.3.3. Fase B19'	13
1.3.4. Fase Ti_2Ni y Ti_4Ni_2O	13
1.3.5. NiZr	14
1.3.6. Fase λ	14
1.3.7. Fase H	14
1.4. Magnetrón sputtering	14
1.5. Cristalización	15
1.5.1. Ecuación de Johnshon-Mehl	16
1.5.2. Modelo de Avrami	19
1.5.3. Relación de Kissinger	21
1.5.4. Relación de Augis-Bennet	22
2. Técnicas experimentales	23
2.1. Deposición por magnetrón sputtering	23
2.1.1. Sistema de vacío	24

2.1.2. Sistema eléctrico	24
2.1.3. Colocación de los sustratos	25
2.2. Microscopía electrónica de barrido	26
2.3. Difracción por rayos X	27
2.4. Microscopía electrónica de transmisión	29
2.4.1. Preparación de las muestras	30
2.5. Calorimetría diferencial de barrido	31
2.6. Resistividad por el método de cuatro puntas	32
3. Resultados obtenidos	34
3.1. Deposición de las láminas delgadas	34
3.1.1. Composición de las láminas	35
3.1.2. Difracción de rayos X	36
3.2. Temperaturas de cristalización y energía de activación	37
3.2.1. Modelos de Kissinger y Augis-Bennet	37
3.3. Tratamiento térmicos	39
3.4. Deposición rica en Ni	40
3.4.1. Fases obtenidas	40
3.4.2. Temperaturas de transformación	41
3.4.3. Imágenes obtenidas por TEM	45
3.5. Deposición pobre en Ni	46
3.5.1. Fases obtenidas	46
3.5.2. Temperaturas de transformación	48
3.5.3. Imágenes obtenidas por TEM	50
4. Discusión	50
4.1. Energía de activación	50
4.2. Fases halladas	51
4.2.1. Rica en Ni	51
4.2.2. Pobre en Ni	52

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[15].

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)[7].

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 [19].

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 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[19].

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)[9]. 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 [9]. 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 estequieometría [5].

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 [17]. Dicha transformación ocurre con el desplazamiento coordinado de todos los átomos en distancias del orden de 1 Å¹, 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[9] 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 interfases 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 [17].

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[12]. 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

¹Estas 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).[17]

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 σ^{A-M} es la tensión para inducir la transformación; T la temperatura; ρ la densidad del material, considerada constante en ambas fases; ΔH es el cambio de entalpía de la transformación; T_0 la temperatura de equilibrio y ϵ la deformación intrínseca a la transformación [12].

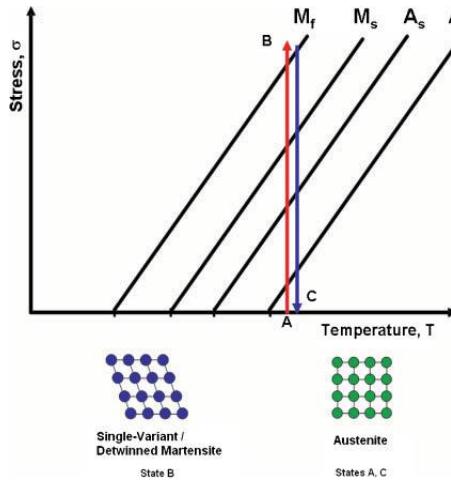
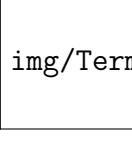


Figura 1: Cambio de las temperaturas características con la aplicación de tensión

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.[17]

Se denomina termoelástica a una transformación martensítica cuando la deformación



img/Termo-eps-converted-to.pdf

Figura 2: Fracción transformada (ξ) 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 ($\Delta G_q^{A \leftrightarrow M} = 0$). 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 ΔG_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[20].

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 ² [8]:

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

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

²Esta 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

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.

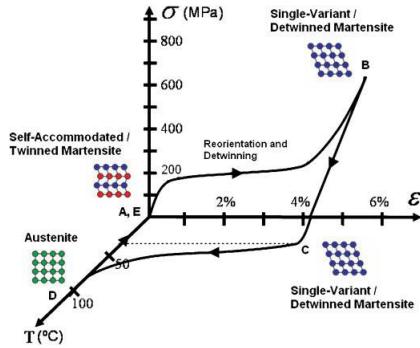


Figura 3: Diagrama del efecto de memoria de forma en función de tensión y temperatura

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° 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 $TiNi_3$.

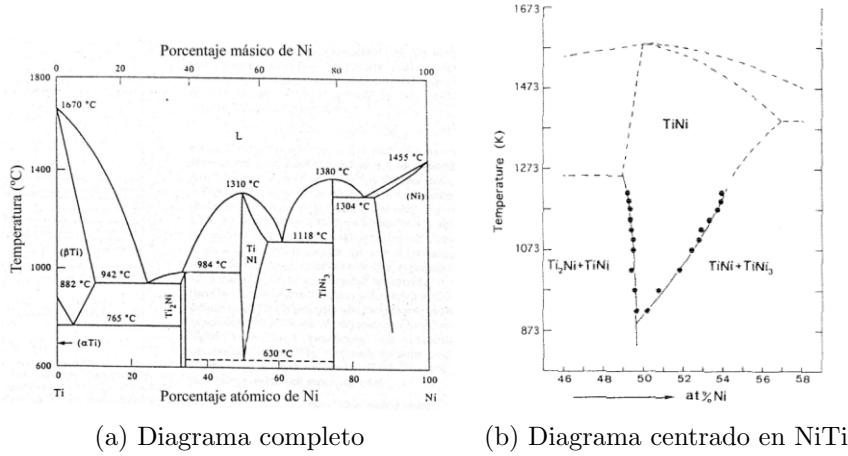


Figura 4: Diagrama de fases de la aleación Ni-Ti

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 ortorrómica (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 λ 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.

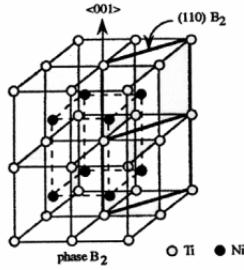


Figura 5: Estructura de la fase B2

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

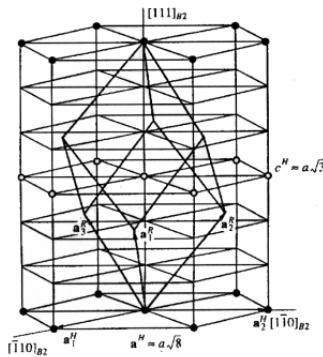


Figura 6: Estructura de la fase R

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 [17][19][10].

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.

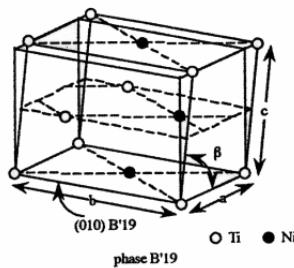


Figura 7: Estructura de la fase B19'

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) [11].

1.3.6. Fase λ

La fase λ 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 [3], 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) [21] [18]. 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[6]. 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[6].

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 depositarse 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 $\approx 1\text{mTorr}$ 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*[12][19]. En la Figura 8 puede verse esquemáticamente como es la disposición experimental del proceso.

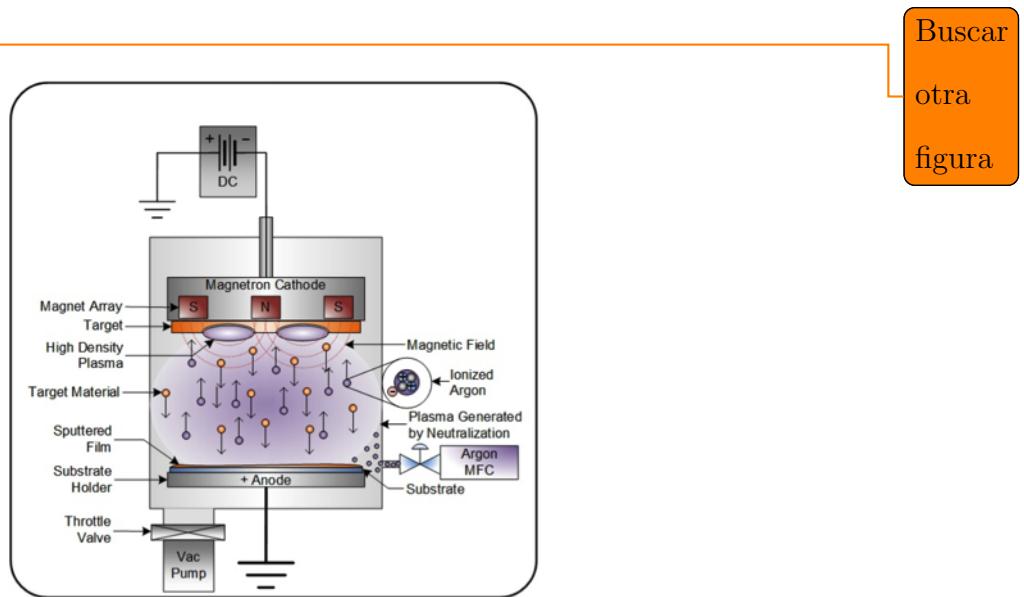


Figura 8: Esquema del magnetrón sputtering

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.

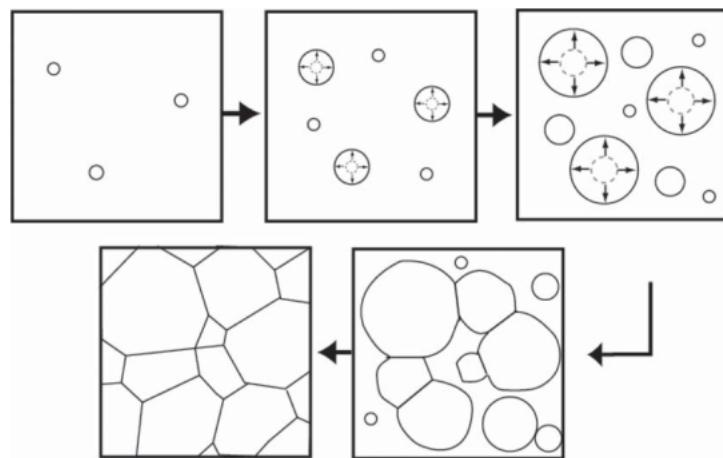


Figura 9: Esquema del proceso de nucleación y crecimiento.

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 α a otra fase β es V_β . 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

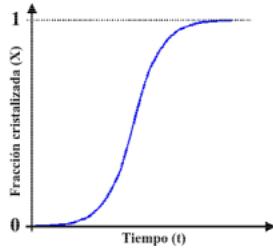


Figura 10: Porcentaje de muestra transformado en función del tiempo

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 Γ .

Para comprender como cristaliza la muestra en su totalidad, empecemos por considerar el tamaño de una región individual ya en fase β , 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.

Para facilitar el análisis asumiremos una velocidad de crecimiento isotrópica Γ , 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 estas hipótesis, el volumen v_τ 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 β nucleadas en un intervalo de tiempo entre τ 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 Γ son constantes y que como $V_\beta \ll V_\alpha$ entonces $V_\alpha \approx V$, resulta

citar
the
theory
of
trans-
forma-
tions

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

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 ν 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 νt se obtiene nuevamente la ecuación de Johnson-Mehl, pero

para valores grandes de νt 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 hayan midiendo 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 α 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:

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

Aplicando logaritmo natural miembro a miembro para simplificar la expresión se ob-

tiene 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 α 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

(Un nuevo capítulo de la tesina debe empezar en una nueva hoja)

2.1. Deposición por magnetrón sputtering

Para realizar la deposición [de las láminas delgadas](#) se usaron 3 magnetrones modelo Meivac MAK-130-V. Los magnetrones están construidos de manera que su superficie exterior, de acero inoxidable, funcione como ánodo, mientras que los blancos, construidos en los materiales a depositar, sean 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 cilindro 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 le 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. La cámara posee una ventana de cuarzo para poder ver en su interior, sin embargo al avanzar la deposición dicha ventana se contamina, lo cual dificulta la visión del interior de la cámara.

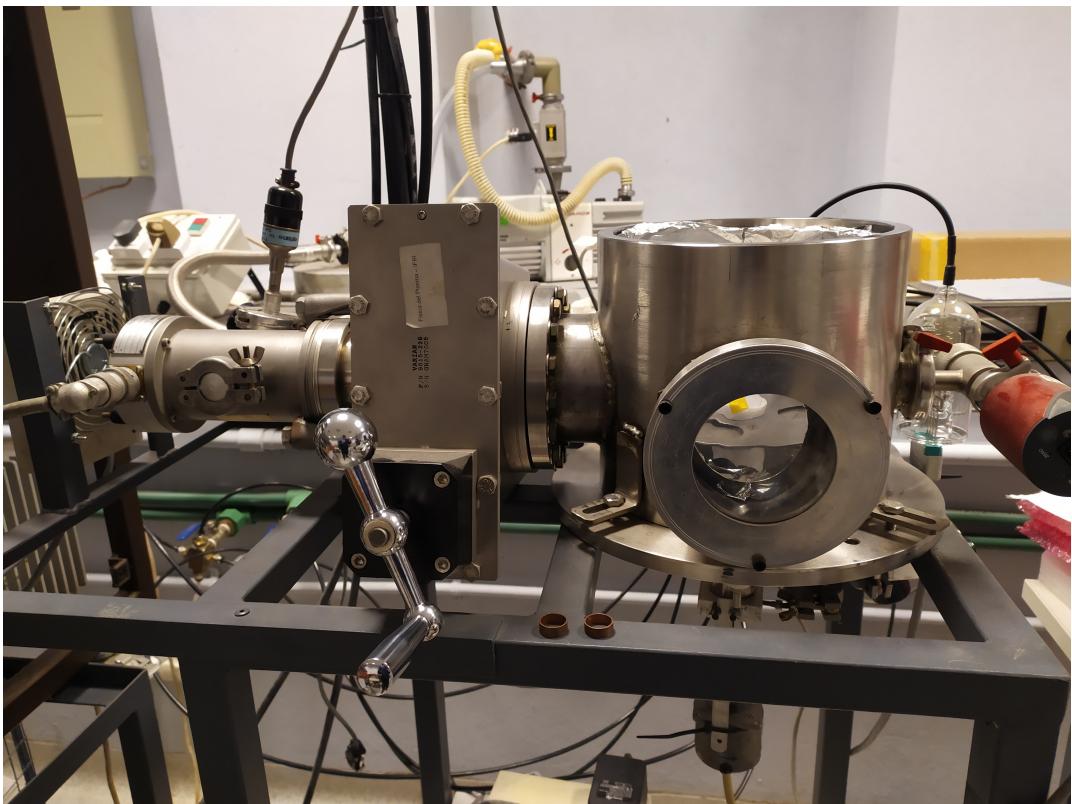


Figura 11: Cámara empleada para realizar las deposiciones.
poner una foto donde se vean los magnetrones

2.1.1. Sistema de vacío

Con el objetivo de obtener una atmósfera inerte para realizar el proceso de deposición, se utilizó una bomba turbomolecular Varian V70 (no es la bomba que se usó) que alcanza un vacío base de $1,5 \times 10^{-6}$ 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} Torr. La medición de vacío se realizó con

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

ver
que
medi-
dores
eran
y que
medían

2.1.2. Sistema eléctrico

TO WRITE: Explácame, eran 3 resistencias y 3 fuentes creo

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 12 se muestra una foto del sistema de soporte de los sustratos



Figura 12: Sustratos de vidrio colocados sobre 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

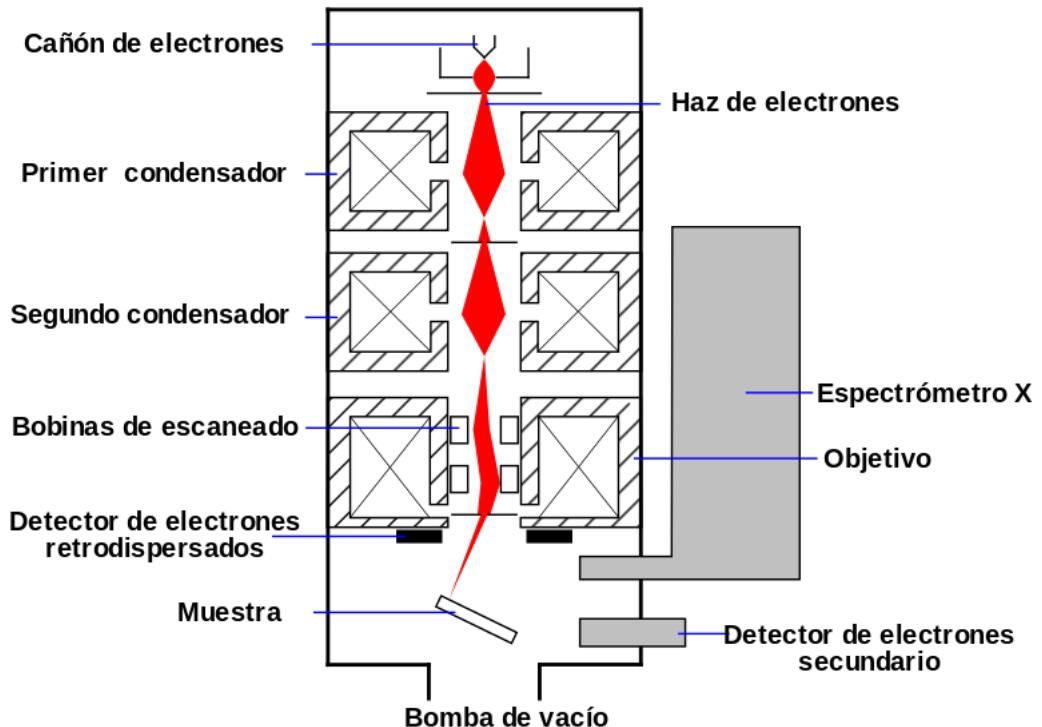


Figura 13: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de barrido.

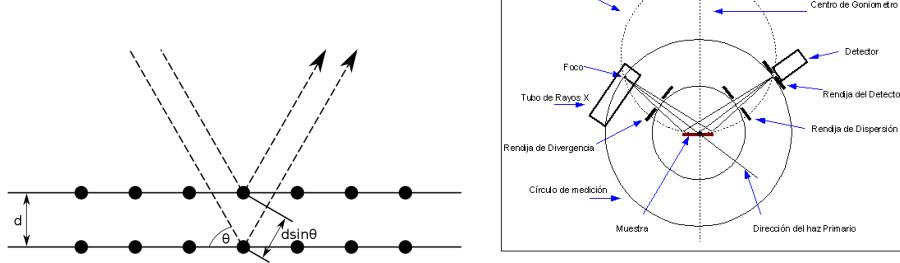
Para analizar las composiciones químicas de las láminas delgadas se utilizó un SEM Leitz Wetzlar AMR1000 con filamento de tungsteno, el cual tiene un detector de rayos X SDD (Silicon Drift Detector) modelo Oxford X-MAX. Los datos fueron analizados con el software AZtec 3.0.

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.



(a) Reflexión de Bragg en planos atómicos. Poner número a la figura
(b) Esquema del dispositivo tipo Bragg-Brentano. Poner número a la figura

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 será 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

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

donde d es la distancia entre los planos cristalino, θ el ángulo de difracción, λ la longitud de onda y n un número natural (ver figura ??).

Entonces, la intensidad del haz refractado es medida para diversos ángulos, en este caso 10° a 120° y es mostrada en función del parámetro 2θ . 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 $\theta - 2\theta$. Para el análisis de los datos, fue usado el programa *Highscore* con la base de datos *PDF 2004 ICDD* [¿Cuál este programa?](#).

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\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.

Un microscopio de este tipo consiste de un cañón de electrones y de un conjunto de lentes magnéticas dentro de una columna de vacío. Dicho esquema se muestra en la Figura 14. La disposición de las lentes magnéticas para controlar el haz es similar a la disposición de lentes ópticas en un microscopio común.

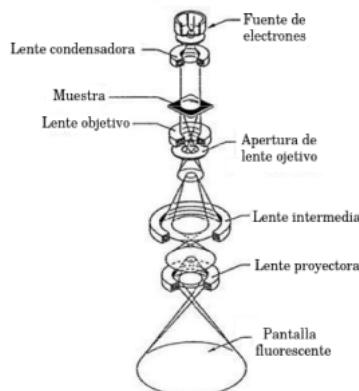


Figura 14: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de transmisión.

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. **Esto esta medio repetido con la redacción del SEM, hay que relacionarlas.**

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 ...

2.4.1. Preparación de las muestras

Para que las muestras sean lo suficientemente finas para el TEM, es necesario realizarlas algún tipo de tratamiento. Normalmente se realiza un pulido electrolítico. Esto es, se establece una celda electrolítica donde la muestra es el ánodo y se aplica un voltaje para disolverla en forma controlada hasta obtener el espesor deseado. En el presente trabajo, al ser las muestras demasiado frágiles

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. Poner especificaciones del equipo y aclarar que es el de Bariloche.

2.5. 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 modelo Shimadzu DSC-60, cuyo esquema se muestra en la figura 15. 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.

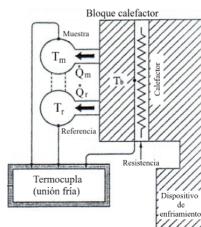


Figura 15: Esquema del DSC empleado

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 ΔH de la muestra.

En el trabajo se utilizaron panes de Aluminio de 5 mm de diámetro, dónde se colocan múltiples trozos de las láminas delgadas hasta alcanzar una masa cercana a los 5 mg.

2.6. Resistividad por el método de cuatro puntos

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 I a través de dos contactos y medir la caída de potencial δV en otros dos contactos situados 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 16. La lámina es sujetada en una base de cobre, llamada dedo frío, mediante los cuatro contactos eléctricos, fabricados con alambre de Constatán, soldados a cuatro chapa elástica de acero para asegurar un buen contacto eléctrico.

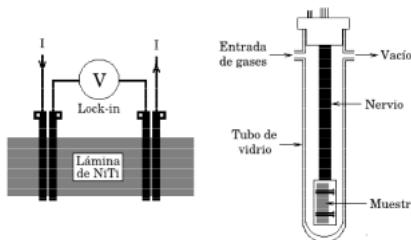


Figura 16: Esquema de el sistema empleado para el método de resistividad por cuatro puntos

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
- **Dos contactos para la termocupla de medición**
- **Un contacto para la tierra dentro del tubo.**
- Dos contactos para conexión del **controlador de temperatura**
- Dos contacto 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 μV), 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 alterna de aproximadamente $10mA$, generada con un generador de señal operando a un $1 kHz$ 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.

Asegurarse
que
todas
las
listas
tengan
el
mismo
forma-
to

~~La temperatura fue medida a través de la termocupla tipo K conectada a una punta fría y a un multímetro Agilent.~~

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

Debido a que la tanda rica en Ni presenta muchas diferencias con la tanda pobre en Ni, la organización de esta sección será de la siguiente manera: Primeramente, se mostrarán los datos que son similares para ambas deposiciones, esto es, los estudios sin tratamiento térmico de las láminas. Luego, se analizarán primero los resultados obtenidos de la deposición rica en Ni, para finalmente terminar con los resultados de la deposición pobre en Ni.

3.1. Deposición de las láminas delgadas

Se realizaron dos deposiciones para obtener láminas delgadas de NiTiZr. En la tabla ?? se encuentran los valores de la corriente, voltaje y potencia de cada blanco en ambas deposiciones. Los errores corresponden a las variaciones observadas durante las deposiciones, que era mayor al error de los instrumentos. Al no tener un equipo que estabilice la potencia en función de la tensión de línea, el proceso se hacía manualmente y cada 10 minutos se registraba la potencia de cada magnetrón.

En ambos casos se trabajo con un vacío base de $3 \times 10^{-3} \text{ mTorr}$ y una atmósfera de Ar a 3 mTorr . Para que la deposición fuese uniforme, el plato de la cámara giraba a una velocidad de 60 rpm . Por deposición se obtuvieron 12 láminas de $8 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ aproximadamente (ninguna medición posterior dependía de la superficie de las láminas).

	Deposición 2	Deposición 3
$P_{Ti}[V]$	200 ± 5	200 ± 5
$P_{Ni}[V]$	200 ± 5	200 ± 5
$P_{Zr}[V]$	200 ± 5	200 ± 5

3.1.1. Composición de las láminas

Por cada deposición fue tomada una muestra y analizada con SEM para determinar su composición. En la Figura 17 se muestra, a modo de ejemplo, uno de los espectros medidos para la segunda deposición. Adicionalmente a Ni, Ti y Zr fueron detectados Al y Fe. Es normal la detección de estos elementos es normal, ya que el portamuestras es de aluminio y el equipo en el cual se realiza el estudio es de acero. Los estudios de SEM fueron hechos primeramente detectando todos los materiales posibles, exceptuando C, y luego sólo los empleados en la aleación.

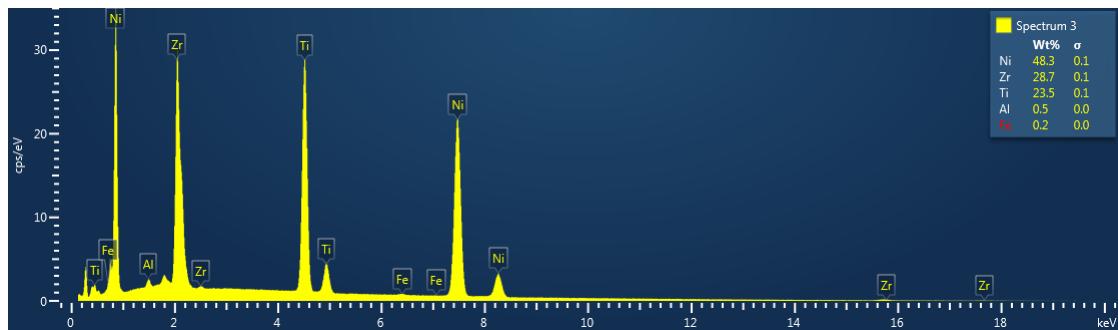


Figura 17: Espectrografo de la cara superior de una muestra de la segunda deposición

En cada muestra se analizaron las caras superiores e inferiores, y cada cara en tres regiones distintas, para estimar diferencias en la variación local de la composición. En las tablas 1 y 2 pueden verse las diferentes mediciones realizadas.

	Cara superior			Cara Inferior		
	Region 1	Region 2	Region 3	Region 1	Region 2	Region 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 1: Medición de composición para una muestra de la segunda deposición en diferentes regiones

	Cara superior			Cara Inferior		
	Region 1	Region 2	Region 3	Region 1	Region 2	Region 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 2: Medición de composición para una muestra de la tercera deposición en diferentes regiones

En la Tabla 3 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]	$30,8 \pm 0,6$	$30,8 \pm 0,4$
Ni[%at]	$50,4 \pm 0,2$	46 ± 1
Zr[%at]	$18,9 \pm 0,5$	$20,8 \pm 0,4$

Cuadro 3: Composición estimada para ambas deposiciones

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

3.1.2. Difracción de rayos X

Las láminas depositadas mediante la técnica de magnetrón sputtering no presentan estructura cristalina sin previo tratamiento térmico. En la Figura 18 se muestra el difractograma de una muestra de la tercer deposición sin tratamiento térmico. El resultado es característico de una muestra amorfa. El pico de Si se debe a que este es el material del portamuestras. Resultados similares se hayan en las otras deposiciones.

Qué configuración del equipo?

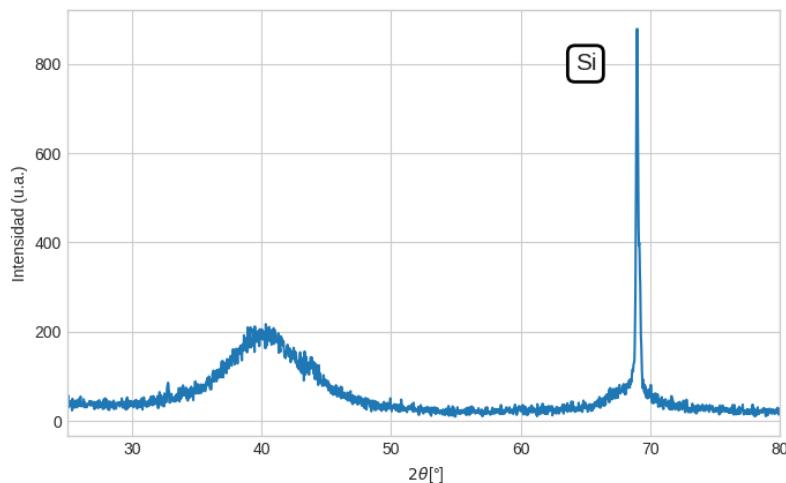


Figura 18: Difractograma de una muestra de la tercera deposición

3.2. Temperaturas de cristalización y energía de activación

3.2.1. Modelos de Kissinger y Augis-Bennet

Para determinar la energía de activación de las láminas delgadas de NiTi se trataron térmicamente cinco muestras con DSC a 5, 10, 20, 30 y 50 $^{\circ}/min$. Cada muestra utilizada tenía una masa de 6 mg 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 las llevaba a $200^{\circ}C$ a una velocidad de $50^{\circ}C/min$
- A diversas velocidades por 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.

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 19 y 20. 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 $410 \pm 30 kJ$.

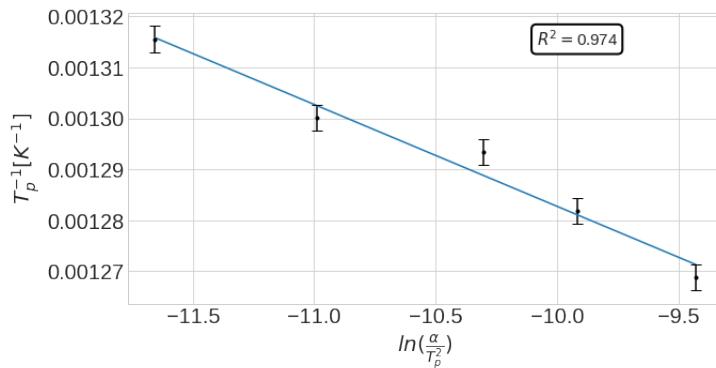


Figura 19: Regresión lineal realizada para la relación de Kissinger.

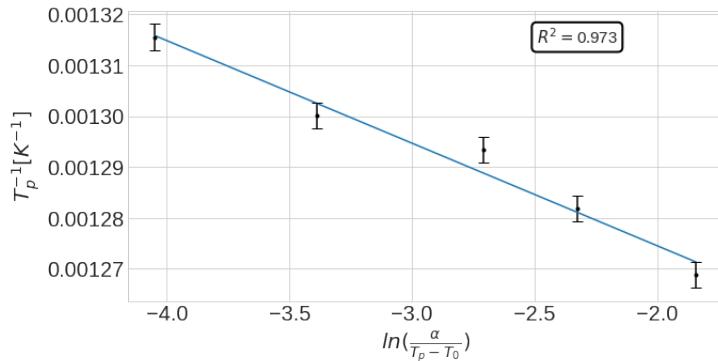


Figura 20: Regresión lineal realizada para la relación de Augis-Bennet.

3.3. Tratamiento térmicos

Para que las láminas obtenidas presenten una estructura cristalina es necesario realizarles un tratamiento térmico para lograr la cristalización. Las láminas de la segunda y tercera deposición fueron tratadas a 500°C, 600°C, 700°C y 800°C dentro de un horno tubular con un controlador de temperatura, sin embargo, para mayor precisión en la temperatura, se empleó una termocupla envainada tipo K al lado de la muestra. Cada tratamiento duró una hora.

Cada lámina fue envuelta dentro de una hoja de tantalio y luego encapsuladas, en vidrio para aquellas que iban a 500°C y 600°C, y en cuarzo para las que iban en 700°C y 800°C,. Las cápsulas tenían un vacío de 3 mTorr en atmósfera de Ar. Esto se realizó para evitar que quedase oxígeno que pudiese oxidar las muestras. Así mismo, el tantalio se eligió porque resiste dichas temperaturas y para que tome el residuo de oxígeno dentro de las capsulas. Aún así, para esta aleación esto parece no haber sido efectivo ya que algunas muestras presentaban una capa de óxido en su superficie, mientras que en la hoja de *Ta* no se observó ningún tipo de reacción.

Las láminas obtenidas resultaron quebradizas, con lo cual su manipulación resultó ser muy difícil, restringiendo considerablemente los estudios que sobre ellas podían realizarse, especialmente para aquellas de la tercera deposición. Esta fragilidad es atribuible al alto contenido en *Zr* que presenta la aleación.

Alguién más re- porta esto?

3.4. Deposición rica en Ni

3.4.1. Fases obtenidas

En la figura 21 se muestran los difractogramas de las láminas con los distintos tratamientos térmicos. En las gráficas obtenidas se aplico un logaritmo a toda la curva para que todos los picos pudiesen ser mejor apreciados (de no aplicar esta transformación, o bien deberían haber sido recortados los picos más grandes, o no se podrían haber visto los más chicos). La identificación de las distintas fases se hizo con ayuda del programa PowderCell.

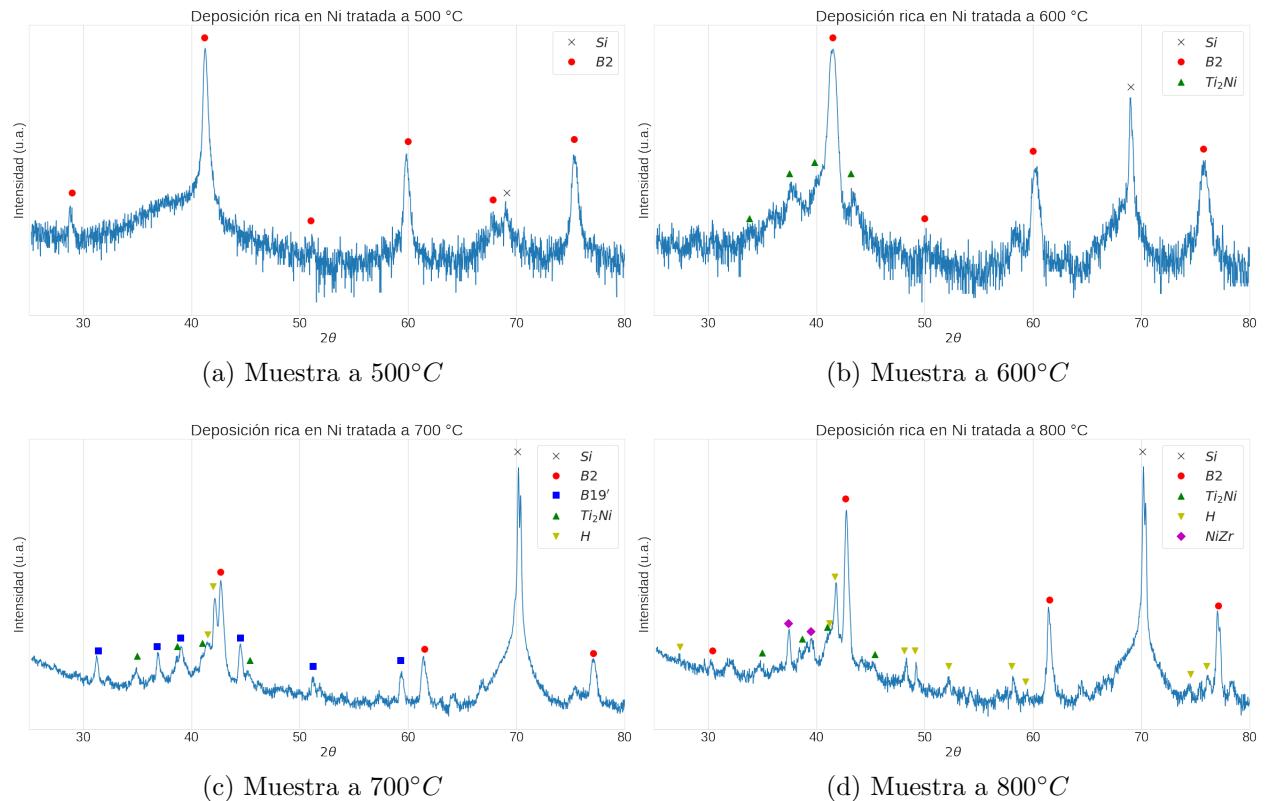


Figura 21: Patrones de difracción para las muestras ricas en Ni

En todos los difractogramas puede encontrarse la fase B2, correspondiente a la austenita, siendo esta casi la única existente en la deposición tratada a 500°C. En este difractograma pueden apreciarse las direcciones 100 en $2\theta \approx 29$; 110 en $2\theta \approx 41,2$; 111 en $2\theta \approx 51$; 200 en $2\theta \approx 60$; 210 en $2\theta \approx 67,8$ y 211 en $2\theta \approx 75,3$. En los difractogramas a mayores temperaturas comienzan a apreciarse picos de Ti_2Ni (es posible que en lugar de esto sea Ti_4Ni_2O , ya que sus estructuras son muy similares, se cree que la primera es

más probable por haberse trabajado en una atmósfera de Ar) y de fase H. Es destacable que en la muestra tratada a $700^{\circ}C$ se observa la fase $B19'$ y en la tratada a $800^{\circ}C$ se observa $NiZr$.

3.4.2. Temperaturas de transformación

Para determinar las temperaturas de transformación se realizó una calorimetría diferencial de barrido sobre las láminas y el método de resistividad por cuatro puntas.

Para analizar las curvas, primero fueron divididas entre enfriamiento y calentamiento, para luego restarseles 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 error, ya que la medición no presenta ruido y los puntos originales son muy cercanos entre sí. Todas las mediciones fueron hechas dos veces, y se eligió para mostrar aquellas que presentaban menos ruido.

Para determinar las temperaturas de transformación en resistividad, se recurrió a un método gráfico, buscando donde se intersectarían las pendientes de distintos puntos en la curva. Ajustadas las curvas, los puntos de intersección fueron buscados en forma analítica.

Este análisis sólo se logró en la muestra tratada a $700^{\circ}C$, que puede verse en la figura 22.

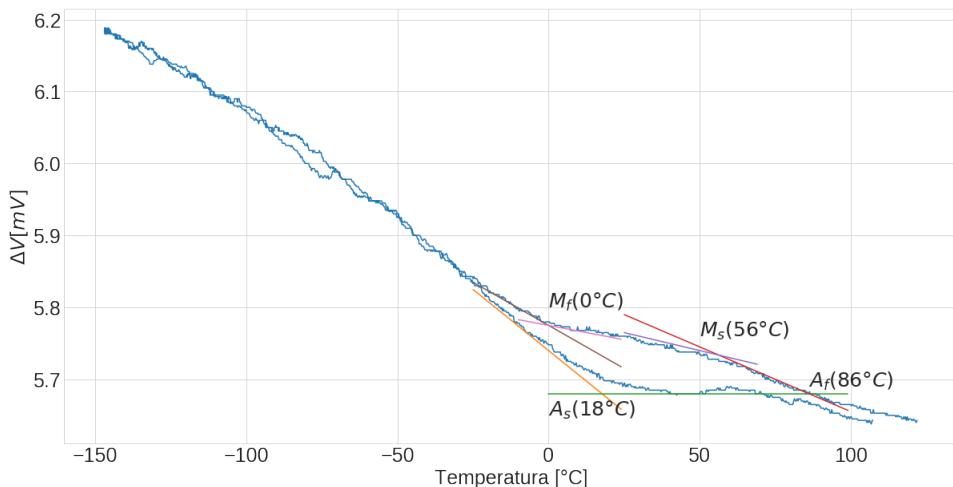


Figura 22: Curva de resistividad para la muestra tratada a $700^{\circ}C$, junto con las rectas usadas para determinar las temperaturas de transformación

En las otras muestras, no fue posible definir dichas temperaturas. En la figura 23 se muestran estos resultados. Puede verse que en la 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 son fases distintas. 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 $150^{\circ}C$. En este caso, es probable que estemos ante la presencia de dos fases distintas a pesar que no sea posible definir las temperaturas de comienzo y final de la transformación martensítica y su inversa.

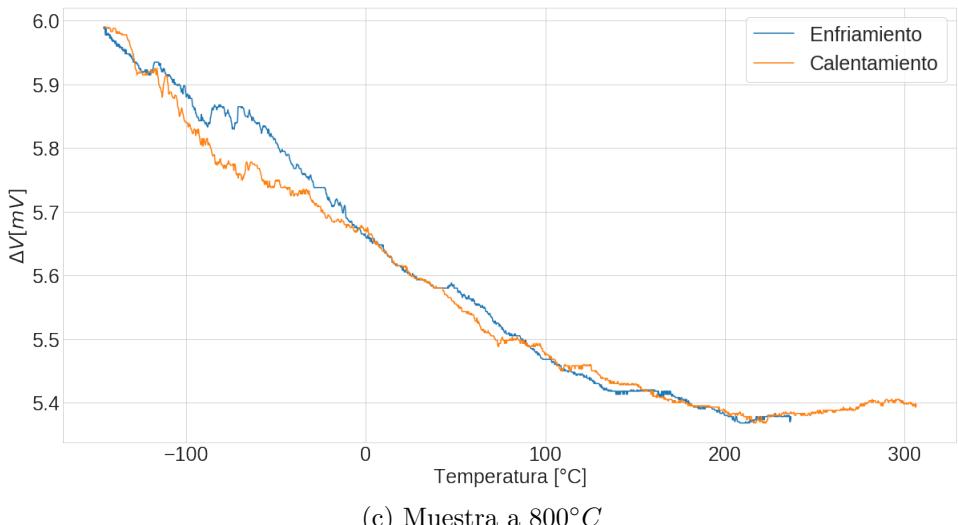
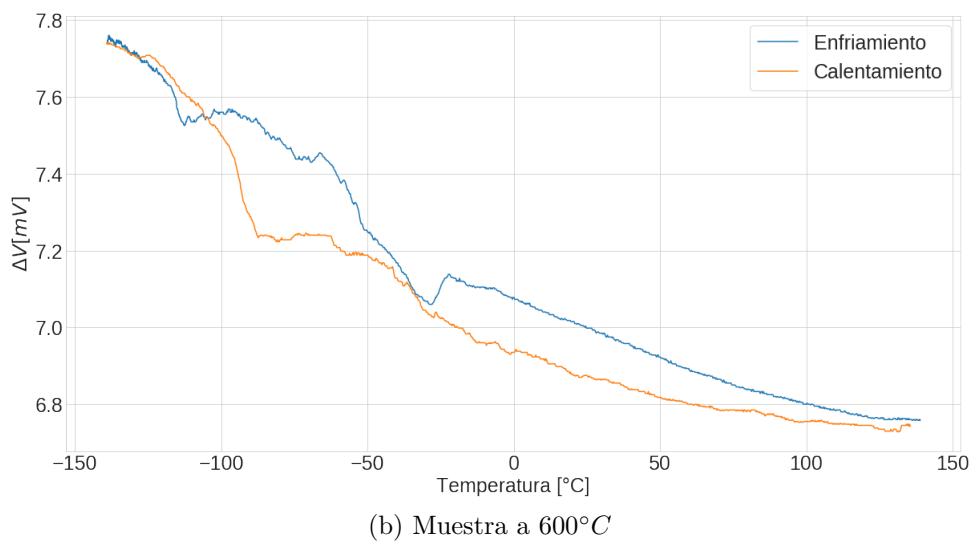
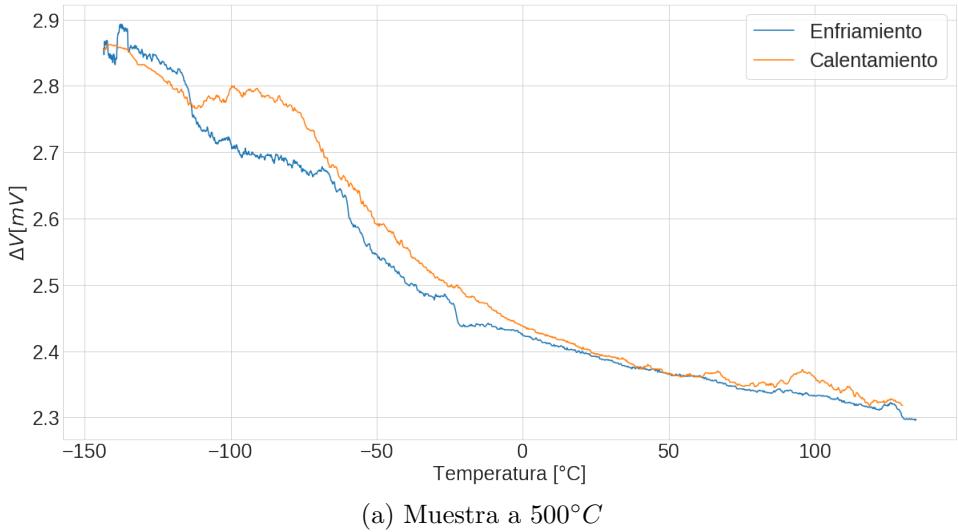
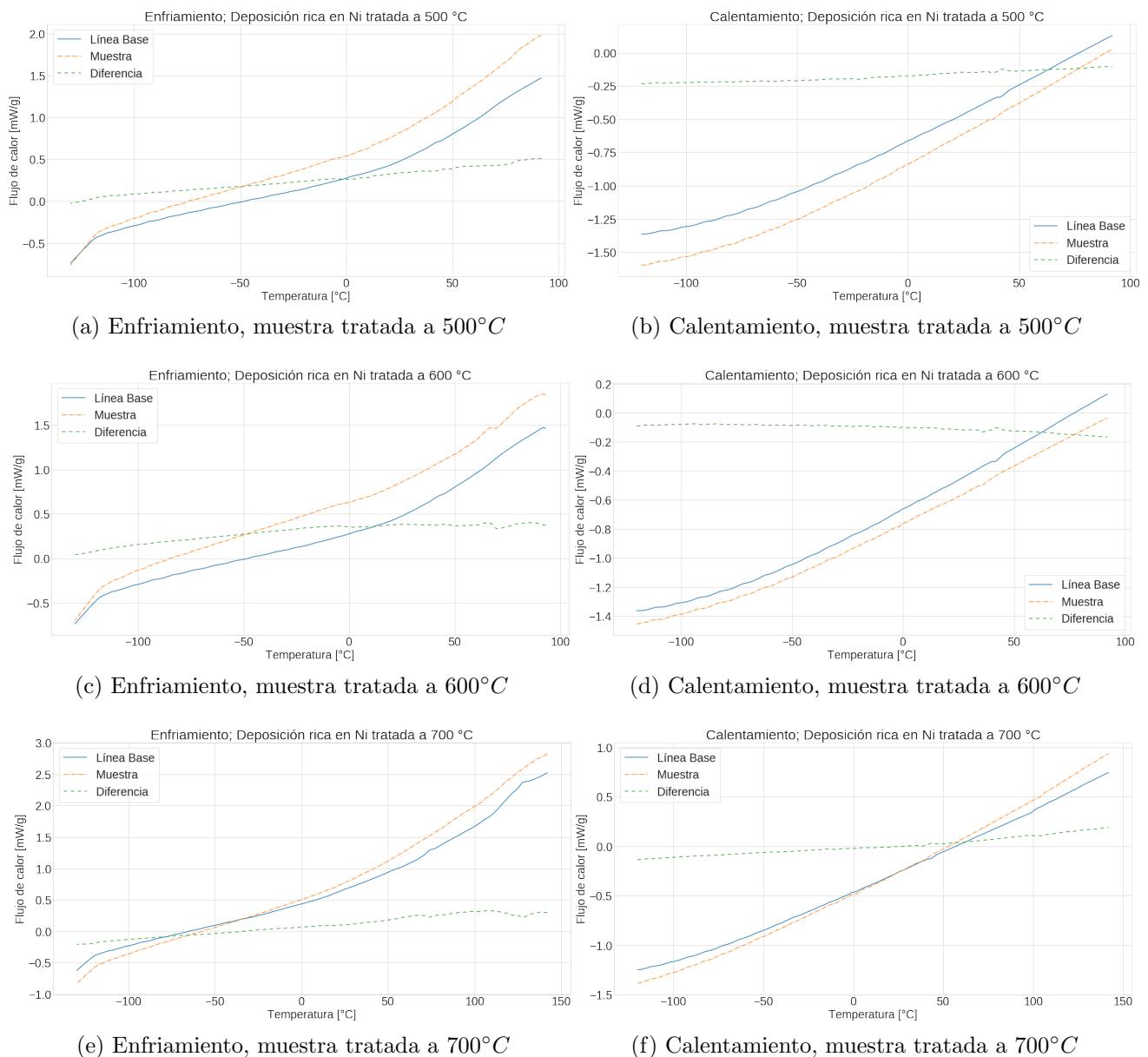


Figura 23: Curvas medidas por el método de resistividad de 4 puntas en las cuales no fue posible hallar en forma precisa las temperaturas de transformación

Para analizar las curvas de DSC, estas primero fueron divididas entre enfriamiento y

calentamiento, para luego restarseles 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 error, ya que la medición no presenta ruido y los puntos originales son muy cercanos entre sí.

Dichas curvas se muestran en la figura ???. En ninguna de las curvas, ni siquiera en la de $700^{\circ}C$, en la cual aproximadamente se conocen las temperaturas de inicio y transformación, puede apreciarse un cambio de fase.



3.4.3. Imágenes obtenidas por TEM

En la figura 24 se muestran las imágenes obtenidas por TEM para las diferentes muestras de esta deposición. Sobre las fotos hay superpuesta una grilla, cuyos vértices consecutivos se encuentran a una distancia de 50 nm, para facilitar la dimensionalización de los tamaños.

Puede verse un ligero aumento del tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. De esta manera, en la muestra tratada a menor temperatura se ven granos que cuyos diámetros se enmarcan en su mayoría entre los 50 y los 100 nanómetros. En la muestra tratada a $600^{\circ}C$ se aprecian al menos dos fases bien diferenciadas, de granos cuyos diámetros rondan los 50 nm y otros cuyos diámetros rondan los 100, para finalmente verse en la muestra tratada a $700^{\circ}C$ que la mayor parte de los granos tienen alrededor de 100 nm de diámetro.

ver
que
onda
la de
800

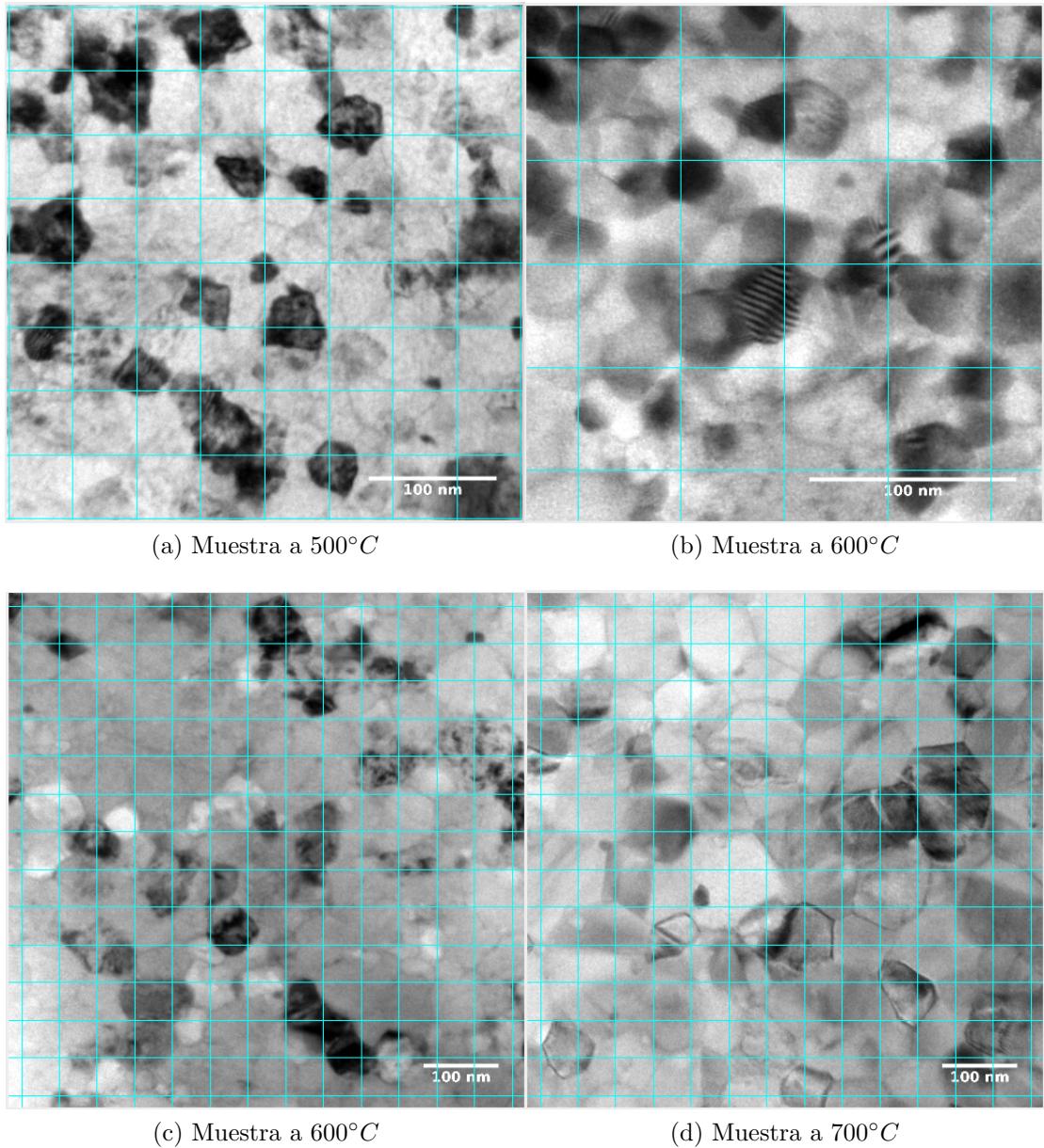


Figura 24: Imágenes de TEM para las muestras ricas en Ni

3.5. Deposición pobre en Ni

3.5.1. Fases obtenidas

En la figura 25 se muestran los difractogramas de las láminas con los distintos tratamientos térmicos. En las gráficas obtenidas se aplico un logaritmo a toda la curva para que todos los picos pudiesen ser mejor apreciados (de no aplicar esta transformación, o bien deberían haber sido recortados los picos más grandes, o no se podrían haber visto los más chicos). La identificación de las distintas fases se hizo con ayuda del programa

PowderCell.

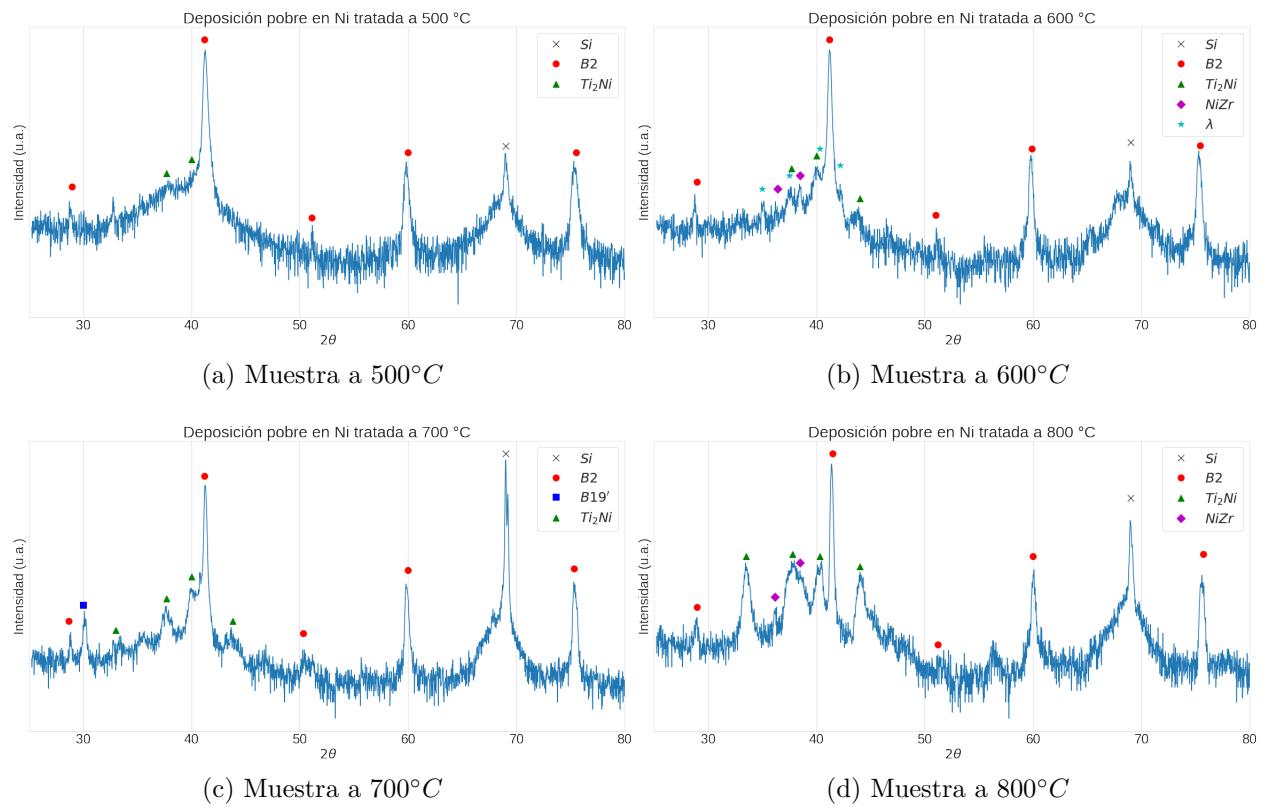


Figura 25: Patrones de difracción para las muestras ricas en Ni

En todos los difractogramas puede encontrarse la fase B2, en forma coexistente con la fase Ti_2Ni (es posible que en lugar de esto sea Ti_4Ni_2O , ya que sus estructuras son muy similares, se cree que la primera es más probable por haberse trabajado en una atmósfera de Ar).

En la muestra tratada a 600°C, se observan picos correspondientes a NiZr y a la fase lambda.

En la muestra tratada a 700°C, se observan picos correspondientes a B19', correspondiente a la martensita. Esto implica que ambas fases coexisten a temperatura ambiente.

En la muestra tratada a 800°C, vuelven a observarse picos pertenecientes a NiZr, con lo cual es probable que esta fase también esté en la muestra tratada a 700°C, pero sus picos no puedan ser observados fácilmente por estar superpuestos con otros.

3.5.2. Temperaturas de transformación

Para determinar las temperaturas de transformación de las distintas muestras se realizó una calorimetría diferencial de barrido. En este caso no fue posible realizar el método de resistividad por cuatro puntas ya que las láminas eran extremadamente frágiles, impidiendo realizar las conexiones necesarias.

Para analizar las curvas, primero fueron divididas entre enfriamiento y calentamiento, para luego restarseles 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 error, ya que la medición no presenta ruido y los puntos originales son muy cercanos entre sí.

Analizando las curvas de calentamiento y enfriamiento, mostradas en la figura 26 no es posible apreciar una transformación de fase. Dados los valores reportados en la literatura se cree que esto es porque los picos a observar son muy anchos y planos, evitando así que sean fácilmente vistos los efectos de las transformaciones.

Buscar
ALGO
que
me
avale

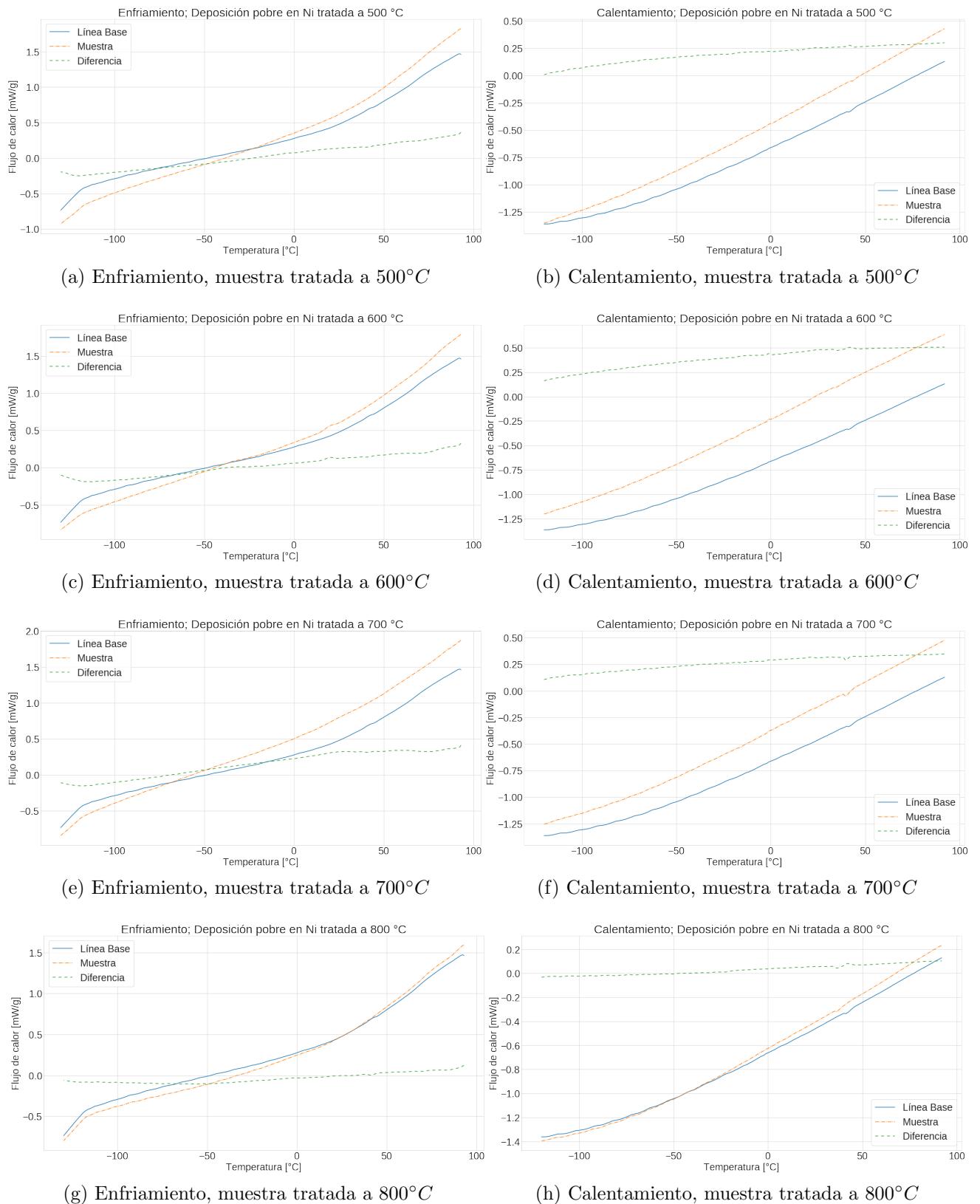
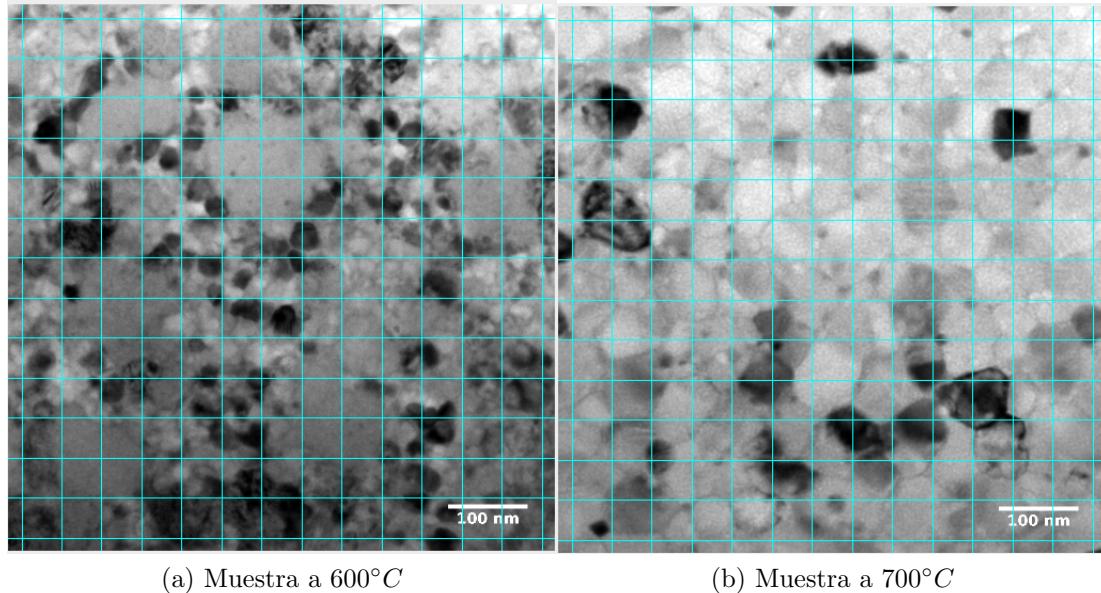


Figura 26: Curvas de DSC para las distintas muestras

3.5.3. Imágenes obtenidas por TEM



(a) Muestra a $600^{\circ}C$

(b) Muestra a $700^{\circ}C$

Figura 27: Imágenes de TEM para las muestras pobres en Ni

TO WRITE: No hay análisis acá todavía porque falta ver las de 800 y no hay de 500.

En principio, se ven similar a las ricas en Ni.

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 en 2018 hicieron diversas composiciones de $NiTiZr$ en cintas a través del método de solidificación rápida. En la tabla se muestran los resultados que obtuvieron para las diversas muestras a través del método de Kissinger.

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

LA

CITA!

traducción?

que es
esto?

Composición	Energía de activacion [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

Por otra parte, Malvasio , 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 [12], el cambio en la energía de activación depende más de las proporciones empleadas en la aleación que del método mediante el cual fueron generadas.

4.2. Fases halladas

En este caso es complejo saber 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 dónde 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, porque no solo hay una fase adicional, si no que se desconoce el porcentaje de oxígeno presente.

4.2.1. Rica en Ni

Se observa fase H, como en el paper que está dopado con Hafnio y también es rico en Ni.

poner
bien

4.2.2. Pobre en Ni

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 , aunque no en CrystEnergia 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 Sawaguchi2004

algún
día
voy a
poner
todas
las
citas

5. Conclusión

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

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] M. Bououdina, B. Lambert-Andron, B. Ouladdiaf, S. Pairis, and D. Fruchart. Structural 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.
- [4] 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.

- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Isaac Mayo George B. Kauffman. The story of nitinol: The serendipitous discovery of the memory metal and its applications. *The Chemical Educator*, 1996.
- [8] 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.
- [9] I. Karaman J. Ma and R. D. Noebe. High temperature shape memory alloys. *International Materials Review*, 55(5):257–315, 2010.
- [10] X. Ren K. Otsuka. Physical metallurgy of ti–ni-based shape memory alloys. *Science Direct*, 50:511–678, 2005.
- [11] M. E. Kirkpatrick, D. M. Bailey, and J. F. Smith. The structures of NiZr₂, NiZr and their hafnium analogs. *Acta Crystallographica*, 15(3):252–255, 1962.
- [12] 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.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] Xiaobing Ren and Kazuhiro Otsuka. Origin of rubber-like behaviourin metal alloys. Nature, 389:579–582, 10 1997.
- [16] Bryan P. Rynne and Martin A. Youngson. Linear functional analysis. Springer, London :, 2008.
- [17] R. Santamarta. Caracterización de aleaciones en base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (Melt-Spinning). PhD thesis, Universitat de les Illes Balears, 2001.
- [18] 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.
- [19] Y Q Fu Shuichi Miyazaki and W. M. Huang. Thin Film Shape Memory Alloys. Cambridge University Press, New York, 2009.
- [20] 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.
- [21] 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.