

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y AGRIMENSURA



**Diseño de micro y nanoestructuras en láminas
delgadas de NiTiCo con memoria de forma orientado
al desarrollo de microactuadores**

Tesis presentada para optar al grado de
Doctor en Física

Autor: **Bruno Federico Malvasio**
Director: Lucio Manuel Isola
Co-director: Jorge Alberto Malarría

Grupo de Metalúrgia Física - Grupo de Física del Plasma
Instituto de Física de Rosario (CONICET - UNR)

2023

Palabras de agradecimiento

Este trabajo tiene detrás un conjunto de emociones de las más variadas, que describen momentos de mucha alegría, felicidad y satisfacción y también pasajes de angustia, desesperación y profunda incertidumbre. Durante estos años pude comprobar que el tiempo transcurre de formas muy particulares, con momentos de mucho vértigo para cumplir con obligaciones y, por otro lado, con momentos donde el final parecía no llegar jamás.

Sin dudas tuve la suerte de haber trabajado junto a Lucio todo este tiempo, tirando siempre para adelante a pesar de las complicaciones que pudieron surgir. También con el apoyo de Jorge para marcar el rumbo en momentos de poca claridad. Agradezco también a Flor G. por su ayuda con el TEM y a todos mis compañeros por hacer que ir a trabajar resulte siempre un buen plan.

Dedico este trabajo a mi familia, por acompañarme desde el principio y por mostrar interés al intentar entender lo que estudio. También quisiera dedicarle a Vale este trabajo y agradecerle por su compañía y por la fortaleza que me regaló en momentos clave, nadie sabe mejor que ella cuánto me costó llegar hasta el final.

Índice general

Palabras de agradecimiento	I
Índice general	III
Resumen	VII
1. Introducción	1
1.1. Motivación y objetivos	1
1.2. Microactuadores y sus aplicaciones	3
1.3. Estructura de la tesis	4
1.4. Producción científica asociada a la tesis	5
Referencias	7
2. Base conceptual y estado del arte	9
2.1. El efecto memoria de forma y la transformación martensítica	9
2.2. Aspectos termodinámicos de la transformación martensítica	11
2.2.1. La transformación martensítica termoelástica	13
2.2.2. Formas de inducir la transformación martensítica	15
2.3. La transformación martensítica en aleaciones de NiTi	16
2.3.1. Diagrama de fases de NiTi	17
2.3.2. Influencia de la composición en las temperaturas de transformación	20
2.4. Aleaciones ternarias de base NiTi	21
2.4.1. La adición de cobalto a la aleación de NiTi	23
2.5. Láminas delgadas de NiTi ricas en Ti	24
2.5.1. Tipo de precipitación generada durante la cristalización	25
2.5.2. Secuencias de transformaciones martensíticas observadas	26
2.5.3. Láminas delgadas de composición ternaria	28
2.5.4. Efecto memoria de forma en láminas delgadas de base NiTi	29
2.6. Límite superior para la deformación macroscópica	31

Referencias	34
3. Metodología y dispositivos experimentales	41
3.1. Deposición por sputtering	42
3.2. Espectroscopía por dispersión de energía	47
3.3. Encapsulado y tratamientos térmicos	49
3.4. Difracción de rayos X	51
3.4.1. Platinas calefactoras	52
3.5. Microscopía electrónica de transmisión	54
3.5.1. Preparación de las muestras	56
3.6. Calorimetría diferencial de barrido	57
3.7. Resistividad por el método de cuatro puntas	58
3.8. Dispositivo para ciclado térmico bajo carga	62
3.8.1. Descripción general	62
3.8.2. Estructura de la base	63
3.8.3. Sistema de mordazas	64
3.8.4. Sistema de tensión/deformación	65
3.8.5. Sistema de calentamiento/enfriamiento	66
3.8.6. Adquisición de datos	67
4. Fabricación de láminas delgadas de NiTiCo por la técnica de sputtering	69
4.1. Introducción al capítulo	69
4.2. Deposiciones realizadas	69
4.3. Análisis de la composición química	72
4.4. Aspecto de las láminas fabricadas	74
4.5. Tratamientos térmicos y estructuras formadas	76
5. Termodinámica de la transformación martensítica inducida termicamente en láminas delgadas de base NiTi	81
5.1. Introducción al capítulo	81
5.2. Marco termodinámico de la transformación martensítica	83
5.3. Trabajo de fricción	86
5.4. Energía elástica acumulada	88
5.5. Transformación martensítica en láminas delgadas de NiTiCo	92

5.6. Microestructura de las muestras analizadas	95
5.7. Cálculos de trabajo de fricción y energía elástica acumulada	99
5.8. Relación con la microestructura	101
5.9. Alcance del modelo desarrollado	104
5.10. Disipación de energía elástica	106
5.11. Conclusiones del capítulo	108
Referencias	113
6. Efecto de la tensión en la termodinámica de la transformación mar-	
 tensítica	119
6.1. Introducción al capítulo	119
6.2. Efecto de la tensión externa en un policristal: termodinámica del equilibrio	122
6.3. Trabajo de fricción con tensión externa aplicada	126
6.4. Energía elástica con tensión externa aplicada	129
6.5. Muestra analizada y su microestructura	132
6.6. Ciclos térmicos bajo carga y temperaturas de transformación	135
6.7. Cálculos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada en función de la carga	137
6.8. Discusión y análisis de los resultados	140
6.8.1. Validez de la relación tipo Clausius–Clapeyron	141
6.8.2. Interpretación de los cálculos realizados	143
6.9. Conclusiones del capítulo	147
Referencias	149
7. Comportamiento termomecánico de láminas delgadas producidas por	
 sputtering	153
7.1. Introducción al capítulo	153
7.2. Caracterización inicial: mediciones de resistividad	155
7.3. Caracterización microestructural de las muestras analizadas	157
7.4. Ciclos térmicos bajo carga constante	160
7.5. Textura cristalina y cálculos del límite de Sachs	162
7.6. Relación entre la microestructura y el comportamiento termomecánico . . .	163
7.7. Comparación con otras aleaciones	166

7.8. Conclusiones del capítulo	169
Referencias	171
8. Conclusiones finales	173

Resumen

La adición de Co a la aleación con memoria de forma de NiTi genera que la aleación ternaria resultante presente características interesantes, como un mayor límite de fluencia, mejor resistencia a la corrosión y un descenso controlado de las temperaturas de transformación martensítica, fenómeno responsable del efecto memoria de forma. Existe una carencia de trabajos sobre la aleación de NiTiCo en forma de láminas delgadas y esto representa una gran motivación para considerarla como objeto de estudio por la tendencia mundial hacia los sistemas más pequeños, donde se necesita que sus componentes puedan ser fabricados con dimensiones reducidas. En ese sentido, las características analizadas en esta tesis tienen como finalidad última el estudio de las láminas delgadas de NiTiCo como material para la aplicación de microactuadores.

En particular, en esta tesis se han estudiado láminas delgadas de NiTiCo producidas mediante la técnica de *co-sputtering*, utilizando diferentes blancos para generar láminas ricas en Ti con una concentración de Co de 1.2–2.7% at. Con el propósito de formar diferentes microestructuras a partir de las láminas amorfas, cada aleación fue tratada térmicamente a temperaturas entre 500 y 800 °C para su cristalización. A partir de estas muestras se analizaron varios aspectos que presenta la transformación martensítica.

Se logró desarrollar un marco termodinámico para analizar las transformaciones martensíticas termoelásticas presentes en este tipo de materiales, haciendo posible el cálculo del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada, cantidades asociadas a estas transformaciones. Para formular el marco teórico fue necesaria una profunda revisión de la literatura, donde es común encontrar trabajos en los que se utilizan conceptos termodinámicos de forma confusa o incorrecta. Este modelo fue aplicado a una serie de láminas delgadas de NiTiCo para interpretar la extensión en temperatura de la transformación martensítica inducida térmicamente, utilizando los valores calculados de trabajo de fricción y energía elástica acumulada, y haciendo una conexión con las microestructuras formadas.

Debido a que en muchas aplicaciones los componentes fabricados con aleaciones con memoria de forma se encuentran sometidos a una tensión externa, se analizó en detalle el rol que tiene una tensión uniaxial en la termodinámica de la transformación martensítica en materiales policristalinos. Se extendió el marco teórico termodinámico para incluir la tensión como nueva variable y analizar su influencia en el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada.

Para estudiar el comportamiento de memoria de forma y poder aplicar este nuevo modelo, se diseñó y fabricó un dispositivo específico para realizar ciclos térmicos bajo carga constante en láminas delgadas. El buen funcionamiento de este dispositivo permitió la realización de ciclos térmicos bajo distintas cargas constantes a una de las muestras de NiTiCo fabricadas para analizar el comportamiento de las temperaturas de transformación en función de la carga aplicada y entenderlo en términos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada. El marco termodinámico adaptado y los resultados obtenidos permitieron un análisis crítico de la validez de la ecuación tipo Clausius–Clapeyron, comúnmente utilizada por algunos autores para hallar parámetros termodinámicos como la variación de entropía de una transformación martensítica.

Los ciclos térmicos bajo carga son una buena herramienta para caracterizar el comportamiento de memoria de forma de este tipo de aleaciones. Utilizando el dispositivo desarrollado se analizó el comportamiento mecánico de una serie de láminas delgadas con distintos tratamientos térmicos. Se halló una fuerte relación entre la microestructura de las muestras y los niveles de deformación observados. Para una de las láminas de NiTiCo analizadas se obtuvo una deformación recuperable máxima del 5.7%, hecho que representa una excelente respuesta mecánica, similar o hasta mejor que la que se observa en láminas delgadas de NiTi y en aleaciones de NiTiCo producidas mediante otras técnicas de fabricación.

Los aspectos analizados en esta tesis permiten un mejor entendimiento de las transformaciones martensíticas termoelásticas, inducidas térmicamente en forma pura y también asistidas por una tensión externa. Si bien este análisis fue utilizado para extender el conocimiento sobre las propiedades termomecánicas de las láminas delgadas de NiTiCo ricas en Ti, todo el marco teórico desarrollado a lo largo de esta tesis puede ser aplicado para el estudio de otras aleaciones policristalinas con memoria de forma.

Introducción

1.1. Motivación y objetivos

La aleación de NiTi es conocida por sus excelentes propiedades mecánicas, relacionadas a la presencia de transformaciones martensíticas, y también por sus propiedades de biocompatibilidad. Estas características han impulsado el estudio masivo de esta aleación, considerando diversas formas de producción, y han sido el motivo por el cuál el NiTi es la aleación con memoria de forma que tiene el mayor número de aplicaciones.

La tendencia mundial ha marcado el camino hacia el desarrollo de sistemas cada vez más pequeños y, por este motivo, se ha impulsado la producción de actuadores de dimensiones reducidas, denominados *microactuadores*. Las aleaciones en forma de láminas delgadas diseñadas para cumplir el rol de microactuadores presentan la ventaja de que pueden ser enfriadas y calentadas rápidamente por una mejor relación entre su superficie y su volumen. Esto representa una característica atractiva teniendo en cuenta que una de las limitaciones principales de los actuadores construidos con aleaciones con memoria de forma es su baja frecuencia de operación.

Entre los posibles elementos disponibles para formar aleaciones ternarias, la adición de Co ha sido considerada por su efecto en algunos parámetros mecánicos y termodinámicos de la aleación binaria de NiTi. Las aleaciones de NiTiCo mantienen las propiedades de biocompatibilidad que tiene el NiTi, poseen un mayor límite de fluencia y resistencia a la corrosión. Son conocidas como aleaciones con memoria de forma de alta rigidez. Desde un punto de vista termodinámico, la adición de Co genera un descenso de las temperaturas de transformación, hecho que resulta muy útil e importante para ciertas aplicaciones, como aquellas que utilizan el principio de actuación a bajas temperaturas o aquellas que utilizan

el efecto elastocalórico, donde se necesita que la transformación ocurra a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente.

Sin embargo, la aleación de NiTiCo en forma de láminas delgadas representa un área que no ha sido estudiada en profundidad y es la principal motivación de esta tesis, cuyo objetivo final es conocer en forma más detallada las características termomecánicas de esta forma particular de aleación para facilitar su implementación en sistemas no convencionales, como los que utilizan microactuadores o el efecto elastocalórico. Específicamente se estudiarán láminas delgadas con composiciones químicas ricas en Ti ya que, luego de su cristalización, desarrollan una serie de interesantes microestructuras que no se encuentran en las aleaciones producidas por técnicas convencionales.

Desde un punto de vista más general, este trabajo tiene como objetivo expandir el conocimiento sobre las transformaciones martensíticas termoelásticas, haciendo hincapié en los aspectos termodinámicos que las gobiernan. Existe una gran cantidad de trabajos expuestos en la bibliografía donde se introducen parámetros termodinámicos que se utilizan sin realizar hipótesis claras y conducen a interpretaciones confusas sobre las características experimentales observadas. En ese sentido, se propone realizar una revisión profunda de la termodinámica de las transformaciones martensíticas y desarrollar un marco teórico que permita calcular dos cantidades asociadas a la transformación martensítica: la energía elástica acumulada y el trabajo de fricción.

Por otra parte, existen muy pocos trabajos realizados sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones de NiTiCo, y en forma de láminas delgadas no se ha desarrollado ninguno. Esto genera un interés en el estudio de las propiedades mecánicas de las láminas delgadas de NiTiCo mediante ciclos térmicos bajo carga para caracterizar el efecto de memoria de forma observado y su vinculación con la microestructura desarrollada luego de diferentes tratamientos térmicos. Estas mediciones serán analizadas con un marco teórico adaptado para considerar la carga aplicada en el material policristalino. Esto permitirá estudiar la evolución de la energía elástica acumulada y el trabajo de fricción en función de la carga para conocer más detalles sobre algunos aspectos termodinámicos de las transformaciones martensíticas.

1.2. Microactuadores y sus aplicaciones

La introducción a esta tesis se sitúa primeramente en uno de los campos de aplicación de los materiales con memoria de forma, haciendo foco en el funcionamiento y el rol que tienen los microactuadores.

En términos generales, un actuador es un dispositivo o un componente capaz de transformar un estímulo externo en la activación de un proceso en un sistema. Los actuadores son partes esenciales de los sistemas de control, en los que a través de sensores pueden modificar el estado de su entorno a partir de parámetros determinados para cumplir con un objetivo en particular.

Frecuentemente, las funciones de los actuadores requieren el manejo de pequeñas cantidades de fluidos, como en el ámbito de la ingeniería química, biológica o en medicina, como también la ejecución de un posicionamiento determinado en dispositivos tecnológicos de informática, seguridad o robótica, por ejemplo [1]. En el primer caso los actuadores suelen tratarse de válvulas, mientras que en el segundo caso se trata de actuadores lineales.

La funcionalidad y la aplicación de un actuador están determinadas principalmente por el principio físico que genera su respuesta. Como consecuencia, el principio físico con el que *actúa* el actuador es de suma importancia a la hora de elegirlo para un propósito específico. En relación a los principios físicos de actuación más comunes, se pueden encontrar: actuadores que responden a un estímulo electrostático regido por fuerzas del tipo coulombiano o tipo magnético regido por fuerzas de Lorentz, actuadores que involucran el manejo de fluidos que están estimulados por cambios de presión, actuadores formados por materiales piezoeléctricos y actuadores que presentan el efecto memoria de forma.

Entre los principios de actuación conocidos hasta el momento, el efecto memoria de forma es el que presenta mayores densidades de energía, del orden de 10 J/cm^3 en aleaciones de NiTi. Por esta razón, los materiales que presentan el efecto memoria de forma son excelentes candidatos para aplicaciones en las que se requiere una gran fuerza o un gran desplazamiento.

La caracterización del efecto de memoria de forma en láminas delgadas es crucial para su aplicación en distintos tipos de microactuadores, tales como microbombas [2-5], micropinzas [6-9], microválvulas [10, 11], microsensores [12, 13] y otros tipos de implementaciones en diversas áreas [14-21].

1.3. Estructura de la tesis

Teniendo en claro la motivación y los objetivos de este trabajo, como también el potencial campo de aplicación del material de estudio, en el Capítulo 2 se trazará un recorrido desde los conceptos más generales y abordables hasta aquellos más específicos asociados con las aleaciones estudiadas. Se tratará en detalle el efecto de memoria de forma para comprender de manera más clara el funcionamiento de los actuadores que presentan esta propiedad. Se introducirán los aspectos generales de las aleaciones con memoria de forma de base NiTi y se irá delimitando la temática de esta tesis hacia las láminas delgadas de NiTiCo y sus particularidades.

Para dar respuesta a los objetivos planteados en este capítulo introductorio, en el Capítulo 3 se detallarán las técnicas y los equipos utilizados para la fabricación y la caracterización experimental de las láminas delgadas de NiTiCo. Debido a la gran cantidad de variables involucradas en la fabricación, en el Capítulo 4 se señalarán las características más relevantes relacionados a la producción de láminas delgadas por *sputtering*. Allí se encontrarán detalles de las aleaciones fabricadas, su composición química, los tratamientos térmicos de cristalización, el aspecto final de las láminas y las estructuras cristalinas formadas.

Una vez realizada la descripción de los materiales a estudiar, esta tesis tiene tres capítulos centrales de resultados, Capítulos 5, 6 y 7, con una estructura que les otorga entidad por sí mismos y con la intención de abordar distintos aspectos de los materiales con memoria de forma. Poseen una introducción para refrescar los conceptos más importantes que fueron debidamente abordados en el Capítulo 2 y para detallar la temática del capítulo en forma más precisa. En cada uno de ellos se especifica qué aleación fue estudiada y las conclusiones que se desprendieron de su estudio. A su vez, cada capítulo de resultados posee su sección de referencias.

A modo de cierre, en el Capítulo 8 se realizará una conclusión final de la tesis, trazando una conexión entre las conclusiones de cada capítulo.

1.4. Producción científica asociada a la tesis

Publicaciones en revistas científicas

1. B. Malvasio, L. Isola, y J. Malarría. *Thermal cycling at constant stress for thin films over a wide temperature range: design and fabrication of a specific device for the study of microactuators*. Review of Scientific Instruments 94, 043904 (2023).
2. B. Malvasio, L. Isola, M. F. Giordana y J. Malarría. *Shape memory behavior of sputter-deposited $Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7}$ (at. %) thin films*. Journal of Alloys and Compounds 918, 165671 (2022).
3. L. Isola, B. Malvasio, M. F. Giordana y J. Malarría. *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 (2020).

Presentaciones orales

1. B. Malvasio, **M. F. Giordana**, L. Isola, J. Malarría. *Efecto de la precipitación sobre las propiedades de memoria de forma en láminas delgadas de $Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7}$* . 7mo Congreso Nacional de Microscopía, Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC). La Plata, Buenos Aires, Argentina (2022).
2. **B. Malvasio**, L. Isola, M. F. Giordana, J. Malarría. *Comportamiento termomecánico de láminas delgadas con memoria de forma de $Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7}$* . 20vo Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Asociación Argentina de Materiales (SAM). Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina (2022).
3. **B. Malvasio**, L. Isola, F. Giordana y J. Malarría. *On the thermodynamics of the martensitic transformations in Ti-rich Ni-Ti-Co thin films: frictional work and stored elastic energy*. 16th International Conference on Martensitic Transformation, ICOMAT. Virtual, Corea del Sur (2022).
4. **L. Isola**, B. Malvasio, M. F. Giordana, V. Fuster y J. Malarría. *Efecto de los precipitados en las propiedades termodinámicas de la transformación martensítica de láminas delgadas de NiTiCo ricas en Ti*. 18vo Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Asociación Argentina de Materiales (SAM). Bariloche, Río Negro, Argentina (2018).

Presentaciones de pósters

1. B. Malvasio, L. Isola, J. Malarría. *Termodinámica de la transformación martensítica bajo tensión en láminas delgadas de NiTiCo*. 107a Reunión de la Asociación Física Argentina, Asociación Física Argentina (AFA). Bariloche, Río Negro, Argentina (2022).
2. B. Malvasio, L. Isola y J. Malarría. *Rol de los precipitados en las propiedades termodinámicas de láminas delgadas de NiTiCo con memoria de forma*. XV Reunión Anual de Cristalografía, Asociación Argentina de Cristalografía. Bariloche, Río Negro, Argentina (2019).
3. B. Malvasio, L. Isola, M. F. Giordana, V. Fuster y J. Malarría. *Efecto del tratamiento térmico en las propiedades termodinámicas de la transformación martensítica de láminas delgadas de NiTi*. 18vo Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, Asociación Argentina de Materiales (SAM). Bariloche, Río Negro, Argentina (2018).

Referencias

1. Kohl, M. *Shape Memory Microactuators* ISBN: 9783642058370. doi:10.1007/978-3-662-09875-2 (Springer, 2004).
2. Benard, W. L., Kahn, H., Heuer, A. H. y Huff, M. A. Thin-Film Shape-Memory Alloy Actuated Micropumps. *Journal of Microelectromechanical Systems* **7**, 245-251 (1998).
3. Makino, E., Mitsuya, T. y Shibata, T. Fabrication of TiNi shape memory micropump. *Sensors and Actuators A* **88**, 256-262 (2001).
4. Xu, D. *y col.* Characteristics and fabrication of NiTi / Si diaphragm micropump. *Sensors and Actuators A* **93**, 87-92 (2001).
5. Zhang, H. J. y Qiu, C. J. Characterization and MEMS application of low temperature TiNi (Cu) shape memory thin films. *Materials Science and Engineering A* **440**, 1106-1109 (2006).
6. Lee, A. P. *y col.* A practical microgripper by fine alignment, eutectic bonding and SMA actuation. *Sensors and Actuators A* **54**, 755-759 (1996).
7. Gill, J. J., Chang, D. T., Momoda, L. A. y Carman, G. P. Manufacturing issues of thin film NiTi microwrapper. *Sensors and Actuators A* **93**, 148-156 (2001).
8. Fu, Y. y Du, H. Fabrication of micromachined TiNi based microgripper with compliant structure. *Proceedings of SPIE* **5116**, 38-47 (2003).
9. Saba, R., Iqbal, S. y Shakoore, R. I. Design and analysis of four-jaws microgripper with integrated thermal actuator and force sensor for biomedical applications. *Review of Scientific Instruments* **045007**, 1-22 (2021).
10. Kohl, M., Skrobanek, K. D. y Miyazaki, S. Development of stress-optimised shape memory microvalves. *Sensors and Actuators A* **72**, 243-250 (1999).
11. Kohl, M. *y col.* Shape memory microvalves based on thin films or rolled sheets. *Materials Science and Engineering A* **275**, 784-788 (1999).
12. Bendahan, M., Aguir, K. y Seguin, J.-l. NiTi thin films as a gate of M.O.S. capacity sensors. *Sensors and Actuators A* **74**, 242-245 (1999).

-
13. Kumar, A., Singh, D. y Kaur, D. Grain size effect on structural, electrical and mechanical properties of NiTi thin films deposited by magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology* **203**, 1596-1603 (2009).
 14. Reynaerts, D., Peirs, J. y Brussel, H. V. An implantable drug-delivery system based on shape memory alloy. *Sensors and Actuators A* **61**, 455-462 (1997).
 15. Takeuchi, S., Member, S., Shimoyama, I. y Member, A. A Three-Dimensional Shape Memory Alloy Microelectrode with Clipping Structure for. *Journal of Microelectromechanical Systems* **9**, 24-31 (2000).
 16. Wang, R. X., Zohar, Y. y Wong, M. Residual stress-loaded titanium – nickel shape-memory alloy thin-film micro-actuators. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 323-327 (2002).
 17. Fu, Y. Q. y col. Thin film shape memory alloys and microactuators. *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering* **2**, 208-226 (2009).
 18. Ishida, A., Sato, M. y Gao, Z. Y. Properties and applications of Ti–Ni–Cu shape-memory-alloy thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **577**, S184-S189 (2013).
 19. Kaya, A., Kaya, I. y Karaca, H. Radio frequency U-shape slot antenna design with NiTi shape memory alloys. *Microwave and Optical Technology Letters* **55**, 518-522 (2013).
 20. Baytore, C., Palandöken, M. y Kaya, A. Shape memory alloy NiTi antenna with WiFi application. *16th Mediterranean Microwave Symposium*, 1-4 (2016).
 21. Bechtold, C., Chluba, C., Zamponi, C., Quandt, E. y Lima, R. Fabrication and Characterization of Freestanding NiTi Based Thin Film Materials for Shape Memory Micro-actuator Applications. *Shape Memory and Superelasticity* **5**, 327-335 (2019).

Base conceptual y estado del arte

2.1. El efecto memoria de forma y la transformación martensítica

El efecto memoria de forma es un fenómeno en el cual un material recupera su forma original luego de haber sido deformado más allá del límite elástico. En ese sentido, el término *memoria de forma* refiere a la habilidad inusual de ciertos materiales a *memorizar* la forma que tenían antes de la deformación. La primer aleación con memoria de forma o “aleación inteligente” fue descubierta en 1932 por Arne Ölander [1], sin embargo, la importancia de los materiales con memoria de forma no fue reconocida hasta el 1962, cuando Buehler y Wang [2] revelaron el efecto memoria de forma en una aleación de NiTi [3]. Desde entonces, la demanda de aleaciones con memoria de forma fue aumentando hasta alcanzar diversos campos de aplicación, como en la industria automotriz [4-6] o aeroespacial [7-9], para formar compuestos [10], en aplicaciones biomédicas [11-14], en robotica [15, 16] y en forma de los mencionados actuadores [17].

El mecanismo detrás del efecto memoria de forma en este tipo de aleaciones es una transformación de fase no difusiva denominada transformación martensítica. Como no hay difusión, la composición química del material no cambia. Esta transformación ocurre generalmente entre una fase austenítica de alta temperatura y una fase martensítica de baja temperatura, y puede ser activada por un cambio de temperatura, tensión aplicada o campo magnético, según la aleación estudiada. Durante la transformación martensítica los átomos se mueven de forma coordinada, dominados por un mecanismo de corte, que bajo ciertas condiciones pueden conducir a cambios de forma macroscópicos.

En materiales convencionales, los cambios de forma se originan a partir de contribu-

ciones elásticas, plásticas o térmicas, en cambio, las aleaciones con memoria de forma pueden presentar tres contribuciones adicionales al cambio de forma, que están asociadas al efecto memoria de forma [17]. Estos efectos se ilustran en la Fig. 2.1 utilizando un resorte helicoidal como ejemplo:

- Efecto en un sentido: la transformación martensítica es inducida por un enfriamiento desde la fase austenita hacia la fase martensita, y en esa fase el resorte es deformado por una fuerza \vec{F} . Al retirar la fuerza, el resorte muestra una deformación permanente. La aparente deformación permanente se recupera completamente luego de un calentamiento.
- Efecto en doble sentido: ya existe un cambio de forma asociado a la transformación hacia la fase martensita provocada por el enfriamiento. Nuevamente, esta deformación es recuperada por un calentamiento.
- Pseudoelasticidad: estando en la fase austenita, una carga mecánica \vec{F} expande el resorte al inducir la transformación martensítica por tensión. Cuando la carga es removida, el resorte recupera su forma inicial.

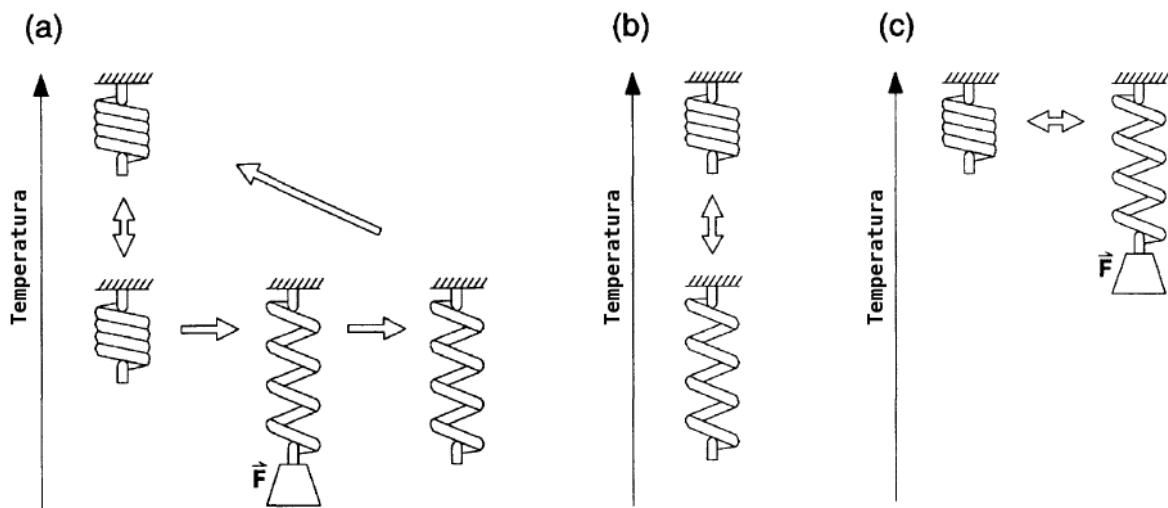


Figura 2.1: Efecto memoria de forma explicado con un resorte helicoidal con memoria de forma. (a) Efecto en un sentido, (b) efecto en doble sentido y (c) pseudoelasticidad [17].

El efecto memoria en un sentido y la pseudoelasticidad son los fenómenos más utilizados de las aleaciones con memoria de forma para sus aplicaciones y ambos fenómenos

son una consecuencia de la transformación martensítica [18].

En las aplicaciones como actuadores, el trabajo realizado por la aleación es un parámetro importante. El mismo se puede definir simplemente como $\sigma\varepsilon$, donde σ es la tensión aplicada y ε es la deformación recuperada. La evaluación del trabajo realizado se efectúa mediante ciclos térmicos bajo tensión constante. En estos ensayos, las aleaciones con memoria de forma son cicladas en torno a sus temperaturas de transformación mientras una tensión externa constante es aplicada sobre ellas.

En la mayoría de los estudios, el comportamiento de memoria de forma es caracterizado por experimentos donde las muestras son deformadas en la fase martensítica y luego se permite que su forma sea recuperada mediante un calentamiento sin tensión aplicada. En las aplicaciones como actuadores, sin embargo, el efecto memoria de forma nunca se usa de ese modo [18]. En cambio, siempre existe una fuerza externa aplicada sobre el actuador durante su ciclado térmico. Esto lleva a que los ciclados térmicos bajo carga constante tomen importancia para caracterizar las aleaciones con memoria de forma.

2.2. Aspectos termodinámicos de la transformación martensítica

Las transformaciones martensíticas desde una fase austenita a una fase martensita son usualmente tratadas como transformaciones de primer orden no difusivas. La descripción termodinámica de las propiedades de equilibrio entre las dos fases es similar a la de una transformación alotrópica de un elemento puro, es decir, una transformación entre diferentes estructuras que puede presentar un mismo elemento.

La energía libre de Gibbs es el potencial termodinámico que contiene toda la información sobre el estado de equilibrio termodinámico de un sistema cerrado [19]. Un sistema de estas características puede intercambiar calor y trabajo con su entorno pero no materia. En el equilibrio termodinámico, el valor de esta función característica del sistema debe ser mínimo. Para el equilibrio entre dos fases, siendo A para indicar austenita y M para martensita, esto significa que a temperatura y presión dadas:

$$G^A(T, p) = G^M(T, p) \tag{2.1}$$

De acuerdo a la regla de fases, $P = C + 2 - P$, donde “2” representa las dos variables

independientes p y T , el equilibrio entre las dos fases (P) de un sistema con un componente (C) tiene un grado de libertad. Al fijar la presión del sistema a la presión hidrostática se reduce el número de grados de libertad a cero y la temperatura de equilibrio termodinámico se define sin ambigüedad. Luego, la temperatura de equilibrio T_0 se define como la temperatura a la que la energía libre de Gibbs química de las dos fases asume el mismo valor.

Si un material es enfriado desde su fase austenítica, a la temperatura T_0 sucedería de forma espontánea la transformación martensítica y la fase martensita sería estable a temperaturas menores a T_0 . Sin embargo, la situación real es más complicada. En las transformaciones martensíticas se observa efectivamente que en un entorno hidrostático la transformación *directa* en el enfriamiento comienza a una temperatura M_s y termina a una temperatura inferior M_f . La transformación *inversa* durante el calentamiento comienza a una temperatura A_s y termina a una temperatura superior A_f . Además, se observa que A_s es superior a M_f y que M_s es inferior a A_f . Entonces está claro que en un ciclo completo siempre existe histéresis térmica, como se observa en la Fig. 2.2. Esta histéresis puede ser muy grande, como en sistemas no termoelásticos tales como la mayoría de las aleaciones de base Fe, o muy pequeña, como en sistemas termoelásticos tales como en aleaciones de CuZnAl [20]. A una temperatura diferente a T_0 , la diferencia entre las energías libres de Gibbs químicas de las fases ΔG^{A-M} se denomina energía motriz y es la energía necesaria para que el sistema supere las contribuciones no químicas que dificultan la transformación.

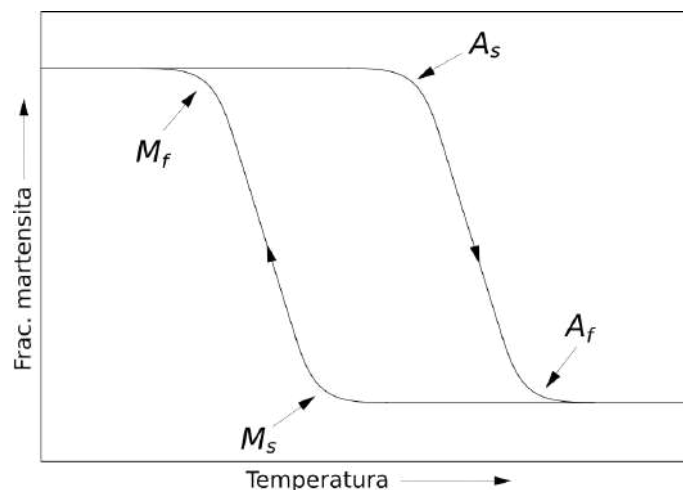


Figura 2.2: Fracción de martensita en función de la temperatura para una transformación martensítica esquemática.

La relación que existe entre las temperaturas de transformación y la temperatura de

equilibrio T_0 se suele discutir en términos de dos conceptos: “energía elástica acumulada” y “trabajo de fricción”. Brevemente, la energía elástica acumulada refiere a cierta energía que se almacena en el material durante una transformación martensítica por los cambios de forma. Esta energía se libera durante la transformación inversa, asistiendo la misma. Por otro lado, el trabajo de fricción es interpretado como el trabajo realizado para mover la interfase entre las fases austenita y martensita. En la literatura no existe un consenso general para el cálculo y la interpretación de las distintas variables termodinámicas relacionadas con la transformación martensítica, por lo que en el Capítulo 5 se hará una revisión profunda de las bases termodinámicas que gobiernan la transformación martensítica inducida térmicamente, realizando un análisis crítico sobre el trabajo realizado por varios autores al respecto.

Determinar las temperaturas de transformación es importante para identificar el rango de operación para una aplicación en particular. Las temperaturas de transformación, como la histéresis, también están influenciadas por la composición química y el procesamiento termomecánico al que fue sometido el material. Estas temperaturas características de la transformación martensítica se pueden determinar a través de una variada serie de técnicas, como por calorimetría diferencial de barrido, dilatometría, mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura, o cualquier otra que manifieste el cambio de una propiedad física del material en función de la temperatura.

2.2.1. La transformación martensítica termoelástica

El concepto de termoelasticidad mencionado anteriormente fue descrito en forma clara por Kurdjumov [21] en 1959, basándose en observaciones experimentales realizadas durante más de diez años en aleaciones de base CuAl [22]. El concepto de termoelasticidad se puede observar esquemáticamente en la Fig. 2.3. Cuando un núcleo de martensita se forma y comienza a crecer, una gran cantidad de energía elástica se genera a su alrededor. Esta energía elástica se contrapone a la diferencia de energía libre de Gibbs que promueve la transformación. Cuando estas cantidades son iguales se habla de equilibrio termoelástico local del núcleo de martensita con su entorno en la fase austenita. Un aumento de la temperatura provocaría que el núcleo de martensita se reduzca, mientras que la disminución de la temperatura provocaría que siga creciendo, continuando con la transformación. Esta situación sucede en diferentes partes de la muestra y cuando la temperatura des-

ciende hasta la temperatura M_f toda la muestra se encuentra en fase martensita. Cuando aumenta la temperatura hasta A_s , comienza la transformación inversa y las zonas de fase martensita comienzan a reducirse al transformarse a la fase austenita, hasta que a A_f toda la muestra está nuevamente en fase austenita. Esto explica porqué se suele describir la transformación martensítica como reversible. Sin embargo, esto es cierto sólo mecánicamente. La transformación martensítica es termodinámicamente irreversible debido a que involucra disipación de energía [20].

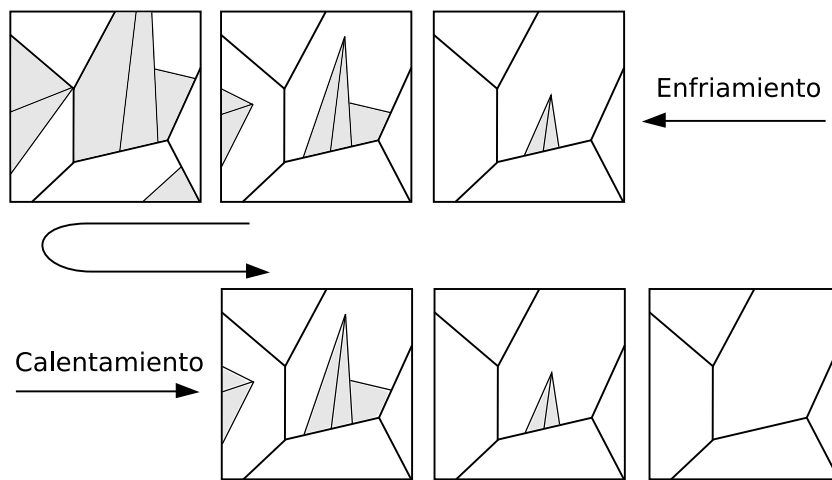


Figura 2.3: Nucleación de martensita (gris) dentro de granos de austenita.

En las aplicaciones como actuadores, la disipación de energía tiene un impacto negativo en la eficiencia de los dispositivos que usan aleaciones con memoria de forma. En aquellos donde el efecto memoria de forma se activa térmicamente, una histéresis grande significa un rango mayor de enfriamiento y calentamiento y, como consecuencia, se requieren mayores costos energéticos para su operación. Además, en las aplicaciones donde se requiere una rápida respuesta del actuador, una histéresis baja es esencial. No obstante, una histéresis mayor es necesaria para aplicaciones de absorción de energía o cuando se quiere retener una forma predefinida en un amplio rango de temperatura, como en ciertas estructuras o en acoples [3]. Para profundizar en las características mencionadas en estas aplicaciones, es importante conocer algunos aspectos cristalográficos vinculados con la transformación martensítica y las maneras de llevarla a cabo.

2.2.2. Formas de inducir la transformación martensítica

En las transformaciones martensíticas termoelásticas, la interfase austenita–martensita es completamente coherente, es decir, existe una relación 1 a 1 entre átomos vecinos de ambos lados de la interfase. Esto asegura que la transformación tenga alta reversibilidad mecánica y haya una relación definida entre la orientación de la fase austenita y la de la fase martensita [14]. Como la simetría de la estructura de la martensita es inferior que la de la austenita, es posible formar la fase martensita con diferentes orientaciones respecto a la fase austenita, como se muestra en el esquema de la Fig. 2.4. Las fases martensíticas *A* y *B* tienen la misma estructura pero distintas orientaciones respecto a la estructura de la austenita. Estas opciones se denominan variantes de martensita y son cristalográficamente equivalentes.

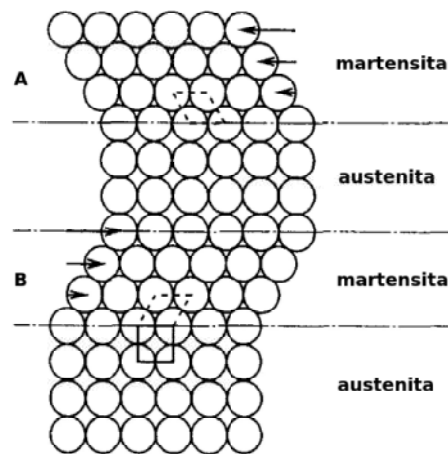


Figura 2.4: Distintas orientaciones de la fase martensita respecto a la fase austenita: variantes *A* y *B*.

Cuando la transformación es inducida por un cambio de temperatura, todas las variantes tienen prácticamente la misma probabilidad de formarse. Estas variantes de martensita se acomodan para compensar las deformaciones locales, resultando un cambio de forma macroscópico neto mínimo. Esto se denomina autoacomodo y genera que se minimice la energía de deformación total en el material.

La transformación martensítica también puede ser inducida mediante la acción de una tensión mecánica. Para formar la estructura de martensita se necesita introducir una discontinuidad en la periodicidad de la red, como ocurre con el maclado, las dislocaciones o las fallas de apilamiento. El mecanismo de corte en las aleaciones con memoria de

forma es generalmente el maclado, que es mecánicamente reversible [23]. Es por este motivo que la aplicación de una tensión externa puede inducir o asistir la transformación martensítica y, de esta manera, la transformación puede iniciarse a temperaturas mayores a M_s . La diferencia fundamental en este caso es que la tensión aplicada rompe la simetría de la fase austenita y activa la nucleación y el crecimiento de las variantes de martensita mejores orientadas respecto a su dirección de aplicación. En esta situación, se observa una deformación macroscópica asociada a la transformación, que se recupera cuando ocurre la transformación inversa o cuando cesa la aplicación de la tensión. Como consecuencia, la tensión uniaxial σ y la temperatura T involucradas en la transformación martensítica quedan vinculadas por una relación del tipo Clausius-Clapeyron como sigue:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\rho\Delta S}{\varepsilon} \quad (2.2)$$

En esta relación, ρ representa la densidad del material, ΔS el cambio de entropía entre las fases involucradas y ε la deformación asociada a la transformación. Esta ecuación es estrictamente válida para monocristales que transforman hacia una única variante (monovariantes) [20]. Su validez y las condiciones para su utilización suelen pasarse por alto en la literatura, conduciendo a interpretaciones erróneas. Este aspecto se retomará y será abordado en profundidad en el Capítulo 6.

2.3. La transformación martensítica en aleaciones de NiTi

El efecto memoria de forma y el comportamiento pseudoelástico han sido encontrados en decenas de aleaciones. A grandes rasgos, existen tres grupos de aleaciones con memoria de forma: las aleaciones de base Cu (principalmente CuAlNi u CuZnAl), las de base NiTi y las de base Fe (por ejemplo, FeMnSi, FeNiC y FeNiCoTi). Entre ellas, las aleaciones de NiTi son por lejos las más estudiadas y con las que más aplicaciones se han desarrollado exitosamente. En este apartado se abordarán las características principales que gobiernan la transformación martensítica en aleaciones de NiTi.

2.3.1. Diagrama de fases de NiTi

En la Fig. 2.10 se presenta una porción del diagrama de fases de equilibrio del sistema Ni-Ti. El diagrama está centrado en composiciones cercanas a la equiatómica debido a que la fase NiTi es la única que presenta la transformación martensítica termoelástica y, como consecuencia, el efecto memoria de forma y el comportamiento pseudoelástico. El diagrama de fases completo puede encontrarse en otros trabajos [24, 25].

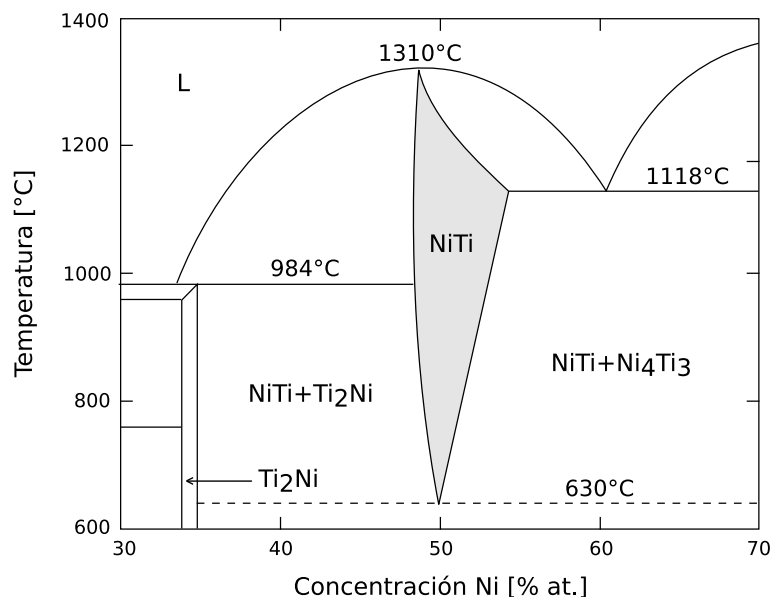


Figura 2.5: Sección del diagrama de fases del sistema Ni-Ti.

La fase NiTi se forma en un rango de composición reducido, cuyo límite del lado rico en Ti es cercano al 50% at. de Ni y muy pronunciado. En el lado rico en Ni, la fase NiTi se extiende hasta un valor cercano al 57% at. de Ni a 1118 °C y su solubilidad decrece notoriamente al disminuir la temperatura. El NiTi presenta una estructura ordenada tipo B2 (equivalente a la de CICs) con un parámetro de red de 0.3015 nm para la aleación de composición equiatómica a temperatura ambiente [26]. A pesar de que en la Fig. 2.10 la región de la fase NiTi termina a los 630 °C, la región pareciera extenderse hasta temperatura ambiente en una delgada franja rica en Ni de acuerdo a información empírica reportada [23]. Sin embargo, es usual que las condiciones de alta temperatura sean retenidas a temperatura ambiente mediante un templado. La estructura B2 de la fase austenítica puede observarse en la Fig. 2.6.

Fuera del rango cercano a la composición equiatómica, se pueden observar las fases de equilibrio que acompañan a la fase NiTi cuando se tiene una aleación alejada de la

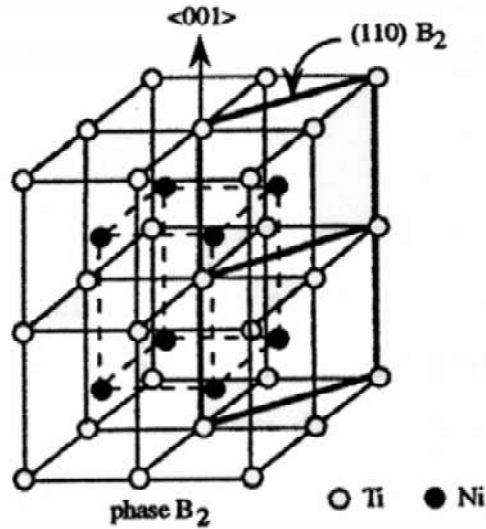


Figura 2.6: Estructura cristalina tipo B2 de la fase NiTi [27].

equiatómica (50 % at. de cada elemento). El compuesto intermetálico TiNi_3 es una fase de equilibrio que se forma cuando el contenido de Ni es mayor respecto al del Ti. Existe otra fase, Ti_3Ni_4 , que no es una fase de equilibrio pero cuando se forma afecta tanto las temperaturas de transformación como el comportamiento de memoria de forma [23]. La cinética de la descomposición de estas fases precipitadas ha sido estudiada por varios autores y se encuentra detallada en el libro de Otsuka y Wayman [28]. La fase TiNi_3 tiene una estructura ordenada hexagonal del tipo DO_{24} y sus parámetros de red son $a = 0.51010$ nm, $c = 0.83067$ nm y una relación $c/a = 1.6284$. Por otra parte, la fase Ti_3Ni_4 tiene una estructura romboédrica de grupo espacial R3 con parámetros de red $a = 0.670$ nm y $\alpha = 113.8^\circ$ [25].

La fase Ti_2Ni suele aparecer en aleaciones ricas en Ti, su estructura es cúbica centrada en las caras (FCC) del grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Su parámetro de red es $a = 1.132$ nm y la celda unitaria contiene 96 átomos [25]. Resulta difícil distinguirla del óxido $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ debido a que sus parámetros de red son sumamente parecidos.

En las aleaciones de NiTi en proporciones cercanas a la equiatómica, el efecto de memoria de forma se hace presente en la transformación martensítica termoelástica desde la fase matriz con estructura B2 a la fase martensita con estructura monoclinica llamada B19'. Pero muchas veces, el efecto de memoria de forma esta asociado a una transformación en dos etapas, mediante una transformación martensítica intermedia hacia una fase denominada R u otra llamada B19. En las aleaciones estudiadas en este trabajo, la transformación hacia la fase intermedia B19 no ocurre, por lo que se detallará la fase R

únicamente.

La transformación de B2 a R es también martensítica y ocurre por nucleación y crecimiento. Durante el enfriamiento se forman discos delgados de la fase R, que crecen y se juntan entre sí. Si el enfriamiento continúa, muchos otros discos se forman de la misma manera y finalmente toda una región cambia a la fase R. Como también es una transformación termoelástica, durante el calentamiento estos discos se encojen y desaparecen, dejando nuevamente la muestra en fase B2 [28]. Esta transformación se caracteriza por tener baja histéresis, mientras que la transformación de la fase R a la martensita B19' presenta una histéresis térmica mayor. Las condiciones para que ocurra la transformación intermedia a la fase R en la aleación binaria de NiTi están relacionadas con la presencia de otras fases precipitadas o de dislocaciones que dificultan la transformación a B19' directamente [25].

La transformación a la fase R se puede formar mediante la elongación de la estructura B2 a lo largo de cualquiera de sus direcciones $\langle 111 \rangle$ y se caracteriza por una pequeña distorsión de la matriz (0.94 % [28]), en comparación con la gran distorsión presente en la transformación a B19' [23]. La estructura de la fase R es trigonal y se puede describir convenientemente utilizando una red hexagonal con parámetros de red $a = 0.738$ nm y $c = 0.532$ nm [28], como se muestra en la Fig. 2.7. Su grupo espacial es P3.

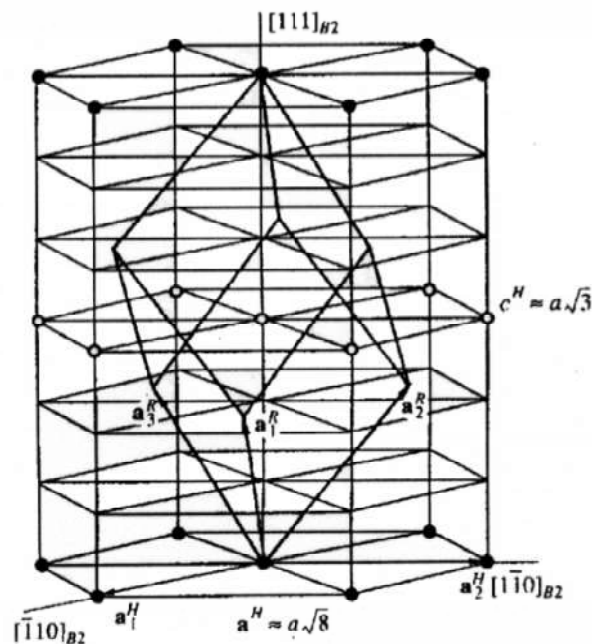


Figura 2.7: Estructura cristalina de la fase R [27].

La estructura B19' es monoclinica perteneciente al grupo espacial $P2_1/m$ con parámetros de red $a = 0.2898$ nm, $b = 0.4108$ nm, $c = 0.4646$ nm y $\beta = 97.78^\circ$, determinados en una muestra monocristalina de $Ti_{50,8}Ni_{49,2}$ (% at.) [29]. Estos parámetros, como los de las fases B2 y R, dependen de la composición química de la aleación. La celda unidad de la fase B19' se obtiene al elongar la estructura de la fase B2 cerca del 10% a lo largo de su dirección [223], como se puede observar en la Fig. 2.9 [28].

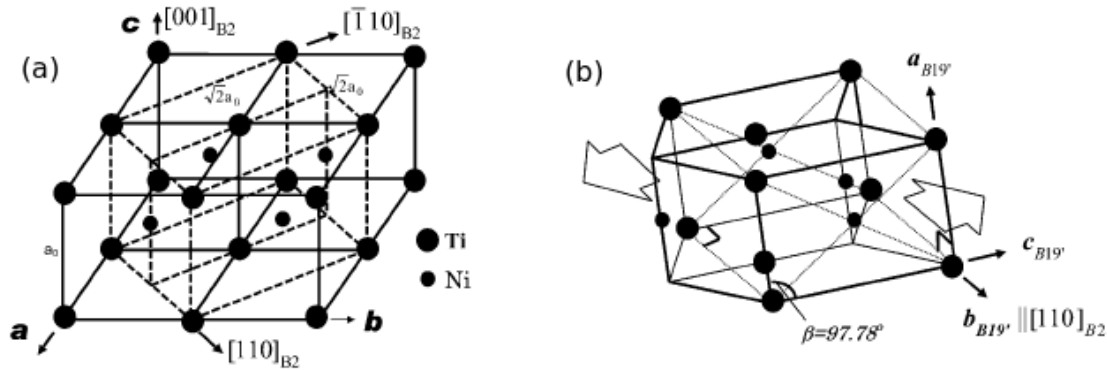


Figura 2.8: Correspondencia entre las estructuras (a) B2 y (b) B19' [25].

2.3.2. Influencia de la composición en las temperaturas de transformación

Se conoce experimentalmente que las temperaturas de la transformación martensítica dependen fuertemente de la composición química y de los elementos que conforman la aleación. En muchos casos, un cambio del 1% at. en composición puede cambiar las temperaturas de transformación más de 100 °C [25]. Por lo tanto, la forma más efectiva para cambiar las temperaturas de transformación es mediante un cambio de composición.

Como fue mencionado anteriormente, la aleación binaria de NiTi es un compuesto intermetálico con estructura ordenada B2. Muestra cierta solubilidad cuando hay exceso de Ni del lado rico en Ni pero no puede disolver el exceso de Ti. Un templado desde alta temperatura puede retener la solución sólida a temperatura ambiente sin que ocurra la precipitación de otra fase. Las aleaciones de NiTi templadas muestran una transformación $B2 \rightarrow B19'$ en una etapa y las temperaturas de transformación dependen fuertemente de la concentración de Ni, como se puede observar con la M_s en la Fig. 2.9. En la misma se puede observar con línea continua el comportamiento de dicha temperatura con la

concentración de Ni en el material, a través de un modelo teórico realizado por Tang *et al.* [24]. A su vez, se pueden visualizar diferentes datos experimentales recopilados por los mismos autores.

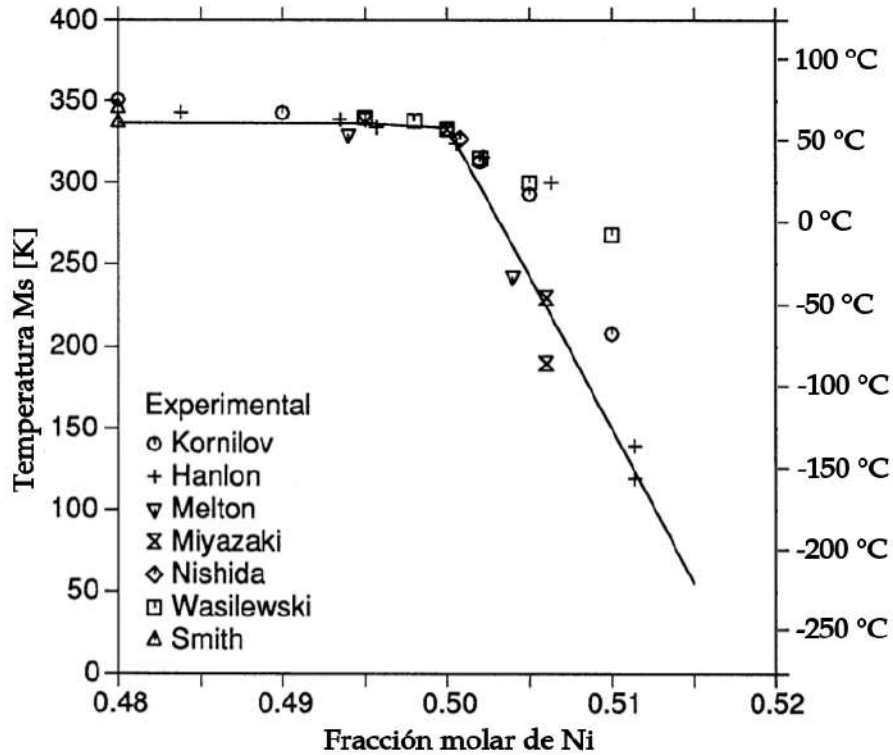


Figura 2.9: Comportamiento de la M_s en función de la concentración de Ni [24].

Del lado rico en Ti, la temperatura de transformación es prácticamente independiente de la composición, asumiendo un valor cercano a los 60 °C. Esto puede entenderse por el hecho de que el límite de solubilidad del lado rico en Ti es casi vertical y no puede generarse una solución sólida de NiTi rica en Ti. En definitiva, el comportamiento en este caso es similar a la de la aleación equiatómica. En las aleaciones producidas por técnicas convencionales, el exceso de Ti genera que la fase Ti_2Ni precipite en bordes de grano.

2.4. Aleaciones ternarias de base NiTi

Con la intención de modificar alguna de las propiedades características de la aleación binaria de NiTi producida por técnicas convencionales, se han considerado diversos elementos para formar aleaciones ternarias (y también cuaternarias). Estos elementos entran en la estructura del material en sustitución de átomos de Ni o Ti y, por ejemplo, se pueden

mencionar: Al, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Nb, Pd, Pt, V y Zr. Sin embargo, sólo algunos de ellos se han considerado en mayor medida y serán abordados a continuación.

La adición de Cu es una de las posibilidades más estudiadas porque produce una disminución en la histéresis de transformación debido a un cambio en la secuencia de transformación observada [30-32]. Si se reemplaza el Ni por concentraciones de Cu debajo del 7.5 % at. la transformación ocurre entre las fases B2 y B19' y la histéresis asociada es similar a la de la aleación binaria. A partir de 7.5–10 % at. comienza a observarse una transformación en dos etapas con la aparición de una transformación intermedia hacia la fase ortorrómbica denominada B19. Para concentraciones de Cu superiores al 15 % at. la transformación ocurre entre B2 y B19 con una histéresis térmica de unos 10 °C.

Dependiendo de su aplicación particular, también se necesita que la transformación martensítica ocurra en diferentes rangos de temperatura. Para este propósito, se han considerado distintos elementos para la fabricación de aleaciones ternarias, con el propósito de correr la transformación hacia temperaturas mayores [33-36] o hacia temperaturas menores [37, 38].

Las transformaciones martensíticas en la aleación binaria ocurren por debajo de los 100 °C. Al agregar una cantidad variable de Pd, Pt, Au, Hf o Zr como tercer aleante se pueden ajustar las temperaturas de transformación desde 100 °C hasta 600 °C [32, 39].

Para las aplicaciones que requieren las temperaturas de transformación inferiores a temperatura ambiente se han considerado terceros aleantes para provocar un descenso de las temperaturas de transformación de manera controlada. Tanto en aleaciones ricas en Ni como en aquellas ricas en Ti, se ha encontrado que la adición de Cr y Co disminuyen las temperaturas de transformación [40]. A su vez, en aleaciones equiatómicas, la disminución de Ti para agregar Cr o V, o la disminución de Ni para agregar Co o Fe, también resulta en un descenso de las temperaturas de transformación y esto viene acompañado con una disminución de los calores latentes asociados a las mismas [32, 41]. La principal diferencia entre estos aleantes es que las muestras de NiTiFe y NiTiCo muestran una transformación en dos etapas tanto en el enfriamiento como en el calentamiento.

Como la adición de Co es tema central de esta tesis, a continuación se tratarán en profundidad los aspectos relacionados con las aleaciones bulk de NiTiCo para detallar las características que se conocen hasta el momento respecto a esta aleación ternaria.

2.4.1. La adición de cobalto a la aleación de NiTi

Entre los posibles elementos disponibles para formar aleaciones ternarias, la adición de Co ha sido considerada por algunos autores por su efecto en algunos parámetros termodinámicos y mecánicos de la aleación binaria de NiTi que serán tratados a continuación.

En primera instancia, es importante mencionar que ha sido reportado de forma teórica y experimental que los átomos de Co sustituyen preferencialmente los átomos de Ni en la red de NiTi, sin importar la estequiometría [42].

Desde un punto de vista termodinámico, se ha estudiado el comportamiento de las temperaturas de transformación martensítica de aleaciones de NiTiCo con distintas concentraciones de Co [40, 43-45]. En general, se ha observado que la transformación hacia B19' ocurre en dos etapas y la adición de Co provoca un descenso de las temperaturas M_s y A_s , alcanzando la M_s valores inferiores a la temperatura del nitrógeno líquido para un 10 % at. de Co [43]. El descenso de las temperaturas de transformación es importante para las aplicaciones que utilizan el efecto elastocalórico, donde se necesita que la A_f sea menor a la temperatura ambiente. Se ha encontrado que una aleación de $Ni_{44}Ti_{50}Co_6$ supone un gran candidato para utilizar el efecto elastocalórico por su alto calor latente, en comparación con otras aleaciones ternarias consideradas [41].

Por otra parte, se ha observado que las aleaciones de NiTiCo tienen propiedades de biocompatibilidad similares a las de NiTi [46, 47]. Esto generó que este tipo de aleaciones sea considerado para su aplicación en dispositivos médicos. En general, se ha encontrado que las aleaciones de NiTiCo mantienen la buena resistencia a la corrosión que tiene la aleación binaria [46, 48]. También se ha reportado que la adición de un 4 % at. de Co mejora la resistencia a la corrosión en soluciones urinarias artificiales particularmente [49], lo que posibilita su implementación en implantes urológicos.

Se han realizado ensayos de tracción en aleaciones bulk de $Ni_{49,7}Ti_{48,92}Co_{1,38}$ (% at.) envejecidas a 350 y 450 °C por 30 min, 4, 8, 32 y 64 h [50, 51]. Más allá del efecto del envejecido, en comparación con aleaciones de NiTi con tratamientos a 350 y 450 °C por 4 y 8 h, se ha observado que las aleaciones de NiTiCo presentaron un mayor límite de fluencia. Estos resultados también han sido observados por otros autores posteriormente [46]. Complementariamente, se ha reportado que un aumento en el agregado de Co desde un 2 % at. a un 10 % at. también provoca un aumento en el límite de fluencia, de 177 a 275 MPa [43].

A su vez, se han realizado estudios de la respuesta mecánica de alambres de una aleación de $\text{Ti}_{43,4}\text{Ni}_{55,3}\text{Co}_{1,3}$ (% wt.) tratados a 450 y 525 °C por 3.5 y 5 min [52]. Por un lado, se observó que las propiedades de resistencia a la fatiga resultaron similares a las de la aleación binaria, y por otro, se observó que los alambres de NiTiCo soportan mayores tensiones a un mismo nivel de deformación, en comparación con aleaciones similares de NiTi.

Estos hechos condujeron a que las aleaciones de NiTiCo sean conocidas como aleaciones con memoria de forma de alta rigidez.

Considerando otras técnicas de producción, se ha estudiado el efecto memoria de forma mediante ciclos térmicos bajo carga en cintas de NiTiCo producidas por colada tipo *twin-roll* [53, 54]. Los resultados obtenidos muestran un buen grado de deformación recuperable (4–5.5% para algunas muestras) pero con una considerable deformación irreversible a partir de bajas cargas.

En forma de láminas delgadas, no existen trabajos publicados donde se las estudie en profundidad. Esto significa que las láminas delgadas de NiTiCo representan un área con un alto potencial de investigación. Un mejor conocimiento sobre el comportamiento de esta forma particular de la aleación de NiTiCo puede generar que se la considere seriamente para ser utilizada en aplicaciones tecnológicas.

2.5. Láminas delgadas de NiTi ricas en Ti

Las limitaciones principales de los actuadores construidos con aleaciones con memoria de forma son su baja frecuencia y estrecho ancho de banda de trabajo, debido a la dificultad para calentarlos y, especialmente, para enfriarlos rápidamente. Una de las estrategias utilizadas para mejorar estas deficiencias es su utilización en forma de láminas delgadas, mejorando de esta manera su relación superficie/volumen. En ese sentido, la deposición por *magnetron sputtering* es el método más difundido debido a las características del acabado final de las láminas [55]. Particularmente, las láminas delgadas de NiTi son conocidas por sus excelentes propiedades mecánicas, relacionadas a la presencia de transformaciones martensíticas, y también por sus propiedades de biocompatibilidad [23]. Pueden ser utilizadas depositadas sobre materiales micromaquinados o por sí mismas.

Si el sustrato donde se forman no fue calentado intencionalmente, las láminas de NiTi

producidas por *sputtering* son amorfas a temperatura ambiente, por lo que necesitan un tratamiento térmico de cristalización. El tiempo necesario para que la muestra esté completamente cristalizada depende de la temperatura a la que se realice el tratamiento, y cada condición de tiempo-temperatura genera una microestructura particular [56].

Por lo expuesto anteriormente, no sólo las condiciones de *sputtering* afectan las propiedades de memoria de forma, sino también las condiciones del tratamiento térmico que se realiza luego de la deposición. El efecto del tratamiento térmico en el efecto memoria de forma de láminas delgadas de NiTi se ha estudiado variando la composición química, la temperatura y el tiempo de cristalización [55, 57-60], y será tratado a continuación.

2.5.1. Tipo de precipitación generada durante la cristalización

En las aleaciones *bulk* de NiTi ricas en Ti la precipitación de la fase Ti_2Ni ocurre únicamente en bordes de grano debido a que el límite de solubilidad del lado rico en Ti es casi vertical. En consecuencia, es imposible utilizar la precipitación para mejorar las propiedades de memoria de forma. Por el contrario, las láminas amorfas generadas por *sputtering* pueden supersaturarse de átomos de Ti y los precipitados pueden formarse dentro del grano durante el tratamiento térmico de cristalización. La introducción de precipitados en forma uniforme dentro del grano representa una característica muy interesante de las láminas delgadas de NiTi.

Dependiendo de la composición química de la aleación y la temperatura del tratamiento térmico, en las láminas delgadas de NiTi ricas en Ti pueden aparecer diferentes estructuras, como se puede observar en el diagrama de la Fig. 2.10, adaptado a partir de los trabajos de Kawamura *et al.* [58] e Ishida *et al.* [61]. En el diagrama se presenta qué tipo de precipitación ocurre de acuerdo a la concentración de Ni y la temperatura del tratamiento térmico de cristalización realizado durante 1 hora.

En el rango de temperaturas analizado se encontraron precipitados esféricos de Ti_2Ni dentro de la estructura B2 de la matriz y se puede realizar una clasificación de acuerdo a la orientación que presentan con la estructura matriz que los rodea. Cuando la concentración de Ti es superior a 53% at., la fase Ti_2Ni es la que primero se forma y luego ocurre la cristalización de la estructura B2. Como resultado se tiene que los precipitados no tienen una relación de orientación específica con la matriz B2. Por otro lado, cuando el contenido de Ti es inferior al 53% at., los precipitados de Ti_2Ni tienen una relación

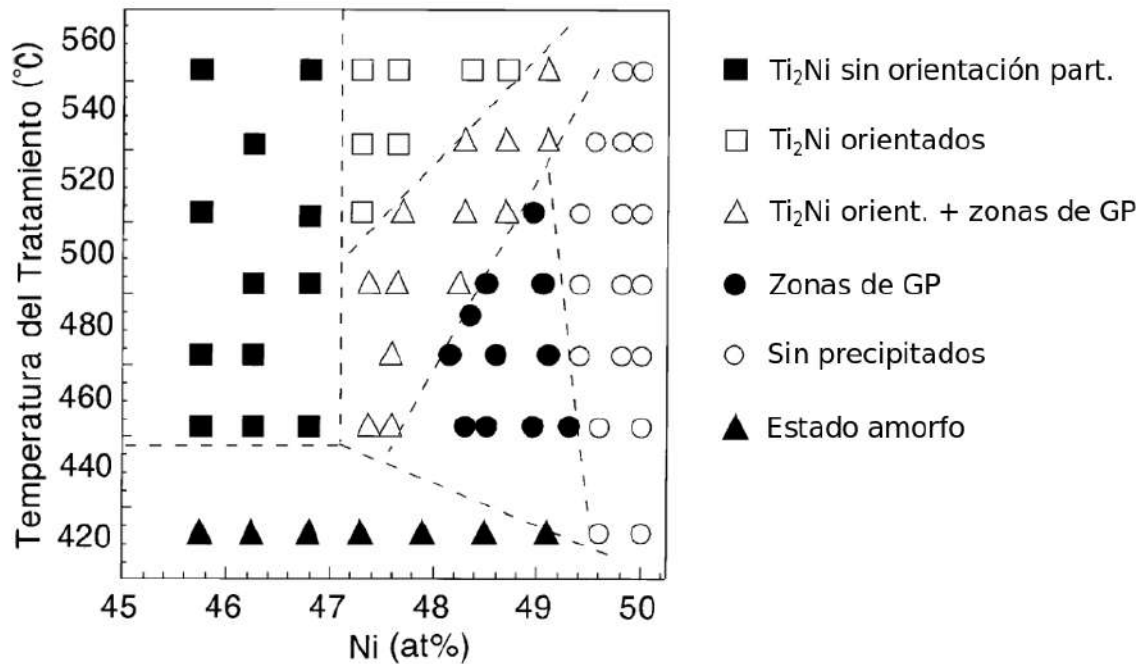


Figura 2.10: Tipo de precipitación observada en láminas delgadas de NiTi ricas en Ti de acuerdo a la temperatura del tratamiento térmico realizado por 1 hora.

de orientación específica respecto a la estructura B2 porque los precipitados se forman después de la cristalización de la estructura B2. Sin embargo, para algunas temperaturas del tratamiento térmico, los precipitados orientados de Ti_2Ni se observaron acompañados de unas estructuras en forma de placas finas, localizadas en las direcciones $\langle 110 \rangle$. Estas estructuras fueron identificadas como zonas de Guinier-Preston [62, 63]. Para menores concentraciones de Ti, es posible encontrar únicamente zonas de Guinier-Preston. Finalmente, para concentraciones de Ti inferiores a 50.5% at., la estructura B2 se encuentra libre de precipitados.

2.5.2. Secuencias de transformaciones martensíticas observadas

Las láminas delgadas de NiTi ricas en Ti pueden presentar tres secuencias de transformación martensítica dependiendo de la microestructura formada debido a la composición química y el tratamiento térmico empleado para su cristalización. La microestructura formada determina la aparición de la transformación a la fase intermedia R, tanto durante el enfriamiento como en el calentamiento. En la Fig. 2.11 se puede observar el tipo de transformación que presentan las láminas de NiTi ricas en Ti para distintas temperaturas del

tratamiento térmico, según su composición [64]. La primera secuencia de transformación es aquella en la que la transformación a la fase R ocurre tanto durante el enfriamiento como el calentamiento, denotado con \triangle . La segunda tiene la particularidad que la transformación a la fase R sólo se presenta durante el enfriamiento, denotado con \square . Y la tercer secuencia de transformación está caracterizado por una transformación en una sola etapa, entre B2 y B19', denotado con \circ .

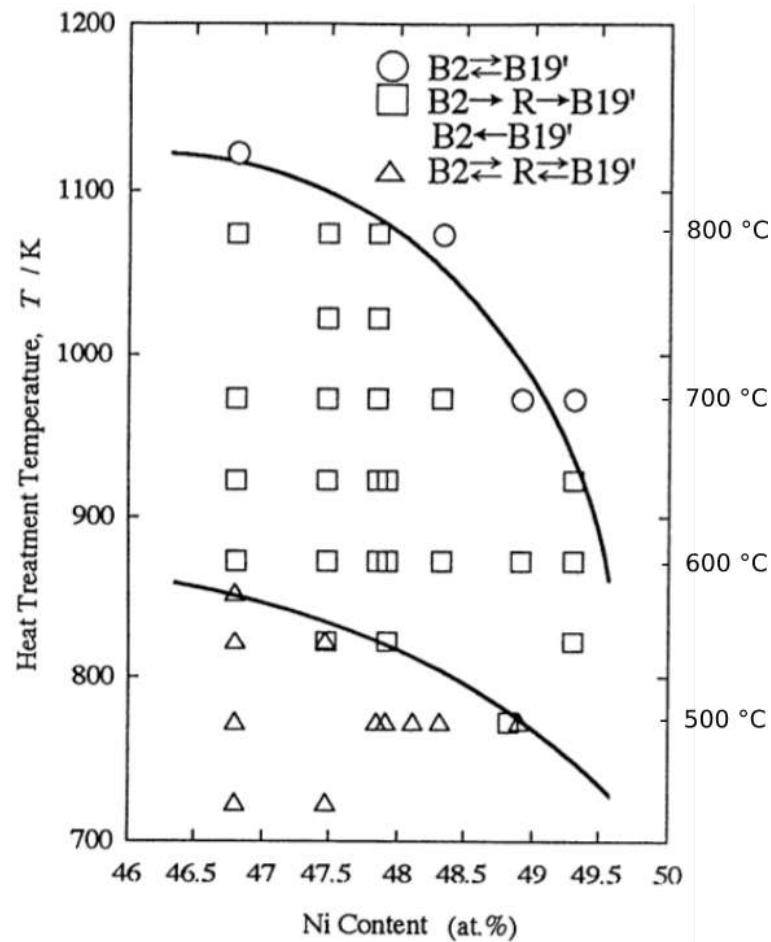


Figura 2.11: Tipo de transformación en función de la composición y la temperatura del tratamiento térmico [64].

En forma general, se puede ver que para composiciones alejadas de la equiatómica y tratamientos térmicos a baja temperatura la transformación es del primer tipo, es decir, B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'. A medida que aumenta la temperatura del tratamiento y la composición se aproxima a la equiatómica, la transformación pasa del primer tipo al segundo y luego al tercero, donde se tiene B2 \leftrightarrow B19'.

2.5.3. Láminas delgadas de composición ternaria

Las láminas de NiTiCu son las únicas láminas delgadas ternarias que cuentan con un alto grado de estudio en la bibliografía, motivo por el cual resultará interesante la comparación de sus propiedades funcionales con las de las láminas delgadas de NiTiCo.

Como ocurre con las aleaciones bulk, la adición de Cu es también es un método efectivo para lograr la reducción de la histéresis en láminas delgadas [65]. Se ha observado que la transformación ocurre entre las estructuras B2 y B19' en láminas con un contenido de Cu inferior a 9.5 % at., mientras que para contenidos mayores la transformación ocurre entre la fase B2 y una fase martensítica O de estructura ortorrómbica. La histéresis térmica de la transformación $B2 \leftrightarrow B19'$ se reduce hasta unos 11 °C con un 9.5 % at. de Cu y se estabiliza en ese valor para concentraciones mayores, donde se observa $B2 \leftrightarrow O$ [55].

Por otra parte, en comparación con la aleación binaria, se ha encontrado que las láminas de NiTiCu presentan otras características diferentes, como una menor sensibilidad a los cambios de composición en las temperaturas de transformación, menor tensión para inducir la fase martensítica y propiedades de fatiga superiores [66]. Las propiedades mecánicas de las láminas delgadas de NiTiCu también han sido estudiadas y se tratarán en el siguiente apartado.

Con el propósito de aumentar las temperaturas de transformación para algunas aplicaciones, se han desarrollado láminas delgadas de NiTiPd y de NiTiPt [67-69]. Al agregar cantidades de Pd o Pt inferiores al 10 % at. se ha encontrado que las temperaturas de transformación se reducen en vez de aumentar [55, 70]. En láminas delgadas de NiTiPd ricas en Ti la M_s decrece levemente con un contenido de Pd de hasta 6 % at. para luego aumentar hasta casi 120 °C para un 22 % at. de Pd. El Pd también es efectivo para disminuir la histéresis térmica de las láminas, la misma decrece hasta unos 10–15 °C a partir del 10 % at. de Pd, a raíz de un cambio en la secuencia de transformación de $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ a $B2 \leftrightarrow O$.

Sin embargo, el principal problema de estas láminas delgadas ternarias de alta temperatura es el alto costo, la pobre respuesta mecánica, la inestabilidad térmica y su fragilidad [68]. Paralelamente, existen algunos trabajos en los que se ha estudiado la formación de láminas delgadas de NiTiZr y NiTiHf. Se han estudiado láminas de base NiTiZr formadas por *sputtering* con un contenido de Zr entre 10.8 y 29.5 % at. tratadas a 600, 700 y 800 °C [71]. Como resultado se obtuvo que las temperaturas de transformación aumentan hasta

un valor límite y luego disminuyen debido a un cambio en la precipitación. A su vez, se han utilizado tratamientos térmicos durante tiempos de 5 min, 1 h y 10 h para analizar la influencia del tamaño de grano en la respuesta mecánica [72]. Se encontró que los granos pequeños y la aglomeración de precipitados mejoran la resistencia a la fractura, mientras que los tratamientos que generan un aumento de los precipitados en borde de grano forman láminas frágiles. Por el lado de las láminas delgadas de NiTiHf se ha estudiado el proceso de cristalización de láminas con 16.4 % at. de Hf, encontrándose una dependencia de las temperaturas de transformación con el tamaño de grano y la formación de precipitados [73]. En cuanto a la composición química, la transformación martensítica se ha observado en láminas delgadas con un contenido de Ni mayor al 40 % at. y de Hf inferior al 30 % at. [74].

Queda claro que las láminas delgadas de composiciones ternarias aun representan un campo sin profundizar, donde las láminas delgadas de NiTiCo no han sido objeto de estudio hasta el momento.

2.5.4. Efecto memoria de forma en láminas delgadas de base NiTi

El efecto memoria de forma se puede caracterizar mediante un ciclado térmico bajo carga constante. De esta manera, la tensión aplicada impide el autoacomodo de variantes de martensita y luego de la transformación se observa una deformación macroscópica. Un buen efecto memoria de forma está caracterizado por una alta deformación que pueda ser recuperada en gran medida luego la transformación inversa. Complementariamente, también es deseable una baja deformación plástica o irreversible, ya que es fundamental para poder utilizar la aleación repetidas veces.

A principios de los 90 comenzó a estudiarse el efecto memoria de forma de láminas delgadas de NiTi producidas por *sputtering* y se encontró una respuesta muy prometedora [75-77]. Particularmente, se encontró que el comportamiento de memoria de forma en láminas delgadas no sólo es afectado por las condiciones de *sputtering* [75], sino también por las condiciones del tratamiento térmico de cristalización [76-78]. En ese sentido, el comportamiento de las láminas delgadas de NiTi se ha estudiado sistemáticamente variando la composición, la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico [57, 59, 77].

Se han estudiado láminas delgadas ricas en Ni con una concentración de Ni de 50.4–

51.4% at. con muy buenos resultados para las láminas que presentan la formación del precipitado Ni_4Ti_3 dentro del grano. Sin embargo, como las temperaturas de transformación en las láminas ricas en Ni dependen fuertemente de la concentración de Ni, se han estudiado en mayor medida aquellas con composiciones ricas en Ti.

Ishida *et al.* realizaron un estudio minucioso del comportamiento de memoria de forma de láminas delgadas ricas en Ti tratadas térmicamente a 500, 550 y 600 °C por 1 h. En la Fig. 2.12 se puede observar en forma compacta los resultados más relevantes. En la Fig. 2.12(a) se presenta la deformación máxima recuperable en función de la concentración de Ni para los distintos tratamientos realizados. Se puede observar que para mayores concentraciones de Ni (menores concentraciones de Ti) se obtienen los mejores resultados, con una deformación recuperable máxima del 5% aproximadamente. Por otra parte, en la Fig. 2.12(b) se presenta la tensión mínima para introducir deformación irreversible (tensión crítica). Se puede observar que para las láminas con tratamiento térmico a mayor temperatura es más fácil que se produzca deformación irreversible. En cuanto a la composición química, se tiene que para mayor concentración de Ti se obtienen menores niveles de deformación pero es más difícil que esa deformación no pueda recuperarse. Estos comportamientos se deben a las diferentes microestructuras formadas en las láminas.

Como fue mencionado anteriormente, una de las características de la adición de Cu para formar láminas ternarias de NiTiCu es la reducción de la histéresis térmica. El comportamiento de memoria de forma de las láminas delgadas de NiTiCu ha sido estudiado por Ishida *et al.* en láminas delgadas ricas en Ti ($\sim 51.5\%$ at.) para distintas concentraciones de Cu (entre 6.5 y 37.3% at.) [79], tratadas térmicamente a 500, 600 y 700 °C. En todos los casos, la adición de Cu redujo la histéresis hasta unos 20 °C.

En cuanto a las propiedades mecánicas, las láminas tratadas a 500 °C fueron las que obtuvieron mayor deformación recuperable máxima. Para la muestra con 6.5% at. de Cu se obtuvo el mayor valor, cercano al 4.7%, que resulta levemente inferior al de la aleación binaria con misma cantidad de Ti y mismo tratamiento térmico (ver Fig. 2.12(a)). Dichos autores obtuvieron que la deformación recuperable máxima disminuye a medida que aumenta la concentración de Cu, alcanzando valores inferiores al 1% a partir de 33.1% at. de Cu. Sin embargo, las láminas con mayores concentración de Cu presentan mayores valores de tensión crítica para inducir deformación irreversible, alcanzando valores superiores a los 400 MPa a partir de 23.4% at. de Cu.

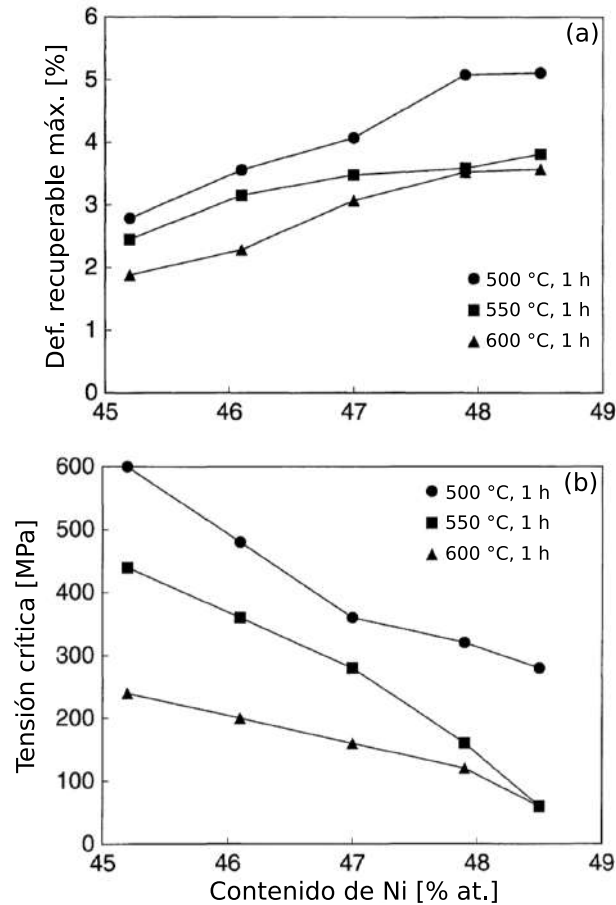


Figura 2.12: Datos obtenidos a partir de ciclos térmico bajo carga en láminas delgadas de NiTi en función de la concentración de Ni [59]: (a) deformación recuperable máxima y (b) tensión crítica para introducir deformación irreversible.

2.6. Límite superior para la deformación macroscópica

Para analizar el grado de deformación recuperable observado en una muestra resulta de mucha utilidad calcular un límite superior teórico para la deformación asociada a la transformación martensítica. Este límite se trata del límite de Sachs y en su modelo se asume que la variante de martensita más favorable crece en cada grano para inducir la máxima deformación. En cada grano, la deformación de la transformación se puede calcular a partir de la distorsión de la red debido a la transformación $B2 \rightarrow B19'$ usando los parámetros de red de las estructuras involucradas. La transformación a la fase intermedia R no es tomada en cuenta para este cálculo y sólo se considera la diferencia entre el estado

final y el inicial, sin importar la secuencia de las transformaciones.

Considerando a_0 como el parámetro de red de la fase austenítica B2 y a , b , c y β como los parámetros de red de la fase martensítica B19', la matriz de distorsión de red T' escrita en las coordenadas de la martensita es [25]:

$$T' = \begin{pmatrix} \frac{a}{a_0} & 0 & \frac{c \cos(\beta)}{\sqrt{2}a_0} \\ 0 & \frac{b}{\sqrt{2}a_0} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c \sin(\beta)}{\sqrt{2}a_0} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

La matriz de distorsión de red T en las coordenadas de la austenita se puede hallar mediante la transformación de similaridad de la siguiente manera:

$$T = RT'R^t \quad (2.4)$$

En esta última expresión, R^t es la matriz transpuesta de la matriz de rotación R desde la martensita a la austenita:

$$R = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Entonces, cualquier vector dirección x de la fase austenita se transforma a un vector x' luego de la transformación martensítica usando:

$$x' = Tx \quad (2.6)$$

Por lo tanto, la deformación para una dirección específica se determina de la siguiente manera:

$$\varepsilon = \frac{|x'| - |x|}{|x|} \quad (2.7)$$

En la transformación desde una estructura cúbica a una monoclinica, como en este caso, hay 12 matrices de distorsión de red posibles, que surgen de la relación de simetría entre las estructuras. Para calcular la máxima deformación ε_{max} en cada grano, es necesario maximizar la expresión 2.7 considerando las 12 variantes de martensita. En la Fig.

2.13 se puede observar el valor teórico de ε_{max} para cada dirección del triángulo estereográfico con la estructura B2 como sistema de referencia. Los valores máximos ($>10\%$) se alcanzan para direcciones cercanas a la $[535]$ (de acuerdo al sistema de referencia de la Fig. 2.13).

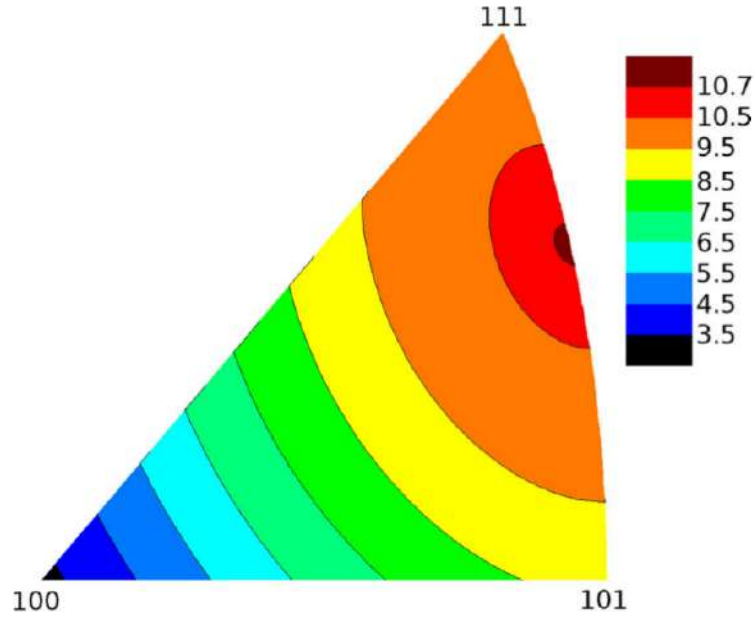


Figura 2.13: Deformación de transformación máxima teniendo en cuenta la estructura B2 como sistema de referencia.

Finalmente, el límite de Sachs se calcula mediante un promedio de las ε_{max} considerando las intensidades I_i de la figura de polos inversa de una medición de textura cristalina:

$$\bar{\varepsilon}_{max} = \frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_{max}^i I^i}{\sum_{i=1}^N I^i} \quad (2.8)$$

En esta expresión, N es el número de puntos en la figura de polos inversa.

Referencias

1. Ölander, A. An electrochemical investigation of solid cadmium–gold alloys. *Journal of the American Chemical Society* **54**, 3819-3833 (1932).
2. Buehler, W. J., Gilfrich, J. V. y Wiley, R. C. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics* **34**, 1475-1477 (1963).
3. Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A. y Gibson, M. A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design* **56**, 1078-1113 (2014).
4. Stoeckel, D. Shape Memory Actuators for Automotive Applications. *Materials & Design* **11**, 302-307 (1991).
5. Leo, D. J. y Buckley, S. J. Vehicular Applications of Smart Material Systems. *Proceedings of the SPIE* **3326**, 106-116 (1998).
6. Mohd Jani, J. M., Leary, M. y Subic, A. Shape Memory Alloys in Automotive Applications. *Applied Mechanics and Materials* **663**, 248-253 (2014).
7. Van Humbeeck, J. Non-medical applications of shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A* **275**, 134-148 (1999).
8. Hartl, D. J. y Lagoudas, D. C. Aerospace applications of shape memory alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* **221**, 535-552 (2007).
9. Bil, C., Massey, K. y Abdullah, E. J. Wing morphing control with shape memory alloy actuators. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **24**, 879-898 (2013).
10. Furuya, Y. Design and Material Evaluation of Shape Memory Composites. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **7**, 321-330 (1996).
11. Mantovani, D. Shape Memory Alloys: Properties and Biomedical Applications. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. doi:10.1007/s11837-000-0082-4 (2000).
12. Morgan, N. B. Medical shape memory alloy applications–The market and its products. *Materials Science and Engineering A* **378**, 16-23 (2004).

-
13. Petrini, L. y Migliavacca, F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. *Journal of Metallurgy* **2011**. doi:10.1155/2011/501483 (2011).
 14. Sun, L. y col. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. *Materials and Design* **33**, 577-640 (2012).
 15. Sreekumar, M., Nagarajan, T. y Singaperumal, M. Critical review of current trends in shape memory alloy actuators for intelligent robots. *Industrial Robot: An International Journal* **34**, 285-294 (2007).
 16. Kheirikhah, M. M., Rabiee, S. y Edalat, M. E. A Review of Shape Memory Alloy Actuators in Robotics. *RoboCup 2010: Robot Soccer World Cup XIV*, 206-217 (2011).
 17. Kohl, M. *Shape Memory Microactuators* ISBN: 9783642058370. doi:10.1007/978-3-662-09875-2 (Springer, 2004).
 18. Ma, J., Karaman, I. y Noebe, R. D. High temperature shape memory alloys. *International Materials Reviews* **55**, 257-315 (2010).
 19. Kittel, C. y Kroemer, H. *Thermal Physics* (W. H. Freeman, 1980).
 20. Wollants, P., Roos, J. y Delaey, L. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. *Progress in Materials Science* **37**, 227-288 (1993).
 21. Kurdjumov, G. V. The nature of martensitic transformations. *Journal of Metals*, 449-453.
 22. Kurdjumov, G. V. y Khandros, L. G. On the "Thermoelastic.^Equilibrium on Martensitic Transformations. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **66**, 211-214 (1949).
 23. Miyazaki, S., Fu, Y. Q. y Huang, W. M. *Thin Film Shape Memory Alloys* (Cambridge University Press, New York, 2009).
 24. Tang, W. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* **28 A**, 537-544 (1997).
 25. Otsuka, K. y Ren, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science* **50**, 511-678 (2005).
 26. Philip, T. V. y Beck, P. A. CsCl-Type Ordered Structures in Binary Alloys of Transition Elements. *Journal of Metals* **9**, 1269-1271 (1957).
-

-
27. Santamarta, R. *Caracterización de aleaciones base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (Melt-Spinning)* Tesis doct. (Universitat de les Illes Balears, 2001).
 28. Otsuka, W. y Wayman, C. M. *Shape Memory Materials* (Cambridge University, 1998).
 29. Kudoh, Y., Tokonami, M. y Otsuka, K. Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at. %Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method. **33**, 2049-2056 (1985).
 30. Nam, T. H., Saburi, T. y Shimizu, H. *Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys* 1990. doi:<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.959>.
 31. Satto, C., Ledda, A., Potapov, P., Janssens, J. F. y Schryvers, D. Phase transformations and precipitation in amorphous Ti50Ni25Cu25 ribbons. *Intermetallics* **9**, 395-401 (2001).
 32. Frenzel, J. *y col.* On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni-Ti-based shape memory alloys. *Acta Materialia* **90**, 213-231 (2015).
 33. Evirgen, A., Karaman, J. P. I. y Noebe, R. S. R. D. 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**, 85-92 (2018).
 34. Tong, Y., Shuitcev, A. y Zheng, Y. Recent Development of TiNi-Based Shape Memory Alloys with High Cycle Stability and High Transformation Temperature. *Advanced Engineering Materials* **22**, 1-15 (2020).
 35. Karakoc, O. *y col.* Effects of training on the thermomechanical behavior of NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys. *Materials Science & Engineering A* **794**. doi:10.1016/j.msea.2020.139857 (2020).
 36. Karakoc, O., Atli, K. C., Benafan, O., Noebe, R. D. y Karaman, I. Actuation fatigue performance of NiTiZr and comparison to NiTiHf high temperature shape memory alloys. *Materials Science & Engineering A* **829**. doi:10.1016/j.msea.2021.142154 (2022).

-
37. Benafan, O., Bigelow, G. S., Garg, A. y Noebe, R. D. Viable low temperature shape memory alloys based on Ni-Ti-Hf formulations. *Scripta Materialia* **164**, 115-120 (2019).
 38. Benafan, O., Bigelow, G. S. y Garg, A. Thermomechanical Behavior of NiTi-8Hf Low-Temperature Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity* **7**, 314-332 (2021).
 39. Beyer, J. y Mulder, J. H. Recent developments in high temperature shape memory alloys. *Proceedings of the Materials Research Society Symposium* **360**, 443-454 (1995).
 40. Hosoda, H. *y col.* Martensite transformation temperatures and mechanical properties of ternary NiTi alloys with offstoichiometric compositions. *Intermetallics* **6**, 291-301 (1998).
 41. Wiczorek, A. *y col.* Optimizing Ni-Ti-based shape memory alloys for ferroic cooling. *Functional Materials Letters* **10**, 1-8 (2017).
 42. Nakata, Y., Tadaki, T. y Shimizu, K. Composition Dependence of the Atom Location of the Third Element in Ti-Ni-X Shape Memory Alloys. *Materials Transactions* **32**, 1120-1127 (1991).
 43. Jing, R. y Liu, F. The Influence of Co Addition on Phase Transformation Behavior and Mechanical Properties of TiNi Alloys. *Chinese Journal of Aeronautics* **20**, 153-156 (2007).
 44. Sun, X., Ni, X.-d., Shen, J. y Chen, N.-x. Effect of Co additions on B2 phase stability of Ni-poor NiTi-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 8323-8326 (2011).
 45. Kök, M., Shahab, H., Zardawi, A., Qader, I. N. y Kanca, M. S. The effects of cobalt elements addition on Ti₂Ni phases, thermodynamics parameters, crystal structure and transformation temperature of NiTi shape memory alloys. *The European Physical Journal Plus* **134**. doi:10.1140/epjp/i2019-12570-9 (2019).
 46. Fasching, A., Norwich, D., Geiser, T. y Paul, G. W. An Evaluation of a NiTiCo Alloy and its Suitability for Medical Device Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance* **20**, 641-645 (2011).

-
47. Phukaoluan, A. *y col.* Effect of the Addition of 3% Co in NiTi Alloy on Loading/Unloading Force. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **265**, doi:10.1088/1757-899X/265/1/012013 (2017).
 48. Huang, X., Norwich, D. W. y Ehrlinspiel, M. Corrosion Behavior of Ti-55Ni-1.2Co High Stiffness Shape Memory Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance* **23**, 2630-2634 (2014).
 49. Ahmed, R. A. Electrochemical properties of Ni₄₇Ti₄₉Co₄ shape memory alloy in artificial urine for urological implant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **54**, 8397-8404 (2015).
 50. Kishi, Y., Yajima, Z., Shimizu, K. y Morii, K. Aging effect on transformation characteristics and tensile properties of a Ti-Ni-Co alloy. *Journal de Physique IV* **11**, 101-105 (2001).
 51. Kishi, Y. y Yajima, Z. Relation between Tensile Deformation Behavior and Microstructure in a Ti-Ni-Co Shape Memory Alloy. *Materials Transactions* **43**, 834-839 (2002).
 52. Manjeri, R. M. *y col.* A Study of Thermo-mechanically Processed High Stiffness NiTiCo Shape Memory Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance* **25**, 894-900 (2016).
 53. Goryczka, T. Structure and Shape Memory Effect in Annealed Ni-Ti-Co Strip Produced by Twin Roll Casting Technique. *Solid State Phenomena* **154**, 59-64 (2009).
 54. Isola, L. M. *y col.* Load-biased martensitic transformation strain of Ti₅₀-Ni₄₇-Co₃ strip obtained by a twin-roll casting technique. *Materials Science and Engineering: A* **597**, 245-252 (2014).
 55. Miyazaki, S. y Ishida, a. Martensitic transformation and shape memory behavior in sputter-deposited TiNi-base thin films. *Materials Science and Engineering A* **273**, 106-133 (1999).
 56. Lee, H., Ni, H., Wu, D. T. y Ramirez, A. G. Grain size estimations from the direct measurement of nucleation and growth. *Applied Physics Letters* **87**, 85-88 (2005).
 57. Ishida, A., Sato, M., Takei, A. y Miyazaki, S. Effect of Heat Treatment on Shape Memory Behavior of Ti-Ni Thin Films. *Journal De Physique IV* **5**, 701-705 (1995).

-
58. Kawamura, Y., Gyobu, A., Saburi, T. y Asai, M. Structure of Sputtered-Deposited of Ti-Rich Ti-Ni Alloy Films. **327–328**, 303-306 (2000).
59. Ishida, A., Sato, M., Kimura, T. y Sawaguchi, T. Effects of Composition and Annealing on Shape Memory Behavior of Ti-Rich Ti-Ni Thin Films Formed by Sputtering. *Materials Transactions JIM* **42**, 1060-1067 (2001).
60. Ishida, A., Sawaguchi, T. y Sato, M. Shape memory behavior of Ti-rich Ti-Ni thin films formed by sputtering. *Journal de Physique IV* **11**, 409-414 (2001).
61. Ishida, A. y Martynov, V. Sputter-Deposited Alloy Thin Films: Properties and Applications. *MRS Bulletin* **27**, 111-114 (2002).
62. Nakata, Y., Tadaki, T., Sakamoto, H., Tanaka, A. y Shimizu, K. Effect of heat treatments on morphology and transformation temperatures of sputtered Ti-Ni thin films. *Journal de Physique IV* **5**, C8-671-C8-676 (1995).
63. Kajiwara, S., Kikuchi, T., Ogawa, K., Matsunaga, T. y Miyazaki, S. Strengthening of Ti-Ni shape-memory films by coherent subnanometric plate precipitates. *Philosophical Magazine Letters* **74**, 137-144 (1996).
64. Gyobu, A., Kawamura, Y., Horikawa, H. y Saburi, T. Martensitic Transformations in Sputter-Deposited Shape Memory Ti-Ni Alloys. *Materials Transactions* **37**, 697-702 (1996).
65. Du, H. y Fu, Y. Deposition and characterization of $Ti_{1-x}(Ni,Cu)_x$ shape memory alloy thin films. *Surface and Coatings Technology* **176**, 182-187 (2004).
66. Chang, L. y Grummon, D. S. Structure evolution in sputtered thin films of $Ti_x(Ni,Cu)_{1-x}$ I: Diffusive transformations. *Philosophical Magazine A* **76**, 163-189 (1997).
67. Sawaguchi, T., Sato, M. y Ishida, A. Microstructure and shape memory behavior of $Ti_{51,2} (Pd_{27,0}Ni_{21,8})$ and $Ti_{49,5} (Pd_{28,5}Ni_{22,0})$ thin films. *Materials Science and Engineering A* **332**, 47-55 (2002).
68. Grummon, D. S. Thin-Film Shape-Memory Materials for High-Temperature Applications. *The Journal of The Minerals* **55**, 24-32 (2003).
69. Mohanchandra, K. P., Shin, D. y Carman, G. P. Deposition and characterization of Ti-Ni-Pd and Ti-Ni-Pt shape memory alloy thin films. *Smart Materials and Structures* **14**, S312-S316 (2015).
-

-
70. Fu, Y. y Du, H. Fabrication of micromachined TiNi based microgripper with compliant structure. *Proceedings of SPIE* **5116**, 38-47 (2003).
 71. Kim, H. Y., Mizutani, M. y Miyazaki, S. Crystallization process and shape memory properties of Ti–Ni–Zr thin films. *Acta Materialia* **57**, 1920-1930 (2009).
 72. Sawaguchi, T., Sato, M. y Ishida, A. Grain-Size Effect on Shape-Memory Behavior of $Ti_{35,0}Ni_{49,7}Zr_{15,4}$ Thin Films. *Metallurgical and Materials Transactions A* **35**, 111-119 (2004).
 73. Tong, Y., Liu, Y., Miao, J. y Zhao, L. Characterization of a nanocrystalline NiTiHf high temperature shape memory alloy thin film. *Scripta Materialia* **52**, 983-987 (2005).
 74. D. König, D., Zarnetta, R., Savan, A., Brunken, H. y Ludwig, A. Phase transformation, structural and functional fatigue properties of Ti–Ni–Hf shape memory thin films. *Acta Materialia* **59**, 3267-3275 (2011).
 75. Ishida, A., Takei, A. y Miyazaki, S. Shape memory thin film of Ti-Ni formed by sputtering. *Thin Solid Films* **228**, 210-214 (1993).
 76. Miyazaki, S. y Nomura, K. Development of perfect shape memory effect in sputter-deposited Ti-Ni thin films. *Proceedings IEEE*. doi:10.1109/MEMSYS.1994.555619 (1994).
 77. Ishida, A., Takei, A., Sato, M. y Miyazaki, S. Shape memory behavior of Ti-Ni thin films annealed at various temperatures. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **360**. doi:<https://doi.org/10.1557/PROC-360-381> (1994).
 78. Nomura, K., Miyazaki, S. y Takei, A. Transformation and deformation behavior of sputter deposited Ti-Ni thin films. *Transactions of Materials Research Society of Japan* **18B**. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8381-4.50245-6> (1994).
 79. Ishida, A., Sato, M. y Gao, Z. Y. Properties and applications of Ti–Ni–Cu shape-memory-alloy thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **577**, S184-S189 (2013).

Metodología y dispositivos experimentales

Teniendo en cuenta los objetivos planteados en esta tesis, en este capítulo se desarrollará una descripción detallada de las técnicas y los dispositivos utilizados. El orden que sigue esta descripción es el siguiente: en primer lugar, se tratarán las técnicas asociadas a la fabricación de láminas delgadas, luego, aquellas técnicas que permiten caracterizar la microestructura de las muestras y, finalmente, se tratarán las técnicas utilizadas para la caracterización de la transformación martensítica.

La metodología empleada para la fabricación de láminas delgadas contempla tres etapas. En primera instancia, las láminas fueron depositadas sobre sustratos por la técnica de *sputtering* y al finalizar este proceso, se determinó su composición química por espectroscopía por dispersión de energía. Como en este punto las láminas se encuentran en estado amorfo, las muestras fueron encapsuladas para luego realizarles diferentes tratamientos térmicos para lograr su cristalización. Las fases formadas luego de los tratamientos térmicos se determinaron por difracción de rayos X y su microestructura se estudió en detalle por microscopía electrónica de transmisión.

Para la caracterización de la transformación martensítica se consideraron tres técnicas. Por un lado, se estudió dicha transformación por calorimetría diferencial de barrido y, además, a través de mediciones de resistividad con el método de cuatro puntas. Para analizar otros aspectos de la transformación martensítica, se desarrolló un dispositivo específico para realizar ciclos térmicos bajo carga constante en láminas delgadas.

Algunos de estos equipos son de fabricación comercial y se comentarán detalles relacionados a su funcionamiento y su aplicación para este trabajo. Aquellos equipos de fabricación casera, serán descriptos con mayor profundidad.

3.1. Deposición por sputtering

El término *sputtering* proviene del inglés y su significado puede entenderse como pulverización o desintegración. Hace alusión al proceso físico en el que un material sólido es desintegrado en forma de átomos debido al bombardeo de iones de alta energía. Es una técnica muy utilizada para la formación de láminas de espesor reducido o de recubrimientos sobre otros materiales.

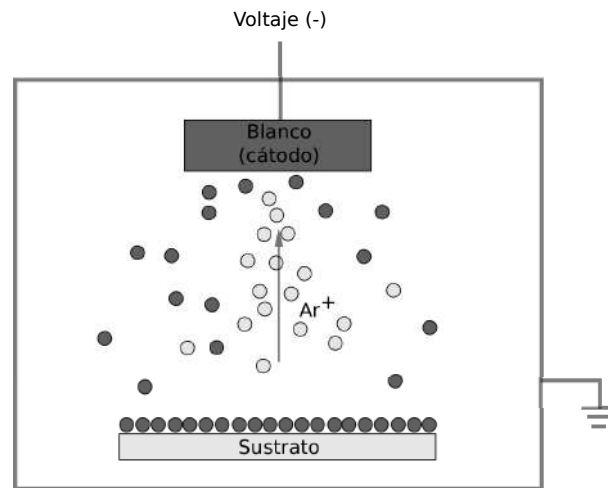


Figura 3.1: Esquema de una cámara de sputtering.

En la Fig. 3.1 se puede observar una cámara de sputtering en forma esquemática. Por lo general, en estos equipos se aplica una diferencia de potencial entre el blanco o material a desintegrar (cátodo, de polaridad negativa) y la carcasa metálica donde éste se aloja (ánodo, de polaridad positiva). A una determinada diferencia de potencial, los electrones del blanco escapan de la superficie y atraviesan el gas siendo atraídos por el ánodo. Al ocurrir esto, impactan con los átomos o moléculas del gas arrancando electrones de las capas externas y generando iones de carga positiva. Estos iones son atraídos por el blanco y por la velocidad con la que impactan arrancan partículas de su superficie. De esta forma es que se genera un plasma dentro de la cámara. Las partículas arrancadas del blanco se neutralizan tomando electrones libres del gas que atraviesan hasta depositarse en alguna superficie. Generalmente, se colocan sustratos o materiales específicos para la deposición de la película deseada.

El gas utilizado debe estar a baja presión (unos pocos mTorr) para que los iones puedan ser acelerados lo suficiente para que al impactar en el blanco arranquen átomos de la superficie. Si la presión es más elevada, el camino libre que tienen los iones es menor

y no llegan a la superficie con la energía suficiente para remover material.

Debido al flujo de electrones que son arrancados del blanco y tomados por el ánodo, se establece una corriente eléctrica en el sistema. Si la corriente es muy débil, puede ocurrir que el *sputtering* no se produzca.

La cantidad de material que se deposita y la velocidad con la que lo hace dependen de muchos factores, tanto geométricos como físicos. Estas cantidades dependerán de las dimensiones del blanco, de la distancia entre blanco y sustrato, y del material con que esté hecho el blanco, ya que cada elemento químico tiene una energía de enlace diferente. Además, dependerá del tipo de gas y de la presión a la que esté. Pero sobre todo, la cantidad de material depositado dependerá de la potencia con la que esté alimentado el blanco. Por todos estos factores, es muy difícil modelizar y predecir las condiciones finales de la película formada.

En esta técnica se suele emplear una serie de imanes que combinados con el campo eléctrico en las cercanías del blanco provocan que los electrones realicen trayectorias helicoidales, más largas que si no existiese el campo magnético, en cuyo caso las trayectorias se asemejarían más a líneas rectas. Al recorrer una distancia mayor, los electrones colisionan más veces con los átomos del gas y mejoran el proceso de ionización. Este efecto es mayor en las proximidades de los imanes, por lo tanto, si se colocan de manera conveniente, se produce el fenómeno de *sputtering* en regiones más localizadas del blanco y el plasma se observa más focalizado. Por el uso adicional de un campo magnético, a esta técnica también se llama *magnetron sputtering* y al sistema generador del *sputtering* se lo llama magnetrón.

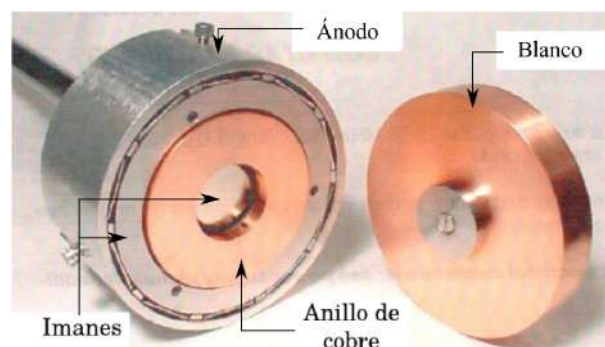


Figura 3.2: Fotografía del tipo de magnetrón utilizado.

Durante este trabajo se usaron magnetrones de la marca MAK, modelo 130-V. Cada uno de ellos cuenta con una carcasa de acero inoxidable (ánodo) y en su interior se ubican

los imanes según la Fig. 3.2. El blanco (cátodo) se sujeta con un acoplamiento magnético al resto de las partes. Los blancos que usa el equipo son discos de 33mm de diámetro y espesor de 1–5.7 mm. Entre los imanes y el blanco se ubica un anillo de cobre puesto en contacto con un sistema de circulación de agua para refrigerar el magnetrón durante su uso. La finalidad de este anillo de cobre es garantizar la conducción eléctrica y la refrigeración del blanco.

Las deposiciones por *sputtering* se realizaron en una cámara de acero inoxidable con una ventana de cuarzo para poder ver en su interior, como se puede ver en la Fig. 3.3. Este equipo cuenta con tres magnetrones adosados en la parte superior, cada uno conectado a una fuente de alimentación distinta para operarlos de forma independiente.



Figura 3.3: Fotografía de la cámara utilizada.

Dentro de la cámara se colocan dos platos metálicos, uno encima del otro, unidos por un eje. En el plato inferior se colocan los sustratos de vidrio como se indica en la Fig. 3.4. En la etapa de preparación y puesta a punto del equipo, los sustratos se encuentran ocultos por el plato superior. Cuando están dadas las condiciones para comenzar la deposición, se gira el plato superior un cierto ángulo para que sus aberturas dejen al descubierto los sustratos. Un motor hace girar a velocidad constante los dos platos en forma conjunta durante la deposición con el objetivo de exponer los sustratos al material arrancado de cada blanco.

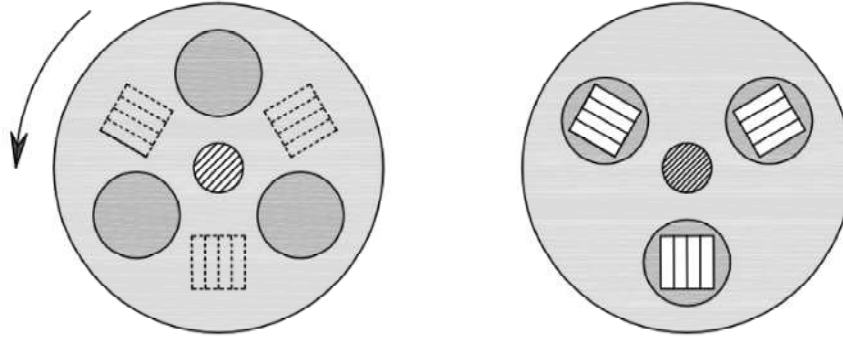


Figura 3.4: Posición de los sustratos en los platos dentro de la cámara.

Como fuentes de potencia se utilizaron transformadores variables Variac conectados a los 220 V de la red eléctrica del laboratorio. El voltaje de corriente alterna pasa por otro transformador para poder trabajar hasta 1000 V y, además, es rectificada para operar los magnetrones con corriente continua. Más detalles del circuito eléctrico del sistema utilizado se pueden observar en la Fig. 3.5.

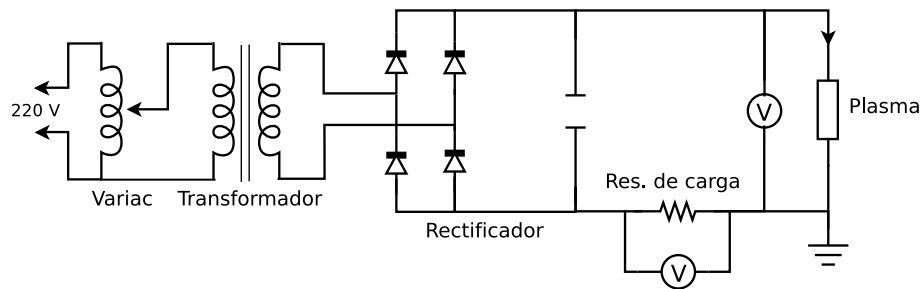


Figura 3.5: Circuito eléctrico del equipo de *sputtering*.

La diferencia de potencial aplicada se midió entre el ánodo y el cátodo del magnetrón. La corriente se calcula a través de la caída de potencial en una resistencia de carga que se coloca en serie con el magnetrón para que el plasma no llegue a la condición de arco. Durante cada deposición, se puede controlar la potencia aplicada en cada magnetrón a través de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo ΔV_{a-c} y la corriente I_{res} calculada por la caída de potencial en la resistencia de carga ΔV_{res} , conociendo el valor de la resistencia R_{res} :

$$P = \Delta V_{a-c} I_{res} = \Delta V_{a-c} \frac{\Delta V_{res}}{R_{res}} \quad (3.1)$$

Para conseguir baja presión dentro de la cámara se utiliza una bomba turbomolecu-

lar Varian V70 capaz de alcanzar un vacío base de 8×10^{-10} Torr. El funcionamiento de la bomba turbomolecular requiere de un nivel de presión inicial menor a la presión atmosférica, por lo que se realiza un primer vaciado de la cámara con una bomba mecánica Edwards RV8 capaz de reducir la presión hasta 10^{-4} Torr. Además, el equipo cuenta con una válvula plato entre la bomba turbomolecular y la cámara para poder controlar y mantener el caudal de extracción del gas cuando se están utilizando los magnetrones. Se utiliza Ar como atmósfera para el *sputtering* porque al tratarse de un gas inerte impide la formación de compuestos en la superficie de los blancos. Una válvula de aguja se usa para regular su entrada a la cámara.

El sistema de vacío se complementó con un medidor de presión capacitivo Pfeiffer CMR 365 para el rango de trabajo $\sim 10^{-3}$ Torr y un sensor de cátodo caliente Varian Bayard-Alpert 0571-K2471-304 para la medición del vacío base, cuyo rango de trabajo es de 10^{-4} Torr a 10^{-9} Torr.

En este trabajo, para la producción de las láminas delgadas se utilizaron dos o tres magnetrones en simultáneo, es decir que se produjeron por lo que se denomina *co-sputtering*. Cada magnetron fue operado a una potencia en particular para conseguir que las láminas formadas tengan la composición buscada.

Se utilizaron blancos de NiTi (composición nominal equiatómica), de Ti puro (99,7% de pureza) de 5 mm de espesor, de Ni puro (99,7%) de 3 mm de espesor y uno de Ti puro también de 5 mm de espesor con seis incrustaciones de Co (99,9%) de 3 mm de diámetro. El conformado de este último se puede observar en la Fig. 3.6. La disposición de estas incrustaciones tiene que ver con la forma en que se van degradando los blancos durante las deposiciones.



Figura 3.6: Blanco de Ti puro con incrustaciones de Co.

3.2. Espectroscopía por dispersión de energía

La espectroscopía por dispersión de energía (EDS, por su denominación en inglés: *Energy Dispersive Spectroscopy*) es una técnica analítica que permite la caracterización de la composición química de materiales.

Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando electrones ligados a sus átomos, como se observa en la Fig. 3.7. Los electrones de niveles superiores decaen a niveles inferiores liberando la diferencia de energía en forma de fotones de rayos X. Los fotones emitidos son característicos de cada elemento y su detección permite identificar los elementos presentes en el material.

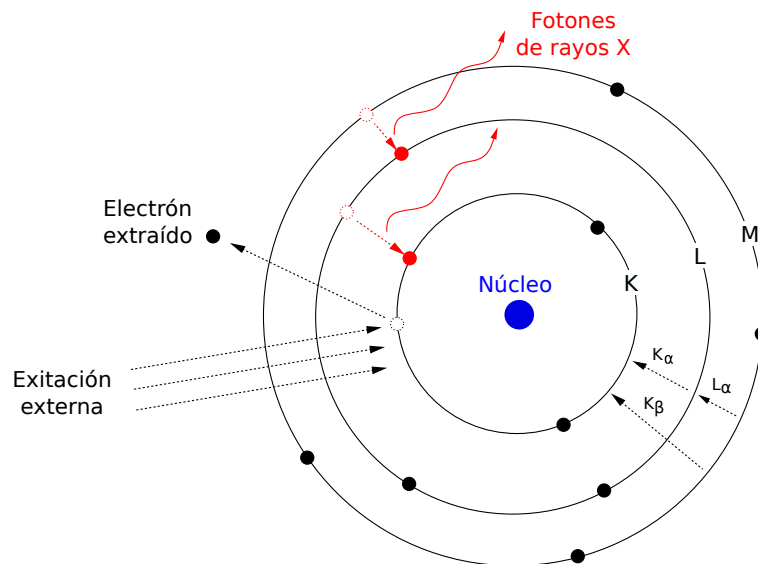


Figura 3.7: Esquema del proceso de dispersión de energía.

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por su denominación en inglés: *Scanning Electron Microscope*) es un dispositivo que utiliza un haz de electrones para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra como producto de la interacción de los electrones con la materia.

Como fuente de electrones estos equipos cuentan con distintos tipos de cañones para generar haces de electrones de alta y baja energía. Los haces de alta energía son los que se utilizan para muestras metálicas ya que se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Como se ve en el esquema de la Fig. 3.8, los electrones emitidos pasan a través de una columna en vacío donde el haz inicial es concentrado por una serie de

lentes electromagnéticas, llamadas lentes condensadoras y lente objetivo. Gracias a estas lentes el diámetro del haz disminuye en gran medida y puede ser focalizado en una zona particular de la muestra. En la columna se encuentra un sistema de bobinas deflectoras que se encargan de direccionar el haz sobre toda la superficie de la muestra, haciendo un barrido en ambas direcciones. A partir de la interacción de los electrones con la superficie del material se pueden producir electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X que son captados por distintos detectores adosados al equipo.

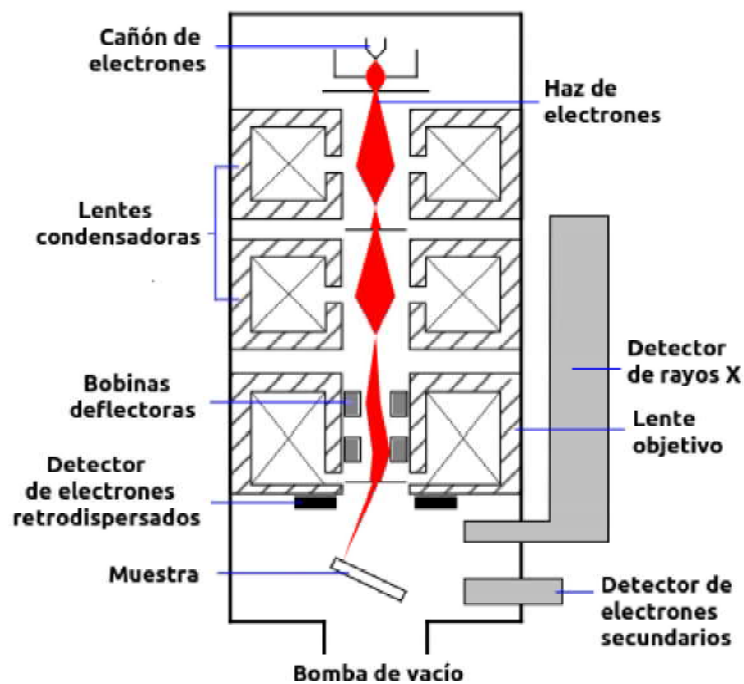


Figura 3.8: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de barrido.

El equipo más utilizado en este trabajo fue un Leitz Wetzlar AMR1000 con filamento de tungsteno. Este equipo cuenta con un detector de rayos X Oxford XMAX que permite hacer un análisis de la composición química de las muestras, identificando los elementos presentes. Los datos fueron analizados con el software Aztec 3.0. Complementariamente, se utilizó un SEM Quanta 200, cuyo emisor es del tipo FEG (por *Field Emission Gun*) que permite obtener un haz de electrones muy colimado, de alta estabilidad y corriente. Este equipo también cuenta con detectores para analizar la composición química mediante EDS.

Las muestras a analizar se pegaron en un portamuestras con cinta de carbono, como se observa en la Fig. 3.9. En este portamuestras también se alojan muestras puras de Ni,

Ti y Co que se usaron como muestras patrones para medir sus espectros de emisión. La muestra de Co también se utilizó para estandarizar la corriente del filamento antes de cada medición y de esta manera buscar que las condiciones de medición sean las mismas en cada situación.

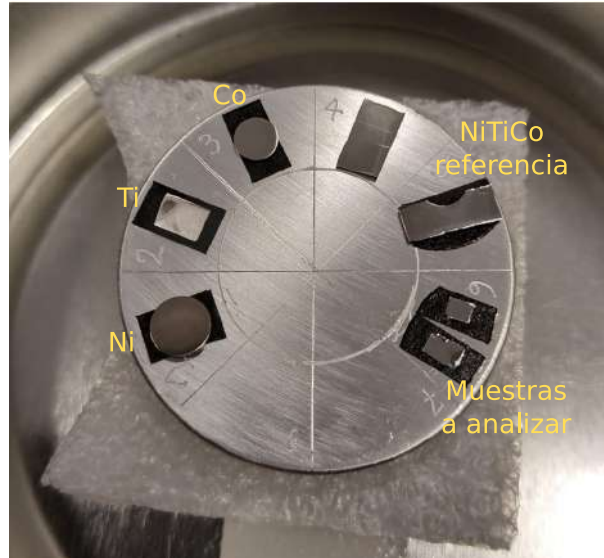


Figura 3.9: Imagen del portamuestras utilizado para las mediciones de EDS.

En este portamuestras también se ubica una muestra de una aleación de NiTiCo con una composición química conocida de 50 % at. de Ti y 3 % at. de Co y se utiliza como referencia. En cada sesión de medición, se realizan mediciones sobre esta muestra para corroborar el buen funcionamiento del detector.

En general, se analizó la composición de las láminas en ambos caras, es decir, la cara que quedó en contacto con el sustrato de vidrio y la cara opuesta a la atmósfera de la cámara de *sputtering*. Además, en cada cara se realizaron entre 3 y 5 mediciones de composición. De esta manera se tiene noción de la variación de composición entre las caras y de la variación local de cada cara. Más detalles del análisis de la composición química realizado se pueden encontrar en la Sección 4.3 del Capítulo 4.

3.3. Encapsulado y tratamientos térmicos

Las láminas de base NiTi son sumamente sensibles a la oxidación, por lo tanto, deben ser aisladas del ambiente durante el tratamiento térmico de cristalización. Para tal finali-

dad, se utilizó un sistema de encapsulado que se puede observar esquemáticamente en la Fig. 3.10. Este sistema cuenta con dos bombas de vacío que trabajan en diferentes rangos de presión. La de mayor capacidad es una bomba difusora Varian HS2-300 que alcanza niveles de vacío en el sistema de 10^{-5} Torr y su rango óptimo de trabajo es por debajo de 10^{-3} Torr. Para alcanzar este nivel de presión se utiliza inicialmente una bomba mecánica Value VRD-16, capaz de llegar a 10^{-4} Torr.

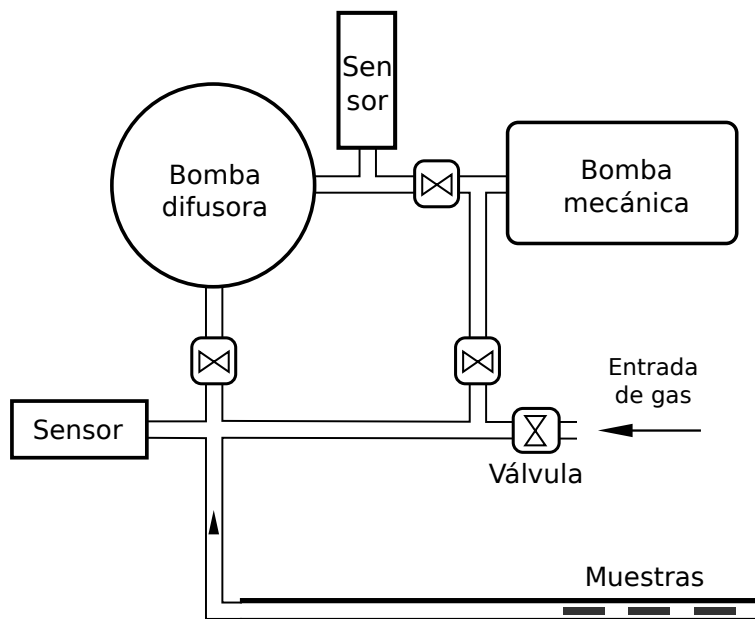


Figura 3.10: Esquema del sistema de encapsulado.

El equipo cuenta una serie de sensores para medir la presión en diferentes puntos del sistema. La presión de la región donde se encuentran las muestras se registra con un sensor de cátodo frío Balzers IKR 020, que trabaja en el rango de 10^{-3} Torr a 10^{-10} Torr. Adicionalmente, un sensor Balzers TPR 010 se ubica entre la bomba difusora y la mecánica para controlar que la presión no supere el rango de trabajo de la difusora. Estos sensores se conectan a una unidad de control Balzers PS 300 que cuenta con distintos canales para el registro de las presiones en simultáneo.

Se utiliza el término “encapsulado” porque las muestras son aisladas en cápsulas de borosilicato o cuarzo, dependiendo de la temperatura a la que se quiera hacer el tratamiento térmico. El borosilicato expuesto a temperaturas superiores a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ puede comenzar a deformarse, por lo que para tratamientos a temperaturas superiores se utilizaron tubos de cuarzo.

Las láminas a tratar son envueltas en una hoja de tantalio y encapsuladas en atmósfera

de argón. El tantalio se utiliza para mantener las láminas estiradas durante el tratamiento térmico y para absorber el oxígeno residual que haya podido quedar en la cápsula, ya que el oxígeno difunde más fácilmente en el tantalio. La presión con que se cierran las cápsulas se fija con un manómetro adosado al sistema. Dentro de cada cápsula se colocan tantas muestras como se deseen tratar térmicamente a la misma temperatura.

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno tubular resistivo convencional. La temperatura del horno fue registrada con una termocupla externa y los tratamientos térmicos se realizaron con ambos extremos del horno tapados con lana de alúmina. Durante las experiencias contempladas en esta tesis, los tratamientos térmicos se realizaron por una hora a temperaturas entre 500 °C y 800 °C.

Como la fase NiTi cercana a la composición equiatómica es una fase de alta temperatura, se necesita realizar un templado para retener la fase deseada a temperatura ambiente. Luego de cada tratamiento térmico, las cápsulas son sumergidas en agua y destruidas con un martillo para templar las muestras de su interior.

3.4. Difracción de rayos X

Todos los materiales cristalinos adoptan distribuciones periódicas tridimensionales de átomos o iones en el espacio. El método de difracción de rayos X es una de las herramientas fundamentales para determinar la estructura cristalina de un material.

El fenómeno de difracción de rayos X en materiales cristalinos ocurre cuando los fotones del haz incidente interactúan elásticamente con los átomos de la red cristalina y, por lo tanto, son desviados sin pérdida de energía. De esta forma, los haces dispersados poseen exactamente la misma longitud de onda que el haz incidente. Esta situación puede entenderse de manera sencilla acudiendo al modelo de Bragg, donde se propone que los rayos X son reflejados por planos atómicos definidos en la estructura de un cristal. Dos o más rayos dispersados interfieren constructivamente cuando la diferencia de camino recorrido entre ellos es igual a un número entero de longitudes de onda. La ley de Bragg establece lo siguiente:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

El factor d_{hkl} es la distancia interplanar entre planos definidos por los índices de Miller

hkl. El ángulo de Bragg θ se define como el ángulo entre la dirección del haz incidente y la familia de planos cristalinos considerados. De acá se desprende que para una longitud de onda definida, hay una relación directa entre la distancia interplanar y la posición angular en la que se observa interferencia constructiva. Identificar las familias de planos en condición de difracción posibilita identificar la estructura cristalina del material.

Como fuente de rayos X se suelen utilizar tubos convencionales de rayos X de un material en particular como ánodo. Los tubos de rayos X producen un espectro de onda continuo en el que se superponen algunos máximos de intensidad si el voltaje de aceleración es suficientemente alto. Como esos picos son extremadamente angostos y sus longitudes de onda son características del material del ánodo, pero no dependen del voltaje de aceleración, se los llama “líneas características”.

Las líneas características de rayos X son las llamadas K_α y K_β , que tienen que ver con diferentes decaimientos de los electrones en los átomos del material. La línea K_α es alrededor de 5–10 veces más intensa que la K_β y esto sugiere su uso para los experimentos de difracción de rayos X.

La radiación que emerge del tubo de rayos X pasa por un diafragma de apertura colocado perpendicularmente al haz, que delimita el área irradiada de la muestra. El haz incidente es difractado por la muestra y antes de llegar al detector, la radiación pasa por un monocromador de grafito para eliminar la K_β del haz incidente.

Para realizar mediciones se utilizó un difractómetro Philips XPert Pro MPD equipado con un tubo de Cu ($K_{\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$ y $K_{\alpha 2} = 1.544426 \text{ \AA}$) con conexión a tierra y una ventana de escape lateral. Está conectado a una fuente de alimentación que le proporciona la tensión y corriente determinadas por el usuario, que suelen ser 40 kV y 30 mA en aleaciones metálicas.

3.4.1. Platinas calefactoras

La fase austenítica en aleaciones de base NiTi suele encontrarse a temperaturas superiores a 60 °C, aproximadamente. El rango de temperatura en el que aparece esta fase depende de muchos factores, entre ellos se puede mencionar la composición química y los tratamientos térmicos realizados. Para caracterizar las fases formadas luego de los tratamientos térmicos es conveniente realizar las mediciones de difracción de rayos X a temperaturas superiores a los 60 °C para que la muestra esté en fase austenítica y sea

más fácil la identificación de sus picos y las demás fases precipitadas. Por este motivo, se diseñó y fabricó una platina calefactora para poder hacer mediciones de difracción de rayos X a una temperatura superior a la ambiente.

Se utilizó una resistencia eléctrica flexible aislada en poliamida marca Omegalux y modelo KHLV que trabaja a un máximo de 28 V alcanzando una temperatura de 100 °C, aproximadamente. Esta resistencia se apoyó sobre una base de teflón para sostenerla y sobre ella se colocó una porción de un *wafers* de silicio monocristalino. Como las caras de la resistencia no son perfectamente planas y el silicio es muy frágil, conveniente se interpuso entre la resistencia y la superficie de silicio un recorte de Maylar (tereftalato de polietileno), que es más flexible y buen conductor de calor. El silicio y el Maylar se pegaron con cinta de carbono. La disposición de materiales hasta aquí es la siguiente: teflón, resistencia, Maylar, silicio.

El Maylar y la base de teflón se unieron con dos porciones de cinta doble scotch, quedando un espacio en el medio donde se ubica la resistencia. Este conjunto de materiales se adhirió a una base de vidrio y a esta base se le adosó una chapa de latón donde se colocaron dos paletas flexibles de acero templado para sujetar la muestra en la superficie de silicio. La presentación final del dispositivo se observa en la Fig. 3.11.

La resistencia es alimentada por un transformador Variac colocado fuera del difractor y conectado a la red eléctrica del laboratorio. La temperatura en la muestra se mide con una termocupla tipo K conectada a un multímetro ubicado dentro del difractor.

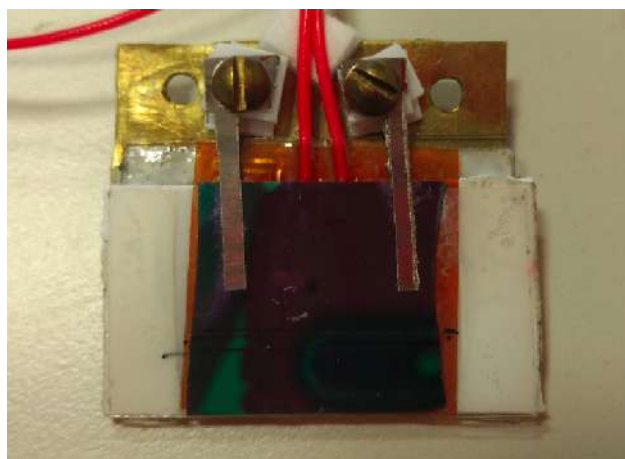


Figura 3.11: Imágen de la platina calefactora utilizada para mediciones de difracción de rayos X.

Por otra parte, el difractor utilizado cuenta con un goniómetro para la medición

de la textura cristalográfica en las muestras. Este dispositivo permite rotar la muestra sobre dos ejes para poder determinar la orientación de los granos del material. Para realizar este tipo de mediciones también se empleó una platina calefactora capaz de fijar la temperatura de la muestra entre temperatura ambiente y 200 °C. En la Fig. 3.12 se pueden observar las partes de la misma y el cabezal de texturas con la platina colocada.

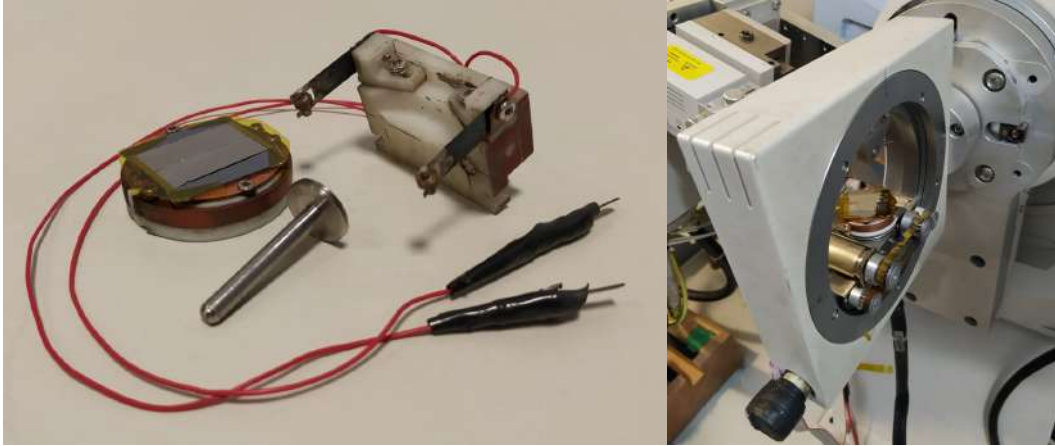


Figura 3.12: Imágenes de la platina calefactora y el cabezal utilizado para realizar mediciones de texturas cristalográficas.

3.5. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por su denominación en inglés: *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica cuyo principio de funcionamiento es la interacción de un haz de electrones con la materia. El estudio de las muestras consiste en el análisis de las imágenes formadas a partir del haz transmitido a través de las mismas. El poder de resolución de estos microscopios es del orden de los ángstroms.

En muestras cristalinas, esta técnica se utiliza particularmente cuando se pretende analizar inhomogeneidades tales como defectos en la red y precipitados, además de otros aspectos básicos como tamaño de grano y estructura de las fases observadas.

Un microscopio electrónico cuenta con un cañón de electrones y un conjunto de lentes encerradas en una columna de vacío, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.13. El orden de las lentes es similar al de las lentes de cristal de un microscopio óptico. Las mismas son generalmente del tipo magnético, es decir, bobinas por las que circula una corriente, y una pieza polar cilíndrica situada en su interior. En el interior de la pieza

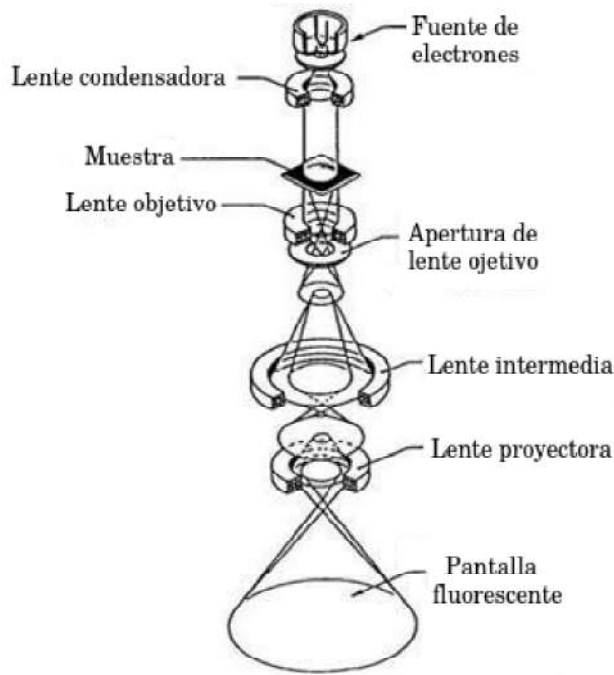


Figura 3.13: Esquema del tubo de un microscopio electrónico de transmisión, junto con una foto de un microscopio JEOL JEM-2100 plus.

polar se establece un campo magnético, cuya homogeneidad depende de la geometría de la pieza. La distancia focal de las lentes puede controlarse regulando la corriente que circula por las bobinas.

Las lentes condensadoras sirven para producir un haz de electrones colimado que incide en la muestra. La función de la lente objetivo es formar una imagen magnificada hasta 40 veces en el plano objeto de la lente intermedia, o primera lente proyectora. Esta imagen forma entonces el objeto para la primera lente proyectora, la cual produce una segunda imagen, aún con mayor magnificación, en el plano objeto de la segunda lente proyectora. La segunda lente proyectora reproduce esta imagen, convenientemente aumentada, sobre la pantalla final fluorescente o en la del receptor digital de imagen. Los especímenes a observar con el TEM deben tener un espesor de tan sólo unos cientos de nanómetros debido al escaso poder de penetración de los electrones, sin embargo también esto depende del voltaje de aceleración máximo que el TEM posea.

El microscopio utilizado es un JEOL JEM-2100 plus que también se puede observar en la Fig. 3.13. El mismo posee una fuente de electrones que utiliza un filamento de LaB_6

y fue operado a 200 kV. Cuenta con una lente objetivo de alta resolución que permite rotar la muestra 30° en α y 35° en β en un portamuestras *double tilt*.

3.5.1. Preparación de las muestras

Para observar las muestras con el TEM se cortaron discos directamente de las láminas delgadas con un sacabocados. Los discos de 3 mm resultantes se pegaron con pintura de plata sobre aros de cobre de 3 mm y 2 mm de diámetro externo e interno, respectivamente.

Las láminas delgadas poseen un espesor de algunos micrometros, pero para ser observadas en el TEM se necesita reducir su espesor en mayor medida. Para alcanzar el espesor necesario se utilizaron diferentes técnicas de adelgazamiento.

Un método de adelgazamiento utilizado fue el pulido electrolítico tipo “doble Jet”. En este método, dos chorros de reactivo (electrolito) son dirigidos hacia las caras planas de los discos. Básicamente, se establece una celda electrolítica donde el espécimen es el ánodo y se aplica un voltaje apropiado para disolverlo de forma controlada. Esta técnica reduce ambos lados de la muestra simultáneamente, disolviendo mayormente el área central del disco. El proceso se detiene cuando se perfora la muestra y un haz luminoso atraviesa el orificio y activa un fotodetector que detiene el pulido. La formación de un orificio viene acompañada de una zona de espesor reducido a su alrededor.

En este trabajo se usó un equipo de electropulido marca Struers modelo Tenupol 5. Se utilizó un electrolito conformado con 10 % (vol.) de ácido perclórico (HClO_4) en etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) y se operó el equipo a una tensión de 20 V manteniendo la temperatura del electrolito alrededor de los -12°C . El tiempo de tratamiento en cada muestra fue de algunos segundos, en el rango de 5–15 segundos.

Por otro lado, también se utilizó un afinador iónico GATAN PIPS 691 de la División Física de Metales del Centro Atómico Bariloche. Este equipo reduce el espesor de las muestras mecánicamente mediante haces focalizados de iones acelerados. La rapidez con que se desintegra la muestra depende de la energía de los haces y el ángulo con que estos impactan sobre la muestra. Para el caso de láminas delgadas se setearon los haces con 4 keV y con un ángulo de incidencia de 7° respecto al plano de la muestra. El tiempo de uso varió entre 2 y 3 etapas de 20 minutos cada una. Luego de observarse un orificio en la muestra, se realizó una etapa de limpieza con los haces con 2 keV e incidencia de 3° durante 10 minutos.

3.6. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por su denominación en inglés: *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica eficiente para una rápida determinación del calor específico y el cambio de entalpía que acompañan las transiciones de fase de primer y segundo orden. Permite medir la evolución del flujo de calor intercambiado entre la muestra y el detector del calorímetro en función de la temperatura o del tiempo. Por lo tanto, es una técnica muy útil para determinar el flujo de calor asociado a distintos procesos en muchos materiales, como transformaciones de fase o reacciones químicas. Además, es posible determinar las temperaturas a las que ocurren estos procesos.

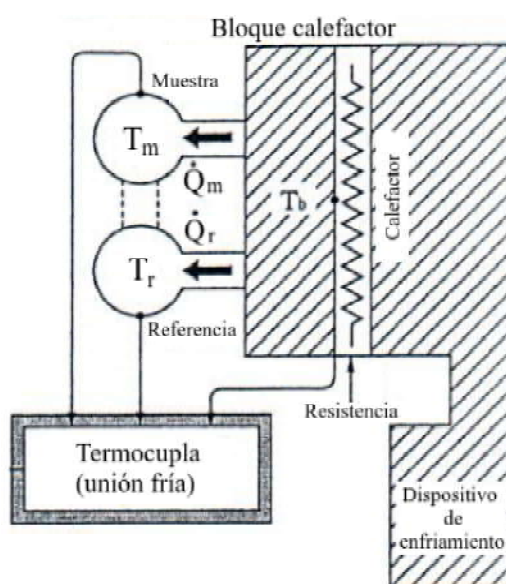


Figura 3.14: Esquema del DSC utilizado.

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu DSC-60, cuyo esquema de funcionamiento se muestra en la Fig. 3.14. En este dispositivo es posible controlar la temperatura T_b de un bloque calefactor de manera que aumente o disminuya de acuerdo al programa establecido. Desde este bloque fluye calor a través de una resistencia R hacia el sector donde se ubica la muestra a analizar y un material de referencia, de manera que T_m (temperatura de la muestra) y T_r (temperatura de la referencia) aumenten o disminuyan de acuerdo a la temperatura T_b programada. De esta forma, se detecta T_m y la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia $\Delta T = T_m - T_r$. El material elegido como referencia debe ser térmicamente inerte en el rango de temperatura trabajado. La curva obtenida al graficar ΔT en función del tiempo o la temperatura de la muestra se llama

línea base.

Como ejemplo, se puede considerar el caso de una muestra que se está fundiendo. Mientras se funde, la temperatura de la muestra se mantiene constante mientras la temperatura de la referencia sigue aumentando. Como resultado de esto, ΔT se desvía del valor que tenía justo antes de que el material se funda. Cuando el material fundió completamente, como T_m es muy diferente a T_b comparada con T_r , una gran cantidad de calor fluye desde el bloque calefactor al sector de la muestra de manera que ΔT vuelva a la línea de base. El área del pico registrado (área entre la curva del DSC y la línea base extrapolada) es proporcional a la energía calórica requerida para fundir el material. En condiciones de presión constante, la energía calórica suministrada es igual al incremento en la entalpía ΔH de la muestra. Entonces, en mediciones con DSC hechas a presión de 1 atm, transiciones de fase de primer orden o fenómenos que involucran una discontinuidad en la entalpía con respecto a la temperatura son detectados con un pico cuya área corresponde al cambio en la entalpía.

El equipo trabaja con crisoles de aluminio de 3 mm de diámetro donde se coloca la muestra a estudiar. Al trabajar con láminas delgadas, cortar una porción de las dimensiones del crisol significaría muy poca masa para el calorímetro. Por esta razón, lo más adecuado fue colocar varias porciones de la lámina dentro del crisol y comprimirlas con una tapa también de aluminio para garantizar la conductividad térmica entre las porciones. Como referencia se utilizó un crisol de aluminio con su respectiva tapa.

3.7. Resistividad por el método de cuatro puntas

Cuando circula una corriente eléctrica a través de un material, un cambio en su estructura cristalina significa un cambio en su resistividad eléctrica debido a que se modifica la interacción de los electrones de la corriente con la estructura de la red. Es por esto que la resistividad eléctrica depende fuertemente de la estructura cristalina del material. Por lo tanto, se pueden asociar cambios en la resistividad del material con cambios de fase, como la transformación martensítica.

Se denomina método de las cuatro puntas porque al material a estudiar se le aplica una corriente constante I a través de dos contactos y se registra la caída de potencial ΔV con otros dos contactos en la zona de circulación de corriente en la muestra.

El equipo utilizado fue diseñado y construido en el Instituto de Física Rosario. En la Fig. 3.15 se observa un esquema donde se detalla la ubicación de las cuatro puntas sobre la muestra y donde se puede observar el resto de las partes del dispositivo en conjunto. Las láminas delgadas se sujetan en una base de cobre (dedo frío) con cuatros contactos, formados por un alambre de constantán soldado a una chapa elástica de acero para asegurar un buen contacto eléctrico. El constantán es una aleación de cobre, níquel y manganeso que se caracteriza por tener una resistencia eléctrica constante en un amplio rango de temperaturas.

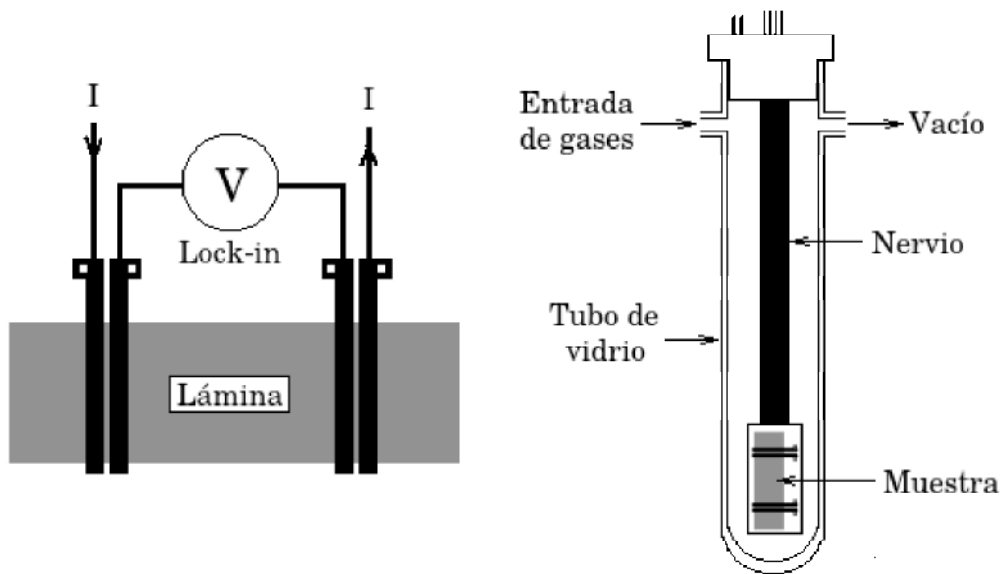


Figura 3.15: Esquema del dispositivo de resistividad utilizado.

La base de cobre esta encastrada en un nervio metálico y todo en conjunto se introduce en un tubo de vidrio cerrado en su parte inferior para poder ser sumergido en nitrógeno líquido y disminuir la temperatura de la muestra. El nervio posee un tapón de teflón en su parte superior que cierra el tubo. Este tapón cuenta con un o'ring que garantiza el cierre con las paredes de vidrio del tubo.

Como se puede observar en la Fig. 3.16(a), dentro del dedo frío se aloja un cartucho calefactor de 1/4" de diámetro que se utiliza para calentar la muestra. La temperatura de la base de cobre, y por lo tanto de la muestra, se mide con una termocupla tipo K. Durante el montaje de la muestra, se la recubre con lana de alúmina para que sólo intercambie calor con el dedo frío.

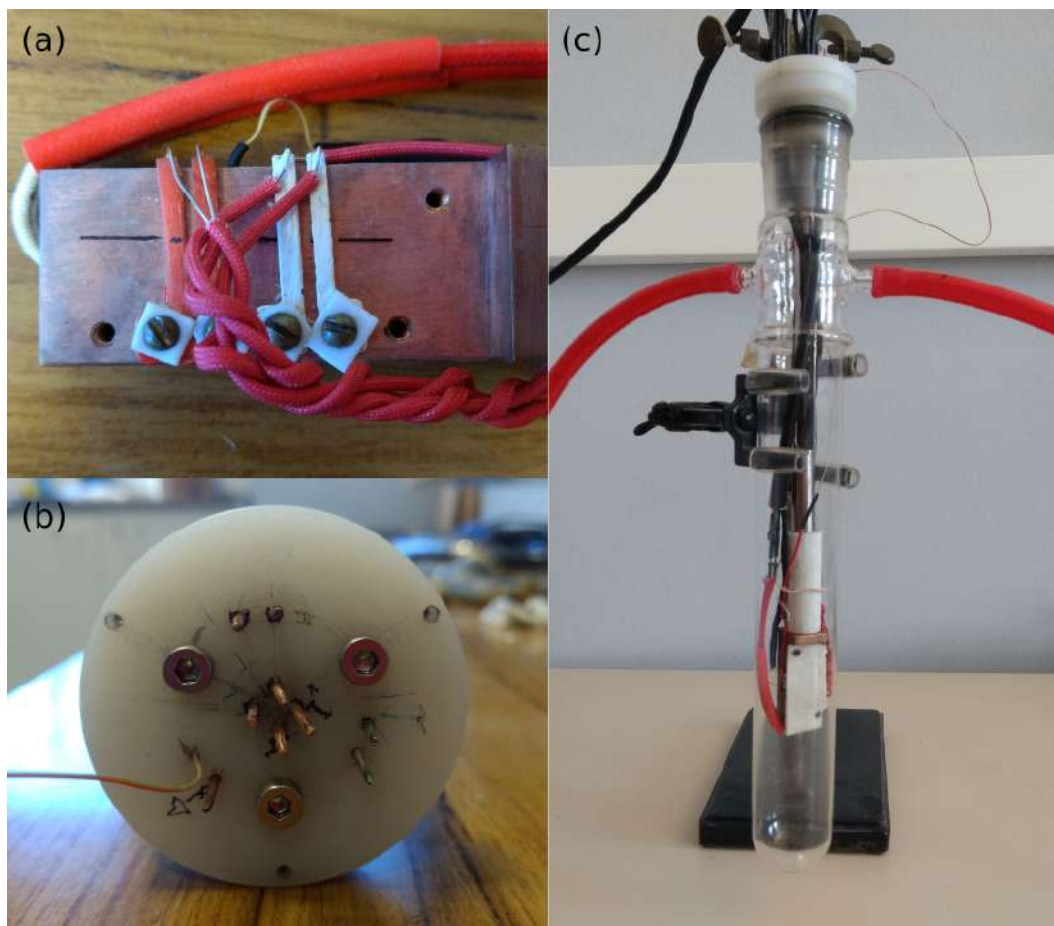


Figura 3.16: Imágenes del dedo frío (a), la tapa de teflón (b) y del tubo (c).

En la Fig. 3.16(b) se pueden observar las conexiones del tapón de teflón. A través del tapón pasan ocho alambres que conectan las partes eléctricas que quedan dentro del tubo con el exterior. En la parte central, dos de ellos se utilizan para la circulación de la corriente y otros dos para registrar la caída de potencial en la muestra. Con otros dos alambres se conecta el cartucho calefactor a un controlador de temperatura. Los dos alambres restantes se usan para conectar otra termocupla ubicada en el dedo frío que se conecta al controlador de temperatura. Con esta termocupla el controlador regula el uso del calefactor para seguir el programa de temperaturas deseado. La termocupla para la medición de la temperatura de la muestra pasa directamente por un orificio en el tapón y se conecta con una punta fría que se encuentra en el exterior. En la tapa se encuentra un alambre adicional para conectar todos los componentes a tierra.

El tubo de vidrio tiene dos aberturas laterales, como se observa en la Fig. 3.16(c). Una de ellas esta conectada a una bomba de vacío y la otra se une a un acople T que conecta

un tubo de argón y otro de helio.

La condensación del aire en los contactos altera de forma notoria la medición de la resistividad, por lo tanto, se realiza en atmósfera controlada de una gas inerte. Por otro lado, el hecho de trabajar con un gas dentro del tubo mejora la conducción térmica en la etapa de enfriamiento. En pruebas preliminares con argón, se detectaron problemas en el control de la temperatura porque en las condiciones de medición se detectó que el mismo se licuaba. En cambio, el helio resultó ser más adecuado y se utilizó como atmósfera para las mediciones.

Previo a cada medición el tubo se vacía hasta una presión inferior a unos 80 mTorr y se realiza una serie de lavados con argón. Las mediciones se realizan con una atmósfera de aproximadamente 660 Torr de helio a temperatura ambiente, es decir, cerca de 100 Torr por debajo de la presión atmosférica en condiciones normales.

Como las aleaciones de base NiTi son materiales conductores, la diferencia de potencial medida es muy pequeña, del orden de los μV , por eso la señal debe ser medida con un instrumento de alta precisión que disponga de filtros de ruido. Por esto, el equipo cuenta con un amplificador de señal Lock-in Stanford Reseach modelo Sr-510. La corriente en los contactos exteriores de la tapa se aplica a través de un circuito aislado del ruido, que cuenta con un generador de señal genérico operando a 1 kHz y una resistencia de 1 k Ω para que la corriente aplicada sea de ~ 10 mA.

La termocupla está conectada a una punta fría y, a su vez, a un multímetro Agilent modelo 34401A. La lectura de la temperatura proveniente del multímetro y también la caída de potencial en la muestra obtenida por el amplificador Lock-in son registradas por un programa de adquisición de datos para su posterior análisis.

Por lo general, el proceso de medición consiste en un primer calentamiento hasta una temperatura superior a los 100 °C, luego la muestra se enfría por debajo de los -100 °C y finalmente se la calienta nuevamente hasta superar los 100 °C. Tanto el enfriamiento como el calentamiento se realizan a velocidades cercanas a los 10 °C/min. Para el enfriamiento, el dispositivo se sumerge gradualmente en nitrógeno líquido y, cuando es necesario, se puede aumentar la presión de helio dentro del tubo para mejorar la conducción térmica y alcanzar temperaturas menores. Antes de comenzar el calentamiento, es necesario volver a la presión de trabajo inicial para que a temperaturas superiores la presión en el tubo no supere la presión atmosférica.

3.8. Dispositivo para ciclado térmico bajo carga

El ciclado térmico bajo carga constante es una técnica de mucha utilidad para caracterizar el efecto de memoria de forma presente en aleaciones con memoria de forma. En este tipo de ensayos se mide la deformación asociada a la transformación martensítica inducida térmicamente y asistida por una carga externa.

Uno de los mayores desafíos que este trabajo supuso fue el diseño, la fabricación y la puesta a punto de un dispositivo para realizar ciclos térmicos bajo carga externa constante en láminas de espesor reducido. El Instituto de Física de Rosario cuenta con un equipo para realizar este tipo de ensayos en cintas de espesor superior, donde la carga aplicada es medida con una celda de carga de 50 kN. Al trabajar con láminas delgadas, las cargas aplicadas deben ser del orden del kilogramo y el sistema debe ser adecuado para sujetar y ensayar una muestra mucho más delicada.

Además de las cuestiones mecánicas, el dispositivo debe garantizar que la muestra pueda ser enfriada hasta una temperatura menor a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y ser calentada por encima de los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que en ese rango de temperaturas suelen ocurrir las transformaciones martensíticas en las aleaciones de base NiTi.

3.8.1. Descripción general

Debido a la carga aplicada, la transformación martensítica provoca un cambio macroscópico en la longitud de la muestra y es imprescindible medir ese cambio de longitud, así como la carga aplicada. Otro aspecto fundamental es el registro de la temperatura, para conocer a qué temperaturas ocurren las transformaciones y cómo se ven afectadas con la carga aplicada.

En la Fig. 3.17 se muestran de forma esquemática las diferentes partes del dispositivo. Se utilizó un extensómetro colocado entre las dos mordazas que sujetan la muestra para registrar la deformación ϵ y una celda de carga para registrar la tensión aplicada σ . La temperatura T de la muestra es registrada con una termocupla conectada a un multímetro a través de una punta fría. Los datos de la deformación y la tensión aplicada son registrados con un controlador y junto con la información del multímetro son leídos por una interfaz conectada a una computadora.

La computadora cuenta con un software de adquisición de datos que registra la in-

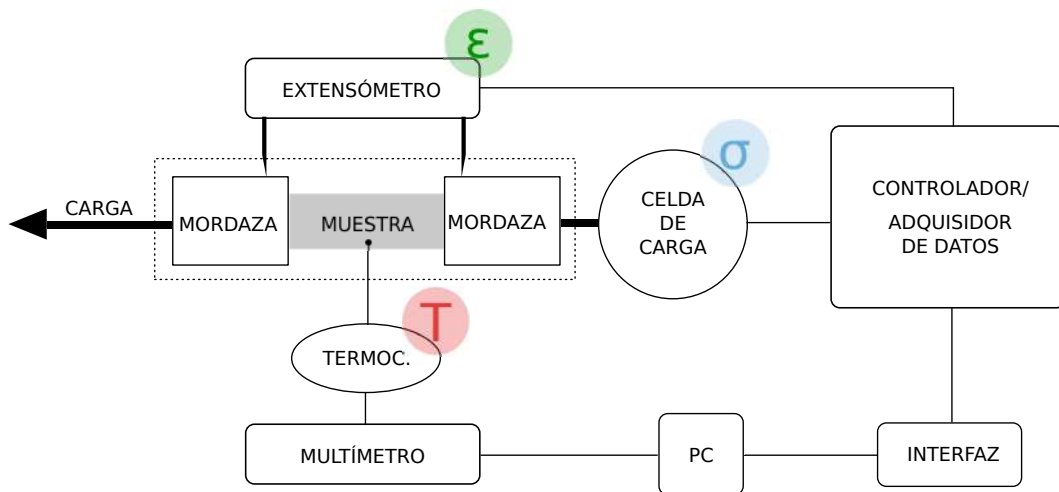


Figura 3.17: Esquema del dispositivo diseñado.

formación de estas tres variables en función del tiempo transcurrido del ensayo. Esos datos son analizados convenientemente para conocer información del comportamiento termomecánico de la muestra ensayada, como las temperaturas de las transformaciones martensíticas, las deformaciones asociadas a esas transformaciones y cómo cambian esas propiedades con la carga aplicada.

A continuación se describirán en detalle las distintas partes del dispositivo.

3.8.2. Estructura de la base

El dispositivo está montado sobre una base rectangular de aluminio de 10 mm de espesor, 360 mm de largo y 120 mm de lado. La estructura de deslizamiento se puede observar en la Fig. 3.18. La misma cuenta con una serie de perforaciones para el ensamblaje del resto de las partes del equipo.

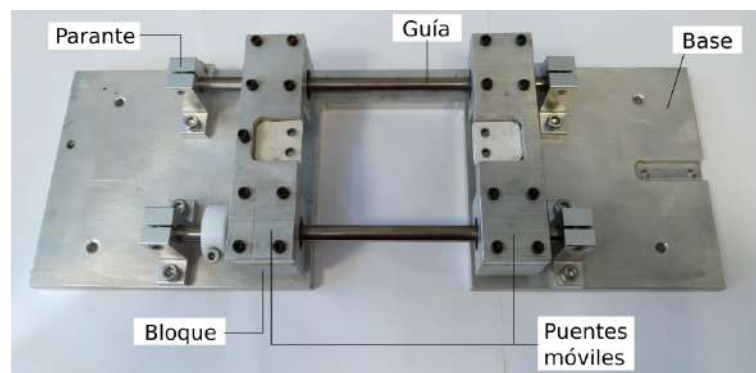


Figura 3.18: Estructura base del dispositivo.

Sobre esta base están colocados cuatro parantes de aluminio marca SKF modelo SK8 que sostienen dos guías cilíndricas de 8 mm de diámetro hechas de acero inoxidable. Sobre estas guías se montan dos puentes transversales con rodamientos capaces de deslizarse sobre ellas. Cada puente consiste de una plancha montada sobre dos bloques que en su interior tienen un rodamiento marca SKF modelo LM8UU. Tanto la plancha como los bloques fueron diseñados y maquinados en aluminio.

3.8.3. Sistema de mordazas

El dispositivo diseñado permite sujetar láminas delgadas con un espesor mínimo de unos $5\ \mu\text{m}$ entre dos mordazas diseñadas y maquinadas en acero inoxidable. Las mismas tienen una parte principal y cuentan con una placa superior para fijar cada extremo de la muestra con tornillos. Estas placas tienen un moleteado en su superficie superior para la colocación de un extensómetro y de esta manera poder medir la separación entre las mordazas, es decir, la dilatación o contracción de la muestra.

Las mordazas tienen una serie de perforaciones para la colocación de otros elementos del dispositivo. Entre ellos se encuentran las distintas termocuplas, los cartuchos calefactores y los pernos auxiliares para la fijación del extensómetro. Cada uno de estos elementos se describirán más adelante en este apartado. En la Fig. 3.19 se pueden observar las mordazas utilizadas.



Figura 3.19: Imágenes de las mordazas.

Para la colocación de la muestra en las mordazas, se diseñó y maquinó un soporte de bronce para inmovilizar las mordazas con tornillos y que la muestra quede alineada entre ellas. Este soporte se puede observar en la Fig. 3.20.



Figura 3.20: Imagen de las mordazas sujetadas por el soporte.

Una vez colocada la muestra, las mordazas se fijan con tornillos a los dos puentes móviles montados sobre las guías de la estructura. Uno de los puentes está conectado a una celda de carga y el otro está conectado a un hilo a través del cual se transmite la fuerza aplicada.

3.8.4. Sistema de tensión/deformación

El dispositivo cuenta con un extensómetro marca Epsilon modelo 3542-010M-010-HT2, que tiene 10 mm de longitud natural y puede sensar variaciones de ± 1 mm. El mismo se monta sobre las mordazas como se muestra en la Fig. 3.21, haciendo uso del moleteado que tienen las placas superiores de las mordazas. Para su correcta fijación, se utilizan cuatro resortes que se enganchan a dos pernos auxiliares que atraviesan cada mordaza.

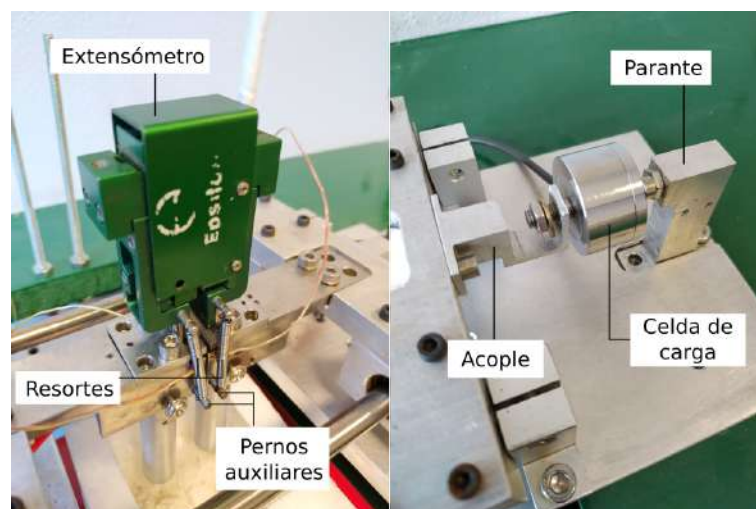


Figura 3.21: Imagen de la celda de carga y el extensómetro colocado en las mordazas.

La celda de carga utilizada es una celda marca HBM modelo U9C, capaz de sensar cargas de hasta 50 N. Se monta sobre la base mediante un parante diseñado y mecanizado en aluminio como también se observa en la Fig. 3.21. A su vez, la celda se conecta a la cara lateral de uno de los puentes móviles por medio de un acople también diseñado y maquinado en aluminio.

En el otro puente móvil se conecta un hilo por el que se transmite la carga aplicada. Este hilo posee un gancho en uno de sus extremos para sostenerse de un tornillo colocado en el puente. El hilo pasa por un rodamiento universal modelo 626 y se conecta en su otro extremo con el plato donde se coloca la carga deseada para cada ciclo. El rodamiento posee una corona hecha de aluminio en su parte exterior que sirve de canal para el hilo. En la Fig. 3.22 se puede observar una imagen del plato de carga y su colocación en el dispositivo.

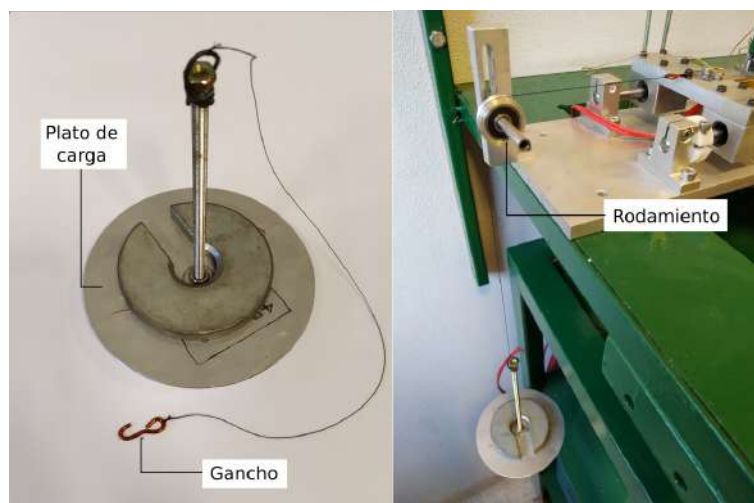


Figura 3.22: Imágenes del plato de carga y su colocación en el dispositivo.

3.8.5. Sistema de calentamiento/enfriamiento

Este equipo trabaja en el rango de temperaturas desde $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, y para calentar y enfriar se basa en dos métodos distintos.

Para el calentamiento de la muestra se utilizan cartuchos calefactores de 25 mm de largo y $1/4''$ de diámetro que se alojan dentro de las mordazas en orificios maquinados para tal finalidad. Estos cartuchos son alimentados por un controlador de temperatura conectado a la red eléctrica doméstica con un Variac en serie para regular la potencia

entregada.

Para el enfriamiento se diseñaron y maquinaron en aluminio dos disipadores cilíndricos huecos que se observan en la Fig. 3.23. Estos disipadores tienen una longitud de 51 mm y una pared de 1 mm de espesor, además, tienen una base rectangular de 15x12 mm que se pone en contacto con la superficie inferior de las mordazas y se utiliza grasa siliconada durante su colocación para mejorar la conducción térmica. Utilizando estos disipadores, el dispositivo es capaz de enfriar la muestra hasta $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para alcanzar los $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se maquinaron disipadores de cobre con una geometría similar pero con un largo mayor.



Figura 3.23: Imagen de los disipadores.

Para alcanzar la temperatura inferior de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, los disipadores se sumergen en un reservorio de nitrógeno líquido hecho de telgopor. Dicho reservorio se coloca sobre una plataforma de altura variable y todo el conjunto se ubica por debajo de la base del dispositivo, como se puede ver en la Fig. 3.24. La variación de la altura del reservorio permite un primer control de la velocidad de enfriamiento.

El controlador de temperatura cuenta con dos controladores independientes marca Novus N1200, uno para cada mordaza. Cada controlador cuenta con una termocupla tipo K colocada en un orificio en la mordaza correspondiente. De esta manera, el controlador cuenta con la información de la temperatura de cada mordaza para regular los cartuchos calefactores y de esta manera seguir el programa estipulado. Por lo general, se programan rampas de calentamiento y enfriamiento con una velocidad de $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.8.6. Adquisición de datos

En este dispositivo existen muchas variables involucradas, como la carga, la deformación y la temperatura. A continuación, se describirán los equipos con los que son registradas estas cantidades.

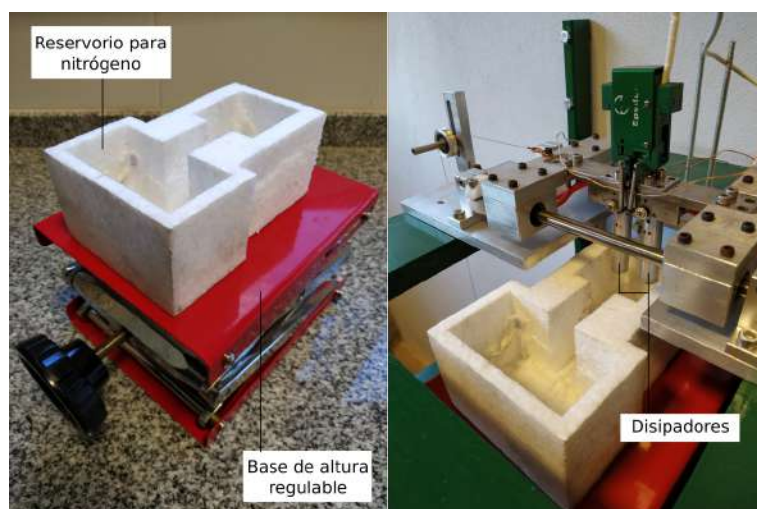


Figura 3.24: Imagen de la base de altura regulable y el reservorio de telgopor.

Tanto la información de la celda de carga como del extensómetro son leídas por un sensor Epsilon DSM-Plus de dos canales, el cual está conectado a una interfaz de marca Measurement Computing modelo USB-TC-AI que a través de un cable tipo USB vuelca su información a una PC. A esta interfaz también llega la señal de dos termocuplas, una de cada mordaza, para medir la temperatura de cada una de ellas.

Adicionalmente, el dispositivo cuenta con otra termocupla ubicada de forma estratégica en una de las mordazas para seguir la temperatura de la muestra lo mejor posible. Cabe destacar que al tratarse de láminas delgadas, no es posible adosarle una termocupla a la muestra misma, por lo que su temperatura se determina indirectamente. De todas formas, una lámina delgada tiene una masa despreciable en comparación de las mordazas, por lo que la temperatura de las mordazas es un buen indicativo de la temperatura de la muestra. Esta termocupla está conectada a través de una punta fría a un multímetro Agilent 34410A. La información del multímetro también se registra en la PC con un cable USB. Todos los datos son leídos por un software programado en Python.

Fabricación de láminas delgadas de NiTiCo por la técnica de sputtering

4.1. Introducción al capítulo

Este capítulo tiene como propósito una descripción detallada del proceso de fabricación de las láminas delgadas realizadas durante este trabajo. La importancia que tiene la fabricación en las características finales de las láminas amerita un abordaje en profundidad para analizar varios aspectos a tener en cuenta de la deposición por *sputtering*, del encapsulado y de los tratamientos térmicos.

La técnica es muy compleja por la cantidad de variables que involucra y por el nivel de preparación que necesita la cámara para obtener láminas de buena calidad, de acuerdo a la descripción realizada en la Sección 3.1 del Capítulo 3. La limpieza de los sustratos, su colocación en los platos, la correcta ubicación de éste dentro de la cámara o la presión de Ar durante la deposición son solo algunas de las variables a tener en cuenta.

En resumen, se describirán los parámetros utilizados en cada deposición, la composición química, el aspecto de las láminas formadas y los tratamientos térmicos de cristalización que se les realizaron, caracterizados por difracción de rayos X para analizar las fases formadas.

4.2. Deposiciones realizadas

Para obtener láminas de buena calidad y con las características deseadas fue necesario que se realice un proceso iterativo entre las deposiciones y las mediciones de la composición química de las muestras resultantes para ajustar continuamente los parámetros del equipo hasta obtener el producto deseado. La cantidad de variables involucradas en la producción

del material, como la presión de la atmósfera de Ar, la tensión y la corriente de cada uno de los tres magnetrones, dificulta su obtención en una sola deposición.

Durante el inicio del trabajo para esta tesis, se realizaron deposiciones de láminas delgadas de NiTi utilizando blancos de NiTi equiatómico y de Ti puro, y también mediante blancos de Ni y Ti puros. Tal como fue mencionado en la Sección 2.5 del Capítulo 2, las láminas delgadas de NiTi han sido ampliamente estudiadas por diversos autores y esta información resultó de suma utilidad para contrastar con las láminas fabricadas con el equipo propio. Además, las láminas de NiTi fabricadas han servido para obtener un buen manejo de los equipos de caracterización, para luego ser utilizados convenientemente en las láminas delgadas de NiTiCo, que son el material de estudio de esta tesis.

En la Tabla 4.1 se presentan las deposiciones realizadas para formar láminas de NiTiCo. Se presenta cada deposición numerada, la fecha en que se realizó, las potencias de los blancos, el tiempo empleado y el espesor de las láminas resultantes. Las potencias de los blancos se fueron ajustando para obtener composiciones con un 51–53% at. de Ti y un 1–3% at de Co. Con los parámetros utilizados se obtuvieron láminas cuyos espesores se encontraron en el rango de 4–13 μm , que equivalen a masas de unos 5–15 mg (según la deposición y la muestra analizada), al ser depositadas en un sustratos de 8 mm \times 25 mm. La composición química de las mismas se tratará en detalle en el siguiente apartado.

La potencia de cada blanco está definida por el producto de la diferencia de potencial aplicada y la corriente medida en cada uno de ellos. Estos parámetros son registrados a lo largo de una deposición para determinar la potencia en función del tiempo e ir ajustando el equipo para mantener la potencia constante. Dicho esto, la potencia informada en las tablas es un promedio ponderado en el tiempo de los valores registrados.

Los valores de diferencia de potencial y corriente varían levemente a lo largo de una deposición y esto se debe, principalmente, a que los blancos van cambiando su morfología a medida que se desprende material de ellos. En la Fig. 4.1 se puede observar un blanco sin utilizar, uno con poco uso y otro con mucho uso. Se puede ver que a medida que el uso aumenta se va acentuando una huella en forma de anillo. Esto provoca que con el uso haya una área expuesta cada vez mayor de la que puede ser arrancado material. La influencia de esta huella en los valores de diferencia de potencial y corriente es más marcada cuando la misma comienza a formarse, al utilizar un blanco nuevo. Cuando el blanco presenta una huella formada, el comportamiento de estos parámetros es más estable.

Tabla 4.1: Depositiones realizadas para formar láminas delgadas de NiTiCo.

(*) Potencia empleada en un blanco de NiTi equiatómico.

Nro.	Fecha	Ti [W]	Ni [W]	Ti+Co [W]	t [min]	e [μm]
1	08/02/18	216*		22	120	6,9
2	04/09/19	201	99	20	120	8,8
3	18/09/19	196	85	40	120	7,3
4	25/09/19	197	76	60	120	4,8
5	23/10/19	189	76	59	180	6,7
6	22/02/21	197	77	60	180	7,1
7	16/03/21	199	77	62	180	10,8
8	07/04/21	189	75	62	180	9,2
9	04/05/21	180	75	67	180	–
10	10/06/21	252	128	79	120	10,9
11	30/06/21	253	106	78	120	11,9
12	19/08/21	250	99	80	120	12,3
13	14/10/21	251	90	80	120	10,3
14	05/11/21	267	90	80	100	9,1



Figura 4.1: Tres blancos de Ti con distinto grado de uso: sin uso (izquierda), poco uso (centro) y mucho uso (derecha).

4.3. Análisis de la composición química

La composición química resultante en cada deposición se estudió por la técnica de EDS utilizando el SEM Leitz Wetzlar AMR1000 empleando patrones puros, como fue descrito en la Sección 3.2 del Capítulo 3. Para ello, se analizaron ambas caras de una lámina y se realizaron diferentes mediciones por cara. Es importante notar que la penetración de los electrones del SEM operado a 20 kV en las láminas de NiTiCo es del orden de $1 \mu\text{m}$, por lo cual la técnica de EDS brinda información de la composición superficial. En la Tabla 4.2 se presentan a modo de ejemplo las mediciones hechas para las deposiciones número 5 y 9. El porcentaje atómico de Ni es el resultante para completar el 100 % at. en la muestra.

Tabla 4.2: Mediciones de composición realizadas en ambas caras de dos muestras distintas.

Dep. 5	Ti [% at.]	Co [% at.]	Dep. 9	Ti [% at.]	Co [% at.]
Arriba	51,20	2,01	Arriba	52,54	2,44
	51,51	2,00		52,49	2,49
	51,33	2,01		52,54	2,43
	51,35	1,96		52,45	2,32
	51,38	2,06		52,77	2,39
Abajo	51,29	2,05	Abajo	52,04	2,48
	51,13	2,06		52,07	2,54
	51,21	2,02		51,99	2,53
	51,50	1,98		52,00	2,58
	51,40	1,99		52,13	2,54

En cuanto a las variaciones observadas entre las dos caras de las láminas, se obtuvieron láminas de composición pareja en la mayoría de los casos, como lo observado en la deposición 5. Utilizando una muestra de NiTiCo de referencia a lo largo de todas las mediciones se determinó que cada medición de EDS cae dentro del intervalo determinado por el $\pm 0.3\%$ at. del valor promedio (ver Apéndice 4A). Esto condujo a que se considere ese valor como error absoluto para las mediciones de composición. Las mediciones de las caras de la deposición 9 presentan una leve diferencia entre sí pero se encuentran dentro

del intervalo de error del valor promedio entre ellas.

Complementariamente, se realizó un estudio de composición química en el SEM Quanta 200. Este equipo permite realizar un muestreo de composición de diferentes puntos a lo largo de una línea de la muestra. Se analizó la composición a lo largo de las direcciones longitudinal y transversal de una de las caras de una lámina de la deposición 11. Se realizaron 11 mediciones en la dirección más larga (longitudinal) y 6 mediciones en la dirección más corta (transversal) y las mismas se presentan en la Fig. 4.2. Se pudo observar que la composición química resultante tiene una muy buena uniformidad en ambas direcciones, ya que la variación de la composición es del orden de el error de medición del equipo de 0.3% at.

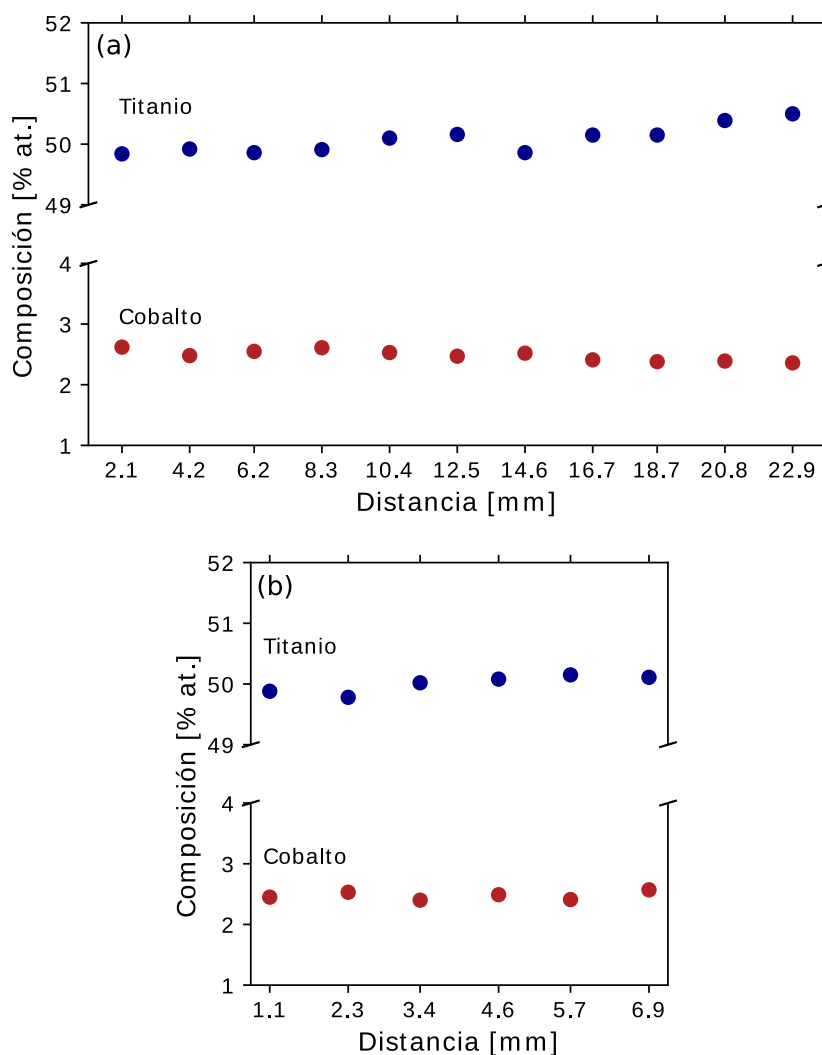


Figura 4.2: Composición química medida a lo largo de las direcciones longitudinal (a) y transversal (b) de una cara de una lámina delgada de NiTiCo.

En la Tabla 4.3 se presentan los valores de la composición química determinados para cada deposición. Estos valores se determinaron mediante un promedio entre las distintas mediciones realizadas. Asimismo, se informan algunas observaciones al respecto, como el hecho de que algunas deposiciones resultaron ricas en Ni o con un exceso o defecto de Ti, de acuerdo a los valores buscados de este elemento.

Tabla 4.3: Tabla de las composiciones químicas resultantes.

Nro.	Fecha	Ti [% at.]	Co [% at.]	Observaciones
1	08/02/18	52,6	1,2	
2	04/09/19	42,1	0,6	Ricas en Ni
3	18/09/19	47,8	1,4	Ricas en Ni
4	25/09/19	54,5	2,4	Exceso de Ti
5	23/10/19	51,3	2,0	
6	22/02/21	49,6	2,0	Ricas en Ni
7	16/03/21	51,9	2,0	
8	07/04/21	51,5	2,2	
9	04/05/21	52,3	2,5	
10	10/06/21	44,6	2,0	Ricas en Ni
11	30/06/21	50,1	2,3	Escaso Ti
12	19/08/21	49,0	2,5	Ricas en Ni
13	14/10/21	50,1	2,5	Escaso Ti
14	05/11/21	51,1	2,7	

4.4. Aspecto de las láminas fabricadas

En la Fig. 4.3 se presentan láminas delgadas de NiTiCo en tres estados diferentes. Al finalizar el proceso de *sputtering*, las láminas depositadas sobre los sustratos de vidrio tienen un color gris brillante y su aspecto superficial es perfectamente plano, copiando la superficie del sustrato, como se puede observar en la muestra de la izquierda en la Fig. 4.3. Cuando son retiradas del sustrato de vidrio, generalmente las láminas presentan una leve curvatura, como en la muestra del centro de la imagen. Luego del tratamiento térmico

donde fueron envueltas en una hoja de tantalio, las láminas adquieren un aspecto rígido, como la lámina presentada a la derecha.

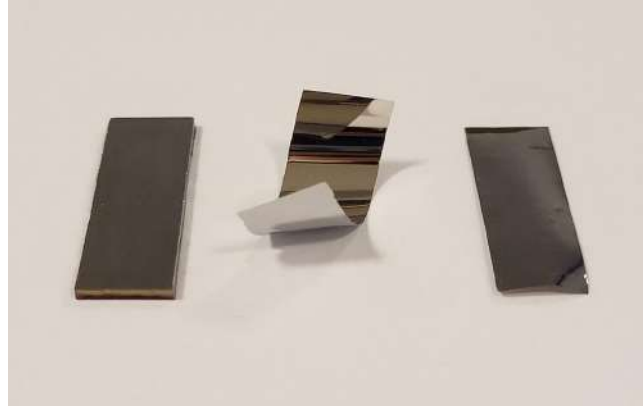


Figura 4.3: Láminas delgadas en tres estados diferentes: sobre el sustrato (izquierda), removida sin tratamiento térmico (centro) y cristalizada (derecha).

Si la potencia de los magnetrones no fue suficientemente alta o el tiempo de deposición no fue lo suficientemente largo, puede ocurrir que las láminas no puedan ser despegadas de los sustratos por su espesor reducido. Sin embargo, en casi todo los casos las láminas pudieron ser removidas utilizando una pinza de punta fina comenzando a despegarlas por alguna de las esquinas.

Luego de la gran mayoría de los tratamiento térmicos las láminas conservaron el aspecto brillante que tenían al ser removidas del sustrato de vidrio. Sin embargo, es importante dejar constancia de algunas particularidades observadas en un pequeño número de casos. En la Fig. 4.4 se pueden observar distintos acabados finales de las láminas luego del tratamiento térmico. La lámina de la izquierda se presenta brillante, como en la mayoría de los casos, sin embargo, se puede observar que la lámina del medio se presenta de un color gris opaco mientras que la lámina de la derecha se presenta con un aspecto brillante pero con una tonalidad amarillenta. Probablemente, estas características sean indicio de la formación de un óxido superficial y se ha observado algunas veces en una sola de las caras y otras veces en ambas. No obstante, el efecto de este óxido no parece ser fundamental, ya que la caracterización posterior de las propiedades de memoria de forma de estas láminas no mostró una variación apreciable respecto a la realizada en las láminas de aspecto brillante.



Figura 4.4: Foto de tres láminas delgadas luego del tratamiento térmico: con aspecto gris brillante (izquierda), de aspecto gris opaco (centro) y de aspecto brillante de tonalidad amarillenta (derecha).

4.5. Tratamientos térmicos y estructuras formadas

Para formar la estructura cristalina de las láminas delgadas es necesario realizar un tratamiento térmico que por lo general se realiza a una temperatura superior a los 480 °C. Previamente, las láminas son envueltas en hojas de tantalio y encapsuladas en tubos de vidrio o cuarzo, según la temperatura del tratamiento lo requiera. En la Fig. 4.5 puede observar una cápsula cerrada con una serie de láminas envueltas en tantalio en su interior.



Figura 4.5: Foto de una cápsula cerrada con una serie de láminas envueltas en tantalio en su interior.

Los tratamientos térmicos realizados fueron todos de 1 hora de duración y a temperaturas de 500, 600, 700 y 800 °C para la formación de distintas microestructuras. La presión de Ar del encapsulado fue de 160 Torr para asegurar que a la temperatura superior de los tratamientos la presión del gas no supere la presión atmosférica. En la mayoría de las series de láminas fabricadas, se dispusieron tres láminas por cápsula para que sean sometidas al mismo tratamiento y tener material suficiente para la posterior caracterización.

La estructura cristalina fue determinada por difracción de rayos X utilizando una platina calefactora para que las muestras sean analizadas en su fase austenítica B2. Los difractogramas fueron realizados en configuración $\theta-\theta$ con un barrido en ángulo desde 25° a 80° , un paso de 0.02° y 0.5 s por paso. En la Fig. 4.6 se presentan en forma compacta los difractogramas de las láminas delgadas que fueron tratadas térmicamente. En cada uno de ellos se señalan los picos correspondientes a la estructura tipo B2 de la fase matriz, como también los picos de la fase precipitada Ti_2Ni y el pico del soporte de Si monocristalino utilizado. Los difractogramas fueron ordenados según la concentración de Ti en las láminas en forma creciente: $Ni_{47,6}Ti_{50,1}Co_{2,3}$, $Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7}$, $Ni_{46,3}Ti_{51,5}Co_{2,2}$ y $Ni_{46,2}Ti_{52,6}Co_{1,2}$ en las Fig. 4.6(a), (b), (c) y (d), respectivamente. Todos ellos fueron normalizados con la intensidad del pico (110) de la estructura B2 para poder ser comparados.

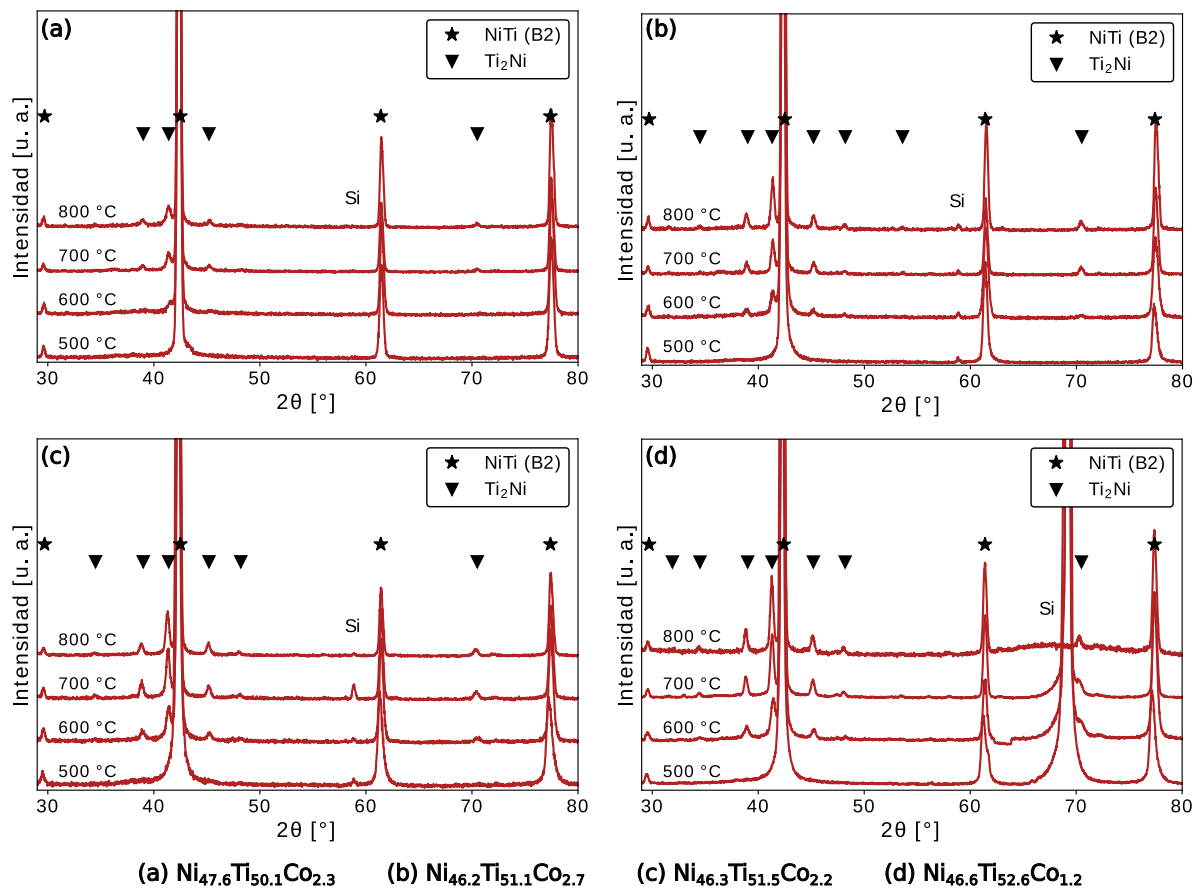


Figura 4.6: Difractogramas de rayos X realizados en láminas delgadas de Ni-TiCo de diferentes composiciones (% at.) tratadas térmicamente a 500, 600, 700 y 800 °C.

En todas las aleaciones fabricadas, las láminas tratadas a 500 °C no presentaron picos

característicos de la fase precipitada Ti_2Ni . A medida que la temperatura del tratamiento es mayor se puede observar que la fracción de Ti_2Ni precipitada va creciendo, deducido a partir de una mayor intensidad en los picos de esta fase para mayores temperaturas. Esto puede verse en forma más clara en la Fig. 4.7, donde se presentan los difractogramas en forma ampliada en torno al pico (110) de la estructura B2. A pesar de que las láminas delgadas son de composición ternaria, a lo largo de este trabajo se utilizará por simplicidad la nomenclatura Ti_2Ni para referir a los precipitados, dando por entendido que los mismos pueden contener Co en lugar de átomos de Ni (preferentemente).

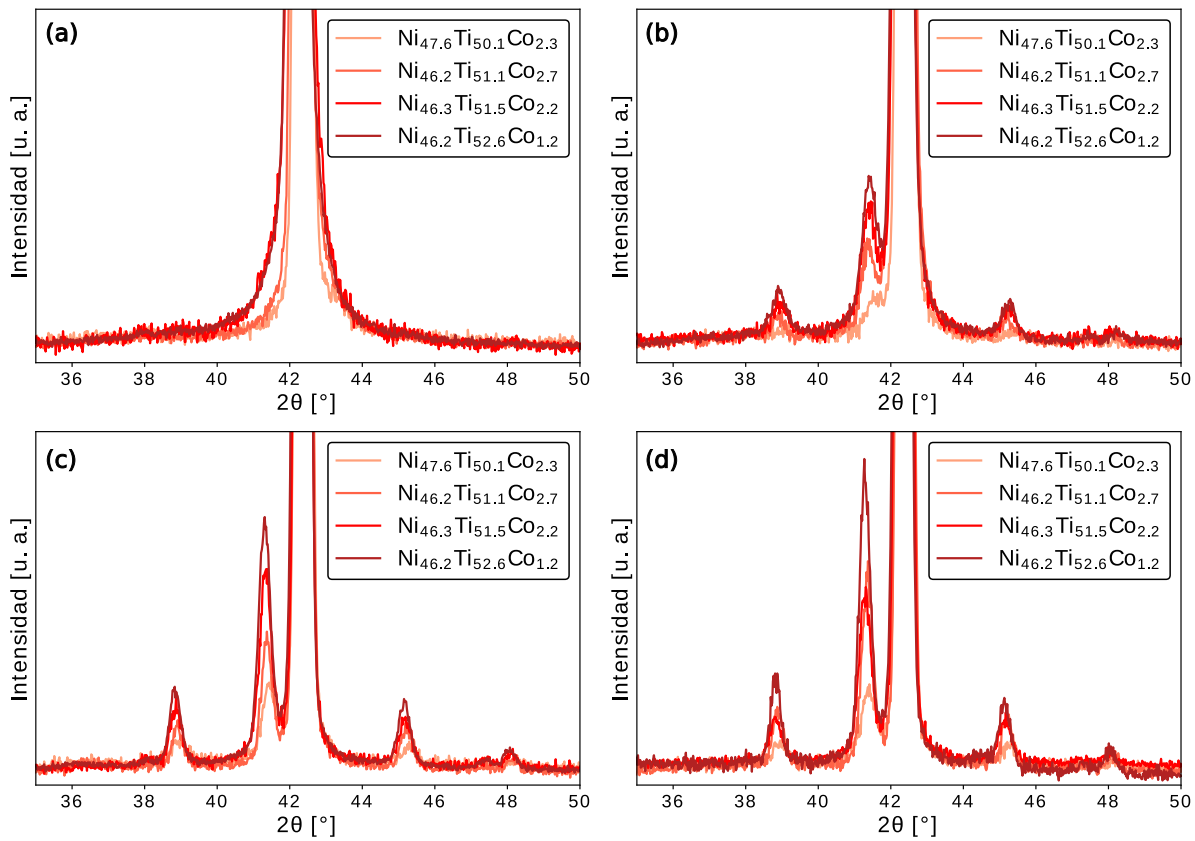


Figura 4.7: Ampliación de los difractogramas en torno al pico (110) de la estructura B2 para las distintas temperaturas del tratamiento térmico: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C y (d) 800 °C.

Las láminas delgadas de $Ni_{46,2}Ti_{52,6}Co_{1,2}$ fueron utilizadas para el estudio de las propiedades termodinámicas desarrollado en el Capítulo 5, mientras que las de $Ni_{46,3}Ti_{51,5}Co_{2,2}$ se destinaron para analizar el efecto de la carga aplicada en las propiedades termodinámicas del Capítulo 6 y las de $Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7}$ se utilizaron para el estudio del efecto memoria de forma del Capítulo 7.

Apéndice 4A

Cada vez que se realizaron mediciones de composición química sobre alguna muestra se analizó la composición de una muestra de referencia dejada de manera permanente en el portamuestras de SEM. Esta muestra se trata de una aleación de $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{50}\text{Co}_3$ (% at.) producida por fundición en horno de arco y en la Tabla 4.4 se presenta una serie de mediciones realizadas sobre ella.

Las mediciones realizadas en esta muestra fueron de suma importancia para verificar la fiabilidad de cada medición realizada sobre las láminas delgadas, analizar la dispersión de los valores obtenidos y determinar a partir de ellos un intervalo de tolerancia para una medición en particular.

Los valores promedios determinados se corresponden de muy buena manera con los valores nominales de la composición de la aleación. El valor de 0.3% at. fue la mayor diferencia registrada respecto al promedio entre los tres elementos y, optando por un criterio conservador, fue tomado como error absoluto para las mediciones de composición química de las láminas delgadas analizadas.

Tabla 4.4: Mediciones de la composición química (% at.) de una aleación de $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{50}\text{Co}_3$ utilizada como referencia.

Fecha	Ni	Ti	Co
23/08/17	46,98	49,97	3,05
15/11/17	46,97	50,02	3,02
29/11/17	46,99	49,95	3,06
03/05/18	47,31	49,78	2,92
17/05/18	47,02	50,06	2,92
14/08/18	47,14	49,96	2,90
06/05/19	47,09	50,03	2,88
06/05/19	47,25	49,87	2,88
02/07/19	47,03	49,98	2,98
28/08/19	46,81	50,17	3,02
28/08/19	47,01	50,01	2,98
04/09/19	47,04	50,04	2,92
04/09/19	47,09	50,01	2,90
04/09/19	47,05	49,97	2,98
18/09/19	47,19	49,89	2,92
18/09/19	47,11	49,91	2,97
18/09/19	47,21	49,88	2,91
25/09/19	47,14	49,92	2,94
23/10/19	46,97	50,11	2,92
23/10/19	47,11	49,89	3,00
Promedio	47,1	50,0	2,95
Desv. Estándar	0,1	0,1	0,06
Mayor dif.	0,3	0,2	0,1

Termodinámica de la transformación martensítica inducida termicamente en láminas delgadas de base NiTi

5.1. Introducción al capítulo

La transformación martensítica usualmente es tratada como una transformación de fase de primer orden no difusiva, similar a la transformación alotrópica de un elemento puro. Una de las propiedades termodinámicas de este tipo de transformaciones es que, a presión hidrostática constante, la temperatura de equilibrio T_0 se define sin ambigüedad como la temperatura a la que la energía libre de Gibbs de las dos fases tiene el mismo valor. Sin embargo, la situación real para las transformaciones martensíticas es más compleja, ya que la misma no ocurre a T_0 sino que se observa la presencia de histéresis térmica y que las transformaciones necesitan de un intervalo de temperatura para completarse.

Durante el enfriamiento se observa que la transformación comienza a una temperatura M_s y termina a una temperatura menor M_f . Durante el calentamiento, la transformación inversa comienza a una temperatura A_s y se completa a una temperatura superior A_f . La relación entre las temperaturas M_s , M_f , A_s y A_f y la temperatura de equilibrio T_0 se puede analizar en términos del *trabajo de fricción* y la *energía elástica acumulada* [1-4].

El trabajo de fricción es interpretado como el trabajo realizado por una tensión de fricción requerida para mover la interfase entre la fase austenítica y la fase martensítica durante la transformación [5]. La histéresis térmica que se observa en las transformaciones martensíticas es una manifestación de la resistencia de fricción al movimiento de la interfase [1]. Ha sido reportado que la histéresis asociada al trabajo de fricción se vuelve más pequeña a medida que la muestra estudiada se acerca a una muestra perfecta [6]. Enton-

ces, el trabajo de fricción está relacionado a la cantidad y la naturaleza de los obstáculos que la interfase encuentra a medida que la transformación avanza.

Por otro lado, la energía elástica es un tipo de energía interna que surge por el acomodo de las variantes de martensita durante la transformación. Es la responsable de que la transformación martensítica necesite de un intervalo de temperatura para completarse cuando es inducida térmicamente, es decir, que tenga lugar en una serie de etapas desde la temperatura M_s hasta la temperatura M_f (para la transformación directa). Esta energía se acumula durante la transformación directa como energía elástica de deformación y se libera completamente durante la transformación inversa, asistiendo la retransformación. Al estar relacionada con la nucleación y el crecimiento de la fase martensítica, la energía elástica también se ve condicionada por la microestructura del material.

La determinación del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada se ha realizado en algunos trabajos sobre aleaciones que presentan la transformación martensítica termoelástica [1, 7-10]. Sin embargo, no todos los autores han utilizado las mismas hipótesis termodinámicas para calcular estas cantidades. Además del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada, la determinación de otras magnitudes como el cambio de entalpía o el cambio de entropía suele utilizarse para explicar el comportamiento de un material [11-17] y resulta muy importante su correcta interpretación para poder trazar un vínculo con la microestructura y el comportamiento observado. La diversidad de hipótesis termodinámicas que se encuentra en la literatura hacen necesaria una revisión del marco teórico, fundamental para interpretar correctamente el comportamiento de un material policristalino.

En aleaciones envejecidas de NiTi ricas en Ni, la transformación martensítica se da en múltiples etapas y este hecho está relacionado con la precipitación de Ni_4Ti_3 [4, 18-22]. Bataillard *et al.* [18] adjudican este efecto a una distribución heterogénea del campo de tensiones coherente en la fase matriz alrededor de estos precipitados. Sin embargo, muchos autores explican que la principal causa de una transformación martensítica en múltiples etapas es la concentración heterogénea de Ni en la estructura matriz B2, que está relacionada con el fenómeno de precipitación y la fuerte dependencia de la transformación con la concentración de Ni [19, 21]. Una conclusión similar fue obtenida en aleaciones de NiTiHf pobres en Ni, donde la transformación martensítica en múltiples etapas se adjudica a una concentración heterogénea de Hf [23].

En aleaciones *bulk* de NiTi ricas en Ti, la fase precipitada Ti_2Ni aparece solamente en bordes de grano [24]. Sin embargo, el proceso de cristalización de láminas amorfas trae como consecuencia la formación de interesantes microestructuras, con zonas de Guinier-Preston y nanoprecipitados semicoherentes de Ti_2Ni dentro de los granos de la estructura matriz [25-27]. Debido a esta particular precipitación, la transformación martensítica ocurre en múltiples etapas en un amplio rango de temperaturas [27-29]. A pesar de estos resultados, hasta el momento el efecto de las zonas de Guinier-Preston y los precipitados de Ti_2Ni en la termodinámica de la transformación martensítica no ha sido estudiado en profundidad.

Como fue mencionado en el Capítulo 2, el análisis de la precipitación en la transformación martensítica es más accesible para las aleaciones de NiTi ricas en Ti, ya que en ese rango de composición la transformación no tiene dependencia con la concentración de Ti [30, 31].

La finalidad de este capítulo es analizar en profundidad el efecto de la precipitación en láminas delgadas de base NiTi en términos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada y, de esta manera, entender la transformación martensítica extendida en un amplio rango de temperatura observada en láminas delgadas de NiTiCo. Por esta razón, como primer objetivo es indispensable la realización de una revisión crítica de los aspectos termodinámicos asociados a las transformaciones martensíticas termoelásticas en materiales policristalinos.

5.2. Marco termodinámico de la transformación martensítica

Con el propósito de analizar la termodinámica de la transformación martensítica, se estudiará la transformación de un volumen V_m de una muestra transformando en un calorímetro (Fig. 5.1). Se considerará al volumen V_m como el sistema termodinámico a analizar y, por lo tanto, al resto de la muestra como parte del entorno. A partir de la definición de calor, la primera ley de la termodinámica se puede escribir como:

$$Q = \Delta U + W \quad (5.1)$$

En esta ecuación, ΔU es el cambio de energía interna del sistema. Para establecer una

convención de signos, el calor Q absorbido por el sistema y el trabajo W realizado por el sistema son considerados positivos.

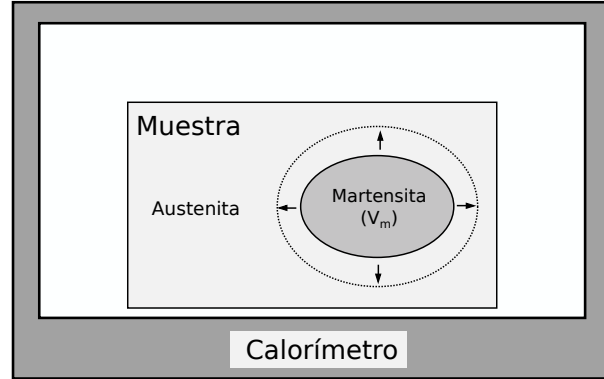


Figura 5.1: Esquema de una muestra en el calorímetro, donde un volumen V_m de martensita está transformando.

En la situación bajo análisis, existen dos tipos de trabajos sobre el volumen V_m : el trabajo hidrostático pdV realizado por el entorno y el trabajo de fricción W_{fr} requerido para mover la interfase. Además, existe una energía de deformación elástica E_{el} que se irá acumulando en la muestra y está relacionada con los cambios de forma introducidos por la fase martensítica. Entonces, llamando U_{gen} a la energía interna *generalizada* que incluye la energía interna química U y la energía elástica E_{el} , la Ecuación 5.1 se puede escribir en forma diferencial como sigue:

$$\delta Q = \delta U_{gen} + \delta W = dU + \delta E_{el} + PdV + \delta W_{fr} \quad (5.2)$$

La entalpía se define como $H = U + PV$ y su forma diferencial es $dH = dU + PdV + VdP$. Por lo tanto, a presión hidrostática constante y teniendo en cuenta la Ecuación 5.2:

$$dH = \delta Q - \delta W_{fr} - \delta E_{el} \quad (5.3)$$

A su vez, a cualquier temperatura T diferente de T_0 , el cambio de entalpía entre la fase austenítica y la fase martensítica puede calcularse considerando la diferencia entre los calores específicos a presión constante de las fases involucradas:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad (5.4)$$

Por otra parte, si se denomina *universo* a la unión entre *sistema* y *entorno*, la segunda ley de la termodinámica establece la siguiente relación entre los cambios de entropía:

$$dS^{universo} = dS^{sistema} + dS^{entorno} \geq 0 \quad (5.5)$$

A la temperatura de equilibrio T_0 , cambios de entalpía y entropía en el sistema se relacionan de la siguiente forma:

$$\Delta H(T_0) = T_0 \Delta S(T_0) \quad (5.6)$$

Además, de la misma manera que en la Ecuación 5.4, a cualquier temperatura T diferente de T_0 , el cambio de entropía entre la fase austenítica y la fase martensítica puede calcularse como:

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (5.7)$$

Si la diferencia entre los calores específicos ΔC_P es despreciable, se desprende que los cambios de entalpía y entropía son independientes de la temperatura. Como la entalpía y la entropía son funciones de estado, no dependen del camino elegido para llegar de un estado al otro. En ese sentido, se puede calcular la variación de entropía del sistema a través de un camino reversible a T_0 :

$$dS^{sistema} = dS = \frac{dH}{T_0} \quad (5.8)$$

A su vez, la variación de entropía del entorno a una temperatura T puede calcularse usando la Ecuación 5.3 como:

$$dS^{entorno} = \frac{\delta Q}{T} = -\frac{dH + \delta W_{fr} + \delta E_{el}}{T} \quad (5.9)$$

De esta manera, la Ecuación 5.5 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{dH}{T_0} - \frac{dH + \delta W_{fr} + \delta E_{el}}{T} \geq 0 \quad (5.10)$$

Es decir:

$$\frac{dH}{T_0} T - dH = (T - T_0) dS \geq \delta W_{fr} + \delta E_{el} \quad (5.11)$$

La energía libre de Gibbs se define como $G = H - TS$ y su forma diferencial es $dG = dH - TdS - SdT$. A cualquier temperatura fija T , asumiendo ΔC_P despreciable y que $dH = T_0 dS$, resulta:

$$dG = dH - TdS = (T_0 - T)dS \quad (5.12)$$

Finalmente, reemplazando en la Ecuación 5.11 se tiene que:

$$-dG = (T - T_0)dS \geq \delta W_{fr} + \delta E_{el} \quad (5.13)$$

Es común encontrar en la literatura la Ecuación 5.13 como una igualdad entre la variación de energía libre de Gibbs y la suma entre las variaciones de trabajo de fricción y energía elástica [7, 8, 10, 15, 30, 32, 33]. Esto es cierto sólo si la transformación fuese un proceso termodinámicamente reversible. Sin embargo, tanto el trabajo de fricción como la energía elástica acumulada son fuentes de irreversibilidad termodinámica [3].

Adicionalmente, los conceptos de *pseudoentropía* o *entropía irreversible* utilizados en algunos trabajos [34-37] para describir la condición de equilibrio termoelástico suelen ser confusos e innecesarios. Con el objetivo de esclarecer la situación, el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada se analizarán en forma separada.

5.3. Trabajo de fricción

Aún en el caso ideal de un monocristal transformando con una sola interfase donde se puede despreciar la energía elástica, la transformación directa ocurre a una temperatura de sobreenfriamiento T_u inferior a la temperatura de equilibrio T_0 , como se observa en la Fig. 5.2. Asimismo, la transformación inversa ocurre a una temperatura de sobrecalentamiento T_s superior a T_0 . Este hecho está directamente relacionado con el concepto de trabajo de fricción. Esto quiere decir que el proceso reversible a T_0 es hipotético debido a que siempre se necesita trabajo para mover la interfase.

Denominando como T_t a la temperatura de transformación (T_u o T_s), si se integra la Ecuación 5.3 para el volumen V_m se tiene:

$$\Delta H(T_t) = Q - W_{fr} \quad (5.14)$$

Considerando nuevamente que ΔC_P se puede despreciar, el cambio de entalpía es independiente de la temperatura, es decir, $\Delta H(T_t) = \Delta H(T_0)$. Luego, usando la Ecuación 5.14 se obtiene:

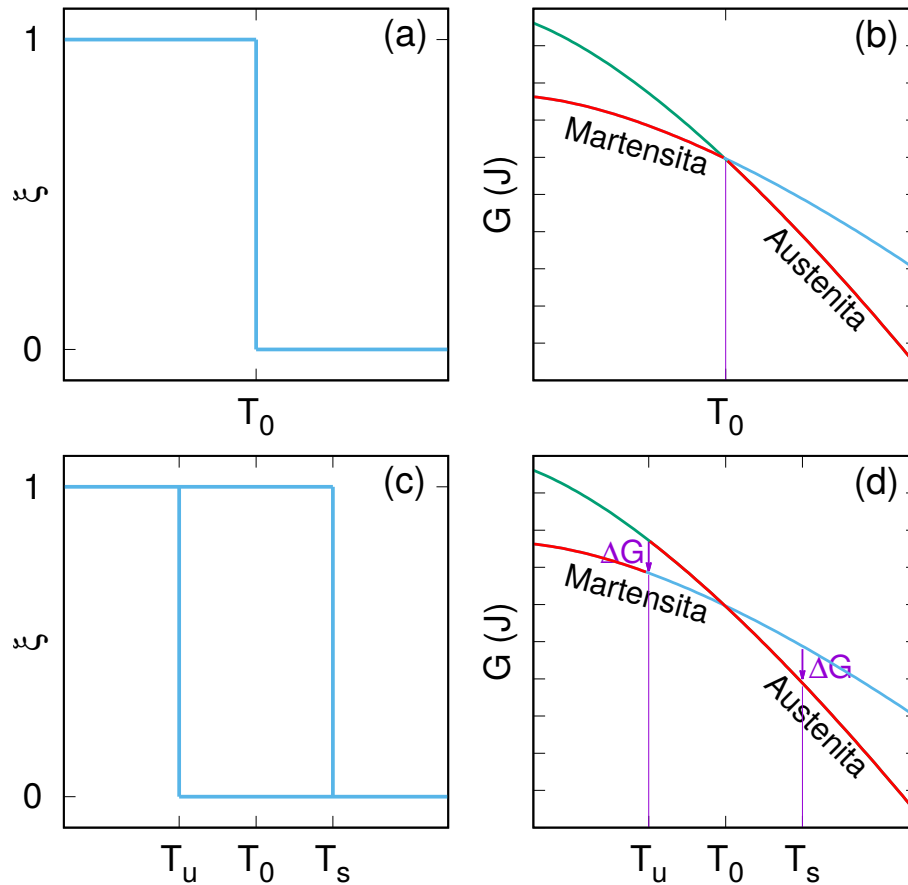


Figura 5.2: Fracción transformada ξ y energía libre de Gibbs de las fases en función de la temperatura para los casos en los que ocurre a la temperatura de equilibrio T_0 , (a) y (b), y en el que existe sólo trabajo de fricción, (c) y (d).

$$Q - W_{fr} = Q_0 \quad (5.15)$$

En esta última expresión, Q_0 es el calor de transformación necesario para que transforme el volumen V_m a la temperatura de equilibrio T_0 (un proceso reversible hipotético). De acá se desprende que el valor absoluto de Q liberado al transformar el volumen V_m a T_u es menor que el calor Q_0 liberado al transformar el mismo volumen a la temperatura T_0 , debido a que Q y Q_0 son cantidades negativas y W_{fr} es una cantidad positiva. Durante la retransformación, Q , Q_0 y W_{fr} son cantidades positivas y el valor de Q necesario para transformar V_m a la temperatura T_s es mayor que Q_0 .

Sin embargo, el trabajo de fricción es disipado en forma de calor en la muestra y es medido como parte del calor de transformación ya que, desde el punto de vista del calorímetro, toda la muestra es el sistema termodinámico. En definitiva, el trabajo de

fricción no cambia el calor medido por el calorímetro ya que éste no puede distinguir el origen del mismo y registra $Q - W_{fr}$ como una única cantidad.

En forma integrada, la Ecuación 5.13 para este caso se escribe como:

$$|\Delta G| = (T_t - T_0)\Delta S \geq W_{fr} \quad (5.16)$$

Esta energía libre química $|\Delta G|$ se denomina *energía motriz* y es la energía necesaria para superar el trabajo de fricción (ver Fig. 5.2(d)) y representa una cota máxima para su valor. Dicho esto, el trabajo de fricción máximo para la transformación directa se obtiene mediante:

$$W_{fr}^{max} = (T_u - T_0)\Delta S \quad (5.17)$$

El trabajo de fricción es una de las fuentes de histéresis térmica en la transformación pero no altera el calor de transformación medido por el calorímetro debido a que es disipado en forma de calor en la muestra, como se puede ver en la Ecuación 5.15.

5.4. Energía elástica acumulada

En principio, el concepto de energía elástica acumulada podría traer confusiones. Esta energía se almacena durante la transformación directa como energía de deformación elástica y se libera durante la transformación inversa, asistiendo la retransformación. Pero este hecho no significa que el almacenamiento y la liberación de la energía sean procesos termodinámicamente reversibles. Tanto el almacenamiento como la liberación de la energía elástica por la muestra, a pesar de ser mecánicamente reversibles, desde un punto de vista termodinámico son procesos irreversibles [3].

Durante la transformación martensítica se van formando partículas de martensita en diferentes zonas de la muestra. Una partícula de cierto volumen tiende a adoptar una forma que minimiza la combinación de energía interfacial y energía de deformación elástica en la muestra. En 1958, Kaufman y Cohen [38] aplicaron los conceptos de la nucleación clásica a las transformaciones martensíticas y representaron las partículas de martensita en forma de placas lenticulares de radio r y semi-espesor c mucho menor que r . En el desarrollo del concepto de *equilibrio termoelástico*, Olson y Cohen [39, 40] utilizaron esta

forma de placas para introducir que el cambio en la energía libre de Gibbs que acompaña la formación de una partícula se puede expresar como:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta g_q + \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta g_{el} + 2\pi r^2 \sigma \quad (5.18)$$

En esta expresión, Δg_q representa el cambio de energía libre química por unidad de volumen, relacionado puramente al cambio en las posiciones atómicas de la estructura. Δg_{el} es la energía de deformación elástica de la martensita por unidad de volumen y σ es la energía interfacial por unidad de área. Si la deformación elástica de la fase matriz se puede describir usando las leyes de la elasticidad lineal isotrópica resulta:

$$\Delta g_{el} = \frac{Ac}{r} \quad (5.19)$$

Siendo A una constante. De esta manera, la Ecuación 5.18 adquiere la forma:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta g_q + \frac{4}{3}\pi r c^2 A + 2\pi r^2 \sigma \quad (5.20)$$

El valor de la energía de una partícula con dimensiones r y c dado por esta última expresión es interpretado como la barrera de nucleación que debe ser superada para que la partícula se forme, antes de que crezca de forma espontánea. Sin embargo, este valor es tan alto que la nucleación homogénea es imposible que ocurra. Entonces se asume que hay sitios preferenciales para la nucleación donde las partículas tienen más facilidad para formarse y se considera que la Ecuación 5.20 puede aplicarse para esas partículas.

En los sitios preferenciales para la nucleación a la temperatura M_s , las partículas se forman espontáneamente y crecen en la dirección radial hasta que un obstáculo las frena, luego la partícula continúa engrosándose espontáneamente en la dirección de c . Durante los crecimientos espontáneos se acumula energía elástica en la muestra. El engrosamiento en la dirección c no se detiene hasta que se alcanza la condición: $\partial \Delta G / \partial c = 0$. En esa situación se alcanza un equilibrio termoelástico local en la interfase. Para continuar con la transformación, la temperatura debe descender y, al haber mayor energía motriz, la partícula puede seguir creciendo hasta alcanzar una nueva condición de equilibrio termoelástico local.

En muestras policristalinas, solo el crecimiento en la dirección c no es suficiente para completar la transformación, entonces también debe considerarse el crecimiento espontáneo radial y la nucleación de nuevas partículas [3].

En síntesis, la energía motriz debe ir incrementándose para que la transformación proceda en la muestra, disminuyendo la temperatura desde M_s hasta M_f , como se puede ver en la Fig. 5.3.

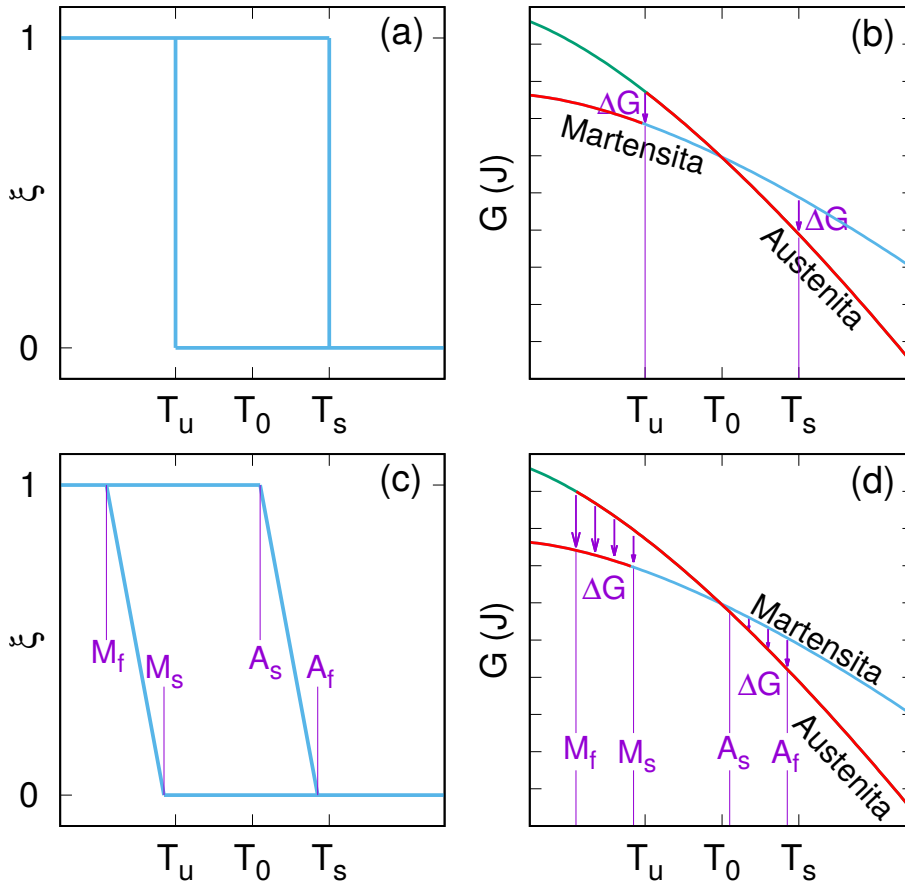


Figura 5.3: Fracción transformada ξ y energía libre de Gibbs de las fases en función de la temperatura para los casos en los que existe sólo trabajo de fricción, (a) y (b), y en el que además hay energía elástica acumulada, (c) y (d).

La energía motriz es proporcional al sobreenfriamiento, según fue descrito por la Ecuación 5.12, pero parte de ella es consumida como trabajo de fricción. Entonces, la cantidad de sobreenfriamiento que puede ser utilizado para formar la primer partícula de martensita a M_s es:

$$\Delta T = M_s - T_u \quad (5.21)$$

Considerando que la fracción de martensita crece linealmente entre M_s y M_f , la energía motriz para transformar un volumen V_m se puede calcular como el promedio entre el valor

del cambio de energía libre de Gibbs a M_s y a M_f :

$$\Delta G = -\frac{(M_s - T_u)\Delta s + (M_f - T_u)\Delta s}{2}V_m \quad (5.22)$$

Siendo Δs el cambio de entropía por unidad de volumen. Reemplazando en la Ecuación 5.13:

$$|\Delta G| = \left(\frac{M_f + M_s}{2} - T_u \right) \Delta S \geq E_{el} \quad (5.23)$$

Es importante notar que algunas etapas del crecimiento pueden ser espontáneos, lo que significa que son procesos termodinámicamente irreversibles. Además, parte de la deformación elástica generada en alguna etapa de la transformación directa puede ser disipada parcialmente como calor por una relajación de la red en una etapa siguiente. Por lo tanto, la energía acumulada será menor que la esperada y la Ecuación 5.23 representa una cota máxima para la energía elástica que puede ser acumulada. En resumen, esta ecuación nos permite estimar la energía elástica acumulada máxima y para la transformación directa se tiene:

$$E_{el}^{max} = \left(\frac{M_f + M_s}{2} - T_u \right) \Delta S \quad (5.24)$$

La temperatura T_u se puede estimar al asumir el mismo valor de trabajo de fricción en la transformación directa e inversa (ver Fig. 5.3) y resulta:

$$T_u = T_0 - \frac{A_f - M_s}{2} \quad (5.25)$$

Otro aspecto a tratar es el rol que tiene la energía elástica acumulada en un proceso de medición. Para poder analizar el efecto de la energía elástica acumulada en el calor de transformación medido por el calorímetro, es apropiado considerar la muestra entera como sistema termodinámico. Si no hay otro trabajo externo además de la expansión contra la presión hidrostática, el primer principio de la termodinámica adquiere la forma $Q = \Delta U + E_{el} + P\Delta V$, donde la energía elástica fue separada de la energía interna química explícitamente. A presión hidrostática constante e integrando en toda la muestra, el término $\Delta U + P\Delta V$ es el cambio de entalpía química en la muestra:

$$Q = \Delta H + E_{el} \quad (5.26)$$

La entalpía química es una propiedad de cada estructura que presenta la muestra y, por lo tanto, un cambio de entalpía química depende sólo de las estructuras inicial y final de la transformación analizada. Por lo tanto, el valor absoluto de ΔH es el mismo para las transformaciones directa e inversa.

En la transformación directa, el calor de transformación Q y el cambio de entalpía química ΔH son negativos, mientras que E_{el} es una cantidad positiva. Por el contrario, en la transformación inversa, el calor liberado y el cambio de entalpía son positivos y la energía elástica acumulada que se libera es negativa. Entonces, si se mantiene la consideración de que ΔC_P es despreciable, el valor absoluto de Q medido por el calorímetro se reduce debido a la energía elástica acumulada. De la misma manera, el calor Q de la transformación inversa también se reduce por la liberación de la energía elástica acumulada en la transformación directa.

Es importante remarcar que las Ecuaciones 5.2 y 5.26 son deducidas a partir del primer principio de la termodinámica pero fueron escritas para diferentes sistemas termodinámicos, lo que suele resultar confuso en la literatura.

5.5. Transformación martensítica en láminas delgadas de NiTiCo

Para poder analizar el efecto de la precipitación en la transformación martensítica se utilizó una serie de láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ (% at.), presentadas en el Capítulo 4. Como fue informado previamente, en estas láminas se realizaron tratamientos térmicos a 500, 600, 700 y 800 °C durante una hora con un posterior templado en agua. Estos tratamientos promueven la formación de diferentes microestructuras para ser analizadas.

En primera instancia, se estudió la transformación martensítica de estas muestras utilizando la técnica de DSC. Las masas correspondientes a cada muestra analizada fueron de 8–9 mg. En la Fig. 5.4 se observan las curvas obtenidas para las cuatro muestras, donde se presenta el flujo de calor por unidad de masa en función de la temperatura.

Salvo en la muestra tratada a 500 °C, en el resto de las muestras se observaron dos transformaciones martensíticas durante el enfriamiento. El primer pico exotérmico corresponde a la transformación de la fase B2 a la fase martensita R, mientras el segundo

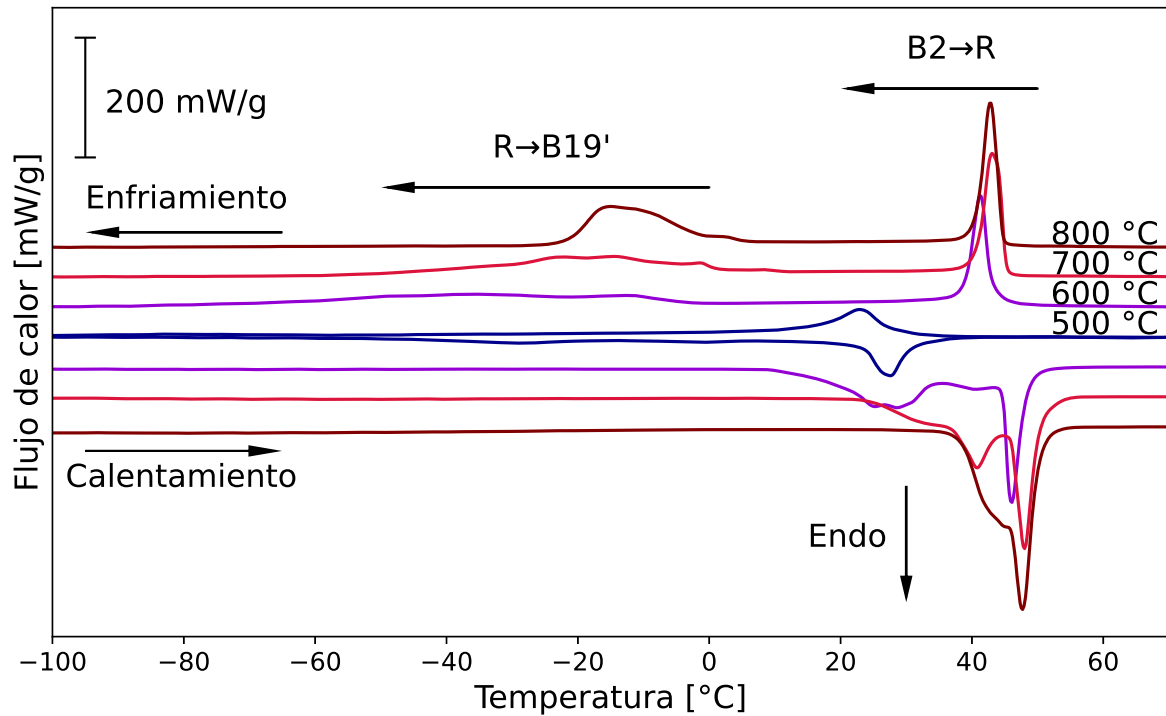


Figura 5.4: Mediciones de DSC realizadas en láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ (% at.) tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

pico exotérmico corresponde a la transformación de la fase R a la martensita B19'. Por el contrario, los picos endotérmicos de las dos transformaciones inversas se encuentran solapados durante el calentamiento. Con el objetivo de determinar las temperaturas de transformación intermedias durante el calentamiento, a las curvas registradas para las muestras tratadas entre 600 y 800 °C se les aplicó un algoritmo de deconvolución que se describe en el Apéndice 5A al final de este capítulo.

Se puede observar a simple vista que la medición de la muestra tratada a 500 °C tiene un comportamiento diferente al resto. Por un lado, el pico de la transformación B2→R se encontró a temperaturas menores y, por otro lado, es importante mencionar que el pico asociado a la transformación R→B19' tiene lugar en un amplio rango de temperatura y se encuentra oculto en la línea de base. Para analizar esta transformación, se realizó una medición de resistividad en esta muestra y la curva obtenida se presenta en la Fig. 5.5. En la curva de enfriamiento, un incremento marcado de la señal se observa a los 25 °C, aproximadamente. Este incremento está asociado a la transformación B2→R y coincide con lo observado por DSC. Luego, la señal eléctrica comienza a disminuir y esto corresponde

al comienzo de la transformación de R a B19', donde se pudo determinar la temperatura M_s . Sin embargo, la transformación a B19' no pudo observarse completamente en el rango de temperatura de medición.

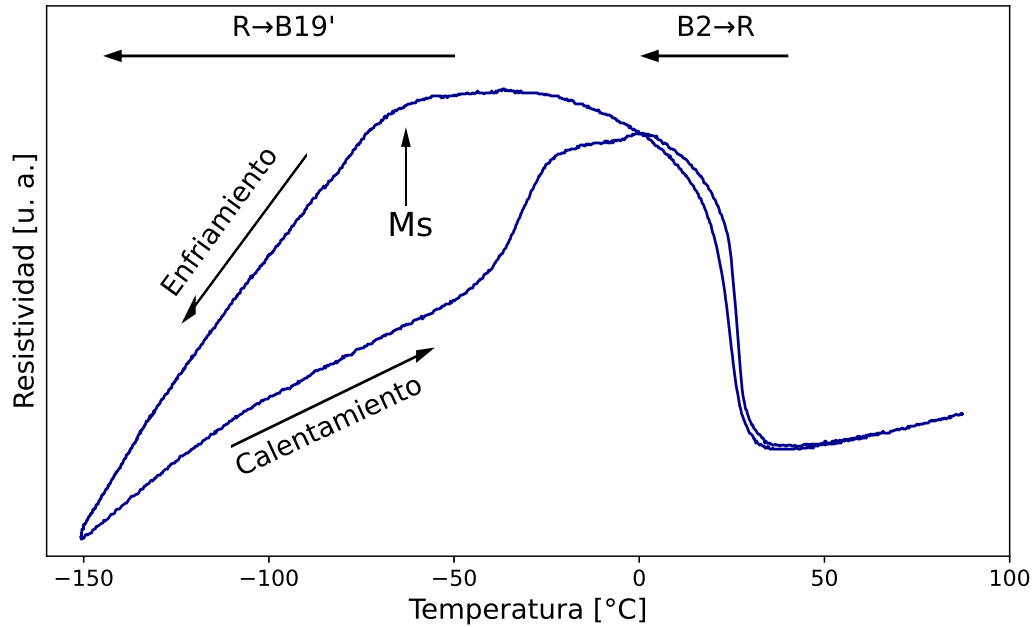


Figura 5.5: Curva de resistividad realizada en una lámina delgada de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ (% at.) tratada térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Todas las temperaturas y los calores de transformación que se pudieron determinar se presentan en la Tabla 5.1. Las temperaturas de comienzo y fin de una transformación se determinaron al 5 % y 95 % de la fracción de volumen transformado, respectivamente. Los calores de transformación fueron obtenidos por integración del flujo de calor luego de haber removido la señal de la línea de base (Apéndice). Las incertezas para las temperaturas y los calores se determinaron a partir de la máxima discrepancia entre distintas mediciones.

La transformación a la fase intermedia R se observó durante el enfriamiento como también durante el calentamiento. Para evitar confusiones relacionadas a la nomenclatura de las temperaturas de inicio y fin de las transformaciones a esta fase, se optó por agregar un supraíndice a R_s y R_f . Se eligieron las letras c y h , referidas a *cooling* y *heating*, por ser usadas con mayor frecuencia en la literatura. Por lo tanto, las temperaturas R_s^c y R_f^c corresponden a la transformación de B2 a R y las temperaturas R_s^h y R_f^h corresponden a la transformación de B19' a R.

A partir de la Tabla 5.1 se puede ver que existe una fuerte correlación entre las

propiedades termodinámicas y la temperatura del tratamiento térmico. A medida que la temperatura del tratamiento térmico decrece, la diferencia entre M_s y M_f aumenta y ambas temperaturas se ven desplazadas hacia temperaturas menores. Por otro lado, los calores de transformación son mayores a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta. Estos comportamientos resultan interesantes de analizar en términos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada.

Tabla 5.1: Temperaturas [$^{\circ}\text{C}$] y calores de transformación [J/g] obtenidos para cada tratamiento térmico (TT). La incerteza de las temperaturas es de ± 2 $^{\circ}\text{C}$.

TT	R_s^c	R_f^c	M_s	M_f	R_s^h	R_f^h	A_s	A_f	Q^{B2-R}	$Q^{R-B19'}$
500	29	7	-64	-	-	-	-	32	-5.6 ± 0.3	-
600	45	37	-10	-70	16	41	41	50	-7.9 ± 0.2	-11.5 ± 0.8
700	45	40	-1	-44	29	47	44	51	-9.1 ± 0.2	-12.7 ± 0.6
800	44	40	0	-20	39	49	45	51	-8.8 ± 0.2	-13.4 ± 0.5

5.6. Microestructura de las muestras analizadas

Las características de las transformaciones martensíticas observadas en la sección anterior están relacionadas puramente con la microestructura formada en cada muestra luego del tratamiento térmico.

En la Fig. 5.6 se pueden visualizar micrografías realizadas para cada una de ellas. A partir de ellas se estudió el tamaño de grano de cada muestra y se pudo determinar que decrece ligeramente para temperaturas mayores del tratamiento térmico. Los tamaños de grano determinados fueron $(4.4 \pm 2) \mu\text{m}$, $(3.5 \pm 1.3) \mu\text{m}$, $(2.1 \pm 0.8) \mu\text{m}$ y $(2.1 \pm 0.8) \mu\text{m}$ para las muestras tratadas a 500, 600, 700 y 800 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Considerando que las muestras son ricas en Ti, es de esperar que durante los tratamientos térmicos ocurra la precipitación de la fase Ti_2Ni . Esto se observó por difracción de rayos X en el Capítulo 4 en todas las muestras salvo en aquella tratada a 500 $^{\circ}\text{C}$. Para determinar la fracción de volumen de la fase precipitada se realizaron ajustes de los difractogramas por el método de Rietveld. Los valores hallados fueron de 8.7, 10.2 y

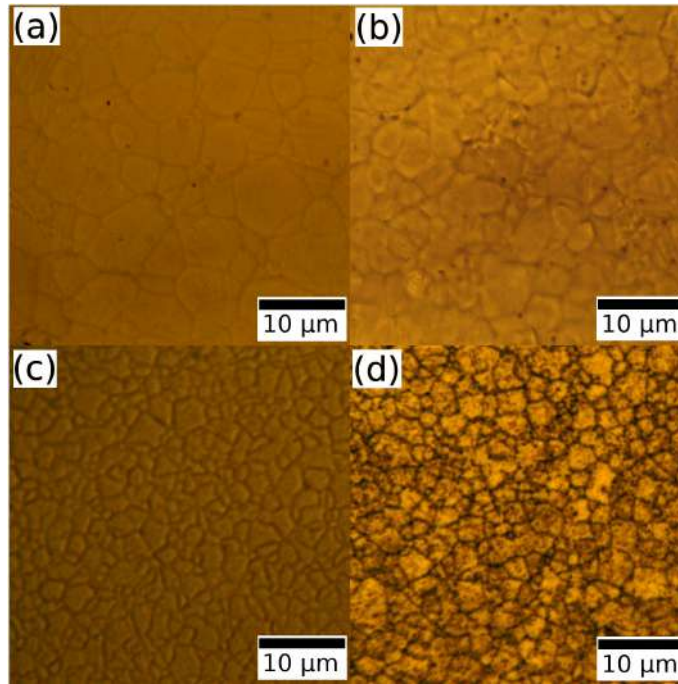


Figura 5.6: Micrografías de láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ (% at.) tratadas térmicamente a 500, 600, 700 y 800 °C: (a), (b), (c) y (d), respectivamente.

12.8 % en peso de Ti_2Ni para las muestras tratadas a 600, 700 y 800 °C, respectivamente.

Como estas aleaciones presentan solamente la formación de dos fases, la fracción de volumen de precipitados de Ti_2Ni determina la fracción de volumen de la fase matriz, es decir, de la fase que presenta la transformación martensítica. Este dato es importante para los cálculos de trabajo de fricción y energía elástica acumulada porque los calores de transformación determinados a partir de las mediciones de calorimetría tienen en cuenta la masa transformada.

La formación de precipitados se estudió con mayor profundidad por medio de imágenes de TEM. En la Fig. 5.7 se presentan distintas imágenes de la muestra tratada a 500 °C. Como se observa a modo de ejemplo en la imagen de campo claro de la Fig. 5.7(a), muchos de los granos se presentan libres de precipitados. Sin embargo, en una escala más pequeña se pudo observar la precipitación de estructuras en forma de placas dentro de los granos en direcciones bien definidas, como se observa en la Fig. 5.7(b). Estas estructuras fueron identificadas como zonas de Guinier-Preston (GP), caracterizadas por los halos que se observan en ciertas direcciones en los *spots* de la fase matriz en el patrón de difracción de la Fig. 5.7(c). La formación de zonas de GP es considerada como una etapa temprana

de precipitación, estas partículas son perfectamente coherentes con la matriz y producen un campo de deformación elástica alrededor de ellas. La presencia de zonas de GP ya fue reportada previamente en láminas delgadas de NiTi ricas en Ti de composición similar tratadas a 500 °C [25, 41, 42].

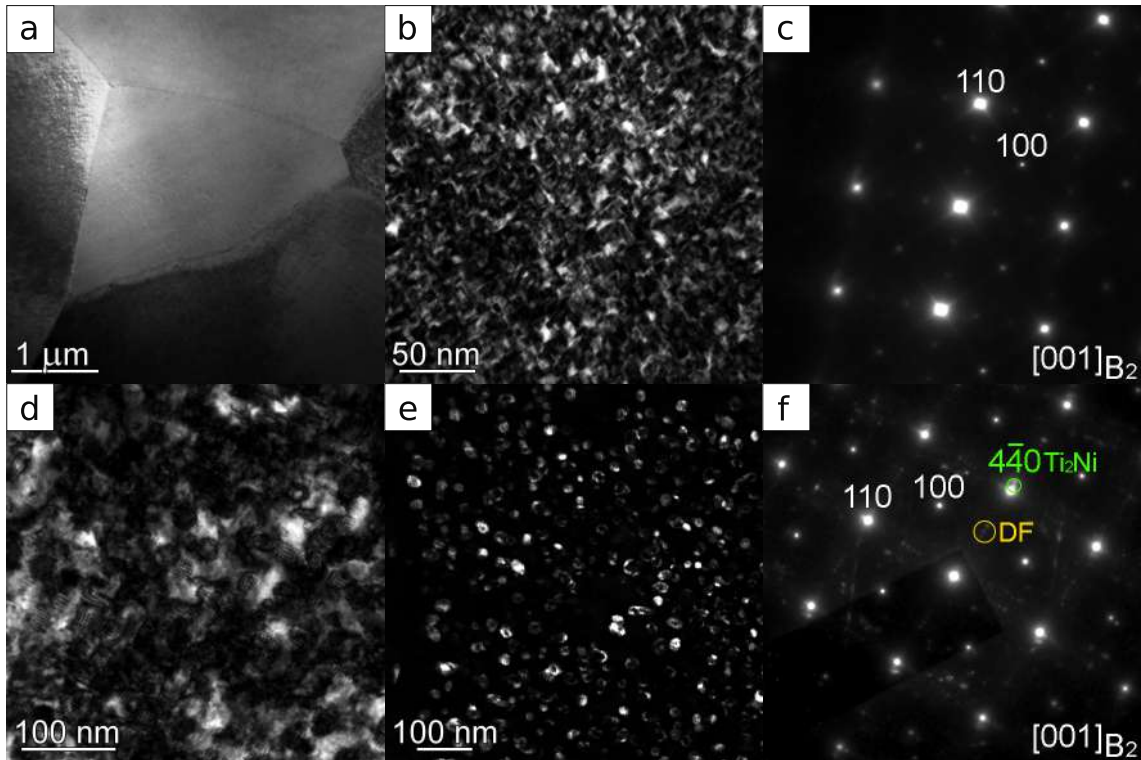


Figura 5.7: Imágenes de TEM de una muestra de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ tratada a 500 °C: (a) y (b) imágenes de campo claro, (c) patrón de difracción correspondiente a la imagen (a), (d) imagen de campo claro de una zona con precipitados de Ti_2Ni , (e) imagen de campo oscuro realizada con los *spots* señalados en el patrón de difracción de la imagen (f).

Adicionalmente, en algunas regiones de la muestra tratada a 500 °C se observó la formación de precipitados de Ti_2Ni , como se puede observar en la imagen de campo claro de la Fig. 5.7(d). Estos precipitados presentan un patrón tipo *Moiré*, indicando una relación definida entre las orientaciones de la matriz y los precipitados. A partir de la imagen de campo oscuro de la Fig. 5.7(e) se puede observar que tienen un tamaño inferior a 25 nm. En el patrón de difracción de la Fig. 5.7(f) se observan los *spots* adicionales correspondientes a la estructura de los precipitados de Ti_2Ni y a doble difracciones. La disposición de estos *spots* extras a lo largo de ciertas direcciones definidas indica que

los precipitados tienen la misma orientación que la matriz. Posiblemente la formación de precipitados de Ti_2Ni sea minoritaria, ya que en el difractograma de rayos X de esta muestra no se aprecian picos asociados a su estructura.

Por otra parte, en la Fig. 5.8 se pueden observar imágenes de TEM de las muestras tratadas a 600 y 700 °C. En ambas muestras se pueden apreciar en forma clara precipitados dentro de los granos, como se observa en las Fig. 5.8(a), 5.8(b), 5.8(d) y 5.8(e). Se puede ver en la muestra tratada a 700 °C que muchos precipitados se formaron también en borde de grano. El tamaño de los mismos se observó mediante imágenes de campo oscuro como se muestra en las Fig. 5.8(c) y 5.8(f). En ambas muestras se encontraron precipitados con tamaños entre 10 nm y 30 nm.

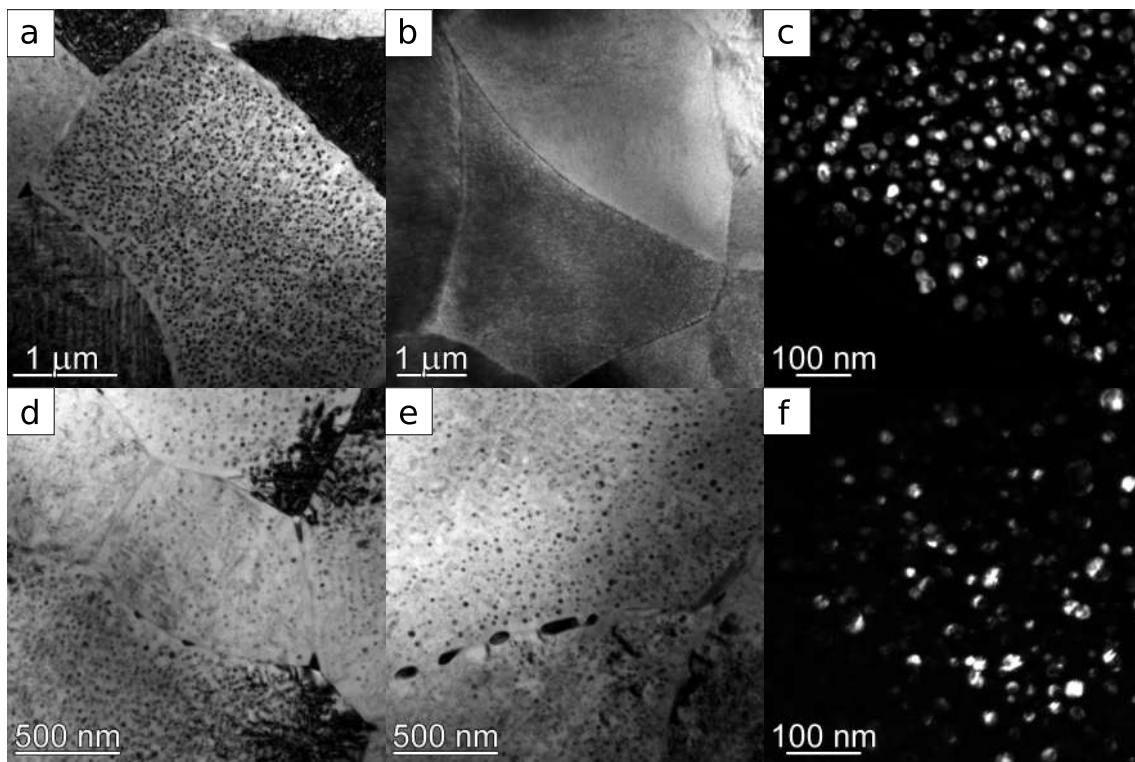


Figura 5.8: Imágenes de TEM de muestras de $Ni_{46,2}Ti_{52,6}Co_{1,2}$ tratadas a 600 °C (a, b y c) y 700 °C (d, e y f).

Finalmente, en la Fig. 5.9 se presentan imágenes de TEM para la muestra tratada a 800 °C. En esta muestra se observan algunos precipitados dentro de los granos y muchos de ellos se encontraron formados en borde de grano, según las Fig. 5.9(a) y 5.9(b). En las regiones con precipitados dentro del grano, los mismos tienen un tamaño que puede llegar hasta los 50 nm. En el patrón de difracción de la Fig. 5.9(d) se puede ver que el mismo corresponde a la estructura de la fase R y no se observan *spots* de los precipitados

de Ti_2Ni como se observan en los patrones de difracción de las muestras tratadas a 600 y 700°C. Esto puede deberse a que gran parte de ellos se hallan en bordes de grano y también a que hayan perdido la relación de orientación con la fase matriz. Adicionalmente, se encontraron algunos granos de Ti_2Ni de tamaños entre 100 y 300 nm, como se puede observar en la Fig. 5.9(e) y su difracción en la Fig. 5.9(f).

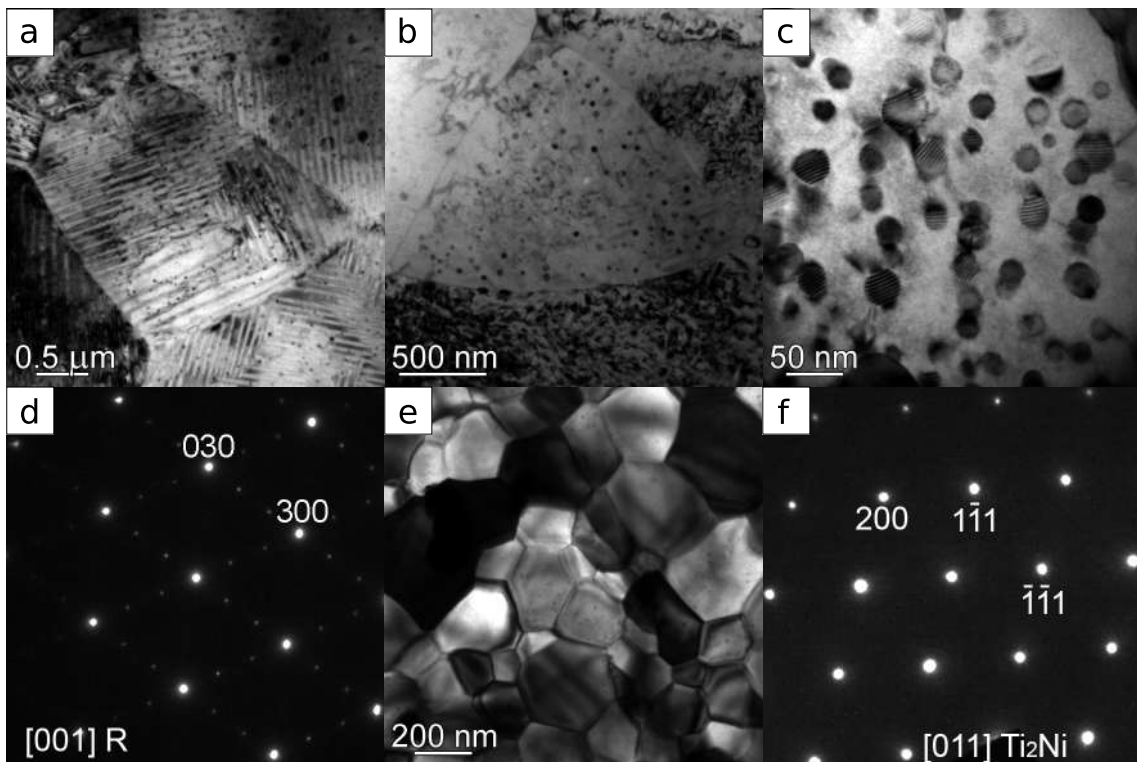


Figura 5.9: Imágenes de TEM de una muestra de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ tratada a 800 °C: (a), (b) y (c) imágenes de campo claro, (d) patrón de difracción de un grano de la fase matriz, (e) imagen de campo claro de una región de granos de Ti_2Ni , (f) patrón de difracción correspondiente.

El cambio en la distribución de precipitados también fue observado por otros autores y es esperable, ya que los precipitados nanométricos de Ti_2Ni dentro de los granos de B2 representan microestructuras térmicamente inestables [26, 27]. La coherencia de la interfase entre los precipitados y la fase B2 fue estudiada en detalle por varios autores [25, 27, 28].

5.7. Cálculos de trabajo de fricción y energía elástica acumulada

Los valores máximos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada de las transformaciones martensíticas observadas en las diferentes muestras se pueden calcular a partir de las temperaturas de transformación listadas en la Tabla 5.1, usando las ecuaciones 5.17 y 5.24:

$$W_{fr}^{max} = (T_u - T_0)\Delta S$$

y

$$E_{el}^{max} = \left(\frac{M_f + M_s}{2} - T_u \right) \Delta S$$

donde

$$T_u = T_0 - \frac{A_f - M_s}{2}$$

Estas ecuaciones fueron deducidas para una muestra hipotética que presenta una transformación martensítica entre una fase austenita A y una fase martensita M. Sin embargo, en las láminas estudiadas se observaron dos transformaciones sucesivas: B2 \leftrightarrow R y R \leftrightarrow B19'. Cada una de ellas tendrá asociados un trabajo de fricción y una energía elástica acumulada que serán calculados con las temperaturas y los cambios de entropía correspondientes. En síntesis, para poder hacerlo es necesario determinar primero la temperatura de equilibrio T_0 y el cambio de entropía ΔS asociados a cada transformación.

La temperatura de equilibrio T_0 no puede ser determinada en forma directa a través de una medición ya que por definición corresponde a la temperatura a la que ocurre la transformación en forma reversible pero, aún en el caso ideal, la transformación está influenciada por fuentes de irreversibilidad termodinámica y tiene lugar a temperaturas diferentes. En el caso ideal de un monocristal que transforma con una única interfase, la temperatura de equilibrio podría calcularse como el promedio entre T_u y T_s . En una muestra policristalina, la transformación ocurre a partir de distintas zonas de nucleación y, a medida que avanza, energía elástica se va acumulando en la muestra. Por este motivo, para poder calcular T_0 a partir de un policristal se necesitaría una muestra que tenga poca

energía elástica involucrada, y en ese caso, la temperatura de equilibrio puede calcularse según la fórmula propuesta por Tong y Wayman [43]:

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2} \quad (5.27)$$

De la misma manera, el cambio de entropía también debería calcularse a partir de una muestra con poca energía elástica. El cambio de entropía asociado a una transformación no difusiva entre dos fases sólidas depende de la la composición química del material y de las estructuras cristalinas involucradas [14, 44].

Entre las muestras analizadas, se espera que en la muestra tratada a 800 °C haya poca energía elástica involucrada debido a que existe una fracción de precipitados de Ti₂Ni que se encuentra en bordes de grano y los precipitados dentro del grano presentan una pérdida de coherencia con la estructura de la matriz. Por estas razones, la influencia de los precipitados formados es menor durante la transformación martensítica y las temperaturas de equilibrio y los cambios de entropía se pueden estimar a partir de los datos de esta muestra.

Como se observan dos transformaciones martensíticas, B2→R y R→B19', existen dos temperaturas de equilibrio que se pueden calcular mediante: $T_0^{B2-R} = (R_s^c + A_f)/2$ y $T_0^{R-B19'} = (M_s + R_f^h)/2$. Por lo tanto, las temperaturas de equilibrio para las láminas delgadas de Ni_{46,2}Ti_{52,6}Co_{1,2} resultaron ser $T_0^{B2-R} = 48$ °C y $T_0^{R-B19'} = 26$ °C.

Por otra parte, los cambios de entropía entre las fases se puede estimar usando $\Delta S = \Delta H/T_0$. A pesar de suponer una mínima energía elástica acumulada en la muestra tratada a 800 °C, el cambio de entalpía química se puede calcular de forma más precisa a través de la ecuación 5.26, es decir, como $\Delta H = Q - E_{el}$. Considerando el valor máximo que podría alcanza E_{el} , para una muestra hipotética que transforma entre las fases A y M resulta:

$$\Delta S = \frac{Q}{(M_f + A_f)/2} \quad (5.28)$$

Utilizando las temperaturas correspondientes a las fases involucradas, los cambios de entropía para las transformaciones martensíticas de las láminas delgadas de Ni_{46,2}Ti_{52,6}Co_{1,2} resultaron ser $\Delta S^{B2-R} = -28$ mJ/gK y $\Delta S^{R-B19'} = -47$ mJ/gK.

En la Tabla 5.2 se pueden observar los cálculos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada para las distintas muestras analizadas. Se puede ver que en ambas

transformaciones la energía elástica acumulada se reduce a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta. Por otro lado, el trabajo de fricción de ambas transformaciones no se ve muy influenciado por el tratamiento térmico. Es importante remarcar que el trabajo de fricción para la transformación R→B19' es un orden de magnitud mayor que los calculados para la transformación B2→R.

Tabla 5.2: Trabajo de fricción y energía elástica acumulada [J/g] para los diferentes tratamientos térmicos (TT).

TT	W_{fr}^{B2-R}	E_{el}^{B2-R}	$W_{fr}^{R-B19'}$	$E_{el}^{R-B19'}$
500	0.04 ± 0.06	0.9 ± 0.1	–	–
600	0.07 ± 0.06	0.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.8 ± 0.3
700	0.09 ± 0.06	0.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.2
800	0.09 ± 0.06	0.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.5 ± 0.2

5.8. Relación con la microestructura

Las diferentes microestructuras observadas en las muestras pueden dar a entender varios aspectos de las transformaciones martensíticas presentadas. La aparición de zonas de Guinier-Preston (GP) y el tamaño y la distribución de los precipitados de Ti₂Ni tienen una relación directa con las cantidades calculadas en la sección anterior. En ese sentido, esta discusión apunta a trazar una conexión entre la precipitación y los valores de trabajo de fricción y energía elástica acumulada.

El trabajo de fricción está relacionado con la interacción de la interfase de la transformación con defectos presentes. En un estudio del comportamiento de la histéresis en muestras de CuZnAl que contienen precipitados [5], el trabajo de fricción se adjudicó al trabajo para crear dislocaciones y producir deformación plástica alrededor de los precipitados. De acuerdo con ese resultado, se esperaría que para tratamientos térmicos a temperaturas mayores, el trabajo de fricción sea menor por el cambio en la distribución de los mismos. Sin embargo, como fue mencionado en la sección anterior, el trabajo de fricción de ambas transformaciones no presentó una dependencia con la temperatura del

tratamiento térmico o el consecuente cambio de microestructura.

En ausencia de precipitados la transformación martensítica produce un arreglo autoacomodado de pares de variantes correspondientes de martensita que minimiza la energía de deformación elástica dentro de cada grano. Como se mencionó en la introducción al capítulo, en láminas delgadas de base NiTi ricas en Ti, la precipitación de zonas de GP y de la fase Ti_2Ni se observa dentro de los granos de estructura tipo B2 de la matriz y actúan como obstáculos para la formación de variantes de martensita.

En algunas regiones de la muestra tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se observaron precipitados esféricos de Ti_2Ni de tamaño menor a 30 nm dentro de los granos de B2, pero mayoritariamente los granos presentaron la formación de zonas de Guinier-Preston (GP). Estas estructuras en forma de placas tienen una interfase perfectamente coherente con la estructura de la fase matriz que las rodea, como se puede observar esquemáticamente en la Fig. 5.10(a). El consecuente campo de deformación elástica provocado restringe el autoacomodo de variantes y las variantes formadas se encuentran tensionadas por la distorsión de la red, lo que conduce a un incremento de energía elástica acumulada durante la transformación. Es importante notar que en esta muestra la transformación $R \rightarrow B19'$ no llegó a completarse luego de enfriar hasta $-150\text{ }^\circ\text{C}$, reflejando que el sobreenfriamiento generado hasta esa temperatura no fue suficiente para que toda la muestra alcance la energía motriz necesaria para lograr la transformación.

Por lado de los precipitados esféricos, el parámetro de red de la fase Ti_2Ni es ligeramente menor que cuatro veces el parámetro de red de la fase B2 [25]. Cuando el precipitado está orientado según la estructura matriz, la diferencia entre los parámetros de red de las estructuras provoca que no haya una relación uno a uno entre los átomos del precipitado y los átomos de la matriz a lo largo de la interfase, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 5.10. Una interfase de este tipo se denomina semicoherente y es la situación que presentaron las muestras tratadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$. La presencia de dislocaciones en las regiones de la interfase donde se tiene una discontinuidad de los planos atómicos está acompañada por una disminución del campo de tensiones alrededor de los precipitados, en comparación al campo de tensiones generado por zonas de GP. El campo de tensiones alrededor de los precipitados por el desajuste entre las estructuras disminuye aún más cuando los mismos no presentan una relación de orientación particular con la estructura que los rodea, como en la muestra tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

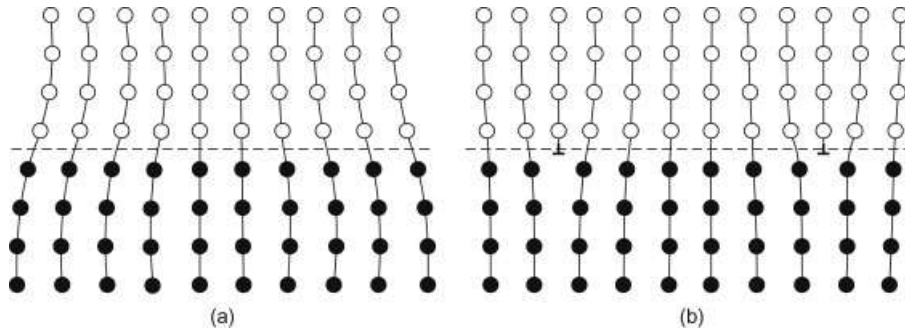


Figura 5.10: Esquemas de interfases coherente (a) y semicoherente (b).

El campo de tensiones producido por la deformación dentro de los granos a raíz de las zonas de GP y los precipitados de Ti_2Ni introduce una dificultad extra contra el desarrollo de la transformación martensítica. Como consecuencia, se necesita un sobreenfriamiento para superar este obstáculo y completar la transformación. Este efecto se puede observar en las mediciones de DSC. En la medición de la muestra tratada a $500\text{ }^\circ C$, el pico correspondiente a la transformación de B2 a R está desplazado hacia un rango de temperaturas menores y la transformación a la fase B19' está tan extendida que no se puede apreciar con claridad. Como la energía elástica acumulada está relacionada con el intervalo de temperaturas donde ocurre la transformación martensítica, las mediciones de DSC sugieren que se acumula una mayor cantidad de energía elástica en la muestra con zonas de GP que en las muestras con precipitados de Ti_2Ni .

Para mayores temperaturas de tratamiento térmico, las zonas de GP ya no fueron observadas y fue predominante la formación de precipitados de Ti_2Ni semicoherentes. Tanto la fracción de fase precipitada como el tamaño de los precipitados se hallaron en aumento a medida que la temperatura del tratamiento térmico fue superior. Además, se observó que para temperaturas de tratamiento superiores fue más frecuente la precipitación en bordes de grano y en la muestra tratada a $800\text{ }^\circ C$ se llegaron a observar granos enteros de estructura Ti_2Ni . Por lo tanto, se puede concluir que los granos se van despejando de obstáculos a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta.

Estos factores ayudan a que se necesite una menor energía motriz para transformar los granos de B2 porque se van limpiando de fuentes de tensiones dentro de ellos y es más sencillo que las variantes de martensita se formen. Por la misma razón, a medida que la temperatura del tratamiento térmico es mayor, menor es la cantidad de energía elástica

acumulada, lo que concuerda perfectamente con la tendencia de los valores calculados en la Tabla 5.2.

5.9. Alcance del modelo desarrollado

Al margen del valor de las magnitudes calculadas y las conclusiones que se puedan obtener respecto a su relación con las muestras analizadas, es importante tratar sobre algunas observaciones significativas que surgen del desarrollo teórico empleado.

En la Tabla 5.3 se presentan en forma compacta los calores de transformación para todas las muestras y los valores de energía elástica acumulada para cada transformación directa.

Tabla 5.3: Calor de transformación y energía elástica acumulada [J/g] para los diferentes tratamientos térmicos (TT).

TT	Q^{B2-R}	E_{el}^{B2-R}	$Q^{R-B19'}$	$E_{el}^{R-B19'}$
500	-5.6 ± 0.3	0.9 ± 0.1	–	–
600	-7.9 ± 0.2	0.1 ± 0.1	-11.5 ± 0.8	1.8 ± 0.3
700	-9.1 ± 0.2	0.1 ± 0.1	-12.7 ± 0.6	1.0 ± 0.2
800	-8.8 ± 0.2	0.1 ± 0.1	-13.4 ± 0.5	0.5 ± 0.2

De acuerdo a la Ecuación 5.26:

$$Q = \Delta H + E_{el}$$

la diferencia entre los calores de transformación medidos por el calorímetro para las distintas muestras tiene que ser igual a la diferencia entre las energías elásticas acumuladas, ya que ΔH es independiente de la microestructura de la muestra.

Empezando por la transformación R→B19', el valor absoluto del calor de transformación crece a medida que la temperatura del tratamiento térmico es mayor, en correspondencia con una disminución de la energía elástica acumulada. Dentro de margen de error de cada cálculo, la diferencia observada entre estos calores de transformación se asemeja

en gran medida a la diferencia obtenida entre los valores de energía elástica acumulada. Este hecho es de gran importancia y le da solidez al modelo utilizado.

En la transformación B2→R, las energías elásticas calculadas son un orden de magnitud menor que para la transformación a B19' y su error relativo no permite realizar un análisis tan fino. Sin embargo, se puede observar que los calores de transformación y las energías elásticas acumuladas para las muestras tratadas entre 600 y 800 °C son parecidos entre sí, mientras que el calor de transformación para la muestra tratada a 500 °C tiene un valor absoluto menor, en correspondencia con un mayor valor de energía elástica acumulada. Esta observación también se encuentra en sintonía con lo que predice el modelo utilizado.

Vale la pena recordar que la temperatura de equilibrio T_0 para ambas transformaciones de estas muestras está calculada a partir de los datos de la muestra tratada a 800 °C, asumiendo que el efecto de la energía elástica es mínimo en esta muestra. Esta consideración podría estar subestimando el valor de T_0 . Si T_0 fuese algo mayor, los cálculos de energía elástica acumulada arrojarían valores mayores y tal vez las diferencias entre ellas se asemejarían aún más a las diferencias entre los calores de transformación. Sin embargo, las incertezas en los calores de transformación medidos no permiten realizar un análisis más profundo.

Por otro lado, en ninguna parte de este análisis se tuvo en cuenta las diferencias entre tamaños de grano para las distintas muestras estudiadas. En las aleaciones con memoria de forma de base NiTi, sólo tamaños de grano inferiores a los 500 nm afectan la transformación martensítica [45-52]. En las muestras analizadas en este capítulo, los tamaños de grano promedio están por encima de ese valor.

Luego de estas consideraciones, se puede concluir que la transformación a la fase B19' extendida en temperatura reportada para aleaciones de base NiTi ricas en Ti es una consecuencia del campo de tensiones introducido por la precipitación luego de los tratamientos térmicos. Este campo de tensiones es generado por los precipitados de Ti_2Ni dentro del grano y en mayor medida por la formación de zonas de Guinier-Preston, según fue observado en la muestra tratada a 500 °C. Este fenómeno se ve reflejado en los valores de energía elástica acumulada calculados a partir del modelo teórico desarrollado para transformaciones martensíticas termoelásticas.

Nótese que la extensión de los intervalos de temperatura para las transformaciones

no podría ser explicado en términos de una concentración heterogénea de Ti ya que las temperaturas de transformación no dependen de forma considerable de la concentración de Ti en la región rica en Ti de las aleaciones de base NiTi de composición cercana a la equiatómica.

5.10. Disipación de energía elástica

La energía elástica que se acumula en alguna etapa de la transformación directa puede ser disipada en forma de calor en alguna etapa siguiente, como se puntualizó en la Sección 5.4. La energía elástica acumulada se disipa cuando la interfase entre martensita y austenita se relaja, y esto puede ocurrir cuando la misma atraviesa dislocaciones o precipitados durante la transformación [4]. Como resultado de la disipación de energía elástica durante la transformación directa, hay menos energía elástica disponible para asistir la transformación inversa durante el calentamiento. Por lo tanto, se necesitará una mayor energía motriz para comenzar la transformación inversa, en comparación con la situación en la que no hay disipación de energía elástica. En otras palabras, es mayor la temperatura necesaria para que comience la retransformación, y la misma tendrá lugar en un rango de temperatura menor que en la transformación directa. Este efecto se observa en forma clara en la Fig. 5.4, donde los picos exotérmicos de la transformación $R \rightarrow B19'$ están más extendidos que aquellos de la transformación inversa $B19' \rightarrow R$.

Para entender la influencia que tienen el trabajo de fricción y la disipación de energía elástica acumulada en la transformación martensítica se realizó una representación esquemática de las transformaciones $R \leftrightarrow B19'$, presentada en la Fig. 5.11. En este esquema se asume que la fracción transformada crece linealmente con la temperatura.

La separación entre R_f^h y M_s está producida casi completamente por el trabajo de fricción, ya que es esperable que el efecto de la energía elástica sea pequeño para esta separación de temperaturas. En la Fig. 5.11 se puede ver claramente que esta separación, es decir, el efecto del trabajo de fricción, no depende de forma apreciable de la temperatura del tratamiento térmico.

En todas las muestras, la pendiente de la transformación inversa es mayor que la de la transformación directa, lo que revela la presencia de disipación de energía elástica. Es importante notar que si la histéresis térmica se define como el ancho a la mitad de la

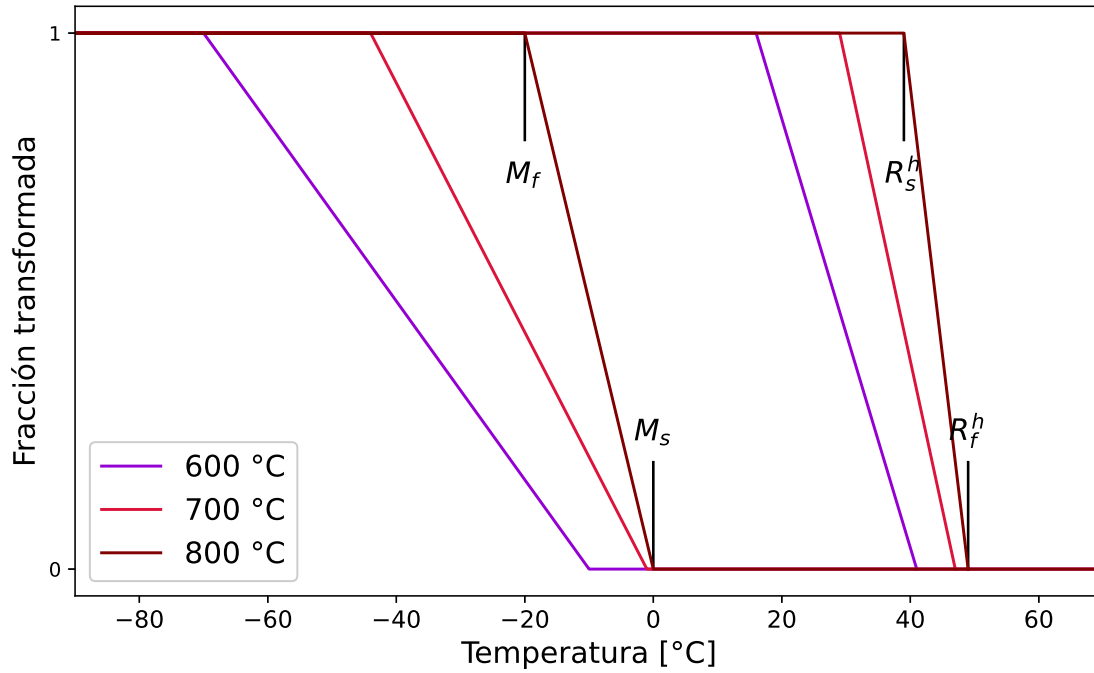


Figura 5.11: Esquema de las transformaciones $R \leftrightarrow B19'$.

transformación, la disipación de energía elástica en cada muestra produce un aumento de la histeresis observada. Adicionalmente, se puede ver que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico es menor la histeresis, producto de una menor disipación de energía elástica acumulada.

Debido a la disipación de energía elástica en la transformación directa, el uso de las temperaturas de la transformación inversa es más adecuado para estimar la máxima cantidad de energía elástica que realmente se acumula. De esta manera:

$$E_{el}^{max} = - \left(\frac{R_f^h + R_s^h}{2} - T_s \right) \Delta S^{B19'-R} \quad (5.29)$$

El signo menos de la expresión fue colocado intencionalmente para que E_{el}^{max} siga asumiendo valores positivos, ya que $\Delta S^{B19'-R}$ ahora es positivo ($\Delta S^{B19'-R} = - \Delta S^{R-B19'}$) y la diferencia de temperaturas dentro del paréntesis es negativa. La temperatura de sobrecalentamiento T_s se puede calcular como:

$$T_s = T_0 + \frac{R_f^h - M_s}{2} \quad (5.30)$$

Los valores máximos de la energía elástica acumulada calculados a partir de las temperaturas de la transformación inversa ($E_{el}^{B19'-R}$) se pueden visualizar en la Tabla 5.4, en

comparación con los valores calculados para la transformación directa ($E_{el}^{R-B19'}$). Aunque los valores son menores que los calculados para la transformación directa, el mismo comportamiento se puede observar: la energía elástica acumulada se reduce para las muestras con tratamientos térmicos a mayor temperatura, producto de un cambio en el tamaño de los precipitados y una redistribución de los mismos.

Tabla 5.4: Valores máximos de la energía elástica acumulada [J/g] para las transformaciones R→B19' y B19' →R.

TT	$E_{el}^{R-B19'}$	$E_{el}^{B19'-R}$
600	1.8 ± 0.3	1.0 ± 0.2
700	1.0 ± 0.2	0.5 ± 0.2
800	0.5 ± 0.2	0.2 ± 0.2

5.11. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se desarrolló un marco termodinámico adecuado para las transformaciones martensíticas termoelásticas, utilizando los conceptos de trabajo de fricción y energía elástica acumulada. Este desarrollo se aplicó para estudiar la relación entre la termodinámica de las transformaciones martensíticas presentes en láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ (% at.) y aspectos microestructurales, focalizando el análisis en el rol de los nanoprecipitados de Ti_2Ni y las zonas de Guinier-Preston.

Se observó que la energía elástica acumulada decrece a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico debido a la desaparición de las zonas de GP, una pérdida de relación de orientación de los precipitados de Ti_2Ni con la matriz y una redistribución de los mismos, localizándose en mayor medida en bordes de grano para mayores temperaturas del tratamiento. La estimación de los valores máximos de la energía elástica acumulada resulta más adecuada usando las temperaturas de la transformación inversa debido a cierto grado de disipación de energía elástica durante la transformación directa.

Los valores del trabajo de fricción, asociados con la histéresis térmica, resultaron independientes de la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, la disipación de

energía elástica acumulada de la transformación $R \leftrightarrow B19'$ se tradujo en un aumento de la histéresis de cada muestra. Además, para mayores temperaturas del tratamiento térmico se observó una menor histéresis, producto de una menor disipación de energía elástica acumulada.

Finalmente, la extensión en temperatura de la transformación $R \leftrightarrow B19'$ reportada para aleaciones de base NiTi ricas en Ti se puede explicar como un efecto del campo de tensiones introducido por las zonas de Guinier-Preston y los precipitados de Ti_2Ni , reflejado en los valores de energía elástica acumulada involucrados en la transformación martensítica.

Apéndice 5A

El equipo de DSC tiene una línea de base que surge por su manera de registrar la señal en cada intervalo de temperatura. La señal registrada en una medición está referida a esta línea de base y para su correcta interpretación y manipulación se le debe sustraer la misma. Las líneas de base durante el enfriamiento y el calentamiento se determinaron antes de cada medición utilizando un crisol de aluminio vacío y fueron debidamente sustraídas a cada curva.

El calor latente asociado a cada transformación se determinó mediante la integración del área bajo la curva de cada pico, luego de haber sustraído la contribución asociada a la diferencia de C_p de cada fase. Estas contribuciones se consideraron proporcionales a la fracción de volumen transformada del material, como se muestra a modo de ejemplo en la Fig. 5.12.

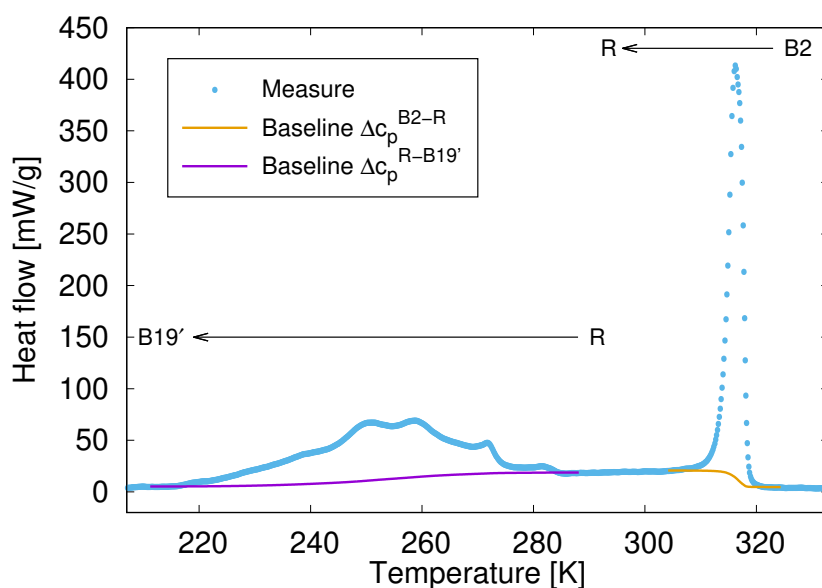


Figura 5.12: Curva de enfriamiento de la muestra tratada a 700 °C.

En las curvas de calentamiento se registró el solapamiento de dos picos asociados a transformaciones diferentes. Para determinar las temperaturas de transformación se implementó un algoritmo de deconvolución para determinar la contribución de cada pico a la señal registrada. Para ajustar los picos se implementó la siguiente función de ajuste [53]:

$$Q = \frac{k}{1 + \left(\frac{|p - T|}{\sigma}\right)^n} + b$$

donde k es un factor de escala, p es la temperatura del pico, σ es el ancho de pico a 1/3 del máximo, el exponente n controla la curvatura de la función y el parámetro b tiene en cuenta la posible diferencia de los C_p de las fases involucradas. Esta función fue utilizada para ajustar cada pico de DSC por mínimos cuadrados sobre cuatro rangos de temperatura, según se presenta en la Fig. 5.13. Estos rangos están delimitados por la temperatura del máximo del pico y por las dos temperaturas a las que se alcanza 1/3 del máximo del pico.

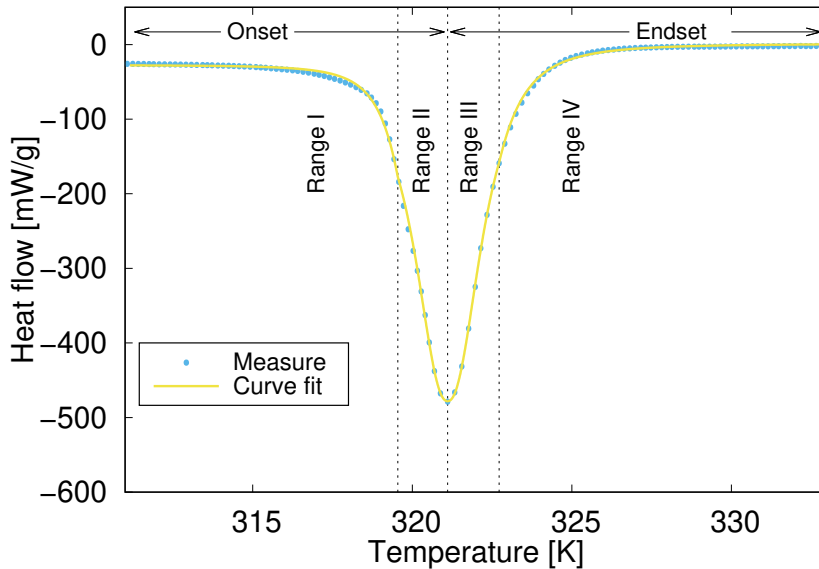


Figura 5.13: Curva de calentamiento de un barrido parcial de la muestra tratada a 700 °C, donde están delimitados los cuatro rangos de ajuste.

El primer paso del algoritmo consiste en ajustar el pico correspondiente a la transformación inversa $R \rightarrow B2$, obtenido a partir de un barrido parcial en el rango de temperatura comprendido entre 20 y 80 °C. La curva registrada para la muestra tratada a 700 °C es la que se utilizó para presentar los rangos de ajuste en la Fig. 5.13. Una vez que la forma del pico de $R \rightarrow B2$ fue estimada, la misma se le sustrae a señal de DSC registrada en el rango completo de medición. Luego, se ajusta la forma del pico de $B19' \rightarrow R$ resultante y su forma se le sustrae a la señal del rango completo de medición. El pico de $R \rightarrow B2$

resultante se vuelve a ajustar y el proceso se repite de forma iterativa hasta obtener un ajuste satisfactorio para los dos picos.

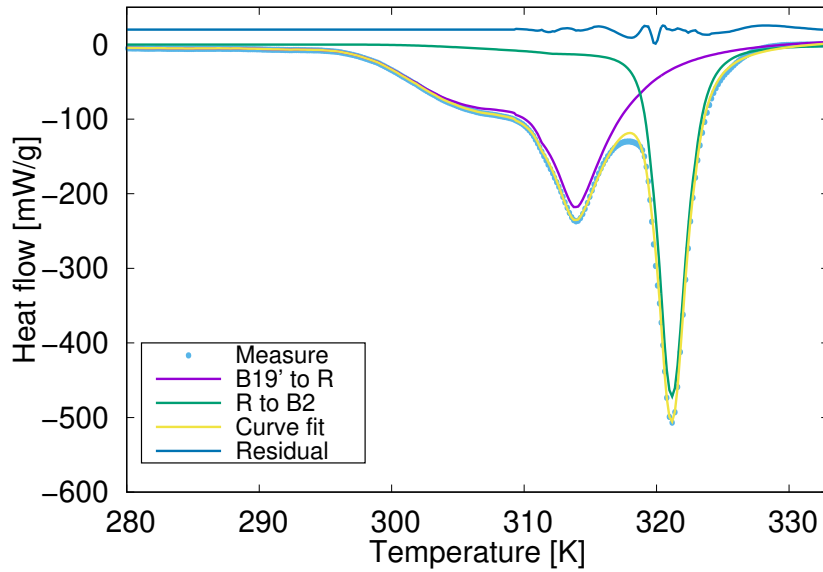


Figura 5.14: Curva de calentamiento de la muestra tratada a 700 °C junto con los picos deconvolucionados, la función de ajuste total y el residuo del proceso.

En la Fig. 5.14 se puede observar la curva de calentamiento registrada para la muestra tratada a 700 °C junto con los picos deconvolucionados, la función de ajuste total y el residuo del proceso. Los parámetros de ajuste para esta muestra están listados en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Parámetros de ajuste para la curva de calentamiento de la muestra tratada a 700 °C.

Pico	p	k	Onset				Endset			
			σ_1	n_I	n_{II}	b	σ_2	n_{III}	n_{IV}	b
B19'-R	40.75	-0.223	2.61	3.66	2.00	-0.085	4.93	1.62	1.88	0.012
R-B2	48.01	-0.472	1.61	3.24	2.29	-0.012	1.75	2.10	2.65	-0.001

Referencias

1. Salzbrenner, R. J. y Cohen, M. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica* **27**, 739-748 (1979).
2. Torra, V. y Tachoire, H. Martensitic Transformations in Shape-Memory Alloys - Successes and Failures of Thermal-Analysis and Calorimetry. *Thermochimica Acta* **203**, 419-444 (1992).
3. Wollants, P., Roos, J. y Delaey, L. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. *Progress in Materials Science* **37**, 227-288 (1993).
4. Hamilton, R., Sehitoglu, H., Chumlyakov, Y. y Maier, H. Stress dependence of the hysteresis in single crystal NiTi alloys. *Acta Materialia* **52**, 3383-3402 (2004).
5. Lovey, F. C., Torra, V., Isalgué, A., Roqueta, D. y Sade, M. Interaction of single variant martensitic transformation with small gamma type precipitates in Cu-Zn-Al. *Acta Metallurgica Et Materialia* **42**, 453-460 (1994).
6. Amengual, A., Lovey, F. C. y Torra, V. The hysteretic behaviour of a single-interface martensitic transformation in Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia* **24**, 2241-2249 (1990).
7. Ortín, J. y Planes, A. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica* **36**, 1873-1889 (1988).
8. Meng, Q., Yang, H., Liu, Y. y Nam, T. H. Transformation intervals and elastic strain energies of B2-B19' martensitic transformation of NiTi. *Intermetallics* **18**, 2431-2434 (2010).
9. Pelton, A. R., Huang, G. H., Moine, P. y Sinclair, R. Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol. *Materials Science and Engineering A* **532**, 130-138 (2012).
10. Tuncer, N., Qiao, L., Radovitzky, R. y Schuh, C. A. Thermally induced martensitic transformations in Cu-based shape memory alloy microwires. *Journal of Materials Science* **50**, 7473-7487 (2015).

-
11. Smith, J. F., Jiang, Q., Lük, R. y Predel, B. C_p and fractal phase transformation in the shape memory alloy Ni–52Ti. *Materials Science and Engineering A* **149**, 111-120 (1991).
 12. Yawny, A., Lovey, F. C. y Torra, V. Entropy production in single-crystal single-interface martensite transformation. *Scripta Metallurgica et Materialia* **32**, 439-444 (1995).
 13. Pelegrina, J. y Romero, R. Calorimetry in Cu–Zn–Al alloys under different structural and microstructural conditions. *Materials Science and Engineering A* **282**, 16-22 (2000).
 14. Khalil-Allafi, J. y Amin-Ahmadi, B. The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **487**, 363-366 (2009).
 15. Resnina, N. y Belyaev, S. Entropy change in the B2→B19' martensitic transformation in TiNi alloy. *Thermochimica Acta* **602**, 30-35 (2015).
 16. Bachaga, T., Rekik, H., Krifa, M., Suñol, J. J. y Khitouni, M. Investigation of the enthalpy/entropy variation and structure of Ni–Mn–Sn (Co, In) melt-spun alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **126**, 1463-1468 (2016).
 17. Velazquez, D. y Romero, R. Spinodal decomposition and martensitic transformation in Cu–Al–Mn shape memory alloy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **130**, 2007-2013 (2017).
 18. Bataillard, L., Bidaux, J. E. y Gotthardt, R. Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations. *Philosophical Magazine A* **78**, 327-344 (1998).
 19. Khalil-Allafi, J., Dlouhy, A. y Eggeler, G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. *Acta Materialia* **50**, 4255-4274 (2002).
 20. Karbakhsh Ravari, B. y Nishida, M. In situ SEM studies of the transformation sequence of multistage martensitic transformations in aged Ti-50.8 at. % Ni alloys. *Philosophical Magazine* **93**, 2279-2296 (2013).

-
21. Karbakhsh Ravari, B., Farjami, S. y Nishida, M. Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti-Ni alloys. *Acta Materialia* **69**, 17-29 (2014).
 22. Wang, X., Kustov, S., Verlinden, B. y Van Humbeeck, J. Fundamental Development on Utilizing the R-phase Transformation in NiTi Shape Memory Alloys. *Shape Memory and Superelasticity* **1**. doi:10.1007/s40830-015-0007-2 (2015).
 23. Yi, X., Meng, X., Cai, W. y Zhao, L. Multi-stage martensitic transformation behaviors and microstructural characteristics of Ti-Ni-Hf high temperature shape memory alloy powders. *Journal of Alloys and Compounds* **781**, 644-656 (2019).
 24. Miyazaki, S., Fu, Y. Q. y Huang, W. M. *Thin Film Shape Memory Alloys* (Cambridge University Press, New York, 2009).
 25. Ishida, A., Ogawa, K., Sato, M. y Miyazaki, S. Microstructure of Ti-48.2 at. Pct Ni shape memory thin films. *Metallurgical and Materials Transactions A* **28**, 1985-1991 (1997).
 26. Ishida, A., Sato, M., Kimura, T. y Sawaguchi, T. Effects of Composition and Annealing on Shape Memory Behavior of Ti-Rich Ti-Ni Thin Films Formed by Sputtering. *Materials Transactions JIM* **42**, 1060-1067 (2001).
 27. Lehnert, T., Crevoiserat, S. y Gotthardt, R. Transformation properties and microstructure of sputter-deposited Ni-Ti shape memory alloy thin films. *Journal of Materials Science* **37**, 1523-1533 (2002).
 28. Vermaut, P., Larnicol, M., Hytch, M., Ochin, P. y Portier, R. Multiple martensitic transformation induced by coherent precipitation in NiTiCo melt spun ribbons. *J. Phys. IV France* **11**, 451-456 (2001).
 29. Lin, K. N. y Wu, S. K. Martensitic transformation of grain-size mixed Ti₅₁Ni₄₉ melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds* **424**, 171-175 (2006).
 30. Tang, W. Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* **28 A**, 537-544 (1997).

-
31. Hosoda, H. *y col.* Martensite transformation temperatures and mechanical properties of ternary NiTi alloys with offstoichiometric compositions. *Intermetallics* **6**, 291-301 (1998).
 32. Liu, Y. y McCormick, P. G. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi-I. Effect of heat treatment on transformation behaviour. *Acta Metallurgica Et Materialia* **42**, 2401-2406 (1994).
 33. Kockar, B. *y col.* Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy. *Acta Materialia* **56**, 3630-3646 (2008).
 34. Ortín, J. y Planes, A. Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica* **37**, 1433-1441 (1989).
 35. Segui, C., Cesari, E. y Van Humbeeck, J. Irreversibility in two-stage martensitic transformation of Cu-Al-Ni and Cu-Zn-Al-Mn alloys. *Materials Transactions JIM* **31**, 375-380 (1990).
 36. Ortin, J. y Planes, A. Thermodynamics and Hysteresis Behaviour of Thermoelastic Martensitic Transformations. *Le Journal de Physique IV* **1**, C4-13-C4-23 (1991).
 37. Recarte, V. *y col.* Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Acta Materialia* **52**, 3941-3948 (2004).
 38. Kaufman, L. y Cohen, M. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. *Progress in Metal Physics* **7**, 165-246 (1958).
 39. Olson, G. B. y Cohen, M. Thermoelastic behavior in martensitic transformations. *Scripta Metallurgica* **9**, 1247-1254 (1975).
 40. Olson, G. B. y Cohen, M. Reply to "On the equilibrium temperature in thermoelastic martensitic transformations". *Scripta Metallurgica* **11**, 345-347 (1977).
 41. Nakata, Y., Tadaki, T., Sakamoto, H., Tanaka, A. y Shimizu, K. Effect of heat treatments on morphology and transformation temperatures of sputtered Ti-Ni thin films. *Journal de Physique IV* **5**, C8-671-C8-676 (1995).
 42. Kajiwara, S., Ogawa, K. y Kikuchi, T. Formation of nanocrystals with an identical orientation in sputter-deposited Ti-Ni thin films. *Philosophical Magazine Letters* **74**, 395-404 (1996).

-
43. Tong, H. C. y Wayman, C. M. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. *Acta Metallurgica* **22**, 887-896 (1974).
 44. Romero, R. y Pelegrina, J. L. Change of entropy in the martensitic transformation and its dependence in Cu-based shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A* **354**, 243-250 (2003).
 45. Sawaguchi, T., Sato, M. y Ishida, A. Grain-Size Effect on Shape-Memory Behavior of $Ti_{35,0}Ni_{49,7}Zr_{15,4}$ Thin Films. *Metallurgical and Materials Transactions A* **35**, 111-119 (2004).
 46. Waitz, T., Antretter, T., Fischer, F., Simha, N. y Karnthaler, H. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **55**, 419-444 (2007).
 47. Waitz, T., Antretter, T., Fischer, F. D. y Karnthaler, H. P. Size effects on martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Technology* **24**, 934-940 (2008).
 48. Ahadi, A. *y col.* Reversible elastocaloric effect at ultra-low temperatures in nanocrystalline shape memory alloys. *Acta Materialia* **165**, 109-117 (2019).
 49. Kabla, M., Seiner, H., Musilova, M., Landa, M. y Shilo, D. The relationships between sputter deposition conditions, grain size, and phase transformation temperatures in NiTi thin films. *Acta Materialia* **70**, 79-91 (2014).
 50. Shi, X. *y col.* Grain size effect on the martensitic transformation temperatures of nanocrystalline NiTi alloy. *Smart Materials and Structures* **24**, 1-5 (2015).
 51. Shi, X., Guo, F., Zhang, J., Ding, H. y Cui, L. Grain size effect on stress hysteresis of nanocrystalline NiTi alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **688**, 62-68 (2016).
 52. Pelegrina, J. L., Olbricht, J., Yawny, A. y Eggeler, G. Temperature-induced transformations and martensitic reorientation processes in ultra-fine-grained Ni rich pseudo-elastic NiTi wires studied by electrical resistance. *Journal of Alloys and Compounds* **735**, 2574-2583 (2018).
 53. Michael, A., Zhou, Y. N., Yavuz, M. y Khan, M. I. Deconvolution of overlapping peaks from differential scanning calorimetry analysis for multi-phase NiTi alloys. *Thermochimica Acta* **665**, 53-59 (2018).

Efecto de la tensión en la termodinámica de la transformación martensítica

6.1. Introducción al capítulo

La transformación martensítica en las aleaciones con memoria de forma puede ser inducida térmicamente o mediante la aplicación de una tensión externa. Como fue mencionado en el Capítulo 2, la diferencia fundamental entre esas formas de llevar a cabo la transformación es que la tensión aplicada rompe la simetría de la fase austenita y activa la nucleación y el crecimiento de las variantes de martensita mejores orientadas respecto a su dirección de aplicación.

Cuando un monocristal de NiTi en la fase B2 transforma a la fase B19' mediante un enfriamiento se pueden formar 12 variantes de martensita, es decir, hay 12 formas en que la martensita puede formarse a partir de la austenita por la relación de simetría entre sus estructuras. La transformación inducida térmicamente produce el auto-acomodo de las múltiples variantes de martensita, que es un arreglo de variantes que minimiza el campo de deformación alrededor de ellas. Por esta razón no se observa un cambio de forma macroscópico. Esta situación se corresponde con las transformaciones analizadas en el Capítulo 5, ya que en las mediciones de DSC o resistividad la transformación es inducida púramente por un cambio de temperatura.

En forma general, cuando la transformación es inducida por tensión algunas variantes de martensita resultan favorecidas por la dirección en que está aplicada la tensión y, de esa manera, crecen preferencialmente durante la transformación. En este tipo de situaciones, se pierde el arreglo auto-acomodado de variantes y se observa una deformación

macroscópica que se recupera cuando cesa la aplicación de la tensión.

Existe otra situación en que puede darse la transformación martensítica: la misma puede ser inducida térmicamente y a la vez asistida por una tensión externa. En este caso la muestra se encuentra sometida a una tensión uniaxial mientras la transformación martensítica se lleva a cabo por cambios de temperatura. En presencia de una tensión externa, al producirse la transformación directa durante el enfriamiento, se observa una deformación en la muestra porque nuevamente la tensión favorece el crecimiento de algunas variantes de martensita. Al calentarse la muestra, esta deformación generada puede recuperarse mediante la transformación inversa. En la literatura se conoce este tipo de proceso como ciclo termomecánico o ciclo térmico bajo carga.

Sin embargo, la aplicación de una tensión externa en aleaciones con memoria de forma no solo provoca que haya una deformación macroscópica en la muestra sino que, además, tiene influencia en las temperaturas a las que ocurre la transformación. Como la transformación martensítica involucra un mecanismo de corte, una tensión externa asiste la transformación directa, posibilitando que comience prematuramente a temperaturas superiores. Para la transformación inversa, una tensión externa juega en contra de la retransformación, provocando que la misma se retrase y nuevamente suceda a temperaturas mayores.

El hecho de que la tensión externa afecta a la transformación martensítica se conoce hace mucho tiempo. En 1953, Patel y Cohen [1] realizaron una síntesis de lo que se conocía hasta el momento en ese aspecto y estudiaron de forma cuantitativa cómo se ve modificada la temperatura M_s con la aplicación de una tensión externa en aleaciones de FeNi y FeNiC. Burkart y Read [2] en el mismo año publicaron un artículo sobre la transformación martensítica bajo tensión en monocristales de InTa y propusieron que la influencia de la tensión externa en la temperatura de transformación se puede describir mediante una ecuación del tipo Clausius–Clapeyron (C–C), y de esta manera, con base en la termodinámica del equilibrio. La misma puede ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\rho\Delta S}{\varepsilon} \quad (6.1)$$

Esta ecuación establece una relación entre los valores de σ y T de equilibrio de dos fases de un sistema, teniendo en cuenta el cambio de entropía ΔS entre las fases, la deformación ε asociada a la transformación y la densidad ρ del material (suponiendo que es constante).

En otras palabras, esta relación implica que la temperatura de equilibrio entre las fases depende del estado de tensión en que se encuentre la muestra. Es importante mencionar que esta relación de equilibrio se deduce para un sistema monovariante y suponiendo que la transformación es reversible termodinámicamente.

Si la muestra se trata de un monocristal, la deformación ε (definida como $\Delta L/L$) asociada a la transformación depende de la orientación cristalográfica de la estructura cristalina de la fase austenítica [3, 4]. Esta deformación está directamente asociada a la variante de martensita que se induce por la transformación, es decir, la variante más favorecida por la dirección de la carga.

Es importante destacar que si la orientación del monocristal no cambia, al aumentar la carga aplicada cambia la temperatura de equilibrio entre las fases $T_0(\sigma)$ pero no cambia la deformación asociada a la transformación porque sigue formándose la misma variante de martensita. En este sentido, la ecuación de Clausius–Clapeyron determina que la relación entre σ y las temperaturas de transformación es lineal para monocristales monovariantes. Este comportamiento fue observado por varios autores en monocristales de CuAlNi [5-10].

A lo largo de los años, muchos autores han analizado el efecto que tiene la tensión aplicada en la termodinámica de la transformación martensítica, tanto en forma teórica [4, 11-17] como en forma experimental en aleaciones de base NiTi [18-25] y en aleaciones de base CuAl [26-28]. Sin embargo, en estos trabajos hay consideraciones termodinámicas fundamentales que no fueron tenidas en cuenta. El error más frecuente es asumir la linealidad entre las temperaturas de transformación y la tensión, y mediante una relación tipo C–C obtener de la pendiente algún parámetro termodinámico, como el cambio de entropía o entalpía de la transformación en el policristal. Como consecuencia, es común encontrar discusiones en torno a resultados observados que no son correctas.

En este capítulo se desarrollará un marco teórico termodinámico en el que se considera una tensión externa aplicada en un material policristalino y su influencia en la transformación martensítica. El propósito de esto tiene tres aristas: esclarecer algunos conceptos termodinámicos utilizados en la literatura, poder hallar una manera de calcular el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada en presencia de una tensión externa aplicada y poder aplicar el modelo utilizando los datos que se obtienen a partir de ciclos térmicos bajo carga en láminas delgadas de NiTiCo.

6.2. Efecto de la tensión externa en un policristal: termodinámica del equilibrio

El sistema que se va a tratar en este desarrollo es una muestra policristalina de masa m y longitud L sometida a una tensión uniaxial σ que presenta una transformación martensítica inducida por un cambio de temperatura a presión hidrostática p constante.

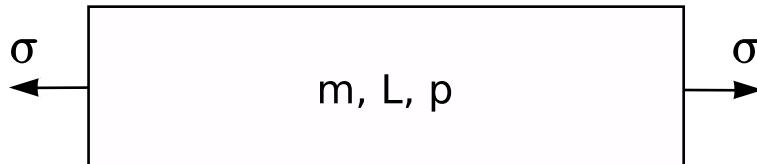


Figura 6.1: Esquema de una muestra sometida a una tensión uniaxial.

Para mayor claridad en el análisis, como primer paso se desestimará la influencia del trabajo de fricción y de la energía elástica acumulada. De esta manera, el desarrollo tiene su base en la termodinámica del equilibrio y las transformaciones descritas son termodinámicamente reversibles.

Como fue mencionado en la introducción a este capítulo, cuando la temperatura de la muestra desciende hasta cierto valor ocurre la transformación martensítica y se observa una deformación macroscópica por el hecho de haber una tensión externa aplicada.

A diferencia de un monocristal, en una muestra policristalina cada grano del material tiene una orientación cristalográfica determinada y una relación de orientación particular respecto a la tensión externa aplicada. Durante la transformación martensítica, cada grano debería deformarse de acuerdo a la orientación que presente, ya que la relación que tenga esta orientación con la carga aplicada define la variante de martensita que se va a inducir. Aquellos granos que estén orientados de forma más favorable respecto a la tensión aplicada serán los que más se deformen y los que primero transformen, y en el caso contrario, los que menos deformación presenten y los que último lo hagan. En definitiva, una tensión externa aplicada en un policristal provoca que la transformación martensítica suceda a diferentes temperaturas dentro del mismo material.

Como consecuencia de lo expuesto anteriormente, en analogía al trabajo de Tuncer *et al.* [16], cuando se considera una tensión externa es conveniente pensar en un modelo en el que el policristal está dividido en N fracciones de volumen, cada una con una temperatura de transformación determinada. Sin pérdida de generalidad, se utilizará un esquema

en el que estas regiones del material están ordenadas desde la primera a la última en transformar: 1, 2, ..., n, ..., N, respectivamente.

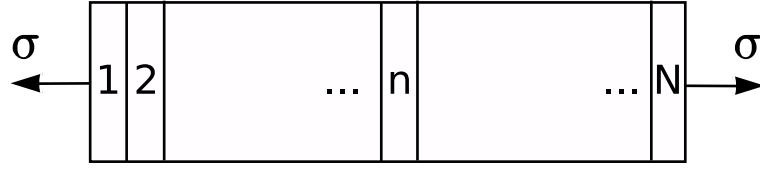


Figura 6.2: Esquema de las regiones de una muestra policristalina sometida a una tensión uniaxial. Cada una de las regiones presenta una deformación y una temperatura de transformación determinadas.

Al ocurrir la transformación, cada región presentará una deformación $d\varepsilon_n$ de acuerdo a la orientación que presente y a las variantes de martensita que se formen. Las deformaciones $d\varepsilon_n$ están definidas en la dirección de aplicación de la tensión como dL_n/L , donde L es la longitud total de la muestra. Por lo tanto, a medida que avanza la transformación, la suma de todas las contribuciones $d\varepsilon_n$ corresponden a la deformación total de la muestra ε :

$$d\varepsilon_1 + d\varepsilon_2 + \dots + d\varepsilon_N = \frac{dL_1}{L} + \frac{dL_2}{L} + \dots + \frac{dL_N}{L} = \frac{dL}{L} = \varepsilon \quad (6.2)$$

Para continuar con el desarrollo, se considerará como sistema termodinámico una región n de la muestra. Como es la tensión σ la que produce la deformación $d\varepsilon_n$ en la región n , puedo pensar la situación en términos de un trabajo externo actuando sobre cada una de ellas. Para una región n , el primer principio de la termodinámica establece:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV + \delta W_{ext}^n \quad (6.3)$$

Como en el Capítulo 5, se tomará como convención de signos que el calor absorbido por el sistema y el trabajo realizado por el sistema son positivos. El trabajo externo es producido por la tensión σ sobre la región n de la muestra. Para la transformación directa, este trabajo es negativo y está dado por:

$$\delta W_{ext}^n = -\sigma d\varepsilon_n \quad (6.4)$$

Es importante remarcar que esta expresión es válida para cualquier región n y que los valores del trabajo externo son diferentes si las deformaciones de cada región son

diferentes. Para la transformación inversa, $d\varepsilon_n$ es negativo porque la región se contrae, resultando en un trabajo δW_{ext}^n positivo.

A presión hidrostática constante, el término $dU + PdV$ de la Ecuación 6.3 equivale al cambio de entalpía dH y por lo tanto:

$$dH = \delta Q - \delta W_{ext}^n \quad (6.5)$$

Por otra parte, el segundo principio de la termodinámica puede escribirse como:

$$dS^{universo} = dS^{sistema} + dS^{entorno} \geq 0 \quad (6.6)$$

Si ΔC_P entre las fases austenita y martensita puede despreciarse, las variaciones de entalpía y entropía son independientes de la temperatura. Como la entropía del sistema es una función de estado, dS puede calcularse por un camino reversible a T_0 y de esta manera se tiene: $dS^{sistema} = dH/T_0$. Por otro lado, la variación de entropía del entorno se puede calcular usando la Ecuación 6.5 como: $dS^{entorno} = -\delta Q/T_0^n$. La temperatura T_0^n es la temperatura a la que ocurre la transformación de la región n , en otras palabras, la *nueva* temperatura de equilibrio de la región n debido a la tensión aplicada. Al no considerar fuentes de irreversibilidad, en la segunda ley de la termodinámica corresponde el signo *igual* y resulta:

$$\frac{dH}{T_0} - \frac{dH + \delta W_{ext}^n}{T_0^n} = 0 \quad (6.7)$$

De forma análoga a lo desarrollado en el Capítulo 5 y considerando que $\delta W_{ext}^n = -\sigma d\varepsilon_n$, resulta:

$$-dG = dS(T_0^n - T_0) = -\sigma d\varepsilon_n \quad (6.8)$$

O bien:

$$dG = \sigma d\varepsilon_n \quad (6.9)$$

En la transformación directa $d\varepsilon_n$ es una cantidad positiva y esto implica que dG sea positivo. Si la diferencia de energía libre de Gibbs es positiva, equivale al trabajo reversible mínimo que se le debe suministrar a la región n para que complete la transformación [4].

Para la transformación inversa, dG es negativo y equivale al máximo trabajo reversible que puede suministrar la región n a su entorno.

Reordenando la Ecuación 6.8 se obtiene:

$$T_0^n = T_0 - \frac{\sigma d\varepsilon_n}{dS} \quad (6.10)$$

El cambio de entropía para la transformación directa es negativo y, por lo tanto, el trabajo externo proporciona la energía necesaria para que la transformación de la región n suceda a una temperatura T_0^n superior a T_0 . En otras palabras, el sistema necesita un menor enfriamiento para transformar. La transformación inversa de la región n también ocurre a la temperatura T_0^n superior a T_0 (dS positivo pero $d\varepsilon_n$ negativo) y esto significa que el sistema necesita de un sobrecalentamiento para contrarrestar el trabajo externo.

Al diferenciar la Ecuación 6.10 respecto a σ se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dT_0^n}{d\sigma} = -\frac{d\varepsilon_n}{dS} \quad (6.11)$$

Esta relación sigue una forma similar a la de Clausius–Clapeyron (Ecuación 6.1) pero escrita en forma recíproca. Si cada región tuviera asociada una deformación fija $d\varepsilon_n$, la pendiente dada por esta última relación es una constante y se asemeja a lo que sucede con un monocristal monovariante.

Considerando todas las regiones de la muestra, al descender la temperatura, la transformación martensítica sucedería como se observa en forma esquemática en la Fig. 6.3. Como las regiones presentan distintos valores de deformación, la transformación ocurre a distintas temperaturas T_0^n . La primera región en transformar será aquella que tenga mayor T_0^n , es decir, que presenta mayor $d\varepsilon_n$ (la denominada con el índice 1 según la convención establecida). La última región en transformar será la que presenta menor deformación (de índice N). Como resultado se obtiene que la transformación martensítica de la muestra entera necesita de un intervalo de temperatura para completarse. La forma lineal en que cambia la fracción de martensita con la temperatura es meramente ilustrativa.

Los valores de deformación obtenidos para cada región dependen, además, de la magnitud de la tensión σ aplicada. Se podría expresar entonces que $d\varepsilon_n = f(\sigma)$. Por lo tanto, la pendiente (o la forma general) de la Fig. 6.3 depende del valor de la tensión aplicada.

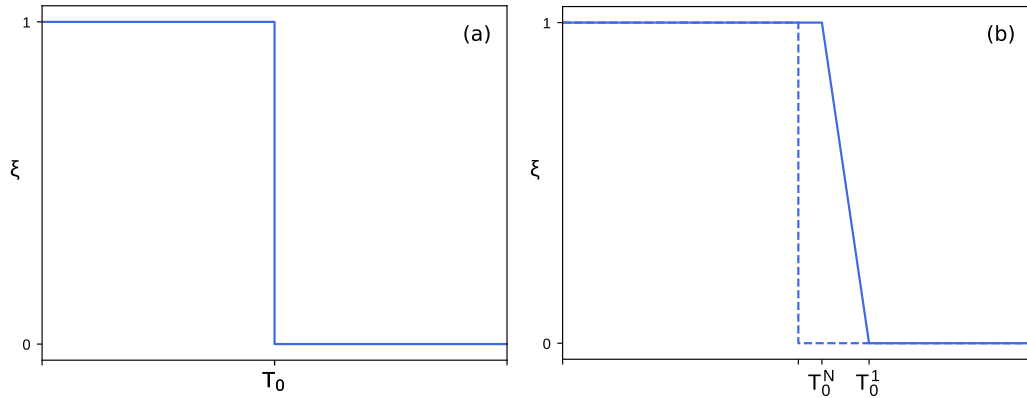


Figura 6.3: Esquema de la transformación martensítica de toda la muestra que ocurre (a) a la temperatura de equilibrio y (b) bajo el efecto de una tensión externa.

6.3. Trabajo de fricción con tensión externa aplicada

La transformación martensítica deja de ser termodinámicamente reversible y de suceder en el equilibrio cuando se tiene en cuenta el trabajo de fricción involucrado para mover la interfase entre austenita y martensita.

En esta sección se vuelve a considerar como sistema termodinámico inicial a una región n de la muestra. En la Fig. 6.4 se puede observar en forma esquemática cómo se ve modificada la transformación por el hecho de considerar el trabajo de fricción en una muestra sometida a una tensión σ . La tensión externa provoca que la temperatura de equilibrio de la región n se corra de T_0 a T_0^n , como se ve en la Fig. 6.4(a). Luego, el trabajo de fricción genera que la transformación presente una histéresis térmica, necesitando un sobreenfriamiento hasta T_u^n para la transformación directa y un sobrecalentamiento hasta T_s^n para la transformación inversa, como se ve en la Fig. 6.4(b).

Para esta región n , a partir del primer principio de la termodinámica, la variación de entalpía se escribe como:

$$dH = \delta Q - \delta W_{ext}^n - \delta W_{fr} \quad (6.12)$$

De forma análoga a lo desarrollado anteriormente, a partir del segundo principio de la termodinámica resulta:

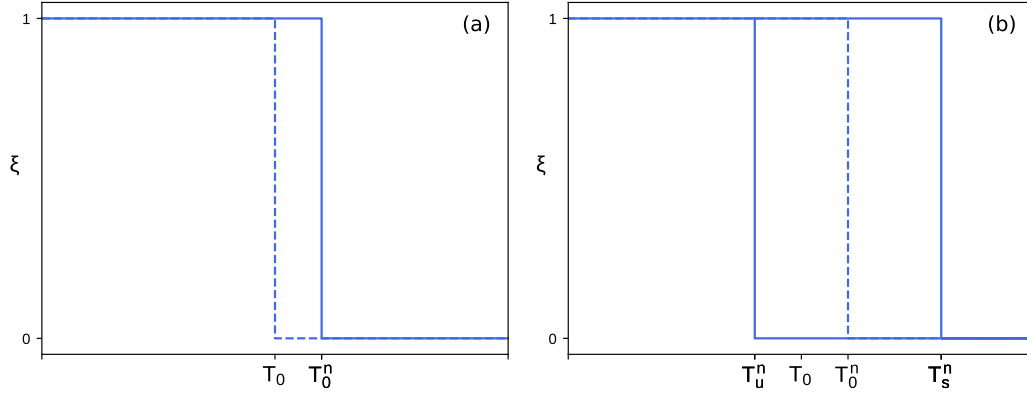


Figura 6.4: Esquema de la transformación martensítica de una región n que ocurre (a) a la temperatura de equilibrio bajo tensión externa y (b) bajo tensión externa considerando el trabajo de fricción.

$$\frac{dH}{T_0} - \frac{dH + \delta W_{ext}^n + \delta W_{fr}}{T_t^n} \geq 0 \quad (6.13)$$

Como la transformación ya no es termodinámicamente reversible corresponde la desigualdad. La temperatura T_t^n es la temperatura a la que transforma la región n , sea T_u^n o T_s^n de acuerdo a la transformación analizada. Reordenando la expresión se obtiene:

$$-dG = dS(T_t^n - T_0) \geq \delta W_{ext}^n + \delta W_{fr} \quad (6.14)$$

El término $dS(T_t^n - T_0)$ corresponde a la variación de energía química necesaria para llevar el sistema desde la temperatura T_0 a la temperatura T_t^n . Si se consideran las transformaciones directa e inversa, esta expresión toma las siguientes formas, respectivamente:

$$dS(T_u^n - T_0) + \sigma |d\varepsilon_n| \geq \delta W_{fr} \quad (6.15)$$

$$dS(T_s^n - T_0) - \sigma |d\varepsilon_n| \geq \delta W_{fr} \quad (6.16)$$

Se utilizó el valor absoluto de ε_n para enfatizar cómo influye el término $\sigma d\varepsilon_n$ en cada ecuación. Además, es importante tener en claro que los dS tienen signos opuestos al trabajar con las transformaciones directa e inversa. Considerando que el trabajo de fricción es el mismo para la transformación directa que para la inversa, al sumar miembro a miembro estas dos relaciones se obtiene:

$$dS \left(\frac{T_u^n - T_s^n}{2} \right) \geq \delta W_{fr} \quad (6.17)$$

Esta ecuación es válida para cualquier región n . En particular, la primera región que transforma lo hace a la temperatura $T_u^1 = M_s$ y es también la última que retransforma a la temperatura $T_s^1 = A_f$, como se puede ver en la Fig. 6.5. Luego:

$$dS \left(\frac{M_s^\sigma - A_f^\sigma}{2} \right) \geq \delta W_{fr} \quad (6.18)$$

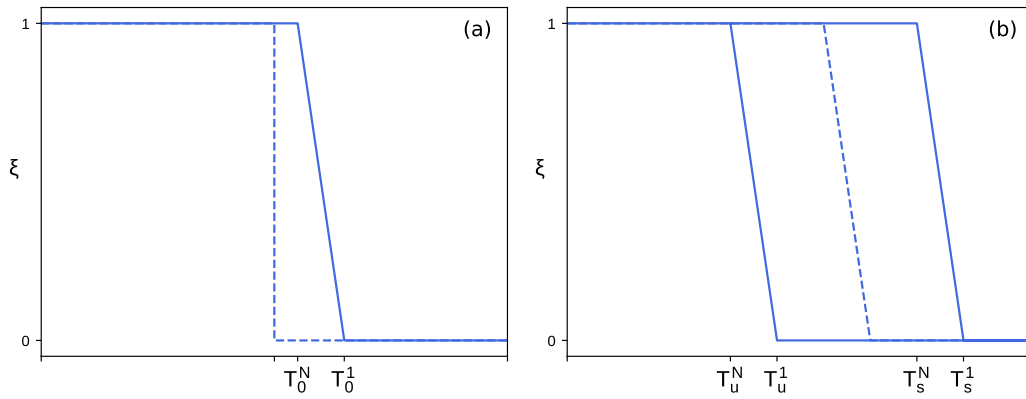


Figura 6.5: Esquema de la transformación martensítica de toda la muestra que ocurre (a) bajo tensión externa y (b) bajo tensión externa considerando el trabajo de fricción.

Al considerar que el trabajo de fricción es igual para todas las regiones, es posible igualar el máximo del trabajo de fricción de la transformación directa de cualquier región n con aquel de la región que primero transforma, es decir:

$$dS(T_u^n - T_0) + \sigma d\varepsilon_n = dS \left(\frac{M_s^\sigma - A_f^\sigma}{2} \right) \quad (6.19)$$

De aquí resulta:

$$T_u^n = T_0 - \left(\frac{A_f^\sigma - M_s^\sigma}{2} \right) + \frac{\sigma d\varepsilon_n}{|dS|} \quad (6.20)$$

En esta expresión se puede observar que la temperatura T_u^n depende explícitamente de la tensión aplicada y la deformación obtenida, además de la región n que se está analizando. Como para la transformación directa dS es negativo, se usó su valor absoluto para enfatizar que la contribución de ese término es un aumento de temperatura. Si la

tensión externa es nula, se recupera la temperatura de sobreenfriamiento T_u determinada en el Capítulo 5.

Finalmente, sumando la Ecuación 6.18 para todas las regiones de la muestra se obtiene el trabajo de fricción máximo asociado a la transformación martensítica bajo tensión externa es:

$$W_{fr}^{max} = \left(\frac{M_s^\sigma - A_f^\sigma}{2} \right) \Delta S \quad (6.21)$$

6.4. Energía elástica con tensión externa aplicada

Para completar el análisis hace falta agregar al modelo el hecho de que, por la microestructura de la muestra, se genera y acumula energía elástica durante la transformación por el acomodamiento de las variantes de martensita a medida que la transformación avanza. Esta energía elástica es un tipo de energía interna de la muestra y, por lo tanto, se debe considerar en el primer principio de la termodinámica. Nuevamente, para una región n :

$$\delta Q = \delta U_{gen} + \delta W = dU + \delta E_{el} + PdV + \delta W_{ext}^n + \delta W_{fr} \quad (6.22)$$

La variación de energía interna generalizada fue dividida otra vez en una parte química y la mencionada energía elástica. En términos de la variación de entalpía resulta:

$$dH = \delta Q - \delta W_{ext}^n - \delta W_{fr} - \delta E_{el} \quad (6.23)$$

Análogamente, considerando el segundo principio de la termodinámica se obtiene que la variación de energía libre química debe ser suficiente para superar el resto de las contribuciones de origen no químico:

$$-dG = dS(T_t^n - T_0) \geq \delta W_{ext}^n + \delta W_{fr} + \delta E_{el} \quad (6.24)$$

La forma que siguen δW_{ext}^n y δW_{fr} fueron deducidas previamente y es posible despejar una expresión para δE_{el} :

$$dS(T_t^n - T_0) - \delta W_{ext}^n - \delta W_{fr} = dS(T_t^n - T_u^n) \geq \delta E_{el} \quad (6.25)$$

Esta expresión define una cota máxima para la variación de energía elástica de cada porción n durante la transformación directa. Cada porción transforma a una temperatura T_t^n luego de un sobreenfriamiento adicional respecto a la temperatura T_u^n a raíz de diferentes obstáculos que presenta cada una de ellas. Para calcular la energía elástica total involucrada en la transformación se deben sumar todas las contribuciones de las diferentes regiones:

$$E_{el} = \delta E_{el}^1 + \dots + \delta E_{el}^n + \dots + \delta E_{el}^N \quad (6.26)$$

Teniendo en cuenta que las regiones están ordenadas desde la primera hasta la última que transforma, la región 1 es la que transforma a la temperatura M_s y la región N es la que transforma a M_f :

$$dS^1(M_s^\sigma - T_u^1) + \dots + dS^n(T_t^n - T_u^n) + \dots + dS^N(M_f^\sigma - T_u^N) \geq E_{el} \quad (6.27)$$

Suponiendo que el volumen transformado aumenta linealmente con la temperatura se tiene: $dS^1 = \dots = dS^N = dS$. Entonces resulta:

$$dS [(M_s^\sigma + \dots + T_t^n + \dots + M_f^\sigma) - (T_u^1 + \dots + T_u^n + \dots + T_u^N)] \geq E_{el} \quad (6.28)$$

Además:

$$M_s^\sigma + \dots + T_t^n + \dots + M_f^\sigma = N \left(\frac{M_s^\sigma + M_f^\sigma}{2} \right) \quad (6.29)$$

Por otro lado, las temperaturas T_u^n fueron determinadas en el análisis del trabajo de fricción y están dadas por:

$$T_u^n = T_0 - \left(\frac{A_f^\sigma - M_s^\sigma}{2} \right) + \frac{\sigma d\varepsilon_n}{|dS|} \quad (6.30)$$

Al sumar todas ellas:

$$T_u^1 + \dots + T_u^N = N \left[T_0 - \left(\frac{A_f^\sigma - M_s^\sigma}{2} \right) \right] + \frac{\sigma}{|dS|} (d\varepsilon_1 + \dots + d\varepsilon_N) \quad (6.31)$$

Reemplazando en la Ecuación 6.28 y teniendo en cuenta que $d\varepsilon_1 + \dots + d\varepsilon_N = \varepsilon$:

$$NdS \left[\left(\frac{M_s^\sigma + M_f^\sigma}{2} \right) - T_0 + \left(\frac{A_f^\sigma - M_s^\sigma}{2} \right) - \frac{\sigma \varepsilon}{N|dS|} \right] \geq E_{el} \quad (6.32)$$

El producto NdS da como resultado el cambio de entropía total de la muestra ΔS . Finalmente, la energía elástica acumulada máxima esta dada por la expresión:

$$E_{el}^{max} = \left[\left(\frac{M_s^\sigma + M_f^\sigma}{2} \right) - T_u^\sigma \right] \Delta S \quad (6.33)$$

En esta última expresión se definió una temperatura de sobreenfriamiento global como:

$$T_u^\sigma = T_0 - \left(\frac{A_f^\sigma - M_s^\sigma}{2} \right) + \frac{\sigma \varepsilon}{|\Delta S|} \quad (6.34)$$

La Ecuación 6.33 sigue la misma forma que la Ecuación 5.24 determinada en el Capítulo 5 con la salvedad de que las temperaturas de transformación varían con la carga aplicada y la temperatura T_u^σ depende explícitamente de σ y ε según la Ecuación 6.34.

En la Fig. 6.6 se puede observar en forma esquemática cómo influye la energía elástica en la transformación de una de la muestra sometida a una tensión externa. En la Fig. 6.6(a) se presenta la transformación de una región considerando únicamente el trabajo de fricción, mientras que en la Fig. 6.6(b) se agrega el efecto de la energía elástica.

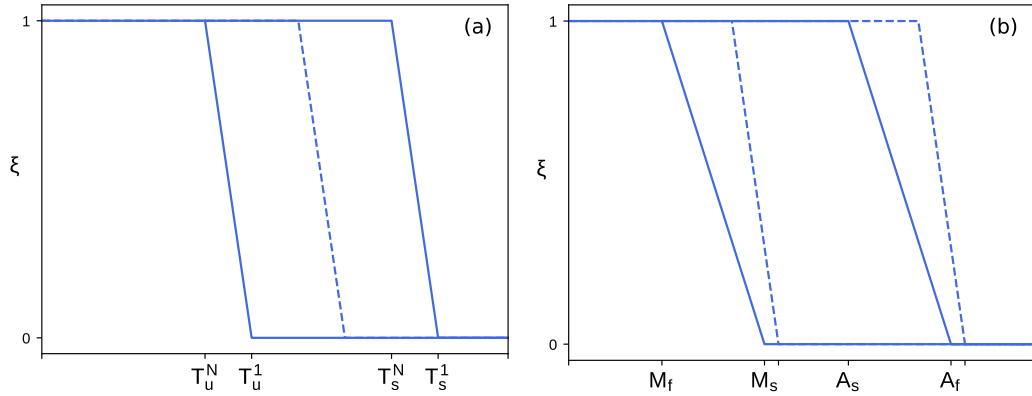


Figura 6.6: Esquema de la transformación martensítica de toda la muestra que ocurre bajo tensión externa (a) considerando únicamente el trabajo de fricción y (b) considerando, además, el efecto de la energía elástica.

En la transformación directa, se necesita que la temperatura descienda desde T_u^1 hasta M_s para comenzar la transformación debido a que la formación del primer núcleo de martensita involucra un incremento de energía elástica necesario para acomodarse dentro de la estructura austenítica de la muestra. El intervalo de temperatura en el que ocurre la transformación en la Fig. 6.6(a) se ve acentuado en la Fig. 6.6(b) por el incremento de

energía elástica, desde M_s a M_f . Nuevamente, gran parte de la energía elástica es acumulada en la muestra y asiste la transformación inversa, provocando que la transformación inicie prematuramente a la temperatura A_s y termine a la temperatura A_f .

En este modelo para policristales, el desarrollo se realizó en términos del orden en que las regiones van transformando, desde la primera a la última, sin considerar la orientación cristalográfica que presentan. Esto se debe a que no solo se debe tener en cuenta la orientación de los granos sino también la energía elástica involucrada en la transformación de ellos. La microestructura particular de la muestra decidirá el peso que tienen estos dos factores determinando la región que transformará primero al descender la temperatura o al aumentar la carga.

6.5. Muestra analizada y su microestructura

El modelo desarrollado necesita de las temperaturas de transformación como parámetros de entrada para calcular el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada en función de la carga. Como se ha visto a lo largo de este trabajo, las láminas delgadas de NiTiCo presentan generalmente dos transformaciones, $B2 \leftrightarrow R$ y $R \leftrightarrow B19'$. Si las transformaciones se encuentran solapadas se torna difícil la determinación de las temperaturas de transformación intermedias. Por lo tanto, es conveniente que la muestra "modelo" a analizar presente las transformaciones martensíticas sin superponerse, es decir, que cada transformación martensítica observada comience y finalice sin interferir con la otra en el rango de temperatura analizado.

De acuerdo a lo observado en el Capítulo 5, las láminas tratadas a 500 °C presentan la transformación de B2 a B19' en dos etapas tanto durante el enfriamiento como durante el calentamiento. A su vez, los tratamientos térmicos a esta temperatura promueven la aparición de zonas de Guinier-Preston (GP), que involucran un importante campo de deformación a su alrededor y provocan una gran energía elástica acumulada durante la transformación martensítica.

Considerando estos hechos, se decidió estudiar el comportamiento termomecánico de las láminas delgadas de $Ni_{46,3}Ti_{51,5}Co_{2,2}$ (% at.) tratadas térmicamente a 500 °C por 1 h, teniendo en cuenta el marco termodinámico desarrollado en las secciones anteriores. Adicionalmente, se consideraron las láminas tratadas a 800 °C de la misma composición

química para la determinación de los cambios de entropía y los valores de T_0 de cada transformación. En la Fig. 6.7 se presentan imágenes de TEM donde se puede observar la microestructura de las muestras mencionadas.

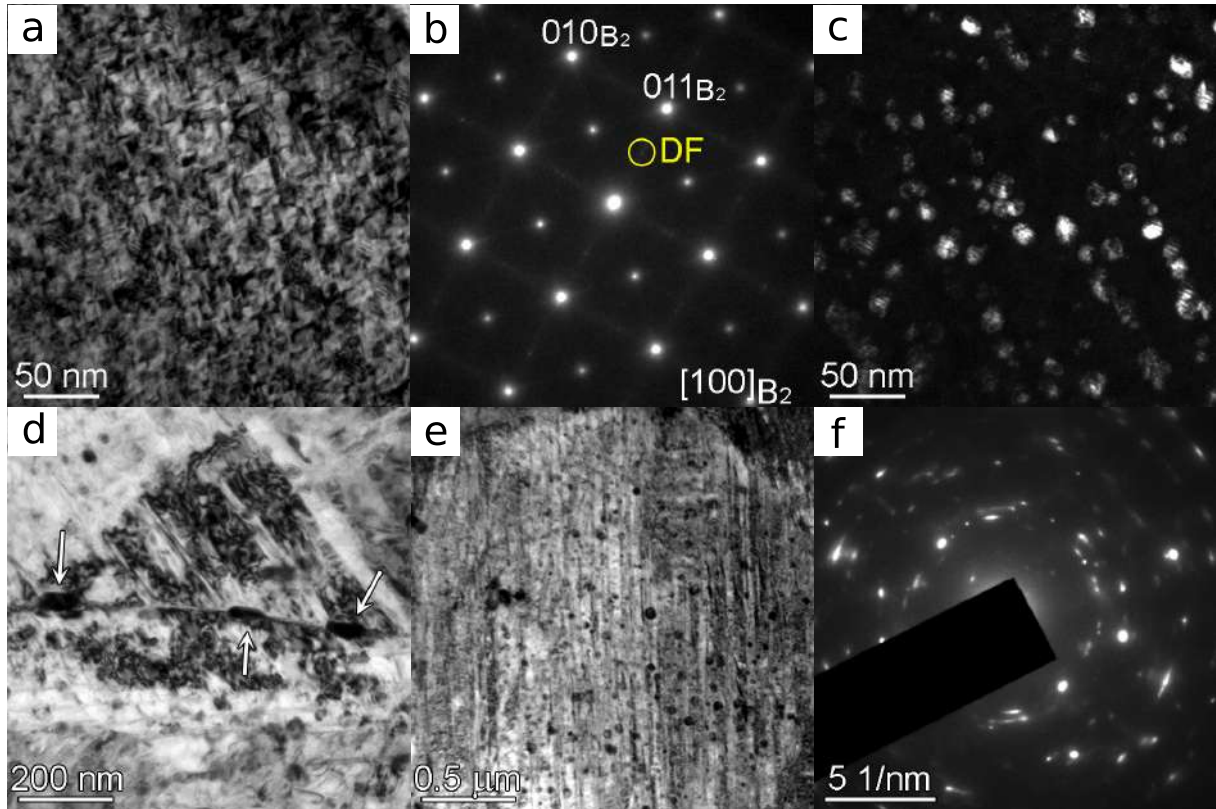


Figura 6.7: Imágenes de TEM de las muestras de $\text{Ni}_{46,3}\text{Ti}_{51,5}\text{Co}_{2,2}$ tratadas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a–c) y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d–f): (a) imagen de campo claro, (b) patrón de difracción correspondiente, (c) imagen de campo oscuro; (d) y (e) imágenes de campo claro, (f) patrón de difracción observado.

Al igual que la muestra tratada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ del Capítulo 5, la muestra analizada en este capítulo presenta zonas de Guinier-Preston y precipitados orientados de Ti_2Ni . Esto puede verse en la imagen de campo claro obtenida por TEM presentada en la Fig. 6.7(a). Las zonas de GP se presentan como placas delgadas orientadas en dos direcciones normales entre sí cuando la muestra se encuentra orientada en el eje de zona $[100]$ de la estructura B_2 , mientras que los precipitados de Ti_2Ni se observan con un patrón tipo *Moiré* por tener una relación de orientación definida con la estructura de la matriz que los contiene. Asimismo, en el patrón de difracción de la Fig. 6.7(b), la zonas de GP se manifiestan al generar una distorsión en los *spots* de la fase matriz en forma de halos hacia dos direcciones particulares. La estructura de los precipitados de Ti_2Ni provocan la aparición

de una serie de *spots* a lo largo de ciertas direcciones de la estructura de la matriz, hecho que también fundamenta la hipótesis de que los precipitados de Ti_2Ni tienen una relación de orientación definida con la estructura del grano que los contiene. Algunos de los *spots* de Ti_2Ni se encuentran señalados en la imagen para indicar con qué haces se formó la imagen de campo oscuro de la Fig. 6.7(c). Los precipitados observados tienen un tamaño de unos 5–12 nm.

Por otra parte, la muestra tratada a 800 °C se observa con precipitados de Ti_2Ni tanto en bordes de grano como dentro del grano, según las Fig. 6.7(d) y 6.7(e), respectivamente. Los precipitados dentro del grano presentan una pérdida de coherencia con la matriz y su orientación con tendencia azarosa genera que en el patrón de difracción de la Fig. 6.7(f) comiencen a formarse anillos en lugar de registrarse los *spots* característicos a lo largo de las direcciones del patrón de la matriz. Que los precipitados no sean coherentes con la matriz que los rodea garantiza que haya una mínima energía elástica involucrada en las transformaciones de esta muestra y pueda ser utilizada para estimar los cambios de entropía y las temperaturas de equilibrio T_0 para la composición analizada, mediante la medición de DSC que se presenta en la Fig. 6.8 y realizando las mismas consideraciones que en la Sección 5.7 del Capítulo 5.

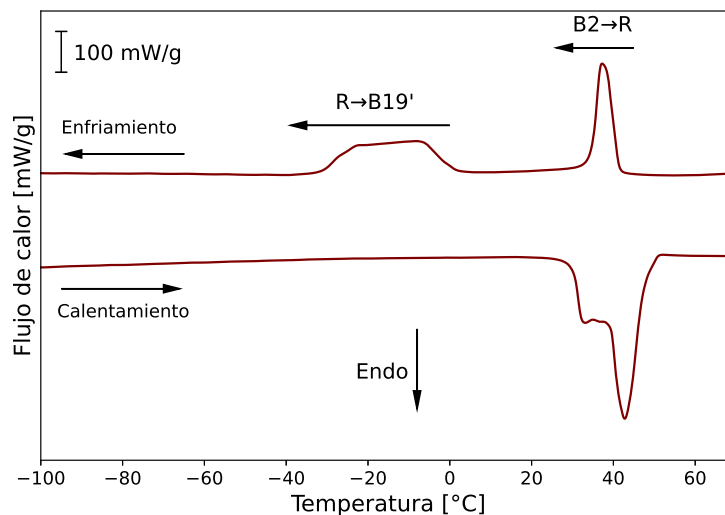


Figura 6.8: Medición de DSC realizada en la muestra de $\text{Ni}_{46.3}\text{Ti}_{51.5}\text{Co}_{2.2}$ tratada a 800 °C.

6.6. Ciclos térmicos bajo carga y temperaturas de transformación

La muestra de $\text{Ni}_{46,3}\text{Ti}_{51,5}\text{Co}_{2,2}$ (% at.) tratada térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ colocada en el dispositivo para ser ensayada tuvo un ancho de (3.1 ± 0.5) mm, un largo entre mordazas de (11.0 ± 0.1) mm y el espesor medido fue de (9.2 ± 0.4) μm . Se realizó el ciclado desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la menor temperatura alcanzada por el dispositivo que fue de $-150\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. El rango de cargas analizado fue de 25 MPa hasta 300 MPa , aumentándola con un paso de 25 MPa en cada ciclo. En la Fig. 6.9 se presentan todos los ciclos completos que pudieron ser medidos.

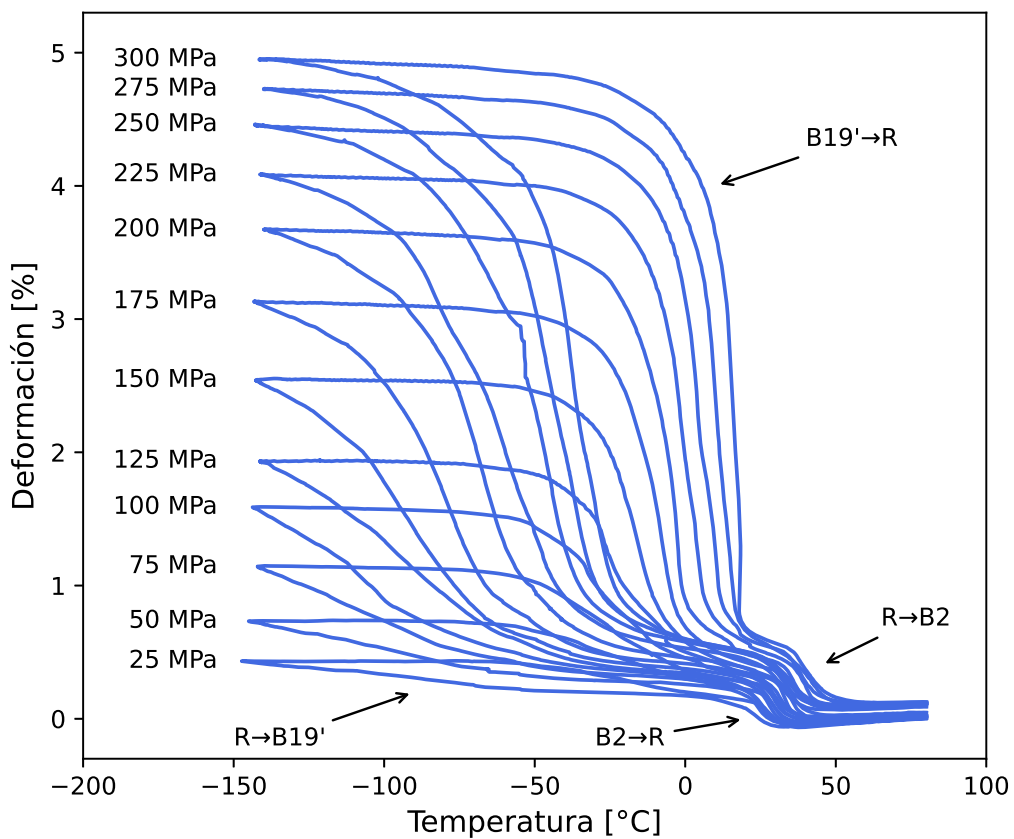


Figura 6.9: Ciclos térmicos bajo carga de una lámina delgada de $\text{Ni}_{46,3}\text{Ti}_{51,5}\text{Co}_{2,2}$ (% at.) tratada térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

En esta figura se señalan las transformaciones martensíticas que caracterizan el comportamiento de la muestra. Tanto en el enfriamiento como en el calentamiento se pudo observar que la transformación entre las fases B2 y B19' sucede en dos etapas, siguiendo las secuencias $\text{B2} \leftrightarrow \text{R}$ y $\text{R} \leftrightarrow \text{B19}'$. Cabe mencionar que en el rango de temperatura ana-

lizado (hasta $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) no alcanza a terminar completamente la transformación $\text{R}\rightarrow\text{B19}'$ para las cargas más bajas. Esto hecho será tenido en cuenta para analizar los resultados.

Respecto al nivel de deformación observado, en primera instancia es muy importante destacar que la muestra no presenta deformación remanente (plástica, irreversible) al finalizar ninguno de los ciclos. Este hecho es fundamental ya que el marco teórico desarrollado supone que la transformación es completamente reversible mecánicamente, es decir, que no hay deformación remanente. La pequeña deformación observada entre el comienzo y el final de los ciclos es producto del error de medición del dispositivo, aspecto que se tratará con mayor profundidad en el Capítulo 7. Por otra parte, se puede ver que la deformación asociada a cada transformación crece a medida que aumenta la carga aplicada, notándose en mayor medida en la transformación $\text{R}\leftrightarrow\text{B19}'$, alcanzando valores cercanos al 4.5 % en el último ciclo a 300 MPa.

Como se mencionó en la introducción a este capítulo, la carga aplicada también tiene su influencia en las temperaturas de transformación. A grandes rasgos, se tiene que las temperaturas de transformación se desplazan hacia temperaturas mayores a medida que aumenta la carga. Para apreciar este fenómeno de forma más clara, en la Fig. 6.10 se presentan en forma compacta las temperaturas de transformación durante el enfriamiento y durante el calentamiento en las Fig. 6.10(a) y 6.10(b), respectivamente.

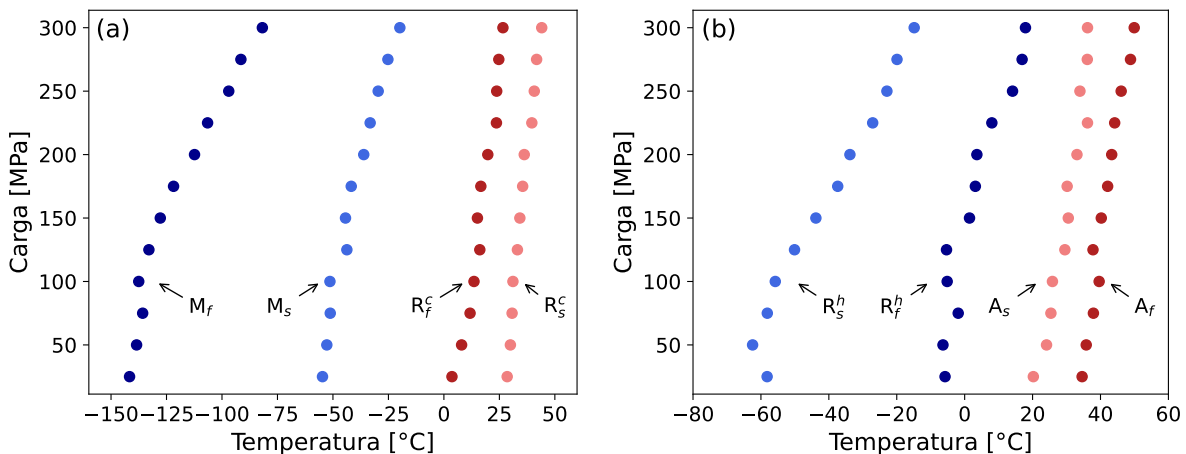


Figura 6.10: Temperaturas de transformación en función de la carga para una lámina delgada de $\text{Ni}_{46,3}\text{Ti}_{51,5}\text{Co}_{2,2}$ (% at.) tratada térmicamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h. Temperaturas registradas (a) durante el enfriamiento y (b) durante el calentamiento.

Estas temperaturas se determinaron utilizando la deformación asociada a cada transformación: la temperatura inicial de una transformación es la que corresponde al 5 % de deformación, mientras que la temperatura final corresponde a la del 95 % de deformación. Las temperaturas M_f determinadas para las cargas menores a 100 MPa denotan en forma evidente que la transformación a B19' no se encontraba completa. Esto tiene como consecuencia que, para esos primeros ciclos, las temperaturas R_s^h no sean realmente las temperaturas a las que comienza la retransformación a R. Sin tener en cuenta estos tres primeros puntos se puede observar en forma clara que las pendientes de crecimiento de las temperaturas M_s y M_f , como las de R_s^h y R_f^h , son diferentes.

6.7. Cálculos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada en función de la carga

Según el marco teórico de este capítulo, la variación de las temperaturas de transformación con la carga aplicada es uno de los aspectos que se deben conocer de la muestra para analizar cómo varían el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada. Por otro lado, se necesita determinar la temperatura de equilibrio T_0 y el cambio de entropía ΔS de cada transformación. Estos parámetros se determinaron a partir de la muestra tratada a 800 °C de esta composición por los motivos expuestos en la Sección 6.5 y de la misma manera que se realizó en el Capítulo 5. Para la transformación B2 \leftrightarrow R se determinó una $T_0 = 44$ °C con un $\Delta S = \pm 28$ mJ/gK, mientras que para la transformación R \leftrightarrow B19' se obtuvo $T_0 = 23$ °C con un $\Delta S = \pm 49$ mJ/gK.

Conociendo estos valores, los trabajos de fricción de las transformaciones B2 \leftrightarrow R y R \leftrightarrow B19' se calculan según la Ecuación 6.21 como:

$$W_{fr}^{B2\leftrightarrow R} = \left(\frac{R_s^c - A_f}{2} \right) \Delta S^{B2-R}$$

y

$$W_{fr}^{R\leftrightarrow B19'} = \left(\frac{M_s - R_f^h}{2} \right) \Delta S^{R-B19'}$$

Estas ecuaciones fueron deducidas al considerar que el trabajo de fricción es el mismo para la transformación directa e inversa entre las dos fases involucradas en cada transfor-

mación. Además, se da por entendido que las temperaturas dependen de la carga aplicada y el supraíndice σ ya no fue colocado explícitamente.

En cuanto a la energía elástica acumulada, se tiene que los valores máximos para las transformaciones directas se calculan según la Ecuación 6.33 como:

$$E_{el}^{B2 \rightarrow R} = \left[\left(\frac{R_s^c + R_f^c}{2} \right) - T_u^{B2-R} \right] \Delta S^{B2-R}$$

y

$$E_{el}^{R \rightarrow B19'} = \left[\left(\frac{M_s + M_f}{2} \right) - T_u^{R-B19'} \right] \Delta S^{R-B19'}$$

con los siguientes valores de T_u , respectivamente:

$$T_u^{B2-R} = T_0^{B2-R} - \left(\frac{A_f - R_s^c}{2} \right) + \frac{\sigma \varepsilon^{B2-R}}{|\Delta S^{B2-R}|}$$

y

$$T_u^{R-B19'} = T_0^{R-B19'} - \left(\frac{R_f^h - M_s}{2} \right) + \frac{\sigma \varepsilon^{R-B19'}}{|\Delta S^{R-B19'}|}$$

De acuerdo a lo observado y concluido en el Capítulo 5, parte de la energía elástica que se va acumulando durante la transformación directa puede disiparse y por tanto no estar disponible para asistir la transformación inversa. Por lo tanto, resulta interesante calcular también las energías elásticas acumuladas que realmente están disponibles para las transformaciones inversas, y en ese caso se tiene:

$$E_{el}^{B19' \rightarrow R} = - \left[\left(\frac{R_s^h + R_f^h}{2} \right) - T_s^{B19'-R} \right] \Delta S^{B19'-R}$$

y

$$E_{el}^{R \rightarrow B2} = - \left[\left(\frac{A_s + A_f}{2} \right) - T_s^{R-B2} \right] \Delta S^{R-B2}$$

con los siguientes valores de T_s , respectivamente:

$$T_s^{R-B19'} = T_0^{R-B19'} + \left(\frac{R_f^h - M_s}{2} \right) + \frac{\sigma \varepsilon^{R-B19'}}{|\Delta S^{R-B19'}|}$$

y

$$T_s^{B2-R} = T_0^{B2-R} + \left(\frac{A_f - R_s^h}{2} \right) + \frac{\sigma \varepsilon^{B2-R}}{|\Delta S^{B2-R}|}$$

Como la muestra no presenta deformación plástica, los valores de $\sigma \varepsilon$ son iguales para las transformaciones directas e inversas. Nuevamente, en las últimas expresiones de energía elástica se colocó el signo menos intencionalmente para que los valores de energía calculados sean positivos y sea más fácil compararlos con los de las transformaciones directas.

En la Fig. 6.11 se pueden observar los trabajos de fricción y energías elásticas acumuladas que se calcularon para la muestra analizada. En la Fig. 6.11(a) se muestran aquellos calculados para la transformación B2 \leftrightarrow R, mientras que en la Fig. 6.11(b) están los calculados para la transformación R \leftrightarrow B19'.

Los comportamientos de estas cantidades calculadas se muestran de forma clara. El trabajo de fricción tiene un comportamiento constante ante el aumento de la carga aplicada en ambas transformaciones, presentando valores que rondan los 0.1 mJ/g para la transformación B2 \leftrightarrow R y valores cercanos a 1 mJ/g para la transformación R \leftrightarrow B19'. Esta diferencia de valores de un orden de magnitud es esperable y fue observado también para los trabajos de fricción calculados a partir de las transformaciones sin carga observadas en las láminas delgadas del Capítulo 5.

En cuanto a la energía elástica acumulada, se observa que los valores calculados para las transformaciones inversas son menores, dejando en evidencia que hay disipación de energía elástica acumulada en las transformaciones durante el enfriamiento y, efectivamente, una menor cantidad es realmente acumulada para asistir las retransformaciones. Su comportamiento con la carga aplicada presenta diferencias de acuerdo a la transformación analizada. La energía elástica acumulada calculada para la transformación B2 \leftrightarrow R presenta un comportamiento decreciente a medida que aumenta la carga aplicada, reduciéndose aproximadamente a la mitad del valor obtenido con 25 MPa cuando la carga alcanza los 300 MPa. Sin embargo, para la transformación R \leftrightarrow B19' los valores calculados no parecen tener una pendiente muy definida, pudiéndose interpretar que la energía elástica acumulada presenta un valor casi constante para esta transformación en el rango de cargas analizado.

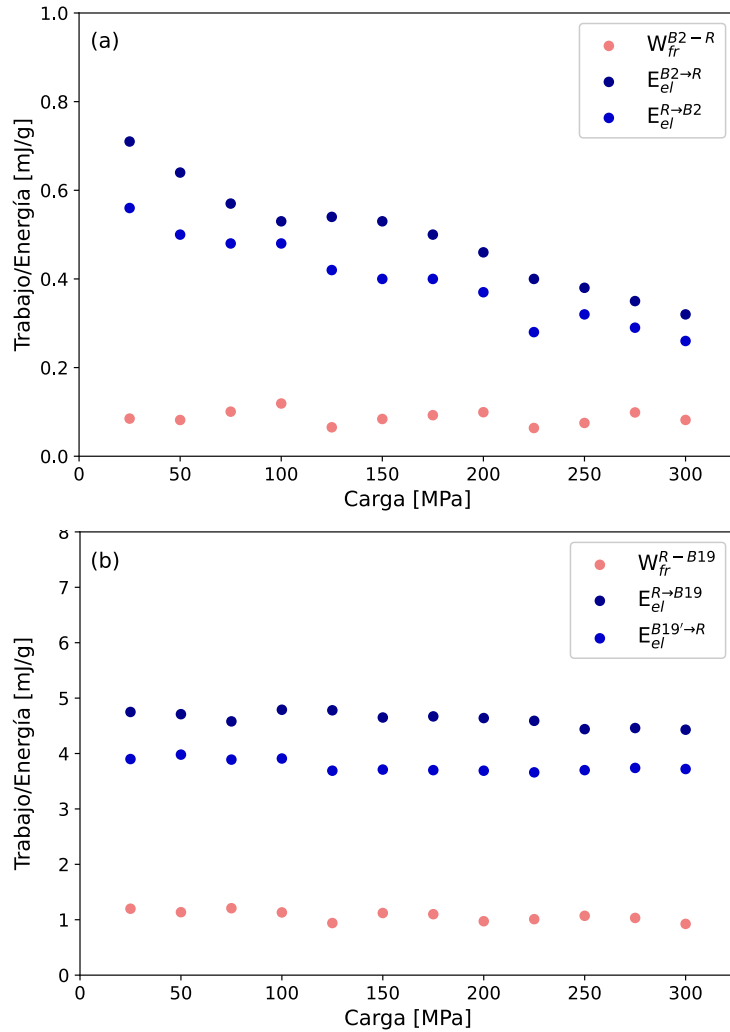


Figura 6.11: Trabajos de fricción y energías elásticas acumuladas en función de la carga aplicada calculados para las transformaciones $B2 \leftrightarrow R$ (a) y $R \leftrightarrow B19'$ (b) a partir de los datos de una lámina delgada de $Ni_{46,3}Ti_{51,5}Co_{2,2}$ (% at.) tratada térmicamente a 500 °C por 1 h.

6.8. Discusión y análisis de los resultados

A partir del marco termodinámico desarrollado y de los resultados obtenidos para la muestra analizada, se tratarán dos aspectos relacionados con los propósitos en este capítulo. En primer lugar, es importante definir en qué situaciones es correcto utilizar una relación del tipo Clausius–Clapeyron para describir el comportamiento de un material cuando se tiene una tensión externa aplicada, y en segunda instancia, realizar una interpretación más detallada del comportamiento del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada que se observó para la muestra de NiTiCo analizada.

6.8.1. Validez de la relación tipo Clausius–Clapeyron

De acuerdo a lo introducido en este capítulo, la relación entre los valores de tensión σ y temperatura T de equilibrio de dos fases de un sistema están vinculadas a través de una ecuación del tipo Clausius–Clapeyron (C–C) con base en la termodinámica del equilibrio. Como es más común analizar cómo cambia la temperatura con la tensión aplicada, frecuentemente a esta ecuación se la suele expresar en forma recíproca como sigue:

$$\frac{dT}{d\sigma} = -\frac{\varepsilon}{\rho\Delta S}$$

Si se aplica esta ecuación a la transformación martensítica de un material puede considerarse que la densidad ρ es constante y, además, se tiene que el cambio de entropía ΔS es un parámetro de origen químico que no depende del valor de la carga aplicada. En consecuencia, queda claro que la forma que sigue la temperatura con la tensión está definida por el comportamiento de la deformación ε asociada a la transformación.

Como fue mencionado previamente, para un monocristal que durante un ciclo térmico bajo carga transforma hacia una única variante, la deformación asociada a la transformación martensítica termoelástica está definida por la orientación del monocristal respecto a la tensión externa aplicada. Es decir, dada la orientación del monocristal, cuando el sistema alcanza la situación crítica de tensión y temperatura, ocurre la transformación y la deformación observada queda definida por la relación de orientación entre la estructura austenítica y la variante de martensita formada, sin importar el valor de la carga aplicada. En esta situación, la relación tipo C–C determina una pendiente constante porque se tiene siempre la misma deformación.

Sin considerar todavía los efectos del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada, si el monocristal transformase hacia más de una variante la situación sería diferente, ya que a una dada temperatura cada una de ellas tendría una tensión crítica propia para formarse. En definitiva, la transformación hacia cada variante de martensita ocurre al alcanzarse una situación crítica diferente dada por los valores de σ y T que le corresponden. Una relación tipo C–C describiría la pendiente de una recta en cada porción del monocristal que transforme hacia una única variante pero no en el material entero como un solo sistema termodinámico. En una situación de este tipo, cada variante formada presentaría una deformación asociada y el conjunto de variantes que se generan queda determina-

do por el nivel de carga aplicada. En otras palabras, la deformación global observada (relacionada con la deformación de cada variante) depende de la tensión externa.

En cada grano de un material policristalino se tiene una situación similar a la descrita anteriormente y, analizando el comportamiento global de la muestra, también la deformación observada es función de la carga aplicada. Esto puede verse en la Fig. 6.12, donde se presentan las deformaciones medidas en función de la carga para las transformaciones $B2 \leftrightarrow R$ y $R \leftrightarrow B19'$ de la muestra analizada en este capítulo. El comportamiento de la deformación con la carga observado en esta muestra es común observarlo también en otras muestras policristalinas con memoria de forma: a bajas cargas se observan pequeñas deformaciones y a medida que la carga aumenta la deformación medida va creciendo hasta alcanzar cierto valor máximo. Aún despreciando el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada, si se quiere establecer una relación tipo C–C para un material policristalino se encontrarán dos obstáculos: ¿qué temperatura analizar y qué deformación utilizar? No se puede hablar de una deformación característica de la transformación analizada y el comportamiento de las temperaturas de transformación con la carga puede presentarse con curvas más complejas que una línea recta.

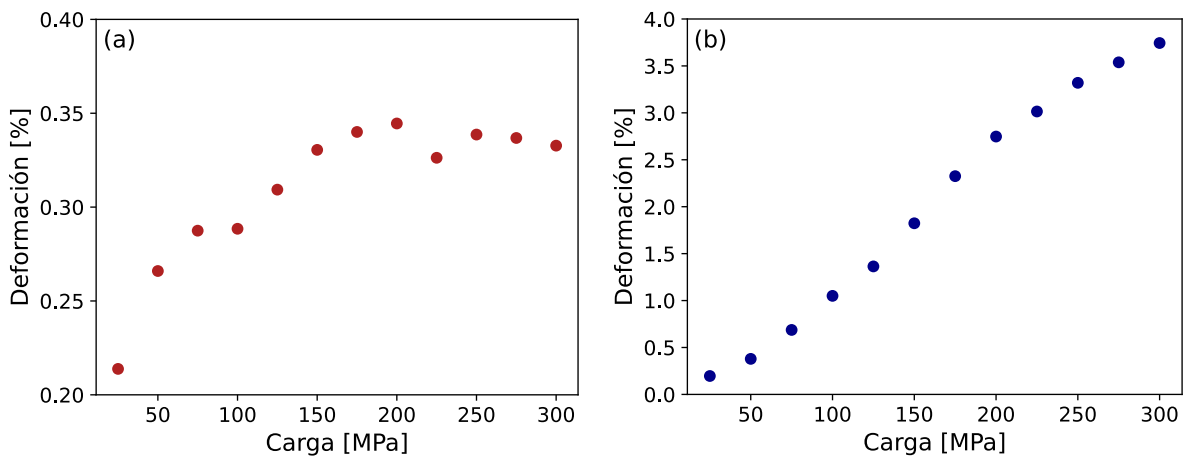


Figura 6.12: Deformaciones medidas en función de la carga aplicada, (a) para la transformación $B2 \leftrightarrow R$ y (b) para la transformación $R \leftrightarrow B19'$.

La ecuación tipo C–C aplica a toda la transformación como un fenómeno que ocurre a valores puntuales de temperatura y tensión. Cuando la transformación está extendida en temperatura no es correcto aplicar esta ecuación al comportamiento de una de las temperaturas, ya sea la de inicio o de finalización. El hecho de que se observen comportamientos

distintos para M_s y M_f , por ejemplo, marca una inconsistencia para utilizarla. Esto puede verse en forma clara en las transformaciones entre R y B19' de la muestra analizada (Fig. 6.10). Si se tienen pendientes diferentes para las temperaturas características de una transformación martensítica es imposible considerar que hay *una* relación tipo C–C que describe el comportamiento de equilibrio entre las fases involucradas en la transformación. Evidentemente hay otros factores que afectan su comportamiento.

Las temperaturas características de una transformación martensítica están influenciadas por los valores de trabajo de fricción y energía elástica acumulada. Para la deducción de una relación tipo C–C se utiliza la termodinámica del equilibrio y estas cantidades no son tenidas en cuenta. La carga aplicada sobre el material durante un ciclo térmico puede modificar los valores de trabajo de fricción y energía elástica acumulada y, por lo tanto, el comportamiento de las temperaturas de transformación. Esto también fundamenta que no se puede esperar un comportamiento lineal entre temperaturas y carga, aún si la deformación fuese constante con la carga.

En conclusión, en un policristal con memoria de forma no es correcto asumir un comportamiento lineal entre las temperaturas de transformación y la carga aplicada para obtener magnitudes termodinámicas, como el cambio de entropía, a partir de la pendiente de la recta mediante una relación del tipo Clausius–Clapeyron.

6.8.2. Interpretación de los cálculos realizados

Del comportamiento mismo del trabajo de fricción y la energía elástica acumulada con la carga también se pueden realizar observaciones interesantes. El trabajo de fricción, asociado al movimiento de la interfase durante la transformación martensítica, se ve reflejado en el comportamiento de las temperaturas R_s^c y A_f , y M_s y R_f^h , para las transformaciones B2 \leftrightarrow R y R \leftrightarrow B19', respectivamente. Inversamente, si se observa la fórmula empleada para su cálculo, el comportamiento de esta magnitud está relacionado exclusivamente con el corrimiento con la carga de las temperaturas mencionadas, ya que el cambio de entropía de cada transformación es una constante en todos los ciclos. En la Fig. 6.13 se presenta únicamente el comportamiento de dichas temperaturas con la carga.

A partir de este gráfico se puede apreciar de forma más clara la raíz del comportamiento constante del trabajo de fricción para ambas transformaciones: a grandes rasgos, la separación entre las temperaturas utilizadas para calcular cada trabajo de fricción es

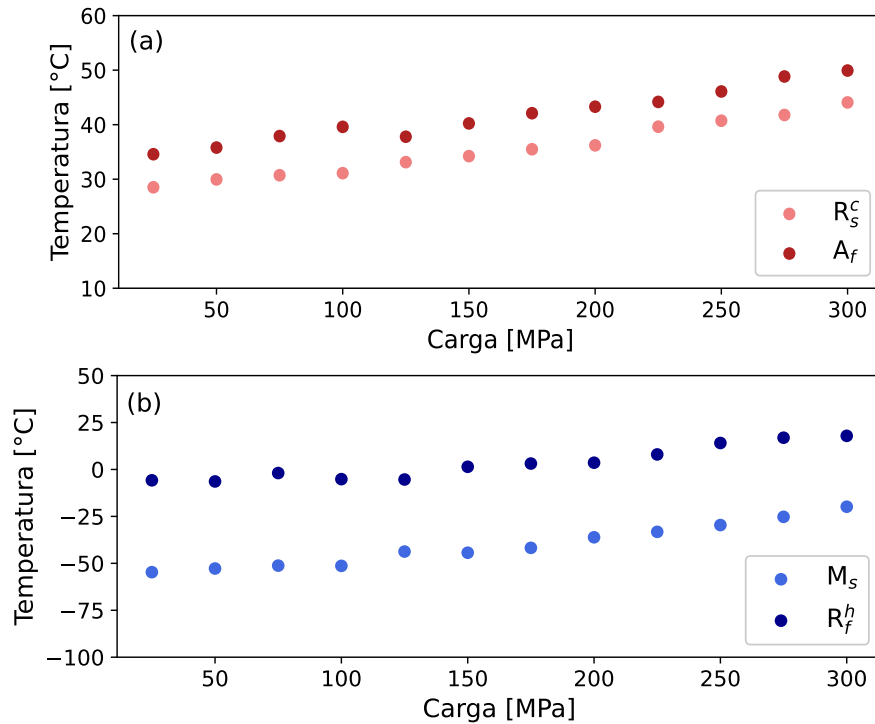


Figura 6.13: Comportamiento de las temperaturas utilizadas para calcular los trabajos de fricción en función de la carga, (a) para la transformación $B2 \leftrightarrow R$ y (b) para la transformación $R \leftrightarrow B19'$.

muy parecida a medida que aumenta la carga aplicada.

La energía elástica acumulada está relacionada con la forma en que se acomodan las variantes de martensita durante la transformación y tiene una influencia directa en el sobreenfriamiento necesario para transformar cada región del material. De acuerdo a la formulación desarrollada y utilizada, los valores calculados de energía elástica acumulada están determinados por la diferencia de temperatura entre la temperatura de sobreenfriamiento global T_u (o sobrecalentamiento global T_s) y el valor medio entre las temperaturas de inicio y fin de la transformación (o retransformación). El aumento o disminución de la energía elástica acumulada de una transformación con la carga se ve reflejado en la diferencia entre estas dos temperaturas. En la Fig. 6.14 están graficadas las temperaturas T_u de cada transformación en función de la carga junto con el valor medio de las temperaturas características de cada transformación para observar en detalle su comportamiento.

Para la transformación $B2 \rightarrow R$ se puede observar que la diferencia entre las temperaturas graficadas disminuye a medida que aumenta la carga y esto se ve reflejado en la disminución de energía elástica acumulada para esta transformación. Para la transforma-

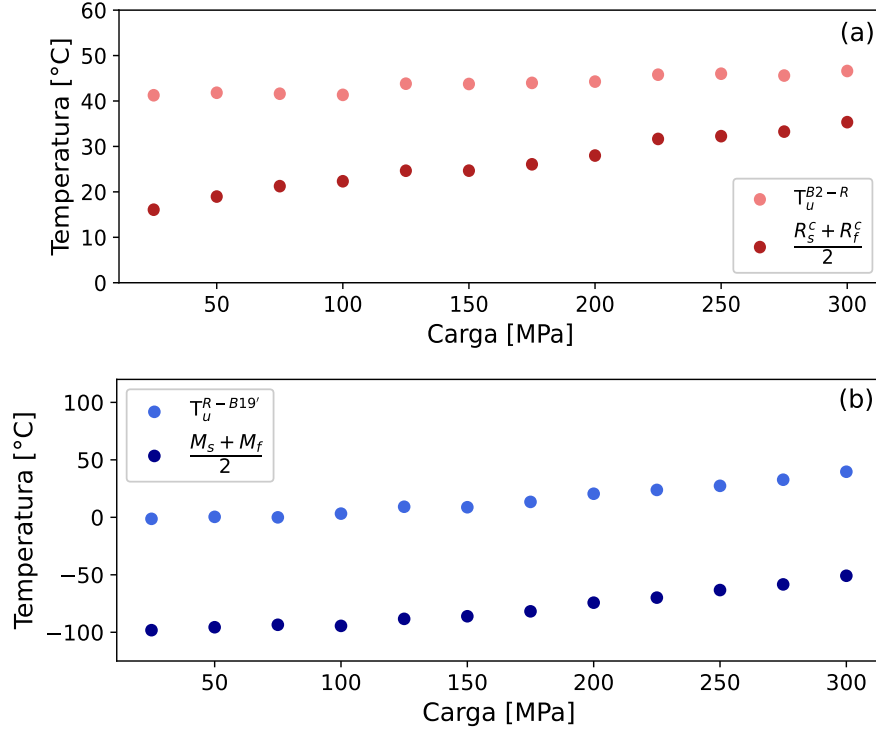


Figura 6.14: Comportamiento de la temperatura T_u y la temperatura media correspondiente para el cálculo de energías elásticas acumuladas en las transformaciones (a) B2→R y (b) R→B19'.

ción R→B19' esto no ocurre, la temperatura media entre M_s y M_f aumenta prácticamente en igual medida que $T_u^{R-B19'}$, y por lo tanto el valor calculado de la energía elástica acumulada se mantiene casi constante. El mismo análisis puede hacerse para las transformaciones inversas, teniendo en cuenta las temperaturas T_s .

Por otra parte, en la literatura se suele asociar la energía elástica acumulada directamente con el intervalo de temperatura en el que se desarrolla la transformación. Por ejemplo, para la transformación R→B19' se tiene:

$$E_{el}^{R \rightarrow B19'} = \left(\frac{M_f - M_s}{2} \right) \Delta S^{R-B19'} \quad (6.35)$$

A partir de esta relación podría interpretarse fácilmente que si una transformación tiene lugar en un pequeño intervalo de temperatura, la misma tiene asociada poca energía elástica acumulada (en comparación con otra muestra con mismo cambio de entropía y transformación más extendida). Asimismo, si el intervalo de temperatura asociado a la transformación se reduce a medida que aumenta la carga aplicada podría interpretarse

que un aumento en la carga aplicada provoca una disminución de la energía elástica acumulada. Sin embargo, esta interpretación que podría hacerse a partir de la Ecuación 6.35 no es correcta cuando se tiene una tensión externa aplicada. Para observar esto, se puede pensar en el comienzo y en el final de una transformación martensítica hipotética. Una región del material pudo haber sido la primera en transformarse por haber involucrado una pequeña cantidad de energía elástica para formarse o por haber estado con una orientación muy favorable a la dirección de la carga aplicada. Contrariamente, la última región en transformarse pudo haber involucrado una gran cantidad de energía elástica o pudo haber tenido una orientación muy poco favorable. Es difícil conocer qué ocurre puntualmente en cada región del policristal, pero sí se puede concluir que el intervalo en que se desarrolla la transformación ya no es un reflejo de la energía elástica acumulada.

Para enfatizar lo expresado previamente, en la Fig. 6.15 se presentan los valores de energía elástica acumulada calculados para la transformación $B19' \rightarrow R$ utilizando el modelo desarrollado en este trabajo y la forma de la Ecuación 6.35 a partir de los 125 MPa.

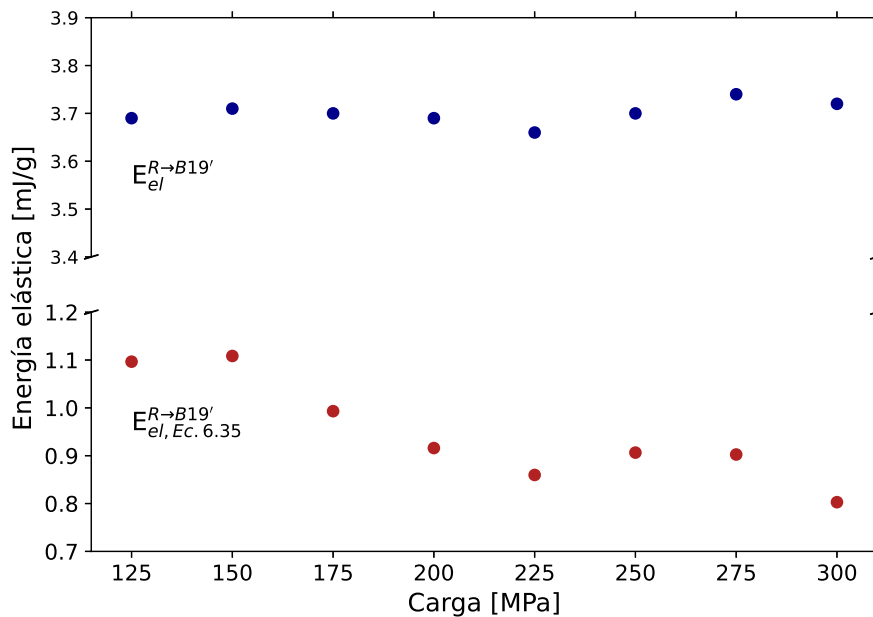


Figura 6.15: Valores de energía elástica acumulada de la transformación $R \rightarrow B19'$ calculados a partir del modelo desarrollado en este trabajo y utilizando la Ecuación 6.35.

Los valores de energía elástica acumulada que arroja la Ecuación 6.35 son menores que la mitad respecto a los valores calculados con el modelo desarrollado en el presente trabajo y, además, presentan un claro comportamiento decreciente a medida que aumenta

la carga. Este análisis muestra que aún cuando la diferencia entre M_s y M_f disminuya, eso no implica que haya una disminución de energía elástica acumulada.

6.9. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se desarrolló un marco teórico para calcular el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada en un material policristalino cuando se tiene una tensión externa aplicada, como en los ensayos de ciclos térmicos bajo carga que se utilizan para caracterizar el comportamiento de memoria de forma de este tipo de materiales. El desarrollo del modelo llevó a analizar el efecto de la tensión externa en la termodinámica del equilibrio asociada a una transformación martensítica y, posteriormente, entender su implicancia en el cálculo de otros parámetros relacionados con la transformación cuando se tiene en cuenta aspectos disipativos, como el trabajo de fricción y la energía elástica acumulada.

Como primer punto, se analizó la validez de la relación del tipo Clausius–Clapeyron, frecuentemente utilizada en la literatura para obtener parámetros termodinámicos de una transformación martensítica. Se hizo énfasis en que para una transformación martensítica una relación lineal entre la carga y la temperatura es únicamente válida cuando la muestra se trata de un monocristal que transforma hacia una sola variante. Suponer que la variación de las temperaturas de transformación con la carga en un policristal sigue también un comportamiento lineal es incorrecto debido a que existen diferentes variantes que se pueden formar y existen otros factores termodinámicos que influyen sobre las temperaturas de transformación.

Por otra parte, el material utilizado para aplicar el modelo termodinámico fueron láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,3}\text{Ti}_{51,5}\text{Co}_{2,2}$ (% at.) tratadas térmicamente a 500 °C por 1 h. Una muestra de estas láminas fue ciclada térmicamente bajo la aplicación de una carga externa constante en cada ciclo, aumentando la carga ciclo a ciclo.

Se calcularon los trabajos de fricción y las energías elásticas acumuladas en función de la carga a partir de los datos obtenidos de las transformaciones $\text{B2} \leftrightarrow \text{R}$ y $\text{R} \leftrightarrow \text{B19}'$ presentes en la muestra analizada. El trabajo de fricción de ambas transformaciones presentó un comportamiento constante en el rango de tensiones analizado. La energía elástica acumulada calculada para la transformación $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ mostró una tendencia decreciente a

con el aumento de la carga. Sin embargo, la energía elástica acumulada de la transformación $R \rightarrow B19'$ no mostró esta tendencia sino que su comportamiento se asemeja más a una constante en relación a la carga aplicada. La energías elásticas acumuladas obtenidas para las transformaciones inversas presentaron valores inferiores a las calculadas para las transformaciones directas, indicando disipación de energía elástica.

El marco desarrollado y los resultados obtenidos son importantes para un mejor entendimiento de las propiedades termodinámicas de las transformaciones martensíticas asistidas por una tensión externa.

Referencias

1. Patel, J. R. y Cohen, M. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation. *Acta Metallurgica* **1**, 531-538 (1953).
2. Burkart, M. W. y Read, T. A. Diffusionless Phase Change in the Indium-Thallium System. *Journal of Metals: Transactions AIME*, 1516-1524 (1953).
3. Otsuka, K. y Shimizu, K. Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys. *International Metals Reviews* **31**, 93-114 (1986).
4. Wollants, P., Roos, J. y Delaey, L. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. *Progress in Materials Science* **37**, 227-288 (1993).
5. Otsuka, K., Sakamoto, H. y Shimizu, K. Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys. *Acta Metallurgica* **79**, 585-601 (1979).
6. Rodriguez, C. y Brown, L. C. The Thermal Effect Due to Stress-Induced Martensite Formation in β -CuAlNi Single Crystals. *Metallurgical Transaction A* **11A**, 147-150 (1980).
7. Sakamoto, H., Shimizu, K. y Otsuka, K. A Detailed Observation on Successive Stress-Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Alloy Single Crystals above Af. *Transactions of the Japan Institute of Metals* **26**, 638-645 (1985).
8. Sakamoto, H., Nakai, Y. y Shimizu, K. Effect of Heat Treatment on Stress-Induced Martensitic Transformation and Associated Pseudoelasticity in Monocrystalline Cu-Al-Ni Alloys. *Transactions of the Japan Institute of Metals* **28**, 264-272 (1987).
9. Sakamoto, H. y Shimizu, K. Effect of Heat Treatments on Thermally Formed Martensite Phases in Monocrystalline Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy. *ISIJ International* **29**, 395-404 (1989).
10. Horikawa, H., Ichinose, S., Morii, K., Miyazaki, S. y Otsuka, K. Orientation dependence of $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ stress-induced martensitic transformation in a Cu-Al-Ni alloy. *Metallurgical Transactions A* **19**, 915-923 (1988).

-
11. Liu, Y. y McCormick, P. G. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi-I. Effect of heat treatment on transformation behaviour. *Acta Metallurgica Et Materialia* **42**, 2401-2406 (1994).
 12. McCormick, P. G. y Liu, Y. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi-II. Effect of transformation cycling. *Acta Metallurgica Et Materialia* **42**, 2407-2413 (1994).
 13. Gabry, B., Lexcelent, C., No, V. H. y Miyazaki, S. Thermodynamic modeling of the recovery strains of sputter-deposited shape memory alloys TiNi and TiNiCu thin films. *Thin Solid Films* **372**, 118-133 (2000).
 14. Sittner, P. y V, N. Anisotropy of martensitic transformations in modeling of shape memory alloy polycrystals. *International Journal of Plasticity* **16**, 1243-1268 (2000).
 15. Hamilton, R., Sehitoglu, H., Chumlyakov, Y. y Maier, H. Stress dependence of the hysteresis in single crystal NiTi alloys. *Acta Materialia* **52**, 3383-3402 (2004).
 16. Tuncer, N., Qiao, L., Radovitzky, R. y Schuh, C. A. Thermally induced martensitic transformations in Cu-based shape memory alloy microwires. *Journal of Materials Science* **50**, 7473-7487 (2015).
 17. Nobre Dantas Grassi, E., Chagnon, G., Martinni Ramos de Oliveira, H. y Favier, D. Mechanics of Materials Anisotropy and Clausius-Clapeyron relation for forward and reverse stress- induced martensitic transformations in polycrystalline NiTi thin walled tubes. *Mechanics of Materials* **146**, 103392 (2020).
 18. Ishida, A., Sato, M., Kimura, T. y Sawaguchi, T. Effects of Composition and Annealing on Shape Memory Behavior of Ti-Rich Ti-Ni Thin Films Formed by Sputtering. *Materials Transactions JIM* **42**, 1060-1067 (2001).
 19. Santamarta, R., Cesari, E., Pons, J. y Goryczka, T. Shape Memory Properties of Ni-Ti Based Melt-Spun Ribbons. *Metallurgical and Materials Transactions A* **35**, 761-770 (2004).
 20. Kim, J. I. y Miyazaki, S. Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti-50.9 at. % Ni alloy. *Acta Materialia* **53**, 4545-4554 (2005).
 21. Kockar, B. y col. Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy. *Acta Materialia* **56**, 3630-3646 (2008).

-
22. Padula II, S. *y col.* Effect of Upper-Cycle Temperature on the Load-Biased , Strain-Temperature Response of NiTi. *Metallurgical and Materials Transactions A* **43A**, 4610-4621.
 23. Evirgen, A., Karaman, I., Noebe, R. D., Santamarta, R. y Pons, J. 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**, 354-357 (2013).
 24. Evirgen, A., Karaman, I., Santamarta, R., Pons, J. y Noebe, R. D. Microstructural characterization and shape memory characteristics of the Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf₁₅ shape memory alloy. *Acta Materialia* **83**, 48-60 (2015).
 25. Resnina, N. y Belyaev, S. Entropy change in the B₂→B_{19'} martensitic transformation in TiNi alloy. *Thermochimica Acta* **602**, 30-35 (2015).
 26. Font, J., Cesari, E., Muntasell, J. y Pons, J. Thermomechanical cycling in Cu–Al–Ni-based melt-spun shape-memory ribbons. *Materials Science and Engineering A* **354**, 207-211 (2003).
 27. Sutou, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R. y Ishida, K. Effects of aging on stress-induced martensitic transformation in ductile Cu–Al–Mn-based shape memory alloys. *Acta Materialia* **57**, 5759-5770 (2009).
 28. Chen, Y. y Schuh, C. A. Size effects in shape memory alloy microwires. *Acta Materialia* **59**, 537-553 (2011).

Comportamiento termomecánico de láminas delgadas producidas por sputtering

7.1. Introducción al capítulo

El efecto memoria de forma en aleaciones que presentan la transformación martensítica termoelástica puede ser caracterizado mediante ensayos de tracción convencionales, en los cuales el hecho de aumentar la tensión aplicada en la muestra induce la transformación martensítica provocando una deformación macroscópica asociada a esta transformación. Al disminuir la tensión aplicada ocurre la transformación inversa y la deformación observada originalmente es recuperada en forma total o parcial. El grado de recuperación de la deformación generada por la transformación martensítica inducida por tensión da indicios de cuán bueno es el efecto de memoria de forma.

Este comportamiento mecánico particular también puede ser caracterizado mediante ciclos térmicos realizados sobre una muestra que está sometida a una tensión externa constante. Este tipo de ensayos también se conoce como ciclos termomecánicos, según fue descrito y modelizado en el Capítulo 6. Debido a la tensión ejercida, en un ciclo termomecánico también se observa una deformación asociada a la transformación, a pesar de que ésta es inducida térmicamente.

Para caracterizar un ciclo térmico bajo carga resulta conveniente determinar la deformación total ε_{tot} , la deformación recuperable ε_{rec} y la deformación irreversible ε_{irr} . La deformación total corresponde a la diferencia entre la máxima deformación registrada luego de la transformación hacia la fase martensítica y el nivel de deformación al comienzo del ciclo. La deformación recuperable, como su nombre lo indica, es la deformación re-

cuperada luego del ciclo completo, lo que lleva a definir la deformación irreversible como la diferencia entre el nivel de deformación al principio y al final del ciclo. Para mayor claridad, estas cantidades están indicadas en un ciclo termomecánico típico presentado en la Fig. 7.1.

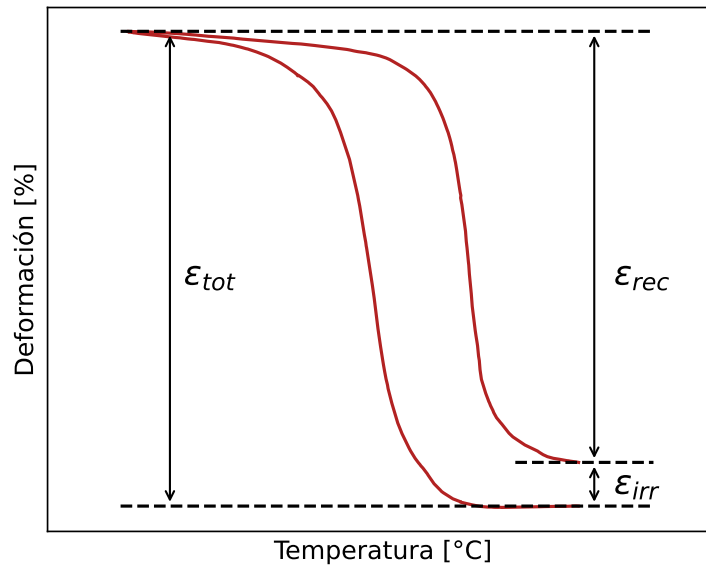


Figura 7.1: Ciclo termomecánico típico.

En aleaciones policristalinas con memoria de forma, la textura cristalográfica de la austenita tiene un rol muy importante en la determinación de la deformación recuperable asociada a la transformación martensítica [1-3]. En ese sentido, resulta útil calcular un límite superior para la deformación recuperable, asumiendo que la variante de martensita más favorable crece en todos los granos para inducir la máxima deformación. Este límite superior se denomina *límite de Sachs*. Es importante aclarar que la deformación recuperable real suele ser menor al límite de Sachs por las diversas imperfecciones que puede presentar el material [1].

Existen pocos estudios publicados sobre el comportamiento mecánico de las aleaciones de NiTiCo, ya sea mediante ciclos de tensión–deformación o por ciclos termomecánicos. Algunos autores han estudiado el comportamiento de lingotes de NiTiCo pobres en Ti fabricados por técnicas de producción estándar [3-6], mientras que otros han estudiado cintas de NiTiCo producidas por melt-spinning [7, 8]. Sin embargo, el comportamiento mecánico de láminas delgadas de NiTiCo no ha sido reportado aún en la literatura y su caracterización resulta de suma importancia para su implementación como microactua-

dores. Por otra parte, las propiedades mecánicas de láminas delgadas de NiTi ricas en Ti han sido estudiadas en función de la composición por Ishida *et al.* [9] y las mejores respuestas mecánicas fueron obtenidas en muestras con un 51–52 %at. de Ti.

En ese sentido, el presente capítulo tiene como objetivo el estudio de las propiedades termomecánicas de láminas delgadas de una aleación de NiTiCo rica en Ti y su relación con la microestructura obtenida luego de distintos tratamientos térmicos.

7.2. Caracterización inicial: mediciones de resistividad

De las muestras presentadas en el Capítulo 4, se destinaron para este estudio las láminas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{51,1}\text{Co}_{2,7}$ (% at.). Estas muestras tienen una composición química rica en Ti y la concentración de Ti se encuentra dentro del rango para el que Ishida *et al.* encontraron mejores respuestas mecánicas, con la novedad de presentar Co como tercer aleante. Se realizaron tratamientos térmicos a 500, 600, 700 y 800 °C durante una hora con un posterior templado en agua.

Para caracterizar la transformación martensítica sin tensión externa aplicada se realizaron mediciones de resistividad por el método de las cuatro puntas en todas las muestras. En las muestras tratadas a 800 °C, las mediciones de resistividad arrojaron resultados por fuera de lo esperable para láminas delgadas ricas en Ti. Es muy probable que la precipitación de la fase Ti_2Ni durante el tratamiento térmico provocó que la composición química resultante en la fase matriz quedara pobre de Ti y, como las temperaturas de transformación dependen fuertemente de la composición química en las aleaciones ricas en Ni, las muestras tratadas a 800 °C se descartaron para este estudio. Las curvas obtenidas para el resto de las muestras se pueden observar en la Fig. 7.2. El análisis que se detalla a continuación se puede aplicar a cualquiera de las tres mediciones.

Durante el enfriamiento, dos cambios notorios se pueden observar en la señal: el primero de ellos corresponde a la transformación desde la fase B2 a la fase martensítica intermedia R, mientras que el segundo cambio está asociado a la transformación de la fase R a la fase martensita B19'. Durante el calentamiento se pueden identificar las dos transformaciones inversas: la primera corresponde a la transformación de B19' a R y la segunda a la transformación de R a B2.

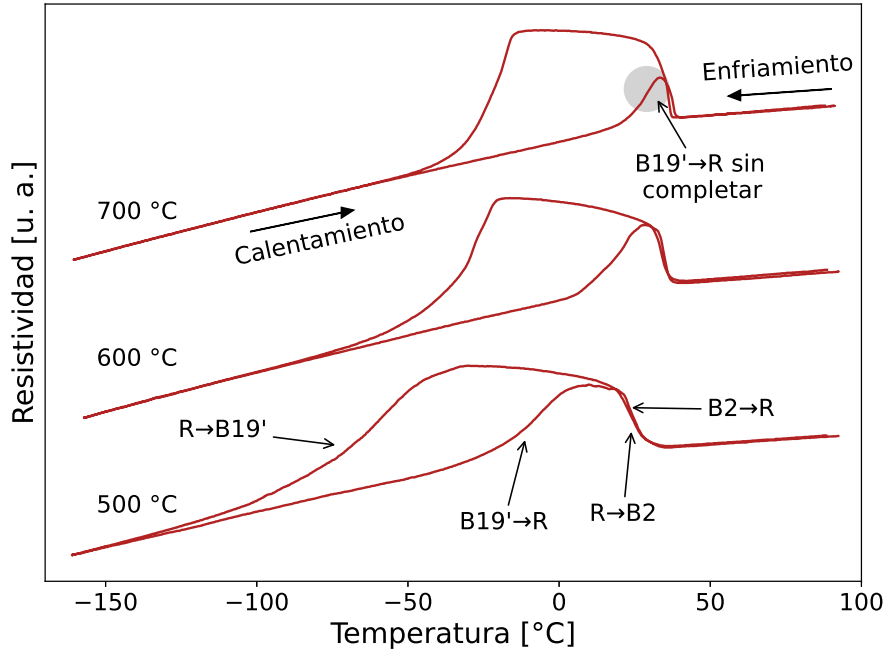


Figura 7.2: Mediciones de resistividad por cuatro puntas para láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{51,1}\text{Co}_{2,7}$ tratadas a distintas temperaturas.

En la muestra tratada a 700 °C , la transformación inversa desde la fase $B19'$ a la fase R no se presenta en forma completa porque la señal no alcanza los valores de resistividad obtenidos para la fase R en la curva de enfriamiento. En otras palabras, la muestra comienza a transformarse a la fase B2 antes de que la transformación a R se haya completado. Por esta razón, las temperaturas R_f y A_s no pudieron ser determinadas. El resto de las temperaturas de transformación se pueden observar en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Temperaturas [$^{\circ}\text{C}$] de las transformaciones obtenidos para cada tratamiento térmico (TT). La incerteza de las temperaturas es de $\pm 2\text{ °C}$.

TT	R_s^c	R_f^c	M_s	M_f	R_s^h	R_f^h	A_s	A_f
500	29	18	-41	-107	-30	4	21	30
600	36	31	-21	-62	1	26	33	36
700	37	30	-15	-43	18	–	–	38

Es importante notar que la medición obtenida para la muestra tratada a 500 °C es algo diferente a las demás, posiblemente por diferencias en la microestructura respecto a

las demás. Este aspecto se analizará con mayor detalle en la sección siguiente.

A partir de la Fig 7.2, se puede observar que en la muestra tratada a 500 °C la transformación B2→R ocurre a temperaturas menores, en comparación con las muestras tratadas a 600 y 700 °C. En estas otras muestras, esta transformación tiene un comportamiento similar. Las transformaciones R→B19' son bastante diferentes en las tres muestras: para temperaturas de tratamiento térmico mayores la M_s asume valores mayores y la transformación ocurre en un intervalo menor de temperatura debido a un aumento significativo de la M_f . Un análisis similar se puede hacer de las transformaciones inversas: la transformación B19' →R ocurre en un intervalo menor de temperatura a medida que la temperatura del tratamiento es mayor y la transformación R→B2 tiene lugar a temperaturas menores para la muestra tratada a 500 °C. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta la influencia de los precipitados en la energía elástica acumulada durante la transformación martensítica, según lo desarrollado en el Capítulo 5.

7.3. Caracterización microestructural de las muestras analizadas

Para un análisis más detallado de la microestructura de las muestras, se presentan imágenes de TEM en la Fig. 7.3. Todas las muestras fueron observadas a temperatura cercana a la ambiente, por lo tanto, los granos fueron encontrados en fase R, con la excepción de algunos granos observados en fase austenita B2.

A partir de imágenes de campo claro, como las de las Fig. 7.3(a-c), se analizó el tamaño de grano de cada muestra. La muestra tratada a 500 °C presentó una distribución de tamaño de grano entre 0.1 y 0.7 μm , mientras que las muestras tratadas a 600 y 700 °C presentaron granos de 1–3 μm y 0.5–3 μm , respectivamente.

Como se observa en la Fig. 7.3(a), no se encontraron precipitados de Ti_2Ni en la muestra tratada a 500 °C. Sin embargo, con una mayor magnificación se puede observar la presencia de zonas de Guinier-Preston (GP), identificadas por los halos que se presentan en los *spots* del patrón de difracción de la Fig. 7.3(d). La precipitación de zonas de GP también fue observada en las láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ (% at.) tratadas a 500 °C que fueron analizadas en el Capítulo 5 y las láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,3}\text{Ti}_{51,5}\text{Co}_{2,2}$ con el mismo tratamiento del Capítulo 6.

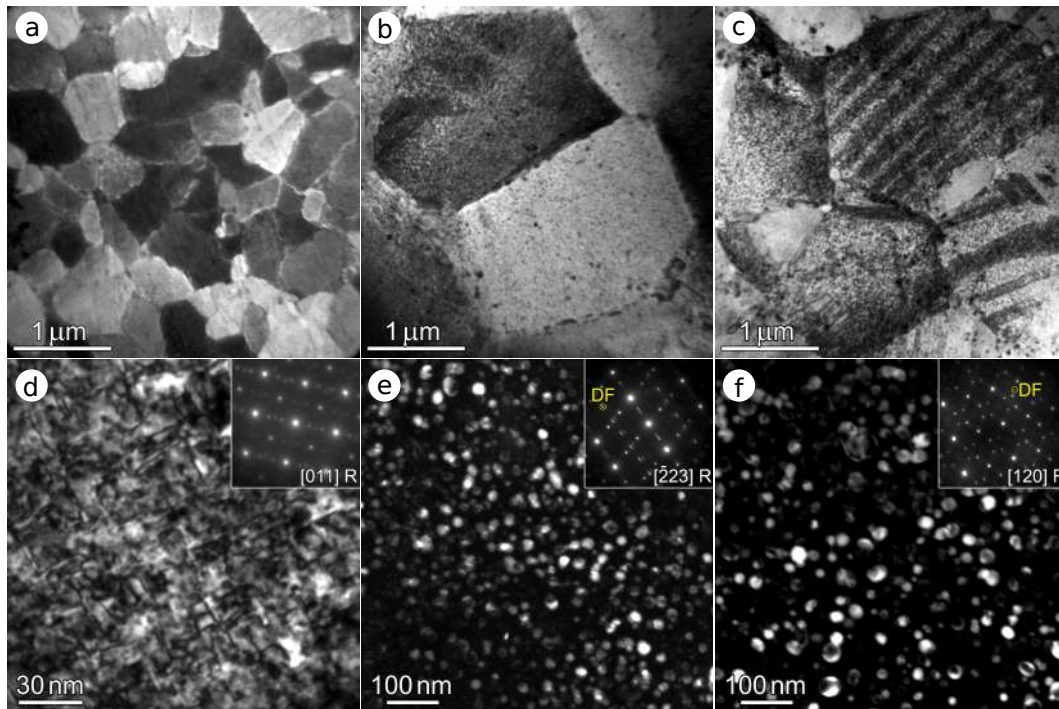


Figura 7.3: Imágenes de TEM de láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{51,1}\text{Co}_{2,7}$ tratadas a distintas temperaturas. Las imágenes (a) y (d), (b) y (e), (c) y (f) corresponden a la muestras tratadas a 500 °C, 600 °C y 700 °C, respectivamente.

La muestra tratada a 600 °C presentó una distribución homogénea de precipitados de Ti_2Ni de 10–25 nm dentro del grano y también algunos se observan en borde de grano, como se puede ver en la Fig. 7.3(b). En la muestra tratada a 700 °C, precipitados de Ti_2Ni de 10–35 nm se pudieron observar dentro del grano y también varios de ellos se hallaron en borde de grano, como se ve en la Fig. 7.3(c). El tamaño de los precipitados se analizó a partir de imágenes de campo oscuro, como las que se presentan en las Fig. 7.3(e) y 7.3(f).

El contraste en forma de bandas observado en algunos granos, como en algunos de la Fig. 7.3(c), corresponden a la fase R, y no a la fase B19'. En la Fig. 7.4 se puede observar una imagen de campo oscuro de un grano de la muestra tratada a 700 °C donde se pueden observar las bandas mencionadas. Su patrón de difracción asociado muestra que la estructura observada corresponde a la fase R en el eje de zona [120].

Los precipitados de Ti_2Ni observados en la muestras tratadas a 600 y 700 °C se encontraron orientados con la estructura de la matriz. Esto se puede afirmar por el patrón tipo *Moiré* y el patrón de difracción correspondiente que se presentan en la Fig. 7.5 de la muestra tratada a 700 °C. Como el parámetro de red de la fase precipitada es levemente

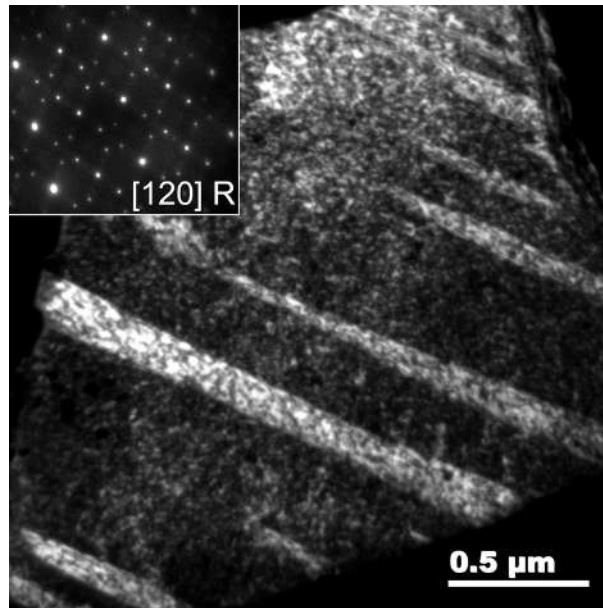


Figura 7.4: Bandas de contraste observadas en algunos granos, asociadas a la fase R.

menor que cuatro veces el parámetro de red de la fase matriz, existe una interfase parcialmente coherente entre ellas. Por lo tanto, estos hechos definen la semicoherencia de los precipitados de Ti_2Ni observados en las muestras tratadas a 600 y 700 °C.

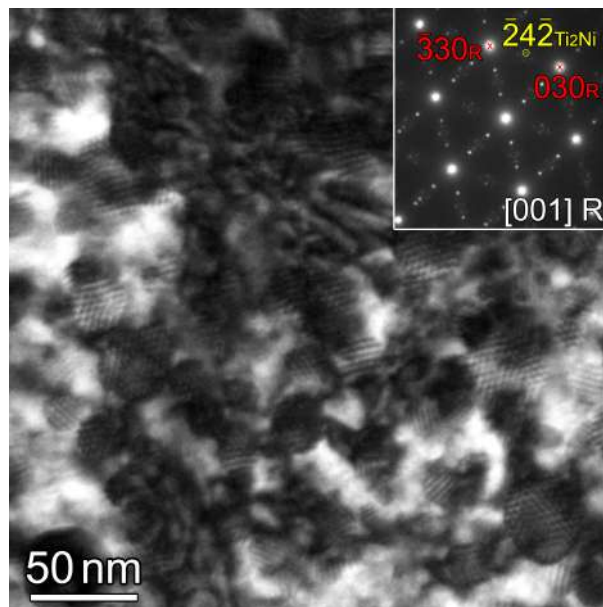


Figura 7.5: Patrones de *Moiré* observados entre los precipitados de Ti_2Ni y la fase R.

7.4. Ciclos térmicos bajo carga constante

El comportamiento de memoria de forma de las láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{51,1}\text{Co}_{2,7}$ se caracterizó mediante una serie de ciclos térmicos bajo diferentes cargas externas aplicadas. Los ciclos se realizaron aumentando la carga 25 MPa ciclo tras ciclo hasta la ruptura de la muestra. En la Fig. 7.6 se pueden observar todos los ciclos completos que se pudieron realizar para cada muestra. En estos gráficos, cada ciclo comienza al nivel de deformación del final del ciclo anterior. Algunos ciclos están presentados de un color diferente para facilitar la descripción de los resultados.

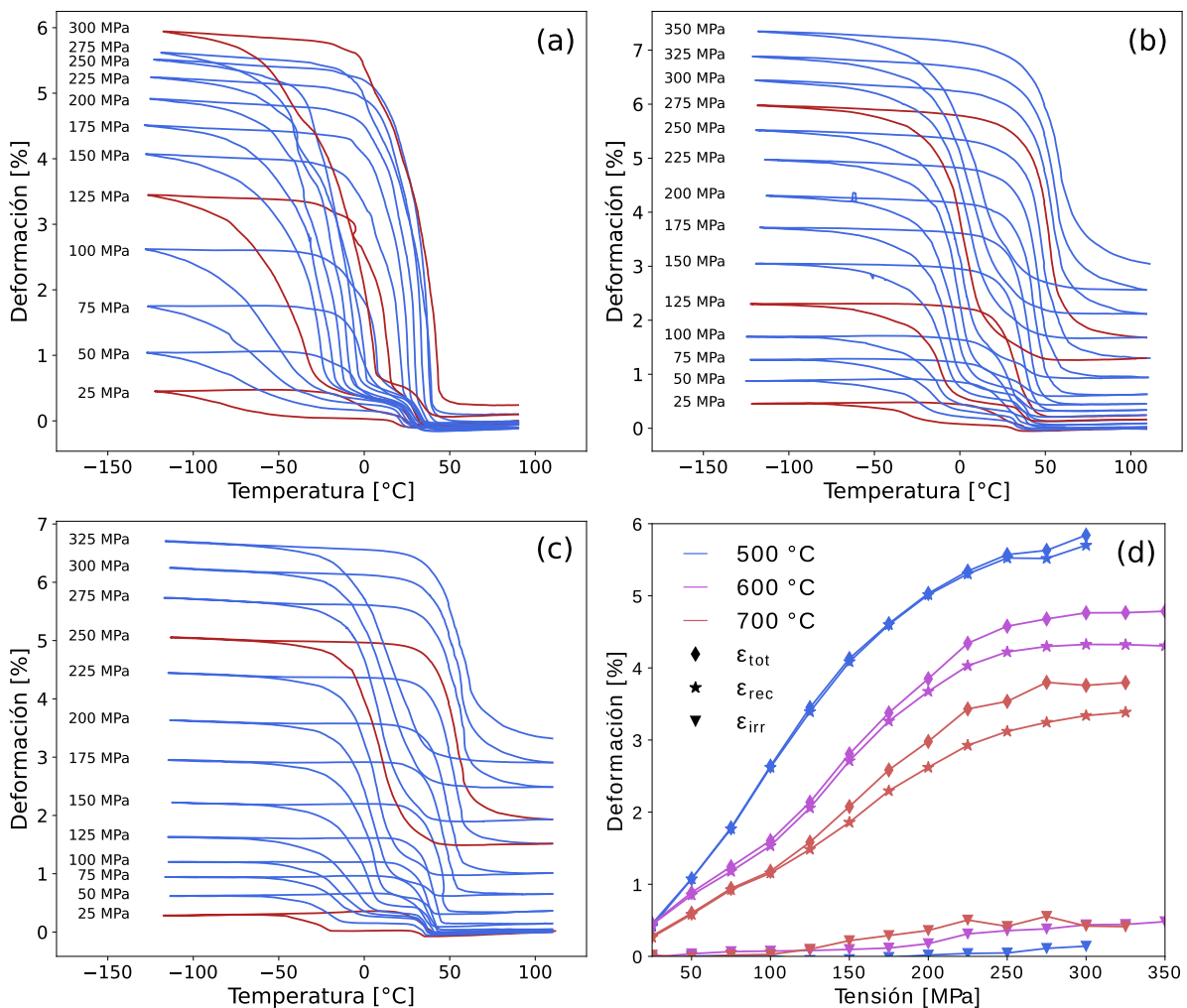


Figura 7.6: Ciclos térmicos bajo carga de láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{51,1}\text{Co}_{2,7}$ tratadas a 500 (a), 600 (b) y 700 °C (c), y las deformaciones obtenidas (d).

La Fig. 7.6(a) muestra los ciclos térmicos realizados para la muestra tratada a 500 °C. Como en la medición de resistividad, se observan dos transformaciones durante el

enfriamiento en todos los ciclos. Se puede distinguir un corrimiento de la transformación $R \rightarrow B19'$ hacia temperaturas mayores a medida que la tensión aplicada aumenta, sin embargo, no llega a observarse un solapamiento con la transformación $B2 \rightarrow R$. Durante el calentamiento, dos transformaciones inversas pueden distinguirse hasta los 100 MPa. Desde los 125 MPa se observa un solapamiento entre las dos transformaciones inversas hasta que en los últimos ciclos se observa una única retransformación desde $B19'$ a $B2$.

De la misma manera, la Fig. 7.6(b) muestra los ciclos térmicos de la muestra tratada a 600 °C. En este caso, se pueden distinguir dos transformaciones durante el enfriamiento hasta los 250 MPa. Desde los 275 MPa hasta el último ciclo a 350 MPa, se observa una única transformación $B2 \rightarrow B19'$. En el calentamiento, a partir de los 125 MPa se puede observar una única transformación inversa desde $B19'$ a $B2$.

Finalmente, en la Fig. 7.6(c) se presentan los ciclos térmicos de la muestra tratada a 700 °C. Durante el enfriamiento, dos transformaciones se pueden diferenciar hasta los 225 MPa, y desde 250 MPa aparece una única transformación $B2 \rightarrow B19'$. Sin embargo, durante el calentamiento, una única transformación inversa desde $B19'$ a $B2$ puede observarse en todos los ciclos.

En la Fig. 7.6(d) todos los niveles de deformación en función de la carga se pueden observar para las distintas muestras. Es evidente cómo la deformación máxima alcanzada en cada ciclo aumenta con la carga aplicada. Como primera observación, es notoria la gran deformación recuperable y la pequeña deformación residual que presenta la muestra tratada a 500 °C.

La sensibilidad del dispositivo se determinó en 0.1 % de deformación, por lo tanto, este valor se consideró como incerteza para las deformaciones medidas. Por este motivo se consideró que una muestra presenta deformación irreversible si la diferencia entre el nivel de deformación al final y al comienzo del ciclo supera ese valor. Con esto en mente, la deformación irreversible en la muestra tratada a 500 °C es despreciable hasta los 250 MPa, con una deformación recuperable del 5.5 % a esa tensión aplicada. La máxima deformación recuperable fue de 5.7 % en el último ciclo completo a 300 MPa, con una deformación irreversible de 0.1 %.

Para la muestra tratada a 600 °C, la máxima deformación fue de 4.8 %, alcanzada a los 300 MPa y mantenida hasta los 350 MPa. Sin embargo, una deformación irreversible de 0.2 % ya se observa desde los 200 MPa y alcanza los 0.3–0.4 % a partir de los 225 MPa.

Como consecuencia, la máxima deformación recuperable de 4.3 % fue alcanzada a los 300 MPa.

La deformación máxima total registrada para la muestra tratada a 700 °C fue de 3.8 %, menor que la registrada para las otras muestras. La deformación irreversible alcanza los 0.2 % a los 150 MPa y llega a valer cerca de 0.4–0.5 % desde los 200 MPa. La máxima deformación recuperable de 3.4 % fue registrada a los 325 MPa, su último ciclo completo.

7.5. Textura cristalina y cálculos del límite de Sachs

Para poder conocer la distribución de orientaciones en las muestras se realizaron mediciones de texturas cristalográficas. Las mismas se realizaron a una temperatura cercana a los 90 °C para asegurar que las muestras se encuentren en su fase austenítica. Las figuras de polos y las figuras de polos inversas de la muestra tratada a 500 °C se pueden observar en la Fig. 7.7. Se obtuvieron resultados muy similares para el resto de las muestras. A pesar de tratarse de un proceso de fabricación distinto, se conservó la nomenclatura de los procesos de laminado para identificar las direcciones de las muestras. La dirección de laminado o *rolling direction* (RD) corresponde a la dirección en que se aplicó la carga en los ciclos térmicos. A partir de la Fig. 7.7 se puede ver que la textura de las láminas es cercana a una distribución random, lo que es esperable ya que las láminas son cristalizadas desde un estado amorfo. Este resultado concuerda con las mediciones reportadas por Miyazaki *et al.* [2] para láminas delgadas de NiTi.

Para la determinación de ε_{max} para cada dirección del triángulo estereográfico, según lo desarrollado en la Sección 2.6 del Capítulo 2, se utilizaron los siguientes parámetros de red que corresponden a una muestra de Ni_{49,2}Ti_{50,8} [10]: $a_0 = 0.3013$ nm para la fase austenítica, $a = 0.2889$ nm, $b = 0.4150$ nm, $c = 0.4619$ nm y $\beta = 96.923^\circ$ para la fase martensítica. Finalmente, el límite de Sachs se calcula mediante un promedio de las ε_{max} considerando las intensidades I_i en la figura de polos inversa:

$$\bar{\varepsilon}_{max} = \frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_{max}^i I^i}{\sum_{i=1}^N I^i} \quad (7.1)$$

En esta expresión, N es el número de puntos en la figura de polos inversa determinada por la textura cristalina de la muestra.

Usando la información de la dirección de aplicación de la carga (Fig. 7.7(b)) para la

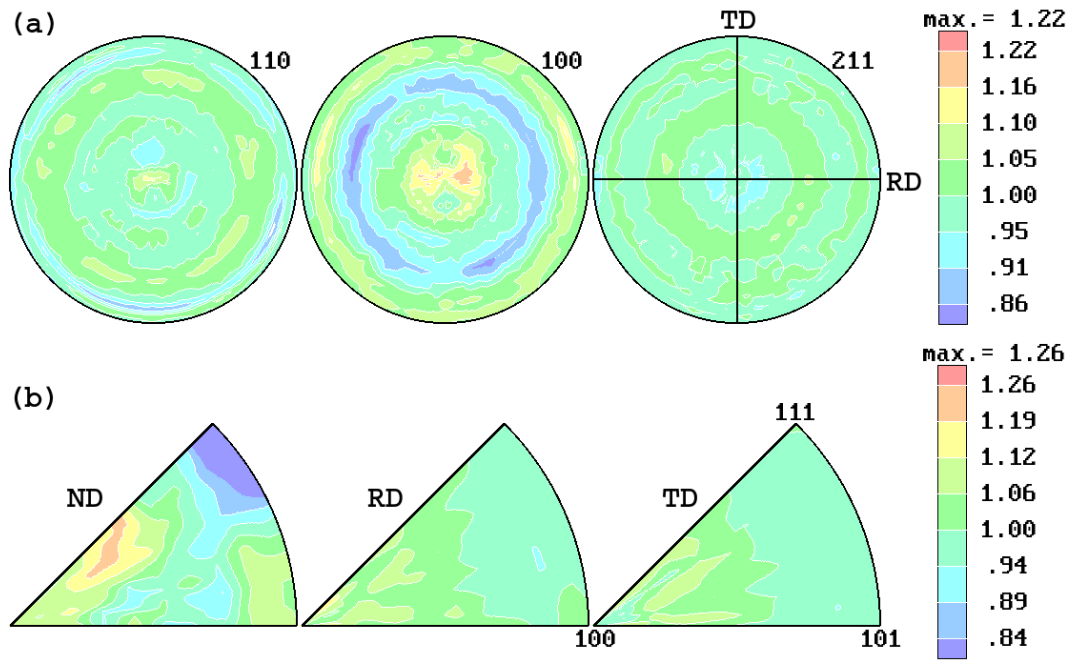


Figura 7.7: (a) Figuras de polos de una lámina delgada de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{51,1}\text{Co}_{2,7}$ (at. %) tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min, medidas a $90\text{ }^\circ\text{C}$. (b) Figuras de polos inversas correspondientes para las direcciones normal (ND), de laminado (RD) y transversal (TD).

muestra tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$) se pueden calcular los límites de Sachs para las diferentes muestras. Los resultados son realmente muy similares para las tres muestras y se resumen en $(7.5 \pm 0.1)\%$. Estos valores son muy cercanos al 7.52% que corresponde a una muestra con textura perfectamente rándom.

7.6. Relación entre la microestructura y el comportamiento termomecánico

Cambios notorios en la resistividad y elongaciones o contracciones macroscópicas producidas por un estímulo externo son ambas respuestas que exhiben las aleaciones con memoria de forma debido a la transformación martensítica. Estas respuestas pueden variar de muestra en muestra dependiendo de la aleación particular estudiada y del procesamiento termomecánico realizado para su fabricación. Es ese sentido, varios aspectos del comportamiento observado de las láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{51,1}\text{Co}_{2,7}$ pueden ser explicados en términos de la microestructura producida luego de cada tratamiento térmico.

La primera y gran diferencia entre las tres muestras es que la muestra tratada a 500 °C tiene zonas de GP dentro de los granos. Retomando lo introducido en el Capítulo 5, la aparición de zonas de GP se considera como una etapa temprana de precipitación, estas partículas son perfectamente coherentes con la matriz y producen un campo de deformación alrededor de ellas. Las muestras tratadas a 600 y 700 °C exhiben la formación de precipitados esféricos de Ti_2Ni dentro del grano orientados con la estructura de la matriz, como se pudo ver en las imágenes de TEM y sus difracciones. El parámetro de red de los precipitados de Ti_2Ni es menor que cuatro veces el parámetro de red de la estructura B2, entonces la semicoherencia de los precipitados orientados también produce un campo de deformación alrededor de ellos debido al desajuste entre las estructuras.

Para analizar las mediciones de resistividad, se utilizarán las observaciones anteriores y otros conceptos desarrollados en el Capítulo 5. El campo de tensiones producido por la deformación dentro de los granos a raíz de las zonas de GP y los precipitados de Ti_2Ni introduce una dificultad extra contra el desarrollo de la transformación martensítica. Como consecuencia, se necesita un sobreenfriamiento para superar este obstáculo y completar la transformación. Este efecto se puede observar en las mediciones de resistividad. En la medición de resistividad de la muestra tratada a 500 °C, todas las temperaturas están desplazadas hacia un rango de temperaturas menores y las transformaciones están extendidas en intervalos mayores de temperaturas, en comparación a las otras muestras. Como la energía elástica acumulada está relacionada con el intervalo de temperaturas donde ocurre la transformación martensítica, las mediciones de resistividad sugieren que se acumula una mayor cantidad de energía elástica en la muestra con zonas de GP que en las muestras con precipitados de Ti_2Ni .

Para una interpretación más detallada de las mediciones de resistividad de las muestras tratadas a 600 y 700 °C, es importante recordar que en la muestra tratada a 700 °C los precipitados de Ti_2Ni tienen mayor tamaño y una mayor cantidad de ellos se encontraron en bordes de grano. Como resultado de este cambio en la distribución de precipitados, la muestra tratada a 700 °C tiene mayores temperaturas asociadas a la transformación $R \rightarrow B19'$ y esta transformación está menos extendida en temperatura. Sin embargo, las temperaturas de la transformación $B2 \rightarrow R$ son bastante similares en estas dos muestras. Esto se puede entender teniendo en cuenta que la transformación $R \rightarrow B19'$ supone una mayor distorsión de la red que la transformación $B2 \rightarrow R$ [11] y, por lo tanto, una mayor

energía elástica se acumula en la primera. Un análisis más detallado de la influencia de la microestructura sobre la energía elástica acumulada y el trabajo de fricción fue realizado en el Capítulo 5.

Por otra parte, la microestructura de las láminas delgadas también afecta el comportamiento mecánico, como se observó en los ciclos térmicos bajo carga. La muestra tratada a 500 °C alcanzó valores mayores de deformación recuperable con deformación irreversible despreciable. La deformación irreversible está directamente asociada con la creación y el movimiento de dislocaciones durante la transformación martensítica. Entonces se puede inferir que las zonas de GP efectivamente previenen la formación de nuevas dislocaciones y actúan como obstáculos ante el movimiento de las ya existentes. Este comportamiento fue estudiado cuidadosamente por Zhang *et al.* [12] en láminas delgadas de NiTi ricas en Ti: una estructura con zonas de GP produce una alta resistencia a la deformación plástica y el efecto de endurecimiento es mayor que el observado en una estructura con precipitados de Ti₂Ni. Más allá de estos aspectos, es importante mencionar que el tamaño de grano de la muestra tratada a 500 °C ronda los 0.1–0.7 μm, mientras que las muestras tratadas a 600 y 700 °C tienen una distribución de tamaño de grano de 0.5–3 μm y 1–3 μm, respectivamente. El menor tamaño de grano de la muestra tratada a 500 °C puede ocasionar un obstáculo adicional para la deformación plástica.

Respecto al límite de Sachs, este método es una forma útil de evaluar el comportamiento de memoria de forma observado en una muestra. El mismo establece un límite máximo teórico para la deformación recuperable al asumir que la variante más favorable de la martensita inducida por tensión se forma en cada grano. Como este modelo no tiene en cuenta la interacción entre granos y la influencia de los precipitados dentro de la estructura matriz, el límite de Sachs es efectivamente un límite máximo y mayor que los resultados experimentales. Las tres muestras consideradas en este capítulo presentaron un valor similar, cercano al 7.5%, producto de distribuciones de orientaciones considerablemente uniformes. Las muestras tratadas a 600 y 700 °C presentaron una deformación recuperable máxima de 4.3% y 3.4%, respectivamente y, aunque estos valores parezcan estar lejos del máximo teórico, la deformación recuperable máxima de 5.7% obtenida para la muestra tratada a 500 °C representa una respuesta prometedora.

Adicionalmente, es interesante destacar que la deformación recuperable para la muestra tratada a 500 °C alcanza valores superiores al resto aún para tensiones bajas. Esto se

puede explicar considerando que las zonas de GP pueden ser deformadas elásticamente durante la transformación martensítica, sin impedir el crecimiento de las placas de martensita [12]. En contraste con los precipitados de Ti_2Ni , las zonas de GP no restringen la formación de las variantes más favorables durante la transformación y se puede obtener grandes deformaciones.

Sin embargo, desde un punto de vista termodinámico, las zonas de GP afectan a la transformación martensítica debido a que el campo de deformación elástica alrededor de ellas genera que se necesite una gran energía motriz para la nucleación y el crecimiento de la fase martensítica. Esto se pone en evidencia en la medición de resistividad de la muestra tratada a 500 °C, según lo discutido anteriormente.

7.7. Comparación con otras aleaciones

Luego de haber analizado la relación entre la precipitación y algunos aspectos termodinámicos y mecánicos, resulta conveniente comparar las respuestas mecánicas observadas en este capítulo con algunas otras aleaciones. En la Tabla 7.2, se sintetizan algunas características relevantes sobre otras aleaciones y más detalles se pueden encontrar a continuación.

Ishida *et al.* [13] estudiaron la microestructura de láminas delgadas de $Ni_{48,2}Ti_{51,8}$ formadas por *sputtering*, tratadas térmicamente a 500 °C por varios tiempos entre 5 minutos y 100 horas, y la influencia que tiene en el comportamiento de memoria de forma. Las láminas tratadas por 5 minutos y 1 hora mostraron un perfecto efecto de memoria de forma bajo tensiones constantes de hasta 320 MPa, con una deformación reversible máxima cercana a los 5%. Además, Ishida *et al.* [9] realizaron un análisis detallado del comportamiento de memoria de forma en láminas delgadas de NiTi ricas en Ti en función de la composición. En particular, estudiaron láminas delgadas de $Ni_{48,5}Ti_{51,5}$ también tratadas a 500 °C por 1 hora. Esta muestra presentó una combinación de zonas de GP y precipitados de Ti_2Ni semicoherentes. Los autores observaron a 250 MPa una deformación recuperable del 5% sin deformación irreversible considerable. La deformación recuperable máxima para esta muestra fue apenas superior a los 5% a los 360 MPa, pero una deformación irreversible considerable apareció a ese nivel de tensión. En este trabajo, se estudiaron láminas delgadas de NiTiCo con una cantidad comparable de Ti. La muestra

Tabla 7.2: Deformación recuperable máxima (ε_{rec}^{max}) y su deformación reversible asociada (ε_{irr}) para diferentes muestras obtenidos a partir de mediciones de ciclos térmicos bajo carga constante.

Aleación	Forma	Tratamiento	ε_{rec}^{max} [%]	ε_{irr} [%]	Tensión [Mpa]
Ni _{48,2} Ti _{51,8} [13]	Láminas	500 °C - 60 min	~5	–	320
Ni _{48,5} Ti _{51,5} [9]	Láminas	500 °C - 60 min	~5	~0.1-0.2	360
Ni _{48,2} Ti _{51,8} [14]	Láminas	600 °C - 60 min	~3.3	~0.4	360
Ni _{48,2} Ti _{51,8} [14]	Láminas	700 °C - 60 min	~3.3	~0.5	360
Ni _{48,7} Ti _{51,3} [15]	Láminas	700 °C - 60 min	~4	~0.5	300
Ni ₅₀ Ti ₅₀ [16]	Cintas	As-spun	~4	~0.2	110
Ni _{48,9} Ti _{50,9} Si _{0,2} [17]	Cintas	As-spun	5.3	~0.15	324
Ti _{51,9} Ni _{41,6} Cu _{6,5} [18]	Láminas	500 °C - 60 min	~4.8	–	400
Ti _{51,9} Ni _{41,6} Cu _{6,5} [18]	Láminas	600 °C - 60 min	~3.9	–	160
Ti _{51,9} Ni _{41,6} Cu _{6,5} [18]	Láminas	700 °C - 60 min	~3.3	–	160
Ni ₄₇ Ti ₅₀ Co ₃ [8]	Cintas	As-spun	5.5	~1	116
Ni _{46,2} Ti _{51,1} Co _{2,7}	Láminas	500 °C - 60 min	5.5	–	250
			5.7	0.1	300
		600 °C - 60 min	4.3	0.4	300
		700 °C - 60 min	3.4	0.4	325

tratada a 500 °C presentó una deformación recuperable máxima de 5.7% a los 300 MPa con deformación irreversible apenas por encima del 0.1%, y una deformación recuperable del 5.5% sin deformación irreversible considerable a los 250 MPa. Estos resultados indican una respuesta mecánica destacable, similar o mejor que la observada en láminas delgadas de la aleación binaria.

Complementariamente, Ishida *et al.* [14] también han estudiado láminas delgadas de Ni_{48,2}Ti_{51,8} tratadas térmicamente a 600 y 700 °C por 1 hora. La deformación recuperable

máxima para la muestra tratada a 600 °C fue de un 3.3 % con una deformación irreversible de ~ 0.4 % a 320 MPa, mientras que la deformación recuperable máxima para la muestra tratada a 700 °C también fue de 3.3 % con una deformación irreversible de ~ 0.5 % a los 320 MPa. En el presente trabajo, la muestra de NiTiCo tratada a 600 °C mostró una mejora en la deformación recuperable máxima, alcanzando un 4.3 %.

Gabry *et al.* [15] caracterizaron el comportamiento de memoria de forma de láminas delgadas de Ni_{48,7}Ti_{51,3}. También estudiaron muestras tratadas a 700 °C por 1 hora y observaron una deformación recuperable máxima de casi 4 % a una tensión cercana a los 300 MPa con una deformación irreversible de unos 0.5 %. La muestra de NiTiCo tratada a 700 °C presentó una deformación recuperable máxima de 3.4 % y deformación irreversible del 0.4 % a los 325 MPa, resultados que se acercan a los reportados por otros autores para la aleación binaria.

En cintas de NiTi equiatómicas sin tratamiento térmico (*as-spun*), Santamarta *et al.* [16] han reportando una deformación recuperable cercana a los 4 % con una deformación irreversible de 0.2 %. Recientemente, Chen *et al.* estudiaron el comportamiento de memoria de forma de cintas de Ni_{48,9}Ti_{50,9}Si_{0,2} producidas por *melt-spinning*. Las cintas *as-spun* presentaron una deformación máxima recuperable del 5.3 % durante un ciclo térmico a 324 MPa, con una deformación irreversible alrededor del 0.15 %. A los 250 MPa observaron una deformación recuperable del 5 % con deformación irreversible despreciable, similar a lo observado en las láminas de Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7} tratadas a 500 °C estudiadas en este trabajo.

También es interesante comparar la respuesta mecánica de las láminas de NiTiCo con la de las láminas de NiTiCu, ya que estas últimas presentan propiedades atractivas como una histéresis térmica reducida, muy buena estabilidad térmica en los ciclos y fatiga funcional a largo plazo [19]. Ishida *et al.* [18] también estudiaron el comportamiento de memoria de forma y la microestructura de láminas delgadas de NiTiCu ricas en Ti con concentraciones de Cu de hasta 20.9 % at. Mostraron que la tensión crítica para que ocurra deformación plástica incrementa con el aumento del contenido de Cu, mientras que la deformación recuperable máxima disminuye con el aumento del contenido de este elemento. Para tener como ejemplo, las láminas delgadas de Ti_{51,9}Ni_{41,6}Cu_{6,5} tratadas a 500, 600 y 700 °C presentaron deformaciones recuperables máximas de 4.8, 3.9 y 3.3 %, respectivamente, valores inferiores o similares a los de las láminas de NiTiCo estudiadas

en este trabajo. Además, reportaron que la tensión crítica para deformación plástica fue de 400 MPa para la muestra tratada a 500 °C y de 160 MPa para las tratadas a 600 y 700 °C.

Las propiedades mecánicas de láminas delgadas de NiTiCo no han sido reportadas aún en la literatura y, por ello, resulta conveniente comparar los resultados con los obtenidos en aleaciones de NiTiCo formadas por otras técnicas de producción. Por ejemplo, se han estudiado las propiedades mecánicas de cintas de Ni₄₇Ti₅₀Co₃ producidas por colada tipo *twin-roll* [8] y la deformación recuperable máxima fue de un 5.5 % a los 116 MPa con una deformación irreversible cercana al 1 %. El límite de Sachs calculado para esta muestra fue de 5.6 %, lo que significa que la deformación recuperable medida es muy cercana a su valor máximo. En otras palabras, a una tensión relativamente baja la muestra presenta casi su deformación recuperable máxima, pero también aparece una deformación irreversible considerable. Fasching *et al.* [5] y Manjeri *et al.* [6] han estudiado las características pseudoelásticas de muestras de NiTiCo ricas en Ni producidas por técnicas de colada estándar. Obtuvieron deformaciones recuperables cercanas al 6 % pero con cierto grado de deformación plástica que no han reportado en sus trabajos.

En síntesis, las láminas delgadas de NiTiCo ricas en Ti presentan un excelente comportamiento mecánico, similar o hasta mejor que el observado en láminas de composición binaria. Además, las láminas de NiTiCo ricas en Ti tratadas a 500 °C alcanzan una deformación recuperable del 5.5 % sin deformación irreversible y una deformación recuperable máxima de 5.7 %, valores que representan una excelente memoria de forma en comparación con muestras fabricadas por otras técnicas.

7.8. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se estudiaron láminas delgadas de Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7} (at. %) producidas por la técnica de *co-sputtering* y tratadas térmicamente a 500, 600 y 700 °C para su cristalización. Se discutió la relación entre las diferentes microestructuras y la transformación martensítica observada mediante mediciones de resistividad y ciclos térmicos bajo carga constante. Los puntos más relevantes se detallan a continuación.

Desde un punto de vista microestructural, la gran diferencia está en que la muestra tratada a 500 °C presentó zonas de GP dentro de los granos de la fase matriz de NiTiCo,

mientras el resto de las muestras presentaron la formación de precipitados de Ti_2Ni dentro del grano con interfase semicoherente con la matriz.

A partir de mediciones de resistividad se observó que en la muestra tratada a $500\text{ }^\circ C$ las temperaturas de transformación están todas desplazadas hacia temperaturas menores y las transformaciones ocurren en intervalos mayores de temperatura, en comparación con las otras muestras. Esto permite inferir que, durante la transformación martensítica, se necesita una mayor energía motriz para desarrollar la transformación y una mayor energía elástica se acumula en la muestra con zonas de GP que en las que presentan precipitados de Ti_2Ni . Esta observación también fue realizada en las láminas del Capítulo 5.

En cuanto al comportamiento mecánico, la muestra tratada a $500\text{ }^\circ C$ alcanzó mayores valores de deformación recuperable que las otras muestras, con deformación irreversible despreciable. Estas observaciones están directamente relacionadas con la presencia de las zonas de GP.

El límite de Sachs calculado para las tres muestras tuvo un valor cercano al 7.5% , muy similar al que se tiene para una muestra con textura random. La deformación recuperable máxima de 5.7% para la muestra tratada a $500\text{ }^\circ C$ representa una respuesta prometedora, en contraste con los valores de 4.3 y 3.4% obtenidos para las muestras tratadas a 600 y $700\text{ }^\circ C$, respectivamente.

Finalmente, la adición de Co a las láminas delgadas de NiTi ricas en Ti produce láminas con un comportamiento mecánico destacable, similar o mejor que el reportado para la aleación binaria. Se trata de un resultado importante porque la adición de Co posibilita un descenso controlado de las temperaturas de transformación y esto es necesario para algunas aplicaciones.

Referencias

1. Shu, Y. C. y Bhattacharya, K. The influence of texture on the shape-memory effect in polycrystals. *Acta Metallurgica* **46**, 5457-5473 (1998).
2. Miyazaki, S., No, V. H., Kitamura, K., Khantachawana, A. y Hosoda, H. Texture of Ti-Ni rolled thin plates and sputter-deposited thin films. *International Journal of Plasticity* **16**, 00004-8 (2000).
3. Isola, L. M. *y col.* Martensitic transformation strain and stability of Ni_{50-x}Ti₅₀-Co_x(x=3,4) strips obtained by twin-roll casting and standard processing techniques. *Materials and Design* **107**, 511-519 (2016).
4. Kishi, Y. y Yajima, Z. Relation between Tensile Deformation Behavior and Microstructure in a Ti-Ni-Co Shape Memory Alloy. *Materials Transactions* **43**, 834-839 (2002).
5. Fasching, A., Norwich, D., Geiser, T. y Paul, G. W. An Evaluation of a NiTiCo Alloy and its Suitability for Medical Device Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance* **20**, 641-645 (2011).
6. Manjeri, R. M. *y col.* A Study of Thermo-mechanically Processed High Stiffness NiTiCo Shape Memory Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance* **25**, 894-900 (2016).
7. Goryczka, T. Structure and Shape Memory Effect in Annealed Ni-Ti-Co Strip Produced by Twin Roll Casting Technique. *Solid State Phenomena* **154**, 59-64 (2009).
8. Isola, L. M. *y col.* Load-biased martensitic transformation strain of Ti₅₀-Ni₄₇-Co₃ strip obtained by a twin-roll casting technique. *Materials Science and Engineering: A* **597**, 245-252 (2014).
9. Ishida, A., Sato, M., Kimura, T. y Sawaguchi, T. Effects of Composition and Annealing on Shape Memory Behavior of Ti-Rich Ti-Ni Thin Films Formed by Sputtering. *Materials Transactions JIM* **42**, 1060-1067 (2001).
10. Miyazaki, S., Fu, Y. Q. y Huang, W. M. *Thin Film Shape Memory Alloys* (Cambridge University Press, New York, 2009).
11. Otsuka, W. y Wayman, C. M. *Shape Memory Materials* (Cambridge University, 1998).

-
12. Zhang, J. X., Sato, M. y Ishida, A. On the Ti₂Ni precipitates and Guinier – Preston zones in Ti- rich Ti – Ni thin films. *Acta Materialia* **51**, 3121-3130 (2003).
 13. Ishida, A., Sato, M. y Miyazaki, S. Microstructure of Ti-rich Ti-Ni thin films. *Proceedings of the 2nd International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies* **28A**, 161-166 (1997).
 14. Ishida, A., Sato, M., Takei, A. y Miyazaki, S. Effect of Heat Treatment on Shape Memory Behavior of Ti-Ni Thin Films. *Journal De Physique IV* **5**, 701-705 (1995).
 15. Gabry, B., LExcellent, C., No, V. H. y Miyazaki, S. Thermodynamic modeling of the recovery strains of sputter-deposited shape memory alloys TiNi and TiNiCu thin films. *Thin Solid Films* **372**, 118-133 (2000).
 16. Santamarta, R., Cesari, E., Pons, J. y Goryczka, T. Shape Memory Properties of Ni-Ti Based Melt-Spun Ribbons. *Metallurgical and Materials Transactions A* **35**, 761-770 (2004).
 17. Chen, C. H. y Lu, N. H. Improved functional stability of Ti-rich TiNi shape memory ribbon prepared by melt-spinning. *Journal of Alloys and Compounds* **819**, 152988 (2020).
 18. Ishida, A. y Sato, M. Microstructure and shape memory behaviour of annealed Ti_{51,5}Ni_(48,5-x)Cu_x (x=6.5-20.9) thin films. *Philosophical Magazine* **87**, 5523-5538 (2007).
 19. Li, J. *y col.* The microstructure of Ti-Ni-Cu shape memory thin films: a review. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* **38**, 143-158 (2022).

Conclusiones finales

Para este trabajo se han fabricado aleaciones con memoria de forma de NiTiCo en forma de láminas delgadas mediante la técnica de *sputtering*, utilizando diferentes blancos para generar láminas ricas en Ti con una concentración de Co de 1.2–2.7% at. Con el propósito de formar diferentes microestructuras a partir de las láminas amorfas, cada aleación fue tratada térmicamente a temperaturas entre 500 y 800 °C para su cristalización. En forma general, el estudio se centró en la caracterización termodinámica de las transformaciones martensíticas observadas y su relación con la microestructura. A continuación se detallarán los resultados más relevantes, haciendo foco en su importancia dentro de la literatura.

En primera instancia, se desarrolló un marco termodinámico adecuado para las transformaciones martensíticas termoelásticas inducidas térmicamente, utilizando los conceptos de trabajo de fricción y energía elástica acumulada. Para su formulación fue necesaria una revisión en profundidad de los parámetros termodinámicos que gobiernan la transformación y, por otra parte, de los trabajos existentes sobre el tema, que a menudo resultan poco fundamentados y confusos. Este desarrollo se aplicó para estudiar la relación entre la termodinámica de las transformaciones martensíticas presentes en láminas delgadas de $\text{Ni}_{46,2}\text{Ti}_{52,6}\text{Co}_{1,2}$ (% at.) y aspectos microestructurales, focalizando el análisis en el rol de los nanoprecipitados de Ti_2Ni y las zonas de Guinier-Preston (GP) sobre la transformación martensítica.

Se observó que la energía elástica acumulada decrece a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico debido a la desaparición de las zonas de GP, a una redistribución de los precipitados de Ti_2Ni y a una pérdida de la semicoherencia de los mismos con la matriz para mayores temperaturas del tratamiento. La estimación de los

valores máximos de la energía elástica acumulada resulta más adecuada usando las temperaturas de la transformación inversa debido a cierto grado de disipación de energía elástica durante la transformación directa.

Los valores del trabajo de fricción, asociados con la histéresis térmica, resultaron independientes de la temperatura del tratamiento térmico. Sin embargo, la disipación de energía elástica acumulada de la transformación $R \leftrightarrow B19'$ se tradujo en un aumento de la histéresis de cada muestra. Además, para mayores temperaturas del tratamiento térmico se observó una menor histéresis, producto de una menor disipación de energía elástica acumulada.

Finalmente, la extensión en temperatura de la transformación $R \leftrightarrow B19'$ inducida térmicamente reportada para aleaciones de base NiTi ricas en Ti se pudo explicar como un efecto del campo de tensiones introducido por las zonas de Guinier-Preston y los precipitados de Ti_2Ni , reflejado en los valores de energía elástica acumulada involucrados en la transformación martensítica.

A pesar de que la transformación martensítica pueda ser inducida púramente mediante un cambio de temperatura, en la mayoría de las aplicaciones como actuadores existe una fuerza externa aplicada sobre la aleación durante su transformación activada térmicamente. Por este motivo, se diseñó y llevó a cabo un dispositivo específico para realizar ciclos térmicos bajo carga en muestras de espesor reducido. El mismo ofrece un rango de trabajo de $-150-300$ °C y es capaz de sensar cargas de hasta 50 N. Este dispositivo permitió analizar otras características de la transformación martensítica, asociadas al comportamiento mecánico de las muestras.

Por este motivo, el modelo teórico desarrollado se extendió para contemplar la tensión σ como nuevo parámetro y se determinó su efecto en la energía elástica acumulada y el trabajo de fricción asociados a la transformación martensítica. Este nuevo modelo fue aplicado a los ciclos térmicos bajo carga realizados en láminas delgadas de $Ni_{46,3}Ti_{51,5}Co_{2,2}$ tratadas a 500 °C, aprovechando que en esta aleación las transformaciones $B2 \leftrightarrow R$ y $R \leftrightarrow B19'$ ocurren sin superponerse. Se analizó el comportamiento de las temperaturas de transformación con la carga y con los datos obtenidos se calcularon los trabajos de fricción y las energías elásticas acumuladas de las dos transformaciones.

El trabajo de fricción de ambas transformaciones presentó un comportamiento constante en el rango de tensiones analizado. La energía elástica acumulada calculada para la

transformación B2→R mostró una tendencia decreciente a con el aumento de la carga. Sin embargo, la energía elástica acumulada de la transformación R→B19' no mostró esta tendencia sino que su comportamiento se presentó similar a una constante en relación a la carga aplicada. La energías elásticas acumuladas obtenidas para las transformaciones inversas presentaron valores inferiores a las calculadas para las transformaciones directas, indicando nuevamente disipación de energía elástica.

Los ciclos térmicos bajo carga permiten estudiar el comportamiento de memoria de forma de este tipo de aleaciones. Por ese motivo, el dispositivo desarrollado también se utilizó para estudiar la respuesta mecánica de las láminas delgadas de Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7} (at. %) tratadas térmicamente a 500, 600 y 700 °C. Se discutió la relación entre las diferentes microestructuras y la transformación martensítica observada mediante mediciones de resistividad y los ciclos térmicos bajo carga mencionados.

Desde un punto de vista microestructural, la gran diferencia estuvo en que la muestra tratada a 500 °C presentó únicamente zonas de GP dentro de los granos de la fase matriz de NiTiCo, hecho no observado en láminas delgadas de NiTi. El resto de las muestras presentaron la formación de precipitados de Ti₂Ni dentro del grano con interfase semi-coherente con la matriz.

En cuanto al comportamiento mecánico, las mediciones suponen los primeros resultados observados en láminas delgadas de NiTiCo. La muestra tratada a 500 °C alcanzó mayores valores de deformación recuperable que las otras muestras, con deformación irreversible despreciable. Estas observaciones están directamente relacionadas con la presencia de las zonas de GP.

El límite de Sachs calculado para las tres muestras tuvo un valor cercano al 7.5 %, muy similar al que se tiene para una muestra con textura rándom. La deformación recuperable máxima de 5.7 % para la muestra tratada a 500 °C representa una respuesta prometedora, en contraste con los valores de 4.3 y 3.4 % obtenidos para las muestras tratadas a 600 y 700 °C, respectivamente.

Finalmente, la adición de Co a las láminas delgadas de NiTi ricas en Ti produce láminas con un comportamiento mecánico destacable, similar o mejor que el reportado para la aleación binaria. Se trata de un resultado importante porque la adición de Co posibilita un descenso controlado de las temperaturas de transformación, necesario para algunas aplicaciones.

Como conclusión general, los modelos desarrollados y los resultados obtenidos son importantes para un mejor entendimiento de las propiedades termodinámicas de las transformaciones martensíticas inducidas térmicamente en forma pura y, también, inducidas térmicamente y asistidas por una tensión externa. En particular, esto resulta fundamental para ampliar el conocimiento sobre las transformaciones martensíticas observadas en los materiales con memoria de forma.