

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

Fernando Del Fedele

17 de abril de 2021

Contenido I

1 Introducción

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

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

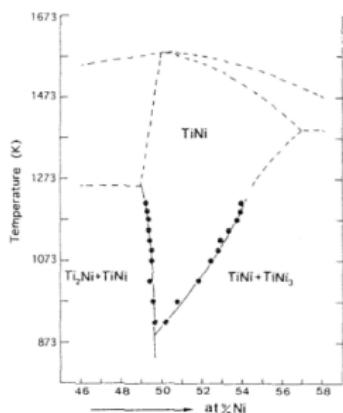
- Deposición de las láminas
- Energía de activación
- Pobres en *Ni*
 - Fases obtenidas
 - Temperaturas de transformación
- Ricas en *Ni*
 - Fases obtenidas

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

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.

Objetivo

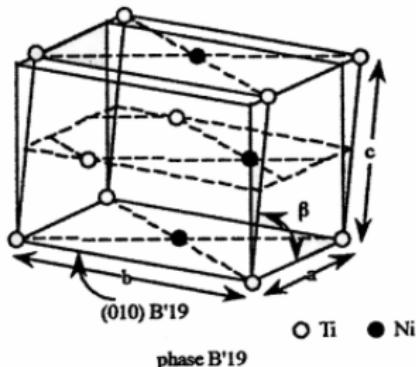
El objetivo del presente estudio es, sabiendo que la aleación *NiTi* presenta el efecto de memoria de forma, agregarle *Zr* en detrimento del *Ti* con la expectativa que las temperaturas en las cuales sucede el efecto de memoria de forma sean superiores a los 100°C. El material se estudia en forma de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

Transformación martensítica

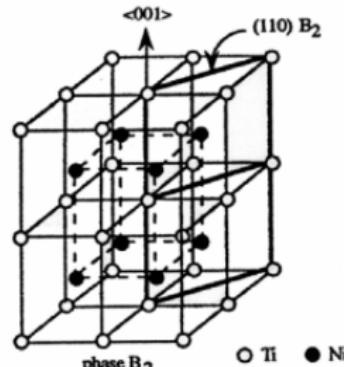
La causa del efecto de memoria de forma es la transformación martensítica. Sus propiedades son

- 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'.

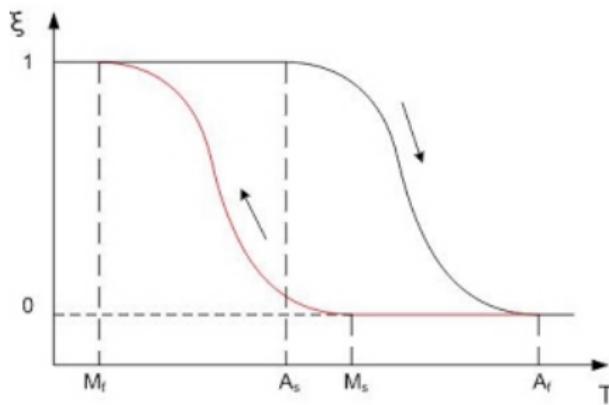


Fase B19'.

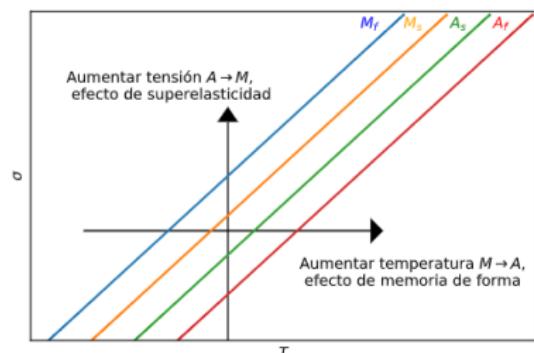


Fase B2.

Temperatura de la transformación

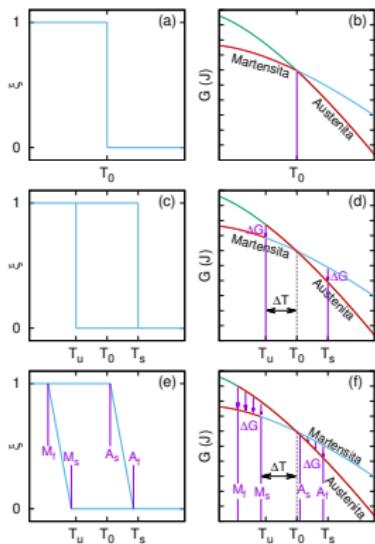


Esquema porcentaje de fases en función de la temperatura.



Esquema temperaturas de transformación en función de la tensión.

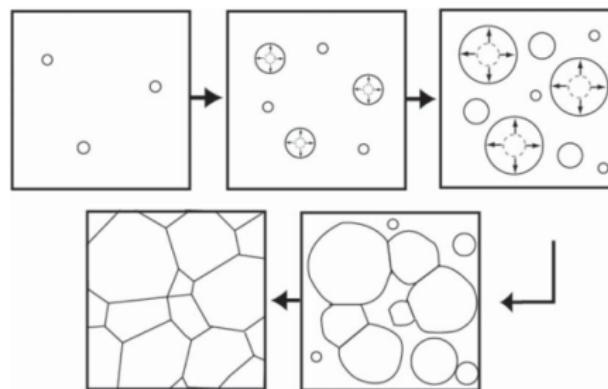
Termodinámica de la transformación



Fracción transformada (ξ) y energía libre de Gibbs de ambas fases como función de la temperatura en los casos:

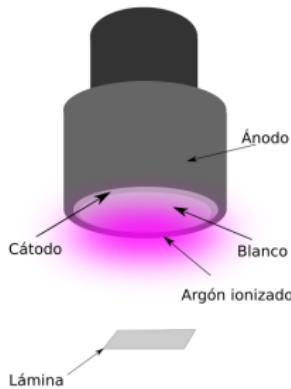
- si la transformación sucediera a la temperatura de equilibrio termodinámico (a) y (b)
- si sólo hubiera trabajo de fricción (c) y (d)
- si hubiera tanto trabajo de fricción como trabajo elástico (e) y (f)

Cristalización



Esquema de nucleación y crecimiento

Deposición por magnetrón sputtering

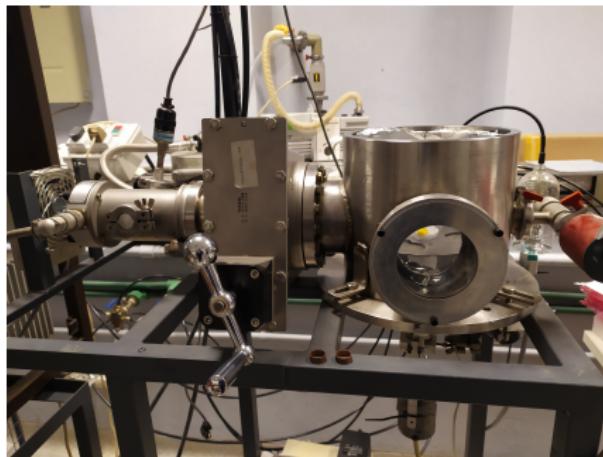


Esquema magnetrón sputtering.



Magnetrones empleados.

Cámara empleada

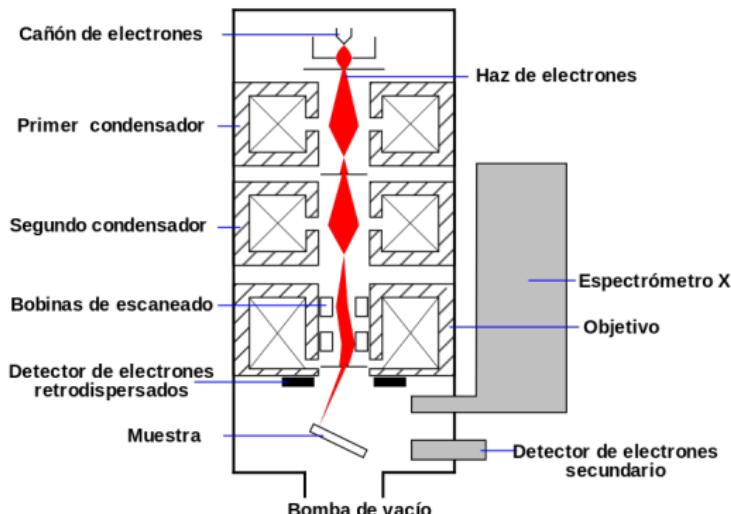


Exterior de la cámara.



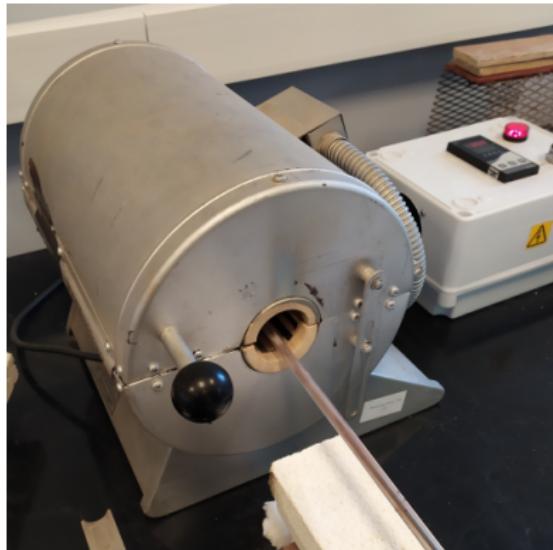
Interior de la cámara.

Microscopia electrónica de barrido



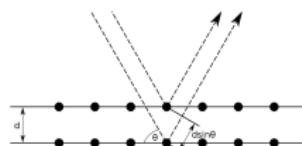
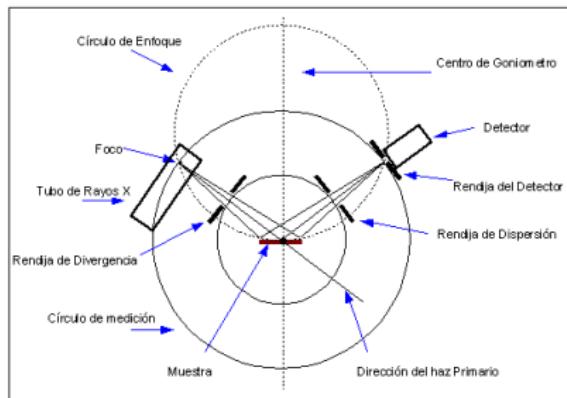
Esquema microscopio electrónico de barrido.

Tratamientos térmicos



Horno tubular empleado para tratamientos térmicos.

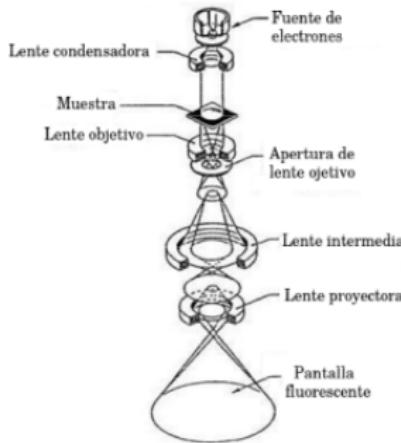
Difracción por RX



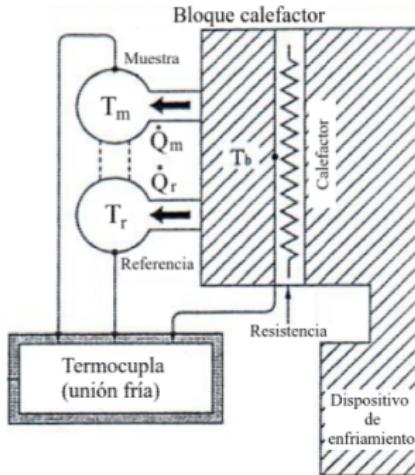
Esquema del dispositivo tipo Bragg-Brentano.

Esquema del dispositivo tipo Bragg-Brentano.

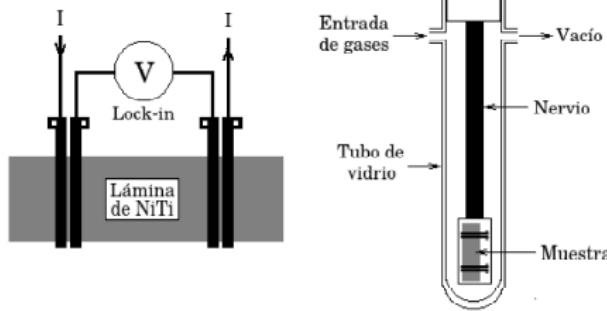
Microscopía electrónica de transmisión



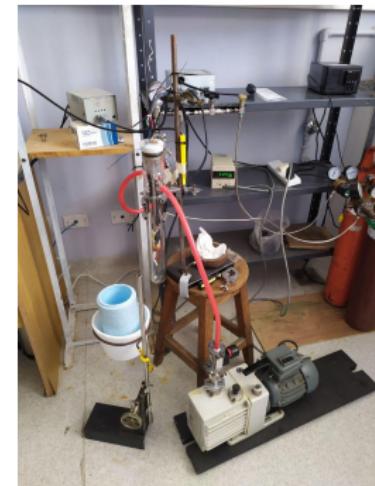
Esquema del tubo de un microscopio electrónico de transmisión.



Esquema del DSC empleado.



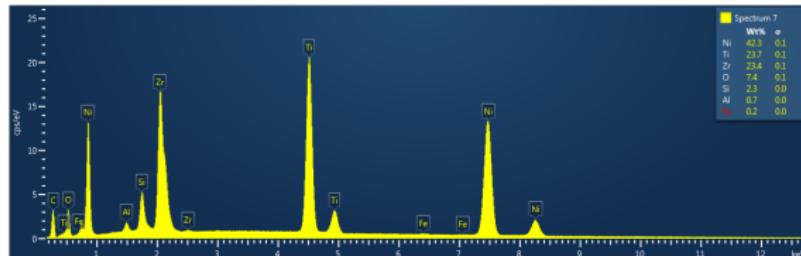
Esquema del sistema empleado para el método de resistividad por cuatro puntas.



Resistividad por cuatro puntas.

Introducción
Técnicas experimentales
Resultados obtenidos

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

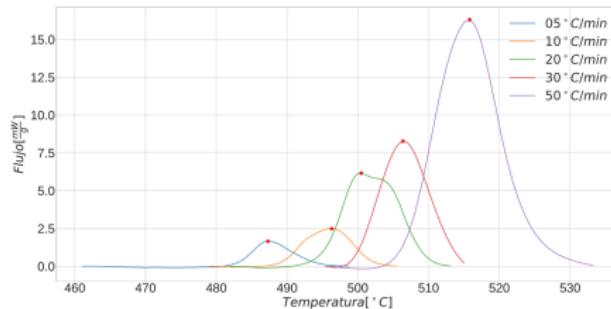


Resultados de una medición con SEM sin filtrar elementos.

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

Composición determinada para ambas deposiciones.

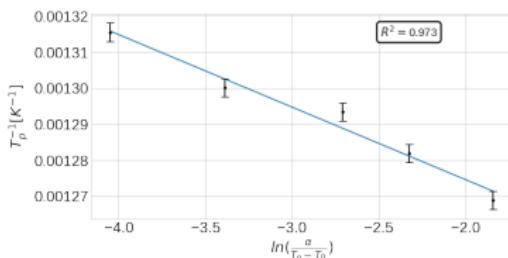
Energía de activación



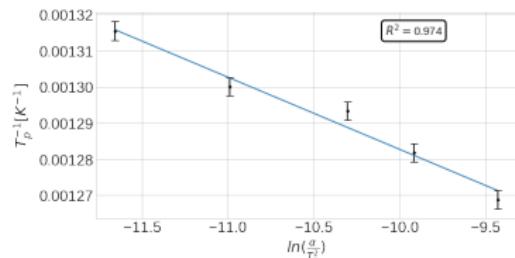
Flujo de calores a distintas velocidades de calentamiento.

Introducción
Técnicas experimentales
Resultados obtenidos

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



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

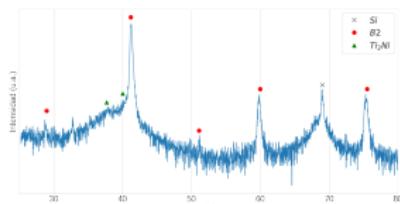


Regresión por el método de Kissinger. $E_c = 420 \pm 30$ kJ

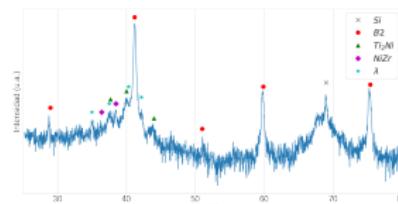
Composición	Energía de activacion [kJ/mol]	Método
$Ni_{48,89} Ti_{40,50} Zr_{10,61}$	417,2	composición en cinta
$Ni_{48,71} Ti_{35,59} Zr_{15,70}$	432,9	composición en cinta
$Ni_{48,25} Ti_{31,26} Zr_{20,49}$	482,4	composición en cinta
$Ni_{47,95} Ti_{26,72} Zr_{25,33}$	465,8	composición en cinta
$Ni_{49,40}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

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

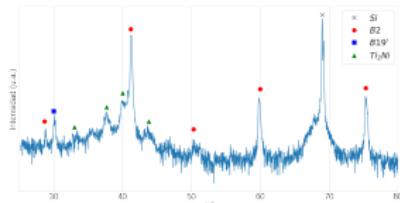
Difracción por rayos X



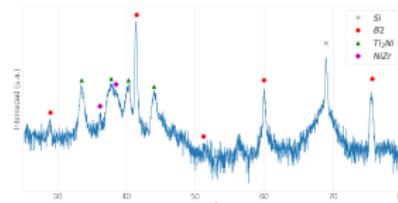
Muestra a 500° C



Muestra a 600° C



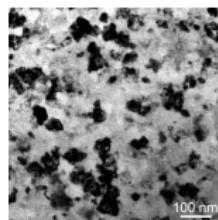
Muestra a 700° C



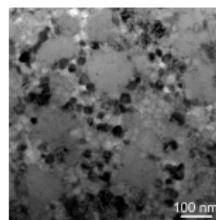
Muestra a 800° C

Patrones de difracción para las muestras pobres en Ni.

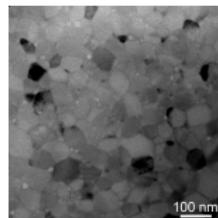
Imágenes obtenidas por TEM



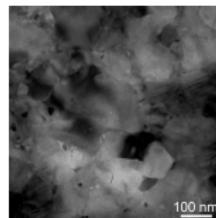
Muestra a
500°C



Muestra a
600°C



Muestra a
700°C

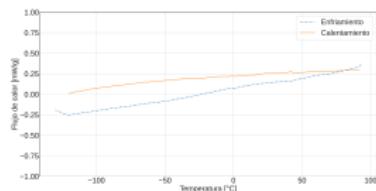


Muestra a
800°C

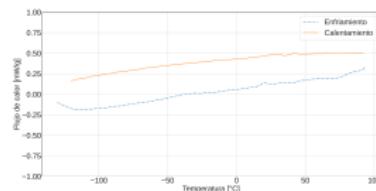
Temperatura del tratamiento [°C]	Fases halladas	Tamaño de grano [nm]
500	B2 - Ti_2Ni	10 a 50
600	B2 - Ti_2Ni - $NiZr$ - λ	110 a 140 - 10 a 30
700	B2 - Ti_2Ni - B19'	~ 90
800	B2 - Ti_2Ni - $NiZr$	20 a 130

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

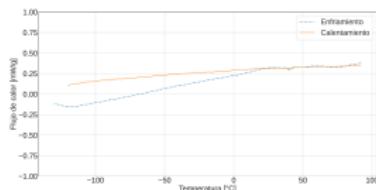
Curvas de DSC



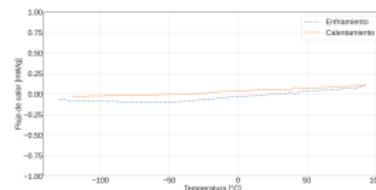
Muestra tratada a 500° C



Muestra tratada a 600° C



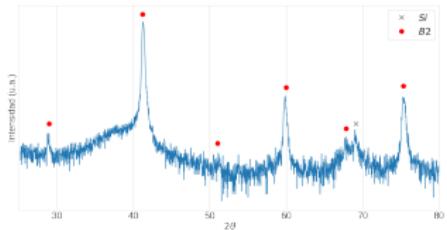
Muestra tratada a 700° C



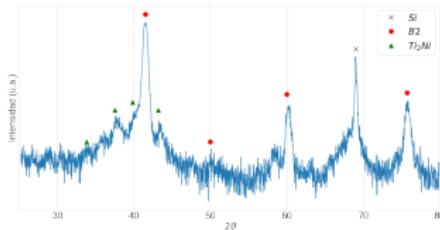
Muestra tratada a 800° C

Curvas de DSC para las distintas muestras.

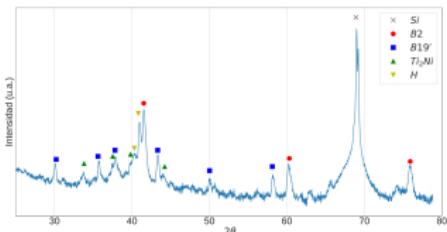
Difracción por rayos X



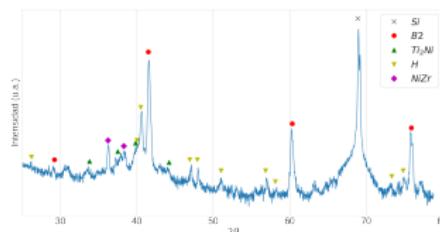
Muestra a 500° C



Muestra a 600° C

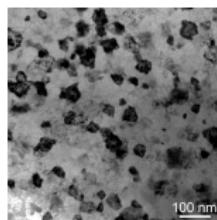


Muestra a 700° C

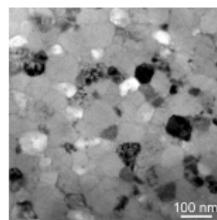


Muestra a 800° C

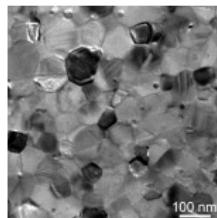
Imágenes obtenidas por TEM



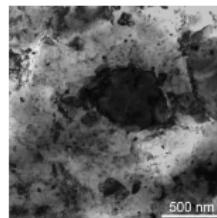
Muestra a
500°C



Muestra a
600°C



Muestra a
700°C



Muestra a
800°C

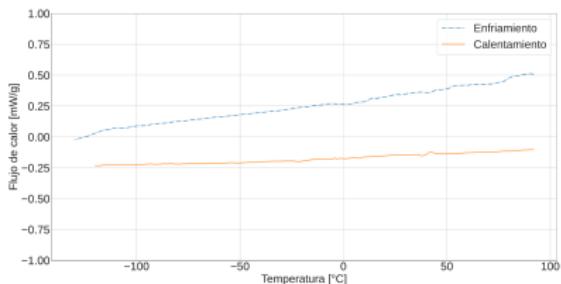
Fases obtenidas

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

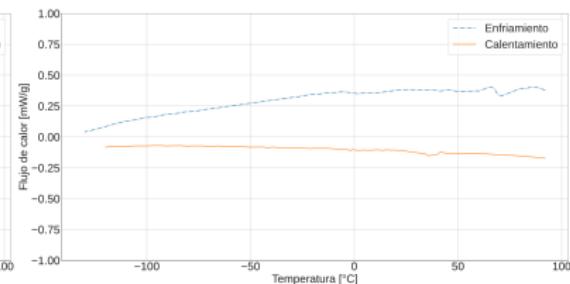
Fases halladas para cada tratamiento térmico en la deposición rica en *Ni*.

Introducción
Técnicas experimentales
Resultados obtenidos

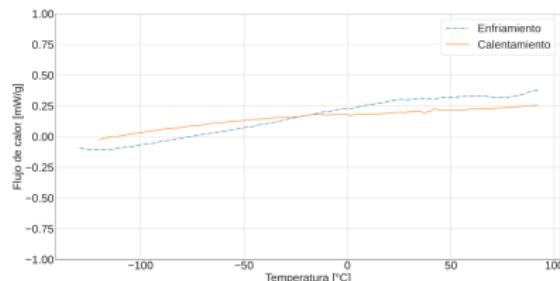
Deposición de las láminas
Energía de activación
Pobres en Ni
Ricas en Ni



Muestra tratada a 500°C

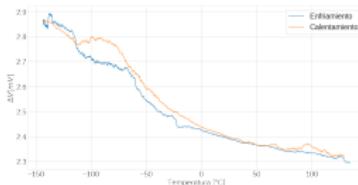


Muestra tratada a 600°C

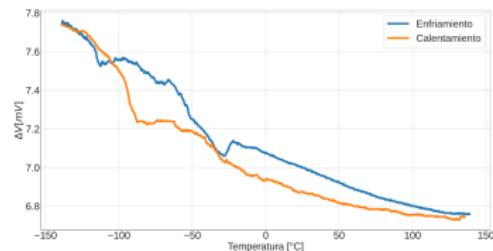


Muestra tratada a 700°C

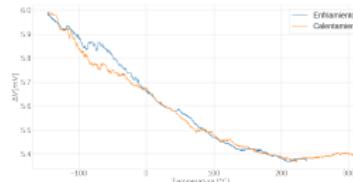
Curvas de Resistividad



Muestra a 500° C

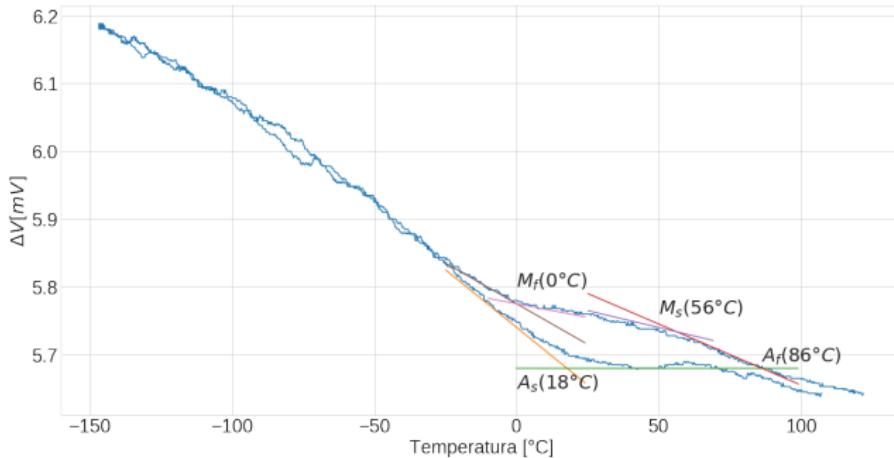


Muestra a 600° C



Muestra a 800° C

Curvas medidas por el método de resistividad de cuatro puntos en las cuales no fue posible hallar en forma precisa las temperaturas de



Curva medida por el método de resistividad de cuatro puntas para la muestra tratada a 700°C .