

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 <i>NiTi</i>	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 <i>Ni – Ti</i>	11
1.3.1. Fase B2	13
1.3.2. Fase R	13
1.3.3. Fase B19'	14
1.3.4. Fase <i>Ti₂Ni</i> y <i>Ti₄Ni₂O</i>	15
1.3.5. Fase <i>NiZr</i>	15
1.3.6. Fase λ	15
1.3.7. Fase H	15
1.4. Magnetrón sputtering	16
1.5. Cristalización	17
1.5.1. Ecuación de Johnson-Mehl	17
1.5.2. Modelo de Avrami	21
1.5.3. Relación de Kissinger	22
1.5.4. Relación de Augis-Bennet	23
2. Técnicas experimentales	25
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
2.7. Resistividad por el método de cuatro puntas	36
3. Resultados obtenidos	39
3.1. Deposición de las láminas delgadas	39
3.1.1. Composición de las láminas	39
3.1.2. Difracción de rayos X	41
3.1.3. Temperaturas de cristalización y energía de activación	41
3.2. Tratamiento térmicos	43
3.3. Deposición pobre en <i>Ni</i>	44
3.3.1. Difracción de rayos X	44
3.3.2. Imágenes obtenidas por TEM	45
3.3.3. Transformación martensítica	47
3.4. Deposición rica en <i>Ni</i>	48
3.4.1. Fases obtenidas	48
3.4.2. Imágenes obtenidas por TEM	49
3.4.3. Transformación martensítica	51
4. Discusión	55
4.1. Energía de activación	55
4.2. Fases halladas	56
4.2.1. Pobre en <i>Ni</i>	56
4.2.2. Rica en <i>Ni</i>	57

4.3. Transformación martensítica	58
4.3.1. Pobre en <i>Ni</i>	58
4.3.2. Rica en <i>Ni</i>	59
5. Conclusión	60
6. Bibliografía	60
A. Apéndice	64
A.1. Restado de la línea base en las mediciones de DSC	64
A.2. Obtención de picos para energía de activación	65

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, stents 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 (hasta 10 Jcm^{-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 estos materiales 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°C . Los materiales con memoria de forma de alta temperatura, abreviados como **HTSMA** (del inglés, **H**igh **T**emperature **S**hape **M**emory **A**lloys) son aquellos en los cuales la transformación martensítica sucede a $T > 100^\circ\text{C}$.

Dentro del grupo de aleaciones con temperaturas de transformación en el rango de 100°C y 400°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 presen-

tan, 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 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[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 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 [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

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

Arreglar
este
salto

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 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 [15].

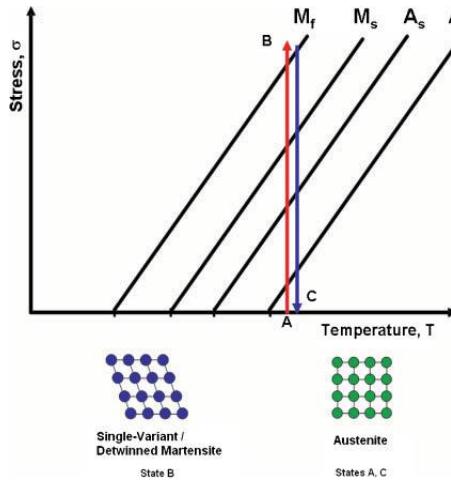


Figura 1: Cambio de las temperaturas características con la aplicación de tensión.

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

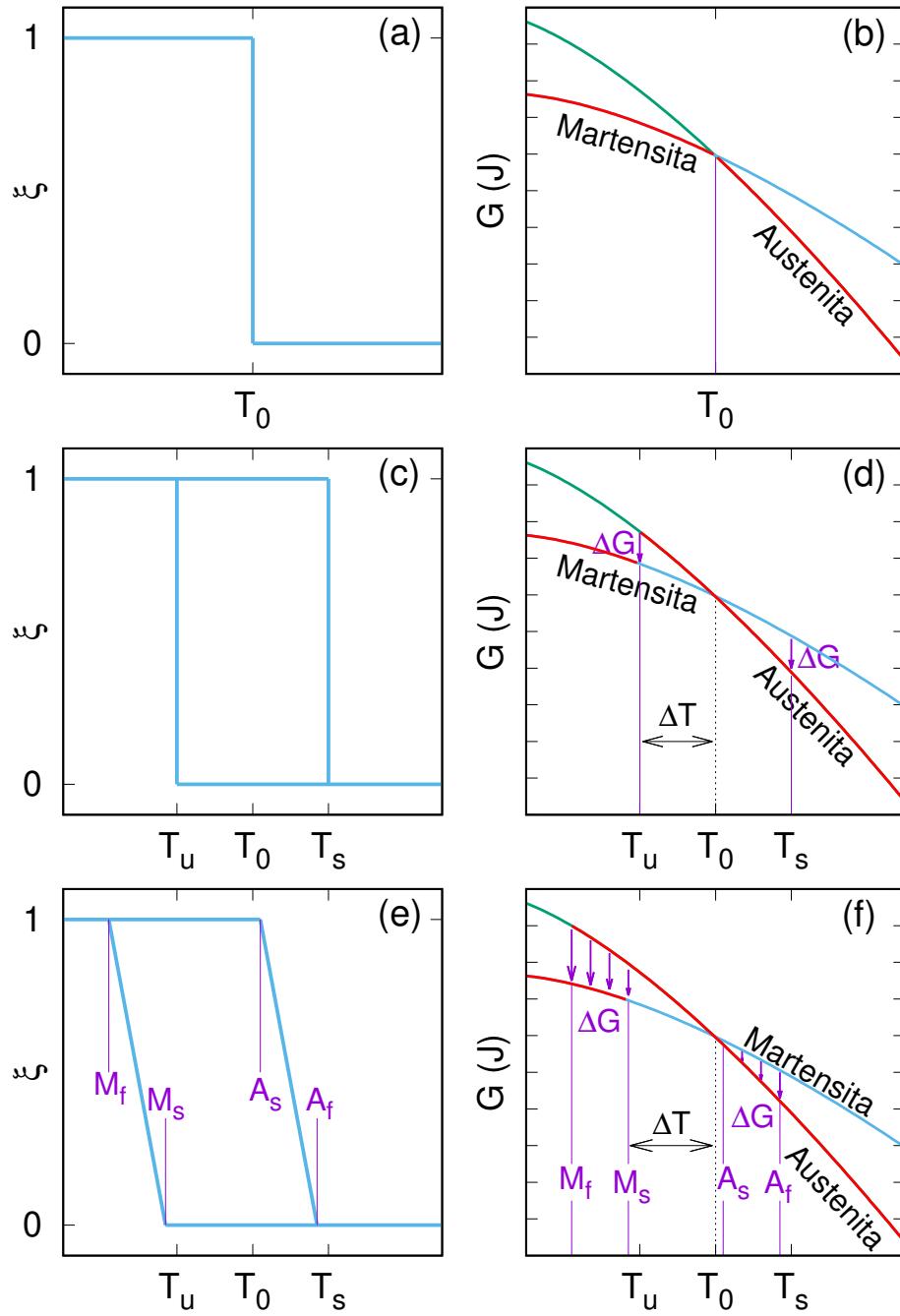


Figura 2: Fracción transformada (ξ) y energía libre de Gibbs de ambas fases como función de la temperatura en los casos: si la transformación sucediera a la temperatura de equilibrio termodinámico (a) y (b), si sólo hubiera trabajo de fricción (c) y (d), si hubiera tanto trabajo de fricción como trabajo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

$$\Delta G_q^{A \rightarrow M} = G_q^M - G_q^A \quad (2)$$

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 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 interfaces 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[26].

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

ficción (W_{fric}) y el trabajo elástico (W_{elast}) mediante la siguiente ecuación ²[11]:

arreglar
salto

$$-\Delta G_q^{A \leftrightarrow M} \geq W_{elast} + W_{fric} \quad (3)$$

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, el trabajo elástico es 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. Al no haber tensiones externas, la martensita se acomoda de tal manera que la forma macroscópica del material no cambie.

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 transfor-

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.

mación 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.

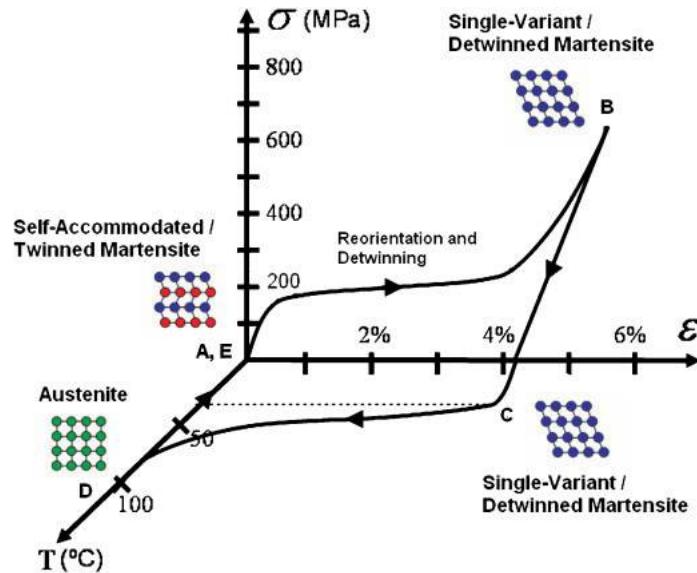


Figura 3: Diagrama del efecto de memoria de forma en función de tensión y temperatura.

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 $650^{\circ}C$ 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.

en
cada
fase,
citar
biblio-
grafía

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 de red son casi idénticos (la diferencia es menor al 1%). Por otra parte, cuando el contenido de Ni es mayor, la única fase estable que acompaña al $NiTi$ es $TiNi_3$.

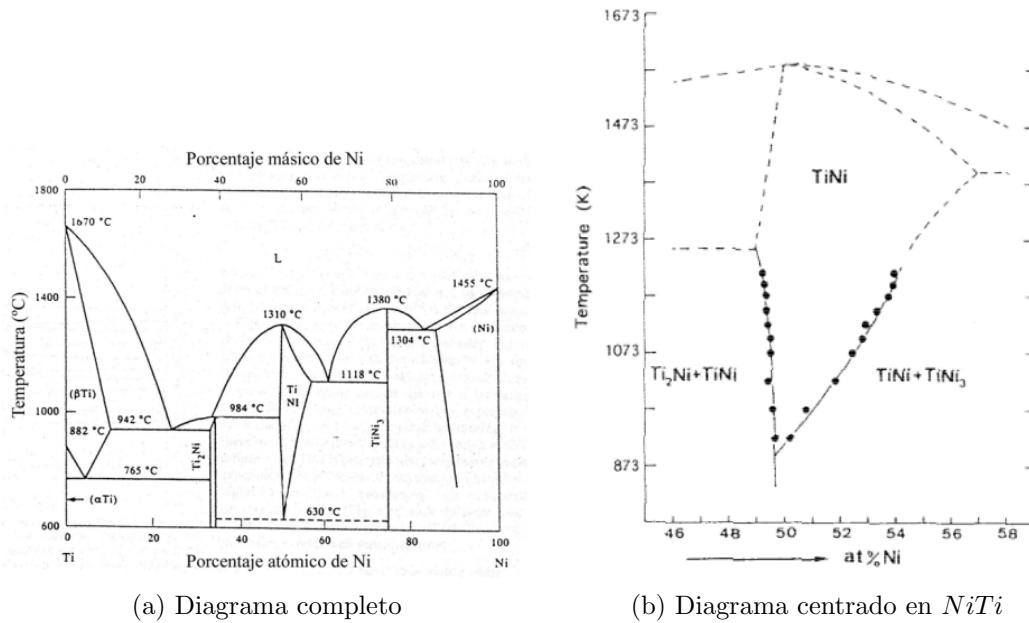


Figura 4: Diagrama de fases de la aleación $Ni - Ti$.

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, en 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 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 casi-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.

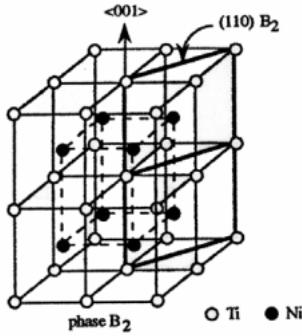


Figura 5: Estructura de la fase B2.

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.

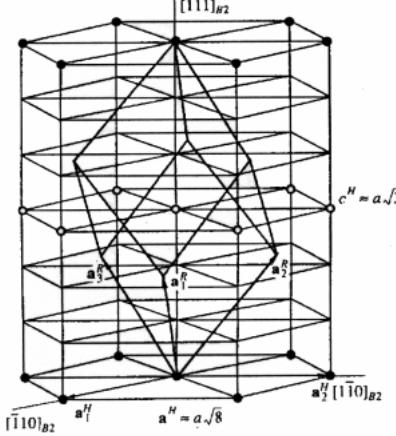


Figura 6: Estructura de la fase R.

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 [20][22][13].

1.3.3. Fase B19'

La fase martensítica B19' es una estructura monoclínica. Esta es la fase que se conoce como 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.

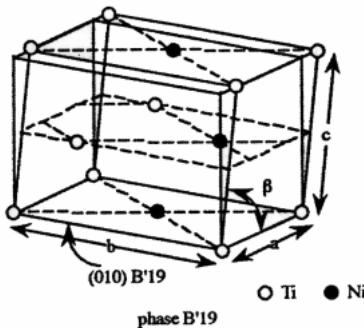


Figura 7: Estructura de la fase B19'.

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 $Fd3m$ (número 227) y sus parámetros de red son cercanos a $11,3 \text{ \AA}$.

1.3.5. Fase $NiZr$

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

1.3.6. Fase λ

La fase λ es una solución sólida ternaria de Ti , Ni y Zr 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) [29] [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 tiene 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. Este proceso consiste en la emisión de material desde un 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 *Ar*. 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 llevar el gas inerte al 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 cómo es la disposición experimental del proceso.

Buscar
otra
figura

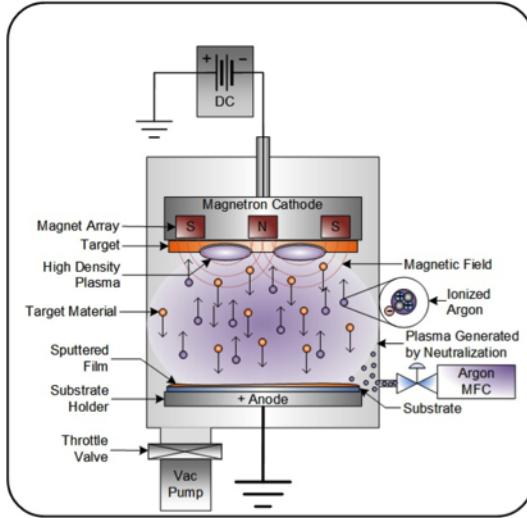


Figura 8: Esquema del magnetrón sputtering.

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 Johnson-Mehl

El proceso de cristalización ocurre por nucleación y crecimiento. La nucleación es la formación del primer volumen de la nueva fase dentro del material de partida. 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.

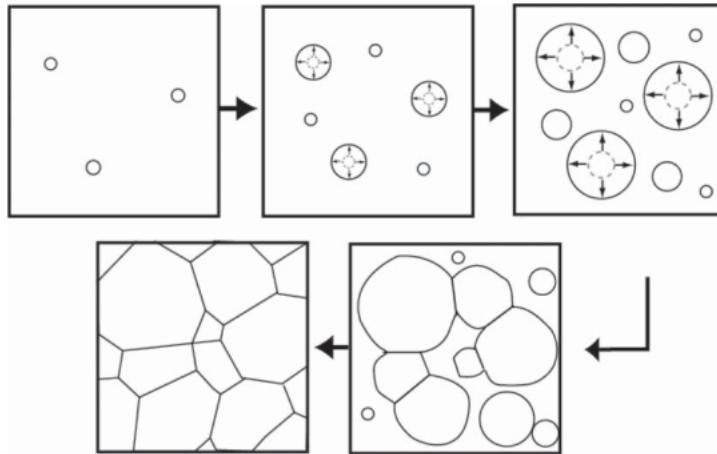


Figura 9: Esquema del proceso de nucleación y crecimiento.

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 la fracción de muestra cristalizada en función del tiempo, $X(t) = \frac{V_\beta(t)}{V}$ tendrá un carácter sigmoidal, mostrado esquemáticamente en la Figura 10.

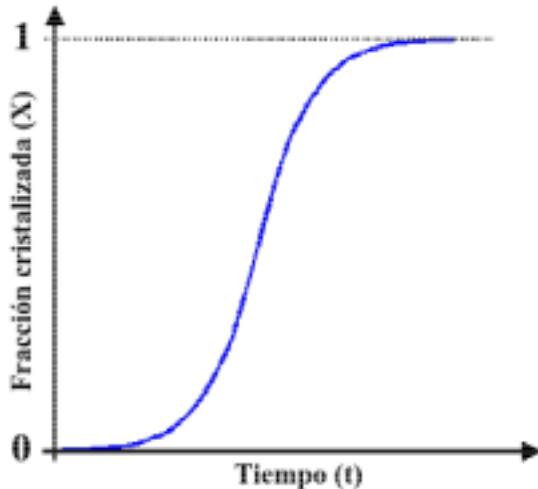


Figura 10: Porcentaje de muestra transformado en función del tiempo.

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 cómo 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 [5].

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:

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

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:

$$V_\beta = \frac{4}{3}\pi V \int_{\tau=0}^t I\Gamma^3(t - \tau)^3 d\tau \quad (5)$$

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

$$X_e(t) = \frac{V_\beta(t)}{V} = \frac{\pi}{3}\Gamma^3 I t^4 \quad (6)$$

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 6 describe bien la fracción transformada en el

$t \approx 0$. El subíndice e es porque esta fracción 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 necesariamente es cierto, 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. Como 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:

$$dX = (1 - X)dX_e \quad (7)$$

La solución de esta ecuación diferencial es:

$$X(t) = 1 - e^{-\frac{\pi}{3}V^3It^4} \quad (8)$$

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:

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

donde ν es la velocidad con la que un sitio se convierte en núcleo. Luego, la velocidad de nucleación por unidad de volumen es:

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_0 \nu e^{-\nu t} = N \nu \quad (10)$$

Sustituyendo esta fórmula en la Ecuación 5 e integrando por partes queda:

$$X = 1 - \exp \left\{ 8\pi N_0 \frac{\Gamma^3}{\nu^3} [e^{-\nu t} - 1 + \nu t - \nu^2 t^2 / 2 + \nu^3 t^3 / 6] \right\} \quad (11)$$

Para valores chicos de νt se obtiene nuevamente la ecuación de Johnson-Mehl, pero para valores grandes de νt resulta:

$$X = 1 - \exp \left\{ -\frac{4}{3}\pi N_0 \nu^3 t^3 \right\} \quad (12)$$

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

$$X = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (13)$$

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:

$$k = f e^{-\frac{E_c}{RT}} \quad (14)$$

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 hallan 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:

$$\dot{X} = k(1 - X) \quad (15)$$

cuya solución es:

$$X(t) = 1 - e^{-kt} \quad (16)$$

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:

$$T(t) = T_0 + \alpha t \quad (17)$$

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 $\dot{X} = 0$.

Con estas consideraciones, y recordando el valor de k de la Ecuación 14 se llega a la ecuación:

$$f e^{-\frac{E_c}{RT}} = \frac{\alpha E_c}{RT_p^2} \quad (18)$$

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

$$\ln\left(\frac{\alpha}{RT_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + cte \quad (19)$$

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 14 y de considerar a la temperatura como una función lineal en el tiempo, podemos definir:

$$u = k t = f t \exp\left\{-\frac{E_c}{R(T_0 + \alpha t)}\right\} \quad (20)$$

Esto permite reescribir el modelo de Avrami como:

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

de donde sale que:

$$\dot{X} = \dot{u} n u^{n-1} (1 - X) \quad (22)$$

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:

$$f^n \exp \left\{ -\frac{nE_c}{RT_p} \right\} = \left(\frac{\alpha}{T_p - T_0} \right)^n \quad (23)$$

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

$$\ln \left(\frac{\alpha}{T_p - T_0} \right) = -\frac{nE_c}{RT_p} + cte \quad (24)$$

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

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 11. Los magnetrones están construidos de manera que su superficie exterior, de acero inoxidable, funciona como ánodo, mientras que el blanco del material a depositar hace el papel de cátodo. Además, en su interior poseen dos imanes concéntricos que permiten la concentración de la descarga 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, níquel y zirconio (99,99 % de pureza en todos los casos).

Los magnetrones están colocados en la tapa superior de la cámara de deposición, construida en acero inoxidable, la cual se muestra en la Figura 12. 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.

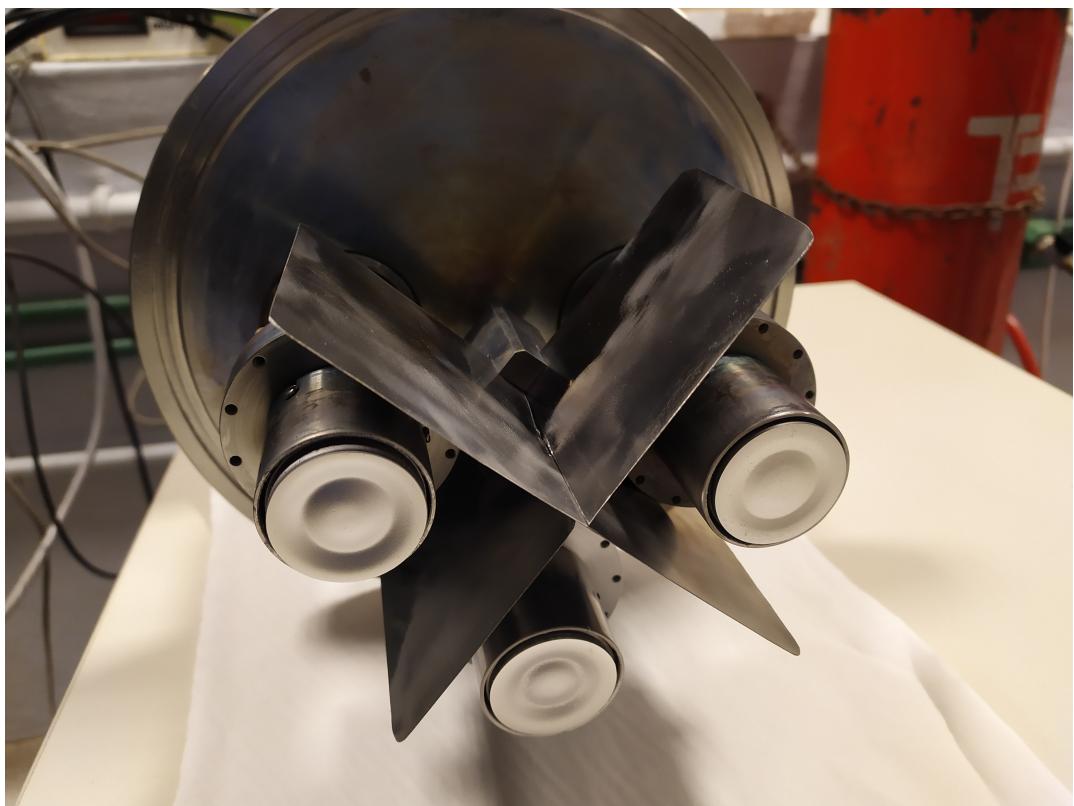


Figura 11: Magnetrones empleados durante las deposiciones.

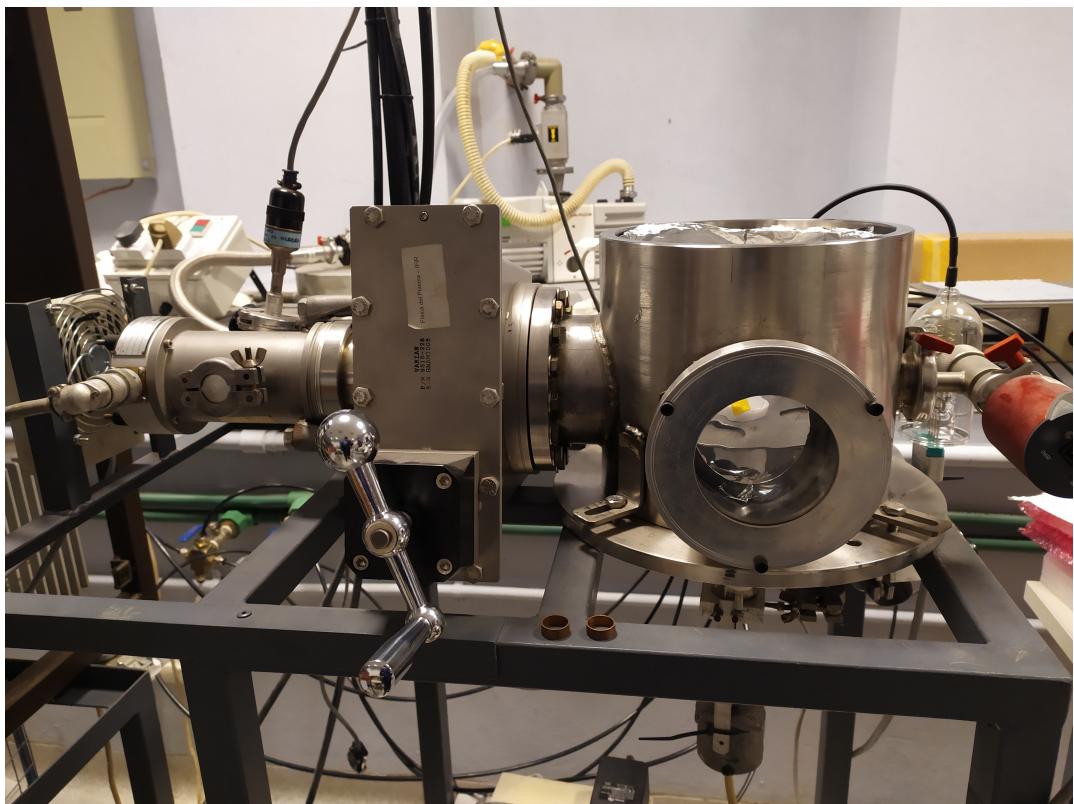


Figura 12: Cámara empleada para realizar las deposiciones.

2.1.1. Sistema de vacío

Durante realizar la deposición de los materiales se utilizó una atmósfera de $3mTorr$ 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 V70S 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 un medidor de presión capacitivo Pfeiffer CMR 365 para el rango de trabajo ($\sim 10^{-3}Torr$) y un Bayard-Alpert (cátodo caliente) Varian para la medición de vacío base ($10^{-4}Torr$ a $10^{-9}Torr$).

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

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.

Rehacer
entera
esta
sec-
ción

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 soporte de los sustratos.



Figura 13: Sustratos de vidrio colocados en 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 retrodispersados, rayos X característicos, corriente absorbida y electrones transmitidos, siendo las operaciones más comunes la de electrones secundarios y la de rayos X.

Los electrones secundarios son emitidos por los átomos que ocupan la superficie su-

terior 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), etc.) 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 las energías permite realizar un 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 propósito de obtener una mejor resolución en la imagen final. Luego, 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.

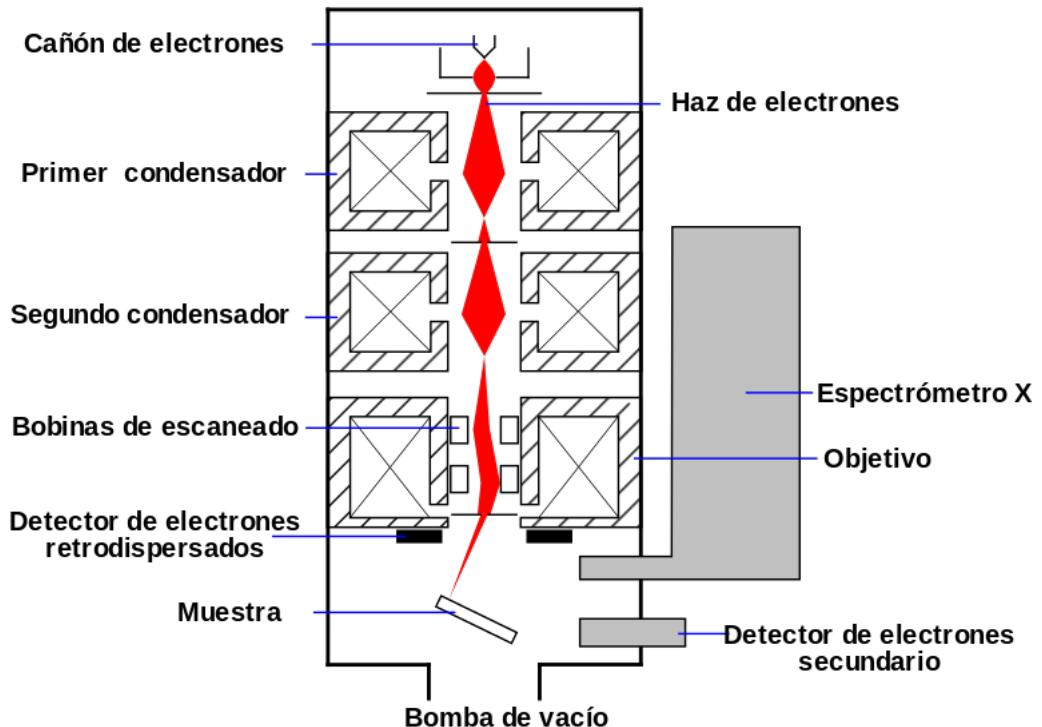


Figura 14: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de barrido.

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

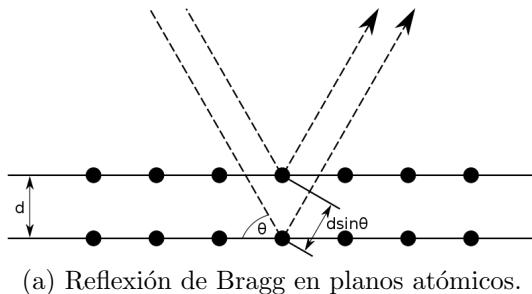
El análisis de composición se realizó utilizando patrones de metales de *Ni* y *Ti* (ambos pureza 99,99 %), mientras que para el *Zr* se utilizó el patrón de fabrica del detector. Además, antes de cada medición, se midió la intensidad del pico de rayos X sobre una muestra de *Co* puro, con el objetivo de estandarizar la corriente del filamento estuviese estabilizada. De esta manera, las mediciones son hechas con la misma corriente y pueden ser comparables y reproducibles.

2.3. Difracción por rayos X

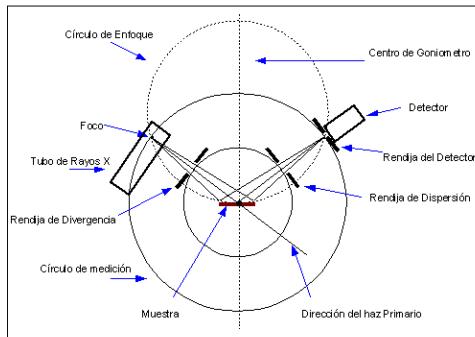
La difracción por rayos X es una técnica para determinar la estructura cristalina de un material. Al recibir la muestra un haz incidente de rayos X, los electrones lo

Hasta
Acá lle-
gue

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.



(b) Esquema del dispositivo tipo Bragg-Brentano.

Figura 15: Esquemas explicando el funcionamiento de un dispositivo tipo Bragg-Brentano.

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. En el caso que se emplease una longitud de onda mayor, rayos UV por ejemplo, se obtendría menor resolución y si se usase una longitud de onda menor, 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 al ser re-emitida presentará un fenómeno de interferencia debido a una diferencia de recorrido. La interferencia será constructiva en caso de que la distancia entre los planos cumpla con:

$$2d \sin\theta = n \lambda ; \quad n \in \mathbf{N} \quad (25)$$

donde d es la distancia entre los planos cristalinos, θ el ángulo de difracción, λ la longitud de onda y n un número natural (ver Figura 15).

Entonces, la intensidad del haz difractado es medida para diversos ángulos, en este caso de 10° a 120° y es mostrada en función del parámetro 2θ . Al deberse este patrón de intensidades a factores principalmente 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\AA , resolución lograda ya que la longitud de onda de de Broglie de electrones muy energéticos es considerablemente menor que aquella de la luz visible (un microscopio óptico permite como máximo una resolución de aproximadamente 300 nm). 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 electrónico 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 óptico.

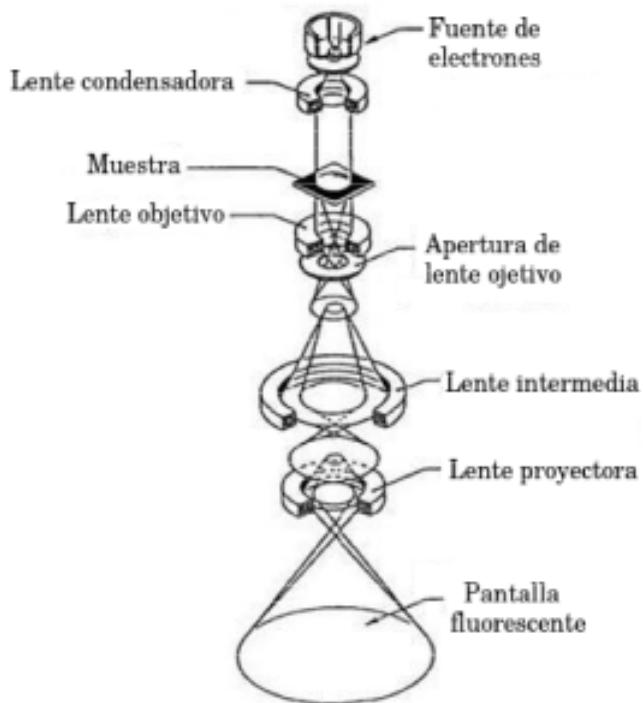


Figura 16: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de transmisión.

Una lente magnética es un dispositivo que permite el foco o la deflección de partículas con carga usando la fuerza de Lorentz. Normalmente formadas por 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 pasa por 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.

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, una serie de anillos en el caso de una muestra policristalina, o discos difusos en el caso de un sólido amorfo. Como el patrón de difracción depende de la estructura de

la muestra y de sus distancias 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.

El TEM empleado en el presente trabajo es uno modelo JEM210 Plus, marca JEOL. Para la emisión de electrones tiene un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) y puede ser operado con un voltaje de hasta 200 kV .

2.4.1. Preparación de las muestras

Como se dijo anteriormente, para poder formar 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 forma un pequeño orificio en la muestra y se consiguen zonas muy delgadas a su alrededor. 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.

El equipo empleado para este tratamiento fue un afinador iónico Gatan PIPS 691.

2.5. Tratamientos térmicos

Para que las láminas obtenidas presenten una estructura cristalina es necesario realizarles un tratamiento térmico. 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°C , y en cuarzo para las cápsulas tratadas a mayor temperatura. Dentro de las cápsulas, la atmósfera era de Ar a 3 mTorr . Para generar esta atmósfera, primero se generó un vacío base dentro de la cámara de $0,3\text{ mTorr}$. Hecho esto, se realizaron tres lavados llenando la cámara hasta presión atmosférica con Ar y luego generando vacío hasta el vacío base nuevamente. Finalizado este proceso, las cámaras eran selladas con una presión interna de 3 mTorr .

El propósito de estos lavados y de la 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 cápsulas, 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 modelo 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 una 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.

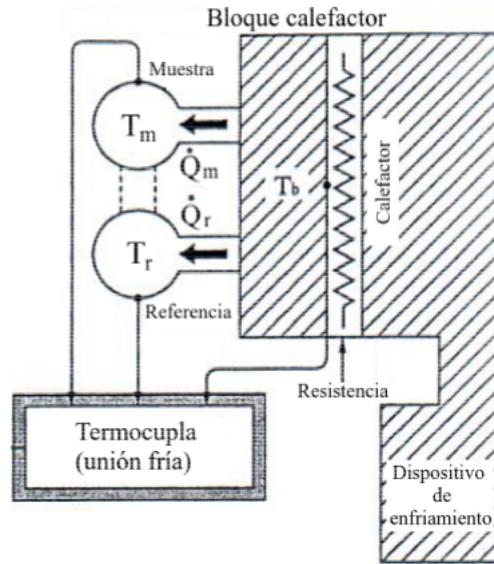


Figura 17: Esquema del DSC empleado.

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 ΔH de la muestra.

En el trabajo se utilizaron panes de aluminio de 5 mm de diámetro, dentro de los cuales se colocaron múltiples trozos de las láminas delgadas hasta alcanzar una masa cercana a los 5 mg.

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 δV 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.

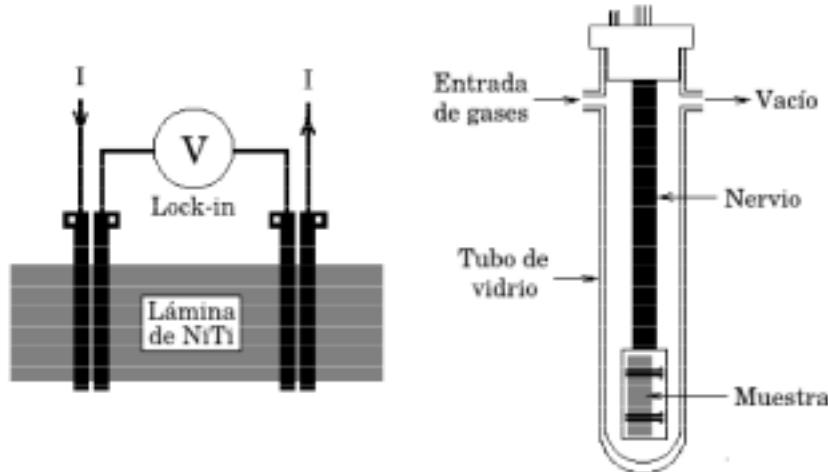


Figura 18: Esquema de el sistema empleado para el método de resistividad por cuatro puntas.

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, además, por cada contacto eléctrico también hay 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 a tierra dentro del tubo.
- 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 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 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 $\sim 10^\circ C min^{-1}$.

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 $8\text{mm} \times 25\text{mm}$ aproximadamente en cada una de las deposiciones.

	Deposición 2	Deposición 3
$P_{Ti}[V]$	200 ± 5	200 ± 5
$P_{Ni}[V]$	125 ± 5	117 ± 5
$P_{Zr}[V]$	90 ± 5	95 ± 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*).

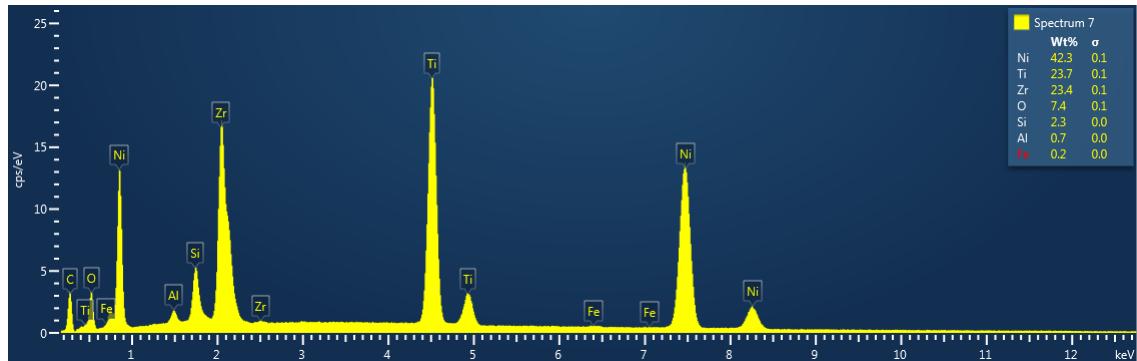


Figura 19: Espectrograma de la cara superior de una muestra de la tercera deposición.

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 ± 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.

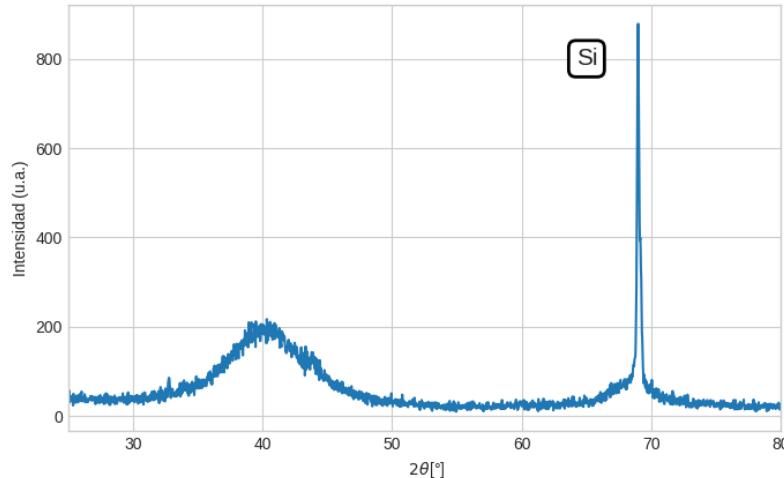


Figura 20: Difractograma de una muestra de la tercera deposición.

3.1.3. Temperaturas de cristalización y energía de activación

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 las 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. En la Figura 21 se muestran los picos exotérmicos observados en las mediciones y se indican las temperaturas donde el pico alcanza el máximo (T_p). Se supuso que la curva de base del DSC es lineal en el rango de temperatura donde se desarrolla el pico correspondiente a la cristalización.

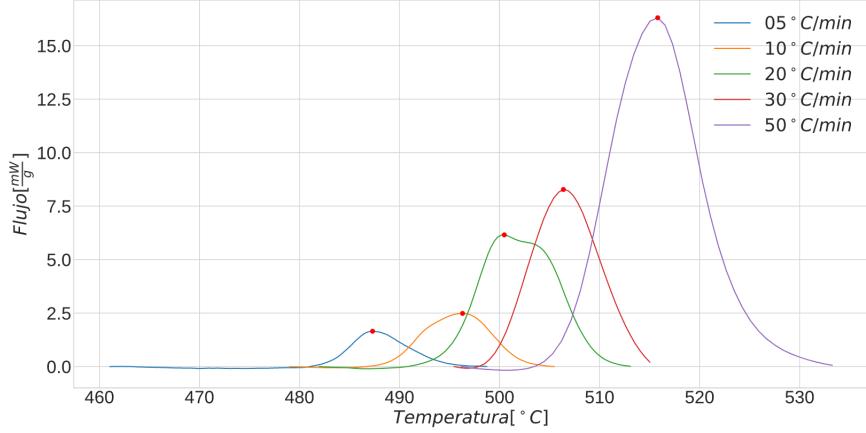


Figura 21: Mediciones de los diferentes picos de DSC para distintas velocidades. El punto rojo indica la temperatura donde el pico alcanza su valor máximo (T_p).

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:

$$T_p^{-1} = -\frac{R}{E_c} \ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) + cte \quad (26)$$

$$T_p^{-1} = -\frac{R}{E_c} \ln\left(\frac{\alpha}{T_p - T_0}\right) + cte \quad (27)$$

Con un ajuste lineal realizado por mínimos cuadrados se obtuvo el valor de E_c a través de la pendiente en cada modelo. Los puntos calculados usando las Ecuaciones 26 y 27 a partir de los medidos junto con los ajustes 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 el método de Augis-Bennet el valor obtenido fue de $410 \pm 30 kJ$.

Agregar
valo-
res de
las
pen-
dien-
tes
con su
error

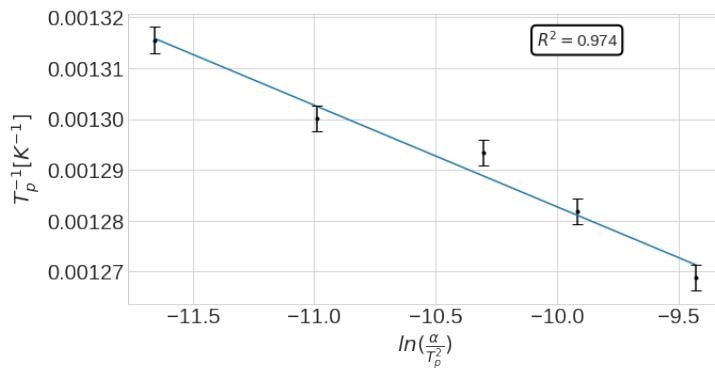


Figura 22: Regresión lineal realizada para la relación de Kissinger.

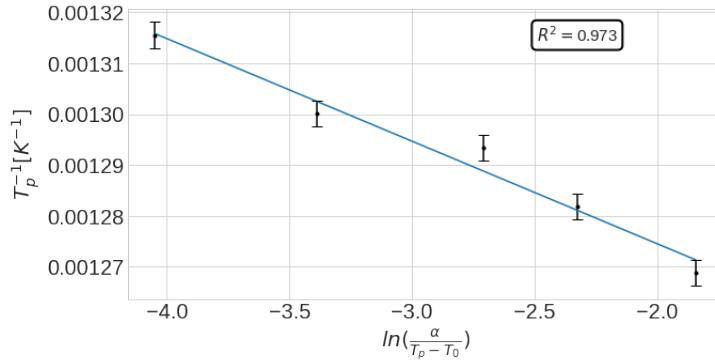


Figura 23: Regresión lineal realizada para la relación de Augis-Bennet.

3.2. Tratamiento térmicos

Para poder estudiar las microestructuras, fases presentes y su relación con la transformación martensítica, las láminas de la segunda y tercera deposición fueron encapsuladas en vacío, con el objetivo de cristalizarlas mediante tratamientos térmicos a 500°C, 600°C, 700°C y 800°C durante 60 min. Es importante notar que las láminas de la segunda deposición tienen una composición ricas en Ni, y por el contrario las láminas de la tercera deposición tienen una composición pobre en Ni. Esto permitió realizar un estudio completo del efecto de los tratamientos térmicos en la láminas de *NiTiZr*. Como contrapartida, algunas dificultades en el proceso de encapsulado, produjeron algún grado de oxidación de las láminas en los tratamientos térmicos a mayor temperatura y además se observó que las láminas se frágilizaron luego de los tratamientos térmicos, por lo cual su manipulación posterior resultó muy difícil.

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 logaritmo 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.

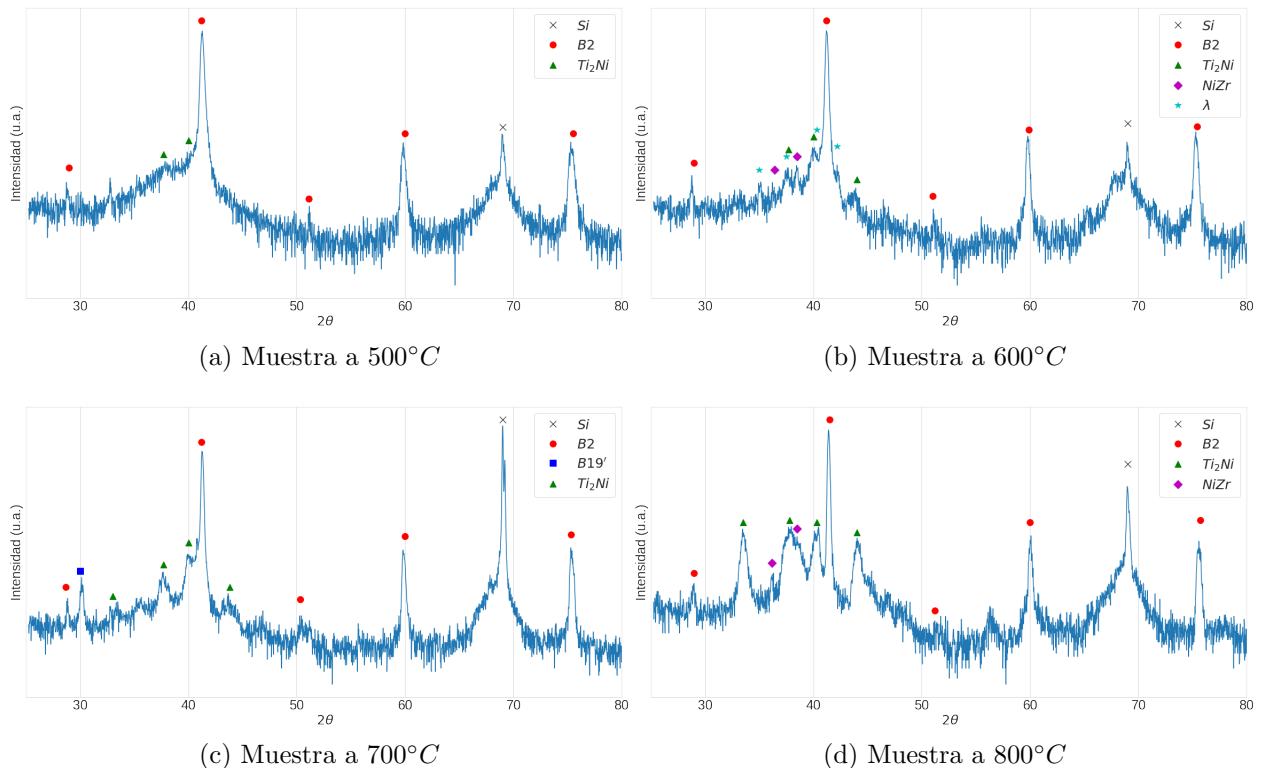


Figura 24: Patrones de difracción para las muestras pobres en Ni .

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 1.3.4, 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 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 y $140\ nm$, rodeados por granos más pequeños de entre 10 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 y $130\ nm$.

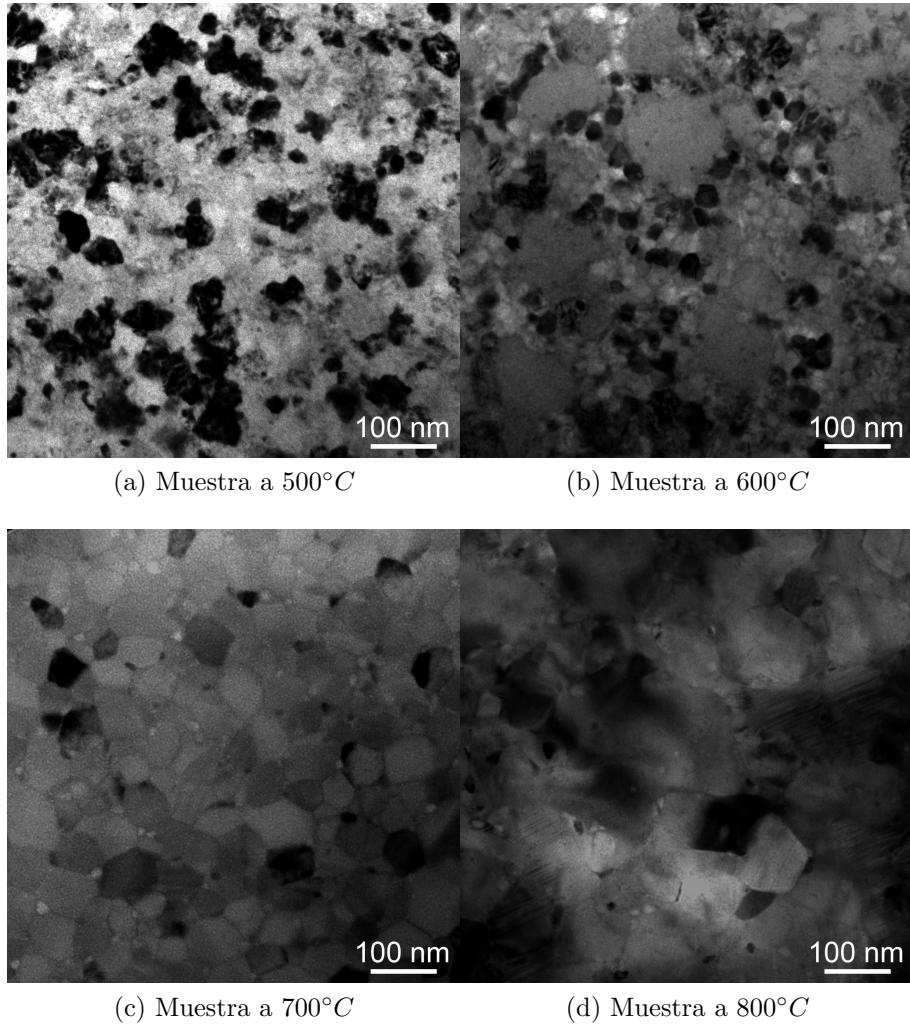


Figura 25: Imágenes de TEM para las muestras pobres en Ni .

En la Figura 26(a) se observa un patrón de difracción de anillos obtenidos para la muestra tratada a $500^{\circ}C$, 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 $600^{\circ}C$, 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 $700^{\circ}C$, 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 $\sim 100nm$ (patrón de difracción en el eje de zona 112).

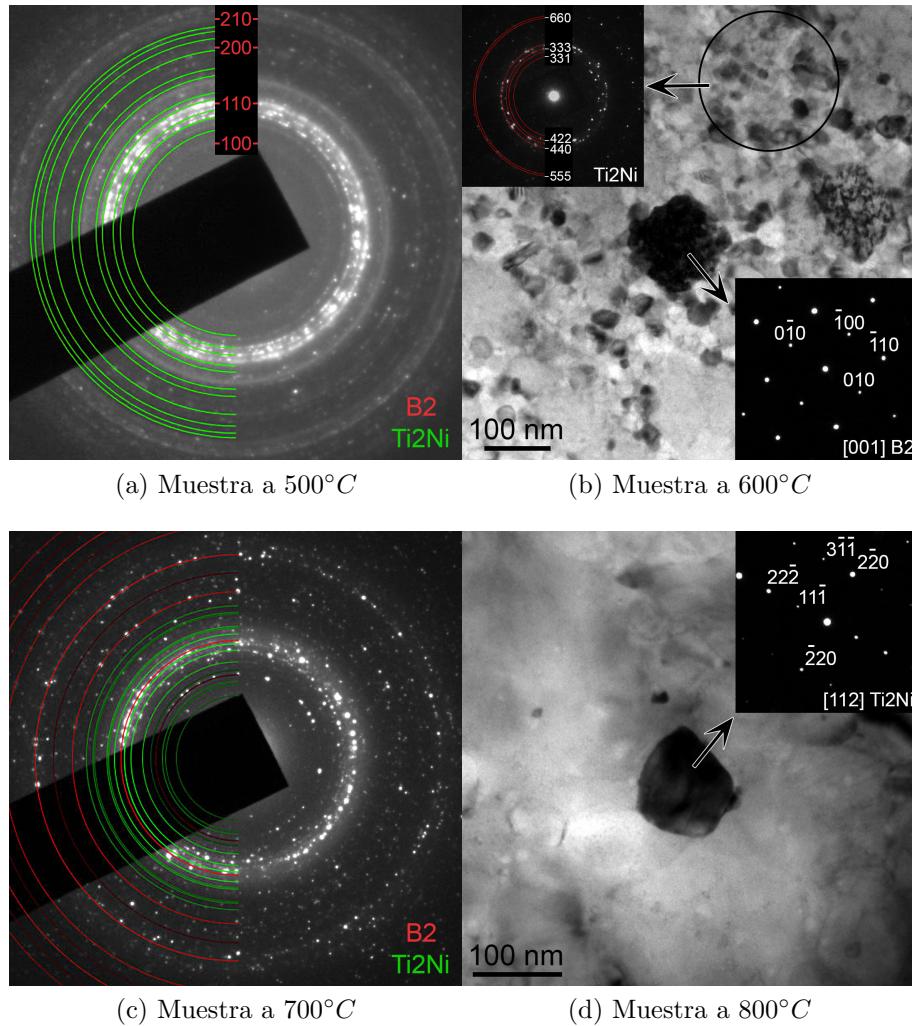


Figura 26: Patrones de difracción de TEM para las muestras pobres en Ni .

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 A.1.

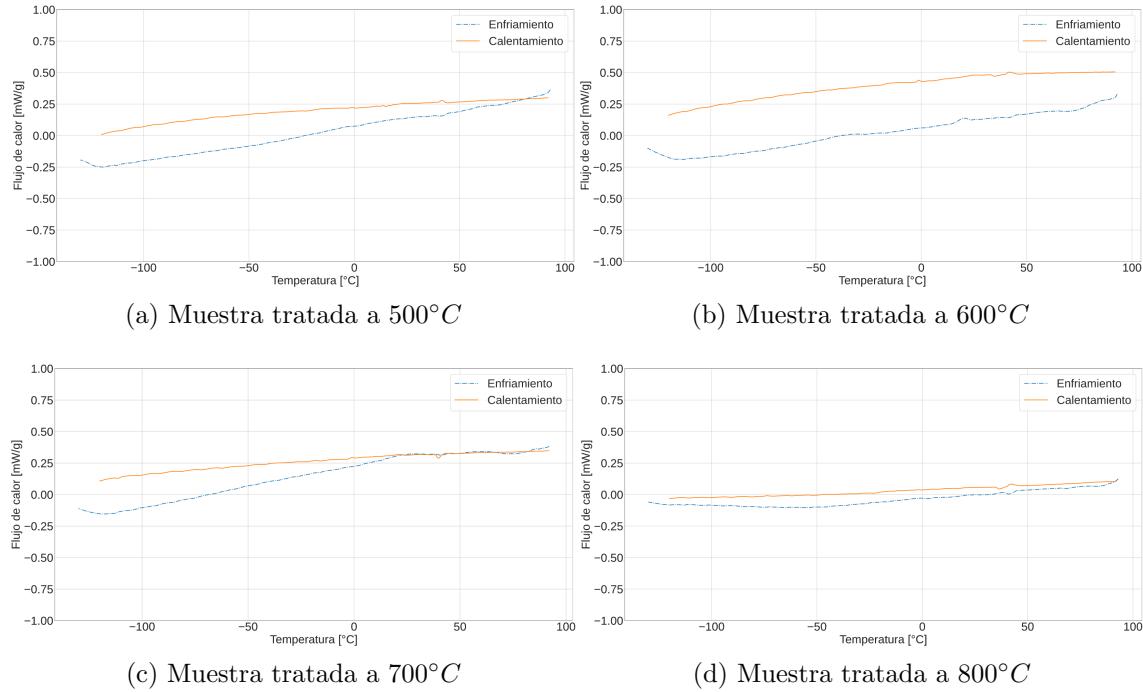


Figura 27: Curvas de DSC para las distintas muestras.

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.

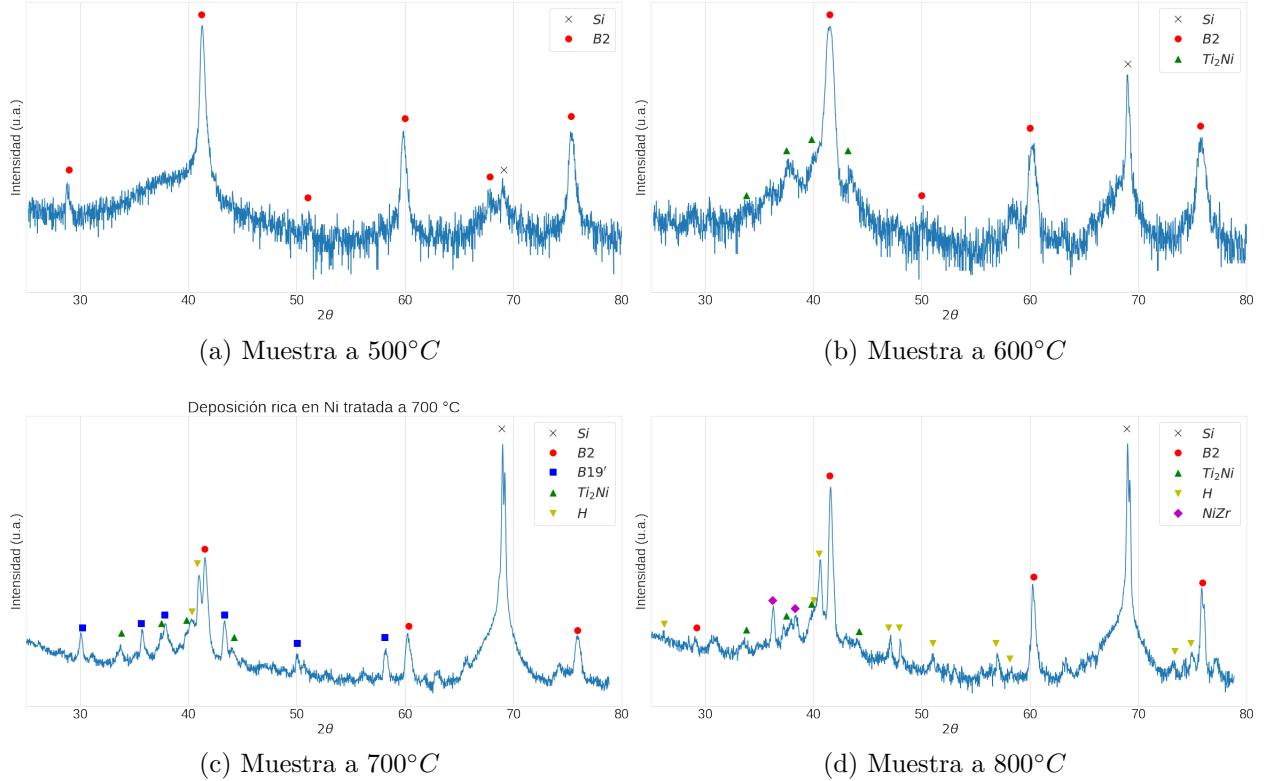


Figura 28: Patrones de difracción de rayos X para las muestras ricas en *Ni*.

En todos los difractogramas puede encontrarse la fase B2, correspondiente a la austenita, siendo esta la única fase existente en la lámina tratada a $500^\circ C$. 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 $700^\circ C$ se observa la fase $B19'$, mientras que en la tratada a $800^\circ C$ 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 $500^\circ C$ y $700^\circ C$. 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 $600^\circ C$ y alcanza los $115 nm$ en la muestra tratada a $700^\circ C$. Por el otro lado, en la muestra tratada $800^\circ C$ 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 .

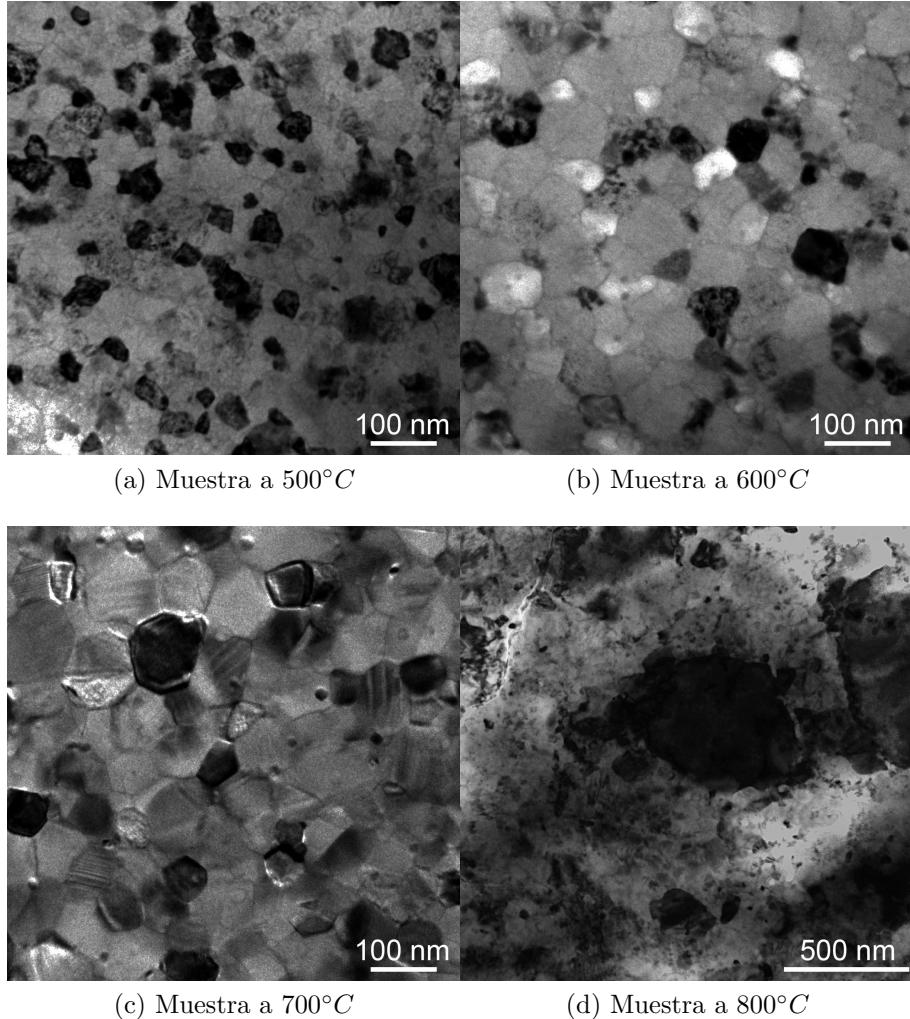


Figura 29: Imágenes de TEM para las muestras ricas en *Ni*.

En la Figura 30(a) se muestra el patrón de anillos de la lámina tratada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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.

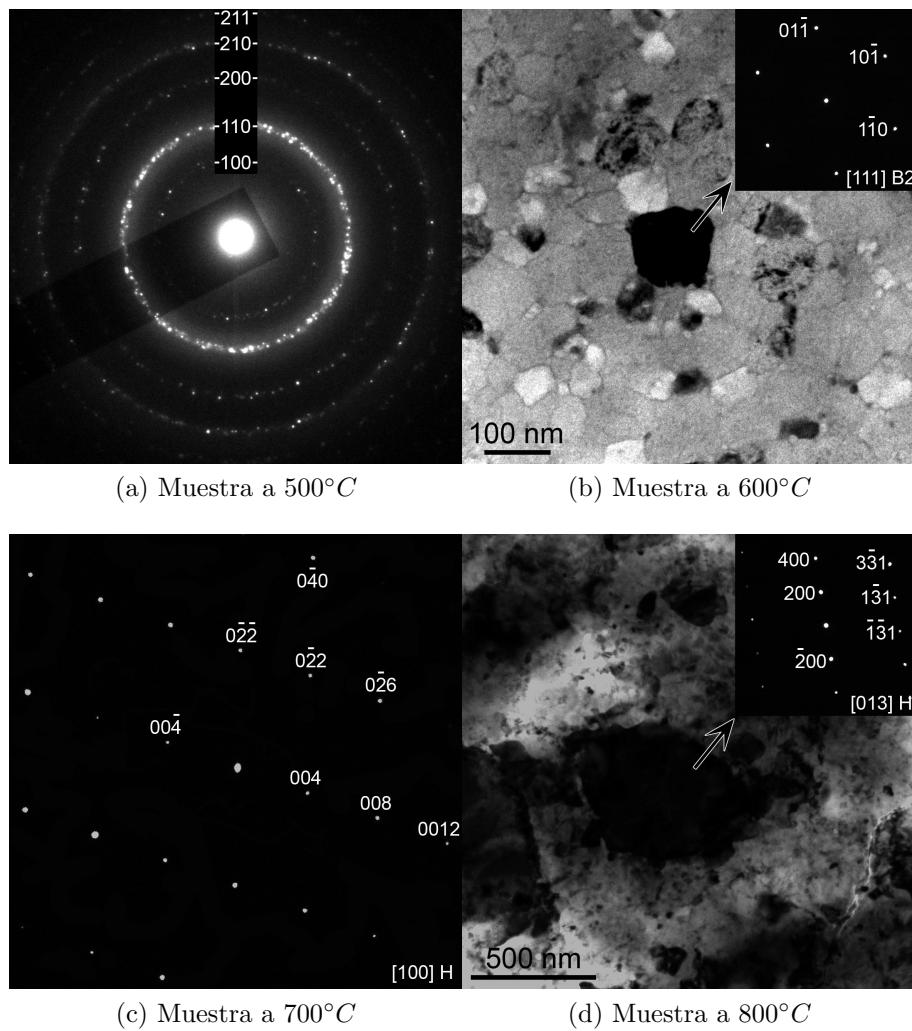


Figura 30: Patrones de difracción TEM para las muestras ricas en Ni.

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

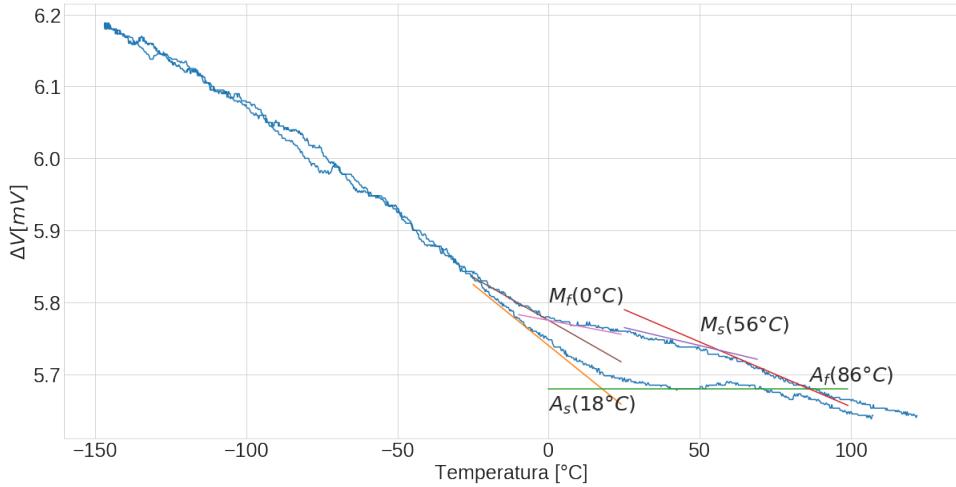


Figura 31: Curva de resistividad para la muestra tratada a $700^{\circ}C$, junto con las rectas usadas para determinar las temperaturas de transformación.

Puntos de interés	Temperatura [° C]
M_s	56 ± 2
M_f	0 ± 2
A_s	18 ± 2
A_f	85 ± 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.

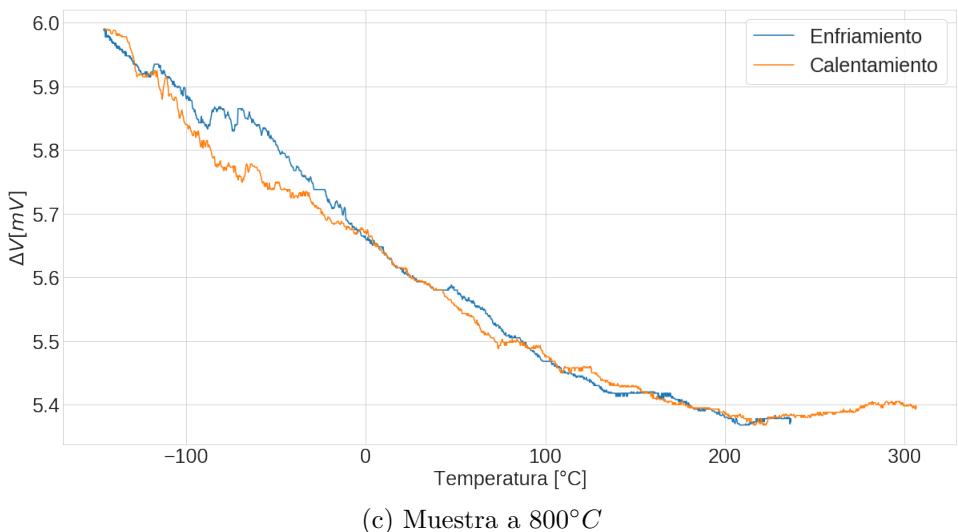
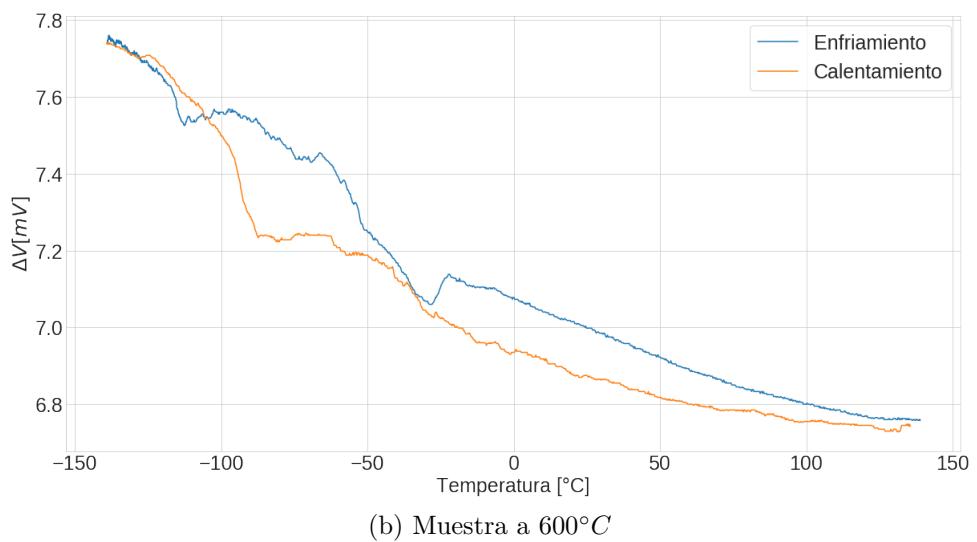
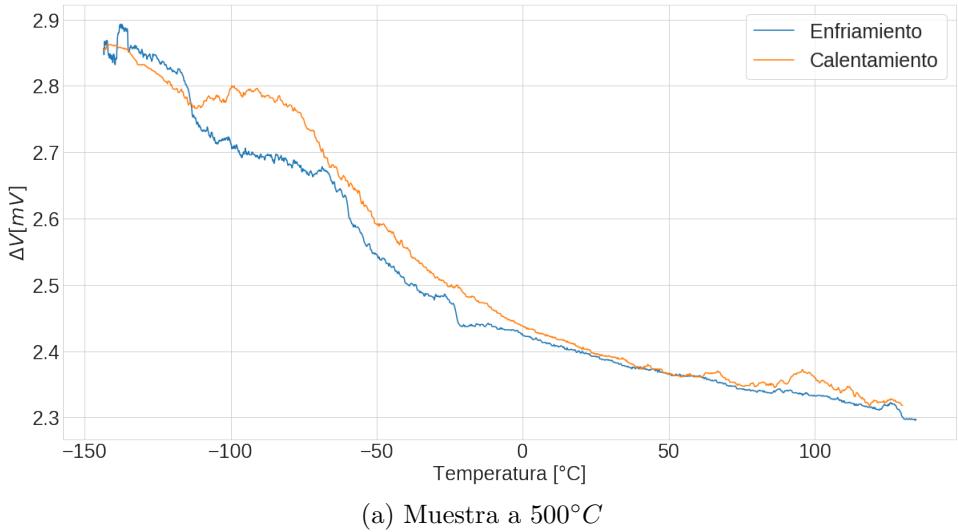


Figura 32: Curvas medidas por el método de resistividad de 4 puntas en las cuales no fue posible hallar en forma precisa la temperatura de transformación **Personalmente, mantendría separada la medición de 700 del resto.**

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 A.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°C , de acuerdo a la medición de resistividad por el método de cuatro puntas, la transformación sucede en un rango de aproximadamente 60°C , mientras que la retransformación tiene lugar en un rango de 70°C . Las causas de este amplio rango de transformación serán discutidas en la próxima sección.

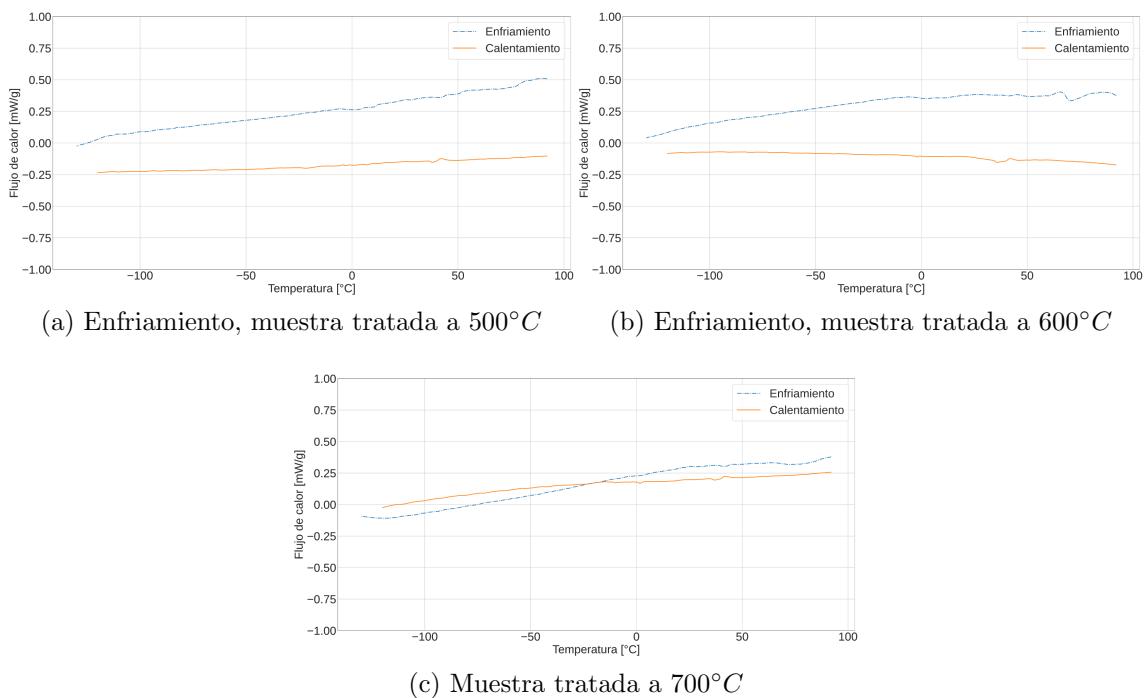


Figura 33: Curvas de DSC para muestras ricas en Ni tratadas a diferentes temperaturas

4. Discusión

TO WRITE: Poner una intro

4.1. Energía de activación

Xiaoyang Yi et al [27] en 2018 determinaron la energía de activación, a través del método de Kissinger, para diversas composiciones de $NiTiZr$ en cintas producidas a través del método de solidificación rápida. Estos valores son reproducidos en la tabla 6.

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 [28] para cintas generadas por melt-spinning con una composición de $Ni_{49,6}Ti_{30,9}Zr_{19,5}$ determinó mediante el método de Kissinger $E_c = 449 \pm 5 \text{ kJ/mol}$

Por otra parte, Malvasio en 2017 [15], en láminas delgadas obtenidas por deposición mediante magnetrón sputtering en la aleación binaria ($Ni_{54,2}Ti_{45,8}$), obtuvo una energía de activación de $E_c = 300 \pm 30 \text{ kJ/mol}$ tanto por el método de Kissinger como por el método de Augis-Bennet.

En el presente trabajo se determinó la energía de activación de láminas delgadas de $NiTiZr$ producidas por magnetrón sputtering para la composición rica en Ni ($Ni_{50,4}Ti_{30,8}Zr_{18,9}$) y se obtuvieron valores de $E_c = 420 \pm 30 \text{ kJ}$ por el método de Kissinger y de $E_c = 410 \pm 30 \text{ kJ}$ por el método de Augis-Bennet. Si bien estos valores son levemente inferiores a los determinados por Xiaoyang Yi et al., son notoriamente mayores que los obtenidos en la aleación binaria. La leve diferencia entre los valores determinados en este trabajo con los valores obtenidos por Xiaoyang Yi et al. ([28] y [27]) puede ser entendida teniendo en

cuenta las diferentes técnicas de producción. Estas diferencias en los valores de la energía de activación causado por los procesos de producción, ya fueron mostrados en la aleación binaria [?].

4.2. Fases halladas

4.2.1. Pobre en *Ni*

Con el objetivo de conocer las fases presentes se realizaron los estudios de difracción por rayos X y se tomaron imágenes mediante TEM. En la Tabla 7 se resumen las distintas fases halladas y los tamaños de grano vistos para cada una de las muestras sometidas a un tratamiento térmico.

Temperatura del tratamiento [$^{\circ}C$]	Fases halladas	Tamaño de grano [nm]
500	B2 - Ti_2Ni	10 a 50
600	B2 - Ti_2Ni - $NiZr$ - λ	110 a 140 - 10 a 30
700	B2 - Ti_2Ni - B19'	~ 90
800	B2 - Ti_2Ni - $NiZr$	20 a 130

Cuadro 7: Fases halladas y tamaño de grano para cada tratamiento térmico en la deposición pobre en *Ni*.

Es esperable en estos casos hallar las fases Ti_2Ni y B2, ya que como se ve en la Figura 4 en la Sección 1.3, estas son las fases de equilibrio para la aleación binaria. También es posible que junto con la fase Ti_2Ni esté la fase Ti_4Ni_2O . Esta suposición es apoyada por el hecho que las muestras al finalizar el tratamiento térmico presentaban una capa superficial de óxido. Es necesario marcar que los picos de rayos X, en las muestras tratadas a $700^{\circ}C$ y $800^{\circ}C$, pertenecientes a la ya mencionada fase Ti_2Ni son más anchos que lo normal. Dicho ensanchamiento podría deberse a que el *O* varía levemente el parámetro de red, apoyando la suposición de la presencia de la fase Ti_4Ni_2O , o bien puede deberse a que átomos de *Zr* ocuparon el lugar de átomos de *Ti*, variando así los parámetros de red. Todas estas fases halladas, coinciden con aquellas presentadas en [27], aunque no en forma exacta su combinación. Dicha variación probablemente se deba a las formas distintas de generar la aleación.

Los tamaños de grano aumentan, como es esperado, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. La distribución bimodal que se observa en la muestra tratada a $600^{\circ}C$ se debe a la cristalización de la fase B2 en una región adyacente a la cristalización de la fase Ti_2Ni . Esta condición se repite asimismo en el resto de las muestras a distintos tratamientos, mas no es apreciable ya que todas las fases presentes tienen un tamaño de grano similar. Estos tamaños de grano así mismo coinciden con aquellos informados por [23].

4.2.2. Rica en Ni

Temperatura del tratamiento [$^{\circ}C$]	Fases halladas	Tamaño de grano [nm]
500	B2	~ 70
600	B2 - Ti_2Ni	~ 90
700	B2 - Ti_2Ni - B19' - H	~ 115
800	B2 - Ti_2Ni - H - $NiZr$	50 a 500

Cuadro 8: Fases halladas para cada tratamiento térmico en la deposición 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 $NiTiHf$, que ha sido más estudiada y presenta estructuras similares [21].

En todas las muestras se observan las fases B2 y Ti_2Ni , sin embargo ningún otro estudio reporta esta muestra, con lo cual es esperable que en realidad se trate de Ti_4Ni_2O , 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 $700^{\circ}C$, fase también reportada por Santamarta en 2013, tanto para la aleación $NiTiHf$ como para $NiTiZr$.

La fase H, es reportada en todos los trabajos vistos para contrastar resultados. [21] [3] [8] [29].

En la muestra tratada a $800^{\circ}C$ se halló la fase $NiZr$, que no fue reportada en ningún otro caso.

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. Si bien en la muestra tratada a $800^{\circ}C$ se observa un cambio en el flujo entre $0^{\circ}C$ y $-100^{\circ}C$ asociable a dicha transformación en el enfriamiento, este cambio en el flujo debería también apreciarse en el calentamiento para ser tenida en cuenta.

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[26]. Así mismo, el bajo tamaño de grano

Similares conclusiones pueden hallarse por Waitz en 2007 y 2008 [24][25]. 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 $500^{\circ}C$ 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 $700^{\circ}C$ se observa una transformación de 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.

Falta un análisis de DSC de la muestra tratada a $800^{\circ}C$, medición que no pudo ser hecha debido a la pandemia de COVID-19. Sin embargo, en vista que en ninguna de las otras muestras se apreció un cambio de fase en el flujo de calor ni tampoco se vio para esta muestra un cambio en la resistividad, es poco probable que dicha medición de ser realizada arrojase nueva información.

No
estoy
muy
seguro
de
esto

5. Conclusión

En el presente se estudiaron diversas propiedades de láminas delgadas de *NiTi* dopadas con *Zr*, tanto ricas como pobres en *Ni*. Particularmente se prestó atención a las transformaciones de fase, la estructura de las muestras a temperatura ambiente y su energía de activación.

Se realizaron tres deposiciones en las que se obtuvieron láminas delgadas de aproximadamente $8\text{mm} \times 25\text{ mm}$ en estado amorfo por la técnica de co-sputtering. En este paso se utilizaron simultáneamente un blanco de *Ti*, uno de *Ni* y uno de *Zr*.

La primer deposición no pudo ser estudiada debido a un desperfecto en el funcionamiento del equipo. Mediante un análisis por EDS-SEM, se logró determinar que las muestras de la segunda deposición eran ricas en *Ni* con una composición de 50,4 %*Ni*, 30,8 % *Ti* y 18,9 % *Zr*, mientras que las de la tercera deposición eran pobres en *Ni*, con una composición de 46 %*Ni*, 33,2 % *Ti* y 20,8 % *Zr*.

Se estudió la energía de activación de las muestras ricas en *Ni*. Para dicho estudio se midió el flujo de calor para distintas velocidades de calentamiento y empleando los modelos de Augis-Bennet y de Kissinger se obtuvieron los valores de $410 \pm 30\text{ kJ}$ y $420 \pm 30\text{ kJ}$, respectivamente. Valores coincidentes entre sí dentro del margen de error y comparables con los informados por otros autores.

Ambas tandas fueron tratadas térmicamente por una hora a 500, 600, 700 y 800°C en una atmósfera controlada de *Ar*, para estudiar luego las características de la transformación martensítica.

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

6. Bibliografía

- [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_XTi_{80-X}Zr₂₀ Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 5:444–456, 2019.
- [4] 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.
- [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 Ni_{50.3}Ti_{29.7}Zr₂₀ 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 NiZr₂, 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] Waitz T, Antretter T., et al. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins. [Journal of the Mechanics and Physics of Solids](#), 55:419–444, 2007.
- [25] Waitz T, Antretter T., et al. Size effects on martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi shape memory alloys. [Materials Science and Technology](#), 24(8):934–940, 2008.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.

A. Apéndice

A.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.

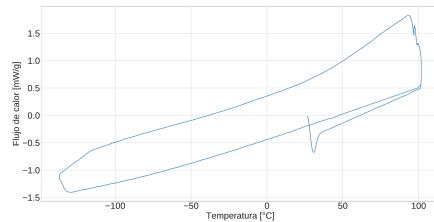


Figura 34: Medición de DSC para la muestra pobre en Ni tratada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

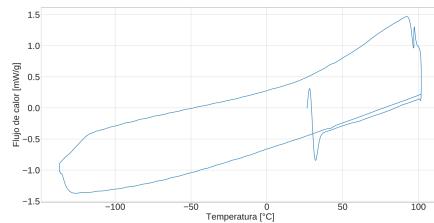


Figura 35: Medición de DSC para la línea de base.

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

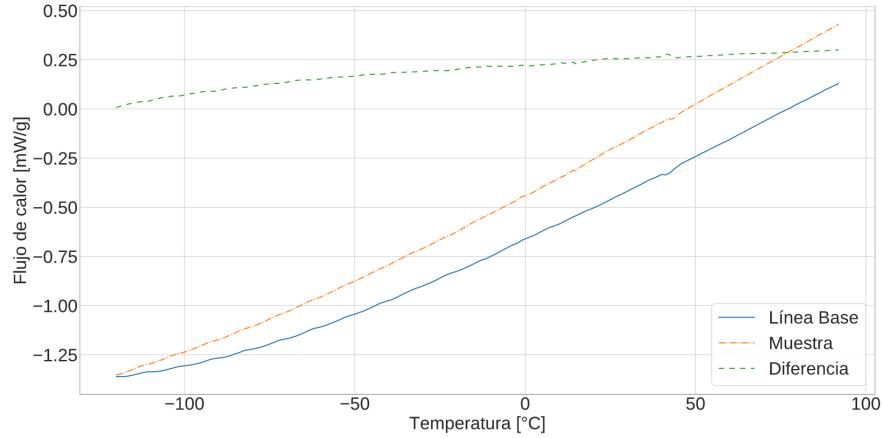


Figura 36: Comparación entre medición, línea de base y su diferencia.

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

A.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.