

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

Fernando Del Fedele

27 de marzo de 2021

Contenido I

1 Introducción

- Materiales con memoria de forma
- Materiales con memoria de forma de alta temperatura
- Objetivo
- Transformación martensítica

2 Técnicas experimentales

- Deposición por magnetrón sputtering
- Microscopía electrónica de barrido
- Difracción por rayos X
- Microscopía electrónica de transmisión
- Calorimetría diferencial de barrido
- Resistividad por el método de cuatro puntas

3 Resultados obtenidos

Contenido II

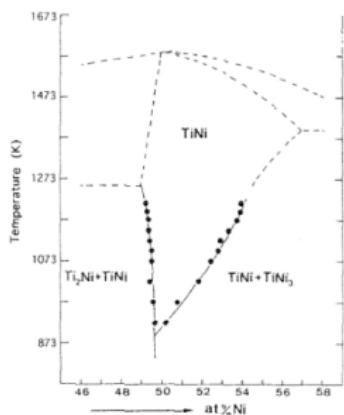
- Deposición de las láminas
- Energía de activación
- Pobres en *Ni*
- Ricas en *Ni*

Materiales con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma, conocidas 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. Entre sus propiedades, se encuentran:

- Superelasticidad
- Alta capacidad de amortiguamiento
- Alta relación entre la potencia entregada y su peso

Aleación Niquel-Titanio



A las propiedades ya mencionadas, la aleación *NiTi* adicionalmente posee:

- Alta vida útil antes de sufrir fatiga
- Resistencia a la corrosión
- Biocompatible

Figura: Diagrama de fases de NiTi centrado en 50 %.

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 $T > 100^{\circ}\text{C}$.

Lo más común a es a *NiTi* agregarle *Pd* o *Pt* en detrimento del *Ni*, pero recientemente se encontró que *Hf* o *Zr* en lugar del *Ti* tienen efectos aún mayores en la temperatura a menor costo relativo.

Introducción

Técnicas experimentales
Resultados obtenidos

Materiales con memoria de forma

Materiales con memoria de forma de alta temperatura

Objetivo

Transformación martensítica

Objetivo

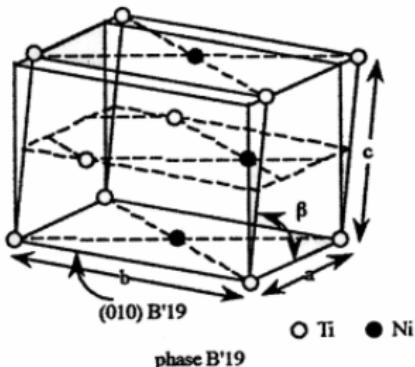
El objetivo del presente estudio es, sabiendo que la aleación *NiTi* presenta el efecto de memoria de forma, agregarle *Zr* en detrimento del *Ti* con la expectativa que las temperaturas en las cuales sucede el efecto de memoria de forma sean superiores a los 100°C. El material se estudia en forma de láminas delgadas depositadas mediante magnetrón sputtering.

Transformación martensítica

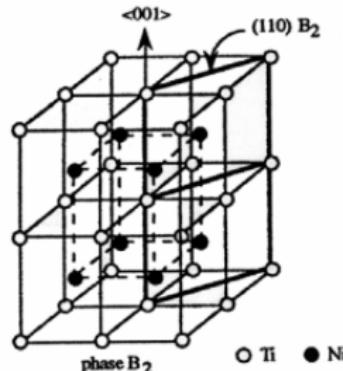
La causa del efecto de memoria de forma es la transformación martensítica. Sus propiedades son

- Transformación de estado sólido
- Primer orden
- Sin difusión atómica
- Desplazamiento de los átomos del orden de 1 Å
- Los átomos mantienen relación con sus vecinos cercanos

Usualmente la fase existente a mayor temperatura, llamada fase matriz o austenita, es cúbica, mientras que la fase de menor temperatura, llamada martensita debe tener menor simetría que la fase matriz, esto es, debe ser monoclínica u ortorrómbica. En el caso de *NiTi* la austenita es la fase B2 y la martensita, la B19'.

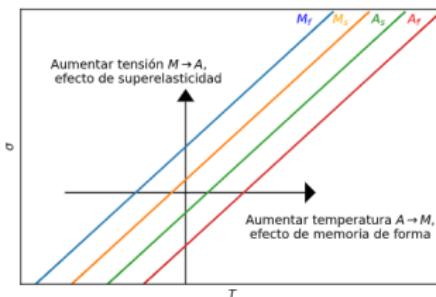
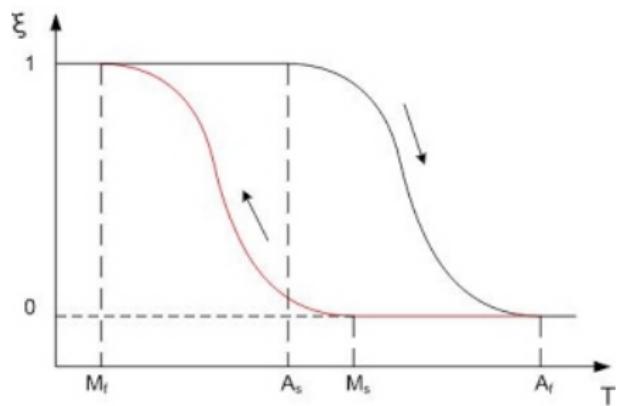


(a) Fase B19'.

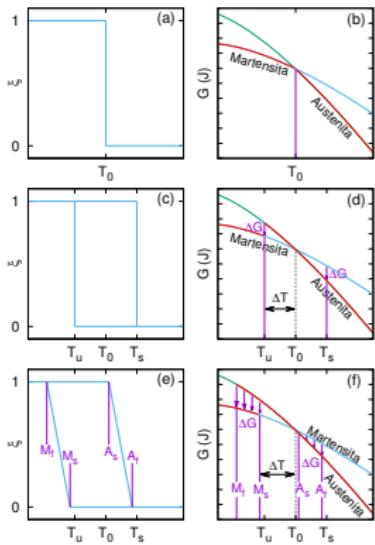


(b) Fase B₂.

Temperatura de la transformación



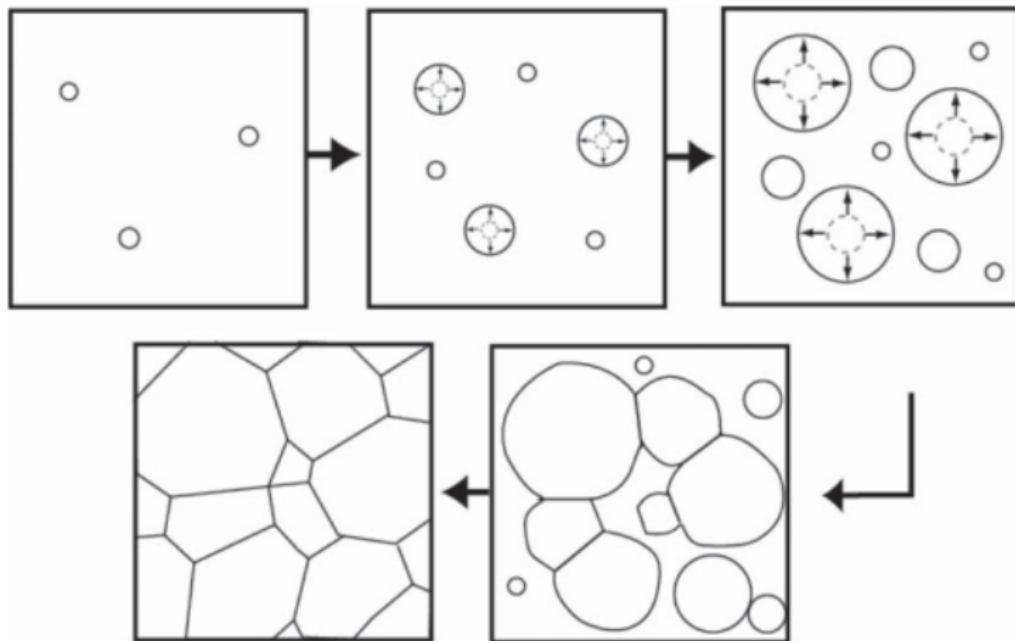
Termodinámica de la transformación



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)

Cristalización



Deposición por magnetrón sputtering

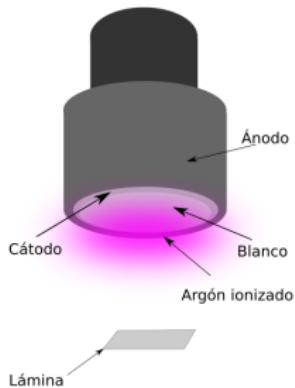


Figura: Esquema magnetrón sputtering.

Foto de la cámara

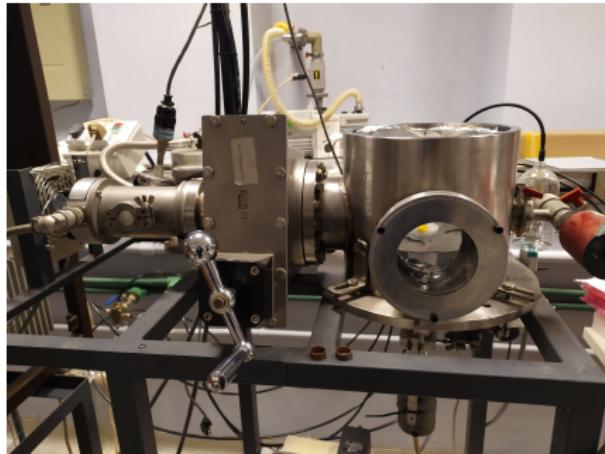


Figura: Esquema magnetrón sputtering.

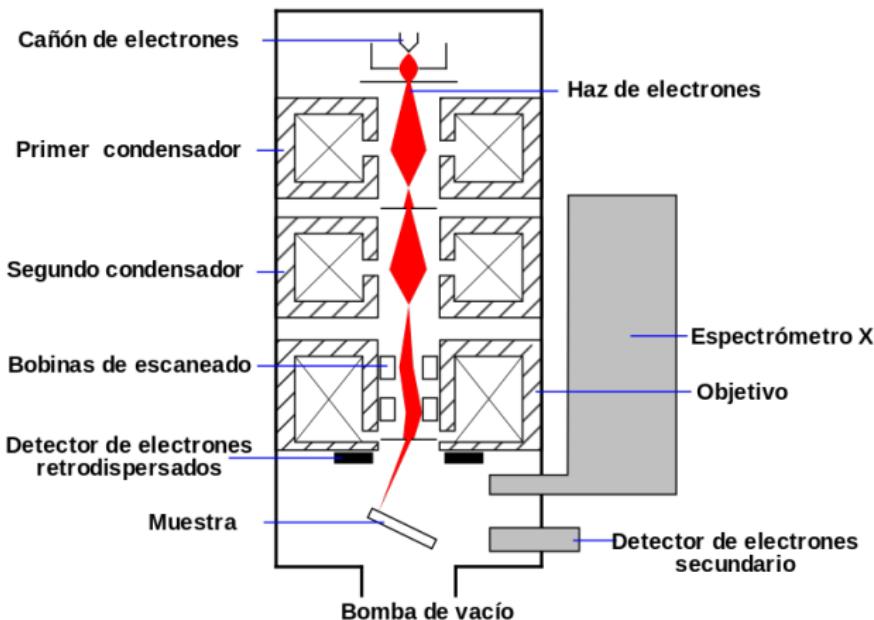


Figura: Esquema microscopio electrónico de barrido.

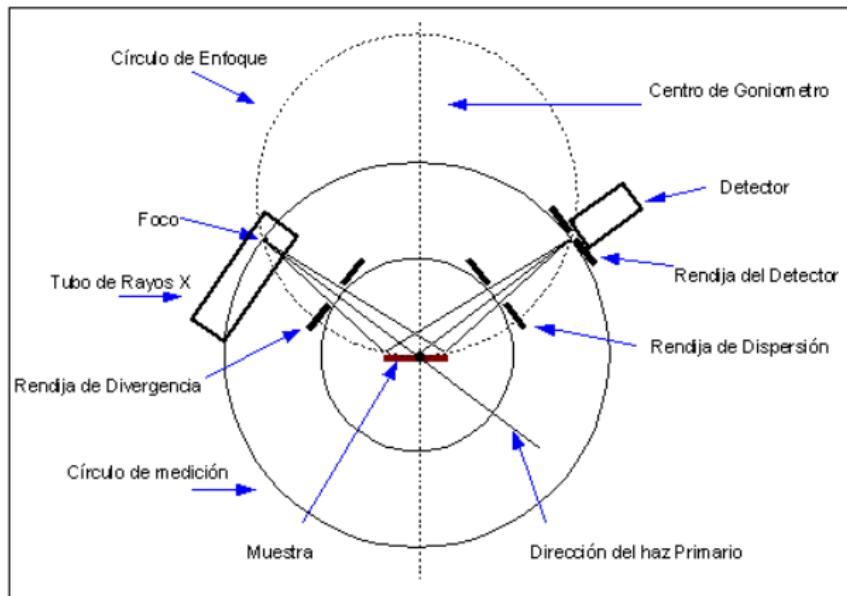


Figura: Esquema del dispositivo tipo Bragg-Brentano.

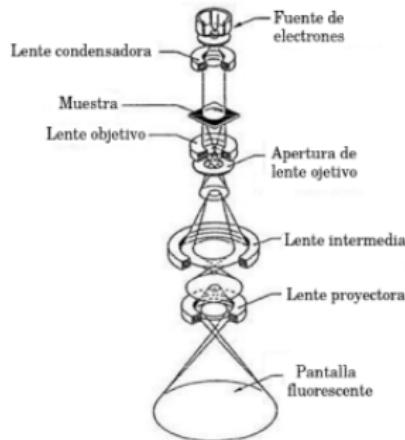


Figura: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de transmisión

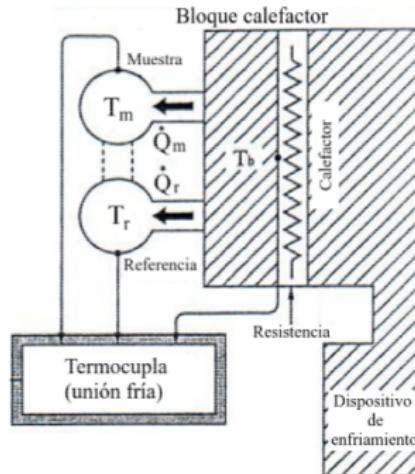


Figura: Esquema del DSC empleado.

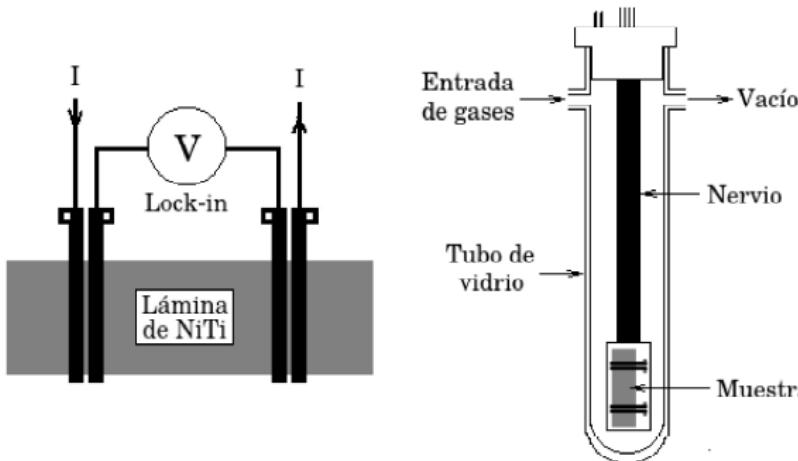


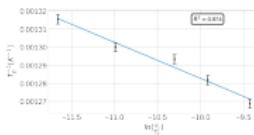
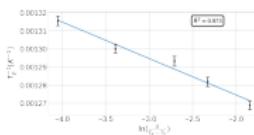
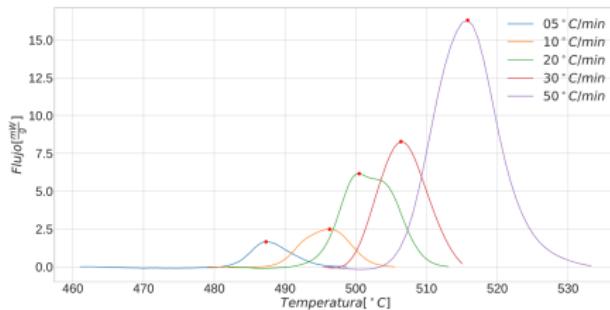
Figura: Esquema del sistema empleado para el método de resistividad por cuatro puntas.

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

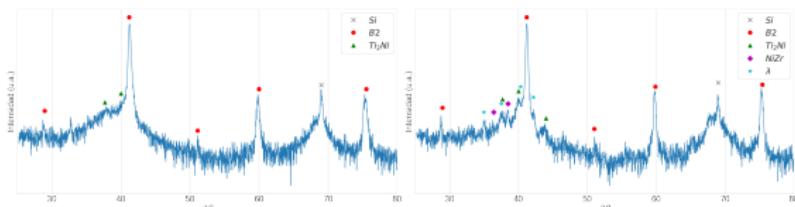
Cuadro: Composición determinada para ambas deposiciones.

Introducción
Técnicas experimentales
Resultados obtenidos

Deposición de las láminas
Energía de activación
Pobres en Ni
Ricas en Ni

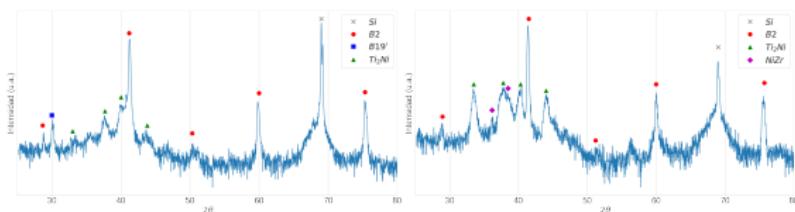


Fases obtenidas



(a) Muestra a 500° C

(b) Muestra a 600° C

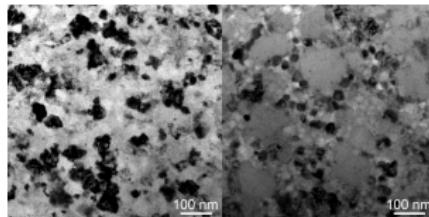


(c) Muestra a 700° C

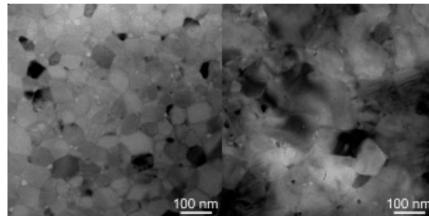
(d) Muestra a 800° C

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

Imágenes obtenidas por TEM

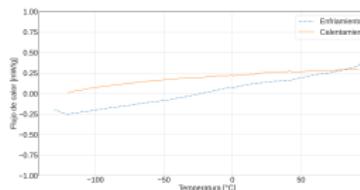


(a) Muestra a (b) Muestra a
500 °C 600 °C

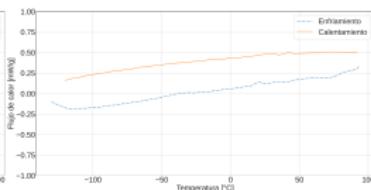


(c) Muestra a (d) Muestra a
700 °C 800 °C

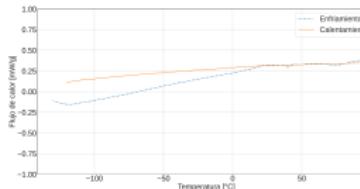
Curvas de DSC



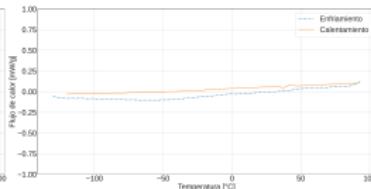
(a) Muestra tratada a
 500°C



(b) Muestra tratada a
 600°C



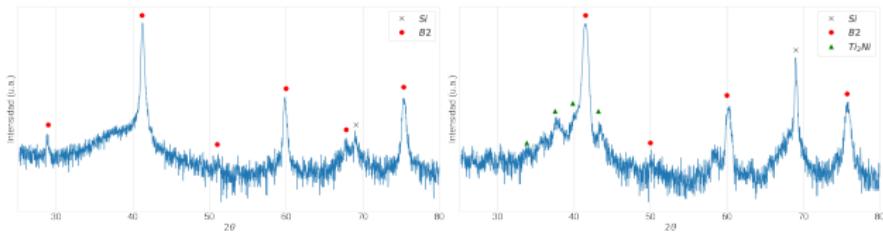
(c) Muestra tratada a
 700°C



(d) Muestra tratada a
 800°C

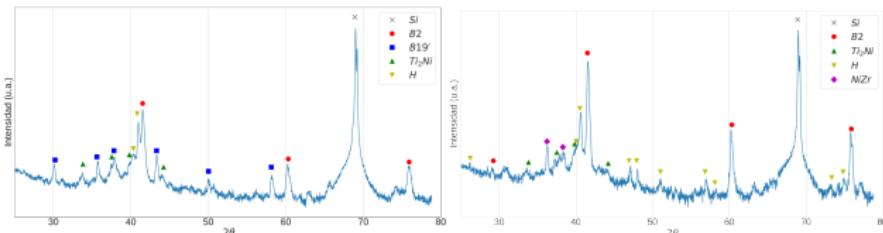
Figura: Curvas de DSC para las distintas muestras

Fases obtenidas



(a) Muestra a $500^{\circ}C$

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

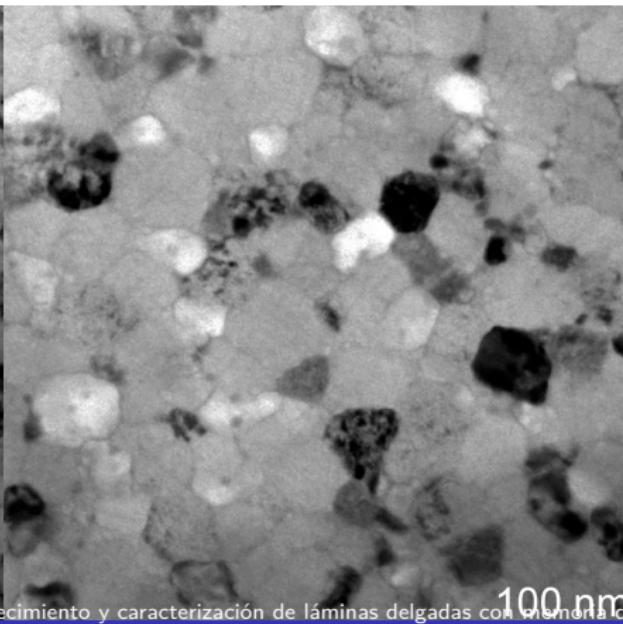
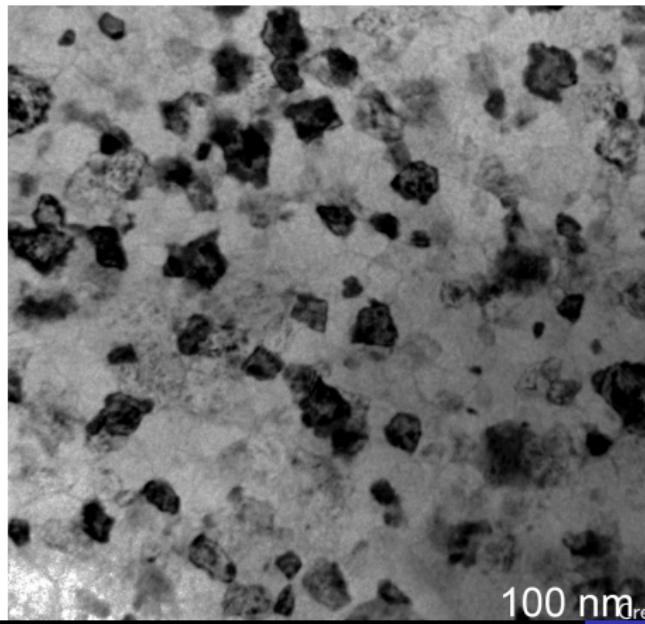


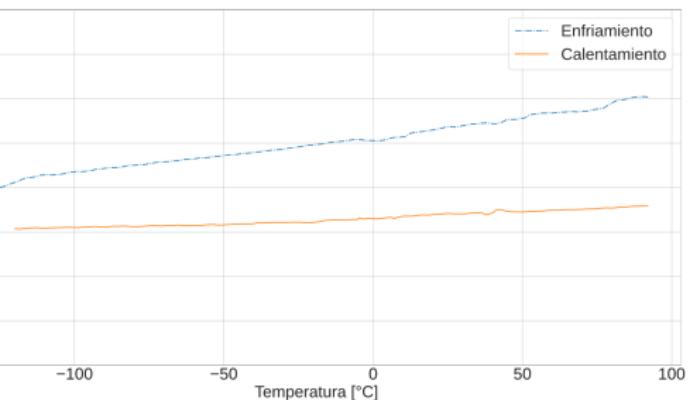
(c) Muestra a $700^{\circ}C$

(d) Muestra a $800^{\circ}C$

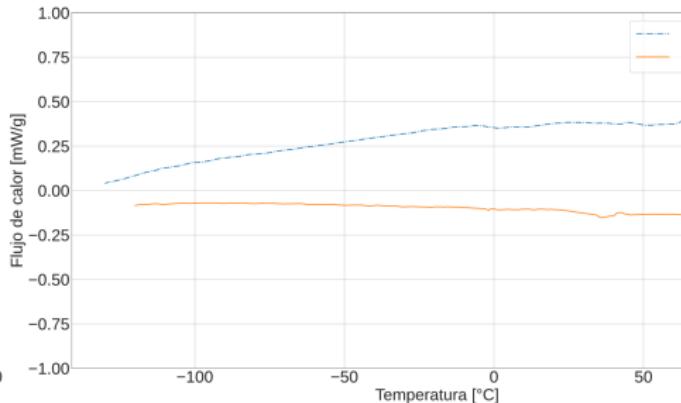
Figura: Patrones de difracción para las muestras pobres en Ni.
Fernando Del Fedele

Imágenes obtenidas por TEM

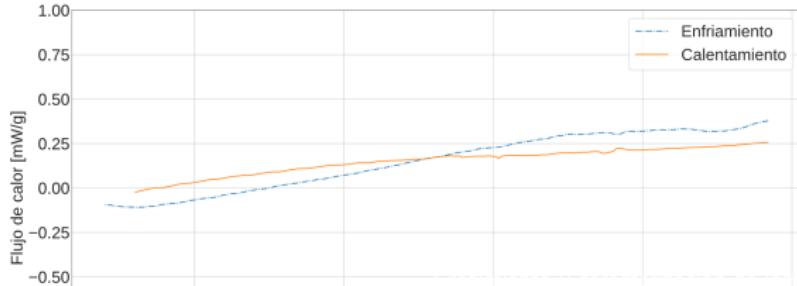




(a) Enfriamiento, muestra tratada a 500°C



(b) Enfriamiento, muestra tratada a 600°C



Introducción
Técnicas experimentales
Resultados obtenidos

Deposición de las láminas
Energía de activación
Pobres en Ni
Ricas en Ni

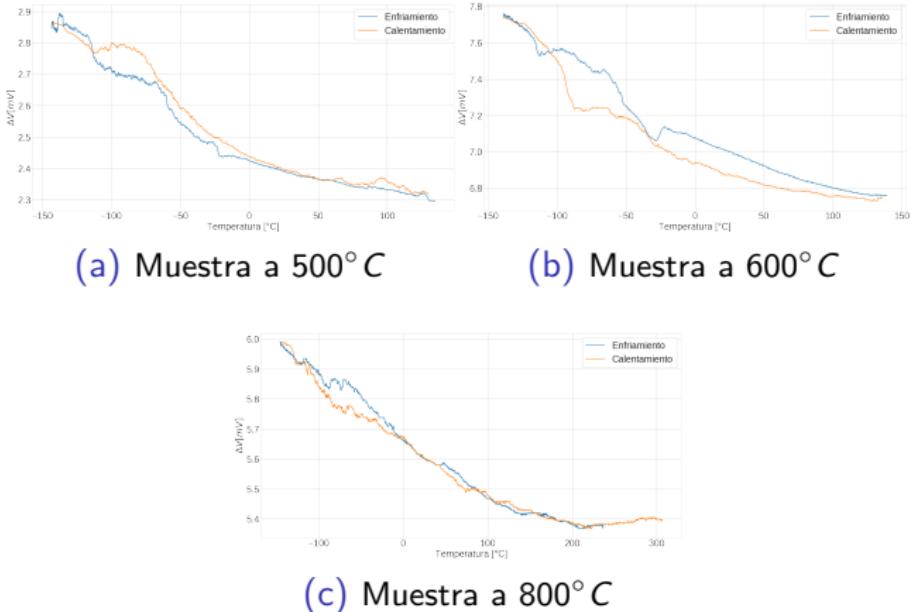


Figura: Curvas medidas por el método de resistividad de cuatro puntas en las cuales no fue posible hallar en forma precisa las temperaturas de transformación