

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

Autor: Fernando Del Fedele

Director: Lucio Isola

Codirector: Bruno Malvasio

Universidad Nacional de Rosario

24 de abril de 2021

# Contenido I

## 1 Introducción

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

## 2 Técnicas experimentales

- Deposición por magnetrón sputtering
- Microscopía electrónica de barrido
- Tratamientos térmicos
- Difracción por rayos X
- Microscopía electrónica de transmisión
- Calorimetría diferencial de barrido

## Contenido II

- Resistividad por el método de cuatro puntas

### 3 Resultados obtenidos y discusión

- Deposición de las láminas
- Energía de activación
- Pobres en *Ni*
  - Fases obtenidas
  - Temperaturas de transformación
- Ricas en *Ni*
  - Fases obtenidas
  - Temperaturas de transformación

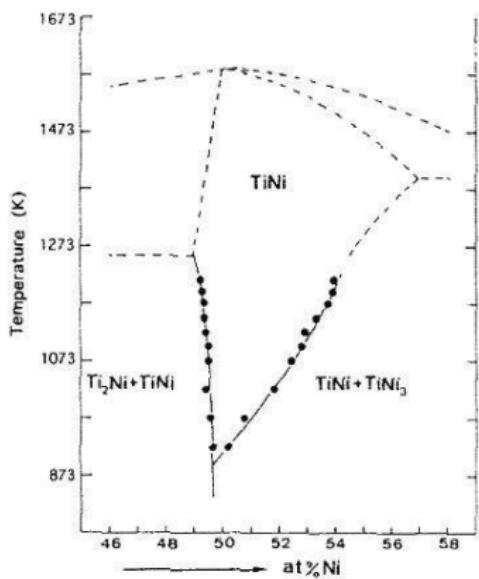
### 4 Conclusión

## 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

## Materiales con memoria de forma de alta temperatura

Las aplicaciones actuales de los SMA están limitadas por debajo de los  $100^{\circ}\text{C}$ . 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  $T > 100^{\circ}\text{C}$ .

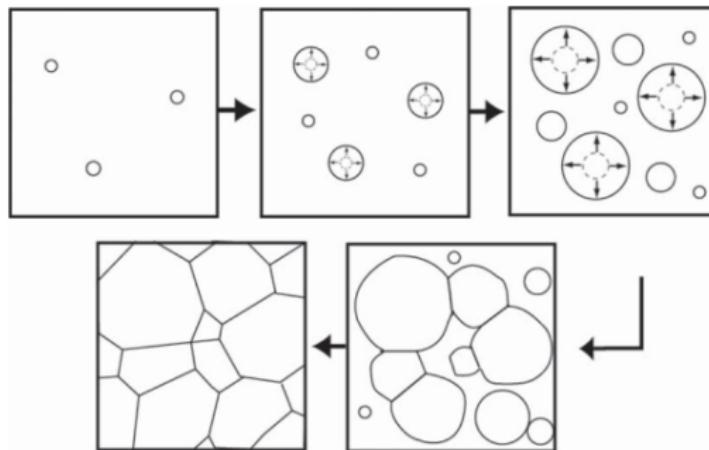
Lo más común a es a *NiTi* agregarle *Pd* o *Pt* en detrimento del *Ni*, pero recientemente se encontró que *Hf* o *Zr* en lugar del *Ti* tienen efectos aún mayores en la temperatura a menor costo relativo.

# Objetivo

El objetivo del presente estudio es caracterizar láminas delgadas de  $NiTiZr$ , cuando estas son generadas mediante el método de magnetrón sputtering. En particular, se estudian las propiedades relacionadas con la transformación martensítica y con el proceso de cristalización.

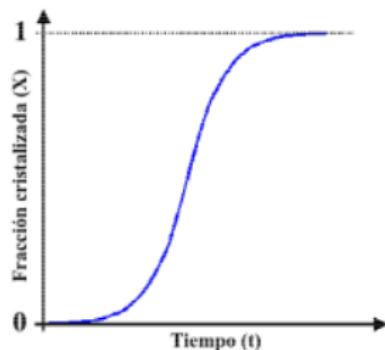


# Cristalización



Esquema de nucleación y crecimiento.

## Ecuación de Johnson-Mehl



La ecuación de Johnson-Mehl es una primera aproximación a este funcionamiento:

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

Siendo  $I$  la velocidad de nucleación constante.

Esquema cristalización en función del tiempo

## Modelo de Avrami

A valores cercanos de  $t$  a 0 recuperamos la ecuación de Johnson-Mehl, pero para valores altos, tendremos

$$X = 1 - \exp \left\{ -\frac{4}{3}\pi N_0 \nu^3 t^3 \right\} \quad (2)$$

Cuya forma genérica es de la forma

$$1 - e^{-(kt)^n}, k = f e^{-\frac{E_c}{RT}} \quad (3)$$

Siendo  $n$  el coeficiente de Avrami,  $f$  el factor de frecuencia y  $E_c$  la energía de cristalización.

# Métodos de Kissinger y Augis-Bennet

Kissinger

$$\ln\left(\frac{\alpha}{RT_p^2}\right) = -\frac{E_c}{RT_p} + cte \quad (4)$$

Augis-Bennet

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p - T_0}\right) = -\frac{nE_c}{RT_p} + cte \quad (5)$$

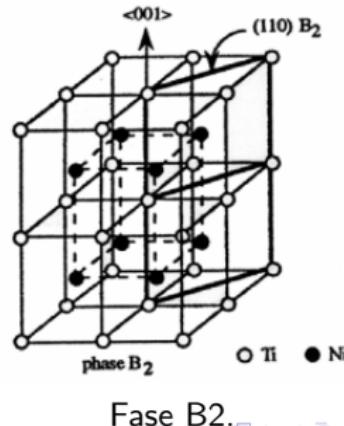
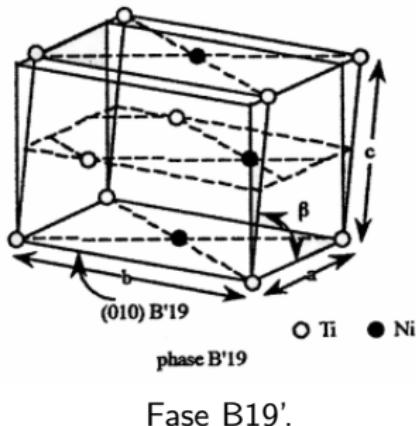
Siendo  $\alpha$  la velocidad de calentamiento,  $T_p$  la temperatura del pico,  $T_0$  la temperatura a la cual se comienza a calentar,  $R$  la constante de gases ideales y  $E_c$  la energía de activación de la cristalización

## Transformación martensítica

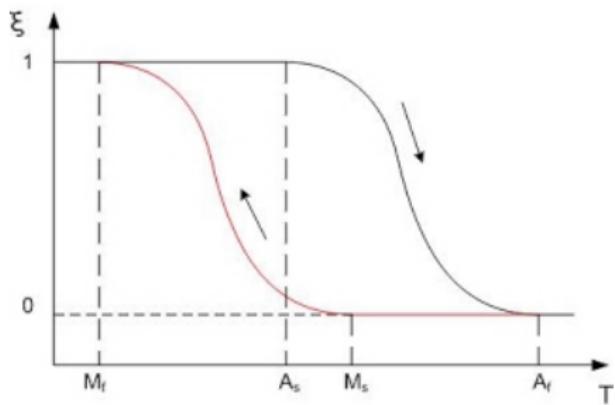
La causa del efecto de memoria de forma es la transformación martensítica. Sus propiedades son

- Transformación de estado sólido
- Primer orden
- Sin difusión atómica
- Desplazamiento de los átomos del orden de  $1 \text{ \AA}$
- Los átomos mantienen relación con sus vecinos cercanos

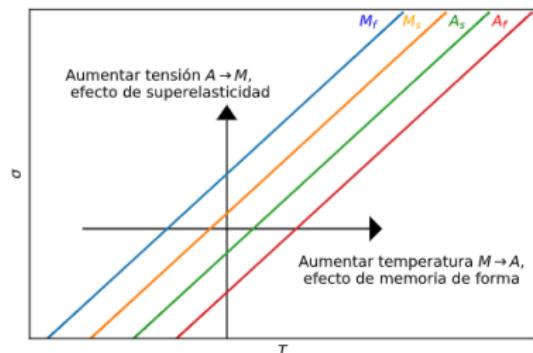
Usualmente la fase existente a mayor temperatura, llamada fase matriz o austenita, es cúbica, mientras que la fase de menor temperatura, llamada martensita debe tener menor simetría que la fase matriz, esto es, debe ser monoclínica u ortorrómbica. En el caso de *NiTi* la austenita es la fase B2 y la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



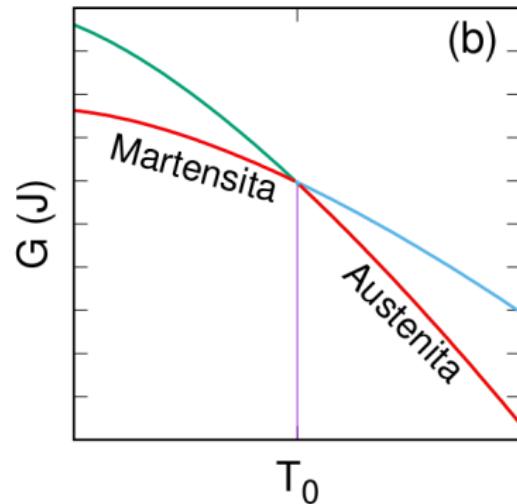
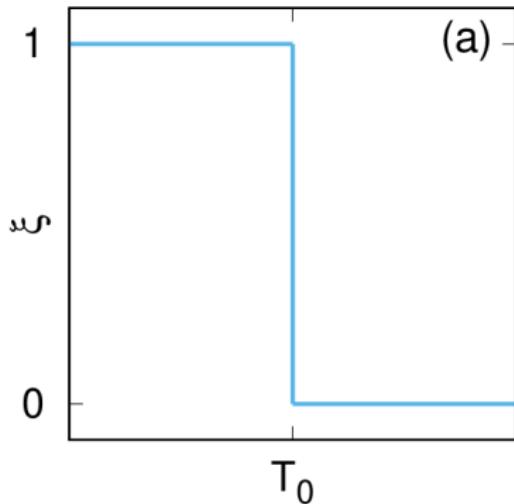
# Temperatura de la transformación



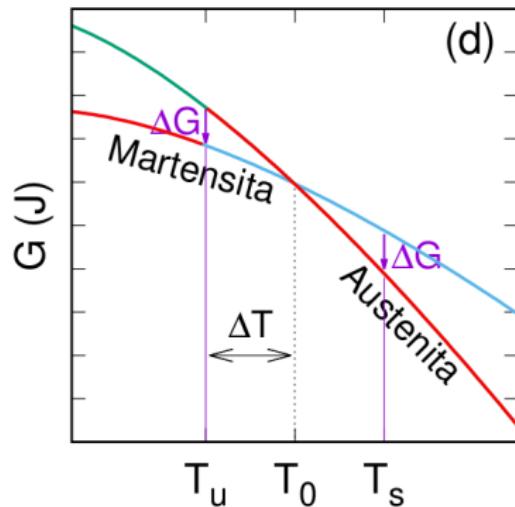
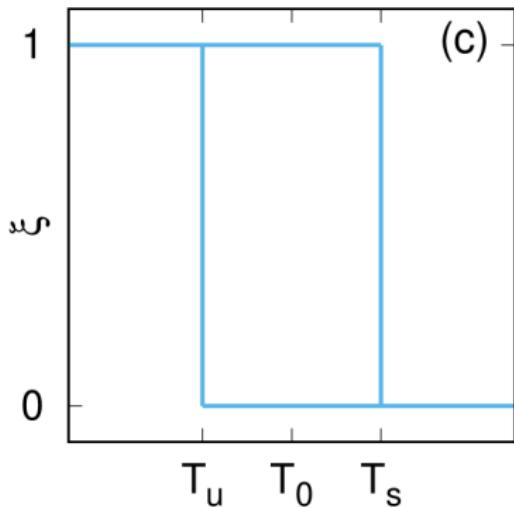
Esquema porcentaje de fases en función de la temperatura.



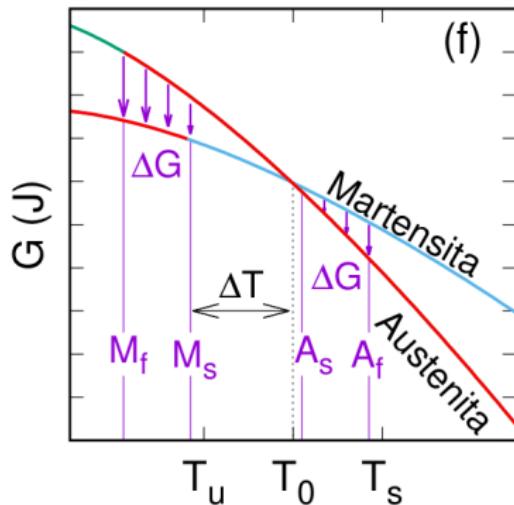
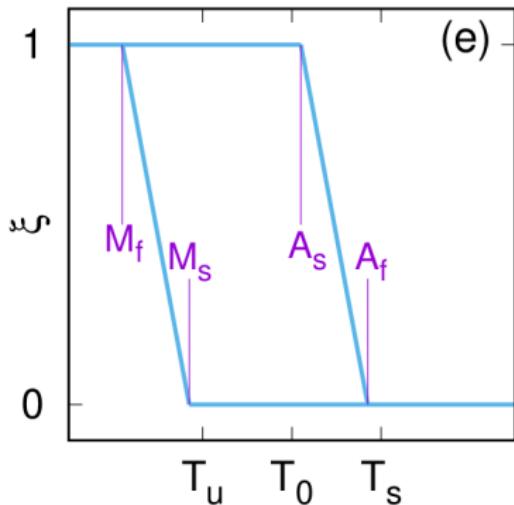
Esquema temperaturas de transformación en función de la tensión.



Si la transformación sucediera a la temperatura de equilibrio termodinámico.

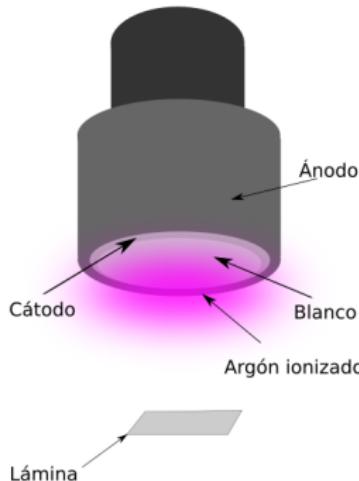


Si sólo hubiera trabajo de fricción.



Si hubiera tanto trabajo de fricción como trabajo elástico

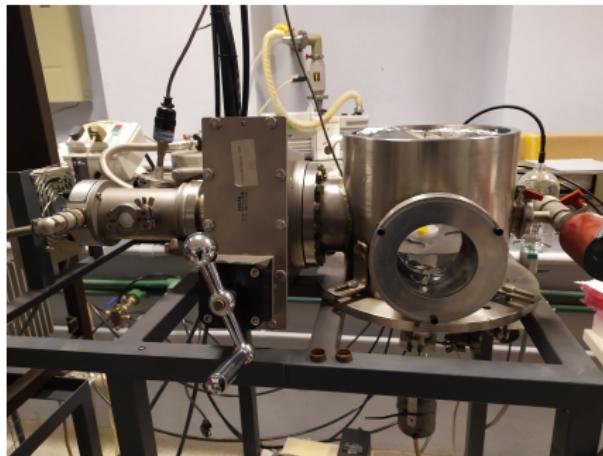
# Deposición por magnetrón sputtering



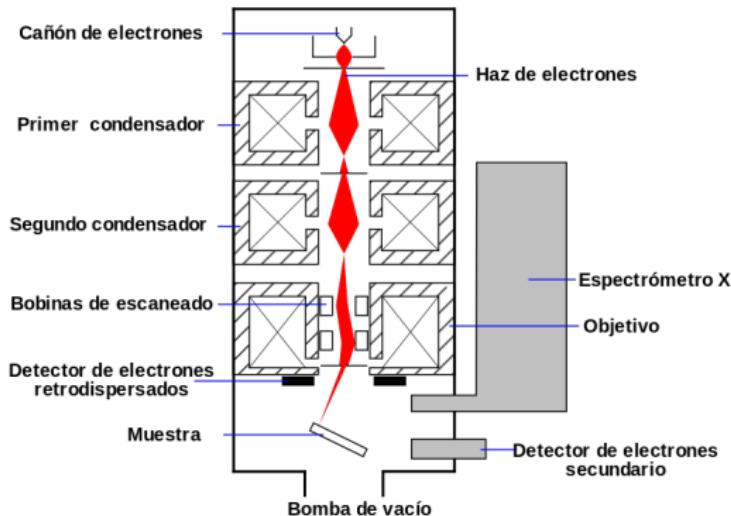
Introducción  
Técnicas experimentales  
Resultados obtenidos y discusión  
Conclusión

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

## Cámara empleada



# Microscopía electrónica de barrido

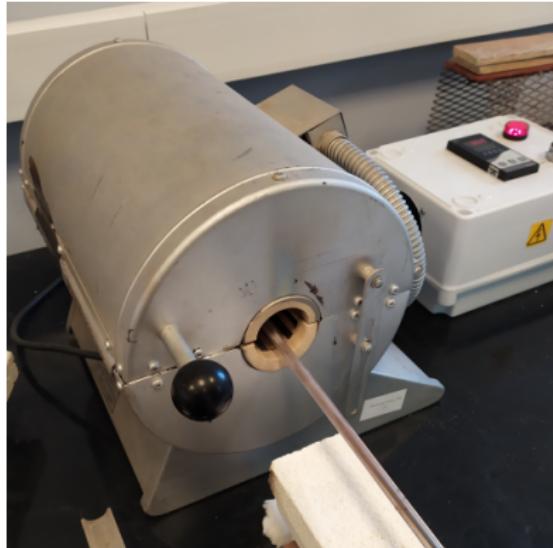


Esquema microscopio electrónico de barrido.

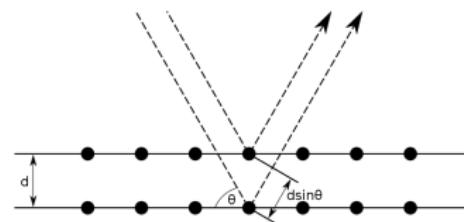
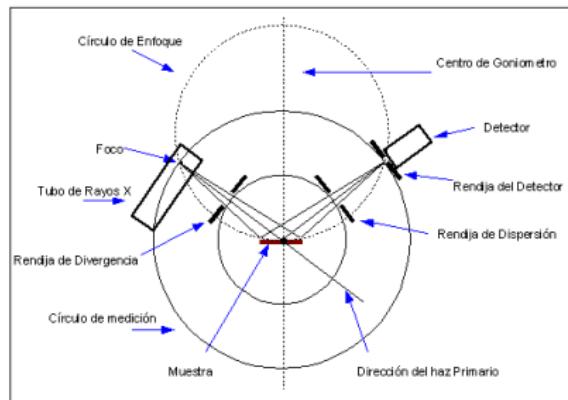
Introducción  
Técnicas experimentales  
Resultados obtenidos y discusión  
Conclusión

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

# Tratamientos térmicos



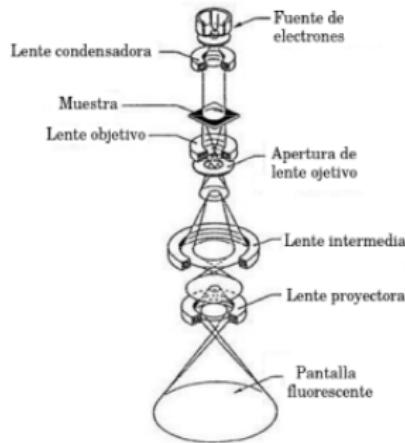
# Difracción por RX



Reflexión de Bragg en planos atómicos. Los picos de interferencia sucederán cuando  $2 d \sin \theta = n \lambda ; n \in \mathbb{N}$

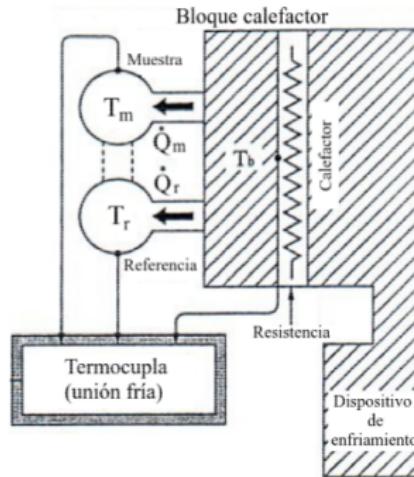
Esquema del dispositivo tipo Bragg-Brentano.

# Microscopía electrónica de transmisión



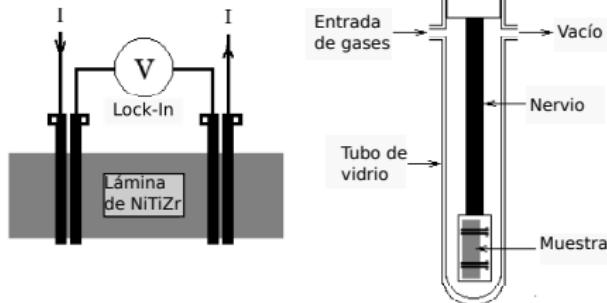
Esquema del tubo de un microscopio electrónico de transmisión

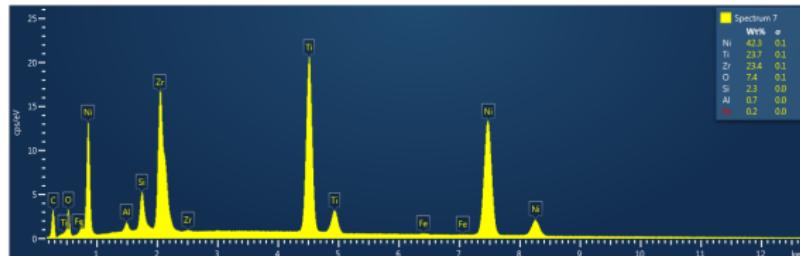
# Calorimetría diferencial de barrido



Esquema del DSC empleado.

# Resistividad por el método de cuatro puntas





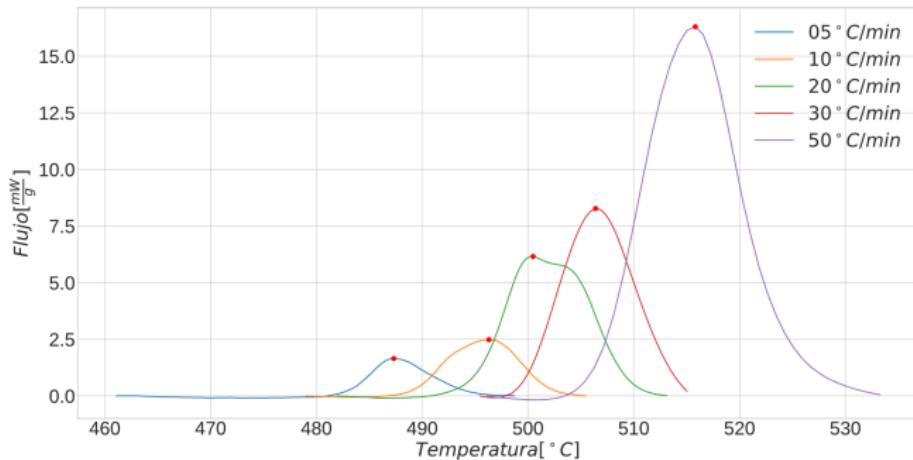
Resultados de una medición con SEM sin filtrar elementos.

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

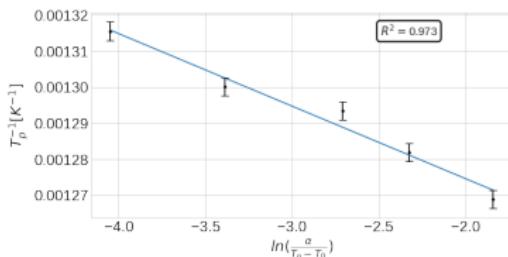
Composición determinada para ambas deposiciones.



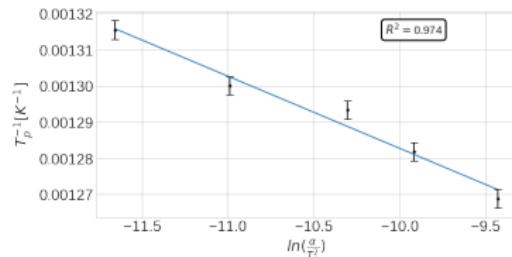
## Energía de activación de la cristalización



Flujo de calores a distintas velocidades de calentamiento.



Regresión por el método de Augis-Bennet.  $E_c = 410 \pm 30$  kJ

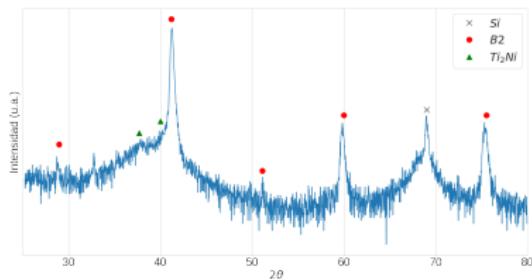


Regresión por el método de Kissinger.  $E_c = 420 \pm 30$  kJ

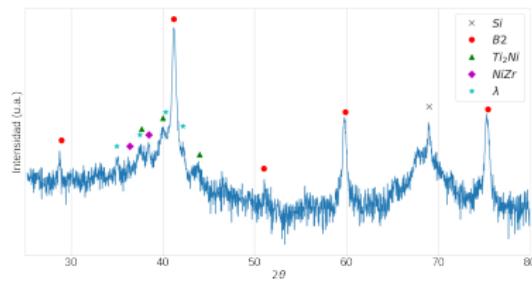
Composición	Energía de activacion [kJ/mol]	Método
$Ni_{48,89} Ti_{40,50} Zr_{10,61}$	417,2	composición en cinta
$Ni_{48,71} Ti_{35,59} Zr_{15,70}$	432,9	composición en cinta
$Ni_{48,25} Ti_{31,26} Zr_{20,49}$	482,4	composición en cinta
$Ni_{47,95} Ti_{26,72} Zr_{25,33}$	465,8	composición en cinta
$Ni_{49,40} Ti_{19,96} Zr_{30,64}$	445,7	composición en cinta
$Ni_{49,6} Ti_{30,9} Zr_{19,5}$	$449 \pm 5$	melt spinning
$Ni_{54,2} Ti_{45,8}$	$300 \pm 30$	magnetrón sputtering

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

# Difracción por rayos X I



Muestra a 500°C

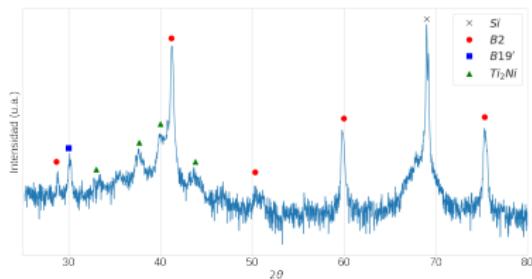


Muestra a 600°C

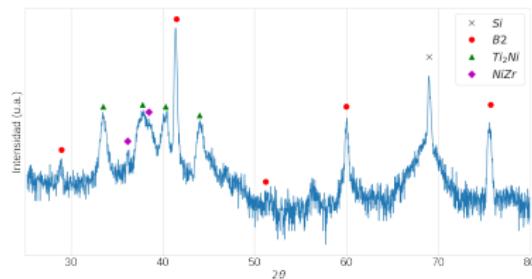
Patrones de difracción para las muestras pobres en Ni.



## Difracción por rayos X II



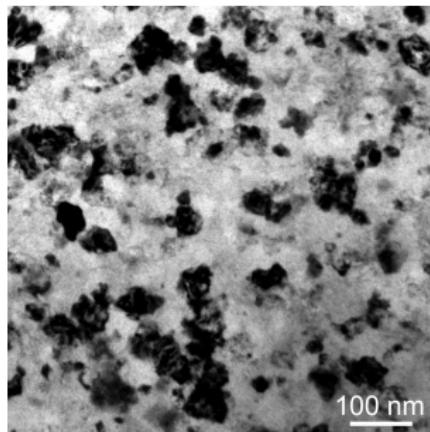
Muestra a 700°C



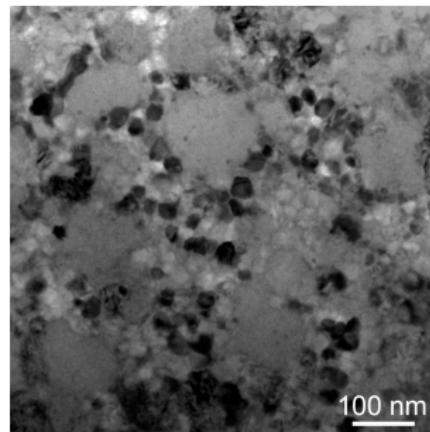
Muestra a 800°C

Patrones de difracción para las muestras pobres en Ni.

## Imágenes obtenidas por TEM I



Muestra a 500°C

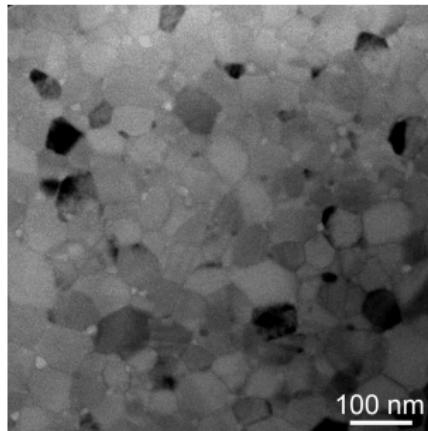


Muestra a 600°C

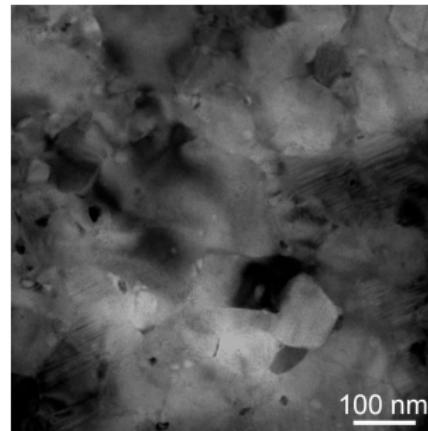
Imágenes de TEM para las muestras pobres en Ni.



## Imágenes obtenidas por TEM II



Muestra a  $700^{\circ}C$



Muestra a  $800^{\circ}C$

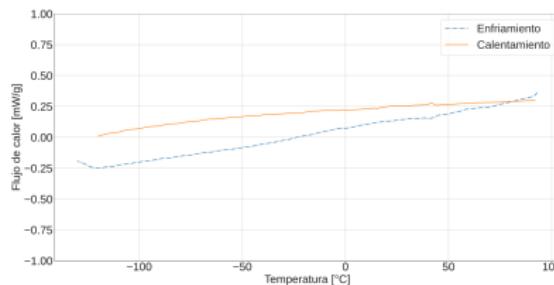
Imágenes de TEM para las muestras pobres en Ni.



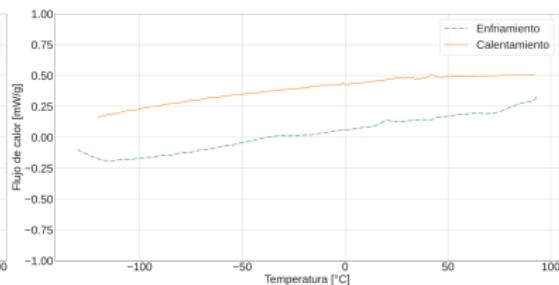
Temperatura del tratamiento [°C]	Fases halladas	Tamaño de grano [nm]
500	B2 - $Ti_2Ni$	10 a 50
600	B2 - $Ti_2Ni$ - NiZr - $\lambda$	110 a 140 - 10 a 30
700	B2 - $Ti_2Ni$ - B19'	~ 90
800	B2 - $Ti_2Ni$ - NiZr	20 a 130

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

# Curvas de DSC I



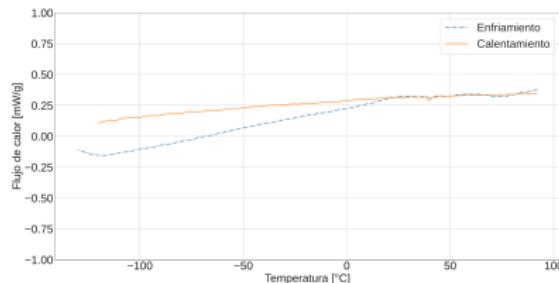
Muestra tratada a 500°C



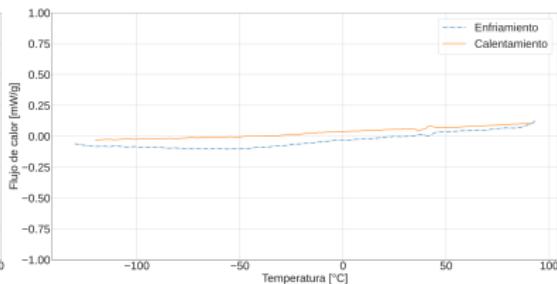
Muestra tratada a 600°C

Curvas de DSC para las distintas muestras.

## Curvas de DSC II

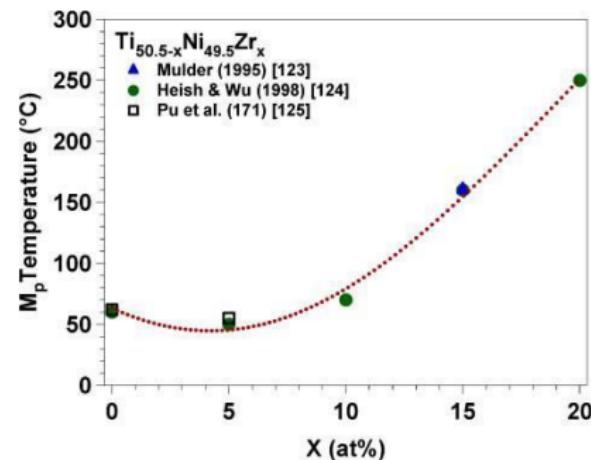
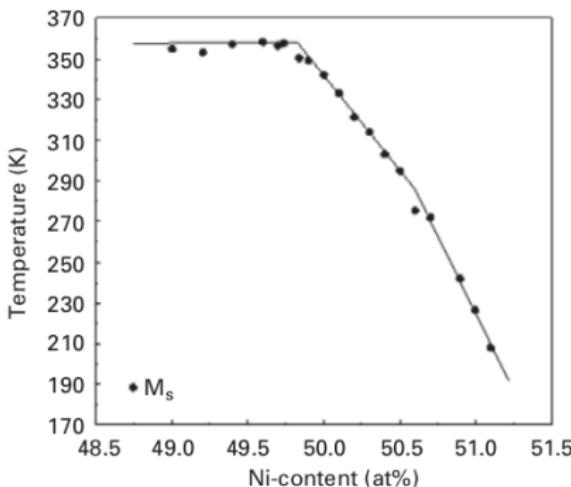


Muestra tratada a 700°C



Muestra tratada a 800°C

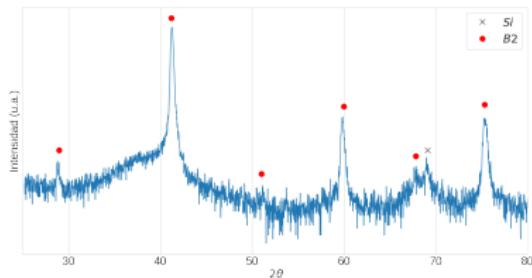
Curvas de DSC para las distintas muestras.



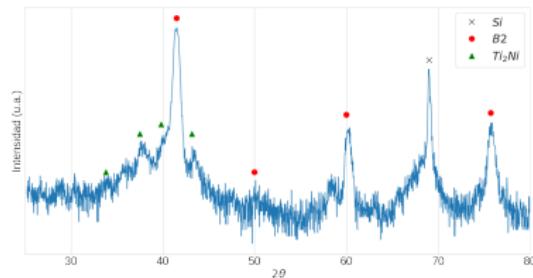
Efecto del porcentaje de Zr en la aleación NiTiZr.

Efecto del porcentaje de Zr en la aleación NiTiZr.

# Difracción por rayos X I



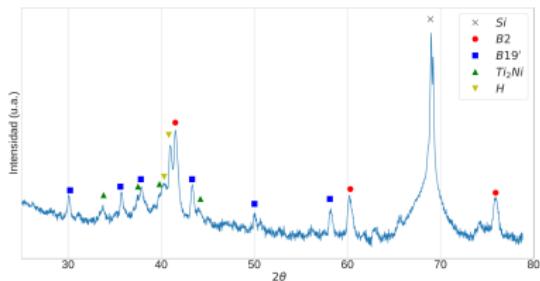
Muestra a 500°C



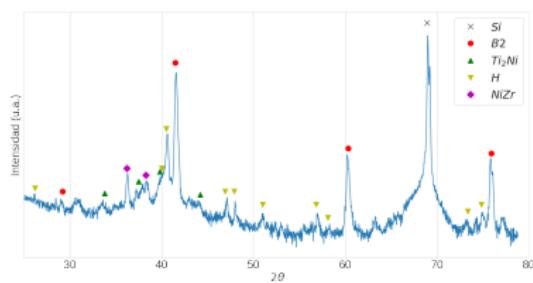
Muestra a 600°C

Patrones de difracción para las muestras pobres en *Ni*.

## Difracción por rayos X II



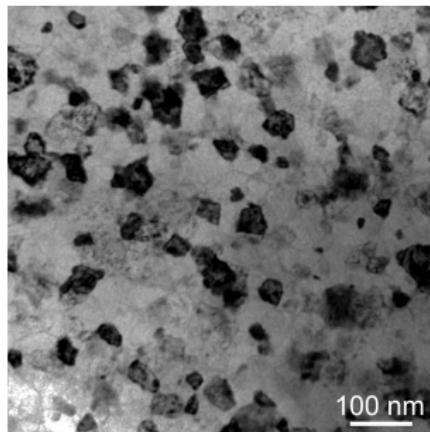
Muestra a 700°C



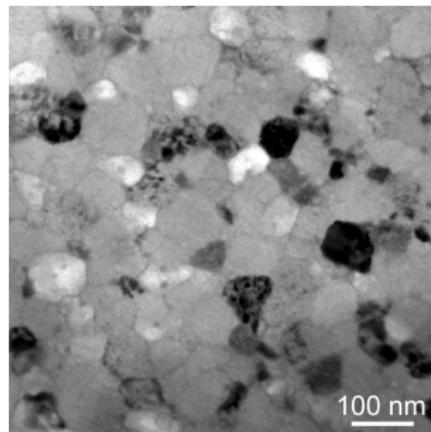
Muestra a 800°C

Patrones de difracción para las muestras pobres en *Ni*.

## Imágenes obtenidas por TEM I



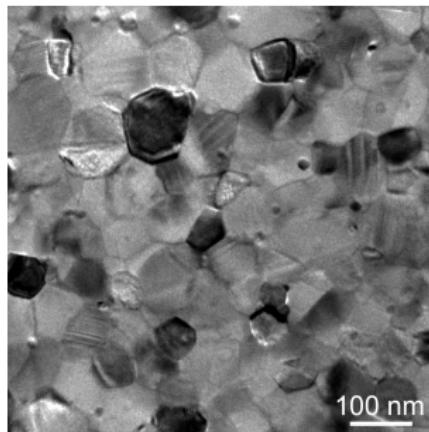
Muestra a 500° C



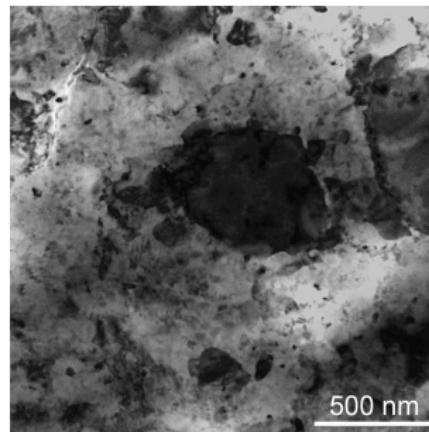
Muestra a 600° C

Imágenes de TEM para las muestras ricas en *Ni*.

## Imágenes obtenidas por TEM II



Muestra a 700°C



Muestra a 800°C

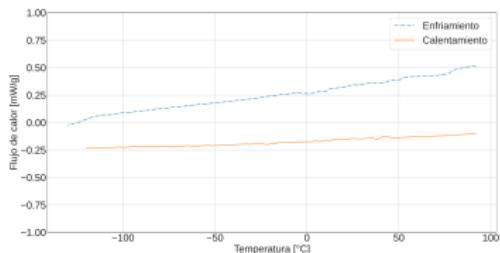
Imágenes de TEM para las muestras ricas en Ni.



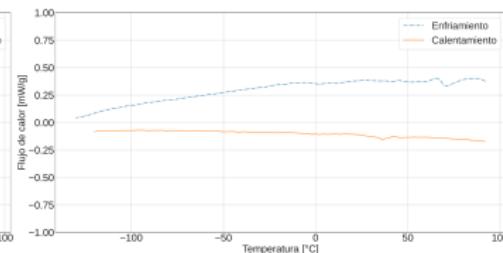
## Fases obtenidas

Temperatura del tratamiento [°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

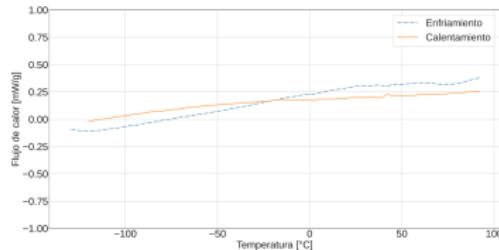
Fases halladas para cada tratamiento térmico en la deposición rica en *Ni*.



Muestra tratada a  $500^{\circ} C$



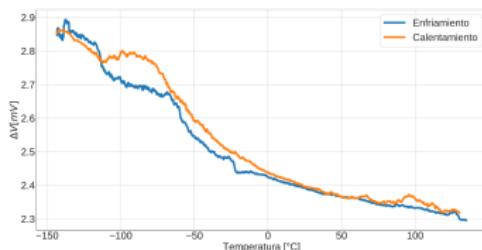
Muestra tratada a  $600^{\circ} C$



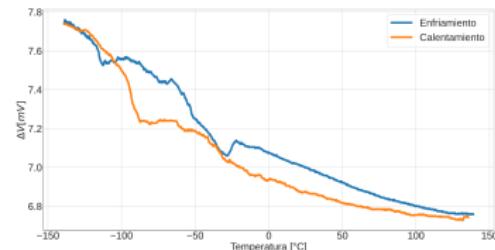
Muestra tratada a  $700^{\circ} C$

Curvas de DSC para muestras ricas en Ni tratadas a diferentes temperaturas.

# Curvas de Resistividad I

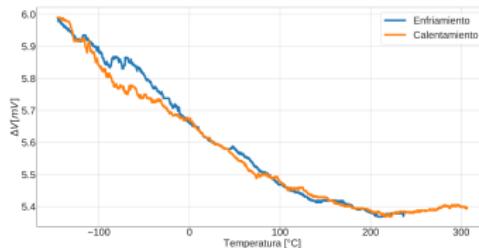


Muestra a  $500^{\circ}\text{C}$



Muestra a  $600^{\circ}\text{C}$

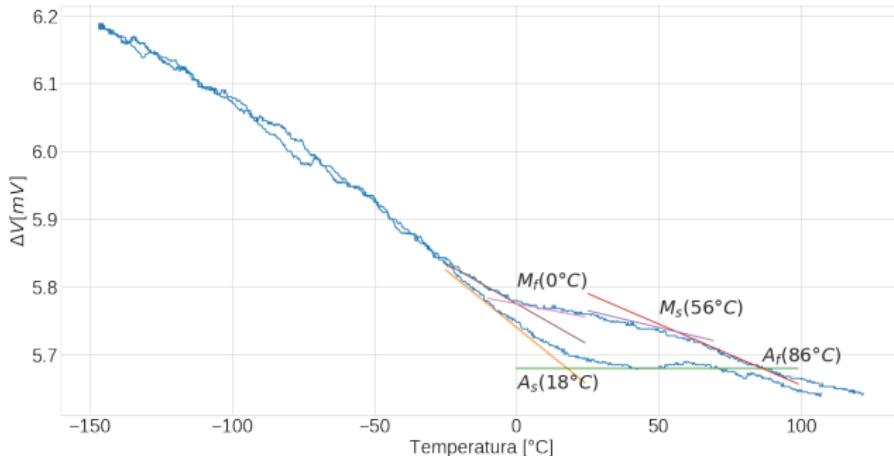
## Curvas de Resistividad II



Muestra a  $800^{\circ}\text{C}$

Mediciones del método de resistividad de cuatro puntas en las cuales no fue posible hallar las temperaturas de transformación.





Curva medida por el método de resistividad de cuatro puntas para la muestra tratada a  $700^{\circ}C$ .



## Conclusiones I

- Se obtuvieron 12 láminas delgadas de aproximadamente 8 mm x 25 mm c/u.
- Una deposición rica en Ni (50,4 at% Ni, 30,8 at% Ti y 18,9 at% Zr) y otra pobre en Ni(46 at% Ni, 33,2 at% Ti y 20,8 at% Zr).
- Por el método de Kissinger se obtuvo una energía de activación de  $(420 \pm 30)$  kJ y por el de Augis-Bennet de  $(410 \pm 30)$  kJ, ambos valores coincidentes entre sí y comparables con los informados por otros autores.
- Las muestras de ambas deposiciones fueron tratadas termicamente por una hora en atmósfera de Ar a  $3 mTorr$ , 500°C, 600°C, 700°C y 800°C.

## Conclusiones II

- Mediante TEM y RX se hallaron para las muestras pobres en Ni las fases B2,  $(Ti, Zr)_2Ni$  (o posiblemente  $(Ti, Zr)_4Ni_2O$ ),  $\lambda$  y  $NiZr$ .
- Para las muestras ricas en Ni, adicionalmente, se halló la fase H, pero no la fase  $\lambda$ .
- Mediante DSC en ninguna muestra pudo ser detectada una transformación de fase.
- Mediante resistividad por el método de cuatro puntas, se determinaron las temperaturas de transformación para la muestra rica en Ni tratada a 700°C.

## Conclusiones III

- Los motivos por los cuales las temperaturas de transformación fueron más bajas de lo esperado fueron por la presencia de fases adicionales que removían Zr y Ti de la fase matriz, sumado al bajo tamaño de grano, que requería un sobreenfriamiento mayor.

## Perspectivas a futuro

En base a lo visto en este trabajo, se propone en futuros estudios la optimización de los tratamientos térmicos para seleccionar la microestructura con precipitados nanométricos en el interior de los granos de la fase matriz, de modo de endurecerla sin cambiar drásticamente su estequiometría. Se sugiere, en particular, continuar con el estudio de las láminas ricas en *Ni*, ya que está demostrado la eficiencia de la fase H para endurecer la fase matriz en las aleaciones producidas por métodos convencionales, sin embargo no hay estudios en láminas delgadas de dicha composición en la bibliografía.