

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**“CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE
ALEACIONES Ni-Ti Y Ni-Ti-Hf”**

Tesis que presenta

Aime Margarita Gutiérrez Peralta

para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias
en la Especialidad de
Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Directores de la Tesis:

Dr. Christian Iván Enríquez Flores

Dr. Joel Moreno Palmerín

CLASIF.. CG 00251
ADQUIS.. CG-266-331
FECHA: 22-October-2015
PROCED.. Jan-2015

ID: 224326-1001

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Unidad Querétaro por la formación académica y sus instalaciones proporcionadas.

A mi familia por su eterno amor y apoyo, por siempre escuchar y comprender mis sueños y decisiones. Mamá, Papá, Katy y Beto son lo más importante para mí, GRACIAS POR TODO.

A mis compañeros y amigos del CINVESTAV por compartir tantas experiencias académicas como personales. En especial a Viann, Aura y David gracias por su amistad.

Al Dr. Espinoza y mi grupo de trabajo (Francisco, Eleazar, Edgar, Platt) que fueron de gran apoyo, me brindaron sus conocimientos y amistad.

Al Dr. Martín Yáñez, Dr. Rafael Ramírez, Dr. Christian y Dr. Joel por su ayuda y tiempo invertido en la realización de esta tesis.

Al Dr. Ibrahim Karaman y la Universidad A&M en Texas, E.U.A. por las muestras proporcionadas para la elaboración de la tesis.

A los auxiliares: Ing. Carlos A. Ávila Herrera, Ing. Eleazar Urbina Álvarez, M. T. Rivelino Flores Farías, I. Q. María del Carmen Delgado Cruz, M. C. Adair Jiménez por su ayuda en la elaboración de esta tesis.

CONTENIDO

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

RESUMEN

ABSTRACT

CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	OBJETIVOS	3
1.2	ANTECEDENTES	4
CAPÍTULO 2	MARCO TEÓRICO	7
2.1	ALEACIÓN CON MEMORIA DE FORMA	7
2.2	ALEACIÓN Níquel –Titanio (NiTi)	11
2.3	PRECIPITADOS	14
2.4	ALEACIONES NiTi CON ADICIONES DE Hf	18
2.5	MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA	18
CAPÍTULO 3	METODOLOGÍA	28
3.1	MATERIAL	29
3.2	EQUIPOS	29
3.2.1	SEM-EDS	30
3.2.2	Difracción de Rayos X	33
3.2.3	Calorimetría Diferencial de barrido	37
3.2.4	Laser Flash	40
3.2.5	Dilatometría	43
3.2.6	AFAM	44
3.2.7	Nanoidentación	46

CAPÍTULO 4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1	SEM-EDS	51
4.1.1	SEM de aleación NiTi	51
4.1.2	EDS de aleación NiTi	52
4.1.3	SEM de aleación NiTiHf	55
4.1.4	EDS de aleación NiTiHf	57
4.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	58
4.2	DSC	62
4.4	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	66
4.5	DILATOMETRÍA	71
4.6	AFAM	74
4.6.1	Muestra NiTi-a	75
4.6.2	Muestra NiTi-b	77
4.1.3	Muestra NiTi-c	79
4.1.4	Muestra NiTiHf-a	81
4.6.5	Muestra NiTiHf-b	83
4.7	NANOINDENTACIÓN	85
CAPÍTULO 5	CONCLUSIONES	88
5.1	SEM-EDS	88
5.2	DRX	88
5.3	DSC	89
5.4	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	89
5.5	DILATOMETRÍA	90
5.6	AFAM	90
5.7	NANOINDENTACIÓN	91
REFERENCIAS		92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1. Proceso microscópico de memoria de forma.	8
Figura 2.1.2. Diagrama de la transformación de fases de SMA en función de la temperatura.	10
Figura 2.2.1. Diagrama de fase Ni-Ti.	13
Figura 2.2.2. Estructuras cristalinas presentes en la aleación NiTi.	14
Figura 2.3.1. Rutas posibles de transformación de fase en SMA.	18
Figura 2.5.1. Esquema básico de la técnica AFM.	19
Figura 2.5.2. Conceptos de CR-FM.	21
Figura 2.5.3. Esquema de CR-AFAM convencional.	22
Figura 2.5.4. Interacción de la punta y la superficie de la muestra.	23
Figura 2.5.5. Configuración de la técnica AFAM (Cinvestav-Qro.).	24
Figura 2.5.6. Esquema de la geometría del cantiléver.	25
Figura 2.5.7 Contacto mecánico Hertziano.	26
Figura 3.2.1 Esquema básico de SEM.	30
Figura 3.2.2. SEM ambiental Philip XL30 ESEM y Microsonda Electrónica JEOL (EPMA) JXA-8530F	32
Figura 3.2.3. Difracción de Bragg.	34
Figura 3.2.4. Representación esquemática de la técnica XRD.	35
Figura 3.2.5. Configuración Bragg-Brentano y configuración de Haz rasante esquema.	36

Figura 3.2.6. DRX Dmax2100.	37
Figura 3.2.7. Esquema de la técnica DSC.	38
Figura 3.2.8. DSC 822e MT.	39
Figura 3.2.9. Esquema del sistema Laser Flash.	41
Figura 3.2.10. Laser Flash LFA 1000.	42
Figura 3.2.11. Dilatómetro LINSEIS L75 Platinum.	43
Figura 3.2.12. Configuración del AFAM, Cinvestav Unidad Qro.	45
Figura 3.2.13. Representación esquemática del proceso de indentación y Curva carga-desplazamiento.	46
Figura 3.2.14. Nanoindentador IBIS.	49
Figura 4.1.1. Micrografías de la aleación NiTi.	51
Figura 4.1.2. Micrografías de la aleación NiTiHf.	56
Figura 4.2.1. Difractograma de la muestra NiTi-a.	59
Figura 4.2.2. Difractograma de la muestra NiTi-b.	59
Figura 4.2.3. Difractograma de la muestra NiTi-c.	60
Figura 4.2.4. Difractograma de la muestra NiTiHf-a.	60
Figura 4.2.5. Difractograma de la muestra NiTiHf-b.	61
Figura 4.3.1. Termogramas de la aleación binaria NiTi.	63
Figura 4.3.2. Termogramas de la aleación ternaria NiTiHf.	65
Figura 4.4.1. Gráfica de conductividad térmica-temperatura de la aleación binaria NiTi.	68
Figura 4.4.2. Gráfica de conductividad térmica-temperatura de la aleación	69

NiTiHf.

Figura 4.5.1. Termogramas de longitud-temperatura de NiTi obtenido por dilatometría. 72

Figura 4.5.2 Termograma de longitud-temperatura de la aleación NiTiHf-a obtenido por dilatometría. 73

Figura 4.6.1. Imágenes de la muestra NiTi-a obtenidas por AFAM. 75

Figura 4.6.2. Imágenes de la muestra NiTi-b obtenidas por AFAM. 77

Figura 4.6.3. Imágenes de la muestra NiTi-c obtenidas por AFAM. 79

Figura 4.6.4. Imágenes de la muestra NiTiHf-a obtenidas por AFAM. 81

Figura 4.6.5. Imágenes de la muestra NiTiHf-b obtenidas por AFAM. 83

Figura 4.7.1. Curvas de módulo de elasticidad- desplazamiento de la aleación NiTi. 85

Figura 4.7.2 Curva de módulo de elasticidad- desplazamiento de la aleación NiTiHf-a obtenida por la técnica de nanoindentación. 87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Condiciones para la obtención de la aleación NiTi.	29
Tabla 3.2. Condiciones para el análisis en DSC.	40
Tabla 4.1 Composición química obtenida por EDS de NiTi.	54
Tabla 4.2 Composición química obtenida por EDS de NiTiHf.	57
Tabla 4.3. Temperaturas de transformación de fases de la aleación NiTi.	64
Tabla 4.4. Propiedades térmicas de la aleación NiTi.	67
Tabla 4.5. Propiedades térmicas de la aleación NiTiHf.	70
Tabla 4.6. Resultados del módulo de elasticidad (E) conseguidos por la técnica de nanoindentación.	86

RESUMEN

La aleación de Ni-Ti, popularmente conocida como Nitinol, es un material inteligente debido a su capacidad única de memorizar su forma original incluso después de la deformación severa, es capaz de recuperar su forma inicial cuando se somete a ciertas condiciones térmicas. Este fenómeno se denomina como el comportamiento de memoria de forma, por esta razón las aleaciones con memoria de forma son muy atractivas para aplicaciones biomédicas, automotrices, aeronáuticas y electrónicas debido a su potencial uso. Las aleaciones NiTi generalmente están constituidas por dos fases, una llamada matriz y la segunda conocida como precipitados y al ser envejecidas, la cantidad de las partículas precipitadas, la morfología y su tamaño promueven cambios significativos sobre las propiedades del material.

El estudio de las aleaciones NiTi y NiTiHf se llevo a cabo a través de técnicas de caracterización convencionales para establecer el efecto de los precipitados sobre la propiedad de memoria de forma. El efecto de los precipitados a nivel nanométrico se realizo por medio del microscopio acústica de fuerza atómica en modo acústico, ya que permite observar cambios en las frecuencias de resonancia, las cuales están asociados de manera directa y proporcional a las propiedades mecánicas. Además por la variación de la amplitud se puede observar zonas con mayor cantidad de esfuerzos residuales y se puede conocer zonas con diferentes propiedades elásticas (matriz, precipitados e interfase) en las aleaciones. Este tipo de caracterización a nanoescala está escasamente reportada, por lo tanto la información reportada para este tipo de materiales inteligentes es mínima.

ABSTRACT

The Ni-Ti alloy, popularly known as Nitinol, is a smart material due its unique ability to memorize their original shape even after severe deformation; it is capable to recover their initial shape when subjected to certain thermal conditions. This phenomenon is termed as shape memory behavior, for this reason the shape memory alloys are very attractive for biomedical, automotive, aeronautical and electronics applications due to their potential use. The NiTi alloys are generally constituted by two phases, one call matrix and second one know as precipitates and being aged, the amount of particles precipitated, morphology and promote significant changes on the material proprieties.

The study of NiTi and NiTiHf alloys was conducted by conventional characterization techniques to establish the effect of precipitates on the shape memory property. The effect of precipitates at nanoscale was performed by the atomic force acoustic microscopy, allowing observing changes in the resonance frequencies, which are associated, directly proportional to the mechanical properties. Moreover the amplitude variation in the material can be seen areas with greater amount of residual stresses and could be found areas with different elastic properties (matrix, precipitates and interphase) in alloy. This type of characterization at nanoscale is reported rarely; hence the information reported for this type of smart materials is minimal.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El tema de las aleaciones con memoria de forma está básicamente concentrado en pocos especialistas en Japón, Estados Unidos y algunos en Europa. Las publicaciones y los estudios de estos materiales están dispersos y son muy variados, falta un modelo constitutivo que sea aceptado y compartido mundialmente.^[12]

El desarrollo de nuevos materiales o lograr que se mejore el desempeño de los actuales para satisfacer las necesidades o demandas de la sociedad. Es uno de los propósitos principales de la ciencia e ingeniería en materiales, con este fin el desarrollo, caracterización y producción de aleaciones con memoria de forma (SMA, Shape Memory Alloys) es una opción importante en la actualidad.

Las aleaciones con memoria de forma tienen el distintivo de tener la capacidad única de memorizar una forma predeterminada incluso después de una severa deformación ya que son capaces de volver espontáneamente a su forma original bajo determinadas condiciones térmicas. Este fenómeno se denomina como el comportamiento de memoria de forma, el cual puede ser activo tanto térmicamente como mecánicamente. Además las SMA's presentan otra notable propiedad, la superelasticidad que es la capacidad de deformarse de forma reversible a muy altos esfuerzos y recuperar la forma predeterminada después de la descarga. Éste tipo de aleaciones tienen un gran futuro en la industria aeronáutica, automotriz, electrónica y biomédica debido a sus características únicas que poseen, pues se pueden usar para generar forma o movimiento, e incluso almacenar energía. Actualmente se emplean para diseñar conexiones herméticas para conducciones hidráulicas y neumáticas, sistemas de control mecánico, activadores eléctricos y térmicos, aparatos médicos, fabricación de prótesis y en procesos especiales de soldadura.^[1, 10-12,14]

Los retos para el desarrollo de este tipo de materiales son significativos pero si se logran superar los resultados podrían ser apreciables. Algunas de las desventajas que se presentan en la producción de estas aleaciones: 1) La gran afinidad con el oxígeno; 2) La formación de fases que no presenten la propiedad de memoria de forma o superelasticidad; 3) Formación de precipitados por envejecimiento que reducen o dificultan la deformación termoelástica.

En años recientes, el estudio de las SMA's se ha enfocado en lograr aumentar las temperaturas de transformación martensítica, ya que las posibles aplicaciones se incrementarían. A la par se busca mejorar las propiedades de memoria de forma de SMAs de alta temperatura mediante: 1) laminado en frío más un tratamiento térmico de recocido; 2) adición de un elemento aleante (Hf, Zn, Pd, Pt); 3) tratamiento térmico de envejecido.^[1, 2, 11]

La formación de precipitados en la matriz de la aleación con memoria de forma puede ser perjudicial o favorable en el desempeño y aplicaciones. Si el tratamiento térmico de envejecido o tratamientos termomecánicos al que es sometido el material es controlado y correcto la presencia de los precipitados en la aleación cambiará la temperatura de transformación y las propiedades funcionales y mecánicas en forma benéfica.^[1-3, 5-7, 18]

Las demandas actuales de generar materiales y productos nanométricos ocasiona la necesidad de crear técnicas y equipos capaces de medir las propiedades y desempeño de los materiales en nanoescala. Esto es un gran reto también en la parte de la medición de propiedades mecánicas a escala nanométrica, como el módulo de elasticidad, adhesión y fricción. Se han desarrollado varias técnicas con este fin, incluyendo las basadas en la indentación, en ultrasonido y otros fenómenos físicos, pero todos estos métodos enfrentan limitaciones (geometría) y tienen desventajas (ensayos destructivos).^[23,24]

La posible obtención de la influencia de los precipitados en los materiales a escala nanométrica en cuanto a sus propiedades mecánicas probablemente es necesaria y atractiva para ampliar las aplicaciones y demandas existentes. Esta

caracterización de las propiedades mecánicas de aleaciones con memoria de forma en resolución nanométrica puede realizarse por medio del microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) con la variante de utilizar la resonancia de contacto punta-muestra que permite obtener mapas cuantitativos de módulos de elasticidad para así poder analizar los precipitados y la matriz de las aleaciones de manera precisa y rápida. ^[19, 20]

1.1 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de los precipitados en las NiTi y NiTiHf por medio de Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM, Atomic Force Acoustic Microscopy).

OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar la morfología y microestructura de las aleaciones por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x.
- Comprobar que las aleaciones NiTi y NiTiHf presentan propiedades de memoria de forma por medio de análisis térmicos (Calorimetría diferencial de barrido, Dilatometría y Conductividad térmica).
- Analizar las aleaciones a escala nanométrica por la técnica no convencional de AFAM y nanoindentación.

1.2 ANTECEDENTES

Los primeros descubrimientos del efecto memoria de forma fueron en la década de 1930. La primera observación del fenómeno de memoria de forma tuvo lugar en 1932 por parte del sueco Arne Olander al descubrir un comportamiento pseudoelástico en una aleación Au-Cd. ^[13]

En 1938, A. B. Greninger y V. G. Mooradian observaron en la aleación Cu-Zn a la fase martensítica aparecer y desaparecer cuando la temperatura aumentaba y disminuía.

El fenómeno básico del efecto de memoria dominado por el comportamiento termoelástico de la fase martensítica se informó ampliamente una década más tarde por Kurdjumov y Khandros (en el año de 1949) y sucesivamente por Chang y Read (en el año de 1951).

El gran salto en el estudio de las aleaciones con memoria de forma fue realizado hasta la década de los 60's, cuando W. Buehler y sus colaboradores dentro del laboratorio naval de artillería Estadounidense descubrieron el efecto de memoria de forma en una aleación equiatómica de níquel y titanio, a la cual llamaron Nitinol.

Las aleaciones que presentan el comportamiento de memoria de forma pueden clasificarse en: aleaciones base Fe, aleaciones no ferrosas como las base Cu, aleaciones base NiTi, los sistemas de aleaciones base un metal noble (Au o Pt) y aleaciones con memoria de forma no metálicas como cerámicos y polímeros. ^[1, 11]

A pesar de los esfuerzos de la comunidad científica para el desarrollo de las SMA's para aplicaciones comerciales, sólo unas pocas de las aleaciones con memoria de forma han encontrado un espacio en los mercados comerciales. En 2001, el 90% de las aplicaciones se basan en la aleación NiTi o aleaciones ternarias NiTiCu/Nb y otras aleaciones como CuAlNi, FeMnSi, NiTiZr, CuZr, NiAl,

también fueron introducidas en el mercado pero con potencial limitado. Mientras que las aleaciones base cobre como Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni están disponibles comercialmente; sin embargo, estas aleaciones exhiben menos estabilidad y son frágiles en comparación con Ni-Ti, por lo tanto, aunque son menos costosas han sido menos aceptadas. Otras aleaciones ternarias como NiTiPd /Hf/Zr están siendo investigadas como posibles aleaciones con memoria de forma para alta temperatura. [14, 20]

En la actualidad los estudios de las aleaciones con memoria de forma se centran en las aleaciones ternarias de los elementos: Ni, Ti, Fe, Cu, Zn, Al y Co, como base de las aleaciones y otros elementos aleantes tales como: Hf, Pd, Pt, V, B [1-8]. Se busca mejorar las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de las aleaciones, los procesos de producción y sobretodo elevar las temperaturas de transformación. [1, 11, 14]

La aleación más conocida y comercializada que presenta las características de memoria de forma es NiTi por tener propiedades funcionales y mecánicas deseables, y un precio accesible en comparación con otras de las aleaciones con estas características.

Las temperaturas a las cuales se llevan a cabo las transformaciones de fase. Son un indicador importante para el tipo de aplicación de las aleaciones con memoria de forma. Mientras que la visión tradicional de la transformación de fases que ocurre en las aleaciones NiTi con memoria de forma implica sólo una etapa de transformación de austenita (estructura B2) a martensita (estructura B19'), pero la influencia del trabajo en frío, es decir, la densidad de dislocaciones y la presencia de precipitados ricos en Ni contribuyen a una transformación más compleja de dos etapas, tres etapas o incluso cuatro, lo que modifica el comportamiento de transformación de fases como en el tiempo y temperaturas necesarios para la transformación. [14, 16-18]

A lo largo de las décadas, se han encontrado varios factores que influyen en las temperaturas de transformación. Entre ellos, los más importantes son: 1) el

porcentaje de Ni en la composición química de la aleación, 2) elementos de aleación ternaria, 3) precipitación de las aleaciones de NiTi ricas en Ni, 4) tratamiento térmico de envejecimiento, y 5) defectos puntuales y dislocaciones. [11, 14]

Los precipitados pueden ser elementos que modifiquen las temperaturas de transformación de fase de las aleaciones con memoria de forma pero durante la formación de estas partículas finas en la matriz también influyen en las propiedades mecánicas del material, pueden ocasionar un endurecimiento (envejecimiento) que aumentaría las propiedades mecánicas o un ablandamiento (sobreenvejecimiento) que las disminuiría. [19, 20]

Los estudios de propiedades mecánicas a escala nanométrica en aleaciones NiTi con memoria de forma son pocos y los realizados por Saton et al. [9] y Shaw et al. [10] se centran en la determinación del módulo de elasticidad por medio de la técnica de nanoindentación. La caracterización de este tipo de materiales por medio de la microscopia de fuerza atómica generalmente es morfológica, existe una amplia información sobre ello y no se obtienen a partir de ella las propiedades mecánicas. El estudio de las aleaciones por medio del microscopio de fuerza atómica es importante porque se podría conocer el efecto de los precipitados en las propiedades mecánicas a nanoescala y además en las aleaciones NiTiHf posiblemente se puede observar como modifica el Hf el comportamiento mecánico del material.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

En el siguiente capítulo se aborda el tema de aleaciones con memoria de forma y características, en especial la aleación NiTi y propiedades. Además de una breve explicación de la técnica de caracterización de propiedades mecánicas a nivel nanométrico por medio del Microscopio de Fuerza Atómica conocida como AFAM.

2.1 ALEACIÓN CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma son materiales que tienen la capacidad de recobrar su forma inicial o determinada incluso después de sufrir severas deformaciones. Esta característica se debe a la transformación de fase sólido-sólido que es un cambio en la estructura cristalográfica sin difusión, donde ocurre un reacomodo ordenado de átomos por causa de una deformación, esto sucede de la fase ausenita a la martensita o viceversa. ^[1, 11, 14]

Una transformación de fase, en general, es una alteración de la microestructura de un material, puede de ser por difusión atómica o solo un reacomodo atómico. Durante una transformación de fase el cambio puede ser de una fase estable a una fase metaestable o inversamente, como ocurre en este tipo de aleaciones. ^[19]

La fase metaestable es un estado de no equilibrio debido a que la velocidad para llegar al equilibrio es extremadamente lenta y pueden persistir indefinidamente experimentando sólo imperceptibles cambios a lo largo del tiempo. ^[19]

Las SMA's presentan propiedades de memoria de forma y superelasticidad. El efecto de memoria de forma es un fenómeno por el cual un material deformado puede recuperar su forma inicial después de ser calentado, la otra propiedad intrínseca de las aleaciones con memoria de forma es la superelasticidad que es un fenómeno isotérmico donde el material es capaz de recuperar grandes

cantidades de deformación hasta un 8% generada por un esfuerzo mecánico donde se genera la formación de martensita inducida. Estos dos comportamientos son el resultado de la transformación martensítica reversible-un mecanismo de transformación de fase de estado sólido sin difusión que puede ser activado por temperatura, deformación o campo magnético. [1, 2, 11, 14]

El fenómeno microscópico de memoria de forma comienza con la fase de alta temperatura o austenita que al ser enfriada se transforma a la fase martensita maclada y si esta fase metaestable es sometida a un esfuerzo causando una deformación, se obtiene martensita demaclada, pero si se vuelve a calentar el material por encima de cierta temperatura la aleación de nuevo presentará la fase austenita, este ciclo se observa en la figura 2.1.1.

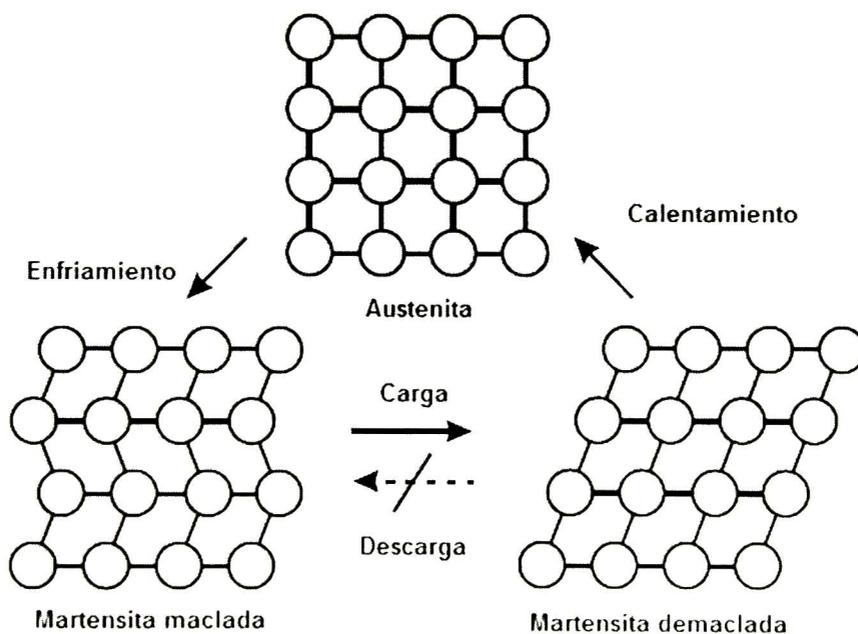


Figura 2.1.1. Proceso microscópico de memoria de forma.

La fase austenita es una solución intersticial que originalmente era empleada para nombrar una fase del acero, pero esta fase también está presente en otro tipo de aleaciones además de las ferrosas, un ejemplo son las aleaciones NiTi.

La fase martensita es una estructura de no equilibrio de la transformación de la austenita sin difusión con apariencia de láminas o de agujas, la martensita originalmente era empleada para nombrar un microconstituyente generado en el temple de aceros austenizados; al igual el término de transformación martensítica no sólo ocurre en el acero, sino en otros sistemas de aleaciones que se caracterizan por experimentar transformaciones sin difusión. ^[19]

La transformación de fase austenita-martensita que presentan las aleaciones con memoria de forma es por desplazamiento atómico, este tipo de transformaciones generalmente solo dependen de la temperatura y no del tiempo necesario para la transformación y como los movimientos para lograr el reacomodo de los átomos no son muy amplios es casi instantáneo. ^[14, 19]

La transformación martensítica se forma al enfriar la fase madre o austenita y para lograr obtener de nuevo la fase madre se debe volver a calentar la martensita, este tipo de materiales tienen una histéresis asociada a la transformación y hay un rango de temperatura donde coexisten las dos fases.

Las aleaciones con memoria de forma tienen cinco temperaturas principales durante las transformaciones de fase martensita a austenita o viceversa.

M_f : Por debajo de esta temperatura se tiene 100% martensita.

A_s : Comienzo de la transformación a la fase austenita.

A_f : Arriba de esta temperatura se tiene 100% austenita.

M_s : Comienzo de la transformación martensítica por enfriamiento.

M_d : Máxima temperatura a la que se puede producir la transformación martensítica por deformación.

en el material. De este modo, uno de los mayores desafíos consiste en el desarrollo de los procesos de producción adecuados que conduzcan a aleaciones que tengan las propiedades y características deseadas para la aplicación o producto. ^[11, 12]

Hoy 90 % de las nuevas aplicaciones están basadas en NiTi, NiTiCu y NiTiNb, pero otras aleaciones como CuAlNi o FeMnSi comienzan a introducirse en el mercado, también algunas como la NiAl o NiTi-Zr son potencialmente interesantes, pero con el inconveniente que han resultado extremadamente frágiles. Existen otras aleaciones en base platino con buenas propiedades de memoria de forma y con altas temperaturas de transformación pero son costosas. ^[11, 14]

Los componentes fabricados con SMA como el Nitinol (alambres, tubos, flejes, barras, láminas) siguen los mismos pasos de fabricación. Durante la producción del Nitinol el primer paso es alear los metales en vacío, después se trabajan en caliente y posteriormente se trabajan en frío; y nuevamente se tratan en caliente para finalizar el proceso de adiestramiento y conseguir las propiedades finales.

Los procesos siguientes son los necesarios para su terminado como el corte por láser o por chorro de agua abrasivo, soldadura y tratamientos superficiales; todos se aplican para producir el elemento final. ^[1, 2, 11, 12]

La aleación más destacada dentro de SMA's es la NiTi por su amplio uso actual y las características únicas que posee.

La aleación NiTi o también conocida como aleación Nitinol, es una aleación en proporciones casi equiatómica de Níquel (Ni) y Titanio (Ti) que tiene la propiedad de memoria de forma y superelasticidad debido a la transformación martensítica termoelástica entre una fase austenítica y una fase martensítica. La transformación martensítica termoelástica que produce la recuperación de forma

es el resultado de la necesidad de la estructura de la red cristalina para acomodarse en el estado de energía mínima dentro de una temperatura determinada. [1,2, 11-13]

Las propiedades de memoria de forma y superelasticidad hacen que sea un material capaz de recuperar una forma predeterminada después de haber sufrido una deformación macroscópica, y también puede ser deformado elásticamente hasta un 8-10%.

La histéresis térmica formada durante la transformación de fases, austenita a martensita o viceversa, de las aleaciones NiTi con memoria de forma tiene un ancho de 30 a 50 °C. [14]

Dentro de las características atractivas y funcionales de la aleación Nitinol es que cuenta con muy buenas propiedades eléctricas y mecánicas, resistencia a la fatiga y resistencia a la corrosión, esta última lo hace muy útil para ser empleado como biomaterial. [11-13]

Las aleaciones con memoria de forma NiTi tienen un comportamiento mecánico distinto en función de la fase. La austenita es la fase más dura y resistente, mientras la fase martensítica es fácilmente deformable y más blanda, siempre y cuando no contengan precipitados que podrían incluso invertir este comportamiento. [14]

Las aleaciones NiTi se basan en compuestos intermetálicos próximos a la composición equiatómica. La aleación NiTi posee un rango de equilibrio muy estrecho dentro del diagrama de fase Ni-Ti (Figura 2.2.1), que no se mantiene a temperatura ambiente y es fácil que aparezcan precipitados de otras fases como Ni₃Ti, NiTi₂ y Ni₄Ti₃, los cuales no presentan la transformación martensítica

termoelástica. La microestructura de las aleaciones NiTi equiatómicas se caracteriza entonces por una matriz de NiTi con precipitados dentro de ella. [1, 2, 18]

Ni-Ti

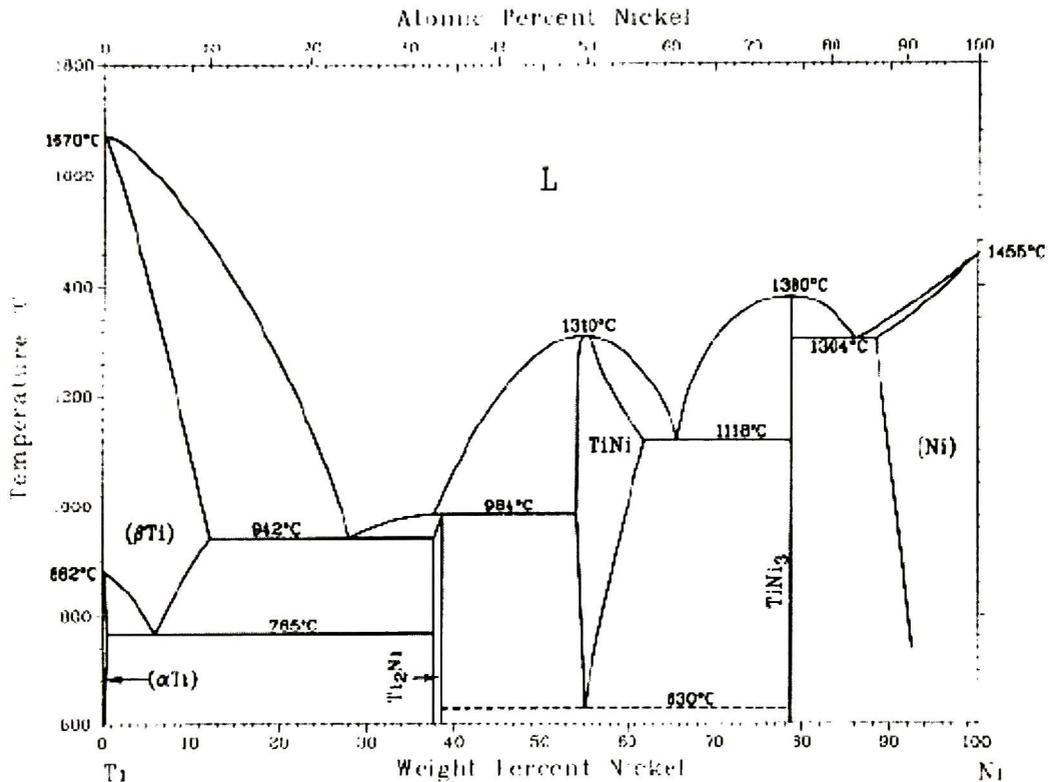


Figura 2.2.1. Diagrama de fase Ni-Ti según Binary Alloy Phase Diagrams, ASM Int, 1986, p. 1768.

En las aleaciones de NiTi, la simetría relativa entre las dos fases tiene como resultado una transformación termoelástica muy ordenada, donde los desplazamientos de los átomos individuales se pueden predecir con gran exactitud lo que finalmente produce un cambio de forma en una escala macroscópica.

La estructura cristalina de la martensita es monoclinica también llamada B19' por esta razón es relativamente menos simétrica en comparación con la estructura de

la fase austenita que es la estructura cristalina del CsCl tipo cúbica centrada en el cuerpo o B2 (Figura 2.2.2).^[11-14]

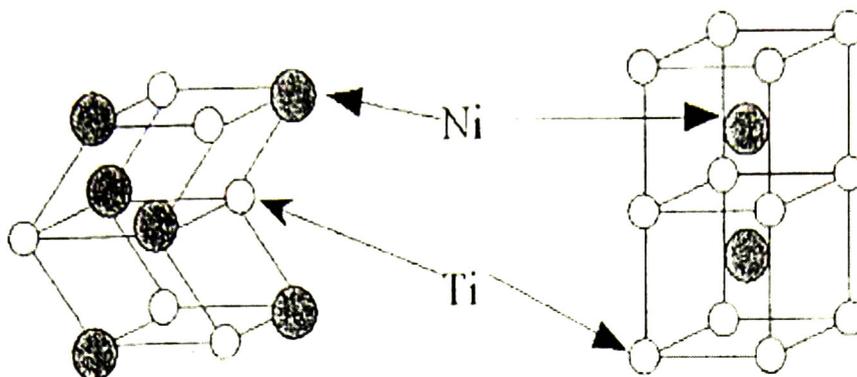


Figura 2.2.2. Estructuras cristalinas presentes en la aleación NiTi. La estructura de lado izquierdo es la monoclinica y la estructura de la derecha es la tipo CsCl.

2.3 PRECIPITADOS

Una de las vertientes actuales dentro del estudio de la aleación NiTi es lograr mejorar el desempeño y ampliar el uso; se está logrando al aumentar las temperaturas de transformación martensítica, al optimizar las propiedades por medio de la formación de precipitados durante el tratamiento térmico de envejecimiento que ayuda a fortalecer la matriz de la aleación y disminuye el contenido del elemento en mayor proporción en la matriz. Adicional al envejecimiento artificial de las aleaciones se agrega elementos aleantes que favorezcan al material. Otra forma de crear los precipitados es por procesos termomecánicos.^[1, 3-5, 11, 18]

Los precipitados son agrupaciones de átomos segregados generados por los cambios en la solubilidad sólida con la temperatura, estas partículas finas impiden el movimiento de las dislocaciones y endurecen al material.

Los tipos de precipitados que se pueden formar en el material dependen de la composición química, la temperatura del tratamiento térmico y la atmósfera del tratamiento térmico, en el caso de las SMA's debe ser inerte. Otro factor que se debe cuidar es el tiempo del tratamiento térmico. Ya que conforme incrementa el tiempo de envejecimiento se forman más zonas de precipitación y el tamaño de los mismos aumenta, con lo cual la aleación se vuelve más resistente, más dura y menos dúctil.

La presencia de los precipitados puede ser benéfica para el funcionamiento del material, en particular, en las aleaciones con memoria de forma. Para que esto suceda los precipitados deben ser coherentes con la matriz y esto ocurre cuando el precipitado tienen la misma estructura cristalina y parámetros que la matriz, estas dos fases podrían formar una interfase coherente de baja energía y esto posiblemente no afectará la propiedad de memoria de forma.^[19]

Los precipitados también pueden ser semicoherentes, es decir, el precipitado y la matriz tienen diferentes estructuras cristalinas y es difícil encontrar un plano en la red que sea común. Pero hay ciertas combinaciones de fases donde un plano de cada cristal es más o menos parecido, y si se elige una orientación relativa adecuada es posible formar una interfase semicoherente o coherente de baja energía.

Cuando ambas fases tienen diferentes estructuras cristalinas o cuando las dos redes están orientadas al azar, es muy improbable que se formen interfases coherentes o semicoherentes y el precipitado es incoherente. La interfase tendrá una elevada energía interfacial en todos los planos, y la forma que adquiere el precipitado será esférica o poliédrica.^[19]

En las aleaciones con memoria de forma se debe realizar un tratamiento térmico de homogeneizado y envejecido / temple controlado para que el crecimiento de los precipitados sea favorable, siempre cuidando que el tamaño de precipitado y la cantidad no sea muy grande para evitar que la aleación NiTi pierda sus propiedades de memoria de forma y su valor comercial.

La naturaleza de las fases que precipitan es una función de la composición y de los parámetros (temperatura y tiempo) del envejecimiento. Sin embargo, el impacto más importante es la composición química sobre todo el porcentaje del Ni debido a que las aleaciones de NiTi ricas en Ni al formarles precipitados se les disminuye el contenido de Ni en la matriz, por lo que la temperatura de transformación aumentan ya que el porcentaje de Ni es el que rige el rango de temperatura de transformación termoelástica. [3-8,11, 13, 15-17]

En las aleaciones NiTi ricas en Ti los precipitados también son ricos en Ti lo que ocasiona que el material sea más frágil y las temperaturas de transformación no aumenten. En la otra parte, la aleaciones NiTi ricas en Ni con una composición mayor a 50.6% Ni al someterse a reacciones de precipitación se generan fases metaestables como Ni_4Ti_3 , $NiTi_2$, Ni_3Ti_2 y Ni_3Ti que precipitan durante el tratamiento térmico de envejecimiento entre 300°C a 800°C. Los precipitados metaestables que se crean por envejecimiento habitualmente tienen la fase de Ni_3Ti_4 . [14-18]

Los precipitados no solo modifican las temperaturas de transformación, también cambian el comportamiento de memoria de forma y las propiedades funcionales y mecánicas de las SMAs, como el módulo de elasticidad. Las propiedades mecánicas alcanzan un valor máximo durante el tratamiento térmico de envejecimiento a una temperatura dada y, pueden disminuir gradualmente como consecuencia de un sobrevejecimiento. Este ablandamiento es consecuencia natural de la aproximación de la aleación al estado de equilibrio, al aumentar el tiempo de permanencia en el tratamiento térmico. Una aleación muy sobrevejecida sería como una aleación recocida. [19]

El tamaño de los precipitados es un parámetro crítico, dependiendo del tamaño se puede incrementar sustancialmente el esfuerzo crítico necesario para la deformación por deslizamiento atómico, esto lleva a fortalecer la SMAs y a la par, mejorar su límite elástico, aumentar la resistencia a la fatiga y dureza. Por parte

del efecto de memoria de forma si la orientación (coherencia) de los precipitados es la indicada se logra aumentar la relación de recuperación de fase a fase. [14-18]

Nishida et al. [16, 17] realizó estudios en aleaciones NiTi ricas en Ni con diferentes tratamientos térmicos de envejecimiento para investigar las transformaciones de fases. Sus observaciones sugirieron que tres fases, Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 y Ni_3Ti , precipitan en secuencia dependiendo de la temperatura (300°C-800°C) y el tiempo de envejecimiento. La fase Ni_4Ti_3 aparece a baja temperatura y tiempos cortos de envejecido, mientras que a temperaturas y tiempo de envejecido intermedio la fase Ni_3Ti_2 precipita. A temperaturas y tiempo de envejecido mayor la fase Ni_3Ti precipita. Además, durante el envejecimiento continuo los precipitados Ni_4Ti_3 previamente formados se disuelve en la matriz, mientras que la fracción volumétrica de los precipitados de la fase Ni_3Ti_2 incrementa y si se continúa con el envejecimiento aún más, los precipitados de Ni_3Ti_2 son reabsorbidos por la matriz y se sustituyen por precipitados de la fase Ni_3Ti .

La presencia de los precipitados Ni_3Ti_4 es el más importante para mejorar las características de memoria de forma, tanto en volumen como para películas delgadas en las aleaciones NiTi rica en Ni. Estos precipitados tienen una estructura cristalina romboédrica y forma lenticular regularmente se forman alrededor del límite de grano pero su distribución es heterogénea sobre la matriz de la aleación, además la presencia de los precipitados es la responsable que la transformación de fase sea en dos etapas B2 (austenita) a la fase R intermedia y de la fase R a la B19' (martensita), en vez de manera directa de B2 a B19'.

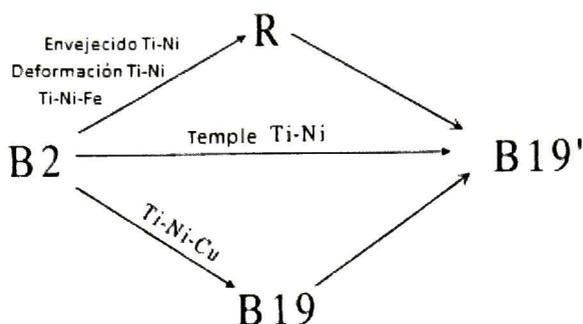


Figura 2.3.1. Rutas posibles de transformación de fase en SMA.

2.4 ALEACIONES NiTi CON ADICIONES DE Hf

Las aleaciones NiTiHf son consideradas como de alta temperatura, el tercer elemento aleante Hf en pequeñas concentraciones eleva las temperaturas de transformación martensítica pero la propiedad de memoria de forma no es muy favorecida por su incorporación (solo en un 3%) y no hay fortalecimiento de matriz apreciable. Para mejorar las propiedades mecánicas y funcionales también este tipo de aleaciones son sometidas al tratamiento térmico de envejecido para crear precipitados $(Ti+Hf)_3Ni_4$ a temperaturas alrededor de $850^{\circ}C$ con tiempos largos de tratamiento para que la matriz sea fortalecida. ^[1, 6, 8]

2.5 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

El AFM es un equipo que ha estado en constante desarrollo desde su invención en la década de los 80's, una de sus principales fortalezas en relación a otros equipos es que permite obtener diferentes tipos de propiedades de los materiales entre ellas las propiedades mecánicas utilizando las frecuencias de resonancia o modo acústico. ^[29]

El microscopio de fuerza atómica AFM es un instrumento que permite analizar y crear imágenes a escala nanométrica, se encuentra dentro de las técnicas de

microscopia de barrido por sonda (SPM, Scanning Probe Microscopy) que son capaces de medir las características y propiedades de la superficie produciendo un mapa topográfico con resolución atómica.

El AFM es una de las técnicas SPM más utilizadas a nivel global por la resolución, precisión, versatilidad y confiabilidad tiene diferentes modos de trabajo con los cuales se pueden obtener diferentes propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas o simplemente conocer la topografía del material. [25, 29]

El equipo consta de un cantiléver, uno de sus extremos tiene una sonda o punta que al ponerla en contacto con fuerza constante interaccionará con la superficie de la muestra. Un haz de laser que se enfoca sobre la superficie del cantiléver es reflejado por éste, la reflexión es medida por un arreglo de fotodiodos, los cuales permiten medir la deflexión del cantiléver y como consecuencia se puede calcular la fuerza de interacción punta-muestra, ver figura 2.5.1. Durante el barrido de la punta sobre la muestra, la fuerza se mantendrá constante y se podrá registrar el desplazamiento de la punta que luego es reportado como la topografía del material ya que son las diferentes alturas presentes en la superficie de la muestra. [12, 16]

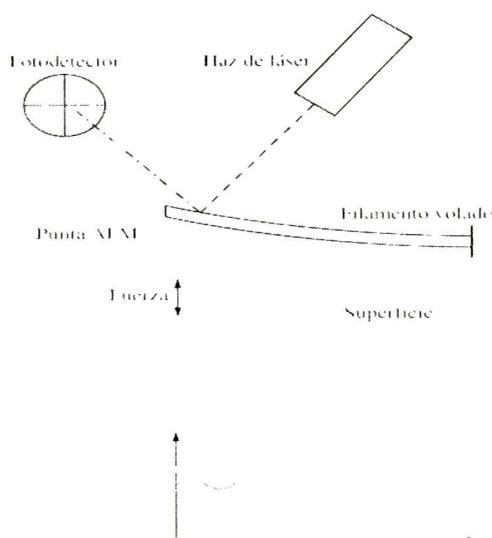


Figura 2.5.1 Esquema básico de la técnica AFM.

La técnica de AFM es una atractiva alternativa para la medición de las propiedades mecánicas debido a la resolución nanométrica y a la obtención de imágenes in-situ. Los métodos de microscopía de fuerza con resonancia en contacto (CR-FM, Contact Resonance Force Microscopy), están basados en la variación de la frecuencia de resonancia en contacto, estos métodos son llamados acústicos o ultrasónicos debido al intervalo (100 kHz- 3 MHz) de frecuencias utilizadas. Algunos de ellos son: microscopía de fuerza ultrasónica (UFM, Ultrasonic Force Microscopy), microscopía de fuerza heterodina, microscopía de fuerza atómica ultrasónica (UAFM, Ultrasonic Atomic Force Microscopy) y microscopía acústica de fuerza atómica (AFAM, Atomic Force Acoustic Microscopy). [22, 25-28]

El principio de CR-FM está basado en la excitación del cantiléver para que vibre en los modos de resonancia por medio de un transductor piezoeléctrico, el cual puede encontrarse unido a la muestra como se muestra en la figura 2.5.2. Cuando el cantiléver no está en contacto con la muestra, Fig. 2.5.2a, los modos de resonancia ocurren en específicas frecuencias (frecuencias de resonancia) que dependen de la geometría y las propiedades mecánicas del cantiléver. Durante el contacto punta-muestra, las frecuencias de resonancias varían debido a las propiedades mecánicas del material específicamente al módulo de elasticidad. En la figura 2.5.2c se muestra la primera frecuencia de resonancia en vibración libre del cantiléver, y que al contacto con la muestra, ésta se desplaza hacia una mayor frecuencia pero sin pasarse de la segunda frecuencia de resonancia en vibración libre. Las propiedades mecánicas de las muestras son deducidas de las frecuencias de resonancia en conjunto con apropiados modelos.

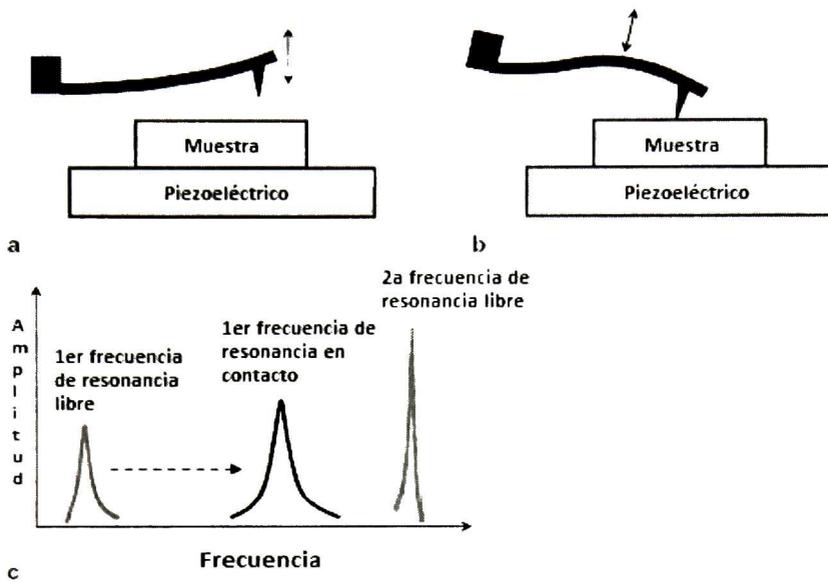


Figura 2.5.2. Conceptos de CR-FM. Obtención de frecuencias de resonancia libres del cantiléver *a* y frecuencias de resonancia en contacto (punta-muestra) *b*, *c* Espectro de frecuencias de resonancia.

Dentro de los métodos de CR-FM, se encuentra la técnica AFAM. La técnica está basada en excitar el cantiléver de un AFM en vibraciones flexurales y torsionales en resonancia cuando la punta está en contacto con la muestra. Esta técnica permite determinar el módulo de Young a partir de la rigidez del contacto punta-muestra con una resolución de GPa por medio de las frecuencias de resonancia del cantiléver que dependen del área de contacto y la rigidez del contacto punta-muestra. Ambos parámetros son función de la carga aplicada a la punta, el radio de curvatura de la punta, la geometría de la superficie y del módulo de Young del material y la punta.

En general, CR-AFAM está integrado por: un microscopio de fuerza atómica convencional, un amplificador Lock-in, un transductor piezoeléctrico, un generador de funciones y una computadora para la adquisición de datos, ver figura 2.5.3 La exactitud de CR-FM depende de: la sonda o punta, su geometría debe ser la más

simple posible para facilitar posterior análisis, y de la rigidez de contacto, k_N , entre punta-muestra. Por esta razón, el cantiléver usualmente empleado tiene una forma rectangular simple y la punta es un monocristal de silicio micromaquinado. [25]

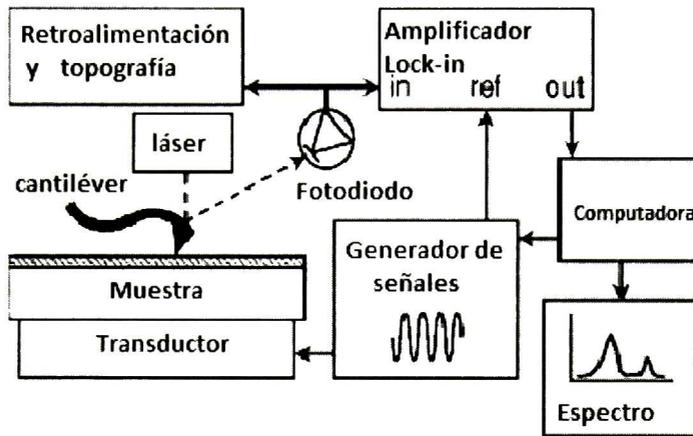


Figura 2.5.3. Esquema de CR-AFAM convencional.

En la imagen creada por AFAM, los pixeles que vibren con la misma frecuencia de resonancia poseen las mismas propiedades mecánicas y los pixeles que no vibren con esa frecuencia tendrán diferentes propiedades.

Durante los experimentos de AFAM, la punta del AFM está constantemente en contacto con la superficie de la muestra mientras el contacto punta-muestra vibra, ver figura 2.5.4. Las propiedades mecánicas punta-muestra en el área de contacto influyen en las condiciones de frontera mecánicas del cantiléver y las frecuencias de resonancia en contacto aumentan considerablemente en comparación a las frecuencias de resonancia libres. Esta variación de frecuencias es analizada para medir la rigidez normal y lateral de la superficie de la muestra, y la elasticidad de la muestra; mientras que el ancho de los picos de resonancia (Factor Q) es usado para medir viscoelasticidad. [28]

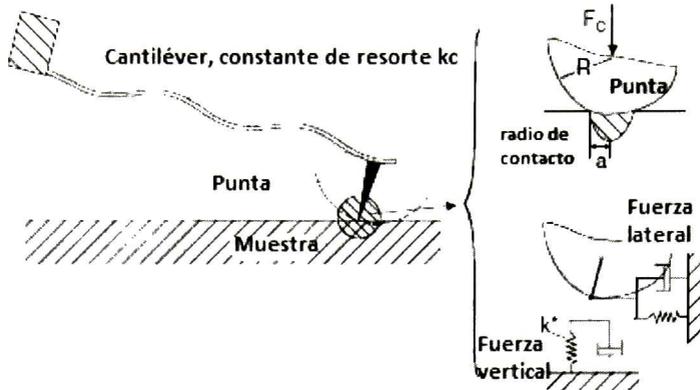


Figura 2.5.4. Interacción de la punta y la superficie de la muestra. En el lado derecho se observa el radio de contacto que se forma entre la punta-muestra y las fuerzas presentes en la medición con sus respectivas constantes de resorte.

El arreglo del AFAM ilustrado en figura 2.5.5, adquiere imágenes de mapeos acústicos de la amplitud del cantiléver en un intervalo de frecuencia de excitación cercanas a la frecuencia de resonancia. La imagen topográfica se adquiere simultáneamente con la acústica; pero esta configuración, se puede usar también para obtener espectros de vibración en contacto (AFAM Contact Resonance Spectroscopy) para determinar el modulo de Young.

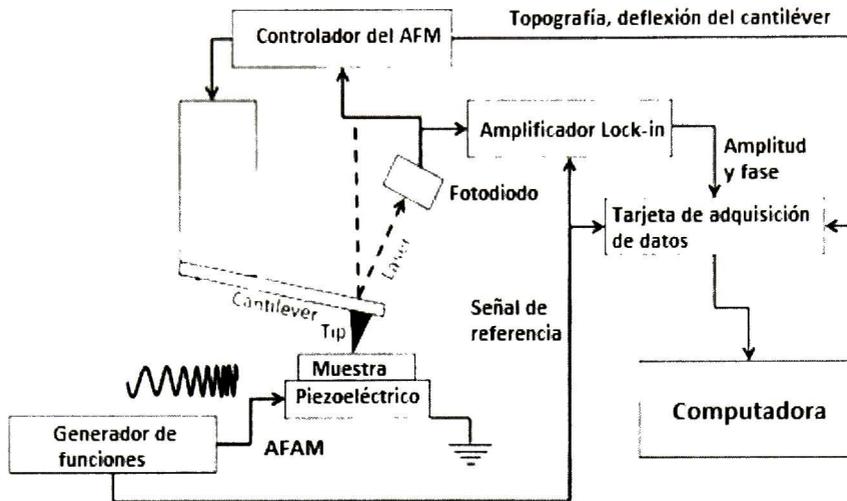


Figura 2.5.5. Configuración de la técnica AFAM (Cinvestav-Qro.).

La caracterización de la punta es necesaria para determinar la rigidez del contacto punta-muestra y se realiza con FEM para determinar los parámetros geométricos (longitud L , ancho superior w_1 , ancho inferior w_2 y espesor t), figura 2.5.6 a, y las constantes de resorte K_N y K_S , figura 2.5.6 b.

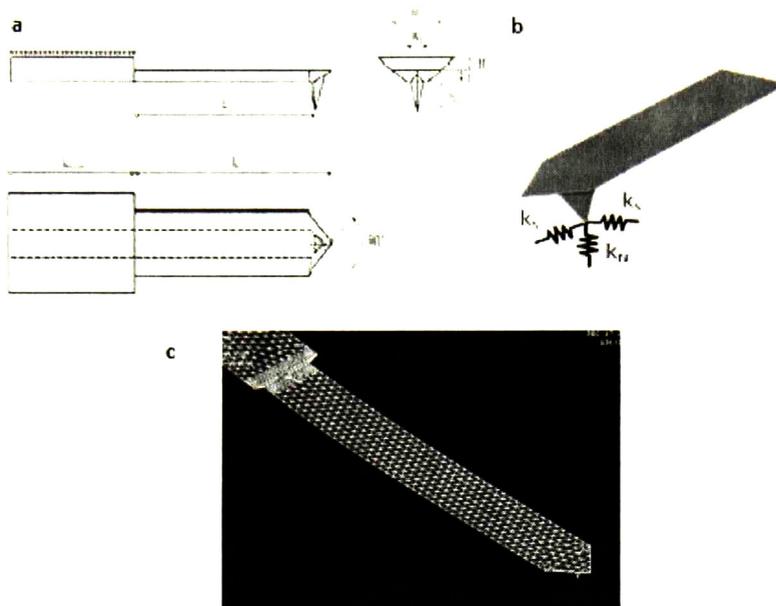


Figura 2.5.6. Esquema de la geometría del cantiléver, a Parámetros geométricos, b Constantes de resorte generadas durante contacto y c Cantiléver utilizado en simulaciones FEM.

Después de obtener los parámetros geométricos de la punta a través de las frecuencias experimentales libres se encuentra la relación de K_s/K_N con las frecuencias en contacto punta-muestra y los parámetros geométricos. Con la relación de las constantes de resorte se hace una base de datos de la rigidez de contacto, K_N , y las frecuencias de resonancia simuladas por FEM, las frecuencias experimentales y simuladas deben ser comparables; con ésta base de datos ya se pueden conocer las propiedades mecánicas del material. [24, 26, 27]

Para obtener las constantes elásticas de la superficie de la muestra a partir de la rigidez de contacto (punta-muestra) son necesarios modelos de contacto mecánico, por ejemplo el modelo de Hertziano con sus dos variantes, ver figura 2.5.7. El modelo de Hertz describe el contacto entre dos cuerpos elásticos,

generalmente anisotrópicos. En el caso más sencillo, los dos cuerpos (punta-muestra) son mecánicamente isotrópicos, la punta es considerada como una superficie plana y es representada como la mitad de una esfera con radio R , se muestran en la figura 2.5.7 a) y la otra variante es el contacto entre cilindro de radio a (punta plana) y una superficie plana, figura 2.5.7 b).^[24-28]

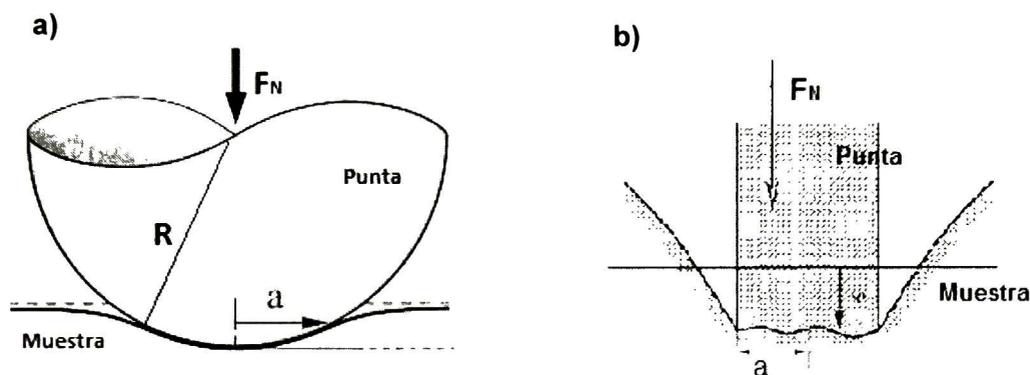


Figura 2.5.7. Contacto mecánico Hertziano. El contacto punta-muestra genera un área de contacto a y por la fuerza aplicada se puede conocer la rigidez de contacto, a) contacto de una semiesfera y una superficie plana y b) contacto de una punta plana (cilindro) y superficie plana.

En el caso del contacto entre la punta del AFM y la muestra se genera un contacto del tipo b (contacto de punta plana y superficie plana). Si una fuerza normal F_N es aplicada, se forma un área de contacto plana a_c , ésta área es igual área de la base del cilindro. El área de contacto plano es constante.

La fuerza normal F_N es obtenida por la deflexión estática del cantiléver, d , al multiplicarla con su constante de resorte ($F_N = dk_c$). La rigidez de contacto normal k^* es:

$$k^* = 2a_c E^*, \quad (1)$$

E^* es el módulo de elasticidad reducido que combina las propiedades elásticas de la punta y la muestra, con la siguiente relación:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (2)$$

Donde E_t , E_s , ν_t , ν_s son el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson de la punta y muestra, respectivamente. Pero como la punta del AFM está hecha de silicio cristalino y el material del soporte de la punta son elásticamente anisotrópicas, se debe reemplazar el módulo de elasticidad reducido isotrópico ($E/(1-\nu^2)$) por el módulo de indentación que se obtiene numéricamente a partir de la constante elástica de un solo cristal:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{M_t} + \frac{1}{M_s} \quad (3)$$

Donde M_s y M_t son los módulos de indentación de la muestra y la punta, respectivamente. ^[19-24]

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

La caracterización microestructural de las aleaciones de NiTi envejecidas a diferentes tiempos y temperaturas, se llevo a cabo mediante microscopia electrónica de barrido con la finalidad de identificar la presencia de precipitados, su morfología y distribución. Mediante el análisis por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) se determino de manera cualitativa y semicuantitativa la composición química en la fase matriz y los precipitados. Así mismo se llevo a cabo el análisis por difracción de rayos X con la finalidad de complementar los resultados obtenidos en microscopia electrónica de barrido en la identificación de la fase matriz y de los precipitados de (NiTi o NiTiHf), entre otras (Ni_3Ti_4 , NiTi_2 , Ni_3Ti).

Para determinar si las aleaciones NiTi tratadas térmicamente a diferentes tiempos y temperaturas cumplen con las propiedades de memoria de forma, se realizaron estudios por DSC (Differential Scanning Calorimetry), para conocer las temperaturas de transformación de la fase martensita a austenita y viceversa. Por su parte, el estudio de la difusividad térmica mediante el equipo de Thermal Flash permitió observar su comportamiento con respecto a las fases presentes. Las propiedades mecánicas como el modulo de elasticidad a nivel manométrico se determino mediante la técnica de nanoindentación. Por último se utilizo la técnica de AFAM para determinar la variación de las propiedades mecánicas con respecto a la matriz y los precipitados.

3.1 MATERIAL

Las aleaciones fueron proporcionadas por el grupo de trabajo del Dr. Ibrahim Karaman de la Universidad A&M en Texas, E.U.A. las cuales se obtuvieron por medio de fusión en atmosfera controlada, obteniendo bloque de tamaño pequeño por cada aleación. Se fabricaron un total de 5 aleaciones con diferentes composiciones. Las cuales se muestran en la tabla 3.1. así como las condiciones de tratamiento térmico a las que fueron sometidas.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (at. %)	TRATAMIENTO TÉRMICO DE HOMOGENIZADO	ENVEJECIDO
NiTia	Ni 52% Ti 48%	850°C /1hr	400°C /24 hrs
NiTib	Ni 52% Ti 48%	850°C /1hr	550°C /10 hrs
NiTic	Ni 52% Ti 48%	800°C /1 hr	550°C /10 hrs
NiTiHfa	Ni 50.3% Ti 29.7% Hf 20%	900°C/1hr/temple con agua	600°C /10h/temple con agua
NiTiHfb	Ni 50.3% Ti 29.7% Hf 20%	900°C/1hr/temple con agua	700°C-100°C/ 48 hrs/ enfriado en el horno

Tabla 3.1. Condiciones para la obtención de las aleaciones NiTi.

La variación de la temperatura de tratamiento térmico de envejecido muestra el efecto que tiene en la formación de los precipitados y en las propiedades del material.

3.2 EQUIPOS

3.2.1 SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electronic Microscope), ver figura 3.2.1 ,consta de: un cañón de electrones, un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir el diámetro del haz de electrones producido en el cañón, un sistema de barrido que permite que el haz de electrones focalizado recorra la superficie de la muestra, uno o varios sistemas de detección que registra el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra para después transformarla en una señal eléctrica y un sistema de bombas capaces de producir el vacío necesario para el funcionamiento del equipo.

[30]

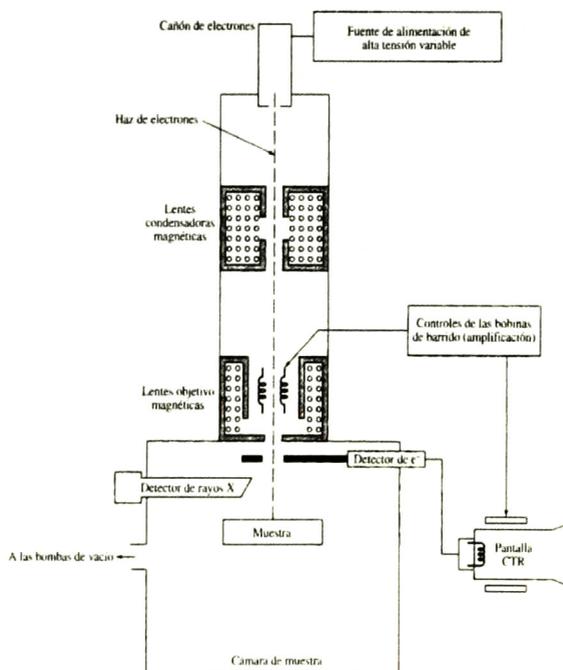


Figura 3.2.1. Esquema básico de SEM.

retrodispersados y rayos x, entre las más importantes. Si las señales producidas son correctamente captadas por los detectores proporcionan información valiosa de la muestra.

La señal de los electrones secundarios genera una imagen de la morfología superficial del material, en tanto, los electrones retrodispersados crean una imagen cualitativa de zonas con diferente número atómico medio (las zonas más oscuras en las imágenes tienen un número atómico menor) y los rayos X producidos son capaces de generar espectros para conocer la composición química de los elementos en la muestra. ^[20, 32]

Los microscopios electrónicos de barrido actuales cuentan con detectores de energía dispersiva de rayos X que facilitan el análisis químico de la muestra. Esta técnica complementaria se conoce como espectroscopia de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), este análisis por rayos X es una extensión natural de la capacidad del SEM debido a los electrones que se emplean para formar la imagen; también son capaces de crear rayos X característicos de la muestra. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se generan rayos X específicos de los elementos del material. Éstos son detectados y por medio de ellos se deduce la composición de la muestra a partir de las longitudes de onda bien conocidas de los rayos X característicos de los elementos. ^[20]

Con el estudio de las aleaciones de NiTi por medio de SEM-EDS se generaron imágenes que permitieron observar la morfología de la matriz y precipitados formados por el tratamiento térmico de envejecido y conocer la composición química de los mismos.

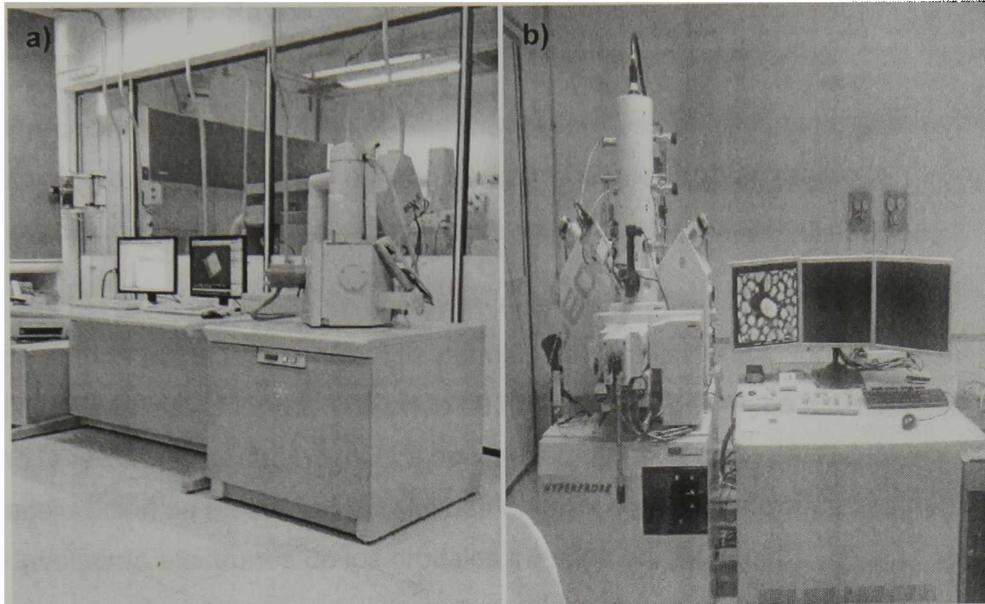


Figura 3.2.2. a) SEM ambiental Philip XL30 ESEM y b) Microsonda Electrónica JEOL (EPMA) JXA-8530F.

El Microscopio Electrónico de Barrido y Microsonda Electrónica JEOL, figura 3.2.2, para microanálisis (EPMA) JXA-8530F con espectros EDS fueron los equipos utilizados en la medición de las aleaciones base Ni.

3.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD, X-Ray Difracción) es una técnica no destructiva ampliamente empleada en el estudio de los materiales que proporciona información sobre la composición química y la estructura cristalográfica.

Los efectos de la difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide en una estructura con arreglo periódico donde la distancia interatómica es casi la misma que la longitud de onda de la radiación. Los rayos X se definen como la radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que involucran electrones de los orbitales internos del átomo. ^[35]

Cuando un haz de rayos X enfocado interactúa con la muestra se produce una interferencia de las ondas dispersadas por los átomos; esta interferencia puede ser destructiva, es decir, se anulan las ondas esto ocurre con mayor frecuencia pero en ciertas direcciones la interferencia se refuerza (constructivas) dando como resultado patrones de difracción.

Si el haz de rayos X incide en la muestra y es difractado se puede medir la distancia entre los planos cristalográficos que constituyen la muestra por medio de la Ley de Bragg, la cual está expresada por:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4)$$

donde n es un entero, λ es la longitud de onda del haz incidente (rayos X), d es la distancia entre los planos atómicos adyacentes y θ es el ángulo con el que incide el haz, ver figura 3.2.3.

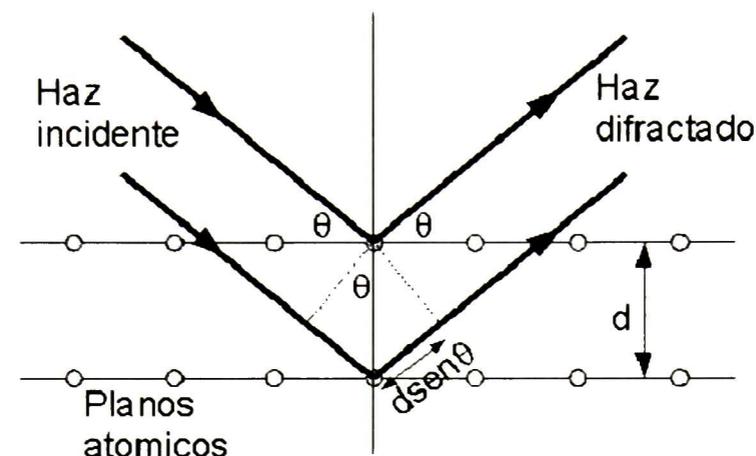


Figura 3.2.3. Difracción de Bragg.

En el patrón de difracción de rayos X se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: la geometría de las direcciones de difracción (determinadas por el tamaño y forma de la celda unitaria) da información sobre el sistema cristalino y, por otro lado, la intensidad de los rayos difractados que están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y sus posiciones en la red, al ser medida se conoce la estructura interna del cristal.

La simetría del difractograma corresponde a la simetría presente en el empaquetamiento atómico de la muestra. El patrón de difracción constituye una evidencia del arreglo periódico repetitivo en los materiales cristalinos. ^[35, 36]

Los difractogramas obtenidos son comparados en una base de estándares para determinar cual estructura o fase está presente en la muestra analizada.

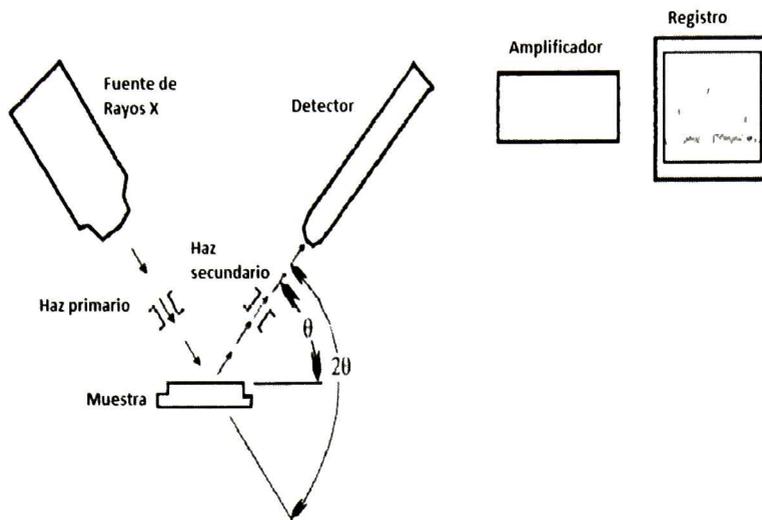


Figura 3.2.4. Representación esquemática de la técnica XRD.

Figura 3.2.4 se muestra un esquema de un difractómetro de rayos x. Existen diferentes configuraciones ópticas y tipos de difractómetros dependiendo de la naturaleza de las muestras. Por ejemplo: la configuración Bragg-Brentano (polvo o muestras planas) y Haz rasante (recubrimientos con poco espesor o películas delgadas), por mencionar los más utilizados, ver Figura 3.2.5. [33]

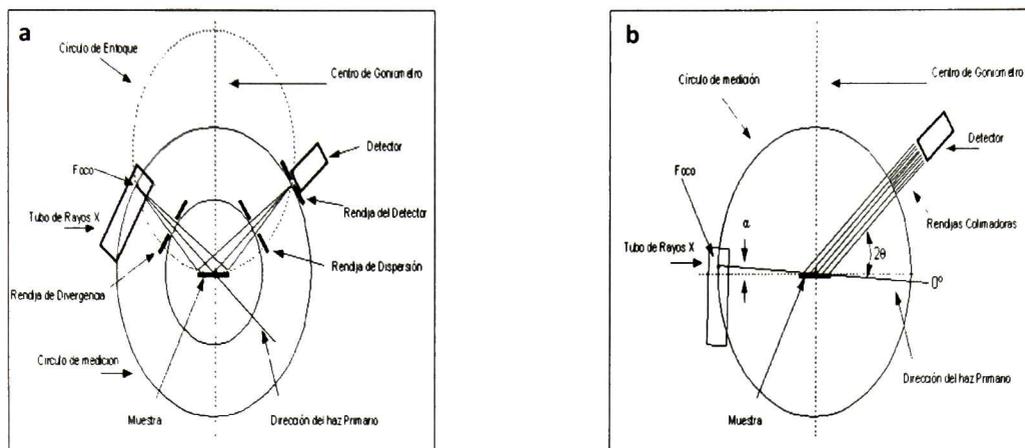


Figura 3.2.5. a Configuración Bragg-Brentano y configuración de Haz rasante esquema.

Las aplicaciones de la técnica de XRD son muy amplias: identificación de fases (búsqueda-coincidencia con estándares), tamaño de cristalita, investigación de fases de altas y bajas temperaturas, determinación de parámetros de nuevas celdas unitarias, tamaño de grano, medición de la pureza de la muestra, descubrimiento de nuevas fases; entre las más importantes.

Con esta técnica de caracterización se conocen las fases presentes en las aleaciones NiTi. El equipo empleado fue el Difractómetro de rayos X de Rigaku, modelo Dmax2100 (figura 3.2.6).

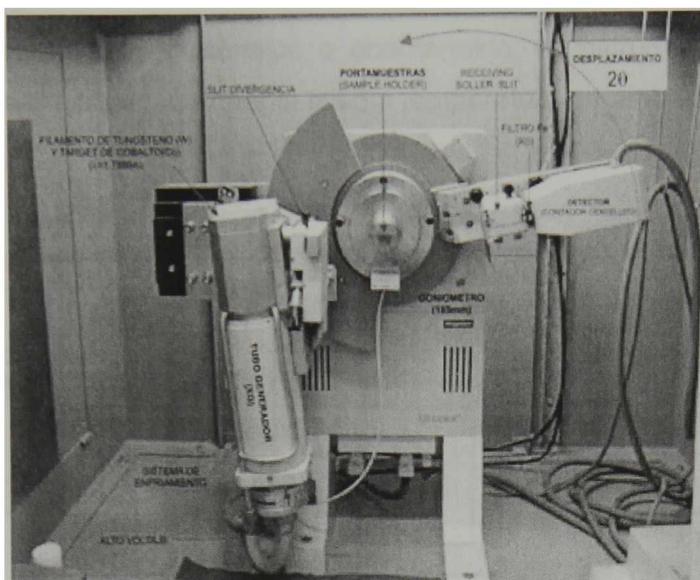


Figura 3.2.6. DRX Dmax2100

3.2.3 Calorimetría Diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) es una de las técnicas experimentales térmicas más utilizadas en la actualidad para la caracterización de materiales por su alta sensibilidad y rapidez de análisis. El propósito de los instrumentos térmicos diferenciales como el DSC es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que ocurre entre una referencia y la muestra cuando ambas se calientan. [22, 23]

La técnica experimental de DSC cuenta con dos cápsulas como se muestra en la figura 3.2.7 Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra llamada referencia generalmente está vacía. Se calientan individualmente cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia, por lo que se puede medir directamente la diferencia de flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Es decir, cuando

tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. [22, 23]

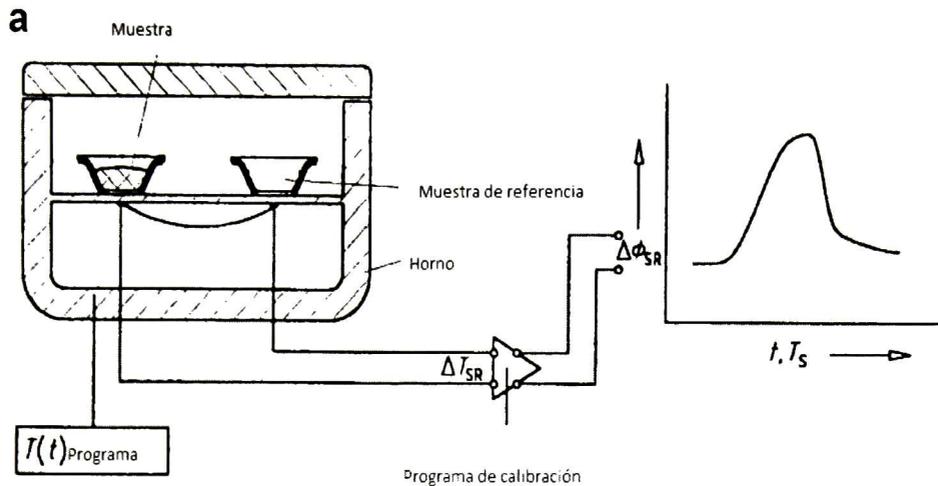


Figura 3.2.7. Esquema de la técnica DSC.

En teoría por medio del DSC se pueden medir todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía. Entre las diversas utilidades de esta técnica se encuentran las siguientes: [30, 31]

- Capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

La técnica DSC permite analizar los cambios de energía de los materiales, en el caso de las SMAs puede comprobar la transformación de fases martensita-

austenita y viceversa al determinar las temperaturas de transformación de estas fases y esto prueba que la aleación presenta propiedad de memoria de forma.

El equipo utilizado en el análisis es Calorímetro Diferencial de Barrido DSC 822e MT (Intervalo de temperatura: -65°C a 700°C).

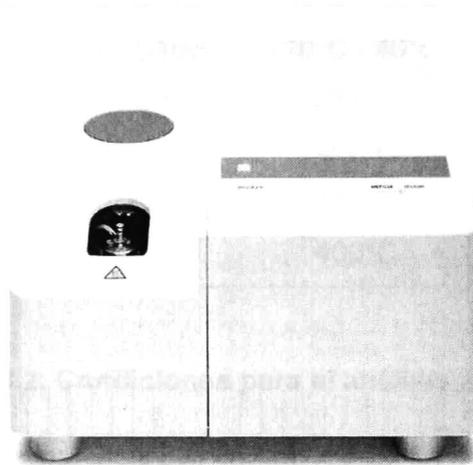


Figura 3.2.8. DSC 822e MT

Las láminas de cada aleación fueron cortadas para obtener un pedazo pequeño para el análisis en DSC.

Las condiciones de medición en DSC se muestran en la siguiente tabla 3.2.

Muestra	Intervalo de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Intervalo de Ms-Mf reportados	Intervalo de As-Af reportados	Crisol
NiTia	-20°C-150 °C	10 °C/min	-10°C - 40°C	60°C-100°C	Aluminio
NiTib	-20°C-150 °C	10 °C/min	-10°C - 40°C	60°C-100°C	Aluminio
NiTic	-20°C-150 °C	10 °C/min	-10°C - 40°C	60°C-100°C	Aluminio
NiTiHfa	200°C-650°C	10 °C/min	200°C-400°C	400°C-600°C	Alúmina
NiTiHfb	200°C-650°C	10 °C/min	200°C-400°C	400°C-600°C	Alúmina

Tabla 3.2. Condiciones para el análisis en DSC.

3.2.4 Laser Flash

La conductividad térmica λ (W/cm K) describe el transporte de energía, en forma de calor, a través de un cuerpo con determinada masa como resultado de un gradiente en la temperatura.

La difusividad térmica a (cm²/s) es una propiedad específica de cada material para caracterizar la conducción de calor en condiciones no estacionarias. Esta propiedad describe que tan rápido un material reacciona a un cambio de temperatura. ^[37]

La técnica utilizada para el análisis de las propiedades térmicas de difusividad y conductividad térmica es el Laser Flash, figura 3.2.9. Para la medición se debe colocar la muestra en el robot de muestras, situado en el horno. Luego se programa la temperatura deseada y al llegar a ésta se mantiene para la posterior medición. Durante la medición se irradia la superficie de la muestra con un pulso

de energía programado (láser o xenón flash). Este pulso de energía provoca un aumento de temperatura homogéneo en la superficie de la muestra y este incremento se mide con un detector IR de alta velocidad y se calculan los valores de la difusividad térmica con el aumento de la temperatura respecto al tiempo. [38]

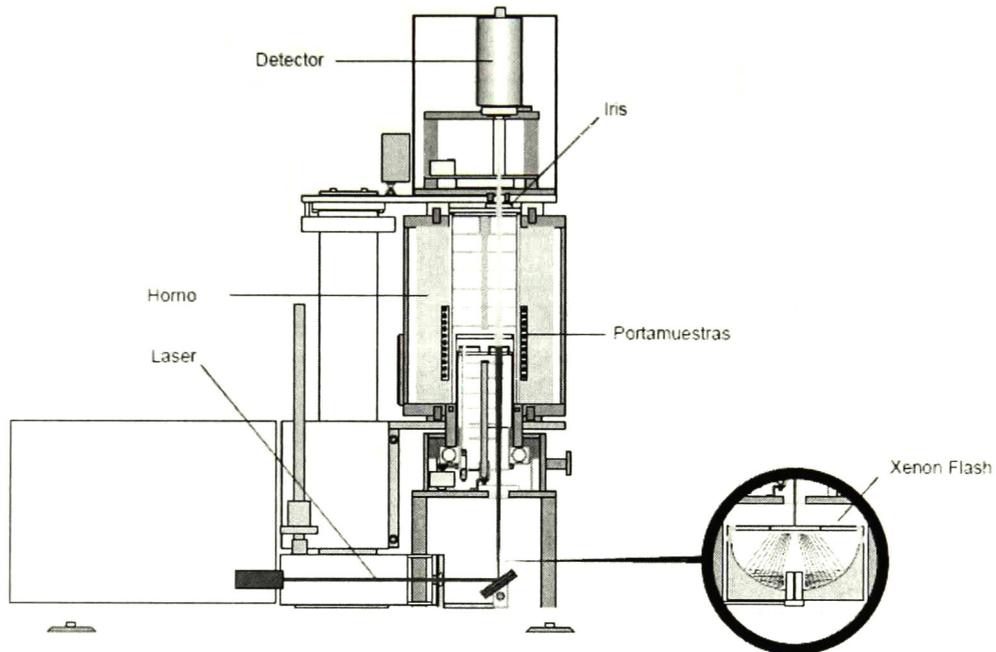


Figura 3.2.9. Esquema del sistema Laser Flash.

La señal de medición resultante calcula la difusividad térmica a , y en la mayoría de los casos el Calor Específico C_p e identificando la densidad ρ de la muestra se puede calcular la conductividad térmica por medio de la relación: [37]

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot a(T) \cdot C_p(T) \quad (5)$$

El equipo utilizado en las mediciones fue el Laser Flash LFA 1000 de LINSEIS Thermal analysis.



Figura 3.2.10. Laser Flash LFA 1000

La determinación de la densidad de las aleaciones se realizó por el principio de Arquímedes.

3.2.5 Dilatometría

La dilatometría es una técnica en la cual la dimensión de un material bajo carga despreciable se mide como función de la temperatura mientras el material es sometido a un programa de temperatura controlada en una atmósfera específica.

Las aleaciones NiTi se analizaron con el dilatómetro LINSEIS L75 PT, figura 3.2.11, con este sistema se puede determinar con precisión el comportamiento expansivo de sólidos, líquidos y pastas para una gran variedad de aplicaciones. El diseño vertical permite analizar materiales de expansión baja o ultrabaja, debido a que el diseño vertical "Fricción cero" garantiza resultados de medición superiores. Este dilatómetro es capaz de desempeñarse bajo vacío y atmósferas reductoras y oxidantes.

Algunas de las propiedades físicas que se pueden medir con la técnica de dilatometría son: Expansión térmica lineal, Temperatura de sinterización, Transformaciones de fases, Puntos de reblandecimiento, Temperaturas de descomposición, Temperaturas de transición de vidrio.

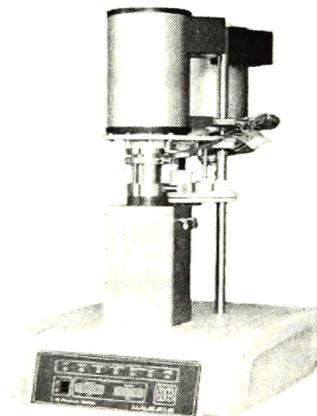


Figura 3.2.11. Dilatómetro LINSEIS L75 Platinum.



3.2.6 AFAM

El Microscopio de Fuerza Atómica es un instrumento de caracterización muy versátil, uno de sus modos en contacto llamado AFAM permite determinar el módulo de Young a partir de la rigidez del contacto punta-muestra por medio de las frecuencias de resonancia del cantiléver que dependen del área de contacto y la rigidez del contacto punta-muestra. En las mediciones se debe excitar al contacto punta-muestra para que vibre en los modos de resonancia por medio de un transductor piezoeléctrico.

La forma de medición por medio de AFAM en Cinvestav Unidad Querétaro es: obtener las frecuencias de resonancia en libre del cantiléver, después se obtienen las frecuencias de resonancia en contacto (punta-muestra), la muestra se acopla al piezoeléctrico para excitar el material con barrido de frecuencias, posteriormente esta señal es convertida en una onda mecánica a través del piezoeléctrico y estas vibraciones son transmitidas al cantiléver vía el sensor de la punta. Las vibraciones del cantiléver se miden por un arreglo de cuatro fotodiodos, estas son capturados y filtrados por un amplificador Lock-in. Esta excitación se debe hacer en un intervalo de frecuencias cercana a la frecuencia de resonancia para maximizar los valores obtenidos en la medición de deflexión, amplitud y fase.

[13, 20-27]

Después se debe modelar el cantiléver por FEM para conocer sus parámetros geométricos (longitud L , ancho superior w_1 , ancho inferior w_2 y espesor t), figura 2.11a, y las constantes de resorte K_x , K_y y K_z , figura 2.11b, se utilizan las frecuencias de resonancia en libre experimentales. Cuando las frecuencias de resonancia experimentales y simuladas sean comparables la modelación determina, y los resultados se utilizan para generar una base de datos de frecuencia de resonancia contacto vs K_N . Con esto, ya se puede saber la rigidez de contacto. Con los mapeos de rigidez de contacto se pueden obtener los módulos de elasticidad, ver Capítulo 2.

La técnica AFAM obtiene imágenes de mapas cualitativos del módulo de elasticidad de los materiales. En las aleaciones NiTi las imágenes adquiridas muestran la matriz y los precipitados presentes con la variación en las frecuencias de resonancia.

En las mediciones por AFAM se debe configurar el AFM como se muestra en la figura 2.10, y esta configuración se integra por: un Nanoscope IV Dimensión 3100 marca Veeco, un módulo de acceso de señales (SAM) que se utiliza para la entrada / salida de señal al AFM. La señal de fotodiodo no filtrada entra a un amplificador Lock-in de alta frecuencia HF2LI de Zurich Instruments, el generador de funciones HP / Agilent 33120A produce la señal de excitación y la tarjeta de adquisición DAQ NI-PCI-6133 de National Instruments se utiliza para la adquisición de datos.

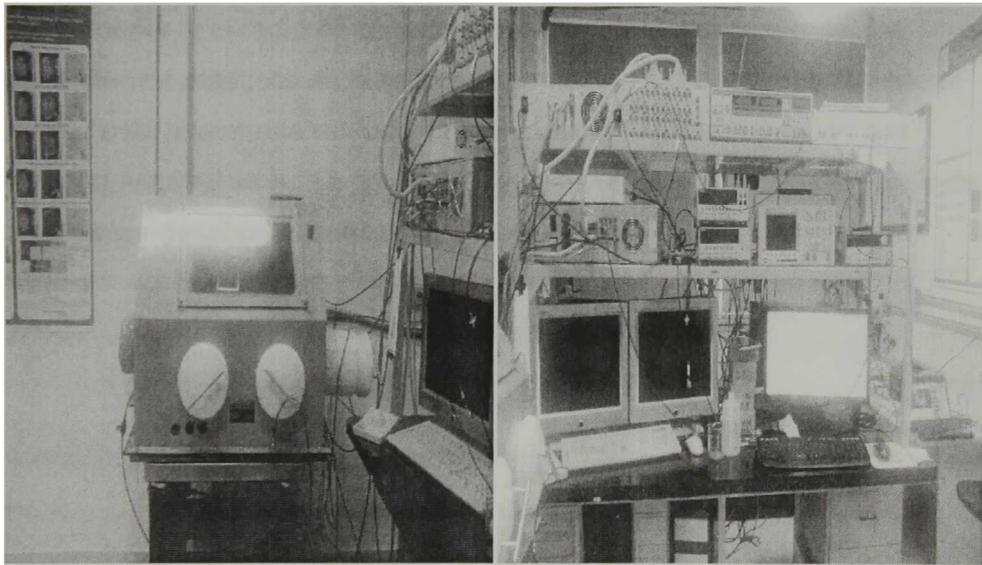


Figura 3.2.12. Configuración del AFAM, Cinvestav Unidad Qro.

3.2.7 Nanoindentación

La técnica de nanoindentación consiste en presionar un cuerpo rígido (indentador) sobre la superficie de la muestra, controlando simultáneamente la fuerza aplicada y la profundidad de penetración del indentador. Las dos propiedades mecánicas medidas con mayor frecuencia utilizando esta técnica son el módulo de elasticidad E y la dureza H . Estas propiedades se obtienen a partir de un ciclo completo de carga y descarga. [33, 34]

La figura 3.2.13 a, muestra el perfil de una huella producto de la indentación, donde se identifican los parámetros utilizados en el análisis: la profundidad de contacto h_c , la profundidad medida durante la indentación. Durante la aplicación de la carga máxima, la carga y el desplazamiento son P_{max} y h_{max} , respectivamente, y el radio de contacto es a . Posterior a la descarga, los desplazamientos elásticos en la región de contacto se recuperan y cuando el indentador está totalmente retirado, la profundidad final de impresión o la profundidad residual es h_f . La figura 3.2.13 b, es un diagrama esquemático de una curva de carga-desplazamiento.

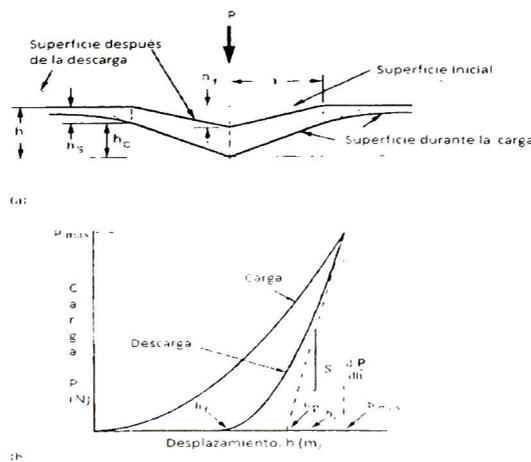


Figura 3.2.13. Representación esquemática del proceso de indentación. Curva carga-desplazamiento.

Se pueden utilizar diferentes geometrías de indentadores; entre las más comunes están la esférica, Berkovich y Vickers. Las dos últimas geometrías son pirámides de tres y cuatro lados respectivamente y las más empeladas. [33, 34]

El método más utilizado para determinar la dureza y el módulo de elasticidad, en el caso de indentadores tipo pirámide, es el de Oliver y Pharr, el cual se define por las siguientes ecuaciones:

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_m}{S_u}, \quad (6)$$

$$A_c = f(h_c), \quad (7)$$

$$H = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S_u}{\sqrt{A_c}}, \quad (8)$$

donde β y ε son constantes que dependen de la geometría del indentador y ligeramente de las propiedades de la muestra; β también corrige la falta de simetría de los indentadores tipo pirámide con respecto al modelo cónico ideal. S_u es la rigidez que es pendiente de la curva de descarga (dP/dh).

El área proyectada de la huella A_c se puede obtener de una función empírica (7), llamada función de área o geometría del indentador que relaciona el área de la sección transversal del indentador con la altura de contacto. Dependiendo de la geometría del indentador existen varias relaciones de A_c .

E_r es el módulo reducido que tiene en cuenta las deformaciones elásticas sufridas por el indentador y el material; se calcula según la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (9)$$

donde E es el módulo de elasticidad y ν el coeficiente de Poisson del material. E_i y ν_i , los mismos parámetros del indentador.

El método de Oliver y Pharr se inicia con el ajuste de más de un 50 % de los primeros datos de la curva de descarga a la ecuación:

$$P = K(h - h_f)^m, \quad (10)$$

donde K y m son constantes empíricas determinadas en el ajuste a la par que la profundidad residual h_f . La rigidez de contacto se determina derivando la ecuación anterior para la profundidad de penetración máxima esto ocurre cuando $h=h_{max}$, es decir:

$$S_u = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}} = Km(h - h_f)^{m-1} \quad (11)$$

Al obtener el valor de rigidez y sustituirlo en (6), se conoce la profundidad de contacto h_c , después se puede determinar el área de contacto con (7), dependiendo del indentador utilizado. Conociendo A_c y sustituyendo en (8), el módulo reducido de elasticidad y la dureza se establecen, y finalmente, el módulo de elasticidad mediante la ecuación (9). [33, 34]

La técnica de nanoindentación fue utilizada para medir el módulo de elasticidad de las aleaciones en escala nanométrica. El equipo es el Nanoindentador IBIS de la marca Fisher Cripps, modelo B, figura 3.2.14.

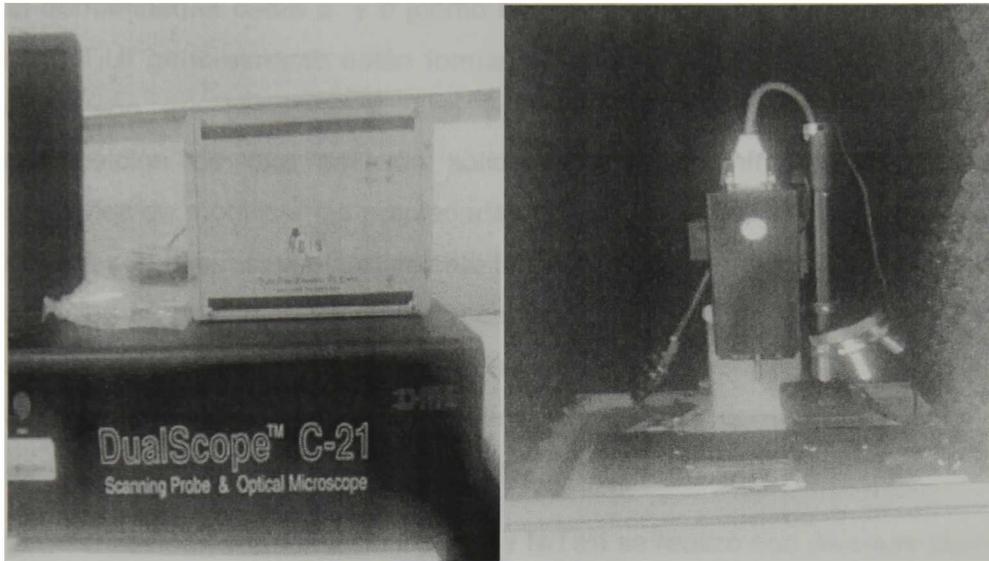


Figura 3.2.14. Nanoindentador IBIS

Este tipo de indentador tiene diferentes programas de cargas dependiendo del tipo de material a medir, como las aleaciones son materiales relativamente duros se aplicaron cargas medias (1.4 a 10 mN) y carga altas (10 a 46 mN) para determinar el módulo de elasticidad E .



CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de este momento las aleaciones tratadas térmicamente a diferentes condiciones serán denominadas como a, b y c, mientras que las aleaciones NiTiHf serán denominadas como a' y b' (como se indica en la tabla 3.2). Las aleaciones NiTi o NiTiHf generalmente están formadas por dos fases, una fase matriz y la segunda son los precipitados. Los precipitados se forman a partir de la descomposición de una solución sólida durante el enfriamiento y son los responsables de modificar las propiedades de los materiales. Cuando este tipo de aleaciones son expuestas al tratamiento térmico envejecimiento es de esperar que la formación de precipitados se lleve a cabo. Con el incremento de la temperatura de envejecido y el tiempo se modifica la fracción volumétrica, la morfología y el tamaño de los precipitados, promoviendo un efecto considerable sobre las propiedades (mecánicas) de los materiales.

La caracterización de las aleaciones NiTi y NiTiHf se realizó con diversas técnicas, por lo que se dividieron en dos partes. La primera parte involucra técnicas de caracterización convencionales ampliamente reportadas para establecer la posible propiedad de memoria de forma. La segunda parte es para observar el efecto de los precipitados sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones NiTi y NiTiHf a escala nanométrica y se efectuó por la técnica de AFAM, determinando los cambios en frecuencias de resonancia, amplitud y fase que estas partículas finas precipitadas promueven en el material. Cabe mencionar que este tipo de análisis a escala nanométrica ha sido poco reportado.

4.1 SEM-EDS

Los resultados obtenidos a través de microscopía electrónica de barrido para las aleaciones NiTi tratadas térmicamente a diferentes condiciones de tiempo y temperatura, se muestran en la figura 4.1.1. Empleando las señales de electrones secundarios y electrones retrodispersados, se determinaron las fases presentes y la composición química por EDS para cada muestra, los resultados se presentan en la tabla 4.1.

Las micrografías (figura 4.1.1 a y b) de muestra "a" se obtuvieron con la señal de electrones retrodispersados, en ellas se observa que la aleación está conformada por una matriz de NiTi y la presencia de precipitados con forma irregular, los cuales se han formado como consecuencia de los tratamientos térmicos de envejecimiento, los análisis químicos para la matriz y los precipitados se muestran en la tabla 4.1.2. Las imágenes (figura 4.1.1 c y d) de la aleación "b" se obtuvieron a partir de las señales de electrones secundarios y electrones retrodispersados, respectivamente. En la micrografía ,figura 4.1.1 c, se muestra la presencia de precipitados irregulares y alargados de manera alineada sobre la matriz de NiTi. Para el caso de la imagen, figura 4.1.1 d, la microestructura esta formada por la matriz de NiTi en forma de agujas, la cual es conocida como microestructura de tipo martensita, esta fase es característica de las aleaciones con la propiedad de memoria de forma, para este caso particular puede deberse a que la temperatura en los tratamientos térmicos de homogenizado y envejecido es relativamente más elevada en comparación con las otras muestras, además de la influencia del tiempo. Por otra parte, las imágenes (figura 4.1.1 e y f) de la muestra "c" fueron obtenidas con la señal de electrones retrodispersados. A diferencia de las muestras a y b, en esta aleación se observa la presencia de precipitados de forma alargada distribuidos al azar, figura 4.1.1 e, en cambio en otras regiones dentro de la misma muestra parecen estar alineados, figura 4.1.1 f, sobre la matriz.

4.1.1 SEM de aleación NiTi

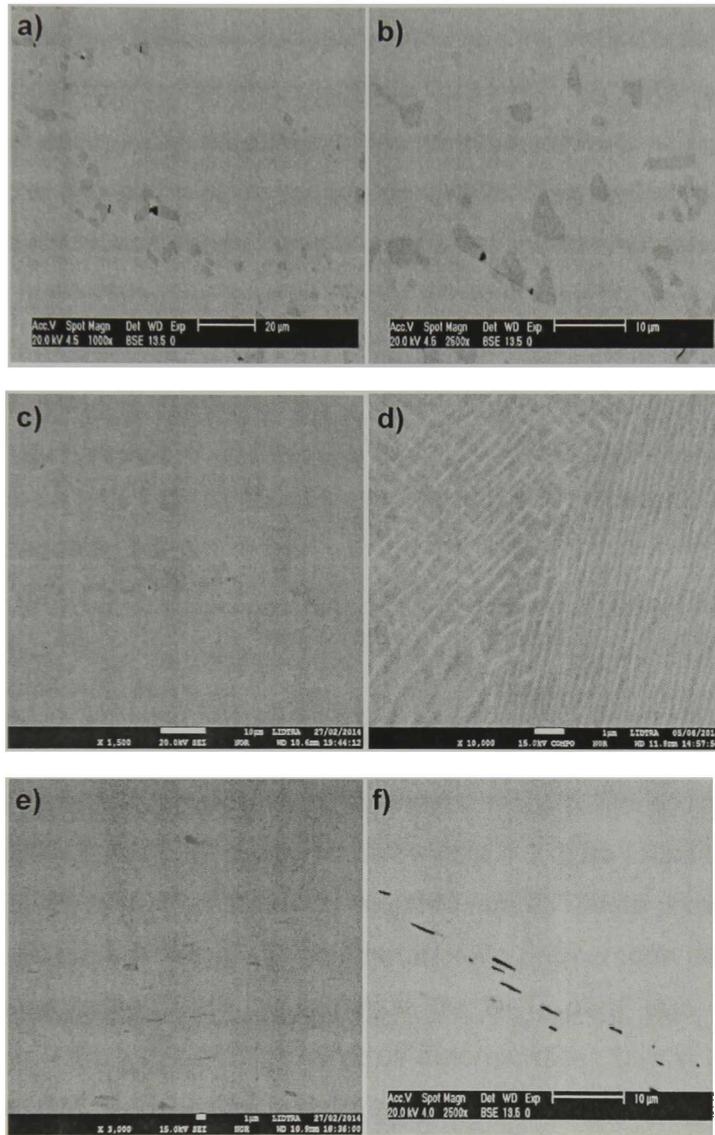


Figura 4.1.1. Micrografías de la aleación NiTi. a) y b) Micrografías de NiTi-a; c) y d) Micrografías de NiTi-b y; e) y f) Micrografías de NiTi-c.

De acuerdo con la literatura consultada^[14-18], este tipo de aleaciones NiTi muestran la presencia de precipitados que se forman desde el proceso de fabricación, los cuales deben de ser controlados con los tratamientos térmicos para que no incremente su tamaño, mantener su forma y no variar la fracción volumétrica. Así mismo, con los tratamientos térmicos también se promueve la formación de otro tipo de precipitados que benefician la propiedad de memoria de forma. Sin embargo estos deben cumplir con ciertas características como son: morfología del tipo lenticular y tamaño menor a 100 nm. La figura 4.1.1 muestran que en las aleaciones binarias NiTi a, b y c, en general presentan precipitados de forma: redonda, irregular y alargados de manera lenticular, estos últimos fueron observados en su mayoría en la muestra "c". En cuanto al tamaño se observa que los precipitados en todos los casos son superiores a 100 nm siendo su tamaño promedio alrededor de 1-3 μm .

4.1.2 EDS de aleación NiTi

Los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopía diferencial de barrido de las aleaciones NiTi a, b y c se muestran en la tabla 4.1, para todas las muestras el porcentaje de Ni en la matriz es mayor, mientras que el Ti está presente en menor cantidad, esto es perjudicial para el comportamiento de memoria de forma ya que se necesita una composición equiatómica de Ni-Ti para que presente este comportamiento. Nishida et al.^[16, 17] y otros autores, dicen que si la matriz forma precipitados del tipo Ni_4Ti_3 , estos podrían ayudar a disminuir la cantidad de níquel en la matriz de NiTi, es por esta razón que se midió la composición química de los precipitados utilizando la técnica de EDS. La composición química de los precipitados presentes en las muestras "a" y "c" corresponde a partículas ricas en Ti, este tipo de precipitados no son benéficos para disminuir el contenido de Ni y hacer que la matriz sea equiatómica. A pesar de que los precipitados de la muestra "c" tienen forma lenticular su composición química no es la óptima para la formación de los precipitados Ni_4Ti_3 . En tanto que los precipitados formados en la

matriz de la muestra "a" tienen formas variadas y la composición química no es la esperada.

Por otro lado, en la muestra "b" se observa que el contenido de Ni en los precipitados es mayor que el titanio. A pesar de mostrar cierta irregularidad en la forma y tamaño de los precipitados, con mayor tiempo de tratamiento térmico de envejecido podría llevarse a cabo la formación de los dando precipitados del tipo Ni_4Ti_3 ya que el tratamiento térmico no ha sido suficiente para terminar de dar forma, tamaño y composición química a los precipitados presentes en esta aleación. Sin embargo, es la única aleación que presento la microestructura martensítica.

Tanto la composición química de los precipitados como la matriz deben presentar cambios en la composición de Ni. Cuando la composición química de los precipitados tienen mayor cantidad de Ni significa que el contenido de Ni en la matriz es menor. Por lo tanto, incrementan las temperaturas de transformación de fase haciendo más estable la aleación. Además si las partículas precipitadas poseen mayor %Ni es muy probable que se lleve a cabo la formación de la fase o precipitados Ni_4Ti_3 reportada ^[14-18] como eficaz para conservar las propiedades de memoria de forma.

La composición química cualitativa y semicualitativa para la matriz y los precipitados obtenida a través de la técnica de EDS, es reportada en porcentaje peso y porcentaje atómico en la tabla 4.1.

NiTi-a	Matriz		Precipitado	
	Elemento	%Wt	%At	%Wt
Ni	57.92	52.89	41.04	36.21
Ti	42.08	47.11	58.96	63.79

NiTi-b	Matriz		Precipitado	
	Elemento	%Wt	%At	%Wt
Ni	57.50	52.47	77.02	73.22
Ti	42.50	47.53	22.98	26.78

NiTi-c	Matriz		Precipitado	
	Elemento	%Wt	%At	%Wt
Ni	56.29	51.24	44.56	36.60
Ti	43.71	48.76	55.44	60.40

Tabla 4.1 Composición química obtenida por EDS.

4.1.3 SEM de aleación NiTiHf

A partir de este momento las aleación NiTiHf serán denominadas como a' y b', recordando que la única variante que se tiene entre una y la otra, es la temperatura y tiempo de tratamiento al que fueron sometidas.

Las micrografías (figura 4.1.2) de la aleación NiTiHf para ambas muestras a' y b' confirman la presencia de precipitados distribuidos de manera heterogénea con gran variedad en su morfología (lenticular, redonda o irregular). El cambio en la morfología de los precipitados se atribuye al tipo de tratamiento térmico realizado para estas muestras, ya que a mayor tiempo y temperatura se acelera la cinética de crecimiento, promoviendo que los precipitados pierdan su coherencia con la matriz, incrementen su tamaño, disminuya la fracción volumétrica y pierdan su morfología. Al igual que en las aleaciones NiTi, la presencia de los precipitados con morfología lenticular son los ideales para contribuir al efecto memoria, siempre y cuando cumplan con los requerimientos en forma, tamaño y composición química. Gran parte de los estudios realizados a las aleaciones NiTiHf están centrados en en las temperaturas de transformación,^[1,3,6] por lo que se puede observar el efecto de la misma sobre la presencia, distribución, y composición química de las fases precipitadas, las cuales tienen fuerte ingerencia sobre la mayoría de las propiedades de estos materiales. El tamaño de los precipitados es superior a en la mayoría de los casos.

Las micrografías (figura 4.1.2 a y b), reportadas para la muestra a' exhiben un tamaño de precipitados mayor a 1 μm , sin embargo no se observa que la matriz tenga la estructura martensítica a diferencia de lo observado en la muestra b' (figura 4.1.2 c y d), en la cual si se observa la microestructura martensítica y de los precipitados en su mayoría con morfología lenticular. Cabe mencionar que el ataque químico empleado para revelar tanto la microestructura como los precipitados se realizó de manera electroquímica empleando una solución como reactivo de ataque compuesta por metanol, agua, ácido perclórico y etilen glicol.

Por medio de EDS se obtuvo la composición química de los precipitados para ambas muestras, tabla 4.2, se observa mayor contenido de Hf en comparación con la matriz.

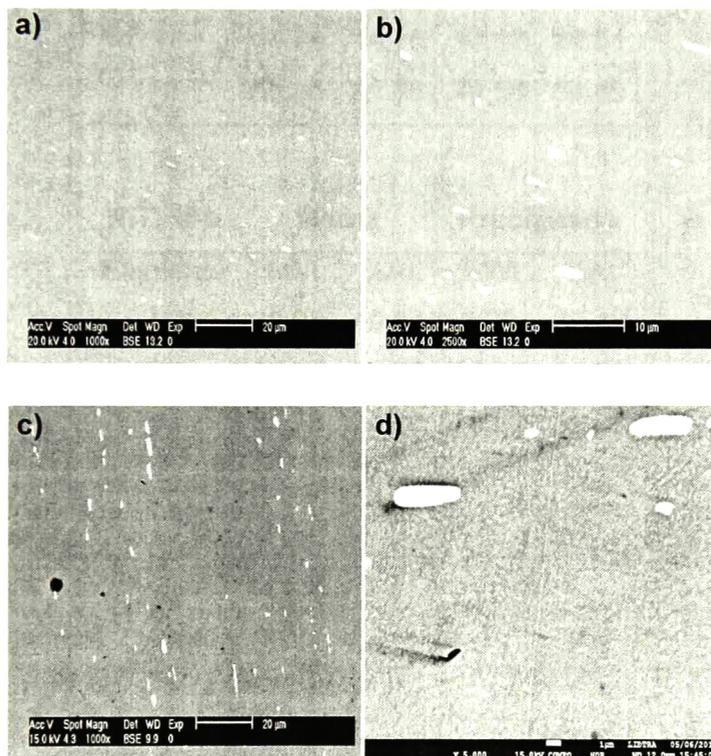


Figura 4.1.2. Micrografías de las aleación NiTiHf, a) y b) Micrografías de la aleación NiTiHf-a; c) y d) Micrografías de la aleación NiTiHf-b.

4.1.4 EDS de aleación NiTiHf

NiTiHf-a	Matriz		Precipitado	
	%Wt	%At	%Wt	%At
Elemento				
Ni	33.35	33.35	6.27	16.00
Ti	14.79	14.79	14.17	29.51
Hf	51.86	51.86	79.56	54.49

NiTiHf-b	Matriz		Precipitado	
	%Wt	%At	%Wt	%At
Elemento				
Ni	33.98	49.83	8.96	22.18
Ti	14.24	25.49	12.82	25.88
Hf	51.78	24.88	78.22	51.94

Tabla 4.2 Composición química obtenida por EDS.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización de las aleaciones NiTi y NiTiHf también se realizó empleando la técnica de difracción de rayos X (DRX), esto con la finalidad de complementar y corroborar los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido y observar las fases presentes.

Los difractogramas (figura 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3) aleaciones NiTi denominadas anteriormente como a, b y c, se observan los resultados para cada una de las muestras, respectivamente. La figura 4.2.1 correspondiente a la muestra "a" se observa la presencia de picos gruesos y con intensidades relativamente bajas en comparación con el pico de mayor intensidad. De acuerdo con los ángulos de difracción, se observan picos correspondientes a la fase matriz NiTi, así como la presencia de picos correspondiente a la fase Ni_4Ti_3 , formada como consecuencia del tratamiento térmico de envejecido. Los resultados mostrados en la figura 4.2.2. para la muestra "b" presenta cambios considerables en la forma de los picos, ya que aparecen picos más delgados y de mayor intensidad que los picos mostrados en la muestra "a" Las fases presentes siguen siendo las reportadas anteriormente, es decir NiTi correspondiente a la fase matriz y Ni_4Ti_3 para los precipitados. Por otra parte, en la muestra "c" se detectaron picos bien definidos con intensidades relativamente altas, sin embargo solo se hace presente la fase matriz NiTi. A pesar de que por microscopía electrónica de barrido se mostraron precipitados, la cantidad de estos no fue suficiente para ser detectados por difracción de rayos X.

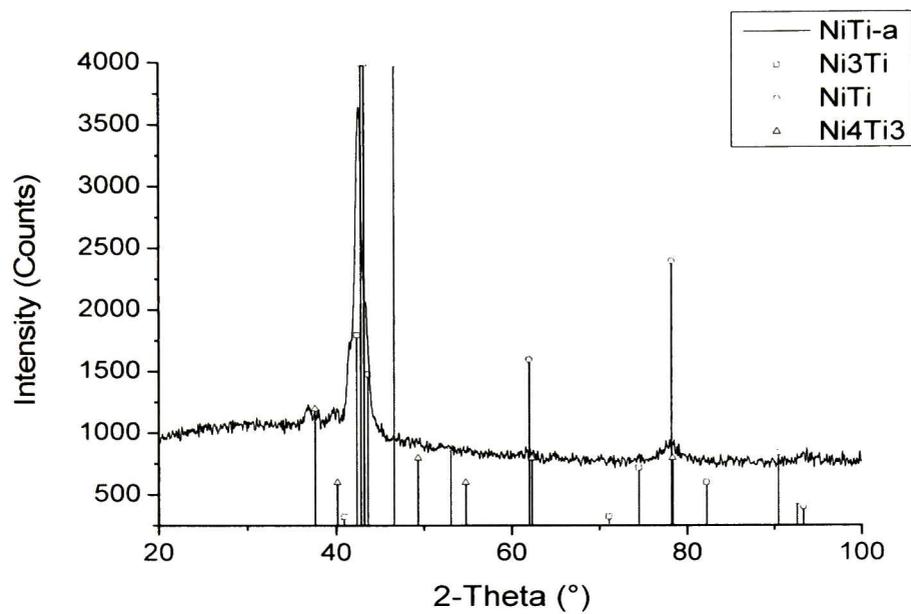


Figura 4.2.1. Difractograma de la muestra NiTi-a.

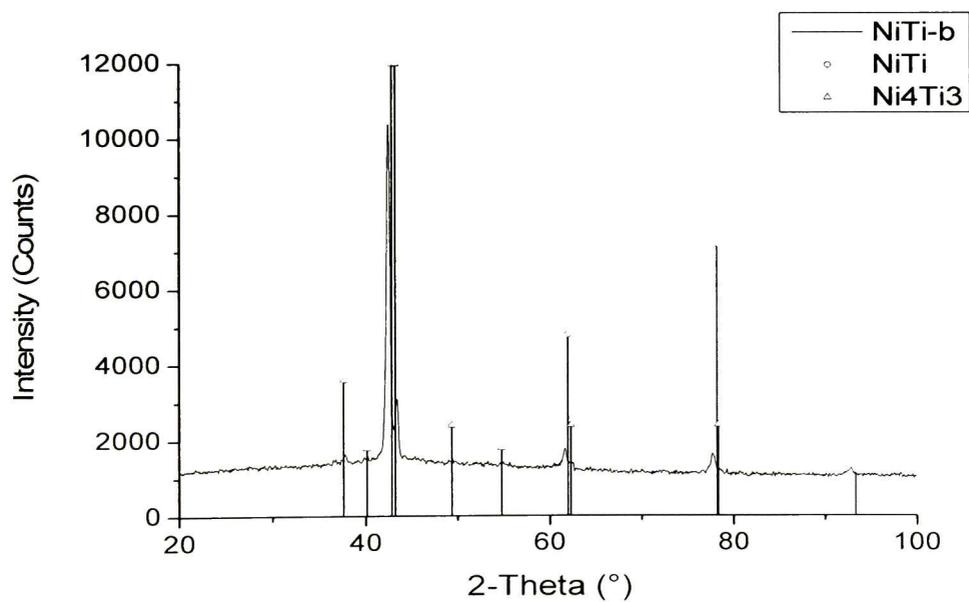


Figura 4.2.2. Difractograma de la muestra NiTi-b.

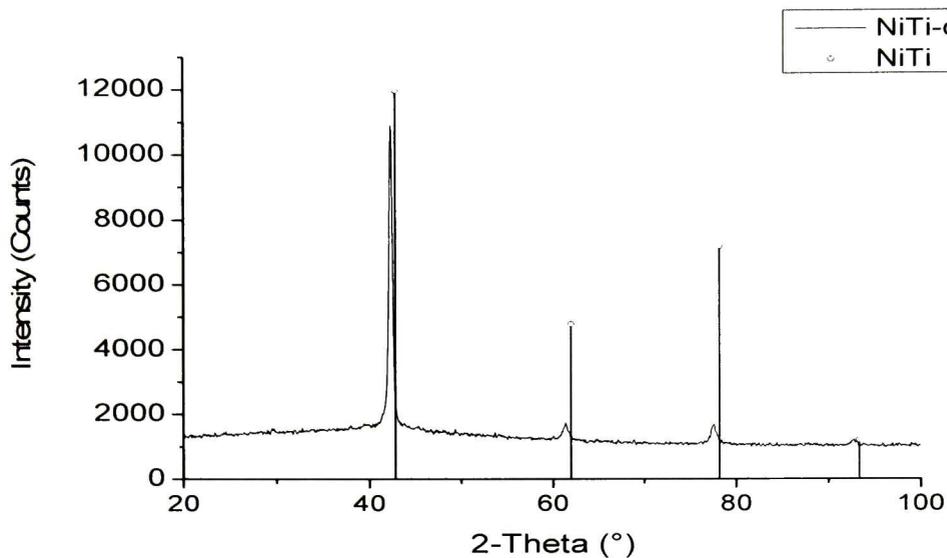


Figura 4.2.3. Difractograma de la muestra NiTi-c.

Las muestras NiTiHf-a y NiTiHf-b también fueron analizadas por difracción de rayos x y los difractogramas obtenidos son:

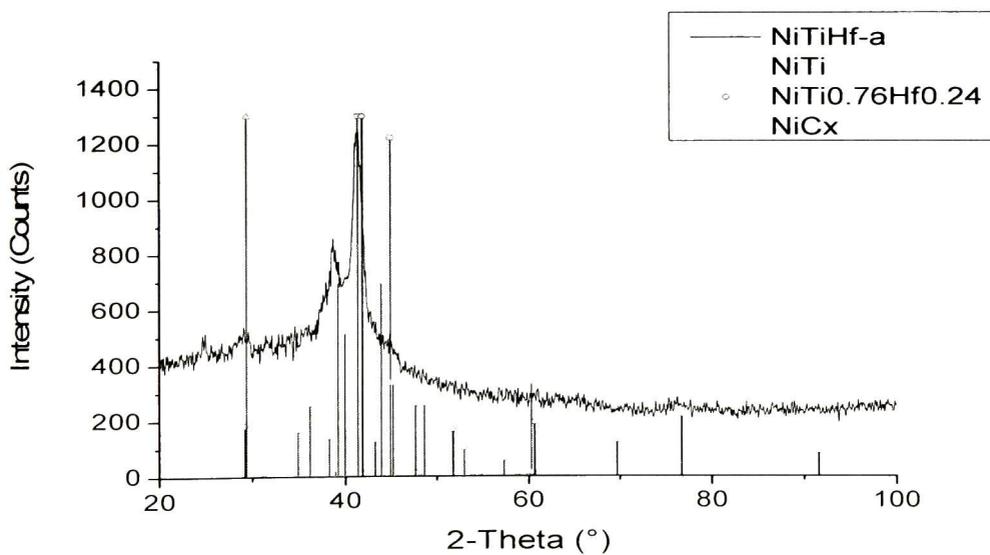


Figura 4.2.4. Difractograma de la muestra NiTiHf-a.

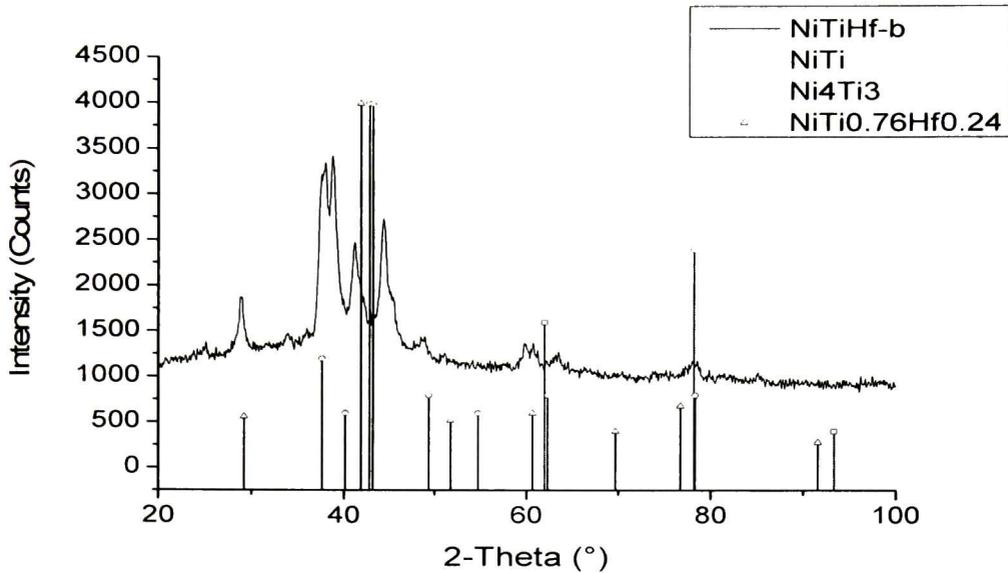


Figura 4.2.5. Difractograma de la muestra NiTiHf-b.

Los difractogramas de las aleaciones NiTiHf (figuras 4.2.4 y 4.2.5) fueron analizados de la misma manera que las aleaciones NiTi a, b, y c. Como consecuencia de la adición de Hf, los difractogramas para este tipo de muestras sufren cambios considerables en la forma y cantidad de picos. Para la muestra a' (figura 4.2.4) se detectaron los picos correspondientes a la fase matriz NiTiHf y a la fase martensita. Estos resultados corresponden con lo reportado por X. L. Meng et al. ^[3], en el cual se aprecia la descomposición de fases a través del tratamiento térmico de envejecido en las aleaciones NiTiHf. El patrón de difracción de rayos x para la muestra b' (figura 4.2.5) mostro mayor cantidad de picos en comparación con la muestra a', haciendo más evidente la formación de la fase martensita y la fase matriz.

4.2 DSC

Por medio de la técnica de DSC se puede observar o determinar las temperaturas a las cuales puede ocurrir una transformación de fase. Para el caso de las aleaciones NiTi y NiTiHf se realizó este análisis para determinar el cambio de martensita-austenita y de manera viceversa. El comportamiento de las curvas debe mostrar que durante el calentamiento ocurra un proceso endotérmico, el cual indicará la transformación de fase de martensita a austenita, mientras que durante el enfriamiento se debe presentar un proceso exotérmico para que se lleve a cabo la transformación de fase de austenita a martensita y de esta manera determinar las temperaturas a las cuales ocurre el efecto de memoria de forma.

De acuerdo con la literatura, ^[3, 4, 6,14] también la técnica permite observar el efecto que tienen los precipitados en la transformación de fase. El termograma debe presentar más de dos picos, lo que indica que hay múltiples etapas de transformación y como consecuencia la transformación de martensita a austenita o viceversa no se lleva a cabo de manera directa.

La imagen mostrada en la figura 4.3.1. corresponde a los termogramas de la aleación NiTi a, b y c. Como se puede observar, ninguno de los termogramas tiene evidencia clara de que las muestras a, b y c, cuenten con la propiedad de memoria de forma. Solo la muestra "c" tiene un ligero comportamiento cercano al que se presenta en las aleaciones con la propiedad de memoria de forma, mientras que las muestras a y b están muy lejanas de tener este comportamiento. Por lo tanto, el efecto de los precipitados para llevar a cabo el cambio de fase de manera indirecta no se observa. Sin embargo, es posible que los precipitados debido al tamaño y morfología tengan fuerte injerencia en reprimir el efecto de memoria de forma.

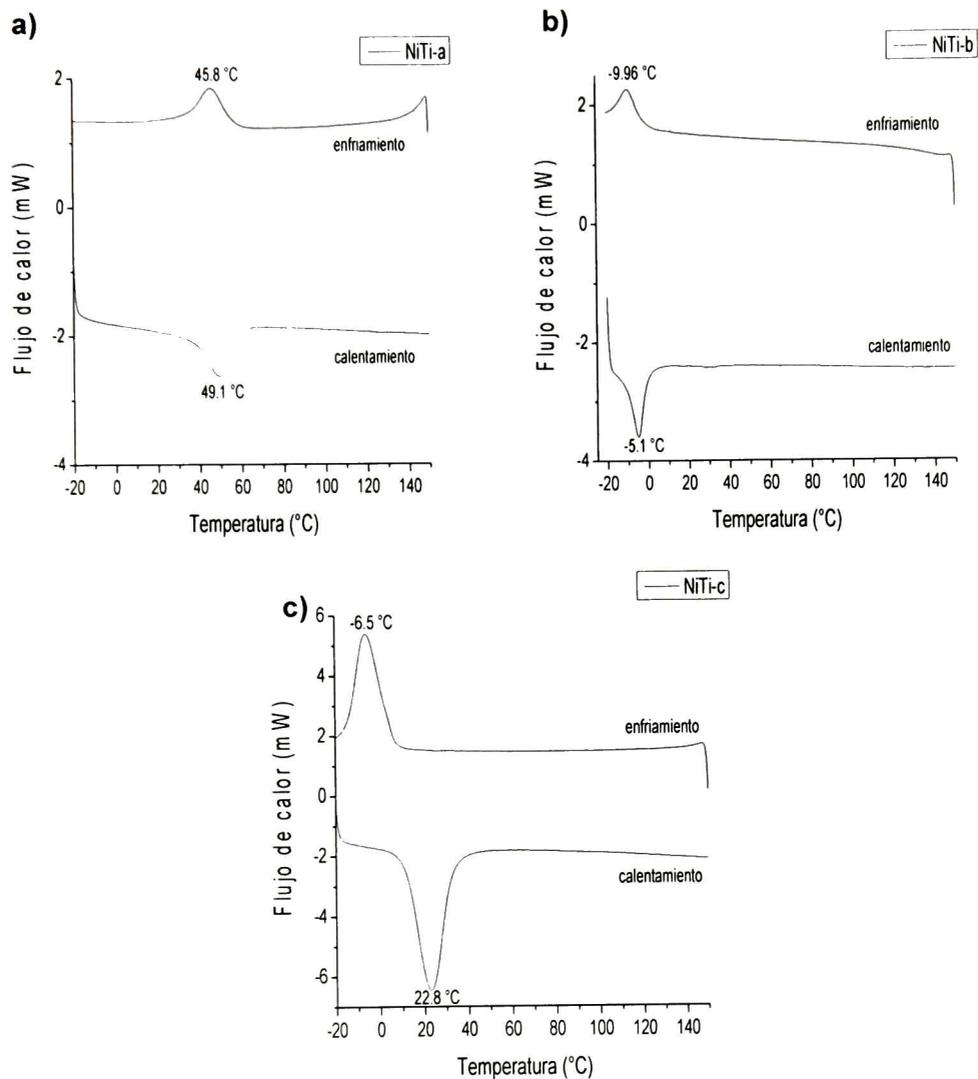


Figura 4.3.1. Termogramas de la aleación binaria NiTi, a) muestra NiTi-a, b) muestra NiTi-b y c) muestra NiTi-c.

La tabla 4.3 contiene las temperaturas de transformación de fases obtenidas por la técnica DSC para las aleaciones NiTi.

Muestra	T M _p (°C)	T A _p (°C)	Intervalo entre M _p a A _p (°C)
NiTi-a	45.8	49.1	3.3
NiTi-b	-9.96	-5.1	4.86
NiTi-c	-6.5	22.8	29.3

Tabla 4.3. Temperaturas de transformación de fases de la aleación NiTi.

Las muestra NiTiHf a' y b' de la, figura 4.3.2 a) y b) respectivamente, no presentan cambios considerables en el comportamiento característico de las aleaciones con memoria de forma, reportado para la técnica DSC ^[2,3] en este tipo de material. Ambas muestras presentan un cambio endotérmico en el calentamiento, el cual puede estar asociado a la transformación de la fase martensita a austenita, sin embargo en el enfriamiento no se observa ninguna respuesta o pico que indique que se llevo a cabo el proceso reversible de austenita a martensita. Por lo tanto, el efecto con memoria de forma no está presente para esta aleación de NiTiHf tratada térmicamente a diferente condiciones (muestra a' y b'), al igual que en las aleaciones NiTi.

La temperatura para la transformación de fase de las aleaciones NiTiHf, incrementa de manera significativa en comparación con la aleación NiTi. Sin embargo, la propiedad de memoria de forma no está presente.

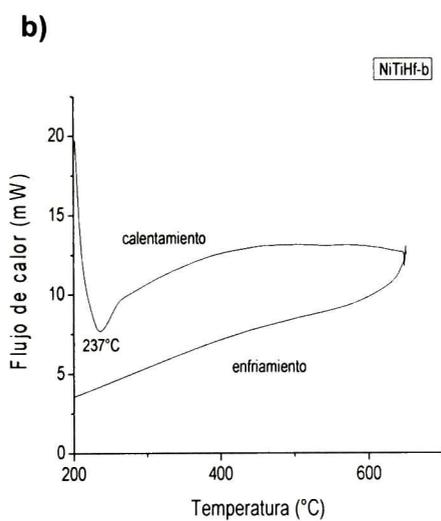
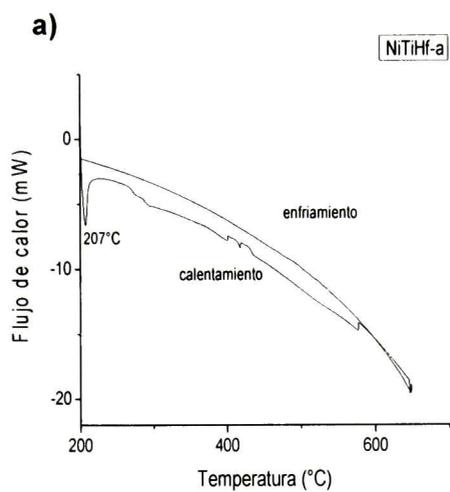


Figura 4.3.2. Termogramas de la aleación NiTiHf, a) muestra NiTiHf-a y b) muestra NiTiHf-b.

4.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Las medidas para determinar la conductividad térmica de las aleaciones base Ni se analizan con el equipo Flash Laser. Por medio de esta técnica es posible conocer el cambio de la conductividad térmica cuando ocurre un cambio de fase. Inicialmente las aleaciones se analizaron a temperatura ambiente (23°C), posteriormente se incremento la temperatura hasta 108°C, esperando que las aleaciones mostraran el cambio de fase de martensita a austenita.

La fase austenita ha reportado mayor conductividad térmica que la fase martensita, esto se debe a su estructura cristalina. Los valores obtenidos con el Flash Laser corresponden a valores de la difusividad térmica, los cuales por medio de la densidad y el C_p para cada aleación nos permite calcular el valor de la conductividad térmica empleando la ecuación (5). Las propiedades térmicas para la aleación NiTi a, b y c se ilustran en la tabla 4.4.

Los valores de difusividad con respecto al incremento de temperatura no son significativos, es decir, son valores muy cercanos entre sí. Por lo tanto no hay variación en los valores calculados para la conductividad térmica. Por lo que es evidente que no hay cambio de fase.

NiTi-a	C_p (J/gK)	Difusividad (cm²/s)	Conductividad (W/cm°C)	Densidad (g/cm³)
T 23°C	0.63	0.03	0.0004	6.47
T 108°C	0.46	0.04	0.0004	6.47

NiTi-b	C_p (J/gK)	Difusividad (cm²/s)	Conductividad (W/cm°C)	Densidad (g/cm³)
T 23°C	0.53	0.03	0.0004	6.59
T 108°C	0.44	0.04	0.0004	6.59

NiTi-c	C_p (J/gK)	Difusividad (cm²/s)	Conductividad (W/cm°C)	Densidad (g/cm³)
T 23°C	0.63	0.03	0.0004	6.26
T 108°C	0.52	0.04	0.0005	6.26

Tabla 4.4. Propiedades térmicas de la aleación NiTi.

La gráfica de la figura 4.4.1, presenta los resultados de conductividad térmica para las muestras de NiTi a, b y c analizadas a 23 y 108°C. La gráfica muestra que la variación en el cambio de temperatura no es significativa. En la literatura consultada ^[11] se reporta que cuando esta presenta la propiedad de memoria de forma, la diferencia de la conductividad térmica entre la fase martensítica y austenítica en la aleación NiTi es de un orden de magnitud. Por lo tanto, el cambio en la magnitud de la conductividad reportado para las muestras a, b y c, es mínimo, por lo que no ocurre cambio de fase.

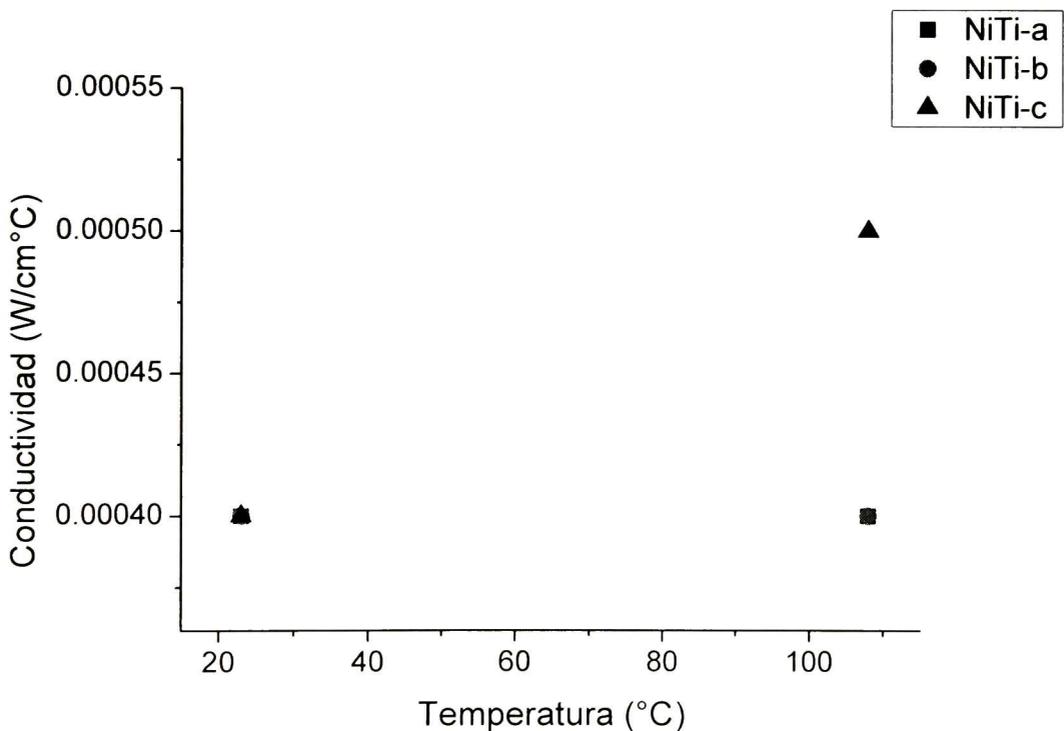


Figura 4.4.1. Gráfica de conductividad térmica-temperatura de la aleación binaria NiTi.

La medida de la conductividad térmica para las muestras de NiTiHf a' y b' se realizaron a 23, 108 y 500°C, La figura 4.4.2 muestra que a las temperaturas de 23 y 108°C no hay cambio en el comportamiento de la conductividad térmica, sin embargo a la temperatura de 500°C, se observa un cambio en el incremento de la temperatura, por lo que podemos atribuir este comportamiento a un cambio de fase, es decir, se lleva a cabo la transformación de martensita a austenita, debido a que la austenita reporta mayor conductividad térmica en comparación con la martensita, cumpliéndose el incremento de un orden de magnitud como se reporta en la literatura.^[11] Las propiedades térmicas están relacionadas a una transformación de fase, es por ello que podemos emplear esta técnica para determinar si las aleaciones NiTi y NiTiHf cumplen con la propiedad de memoria de forma.

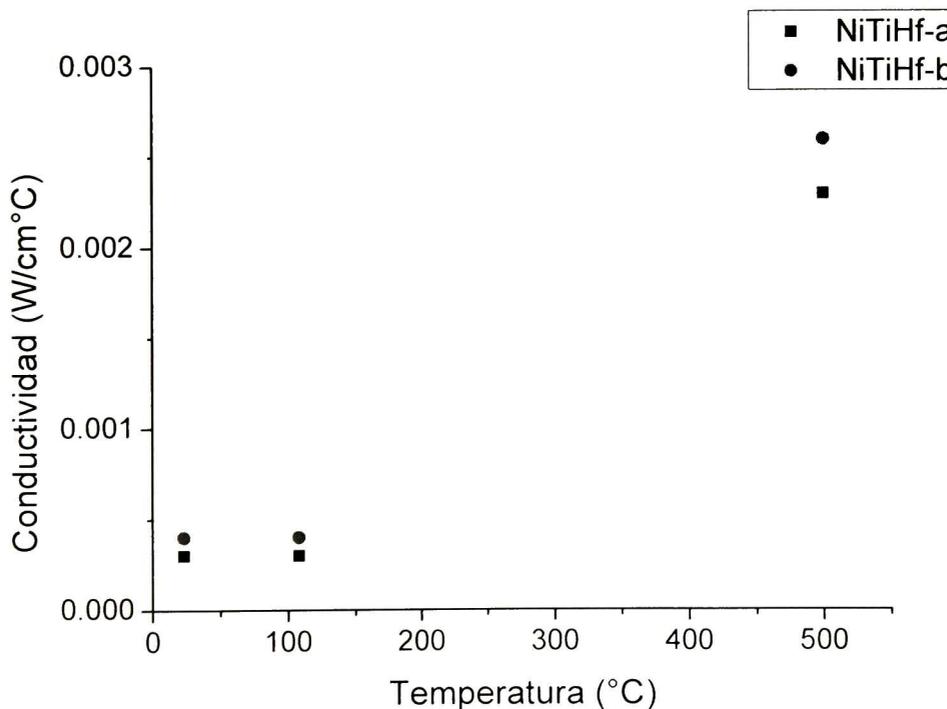


Figura 4.4.2. Gráfica de conductividad térmica-temperatura de la aleación NiTiHf.

La tabla 4.5 resume las propiedades térmicas para la aleación NiTiHf a' y b'.

NiTiHf-a		C_p (J/gK)	Difusividad (cm²/s)	Conductividad (W/cm°C)	Densidad (g/cm³)
T	23°C	0.36	0.03	0.0003	8.64
T	108°C	0.30	0.03	0.0003	8.64
T	500°C	1.06	0.07	0.0023	8.64

NiTiHf-b		C_p (J/gK)	Difusividad (cm²/s)	Conductividad (W/cm°C)	Densidad (g/cm³)
T	23°C	0.40	0.03	0.0004	8.87
T	108°C	0.33	0.04	0.0004	8.87
T	500°C	1.14	0.07	0.0026	8.87

Tabla 4.5. Propiedades térmicas de la aleación NiTiHf.

Las aleaciones NiTi se analizaron con la técnica de dilatometría para determinar el cambio en longitud del material, el cual está asociado con una transformación de fase (martensita a austenita). Además, al igual que el DSC permite conocer las temperaturas de transformación de fase donde ocurre una expansión o contracción del material.

Las fases principales donde tiene lugar el efecto de memoria de forma en las aleaciones NiTi y NiTiHf, son la fase martensita y la fase austenita. Se ha reportado que la fase austenita tiene una estructura cristalina del tipo B2 (cúbica), mientras que la fase martensita tiene una estructura cristalina del tipo B19' (monoclínica) [11, 14]. Por lo tanto, el cambio de fase de martensita a austenita supone una contracción longitudinal del material, debido a que pasa de una fase de menor simetría a una de mayor simetría.

Las condiciones para el análisis de las aleaciones NiTi y NiTiHf corresponden a las temperaturas de 25 a 100°C y de 25 a 600°C, respectivamente.

La muestra a (figura 4.5.1 a) presenta una contracción longitudinal entre la temperatura de 40 a 60°C, la cual posiblemente ocurre debido a una transformación de fase de martensita a austenita.

Las gráficas 4.5.1 b) Y 4.5.1 c) de las muestras b y c respectivamente, no muestran cambio alguno (contracción) sobre la longitud del material con respecto a la temperatura, sólo se observa la dilatación normal por el aumento de la temperatura. Los precipitados probablemente disminuyen o impiden el movimiento necesario para el reacomodo atómico y por eso tal vez no se observe una contracción de longitud.

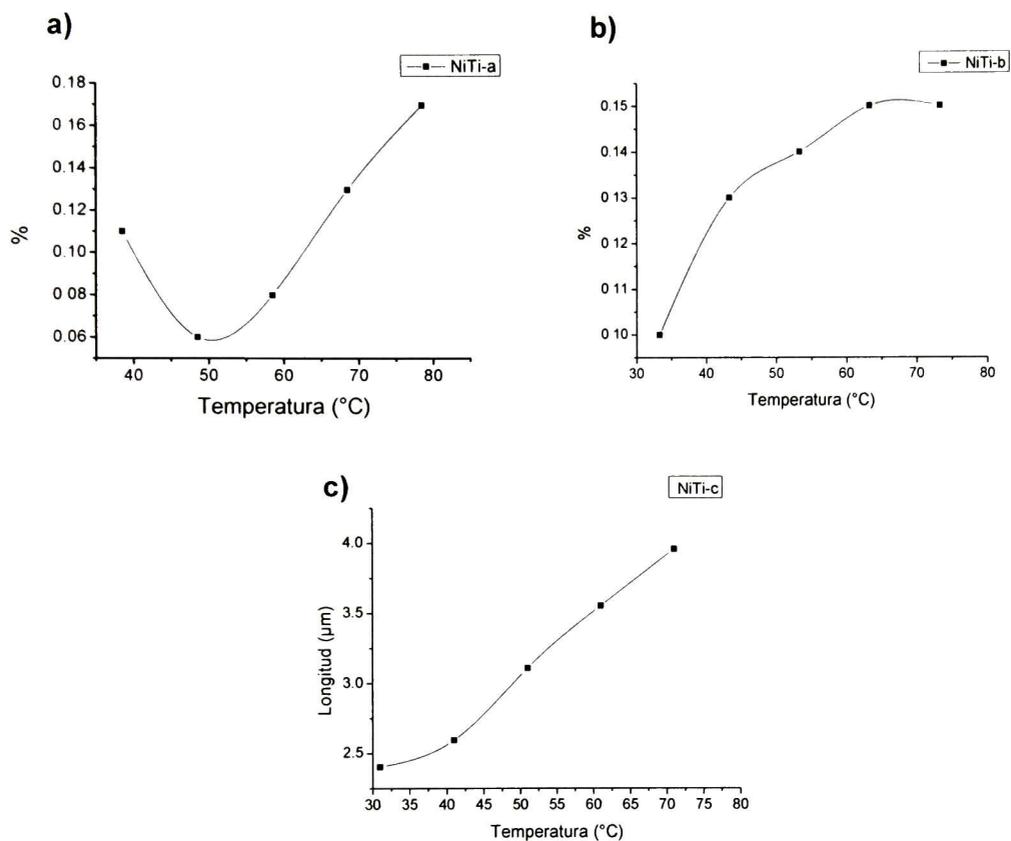


Figura 4.5.1. Termogramas % de longitud-temperatura de NiTi obtenido por dilatometría, a) muestra NiTi-a, b) muestra NiTi-b y c) muestra NiTi-c.

El termograma, de la figura 4.5.2, correspondiente a la aleación NiTiHf a', muestra una contracción longitudinal en material en el intervalo de 200 a 250°C. Esto se puede atribuir a un cambio de fase de menor orden a una de fase mayor orden que podría ser de martensita a austenita. La adición de Hf incrementa la temperatura de transformación de fase como se ha reportado [1-3] haciendo que los precipitados formados sean más estables y permitan al material llevar a cabo la transformación de martensita a austenita o viceversa.

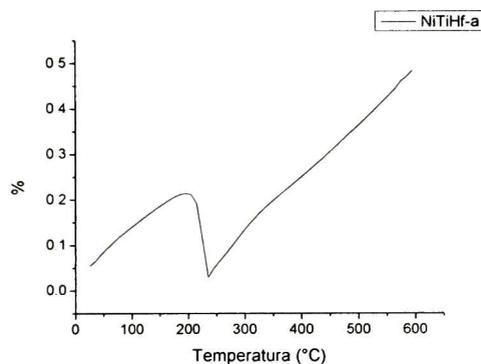


Figura 4.5.2 Termograma de % de longitud-temperatura de la aleación NiTiHf-a obtenido por dilatometría.



4.6 AFAM

El microscopio de fuerza atómica es una técnica de caracterización versátil debido a los diferentes modos; el modo acústico permite el estudio de la matriz y de los precipitados a escala nanométrica y realizar un análisis profundo del efecto causado en las propiedades mecánicas por las partículas precipitadas en la matriz de la aleación. Con la técnica se puede obtener imágenes de frecuencias de resonancia, imágenes de amplitud e imágenes de fase además de la convencional imagen de topografía.

La imagen de frecuencia de resonancia brinda información acerca de las propiedades mecánicas del material. La frecuencia resonancia es directamente proporcional de al módulo de elasticidad. En tanto, la imagen de amplitud muestra los esfuerzos residuales del material en este caso son provocados por la formación de los precipitados. Mientras que la fase está relacionada con dominios elásticos es decir los pixeles que tengan la misma fase tienen las mismas propiedades elásticas y el tensor de deformación está en la misma dirección.

Una de las ventajas del estudio de las aleaciones por AFAM, es que se puede saber sobre la coherencia de los precipitados formados y de la existencia de una interfase entre la matriz y precipitados.

Las imágenes adquiridas mediante el microscopio de fuerza atómica reafirman que las cinco muestras base Ni están constituidas por una matriz con precipitados embebidos en ella.

4.6.1 Muestra NiTi-a

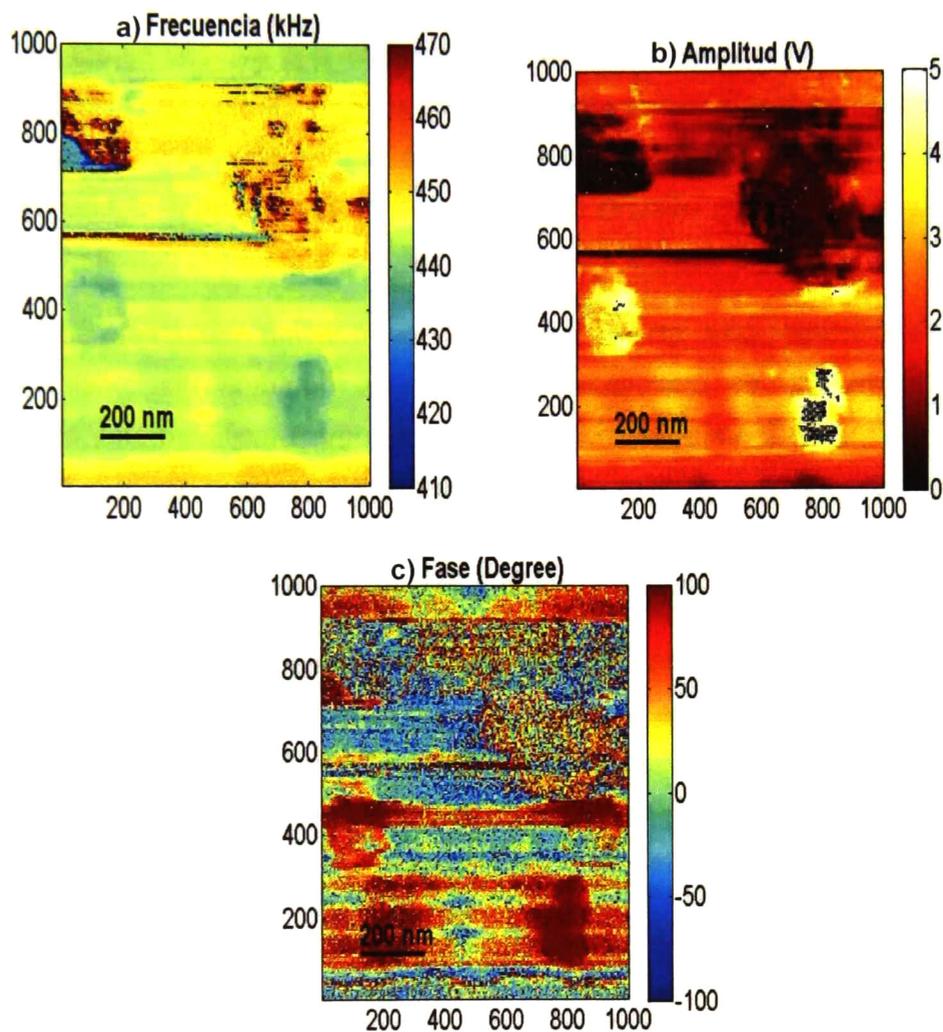


Figura 4.6.1. Imágenes de la muestra NiTi-a obtenidas por AFM, a) imagen de frecuencias de resonancia, b) imagen de amplitud de la aleación y c) imagen de fase.

La imagen 4.6.1 a) muestra que la matriz y los precipitados de la aleación NiTi-a tienen diferentes frecuencias de resonancia y por lo tanto diferentes propiedades mecánicas, la variación de las frecuencias de resonancia es de alrededor de 20 kHz, además se observa una interfase entre el precipitado y la matriz que posee otra frecuencia de resonancia. En la literatura se menciona que entre mayor sea la frecuencia de resonancia mayor es el módulo de elasticidad. La interfase al parecer tiene el mayor módulo de elasticidad seguido por la matriz y con el módulo elasticidad menor, esto implica que $E_{\text{interfaz}} > E_{\text{matriz}} > E_{\text{precipitados}}$.

La interfase presenta la mayor frecuencia de resonancia esto implica que hay un endurecimiento sin embargo este endurecimiento solo se da alrededor del precipitado y no modifica a largo alcance las propiedades mecánicas. Esto puede deberse a que los precipitados tienen forma esferoide o irregular, es decir los precipitados de la aleación Ni-Ti-a son incoherentes con la matriz lo que reduce o impide el fenómeno de memoria de forma ^[19].

La imagen 4.6.1 b) de amplitud revela que las interfase entre la matriz y precipitados tienen probablemente mayor cantidad de esfuerzos que las otras dos fases y es certero debido a que las interfase son zonas de esfuerzos internos y de nuevo los precipitados tienen la menor amplitud.

La imagen 4.6.1 c) confirma que la aleación tiene diferentes fases entre la matriz y los precipitados debido a que son dominios elásticos.

4.6.2 Muestra NiTi-b

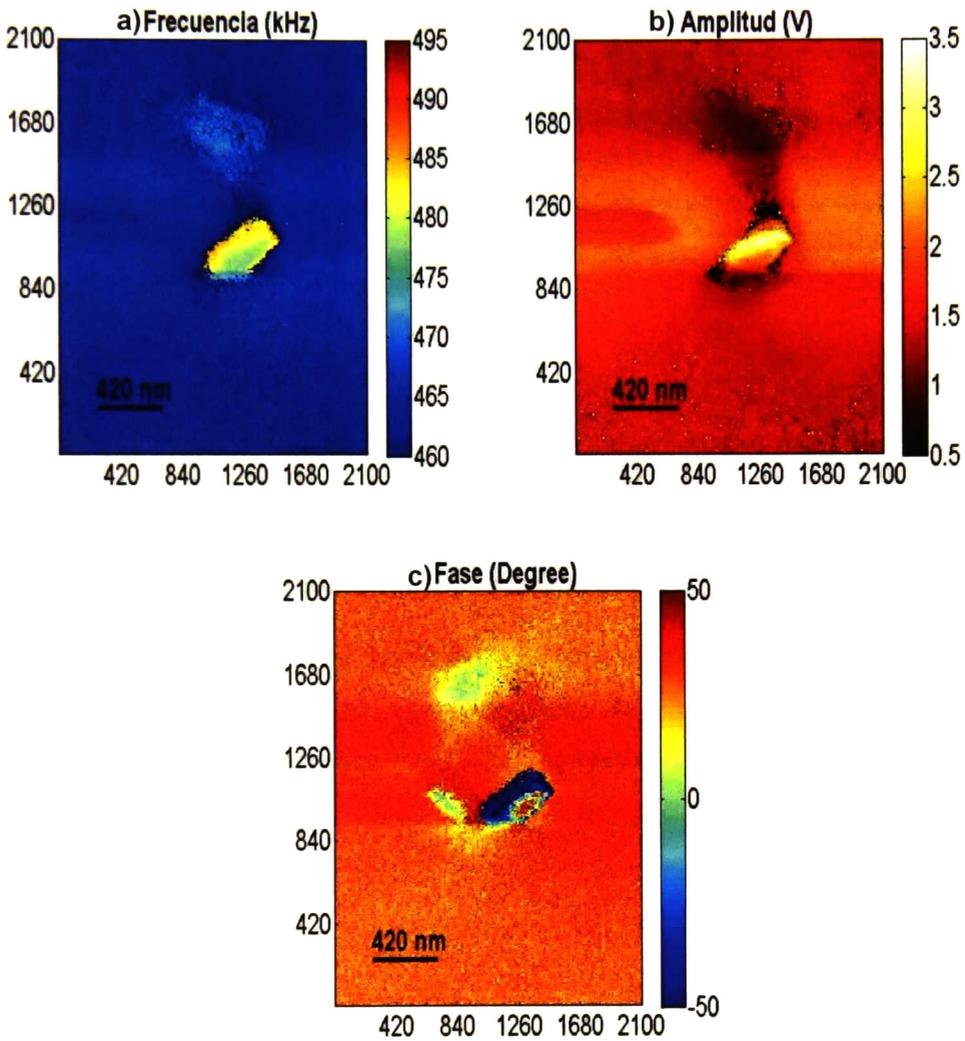


Figura 4.6.2. Imágenes de la muestra NiTi-b obtenidas por AFAM, a) imagen de frecuencias de resonancia, b) imagen de amplitud de la aleación y c) imagen de fase.

La imagen 4.6.2 a) muestra la presencia de los precipitados en la matriz de la aleación NiTi-b, además de una interfase. Las fases tienen diferentes frecuencias de resonancia, entonces también diferentes propiedades mecánicas, esta diferencia entre las frecuencias de resonancia es aproximadamente de 15 kHz. La matriz es la fase que presenta menor frecuencia de resonancia seguido por los precipitados y con la mayor frecuencia de resonancia la interfase. El precipitado tiene una forma alargada cercana a lenticular es decir es coherente sin embargo no se da el fenómeno de endurecimiento por el tamaño del precipitado mayor a 100nm^[19]

En la imagen de amplitud 4.6.2 b) se observa que alrededor del precipitado hay zonas con mayor amplitud que la matriz esto posiblemente indica que por la formación del mismo se generan esfuerzos residuales en la matriz del material. El precipitado es la fase que tiene mayor amplitud en consecuencia mayor esfuerzo, probablemente se deba a que la fase del precipitado sea metaestable.

La imagen 4.6.2 c) demuestra claramente un cambio de fases en la aleación NiTi-b que está formada por una matriz y precipitados. Alguno de los precipitados están expuestos superficialmente pero otros están embebidos en la matriz y apenas se observan.

4.1.3 Muestra NiTi-c

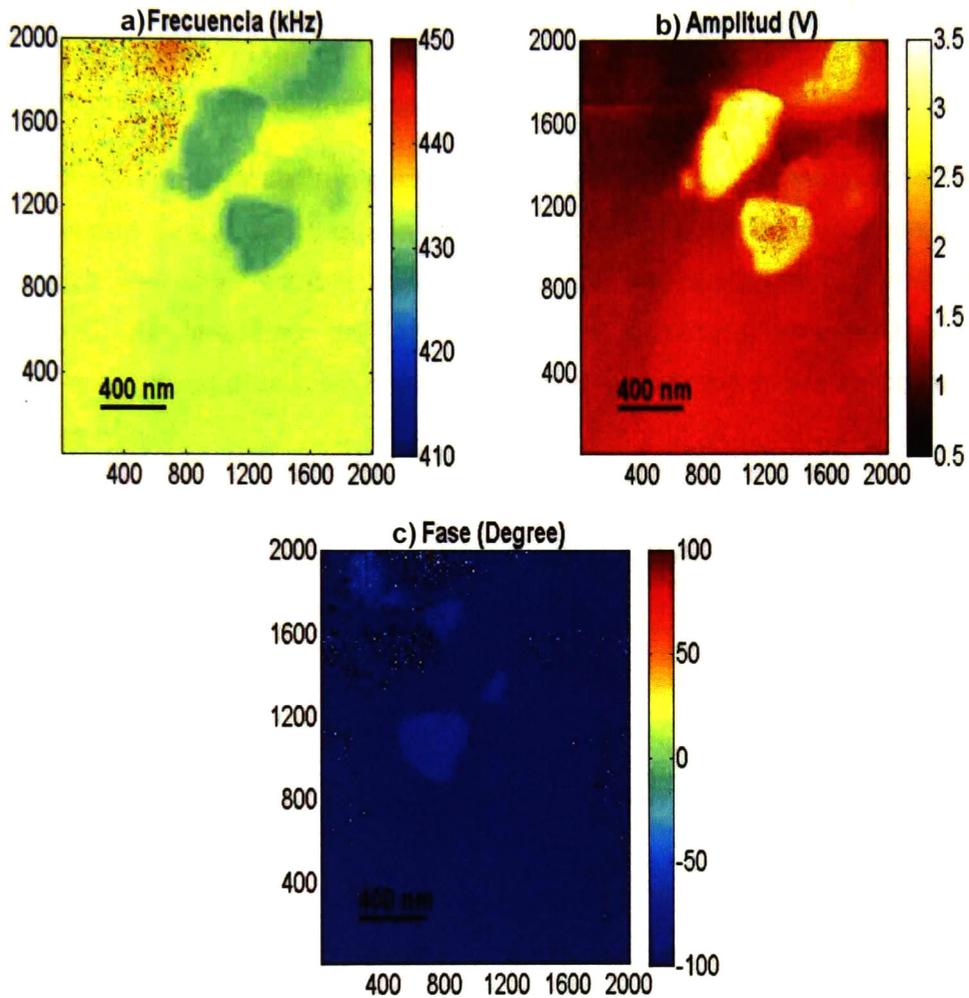


Figura 4.6.3. Imágenes de la muestra NiTi-c obtenidas por AFM, a) imagen de frecuencias de resonancia, b) imagen de amplitud de la aleación y c) imagen de fase.

La imagen 4.6.3 a) demuestra que matriz y las partículas precipitadas tienen diferentes propiedades mecánicas, en particular el módulo de elasticidad debido a que cada fase responde a diferente frecuencia de resonancia. La matriz posiblemente presente mejores propiedades mecánicas que los precipitados esto puede ser consecuencia del tratamiento térmico de envejecido.

La imagen de amplitud de la aleación NiTi-c, señala que los precipitados tienen mayor cantidad de esfuerzos que la matriz, esto probablemente es porque la fase de la matriz sea más estable que las fases de los precipitados. También se observan zonas alrededor de los precipitados factiblemente son zonas de interfase, estas presentan mayor cantidad de esfuerzos que la matriz por eso su amplitud es mayor.

En la imagen de fase, figura 4.6.3 c), se confirma que los precipitados y matriz tienen diferentes fases aunque el cambio no sea muy evidente, además se ve que el tamaño y formas de los precipitados es variada.

4.1.4 Muestra NiTiHf-a

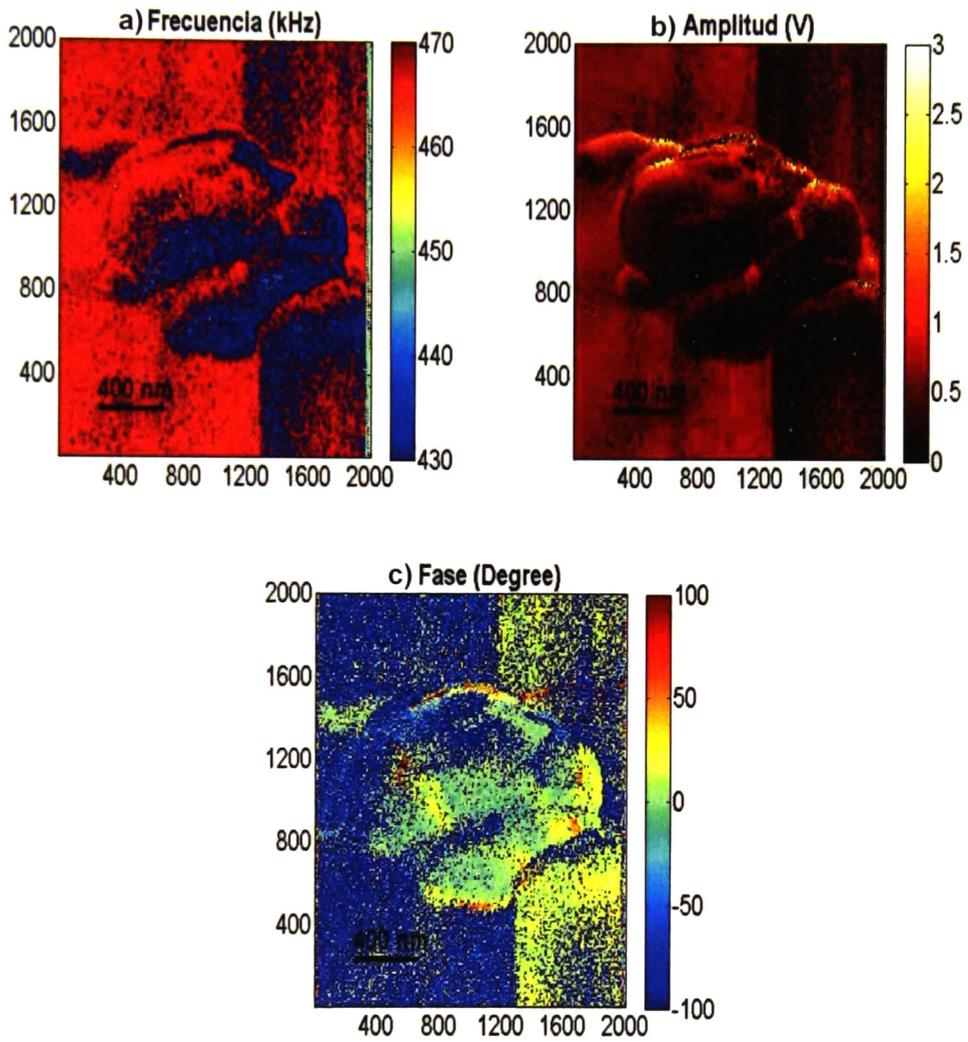


Figura 4.6.4. Imágenes de la muestra NiTiHf-a obtenidas por AFM, a) imagen de frecuencias de resonancia, b) imagen de amplitud de la aleación y c) imagen de fase.

La figura 4.6.4 demuestra que las aleaciones ternarias al igual que las aleaciones binarias están conformadas por una matriz con precipitados producto de los tratamientos térmicos. En la imagen 4.6.4 a) se observan dos precipitados que posiblemente están embebidos en la matriz y cada componente de la aleación presenta diferentes frecuencias de resonancia y así diferentes propiedades mecánicas. La matriz al parecer es la que tiene mayores propiedades mecánicas.

La imagen de amplitud (figura 4.6.4 b) no muestra cambios significativos en la amplitud de la matriz del material y los precipitados, con esto se podría reafirmar que los precipitados están embebidos en la matriz y esa es la razón por lo que no hay cambios de amplitud que muestran zonas de mayor cantidad de esfuerzos.

En la imagen de fase, figura 4.6.4 c), se puede distinguir que los precipitados y la matriz tienen diferentes fases y que los precipitados no están totalmente expuestos en la superficie. El tamaño de estos precipitados probablemente evita que el material reduzca o pierda sus propiedades de memoria de forma.

4.6.5 Muestra NiTiHf-b

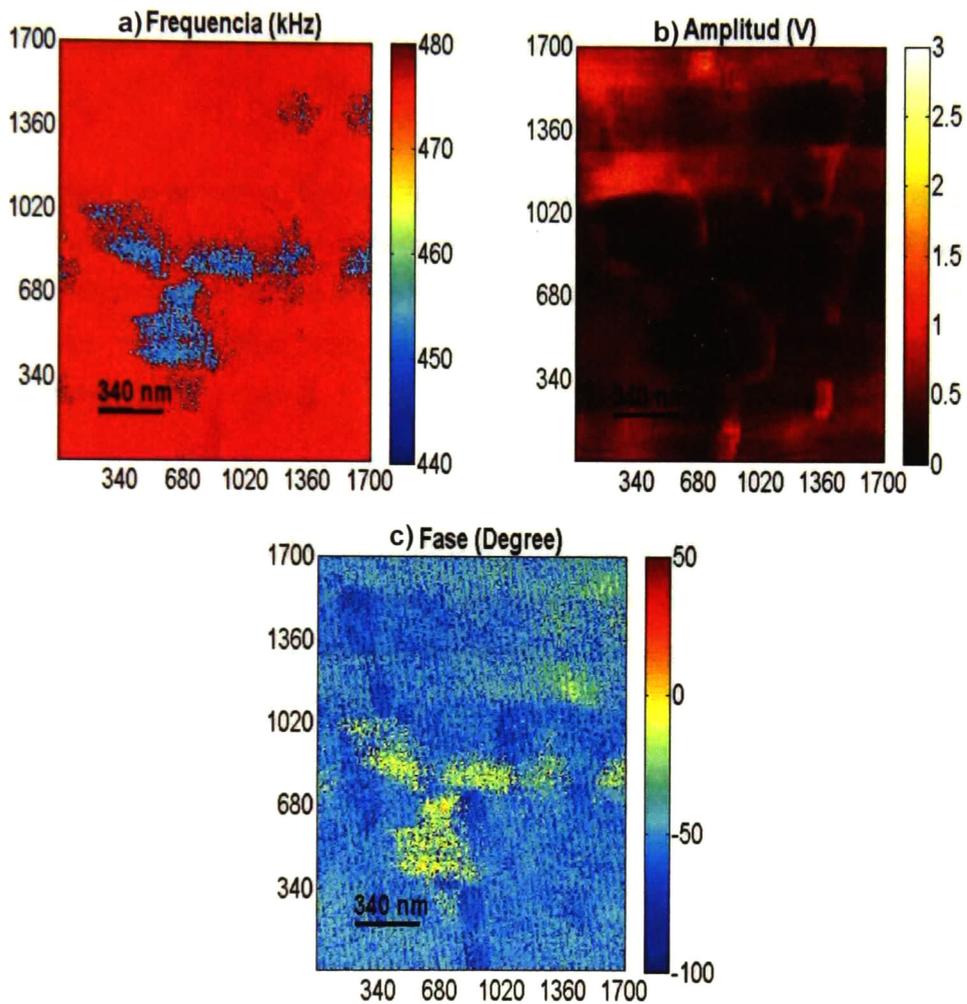


Figura 4.6.5. Imágenes de la muestra NiTiHf-b obtenidas por AFAM, a) imagen de frecuencias de resonancia, b) imagen de amplitud de la aleación y c) imagen de fase.

La imagen 4.6.5 a) exhibe que la matriz y los precipitados de la aleación responde a diferentes frecuencias de resonancia. La matriz al parecer tiene un mayor módulo de elasticidad que los precipitados ya que la diferencia entre las frecuencias de estas dos fases del material es de aproximadamente de 20 kHz siendo la matriz la que tienen la mayor frecuencia de resonancia.

En la imagen de amplitud, figura 4.6.5 b), no se aprecia un cambio en la amplitud de la respuesta que tienen el materia al ser analizado por la técnica de AFAM que se podría asociar a fases con mayor o menor esfuerzo. De nuevo tal vez la falta de cambio en la amplitud sea porque los precipitados no se encuentran superficialmente en la matriz.

La imagen de fase (figura 4.6.5 c) muestra que los precipitados de diversas formas y tamaños formados en la matriz de la aleación tiene una fase diferente a la fase de la matriz. En este tipo de aleaciones ternarias no se puede apreciar la interfase entre la matriz y los precipitados.

4.7 NANOINDENTACIÓN

Las siguientes gráficas muestran la propiedad mecánica de módulo de elasticidad a nivel nanométrico obtenidos por la técnica de nanoindentación de las aleaciones NiTi y NiTiHf, se utilizaron cargas medias y cargas altas para realizar la medición.

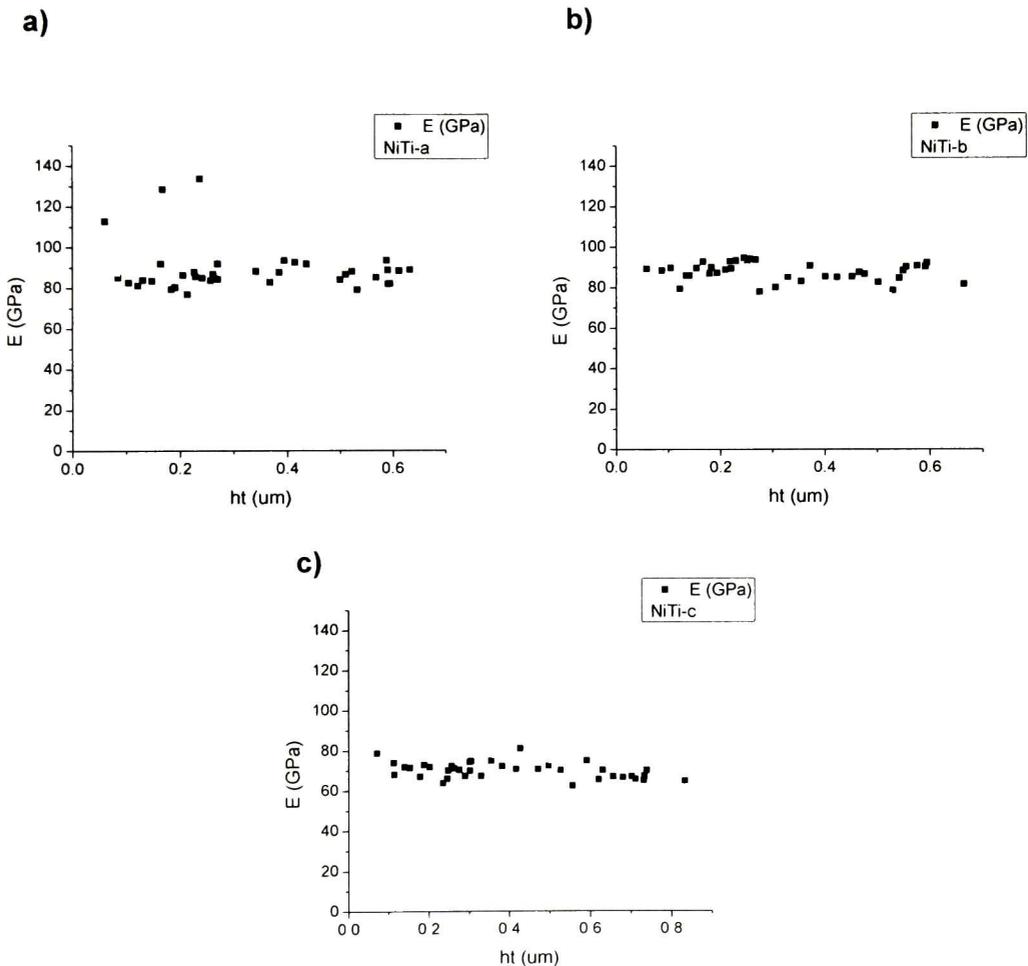


Figura 4.7.1. Curvas de módulo de elasticidad- desplazamiento de la aleación NiTi, a) muestra NiTi-a, b) muestra NiTi-b y c) muestra NiTi-c.

Los precipitados que conforman las aleaciones incrementa las propiedades mecánicas del material, la literatura ^[11] menciona que las aleaciones binarias NiTi sin envejecimiento tienen un módulo de elasticidad en la fase de baja temperatura (martensita) de 28 a 41 GPa y el módulo de elasticidad de las aleaciones binarias de NiTi obtenido por la técnica de nanoindentación, tabla 4.6, analizadas a temperatura ambiente muestra un resultado en el módulo de elasticidad entre 70-90 GPa. El incremento en el módulo de la elasticidad se debe al tratamiento de envejecido, debido a que a través de este, podemos controlar la formación y las condiciones de los precipitados que permitan modificar las propiedades mecánicas del material.^[9]

La aleación NiTiHf-a presento un módulo de elasticidad de 118 GPa (tabla 4.6) mayor al de las aleaciones NiTi, este incremento puede ser atribuido a la adición de Hf, el cual promueve la formación de precipitados más estables ricos en Hf a elevadas temperaturas, como lo señala X. L. Meng et al. ^[3, 6].

MUESTRA	E (GPa)
NiTiHf-a	118
NiTi-a	89
NiTi-b	88
NiTi-c	70

Tabla 4.6. Resultados del módulo de elasticidad (E) conseguidos por la técnica de nanoindentación.

La grafica 4.7.2. muestra el comportamiento del modulo de elasticidad sobre la aleación NiTiHf, mediante la técnica de nanoindentación.

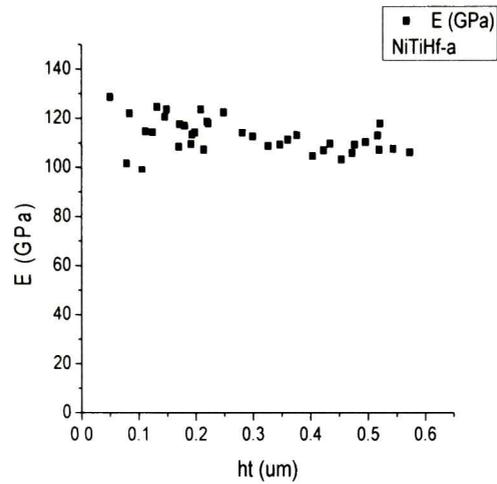


Figura 4.7.2 Curva de módulo de elasticidad- desplazamiento de la aleación NiTiHf-a obtenida por la técnica de nanoindentación.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

5.1 SEM-EDS

Los precipitados de las aleaciones NiTi y NiTiHf observados en las micrografías de SEM presentan una variedad de forma (lenticular, redonda o irregular) y la mayoría de los precipitados excede el tamaño reportado como el adecuado. Con el estudio por EDS se observa que la composición de los precipitados en la aleación binaria presentan mayor %Ti pero la matriz de las muestras sigue conservando el mayor %Ni en la composición química y en cuanto, a la aleación NiTiHf los precipitados contienen mayor cantidad de hafnio en la composición química.

Las muestras NiTi-b y NiTiHf-b son las que presentan una matriz con fase martensítica.

Posiblemente los precipitados presentes en las aleaciones actúan como obstáculos por la forma, tamaño y composición química, debido a esto no permiten la transformación sólido-sólido necesaria para la transformación de fase reversible.

5.2 XRD

Los diferentes tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras NiTi formaron diferentes fases en cada muestra. En la muestra NiTi-a se identifican tres fases NiTi, Ni₄Ti₃ y Ni₃Ti. La muestra NiTi-b presenta dos fases, la matriz tiene una fase NiTi y la otra es Ni₄Ti₃ correspondiente a los precipitados y en la muestra NiTi-c solo presenta una fase NiTi.

Los difractogramas de las muestras NiTiHf señalan la presencia de dos fases iguales (NiTi y NiTi_{0.76}Hf_{0.24}) en ambas muestras, pero cada muestra tiene una

fase diferente para la muestra NiTiHf-a tiene la fase NiTiCx y la NiTi-b presenta la fase Ni₄Ti₃, la diferencia en las fases es por los diferentes tratamientos térmicos de envejecimiento.

5.3 DSC

El intervalo entre las temperaturas de transformación martensítica y austenítica de las muestras NiTi es menor al característico en este tipo de material, esto posiblemente es un indicador que no existe la reversibilidad en la transformación de fases (martensita y austenita).

Las muestras ternarias no tienen el comportamiento habitual en los termogramas de DSC, en el calentamiento del material se observa un proceso endotérmico probablemente relacionado con un cambio de fase de menor a mayor orden pero en el enfriamiento no se reporta ningún cambio.

La presencia de los precipitados en la matriz de cada aleación base Ni no ocasiona un cambio reportable en las etapas necesarias para la transformación de martensita a austenita o viceversa. Además los precipitados de las aleaciones posiblemente interfieran en la transformación de fase.

Con lo anterior se podría deducir que las aleaciones binarias y aleaciones ternarias no tienen la propiedad de memoria de forma.

(Faint, illegible text, possibly a figure caption or reference)

La propiedad de conductividad térmica con respecto a la temperatura en las muestras NiTi no reporta ningún cambio significativo que pueda ser relacionado con un cambio de fase en el material.

Las muestras ternarias sufren un cambio en la conductividad térmica de un orden de magnitud que puede corresponder a un cambio de fase de menor simetría cristalina a una fase con mayor simetría, como sería en el caso de la transformación de la fase martensita a la fase austenita.

5.5 DILATOMETRÍA

Las muestras NiTi-b y NiTi-c no demuestran ningún cambio longitudinal (contracción) con respecto a la temperatura que pueda ser atribuido a un cambio de fase. Sin embargo, las muestras NiTi-a y NiTiHf-a si tiene una contracción longitudinal durante el calentamiento que posiblemente suceda por una transformación de fase y el intervalo de temperatura donde ocurre concuerda con los resultados obtenidos por DSC.

5.6 AFAM

La técnica de microscopia acústica de fuerza atómica permite realizar un análisis más profundo del efecto que ocasionan los precipitados en las propiedades mecánicas de las aleaciones.

Las aleaciones analizadas presentan precipitados con diferentes frecuencias de resonancia en comparación de las matrices, por lo tanto también el módulo de elasticidad es diferente. En la mayoría de las muestras (NiTi-a, NiTi-c, NiTiHf-a y NiTiHf-b), la matriz responde a una frecuencia de resonancia mayor que la frecuencia de resonancia de los precipitados. Es posible que la matriz se fortaleciera por los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas.

La muestra NiTi-b es la única donde los precipitados tienen mejores propiedades mecánicas que la matriz.

Las aleaciones binaria y ternaria las constituyen precipitados que probablemente están embebidos parcial o totalmente en la matriz. En las muestras NiTi se observa una interfase entre matriz y precipitado que las aleaciones ternarias no presentan. La interfase también posee diferentes propiedades mecánicas.

Las imágenes de amplitud del material muestran que las partículas precipitadas generan zonas de esfuerzos residuales en los alrededores de estos y en la matriz. Este efecto es probablemente más evidente cuando el precipitado está en la superficie de la matriz, sino el cambio en la amplitud no es significativo como en las muestras ternarias.

Las imágenes de fase obtenidas por AFAM de las cinco aleaciones base Ni confirman que las fases de la matriz y de los precipitados son diferentes.

5.7 NANOINDENTACIÓN

La técnica de nanoindentación permite conocer el módulo de elasticidad de las aleaciones. La muestra NiTi-c tiene el menor módulo de elasticidad con una magnitud de 70 GPa, en tanto las muestras NiTi-a y NiTi-b poseen un módulo de 88 GPa como la composición química de las tres aleaciones es la misma a lo que se puede atribuir esta diferencia es al tratamiento térmico de homogenizado.

La aleación con Hf que fue analizada presenta el mayor módulo de elasticidad, esto se puede deber: a la adición del Hf, el tipo de precipitados que se formaron en la matriz y los tratamiento térmicos (temple).

Los precipitados presentes en las aleaciones aumentan las propiedades mecánicas del material al reforzar la matriz y se refleja la magnitud del módulo de elasticidad que es mayor a lo reportado ^[11] para aleaciones sin tratamientos térmicos.

REFERENCIAS

- [1] J. Ma, I. Karaman and R.D. Noebe, High temperature shape memory alloys, *International Materials Reviews* Vol. 55, 257-315, 2010.
- [2] K. Otsuka, X. Ren, *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*, Vol. 50, 511-678, 2005.
- [3] X. L. Meng, W. Cai, W. Chen, L.C. Zhao, Effect of aging on martensitic transformation and microstructure in Ni-rich TiNiHf shape memory alloy, Vol. 54, 1599-1604, 2006.
- [4] J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, W.W. Schmahl, Ch. Somsen, On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy, Vol.378, 148-151, 2004.
- [5] O. Bojda, G. Eggeler, A. Dlouhy, Precipitation of Ni₄Ti₃-variants in a polycrystalline Ni-rich NiTi shape memory alloy, Vol. 53, 99-104, 2005.
- [6] X. L. Meng, W. Cai, Y.F. Zheng, L.C. Zhao, Phase transformation and precipitation in aged Ti-Ni-Hf high-temperature shape memory alloys, Vol. 438-440, 666-670, 2006.
- [7] N. Zhou, C. Shen, M.F.-X. Wagner, G. Eggeler, M.J. Mills, Y. Wang, Effect of Ni₄Ti₃ precipitation on martensitic transformation in Ti–Ni, Vol. 58, 6685-6694, 2010.
- [8] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, A comparative study of elastic constants of Ti–Ni-based alloys prior to martensitic transformation, Vol. 312, 196-206, 2001.

[9] Gen Satoh, Andrew Birnbaum, Y. Lawrence Yao, SHAPE MEMORY PROPERTY ALTERATION OF AMORPHOUS NITI THIN FILMS THROUGH AGING HEAT TREATMENT, Vol. 2, 637-646, 2009

[10] Gordon A. Shaw, Wendy C. Crone, Direct Measurement of the Nanoscale Mechanical Properties of NiTi Shape Memory Alloy, Vol. 791, 2004.

[11] Ing. Aldo Gómez, M. en I.Felipe Díaz del Castillo, Nitinol un biomaterial con memoria de forma, Cuautitlán Izcalli, UNAM. 2011

[12] Camilo Marín, Aleaciones con memoria de forma: metales inteligentes, 36-41, www.metalactual.com.

[13] Fatiha El Feninat, Gaetan Laroche, Michel Fiset and Diego Mantovani, Shape Memory Materials for Biomedical Applications, Vol. 4, 91-104, 2002.

[14] Adharapurapu Raghavendra R., Phase transformations in nickel-rich nickel-titanium alloys: influence of strain-rate, temperature, thermomechanical treatment and nickel composition on the shape memory and superelastic characteristics, Tesis Doctoral, UC San Diego 2007

[15] A. Ishida, M. Sato, A. Takei, K. Nomura, and S. Miyazaki, Effect of aging on Shape Memory Behavior of Ti-51.3 At. Ni Thin Films, Vol. 27A, 3753-3759, 1996.

[16] M. Nishida and T. Honma, All-Round Shape Memory Effect in Ni-Rich TiNi Alloys Generated by Constrained Aging, Vol. 18, 1293-1298, 1984.

[17] M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma, Precipitation Processes in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys, Vol. 17A, 1505-1515, 1986.

- [18] K. Sadrnezhaad, F Mashhadi, and R. Sharghi, Heat Treatment of Ni-Ti Alloy for Improvement of Shape Memory Effect, Vol. 12, 107-115, 1997.
- [19] D. A. Porter, K. E. Easterling , Phase Transformations in Metals and Alloys, CHAMPAN & HALL, segunda edición.
- [20] William F. Smith, Javad Hashemi, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, Mc Graw Hill, cuarta edición.
- [21] U. Rabe, S. Amelio, M. Kopycinska, S. Hirsekorn, M. Kempf, M. Göken y W. Arnold , Imaging and measurement of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy, Vol.33,65-70, 2002.
- [22] D.C. Hurley, M. Kopycinska-Müller, and A.B. Kos, Mapping Mechanical Properties on the Nanoscale Using Atomic-Force Acoustic Microscopy, 23-29, 2007.
- [23] D.C. Hurley, K. Shen, N.M. Jennett, J.A. Turner, Atomic force acoustic microscopy methods to determine thin-film elastic properties, Vol. 94, 2347-2353, 2003.
- [24] C.I. Enriquez-Flores, Gervacio-Arciniega, J.J, Cruz-Valeriano, E., De Urquijo-Ventura, P., Gutierrez-Salazar, B.J., Espinoza-Beltran., Fast frequency sweeping in resonance-tracking SPM for high-resolution AFAM and PFM imaging, Vol. 23, 2012.
- [25] B. Bhushan and H. Fuchs (Eds.), Applied Scanning Probe Methods XI, Springer.

[26] F.J. Espinoza Beltrán, et al., Atomic force microscopy cantiléver simulation by finite element methods for quantitative atomic force acoustic microscopy measurements, 3072-3079, 2006.

[27] Espinoza-Beltran, F.J., et al., Simulation of vibrational resonances of stiff AFM cantilevers by finite element methods. *New Journal of Physics*, Vol. 11, 2009

[28] Francesco Marinello, Daniele Passeri and Enrico Savio (Editors), *Acoustic Scanning Probe Microscopy*, Springer.

[29] Peter Eaton, Paul West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press.

[30] Angélica Sandoval Aldana, Eduardo Rodríguez Sandoval y Alejandro Fernández Quintero, Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón, *Dyna*, Vol. 72, 45-53, 2005.

[31] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, m. T. Clavaguera-Mora, la calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales, Vol. 31, 11-17, 1992.

[32] http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf, 29/07/2014.

[33] J.M. Meza, E. E. Franco, M. C. Farias, F. Buiochi, R. M. Souza y J. Cruz, Medición del módulo de elasticidad en materiales de ingeniería utilizando la técnica de indentación instrumentada y de ultrasonido, Vol.44, 52-65, 2008.

[34] Bharat Bhushan and Xiaodong Li, Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films, Vol. 48, 125-164, 2003.

[35] http://www.medal-project.eu/18-xrdxrf_ch.pdf , 31/07/2014.



[36] http://nanoscience.huji.ac.il/unc/xrd_basics.htm, 31/07/2014.

[37] <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html> 3/09/2014.

[38] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/sp/landing-pages/determinacion-de-la-difusividad-termica-y-de-la-conductividad-termica/definicion-de-conductividad-termica.html> 29/09/2014

[39] http://www.proquinorte.com/es/productos/analisis-termico/documentos/Laser_Flash.pdf 29/09/2014

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. AIME MARGARITA GUTIÉRREZ PERALTA TITULADA: "CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MÉCANICA DE ALEACIONES Ni-Ti Y Ni-Ti-Hf", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VENTISIETE DIAS DEL MES DE MARZO DEL AÑO DOS MIL QUINCE.



DR. CHRISTIAN IVÁN ENRÍQUEZ FLORES



DR. JOEL MORENO PALMERÍN



DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012982