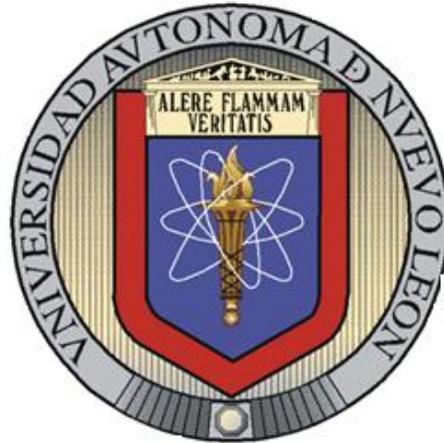


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ELABORACION DE PELICULAS DELGADAS EN MODALIDAD MULTICAPA A PARTIR DE MATERIALES EN BULTO PARA EL DESARROLLO DE LA PROPIEDAD DE MEMORIA DE FORMA.

PRESENTA:

RAFAEL DE JESUS MORALES RODRIGUEZ

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

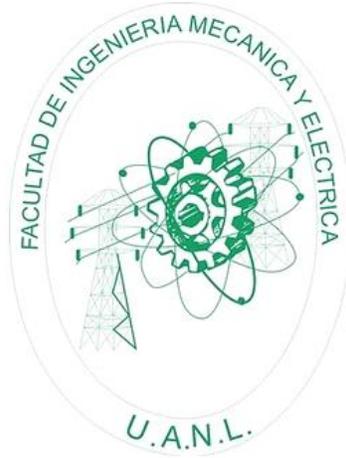
CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO 2012

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ELABORACION DE PELICULAS DELGADAS EN MODALIDAD MULTICAPA A PARTIR DE MATERIALES EN BULTO PARA EL DESARROLLO DE LA PROPIEDAD DE MEMORIA DE FORMA.

PRESENTA:

RAFAEL DE JESUS MORALES RODRIGUEZ

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO 2012

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Elaboración de películas delgadas en modalidad multicapa a partir de materiales en bulto para el desarrollo de la propiedad de memoria de forma”, realizada por el alumno RAFAEL DE JESUS MORALES RODRIGUEZ, matricula 1242364, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

El comité de tesis

Dr. Enrique López Cuellar

Asesor

Dr. Edgar Reyes Melo

Revisor

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León a Febrero del 2012

DEDICATORIAS

A mi esposa Arely Maribel García Ruiz por su gran apoyo en este tiempo, por su comprensión en las buenas y en las malas, por valorarme y tolerarme en mi decisión de continuar estudiando. Para así poder alcanzar las metas y los sueños de ambos. Por ser el motor que me mueve ha diario.

A mi hijo que con su sonrisa me inspira siempre a ser una mejor persona y a trabajar más duro para así poder ofrecerle una mejor calidad de vida.

A mis padres Rafael Morales Hurtado y Juana María Rodríguez García, por inculcarme los buenos valores y apoyarme siempre. Por enseñarme los valores de una persona luchista y trabajadora que busca siempre trascender.

A mis personas amadas Rocío Morales Rodríguez, Daniel Iván Morales Rodríguez, Marisol Morales Rodríguez, Epifanio García Salinas, Maribel Ruiz Guajardo, Karina García Ruiz, Fanny García Ruiz, Casandra García Ruiz, Rebeca López Morales, Isaías López y Luis Flores.

Y a toda mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Mis más profundo agradecimiento a mi asesor el Dr. Enrique López Cuellar, por todas sus consejos y enseñanzas durante la realización de mi trabajo de tesis sin los cuales no hubiera sido posible la culminación de esta, pero sobre todo, por su amistad.

A mis compañeros de posgrado de la universidad.

A los trabajadores del CIDIIT.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo en la realización de este trabajo de investigación.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
OBJETIVO GENERAL	3
Objetivos particulares	3
HIPOTESIS	4
CAPITULO 1 INTRODUCCION	5
1.1 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA (SMA)	5
1.1.1 Introducción	5
1.1.2 Transformación austenita –martensita.....	5
1.1.3 Materiales con Memoria de Forma.....	7
1.1.4 Aleación CuAlNi	9
1.1.5 Películas Delgadas y Nanoparticulas.	9
1.2 DEPOSICION FISICA DE VAPOR (PVD)	11
1.2.1 Descripción del Proceso PVD	11
1.2.2 Evaporación Térmica	12
CAPITULO 2. EXPERIMENTACION	16
2.1 PROCESO Y EQUIPOS	16
2.1.1 Diagrama de Procesos.....	16
2.1.2 Equipo de DSC.....	17
2.1.3 Equipo de Difracción de rayos-X.....	17
2.1.4 Equipo de SEM y EDX.....	18
2.2 SELECCION DE MATERIALES	19
2.3 DISEÑO DEL PROCESO	20
2.4 SELECCIÓN DEL POLIMERO	25
2.4.1 PEN.....	25
2.4.2 PVB.....	28

2.4.3	PEC.....	33
2.5	DISEÑO DE LA DEPOSICION.....	38
2.6	TRATAMIENTOS TERMICOS	41
2.6.1	Tipo de hornos para Tratamientos Térmicos.....	41
2.6.2	Descripción de tratamientos térmicos.....	43
2.6.2.1	Tratamiento térmico A.....	43
2.6.2.2	Tratamiento Térmico B y C	43
2.6.2.3	Tratamiento Térmico D	44
2.6.2.4	Tratamiento Térmico E	44
2.6.2.5	Tratamiento Térmico F	44
CAPITULO 3.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	45
3.1	Síntesis de Películas delgadas	45
3.1.1	Imágenes por SEM y porcentajes por EDX.....	45
3.1.2	Difracción de Rayos-X antes del Tratamiento Térmico.....	51
3.1.3	Difracción de Rayos-X después del tratamiento térmico.....	53
3.2	CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DESPUES DEL TRATAMIENTO TERMICO	58
3.2.1	Imágenes de SEM y porcentajes por EDX después del Tratamiento Térmico	58
3.2.1.1	Película tratada térmicamente a 950°C con una duración de 3 horas	59
3.2.1.2	Película con tratamiento térmico a 950°C con duración de 93 horas.	66
3.2.1.3	Película con tratamiento térmico a 950°C con una duración de 120 horas.	72
3.3	CARACTERIZACION TERMICA Y ESTRUCTURAL DESPUES DEL	
	TRATAMIENTO TERMICO A 850°C.....	78
3.3.1	Diagramas de DSC.....	78
3.3.2	Difracción de Rayos-X para películas a 850°C	80
3.3.3	Imágenes SEM para películas a 850°C.....	82
3.3.3.1	Imágenes para películas con tratamiento térmico a 850°C con duración de 120 horas.....	82
3.3.3.2	Imágenes para películas con tratamiento térmico a 850°C con duración de 170 horas.....	85

CAPITULO 4. CONCLUSIONES..... 88

REFERENCIAS..... 90

TABLA DE FIGURAS..... 94

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de una aleación metálica con memoria de forma en forma de película delgada, utilizando como metodología de base, un proceso de deposición térmica. Se evaluarán sus características mecánicas, térmicas y estructurales.

En este caso en particular, el proceso de deposición térmica consiste en evaporar el metal en cuestión para posteriormente depositarlo en una superficie sustrato, la cual es recubierta con una rapidez que es función del proceso de evaporación inducido, pudiéndose llegar a controlar el espesor de la capa de metal que recubre a la superficie sustrato. Posterior a esto el sustrato es eliminado, obteniéndose como producto una película delgada de metal.

Las películas metálicas obtenidas mediante esta técnica, pueden llegar a tener espesores del orden de los nanómetros, lo que permitió la síntesis de un material nano-estructurado de unas aleaciones metálicas con memoria de forma.

Los metales precursores de la aleación de memoria de forma fueron depositados sobre una superficie sustrato de un material polimérico, fueron evaluados tres materiales poliméricos: el Poli-Etil Naftaleno (PEN), el Poli-Vinil Butiral (PVB)) y Poli-Etil Celulosa (PEC). Los metales precursores fueron depositados en forma de multicapa sobre la superficie sustrato, posteriormente dicho sustrato es eliminado y la película multicapa fue sometida a un determinado tratamiento térmico con la finalidad de llevar a cabo el proceso de aleación de las capas de metal precursores que conforman la película multicapa.

Posterior al tratamiento térmico la película de aleación metálica obtenida fue caracterizada principalmente en cuanto a su estructura y morfología.

Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo fueron utilizadas DSC, Rayos-X, SEM y EDX.

Durante las pruebas de DSC se obtuvo la probable transformación de austenita a martensita, la cual nos brindaría la característica de memoria de forma.

En el SEM se investigó la morfología de las películas delgadas y por medio del EDX se identificó la composición química de estas.

Por medio del DRX se identificaron las diferentes fases obtenidas en la muestra, ya que dependiendo de estas, se puede deducir si el material tendrá memoria de forma o no.

OBJETIVO GENERAL

- GENERAR LA METODOLOGÍA PARA LA FABRICACIÓN DE PELICULAS DELGADAS A PARTIR DE MATERIALES EN BULTO, QUE AL SER EVAPORADOS POR METODOS FISICOS EN SUSTRATOS POLIMERICOS, ES FACTIBLE LA REMOCIÓN DE ESTE SUSTRATO PARA ASI DARLE TRATAMIENTOS TERMICOS A LA PELICULA DELGADA PARA SU CARACTERIZACION POSTERIOR Y MEIDR SI TIENEN LA PROPIEDAD DE MEMORIA DE FORMA.

Objetivos particulares

- Crear sustratos poliméricos que sean fácilmente removibles de la película delgada evaporada para la caracterización de esta última.
- Sintetizar por deposición física de vapor películas delgadas de aleaciones en bulto.
- Caracterizar la morfología de las películas delgadas sintetizadas por medio de SEM y EDX
- Caracterizar estructuralmente por difracción de rayos-X las películas sintetizadas.
- Caracterizar por DSC los posibles cambios de fase de las películas delgadas para así deducir si tienen la propiedad de memoria de forma.
- Diseñar tratamientos térmicos para películas de deposiciones tipo multicapa que brinden la difusión de los materiales para la creación de la aleación con memoria de forma.
- Evaluar el alcance de las propiedades de memoria de forma obtenidas por medio del proceso creado para obtener películas delgadas.

HIPÓTESIS

- ES POSIBLE CREAR PELICULAS DELGADAS EN MODALIDAD DE MULTICAPA DE ELEMENTOS EN BULTO QUE AL ALEARSE MEDIANTE TRATAMIENTOS TERMICOS OBTIENEN LA PROPIEDAD DE MEMORIA DE FORMA, ADEMAS QUE, A ESTA ESCAL ES POSIBLE QUE EL MATERIAL SINTETIZADO CONSERVE ESTA PROPIEDAD.

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA (SMA por sus siglas en ingles)

1.1.1 Introducción

La creciente demanda de materiales inteligentes los cuales deben realizar diferentes funciones, además de la tendencia del diseño de dispositivos en una escala más pequeña en la electrónica, ha llevado que las investigaciones recientes se dirijan al estudio de las propiedades de materiales con memoria de forma en escala nanométrica [1].

Los materiales con memoria de forma se encuentran dentro de la clasificación de materiales inteligentes, estos se definen como materiales que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades ya sea físicas, magnéticas o eléctricas por medio de un impulso externo definido [2].

El efecto de la memoria de forma, se presenta debido a la transformación reversible de una fase a alta temperatura (austenita), a una fase de baja temperatura (martensita). Otra de las grandes propiedades de las aleaciones con memoria de forma es lo que se conoce como súper elasticidad [3].

Estos materiales fueron descubiertos por A. Olander, quien identifico la propiedad súper elástica en la aleación Au-Cd. Su efecto fue explicado por la martensita termo elástica [4].

1.1.2 Transformación austenita –martensita

La transformación de austenita a martensita puede ser explicada en dos partes, la primera son pequeños movimientos atómicos que provocan una

pequeña deformación dentro de la red cristalina, estos movimientos son menores a las distancias interatómicas [5, 6], tal y como se observa en el esquema de la figura 1.

La segunda parte es por acomodo, puesto que la martensita tiene diferente arreglo y volumen que la austenita. Este acomodo puede ser por deslizamiento o por maclado.

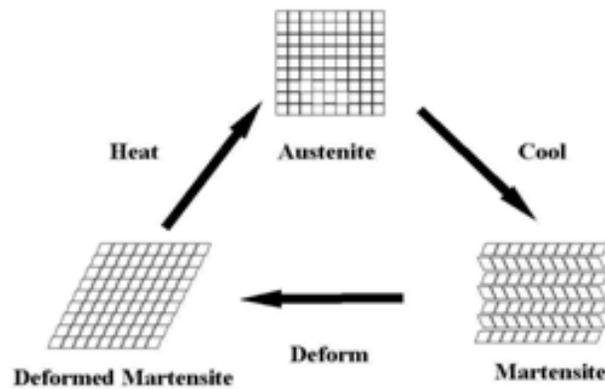


Figura 1.- Diagrama de la transformación martensita-austenita [7].

Como se puede observar en la figura 2, debido al acomodo de la martensita en maclas, estas se acomodan de una manera diferente a la forma Cúbica Centrada en el Cuerpo de la austenita.

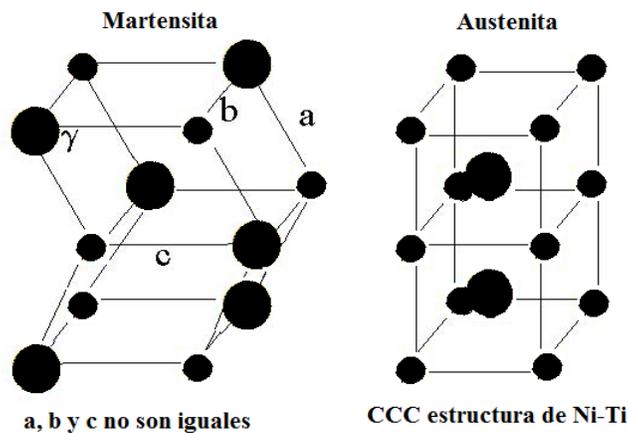


Figura 2.- Estructuras cristalinas de martensita y austenita para Ni-Ti [8].

En la transformación austenita↔martensita pueden ser encontrados diferentes puntos los cuales se muestran en la siguiente figura 3.

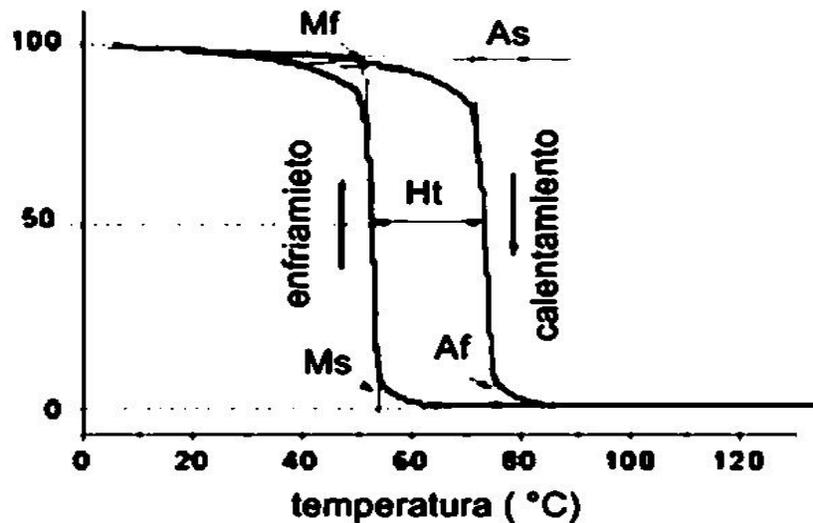


Figura 3.- Histéresis de la transformación martensita-austenita [8].

Estos puntos se definen como: Ms que es la temperatura de inicio de transformación martensítica, Mf que corresponde a la temperatura final de la transformación martensítica, As a la temperatura inicial de transformación austenítica y Af a la temperatura final de transformación austenítica. Hf es la histéresis final de la transformación. Y esta caracterización se puede encontrar mediante simples pruebas de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)

1.1.3 Materiales con Memoria de Forma

Existen diferentes aleaciones que tienen la propiedad de la memoria de forma. Esta propiedad, por lo general no se logra siempre en la primera colada de fabricación de la aleación sino que en ocasiones se necesita también de algún tratamiento térmico posterior para poder favorecerla [9, 10]. En la tabla 1 se muestran algunos de los sistemas con memoria de forma más comunes.

ALEACIÓN	COMPOSICIÓN	RANGO DE TEMPERATURAS (°C)	DE HISTÉRESIS (°C)
Ag-Cd	44 a 49 at% de Cd	-190 a -50	15
Au-Cd	46.5 a 40 at% de Cd	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14-14.5 wt% Al, 3 a 4.5 wt% Ni	-140 a 100	35
Cu-Sn	14 at% Sn	-120 a 30	10
Cu-Zn	38.5 a 41.5 at% Zn	-180 a -10	4
In-Ti	18 a 23 at% Ti	60 a 100	10
Ni-Al	36 a 38 at% Al	-180 a 100	30
Ni-Ti	49 a 51 at% Ti	-50 a 110	4

Tabla 1.- Aleaciones con memoria de forma.

En este trabajo de tesis, se eligió realizar multicapas de CuAlNi buscando su aleación debido a la factibilidad de evaporar estos tres elementos. En específico se buscó una relación de 81wt%Cu-16wt%Al-3wt%Ni en porcentaje en peso [11]. Esta aleación ha sido utilizada en trabajos anteriores ya que sus temperaturas de transformación son cercanas a las de la temperatura ambiente, por lo que resulta interesante en el campo de aplicación de los actuadores. Sin embargo cabe señalar que la aleación mayormente utilizada es una aleación equiatomic titanium-nickel [12, 13], pero resulta difícil lograr esta aleación por la problemática que implica el proceso de la evaporación del Ti.

1.1.4 Aleación CuAlNi

En la figura 4 se observa el diagrama de fases del aluminio y cobre, con composición fija del 3% en peso de níquel. Se observa que a la concentración de entre 14% y 16% de aluminio, se forman las fases β y γ a temperaturas superiores a 550°C. En este trabajo, se está buscando precisamente obtener estas fases, que son las que presentan la transformación martensítica que origina el efecto memoria de forma.

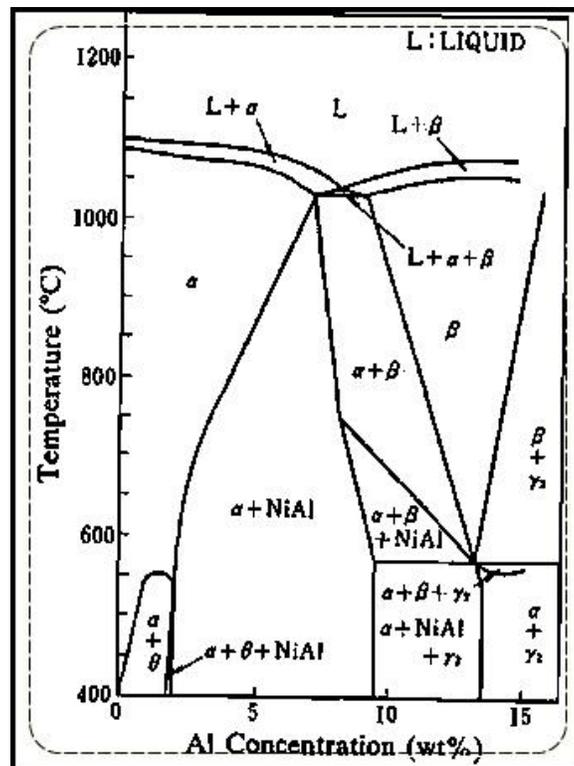


Figura 4.- Diagrama de fase de Al-Cu con 3wt% Níquel [14].

1.1.5 Películas Delgadas y Nanoparticulas.

Los materiales con memoria de forma se han utilizado de diferentes maneras, como en válvulas, termo actuadores, marcos de lentes, entre otros [15, 16].

Ahora en este trabajo, se busca la obtención de una metodología para la fabricación de dichos materiales en forma de películas delgadas, por métodos de deposición física de vapor (PVD) [17]. Esto con el fin de obtener películas delgadas con propiedades tales que puedan ser utilizadas para la función de microactuadores. Por ejemplo, si en una película delgada con estas propiedades se hace pasar una corriente hasta calentarse el material haciendo que cambie su forma y se flexione, esto hará que el circuito se abra, se enfríe y vuelva a su estado original cerrando de nuevo el circuito eléctrico y volviendo a dejar el paso de la corriente, teniendo entonces una película delgada inteligente trabajando en un cierto intervalo de temperatura (un sensor) [18] como lo ejemplifica la figura 5.

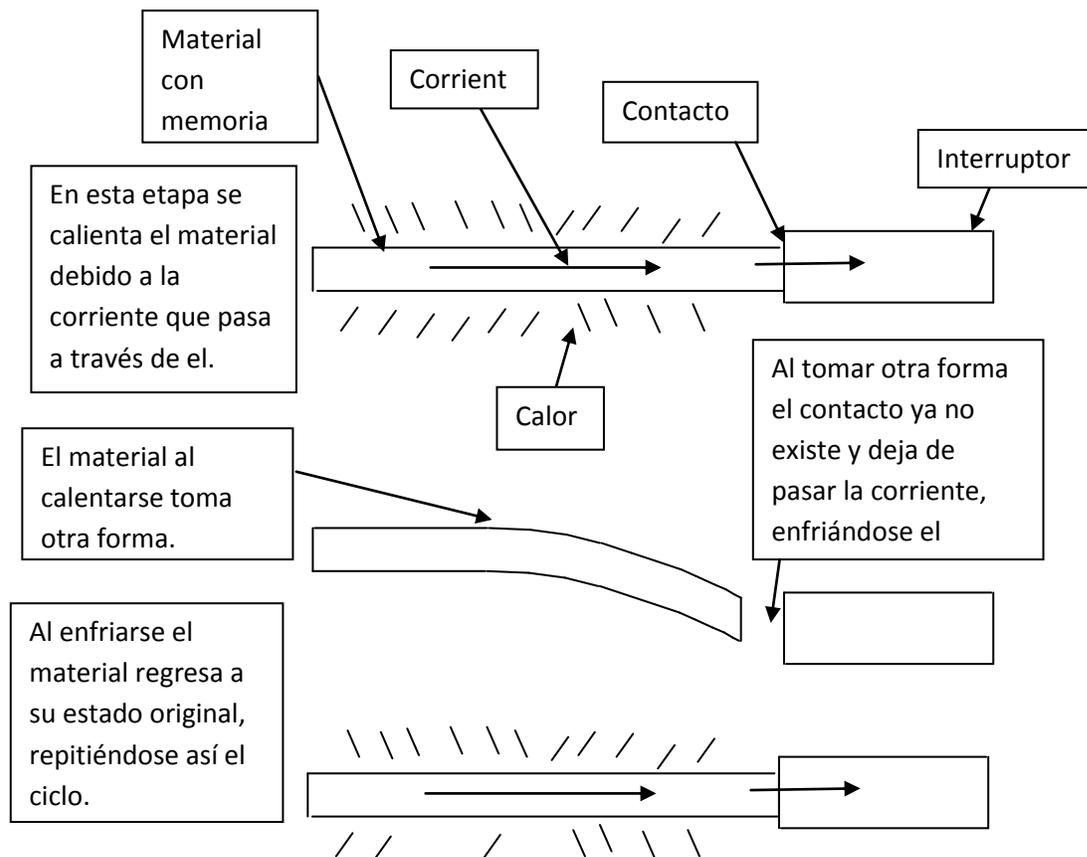


Figura 5.- Diagrama de un sensor con materiales con memoria de forma.

1.2 DEPOSICION FISICA DE VAPOR (PVD)

1.2.1 Descripción del Proceso PVD

En la actualidad existen diversos métodos de PVD para la creación de nanopelículas, tales como deposición por evaporación térmica, haz de iones, por sputtering, o incluso por métodos de deposición directa. En éste trabajo, el método seleccionado para la síntesis de películas delgadas fue el proceso de Evaporación Térmica [19]. Es importante mencionar que este método de deposición física de vapor ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de materiales con memoria de forma en algunos trabajos reportados en la literatura [20].

En esta técnica lo que se hace es desprender átomos o pequeñas partículas del material deseado de una manera muy controlada, al trabajar a muy bajas presiones [10^{-6} Torr] y utilizar una fuerza que ayude a desprender los átomos, ya sea en forma de calor o iones. Después de ser desprendidas las partículas, estas pueden ser depositadas en diferentes tipos de sustratos [21].

Posteriormente de depositado el material, es posible que sea analizado en el sustrato, o el sustrato puede ser removido para analizar las propiedades del material en escalas muy pequeñas [22].

Esta técnica de recubrimiento sirve también para cambiar las propiedades superficiales de diferentes elementos, un ejemplo es en herramientas de corte o en el acero, o bien otro ejemplo es el de doparlos para modificar también sus propiedades eléctricas [23].

La técnica de deposición por vapor se puede dividir en 3 pasos: la evaporación del elemento debido a una fuerza externa, la formación del vapor y la condensación del mismo en el sustrato [24].

La aplicación de este tipo de recubrimientos superficiales es en algunas ocasiones simplemente buscando el ahorro del material, por ejemplo, en lugar de utilizar oro, en algunas aplicaciones puede ser que el cobre sea recubierto con oro, así cambiando las propiedades conductivas de éste, como es el caso de los cables de bocinas, que se requiere una excelente calidad de sonido, ya que la señal se conduce en su gran mayoría por el exterior del cable [25].

También es útil para recubrir los materiales y protegerlos de la corrosión, un ejemplo es el proceso de galvanizado en el cual a los metales corrosivos se les recubre con zinc, el cual los protege de este proceso [26].

1.2.2 Evaporación Térmica

En esta técnica la fuerza impulsora para generar la evaporación simplemente es el calor, donde sus partículas no colisionan con alguna otra partícula que se encuentre en el ambiente dentro de la cámara debido al alto vacío con el cual funciona [27]. Por este método es sumamente fácil la evaporación de metales, sin embargo una de las restricciones de esta técnica es que los materiales mas fáciles a evaporar son aquellos con un punto de fusión relativamente bajo. Esto esta restringido además por el tipo de crisol que sostiene el material a evaporar, ya que si pusiéramos un material con mayor punto de fusión que este, el crisol se fundiría antes que el material a evaporar.

El primer paso en esta técnica es hacer pasar el calor a través del material, lo cual hace que se incremente su temperatura y después se funda o se sublima dependiendo del material de la presión del sistema. El paso siguiente es que con el vapor que se produce de una manera controlada, se empiece a depositar sobre la superficie del substrato. En ocasiones, la rapidez de deposición no es de gran interés, así que solo se controla el material depositado sin tomar en cuenta a que

rapidez se obtuvo [28], sin embargo en nuestro trabajo, la rapidez si representa un papel importante, debido a que esto permite el control del espesor de la película al controlarse la potencia o corriente que pasa en el material.

Los materiales son evaporados dentro de una cámara sellada a un alto vacío de entre 10^{-6} y 10^{-7} Torr, lo que sirve para que al momento de estar depositando la atmósfera se encuentre lo más limpia posible de contaminantes. Además, si existe un alto vacío, esto hace que el material a evaporar baje su punto de fusión y el proceso requiera menos energía.

La vaporización de algunas aleaciones puede contrarrestar en la calidad de la composición química de éstas debido a que cuando se están evaporando la selectividad de los elementos a ser evaporados cambia en función del punto de fusión de cada elemento. El que tenga un punto de fusión menor se evaporara en una cantidad mayor [29].

Una de las ventajas que tiene este procedimiento en contra de sus otras modalidades es que existe un control en la rapidez de evaporación, lo que permite en función de la corriente de calentamiento, controlar de una forma precisa el espesor de las películas fabricadas. Sin embargo la desventaja es que no existe un control en la dirección de evaporación, lo cual hace que no solamente se deposite el material en el sustrato, sino que también se deposita en toda la superficie de la cámara, causando que se desperdicie material.

Este tipo de deposición es excelente para la creación de películas delgadas, pero en ocasiones estas películas tienen como característica que son frágiles y no resultan adecuadas para estudios de desgaste [30].

Dentro de las variantes de calentamiento de la muestra, la utilizada en este trabajo, es la llamada por filamento o de resistencia. Debido al tipo de crisoles o

botes que se utilizan, el punto de fusión de los materiales a evaporar debe de ser inferior a los 1500 °C. Los botes normalmente son de W, Mo y C. Durante el calentamiento, se suele tener una corriente alta y un voltaje alto, esto para generar la mayor cantidad posible de calor. El contacto del material a evaporar debe ser bueno en los materiales con alto punto de fusión, en los bajos se funde muy fácilmente y así se esparce por toda el bote.

Una opción para depositar aleaciones por esta técnica puede ser la de hacer evaporar directamente la aleación, pero como ya se menciona, esto puede hacer que se varié la composición química de la película. Otra técnica es la de realizar la evaporación por separado y hacer capas, tipo sándwiches de elementos para así después alearlos [31].

Como se observa en la figura 6, en el esquema se hace pasar una corriente lo cual hace que se caliente a alta temperatura el crisol, después este transmite el calor hacia el material el cual funde y/o evapora. Este después se esparce por toda la cámara y se va depositando en el substrato de una manera controlada.

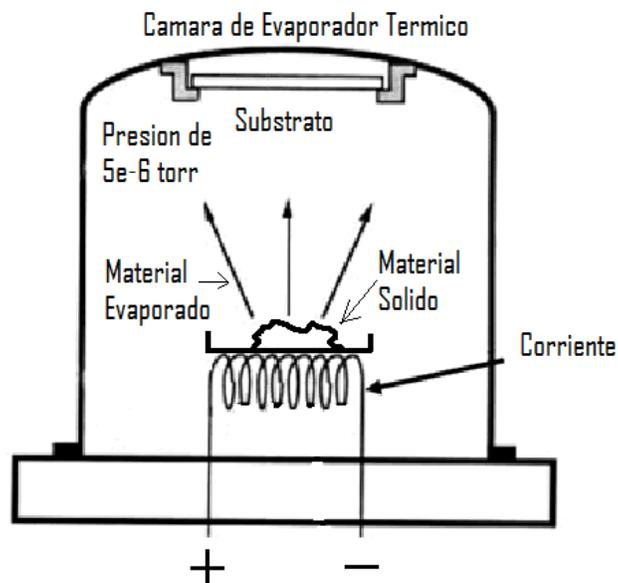


Figura 6.- Esquema del proceso de Deposición por Evaporador Térmico [32].

Una de las ventajas que tiene este proceso en contra de los otros procesos físicos, es que en este se puede introducir la muestra con casi cualquier geometría (polvo, trozos, alambre), en cambio en otros como el de Sputtering, el blanco posee una geometría especial, lo cual incrementa el costo del proceso. Otras ventajas son la rapidez y pureza de deposición.

CAPITULO 2. EXPERIMENTACION

2.1 PROCESO Y EQUIPOS

2.1.1 Diagrama de Procesos

Las etapas de las actividades desarrolladas en esta tesis se muestran en la figura 7 de una forma esquematizada para su mejor comprensión. De manera general se puede describir el proceso experimental de la siguiente manera: las películas delgadas se obtuvieron mediante evaporación en los tipos de sustratos evaluados, después se llevo a cabo el estudio de su composición mediante EDX. Se evaluaron diferentes condiciones del proceso de deposición térmica hasta alcanzar una composición química típica de una aleación con características de memoria de forma. Una vez que se logro alcanzar la composición, la película multicapa obtenida fue tratada térmicamente y posteriormente caracterizada mediante las siguientes técnicas experimentales: DSC, DRX, SEM y EDX para determinar las fases que fueron obtenidas. Por último, se analizaban los resultados obtenidos y se verificaba si se requería alguna modificación en los pasos previamente descritos, para ahora con estos cambios en los pasos, verificar de nueva cuenta como se habían obtenido las películas delgadas y ver si tenía las características requeridas.

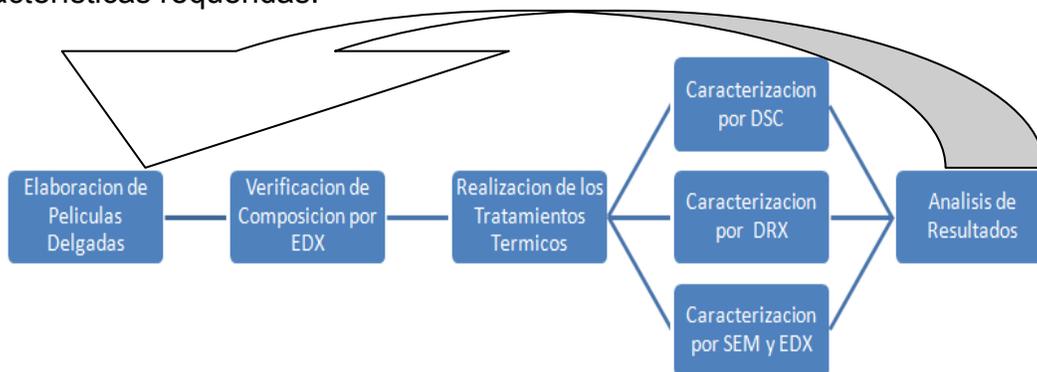


Figura 7.- Diagrama del Proceso de Tesis.

2.1.2 Equipo de Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido o DSC (por sus siglas en ingles)

Dentro de los equipos de caracterización que se utilizaron en este trabajo de tesis, se encuentran, el DSC, el DRX y el SEM.

El DSC utilizado es un modelo Perkin Elmer Diamond como el mostrado en la imagen de la figura 8.



Figura 8.- Perkin Elmer Diamond DSC.

Este DSC es de mucha utilidad puesto que puede lograr barridos desde los -60°C hasta los 550°C . En este trabajo debido a que las transformaciones se pueden presentar a bajas temperaturas, los rangos de barridos se llevaron a cabo de -40 a 250°C con una rapidez de calentamiento de 10°C por minuto. La caracterización por DSC fue necesaria para encontrar posibles cambios de fase dentro de la película delgada, con lo cual se podría deducir si existe la propiedad de memoria de forma.

2.1.3 Equipo de Difracción de rayos-X

El equipo utilizado para el análisis de Difracción de rayos-X es un equipo Bruker D8 Advance con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{rx}}=1.5418 \text{ \AA}$) equipado con un

detector Vantec de alta velocidad y filtros de níquel. Este equipo se muestra en la figura 9. En las pruebas de rayos-x se manejaron diferentes condiciones tales como: la velocidad del barrido que fue una velocidad estándar, es decir de 0.05° cada 0.5 segundos. Los rangos del ángulo 2ϕ fueron desde los 10° hasta 70° . Esta técnica de caracterización sirve para encontrar las fases que se tienen en la película delgada, con esto se puede saber si estas fases son las necesarias para que la película tenga memoria de forma.



Figura 9.- Difractómetro de rayos-X.

2.1.4 Equipo de SEM y EDX

Y para el análisis de microscopía electrónica se utilizó un SEM modelo Nova NanoSEM 200 mostrado en la siguiente figura 10. El modo en el cual se realizaron las pruebas de SEM fue en el de Electrones retrodispersados. La caracterización por SEM sirve para encontrar las morfologías que se encuentran dentro de la película delgada además de poder utilizar la técnica de EDX. Esta técnica sirve para encontrar las composiciones químicas de la película delgada, con lo cual podríamos saber si tenemos los porcentajes correctos para una aleación con memoria de forma.



Figura 10.- Equipo de SEM.

2.2 SELECCION DE MATERIALES

En este trabajo se seleccionaron como materia prima para la síntesis de una aleación de memoria de forma al Cu, Al y Ni, con la finalidad de buscar la formación de la aleación CuAlNi. Esta presenta el efecto memoria de forma. Es importante mencionar que la composición química en una aleación con memoria de forma es un parámetro crítico, y en este caso en particular, se busco que los elementos constituyentes en la película estuvieran en los siguientes intervalos: Cu de 78% a 82%, Al de 15% a 17% y el níquel de 3.5% a 4.5% en peso. En estos porcentajes es que la aleación presenta la propiedad de la memoria de forma [8].

Por otra parte en trabajos anteriores [33] se ha demostrado que el cobre, es fácil de evaporar, ya que no daña el crisol de evaporación y se evapora con una rapidez de deposición apropiada, teniendo un gran control en el depósito sobre la superficie del substrato. El aluminio también resulta fácil de depositar aunque después de aproximadamente 1 kArmstrong ($k\text{\AA}$) de material depositado, el crisol de evaporación presenta fisuras por lo que antes de fracturarse, necesita ser

remplazado. No obstante como se obtiene una rapidez de deposición relativamente alta, entonces el Al es rápidamente depositado y puesto que no se requiere tanto material como el cobre, el crisol puede durar varias deposiciones antes de que se presenten fisuras.

Por último el níquel es el que presenta mayores dificultades al momento de ser sometido al proceso de deposición térmica, ya que es un material muy duro y con punto de fusión alto. Por lo anterior, se requiere una mayor corriente eléctrica de calentamiento, lo cual puede resultar en un problema al utilizar un polímero como sustrato (esto se discutirá más adelante), además de que se evapora a una rapidez muy pequeña, en comparación a las rapidezces de deposición del Cu y el Al.

2.3 DISEÑO DEL PROCESO

Una vez elegida la aleación para este trabajo, el siguiente paso fue encontrar el método correspondiente para obtener mejores resultados. Esto se fue optimizando en base al conocimiento adquirido durante las pruebas exploratorias, a la familiarización con el equipo y los metales.

El equipo empleado en este trabajo para llevar a cabo el proceso de evaporación térmica es un “Amod Armstrong Deposition System” de Armstrong Engineering, el cual se muestra en la figura 11.

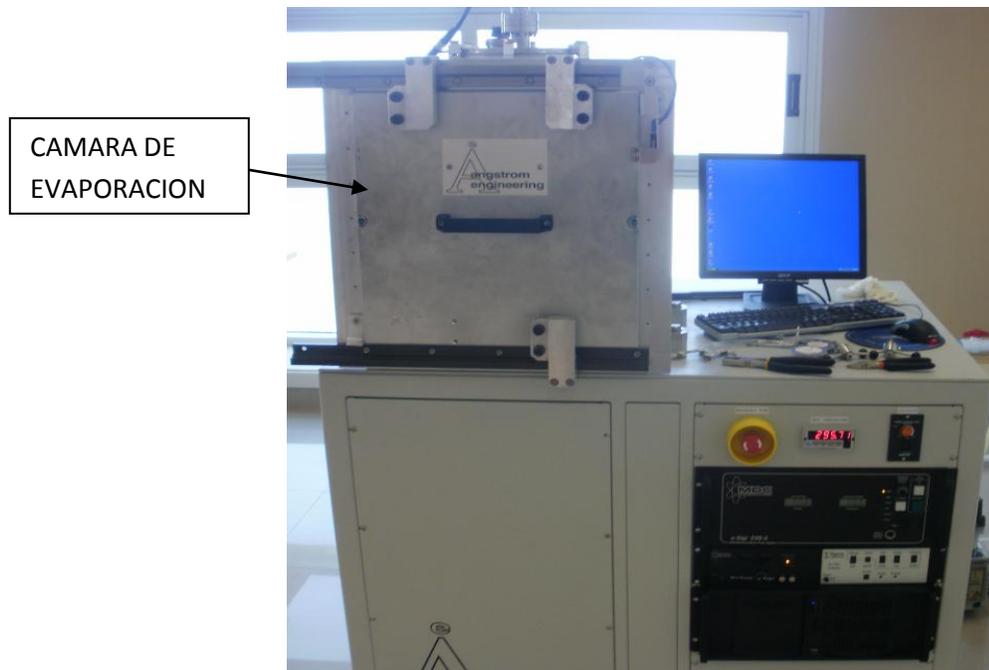


Figura 11.- Maquina de Evaporación Térmica.

En esta imagen se puede observar que la cámara de un tamaño tal, que la rapidez con la cual se logra el alto vacío no es muy alta (aproximadamente 3 horas). Todos los parámetros para los procesos son controlados desde de la computadora a partir del software desarrollado por la misma empresa. Por ejemplo el calor necesario para llevar a cabo la evaporación de los metales precursores, debe ser introducido al software en forma de datos, por ejemplo un porcentaje de potencia de la maquina, por lo que no se tiene acceso de manera directa al valor de la magnitud de temperatura a la cual se encuentra la muestra.

Otros de los parámetros que se pueden controlar son: la rapidez de deposición, la cual esta expresada en Armstrong por segundo y el espesor final de la muestra, que esta última es la que regimos para darle los porcentajes necesarios para tener una aleación con memoria de forma.

En la figura 12 se muestra el interior de la máquina de Evaporación Térmica. A continuación se explica cada una de las partes constituyentes de acuerdo a la siguiente numeración:

- 1.- Esta es la posición dos, en la cual regularmente se coloca el aluminio para su evaporación. Aquí se coloca el crisol para que pase la corriente y evapore al material en bulto.
- 2.- Esta es la posición tres de la maquina evaporadora. En ella regularmente se coloca el cobre y el níquel. Esta funciona de la misma manera que la posición dos.

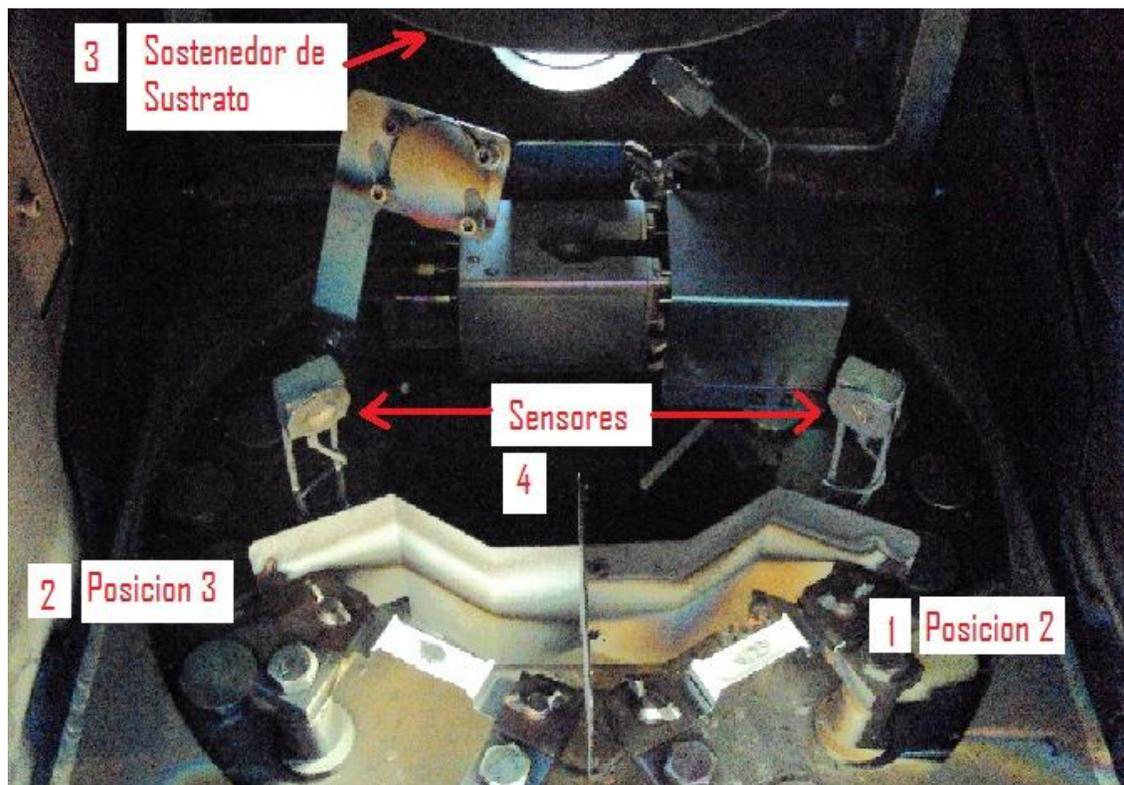


Figura 12.- Imagen con los componentes de la Evaporadora Térmica.

- 3.- Este es el sostenedor de sustratos, aquí es donde se colocan los sustratos con una cinta, ya que es fácilmente removible y no se interpone

entre las partículas evaporadas y el sustrato. Además que así se puede introducir el sustrato en cualquier geometría y tamaño.

- 4.- Estos son los sensores que cuantifican la rapidez y la cantidad del material evaporado por medio de cómo cambia el peso de este.

También está el shutter que no se observa en la figura 12, sin embargo este es muy útil, ya que cubre a los sustratos del material evaporado hasta que se obtengan las condiciones deseadas de deposición.

En la figura 13 se puede observar un crisol en el cual se encuentra un pedazo de aluminio, este crisol tiene recubrimiento de alumina, ya que el aluminio es altamente corrosivo cuando se evapora y quiebra el crisol. Es importante mencionar que, si no tuviera recubrimiento de alumina el crisol duraría aproximadamente 3 horas, ahora con recubrimiento de alumina el crisol también se quiebra, pero tiene una duración mucho mas larga, llegando a ser de 15 horas de deposición aproximadamente.



Figura 13.- Muestra el aluminio en el Crisol.

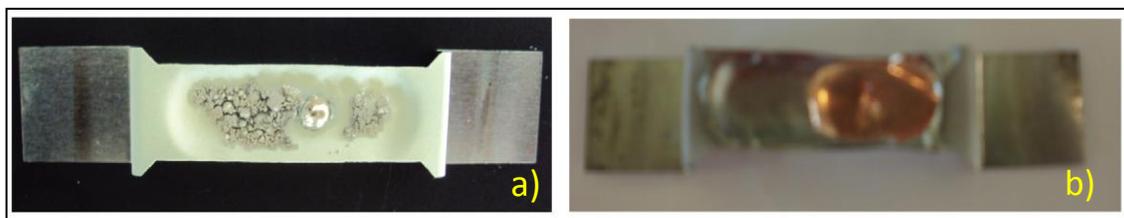


Figura 14.- Muestra el níquel y el cobre en los Crisoles.

En la figura 14a y 14b se observa el crisol de níquel y de cobre respectivamente, en el crisol con níquel se observa que tiene recubrimiento pero este puede no tenerlo debido a que el níquel no corroe el crisol. El crisol con cobre es no tiene ningún tipo de recubrimiento ya que este material fue el mas fácil de evaporar puesto que el mismo crisol podía ser empleado por un tiempo demasiado largo, inclusive de meses.

Después de haber descrito las partes principales y funcionamiento del equipo, se prosigue con la descripción del proceso. El primer paso consistió en encontrar la rapidez con la que cada material puede llegar a ser evaporado de forma óptima. Para realizar esto, se utilizaron al inicio sustratos de vidrio para estimar los parámetros de rapidez de deposición necesarios para obtener una composición química típica de una aleación que presente el fenómeno de memoria de forma.

Se encontró que la rapidez optima del cobre, para nuestro caso fue de 2 Armstrong por segundo ($\text{\AA}/\text{s}$), siendo este un material muy fácil de evaporar. La rapidez óptima del aluminio fue de $0.4 \text{ \AA}/\text{s}$. En el aluminio una mayor rapidez ocasiona que este se funda y comiencen a formarse ligeras explosiones que salpican el crisol en las partes desprotegidas de alúmina, lo que causa un agrietamiento y al final la ruptura del mismo como se comento anteriormente.

El níquel debido a su alto punto de fusión, depende de la geometría de la muestra a evaporar, debido a esta problemática que presenta el níquel se opto a utilizar en lugar de pedazos en bulto, polvo de níquel para aumentar la superficie de contacto y facilitar la evaporación. La velocidad promedio alcanzada con este material fue de $0.1 \text{ \AA}/\text{s}$ aproximadamente, pero debido a que la cantidad en la aleación es poca, los tiempos no resultan tan largos.

2.4 SELECCIÓN DEL POLIMERO

2.4.1 Poli-Etil Naftaleno (PEN)

Después de seleccionada la aleación a depositar y encontrados los parámetros del evaporador para dichos materiales, se encontró que el sustrato de vidrio no es el idóneo para separarlo de la película multicapa que fue depositada sobre dicho sustrato. De todas las opciones analizadas se encontró que la más favorable es utilizar un polímero, ya que una vez concluido el proceso de deposición se debe poder remover con relativa facilidad el material polimérico de la película metálica delgada.

Debido a sus propiedades térmicas y su facilidad para ser obtenido en forma de película delgada (del orden de 50 mm de espesor) se propuso evaluar como primera opción de superficie de sustrato el PEN (Poli Etilen Naftaleno), la unidad repetitiva que constituye las cadenas poliméricas del PEN se muestran en la figura 15.

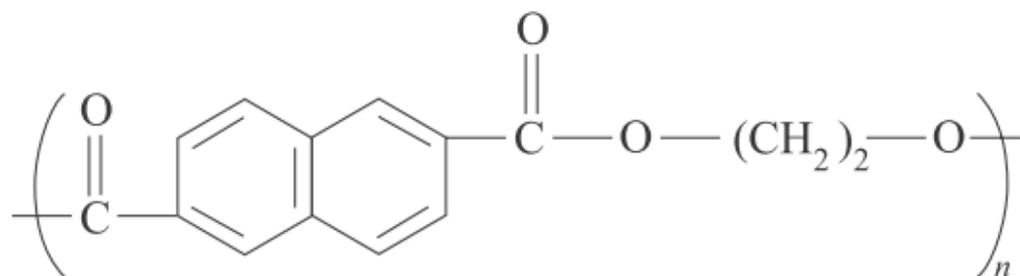


Figura15.- Diagrama de la composición del PEN.

En este caso en particular el PEN utilizado fue en forma de láminas delgadas, las cuales se asemejan a los acetatos comunes utilizados para presentaciones. La película de PEN utilizada fue modificada en cuanto a sus

dimensiones utilizando tijeras y recortándolo en forma de rectángulos largos de 10 cm de largo x 2 cm de ancho, como se muestra en la figura 16.



Figura 16.- Imagen del sustrato de PEN.

Una vez recortadas las laminas de PEN con las dimensiones apropiadas, se procedió a desarrollar el proceso de deposición térmica sobre dicho sustrato. Las primeras deposiciones que se llevaron a cabo, fueron de una sola capa por elemento, es decir que se depositaba una capa de 4.1 kÅ de cobre, después una capa de 1.7 kÅ de aluminio y al último una de 0.17 kÅ de níquel para poder lograr la composición requerida tomando en cuenta la densidad de cada elemento. De lo anterior se obtiene una película multicapa Cu-Al-Ni sobre la película de PEN. Este orden de deposición se adoptó para tratar de que el cobre, que está en mucha mayor cantidad, tenga en medio capas de aluminio y níquel, lo cual facilite a la difusión.

Sin embargo los resultados obtenidos indicaron que este tipo de deposiciones no sería de mucha utilidad, puesto que para el níquel se utiliza mucho calor, así que reblandece el polímero expuesto a un largo tiempo al calor. Una solución propuesta fue la de utilizar níquel en polvo que aumenta la rapidez de deposición al aumentar la superficie de contacto y se requiere menos calor. Además de esto, se optó por depositar multicapas más delgadas, lo cual facilitaría

la difusión del material y además el tiempo de exposición al calor por parte del polímero se reduciría. A continuación se muestra en la figura 17 el níquel en polvo utilizado en este trabajo.



Figura 17.- Imagen del níquel en polvo.

En la figura 18 a continuación se muestra la película delgada con los elementos depositados en estado multicapas sobre el sustrato hecho con PEN. Se puede observar que tiene buena adherencia, además que la superficie se ve limpia y suave, lo que sugiere una película depositada uniformemente.



Figura 18.- Imagen de la deposición final en el PEN.

Para remover la película de PEN del material depositado fue necesario introducir la película delgada dentro de un horno convencional a una temperatura de 450°C, es decir, por encima del punto de degradación del PEN y durante un tiempo aproximado de 3 horas. Esto permite que el polímero degrade.

Los resultados de este procedimiento se ven a continuación en la figura 19, en la cual se observa cómo la película de polímero PEN pudo ser removida en su parcialidad y lo que resulta es una película multicapa de los metales depositados. También se observa que por la degradación del PEN, la película delgada perdió su suavidad y su uniformidad, lo que quiere decir que el sustrato le deba a la película metálica un soporte firme.



Figura 19.- Muestra la película depositada en PEN después de remover este último.

Dentro de las limitantes de este procedimiento está el que al momento de degradar el polímero este contamina la película delgada con carbono, esto se vio por EDX. Y además, en la mayoría de las ocasiones la película de metal se enrollaba y tomaba formas muy irregulares, dificultando análisis posteriores.

2.4.2 Poli Vinil Butiral (PVB)

Debido a esta problemática que se presentaba al ser removido el polímero se optó por buscar otro polímero con mayor facilidad de removerse y se propuso el Poli Vinil Butiral (PVB). A continuación en la figura 20, se muestra la cadena del polímero llamado PVB.

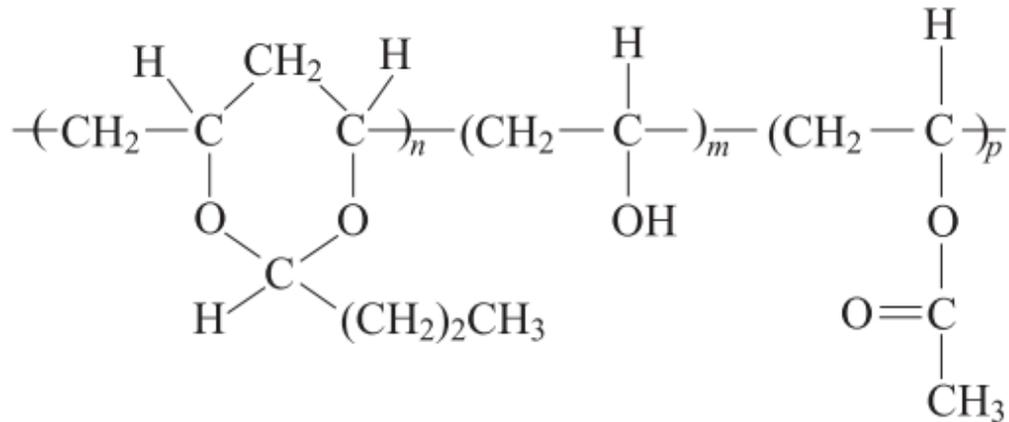


Figura 20.- Cadena del polímero PVB [51].

Este polímero tiene como características que es soluble en Tolueno y un punto de plastificación relativamente bajo de 105 °C y la forma en la que fue recibido fue en polvo, como se muestra en la figura 21.



Figura 21.- Imagen del PVB en polvo.

A continuación se explica una serie de pasos para realizar una película de este polímero con características óptimas para éste trabajo de deposición y para la fácil remoción de este al terminar el depósito.

- 1.- Se coloca aproximadamente 0.85 gramos de PVB en un vaso de precipitado. Como se muestra en la figura 22.

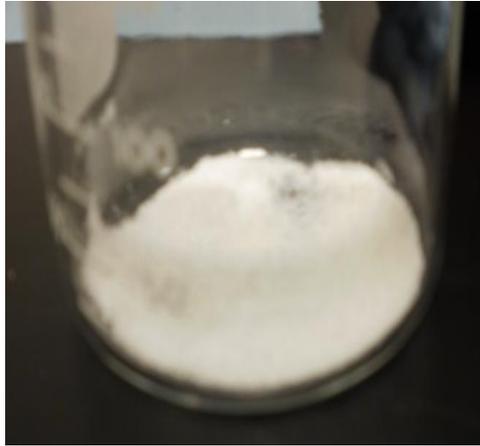


Figura 22.- Muestra el PVB en polvo para ser diluido.

- 2.- Posteriormente, se agregan 70 mL de Tolueno al vaso y se coloca un agitador (agitador magnético) dentro del vaso de precipitado y se empieza a mezclar, como se observa en la figura 23.



Figura 23.- Imagen de la solución de PVB y Tolueno.

- 3.-Después de ser mezclados, lo que se obtiene es una sustancia viscosa transparente, la cual se coloca en un recipiente petri de 10 cm de diámetro, tal y como lo muestra la figura 24.

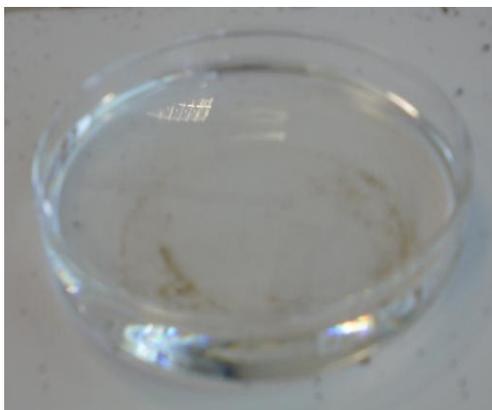


Figura 24.- Solución de PVB y Tolueno puesta en el petri indicado.

- 4.-Se coloca el petri con la solución dentro en una plancha, la cual se calienta a 85°C , lo que facilita la evaporación del tolueno. La evaporación del tolueno no debe ser rápida debido a que se forman burbujas, las cuales dejan la película áspera y rugosa, además que en estas burbujas la película se vuelve más frágil.

Al finalizar estos pasos, una vez evaporado el tolueno, se obtiene una película como la mostrada en la figura 25.



Figura 25.- Película final de PVB.

Posteriormente, la película puede ser recortada fácilmente con tijeras con una geometría del orden de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ como se observa en la figura 26. Esto con el fin de poder evitar que al momento de ser introducidas a la cámara y

evaporar el níquel, se reblandezcan y pierdan su forma. Después fueron colocadas con cinta adhesiva en el porta sustratos que va adentro de la cámara.



Figura 26.- Imagen del Polímero recortado.

Una vez realizada la deposición en esta película se encontró que la deposición se logró de una manera correcta, con una superficie lisa y con buena sujeción al polímero, tal y cómo se observa en la figura 27.



Figura 27.- Muestra la película delgada ya depositada en el PVB.

El polímero PVB tiene que ser disuelto por completo en el tolueno para que no quede residuo en la película delgada. Para esto, se coloca en un recipiente petri, el cual se coloca en una plancha. Posteriormente, con la intención de agilizar

la disolución, la temperatura se aumenta hasta 75°C. Después de este proceso, se obtiene una la película delgada, como se observa en la figura 28.



Figura 28.- Película de PVB ya depositada dentro del Solvente.

Este proceso se debe realizar en dos ocasiones, puesto que no es suficiente con una disolución, para poder remover el sustrato polimérico en su totalidad.

2.4.3 Poli Etil-Celulosa (PEC)

Para poder estudiar si el sustrato tendría alguna repercusión en las características de las películas depositadas se eligió probar otro polímero más como sustrato, el llamado Poli Etil-Celulosa. Su cadena polimérica se puede observar en la figura 29.

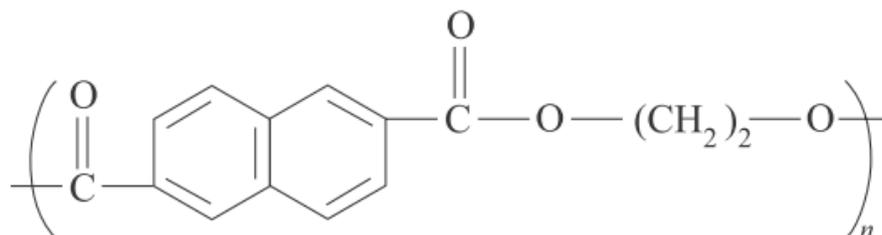


Figura 29.- Cadena polimérica del polímero PEC.

Para la obtención de las cantidades óptimas para la creación de una película de polímero que sirviera de sustrato para este proyecto, se comenzó con una serie de pasos exploratorios, con el fin de poder encontrar las condiciones óptimas de obtención de esta película. Estos pasos son descritos a continuación:

- 1.- Colocar 0.65 gramos de PEC en un vaso de precipitado. Tal y como se observa en la figura 30.

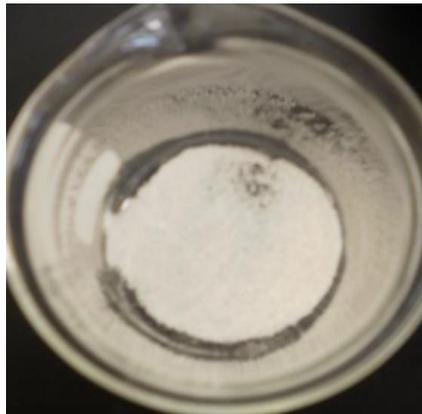


Figura 30.- Muestra el PEC en polvo para ser disuelto.

- 2.- Verter 110 ml de tolueno en el vaso de precipitado.
- 3.- Mezclar con un agitador magnético y subir la temperatura a 50°C para agilizar la disolución. Como se muestra en la figura 31.



Figura 31.- Muestra la agitación para disolver el PEC en tolueno.

- 4.- Poner la mezcla en un recipiente petri de 10 cm de diámetro como en la figura 32 y ponerlo en una plancha a 80°C y esperar a que se evapore el tolueno sin que se formen burbujas por que estas pueden quedar incrustadas en la película delgada debilitándola y quebrándola en ocasiones.



Figura 32.- Solución de PEC y Tolueno en el petri.

- 5.- Despegar la película del petri, finalmente con este polímero fue más fácil que con el PVB.

Una vez terminados los pasos anteriores, se obtiene una película muy parecida a la del PVB, solo que más delgada y flexible. Como se muestra en la figura 33.



Figura 33.- Película final de PEC.

El paso siguiente, consistió simplemente en recortar con unas tijeras el PEC con una forma cuadrada de 1 cm x 1 cm. Como se muestra en la figura 34.



Figura 34.- Imagen de la película de PEC ya recortada.

Una vez realizada la deposición de los materiales en este sustrato de PEC, la película sobre el sustrato polimérico se observa como en la figura 35.



Figura 35.- Película delgada ya depositada en PEC.

Para remover el PEC del material depositado, el proceso se asemeja al proceso de remoción del PVB, solo que variando algunos parámetros. Como no puede existir agitación para aumentar la disolución del PEC en el Tolueno porque si existiera esta rompería la película delgada recién depositada y obtendríamos solo pedazos muy pequeños casi como polvo, se procede a aumentar la temperatura a 70°C para ayudar a disolver. En este polímero también es necesario

hacer este paso en dos ocasiones, es decir remover lo más posible la película de PEC para después tirar el tolueno con el PEC disuelto, para finalmente, añadir más tolueno y disolver todo el polímero restante. La remoción de la película del tolueno se maneja con facilidad y es básicamente el mismo procedimiento que el seguido para el PEC, como para el PVB. Un ejemplo de las películas ya sin sustrato de polímero se observa en la figura 36, donde se observan películas delgadas tanto de deposiciones en PEC como en PVB. En esta imagen se puede observar una diferente tonalidad, que es simplemente el lado en el cual fue depositado diferente elemento, en las películas depositadas en PVB se observa el lado donde fue depositado el cobre al inicio y en la película depositada en PEC se muestra el lado donde fue depositado al último el níquel y aluminio al final.

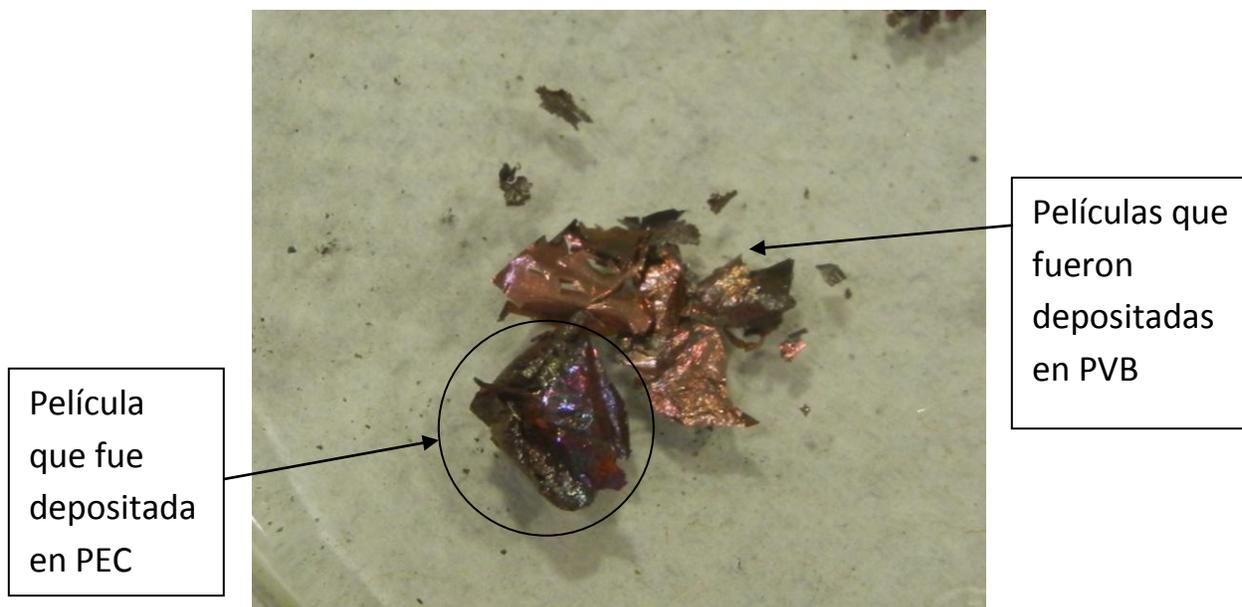


Figura 36.- Película depositada ya sin el polímero PEC.

2.5 DISEÑO DE LA DEPOSICIÓN

Para tener una idea de cómo se ven los tres polímeros en el porta substratos podemos observar la figura 37, en la cual, se muestran los tres polímeros en una misma deposición para que los parámetros a comparar sean los mismos.

También en la imagen siguiente se puede observar un pedazo pequeño de oblea de silicio, esto pedazo se utilizó por que, como se realizaron varias deposiciones con los tres polímeros, siempre se necesitó una pequeña muestra para analizar por EDX si la composición había quedado correcta o necesitaba deposición extra de algún elemento. Se eligió el silicio por que podía ser removido sin mucha dificultad del porta substratos, además de ser muy fácilmente manejable para su transportación al laboratorio y que se disponía de él. Otra ventaja es, como se vea en las difracciones de DRX, que este substrato no contamina la difracción por que el pico es muy fácilmente identificable y como no contiene ningún otro elemento aparte del silicio, no se encuentran picos de algún otro elemento que no sean los depositados y el del silicio.

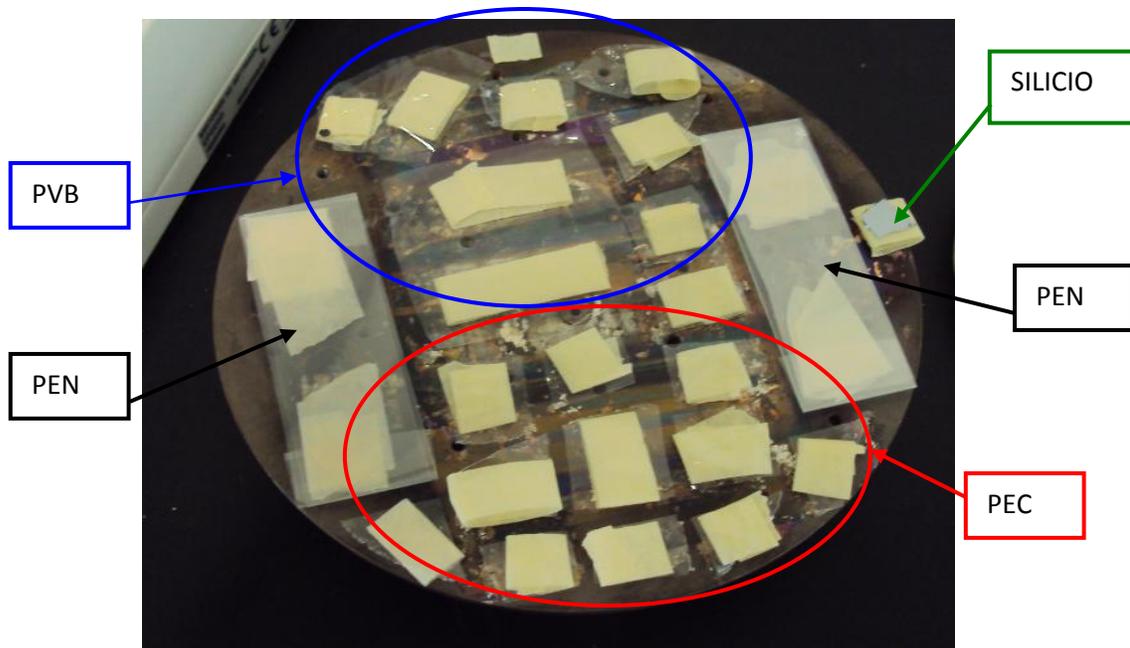


Figura 37.- Deposición de los tres polímeros PEN, PVB y PEC al mismo tiempo.

Los polímeros son colocados con cinta al portasubstratos, para posteriormente ser introducidos a la evaporadora térmica. Una vez introducidos en la cámara de la evaporadora, se realizan las deposiciones con las cantidades y con los parámetros antes mencionados.

Entonces, después de obtener las deposiciones correctas, es decir, que la superficie se viera lisa y uniforme, el polímero es removido con su respectivo proceso descrito en el punto anterior.

Una vez removida la película delgada de su respectivo polímero, se analizó por EDX para verificar que la deposición se hubiese realizado de la manera correcta y que se obtuvieran las cantidades necesarias de cada elemento.

En este tipo de deposición no se logra gran difusión de los materiales, ya que el cobre está en gran cantidad solo de un lado, haciendo difícil que se lleguen a alejar. Por esta razón se llegó a la conclusión de utilizar otra modalidad la cual es llamada multicapas. En esta modalidad se necesita depositar varias capas del

mismo material en diferente orden, para así lograr que difundan los materiales más fácilmente después de un tratamiento térmico. Las cantidades y pasos de esta modalidad se enlistan a continuación:

- Paso 1.- Evaporar 2.1 kÅ de cobre.
- Paso 2.- Evaporar 0.86 kÅ de aluminio.
- Paso 3.- Evaporar 2.1 kÅ de cobre, esto para aprovechar los dos lugares de deposición que tiene la maquina y también para que el aluminio no llegue a tener tanto contacto con la atmósfera y se llegue a oxidar.
- Paso 4.- Abrir la puerta e introducir el níquel en polvo en lugar del cobre y dejar el aluminio en el lugar donde se encontraba.
- Paso 5.- Evaporar 0.084 kÅ de níquel.
- Paso 6.- Evaporar 0.86 kÅ de aluminio.
- Paso 7.- Evaporar 0.084 kÅ de níquel, el por qué de volver a depositar níquel seguido, es por la misma razón que se deposito cobre dos veces seguidas.
- Paso 8.- Abrir la puerta, sacar el níquel e introducir el cobre en su lugar.

De aquí en adelante se tiene que realizar una repetición de todos los pasos anteriores para obtener los valores de deposición necesarios.

2.6 TRATAMIENTOS TERMICOS

2.6.1 Tipo de hornos para Tratamientos Térmicos



Figura 38.- Imagen del horno Barnstead Thermolyne 1400 Furnace.

Una vez obtenida la composición correcta por EDX y obteniendo buena manejabilidad de las películas ya sin polímero, lo siguiente fue el tratar de encontrar un tratamiento térmico para inducir un proceso de difusión de los elementos presentes en la película multicapa y con la finalidad de producir una aleación. Para esto se empleó un horno de la marca Barnstead Thermolyne 1400 Furnace y un horno tubular de la marca Barnstead Thermolyne 21100 Tube Furnace, mostrados en la figura 38 y 39 respectivamente.

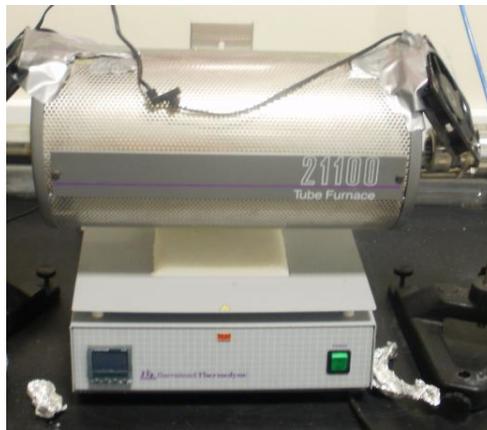


Figura 39.- Horno tubular Barnstead Thermolyne 21100 Tube Furnace.

Para crear una atmósfera inerte y que la muestra sea manejable y removible del horno sin que la afecte el oxígeno del aire, la película se encapsuló en tubos de cuarzo bajo un condiciones de vacío lo que implica una presión del orden de 1×10^{-4} Torr. [34]



Figura 40.- Muestra encapsulada de película delgada en tubos de cuarzo.

Este procedimiento permite sellar la muestra dentro de un tubo con un cierto vacío. Este consiste en poner dentro la película delgada del tubo de cuarzo, posteriormente se sella una de las salidas del tubo y por la otra salida se conecta una manguera, la cual, está conectada a una bomba de vacío, que crea el vacío dentro del tubo.

Una vez creado el vacío dentro del tubo, se sella el lado que faltaba, para que nuestro material tenga el menor contacto con oxígeno dentro de la capsula de cuarzo. El sellado se logra calentando con una flama de acetileno lentamente y girando suavemente el tubo hasta conseguir el cierre del tubo, sin romper el vacío. Después, el material dentro de las capsulas de cuarzo se lleva a un horno convencional, utilizado para los tratamientos de tipo A, B, C, E y F descritos en la tabla 2.

De esta manera se realizaron diferentes pruebas variando la temperatura y el tiempo de exposición a dicha temperatura, que se expondrán y explicaran en los resultados de los experimentos

2.6.2 Descripción de tratamientos térmicos

A continuación se enlista y se describe cada uno de los tratamientos térmicos llevados a cabo.

Tabla 2. Condiciones de tratamientos térmicos

TRATAMIENTO TERMICO	DURACION (HORAS)	TEMPERATURA (°C)	TIPO DE HORNO
A	3	950	CONVENCIONAL CON ENCAPSULACIONES DE CUARZO
B	93	950	CONVENCIONAL CON ENCAPSULACIONES DE CUARZO
C	120	950	CONVENCIONAL CON ENCAPSULACIONES DE CUARZO
D	90	1000	HORNO TUBULAR CON FLUJO DE NITROGENO
E	120	850	CONVENCIONAL CON ENCAPSULACIONES DE CUARZO
F	170	850	CONVENCIONAL CON ENCAPSULACIONES DE CUARZO

2.6.2.1 Tratamiento térmico A

Este consiste en llevar a la muestra a una temperatura de 950°C durante tres horas, para después enfriarla con agua a 4°C, con el fin de obtener fases correspondientes a una transformación austenita-martensita. El tipo de horno utilizado fue el horno convencional pero utilizando las encapsulaciones de cuarzo con vacío para evitar la presencia de oxígeno en la atmósfera.

2.6.2.2 Tratamiento Térmico B y C

Los tratamientos térmicos B y C son equivalentes al Tratamiento Térmico A, solo que en lugar de una duración de 3 horas, el tiempo de duración fue de 93 horas y de 120 horas respectivamente.

2.6.2.3 Tratamiento Térmico D

En este tratamiento térmico se utilizó el horno tubular con un flujo de nitrógeno, esto con la intención de no tener oxígeno en la muestra durante el tratamiento térmico. La duración de este fue de 90 horas a una temperatura de 1000°C. Al sacar la muestra se introdujo inmediatamente a agua a 4°C con la misma intención que los tratamientos anteriores.

2.6.2.4 Tratamiento Térmico E

El tratamiento térmico E consistió en utilizar el horno convencional con encapsulaciones de cuarzo, solo que aquí la temperatura utilizada fue de 850°C y el tiempo de duración fue de 120 horas. La forma de enfriar fue la misma que en los tratamientos térmicos anteriores.

2.6.2.5 Tratamiento Térmico F

Este tratamiento tiene las mismas condiciones que el tratamiento térmico E solo que el tiempo de duración de este tratamiento fue de 170 horas.

Ahora ya con el procedimiento que se llevo a cabo bien establecido en este trabajo se observaran los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización en el capítulo siguiente.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Síntesis de Películas delgadas

Las películas que se sintetizaron fueron depositadas en diferentes sustratos como ya fue mencionado, pero también como parte de la búsqueda se realizaron variaciones en las temperaturas y tiempos a los que fueron tratadas térmicamente. Las variaciones fueron desde 750°C a 850°C, siguiendo el diagrama de fases expuesto en la figura 5 [14].

Los tiempos variaron desde las 3 horas hasta los 6 días (144 horas). En las muestras que se sometieron a una temperatura mayor se puede ver una coloración más oscura lo que podría significar que la aleación se comienza a formar. En cualquiera de los casos se logra identificar diferentes coloraciones por ambos lados de la muestra lo que indicaría que faltó tiempo al tratamiento térmico para lograr una homogenización o realizar las capas aun más delgadas, en especial de elementos como el cobre, por que la cantidad en la que se necesita es demasiado alta en comparativa con las demás y nos resulte así mas fácil la difusión.

3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.1.1 Imágenes por SEM y porcentajes por EDX

Una vez obtenidas las deposiciones de Al-Cu-Ni, estos fueron caracterizados estructuralmente mediante microscopia de electrónica de barrido (SEM) para verificar la morfología de la deposición. Al mismo tiempo fueron analizadas por la técnica de EDX, la cual puede semi-cuantificar los elementos presentes en la película delgada.

También se analizó la película tomando en cuenta el elemento del oxígeno, pues como se había mencionado en el capítulo 2, este se introduce muy fácilmente y oxida el aluminio, lo cual no es bueno para las propiedades de la aleación. Por esta razón, en esta parte de resultados, se presentan dos imágenes para cada muestra, una con oxígeno y otra sin oxígeno.

En la figura 41 se muestran los resultados de EDX obtenidos por SEM y su tabla de porcentajes de composición sin y con Oxígeno en una película en la que se utilizó el PVB como sustrato. Estas muestras no tienen ningún tratamiento y este análisis fue realizado para verificar la composición inmediatamente después de terminado el proceso de evaporación térmica.

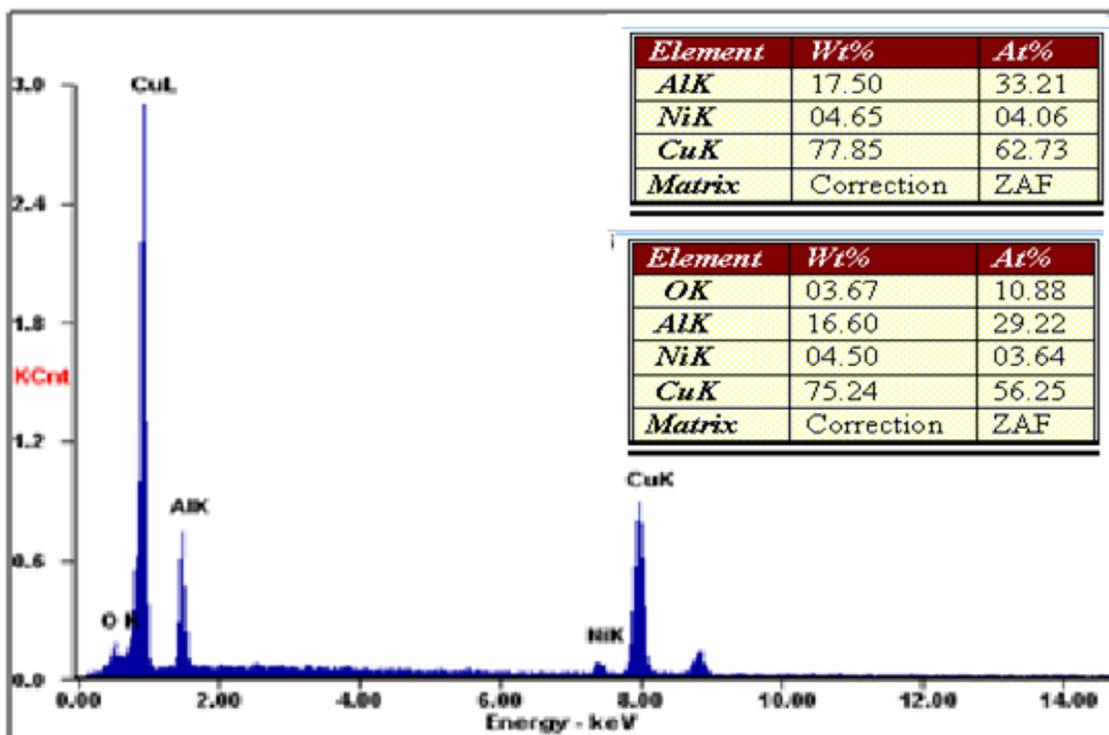


Figura 41.- Imagen de EDX con los porcentajes de los elementos de la película delgada en PVB aun con el polímero.

Como se observa en la figura 41, la composición química que se obtiene para cuando la película fue analizada sin la cantidad oxígeno presente, son correctos o se asemejan bastante a los porcentajes deseados para la posible formación de una aleación con memoria de forma de Cu 77%, Al 18% y Ni 5% en peso. Cuando se analiza el porcentaje de oxígeno en peso, se puede ver que los porcentajes de la aleación que se buscan, no se modifican en gran proporción. Pero al momento de analizarlo con el porcentaje atómico, si existe una cantidad importante de oxidación lo que quiere decir que la cantidad de oxígeno que contiene la capsula de cuarzo es suficiente para oxidar la película o que la capa de aluminio es muy delgada y se oxida en su gran mayoría al entrar en contacto con la intemperie. En cuanto a la imagen de SEM de la figura 42 se puede ver que no existe gran cantidad de perturbaciones en la deposición, lo cual nos indica que es un depósito suave, prácticamente libre de contaminación. También se logra ver una pequeña direccionalidad, lo cual podría ser explicado con el giro que realiza el plato que sostiene a los substratos de polímero.

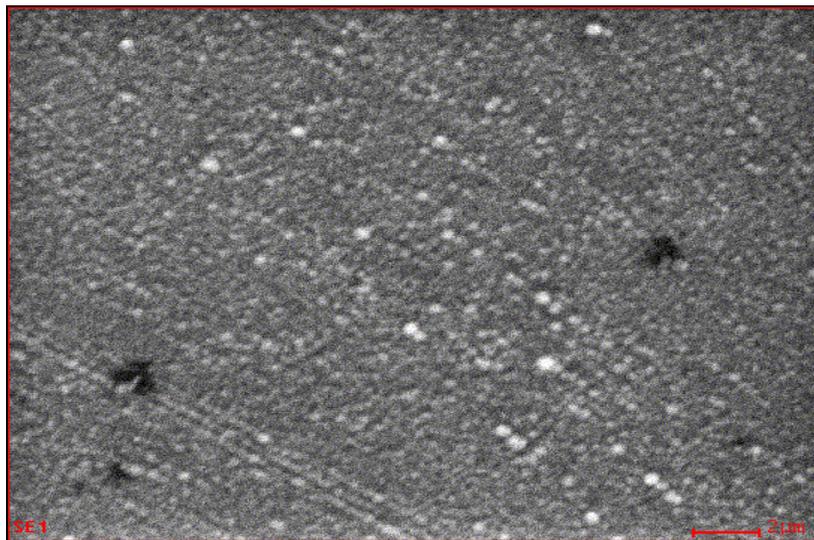


Figura 42.- Imagen de SEM de la película delgada depositada en PVB aun con el polímero.

En la figura 43 a continuación, se muestra la composición de una película depositada sobre PEC, depositada al mismo tiempo que la de PVB. En ésta se observa que las composiciones varían en poca proporción comparada con la de PVB, y esta pequeña variación puede ser atribuida a la diferente posición de la película de polímero en el porta-substratos. Pero para la finalidad de buscar una composición que posea la memoria de forma, ésta también cumple con las composiciones necesarias aproximadas. Lo cual demuestra que estas pequeñas variaciones de composición que se pudieran dar debido a la posición del sustrato en el plato giratorio del equipo, son poco significativas. También se puede observar que existe una menor cantidad de níquel, pero lo suficiente como para que exista la aleación con memoria de forma.

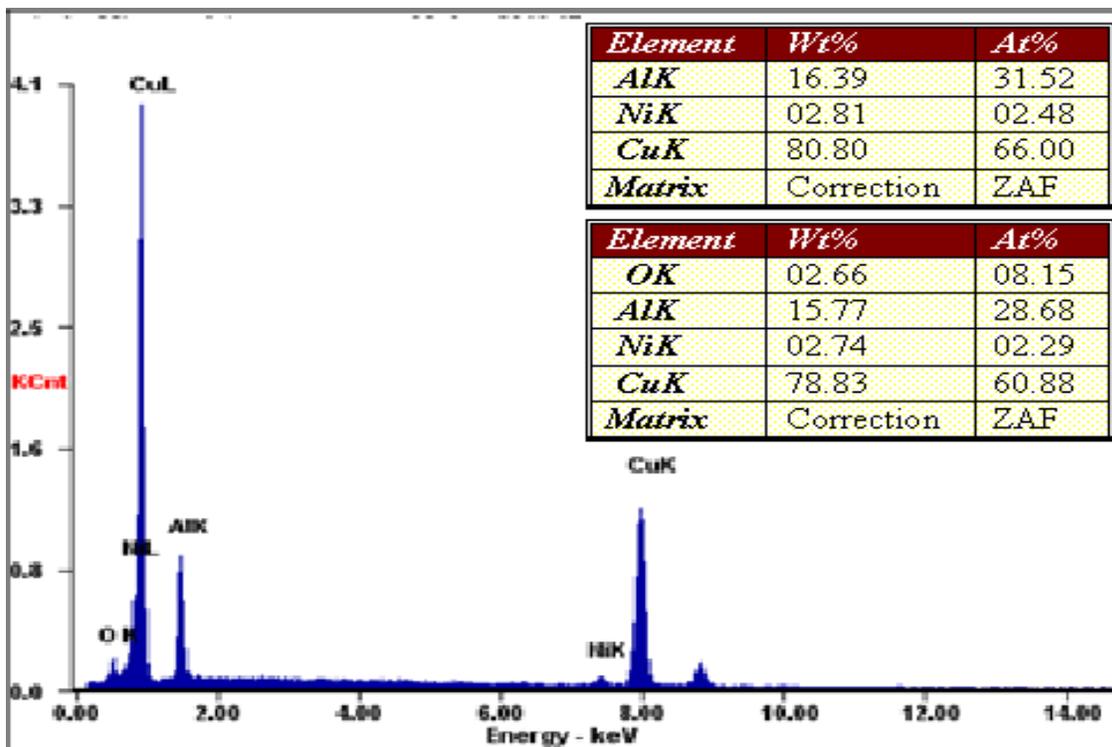


Figura 43.- EDX de película delgada con sustrato de PEC aun con el polímero.

En cuanto a la imagen de SEM mostrada en la figura 44, se puede observar una superficie aún más suave que la imagen con PVB, lo cual es una ventaja.

Inclusive se puede observar que casi no existe una direccionalidad en las partículas depositadas, esto debido quizá a que la película de PEC estaba más cerca al centro del sostenedor de substratos, evitando así un gran giro.

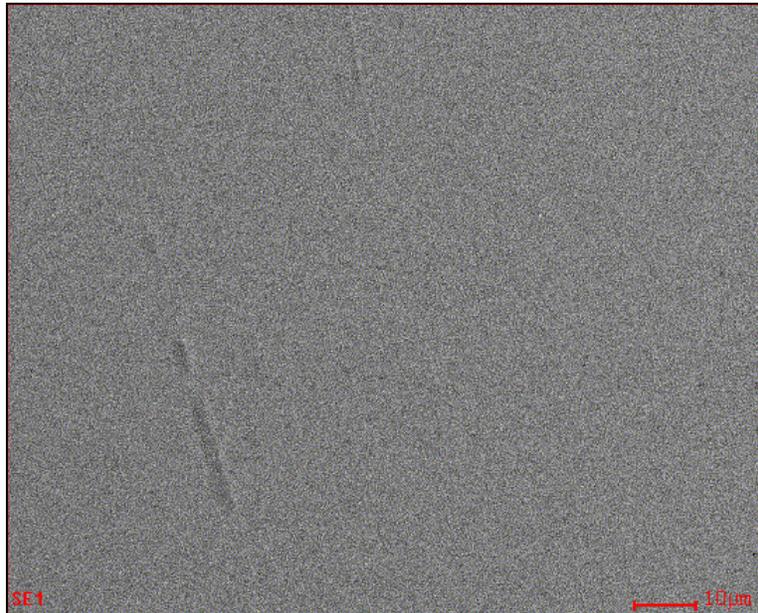


Figura 44.- Imagen de SEM para la película de PEC aun con el polímero.

En la figura 45 y 46 que se verá a continuación se puede observar el análisis de EDX y SEM para la película depositada en el substrato de PEN respectivamente. En este caso también se puede observar una diferencia mínima en cuanto a las composiciones, pero también lográndose aproximadamente la composición de la aleación con memoria de forma. Se puede ver que esta película se oxido un poco más que las otras. También en la imagen de SEM se puede ver una superficie más rugosa, no tan suave como se ve en las películas con los substratos anteriores. Desde este punto de vista, este resultado nos indica que el PEN no resulta ser el mejor polímero para ser empleado como sustrato, al menos en este trabajo.

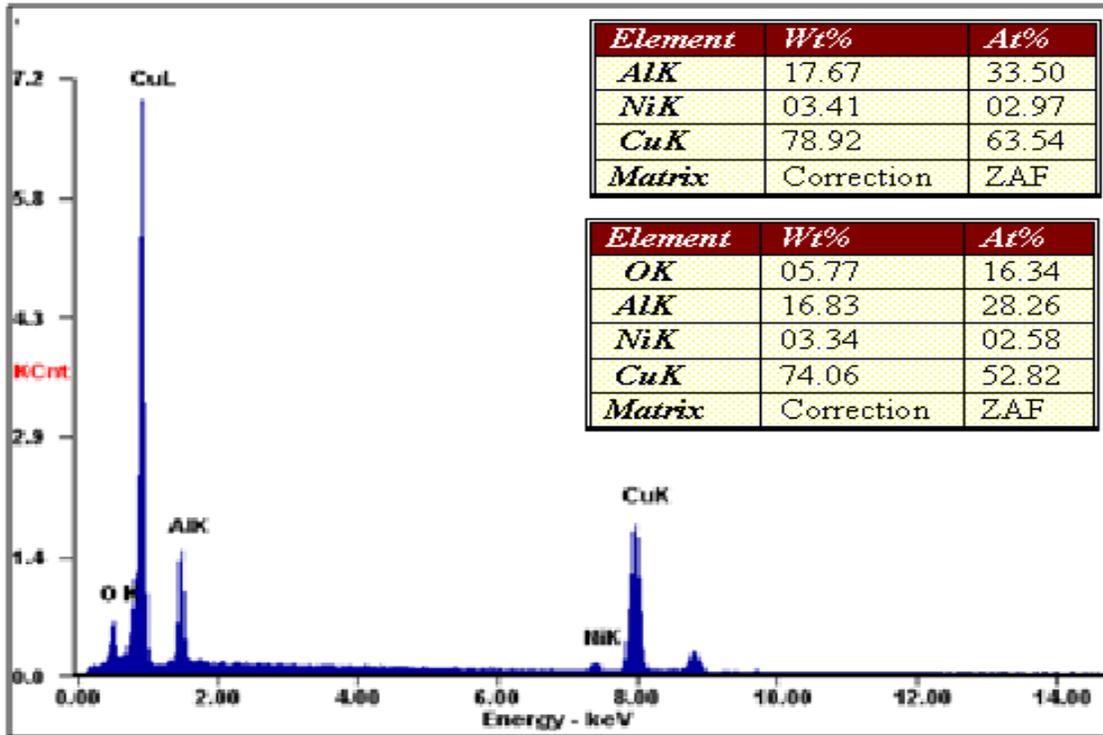


Figura 45.- Análisis de EDX para la película de PEN aun con el polímero.

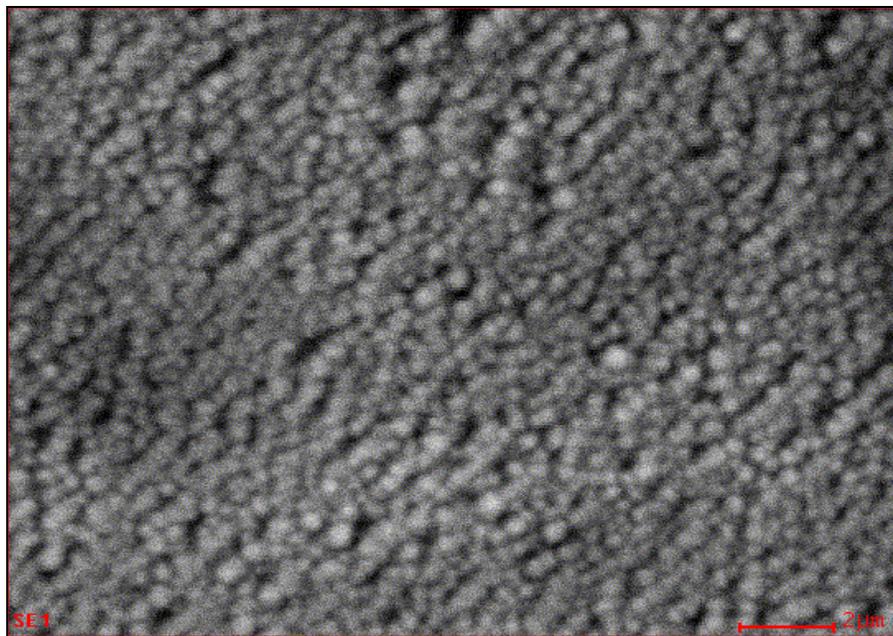


Figura 46.- Imagen de SEM para película de PEN aun con le polímero.

3.1.2 Difracción de rayos-X antes del Tratamiento Térmico

Después de haber caracterizado mediante EDX y SEM las películas depositadas, se prosiguió a conocer las fases formadas antes de cualquier tratamiento mediante rayos-x. Esto permitió saber que fases se formaban durante el proceso de deposición.

En la figura 47 y 48 se puede observar la difracción de rayos-x para las películas depositadas sobre obleas de silicio sin ningún tratamiento térmico. Se muestran estas dos porque aunque se utilizó el mismo sustrato existen algunas diferencias en las señales obtenidas.

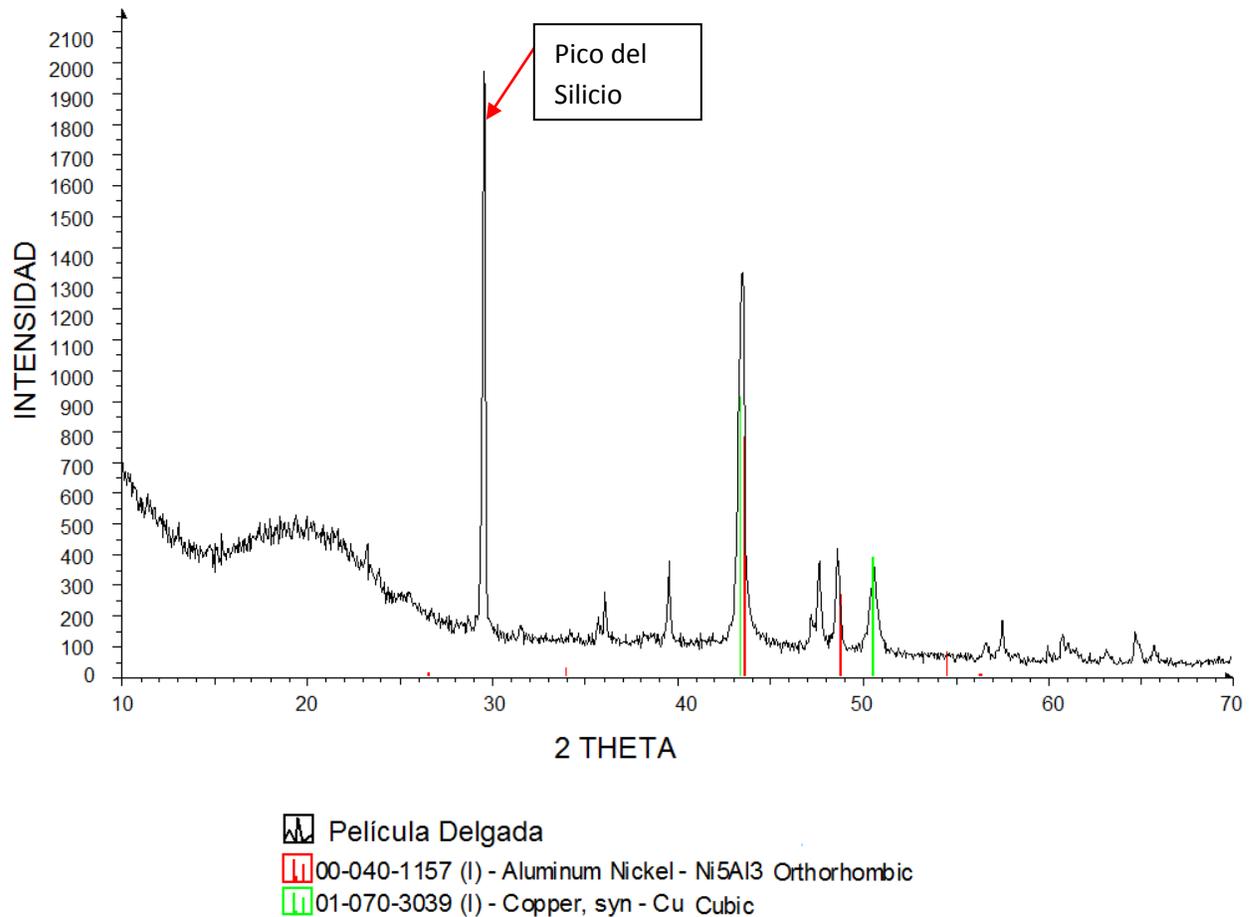


Figura 47.- DRX de la película Depositada en oblea de silicio con fase Cu puro y Ni₅Al₃.

Como se puede observar en la figura 47, el elemento que existe en mayor cantidad es el cobre puro, es decir que no se logro alea con ningún otro elemento sin algún tratamiento térmico.

También se puede observar que existe una pequeña cantidad de la fase de aluminio níquel. Este es un punto interesante ya que las aleaciones con base CuAlNi son las que presentan memoria de forma, también se logra apreciar el pico del silicio que es donde fue depositada la muestra.

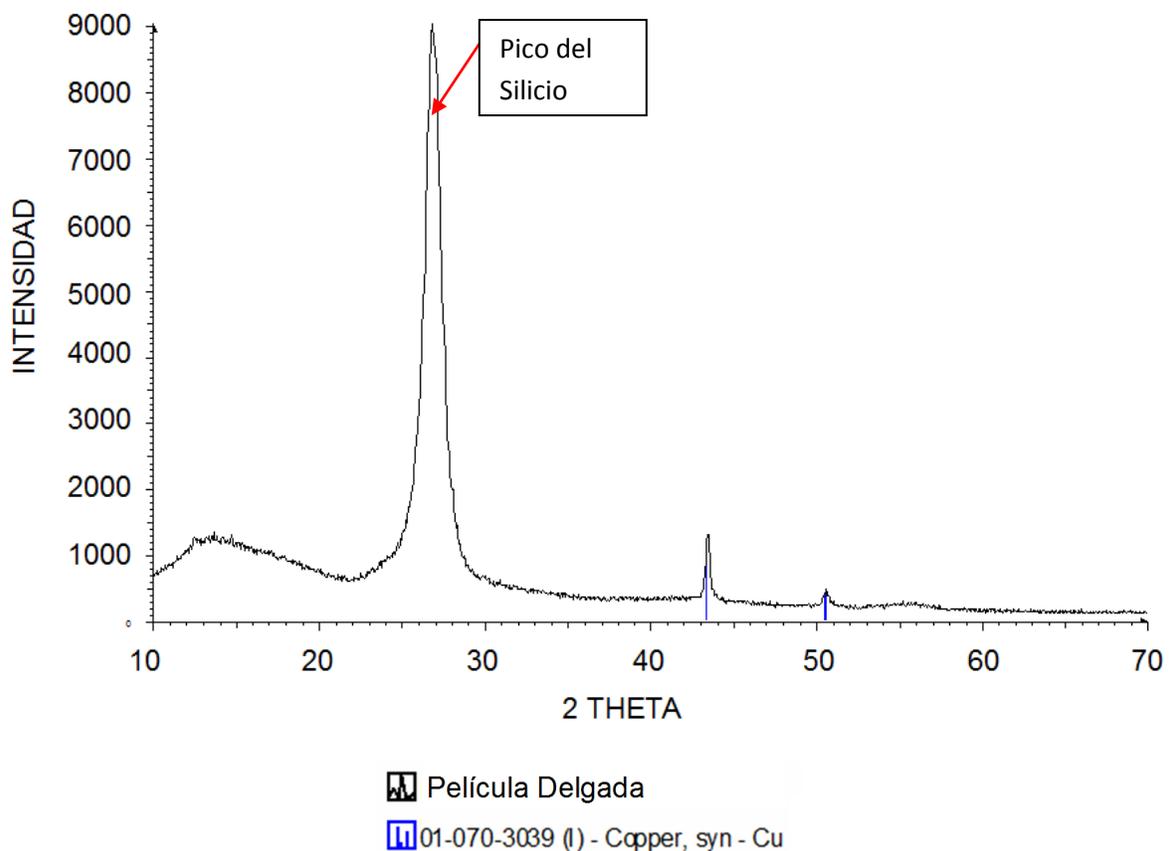


Figura 48.- DRX de la película depositada en oblea de silicio con fase solo de Cu puro.

En la figura 48 se puede observar que la difracción no mostró ningún otro elemento que no fuera el cobre en su estado puro, es decir que en la mayoría de los casos solo se encontraría cobre si no se realiza ningún tratamiento térmico.

Los otros elementos no fueron detectados debido a la profundidad de alcance de la técnica y por su cantidad, sin embargo, se tiene la certeza de que se encuentran en la película ya que los resultados de EDX así lo demuestran.

El pico de intensidad elevada que se señala en la figura 48 es del substrato de silicio que se utilizó siempre como base para saber si la deposición había quedado correcta por medio de DRX y EDX.

3.1.3 Difracción de Rayos-X después del tratamiento térmico

Posteriormente se realizaron diferentes tratamientos térmicos, con los cuales se buscaba la formación de la aleación que tuviera la memoria de forma. El primero que se utilizó fue el de tres horas, a una temperatura de 950°C. Esta es de una película en la cual se utilizó el PVB como substrato. Es una muestra encapsulada en cuarzo y se utilizó un horno convencional. El difractograma que resultó de estos parámetros se ve a continuación en la figura 49.

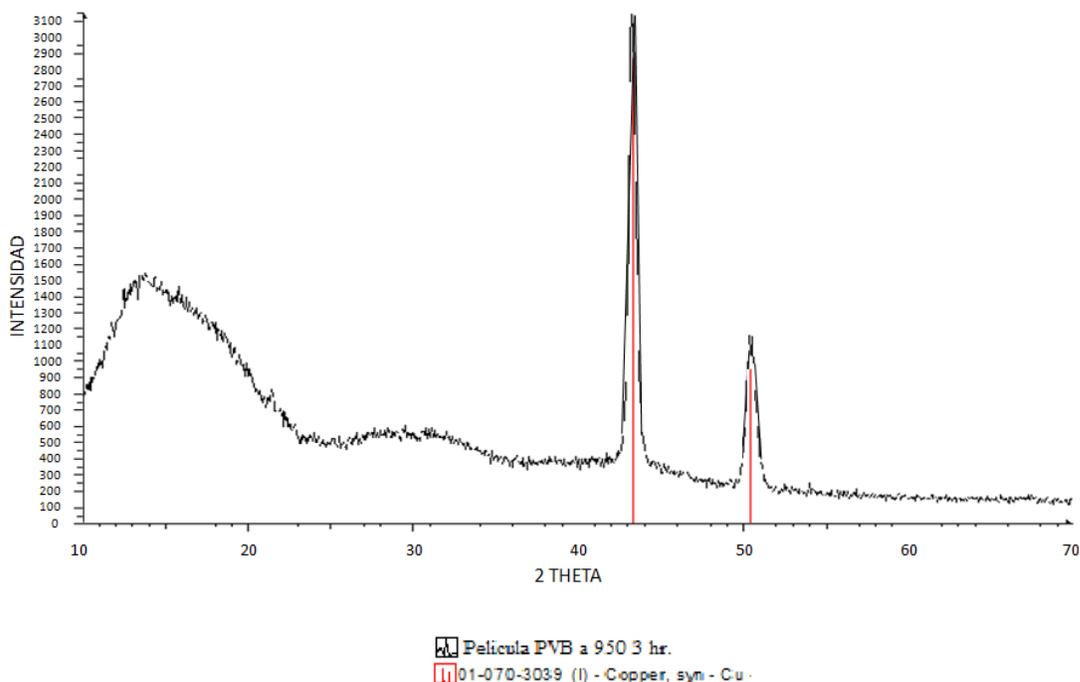


Figura 49.- DRX después de 3 horas a 950°C de la película delgada sin polímero.

En la figura se puede observar que aquí no se logra ver ningún otro elemento que no sea el cobre puro. Esto se debe a que las tres horas que se le dio de tratamiento térmico no es tiempo suficiente para que se logren difundir los elementos.

Además, la prueba de rayos-x fue realizada con la parte del cobre hacia arriba, contrario de cuando se analizó con el polímero. Entonces se puede explicar aquí que la misma película que antes mostró poca fase de níquel aluminio ahora no la muestra.

El que no se encuentre ningún otro pico o intensidad diferente a la de los elementos depositados prueba la eficacia del método para la preparación de sustratos de polímero y que después puedan ser fácilmente removidos de la película delgada con el solvente.

Dado que el tratamiento con pocas horas no fue suficiente para que se logren alejar los elementos, se buscó llevarlos a la misma temperatura pero durante un período mayor de horas.

En la figura 50 se puede observar el difractograma de una película de PEC encapsulada en cuarzo y que fue llevada a 950°C por un tiempo de 93 horas. Cabe mencionar que para evitar daños severos en las muestras, estas tienen que ser removidas del horno con cuidado y ser introducidas directamente en agua helada para además de alejar, buscar hacer el temple necesario para lograr la fase deseada.

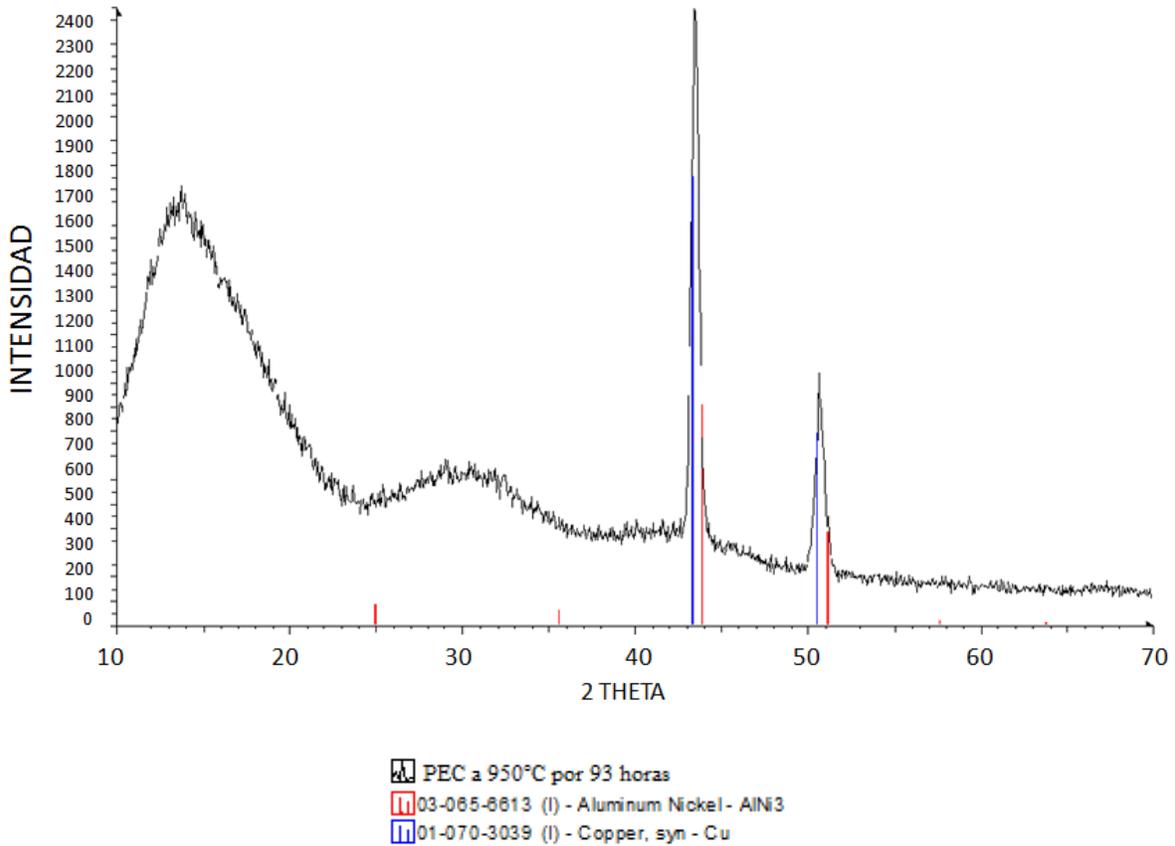


Figura 50.- DRX de película en PEC a 950°C por 93 horas sin polímero.

En la figura anterior se puede ver como los picos de difracción de la fase de níquel aluminio y del cobre puro se encuentran desfasadas con el centro del pico de difracción de la muestra. Este desfasamiento puede ser debido al posicionamiento de la muestra en el difractómetro, pero la existencia de estos dos picos indica que ambas fases están presentes. Y por consiguiente, el tratamiento comienza a tener su efecto de difusión de los elementos depositados.

Lo obtenido anteriormente quiere decir que ahora, con el tratamiento a 93 horas fue posible obtener algo de la fase que es buscada para la memoria de forma, pero que al mismo tiempo no es posible que se forme en su totalidad la aleación con todo el cobre existente, ya que también presenta cobre puro.

Tampoco se muestra evidencia de la formación de una fase aluminio cobre,

lo cual puede indicar que el cobre se esté fundiendo pero sin que se dé la difusión hacia el Ni. Esto se confirmara con los resultados de las imágenes de SEM que se verán en el punto siguiente, en donde se aprecian claramente esferas de Cu casi puras, seguramente formadas durante este proceso de fundición y posteriormente solidificación de este material.

A continuación en la figura 51 se observa el difractograma de una película de PEN en el horno tubular a 1000°C y a un tiempo de 90 horas.

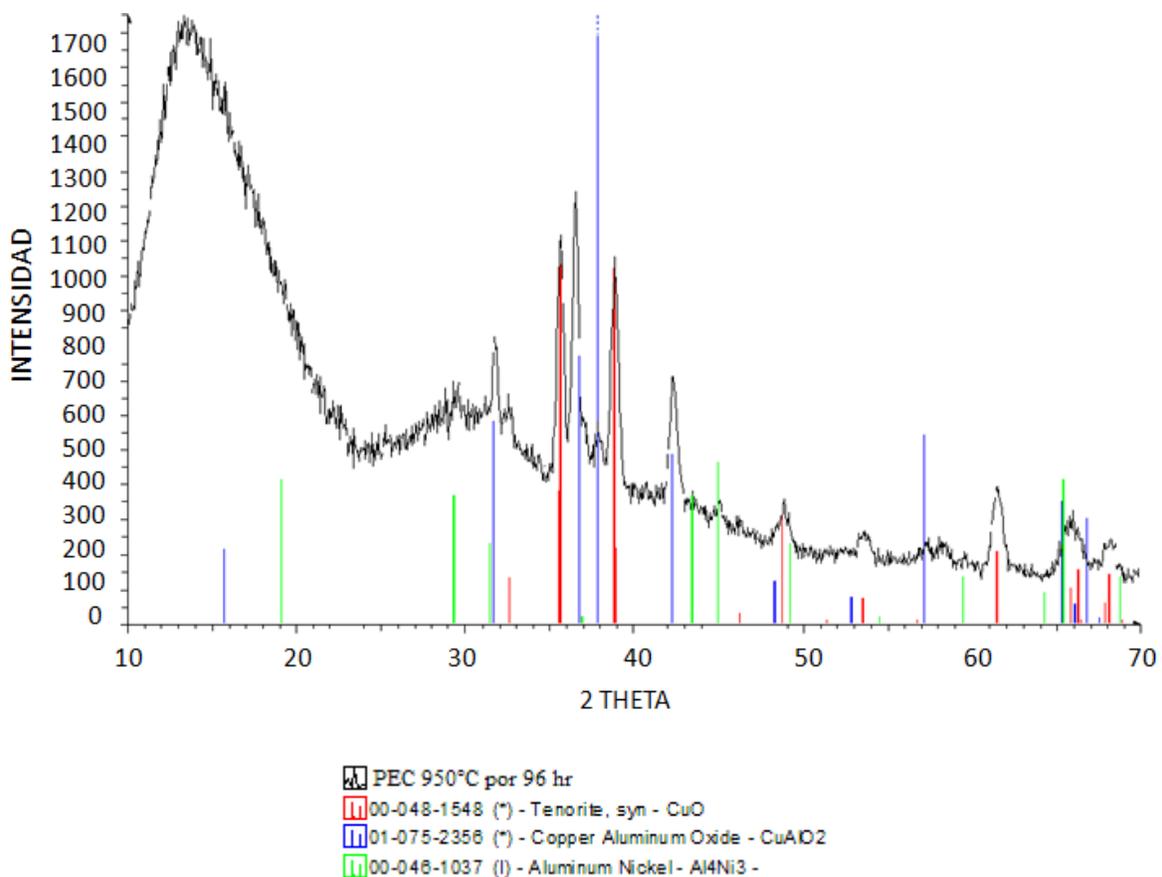


Figura 51.- DRX de Película PEN a 1000°C por 90 horas sin polímero.

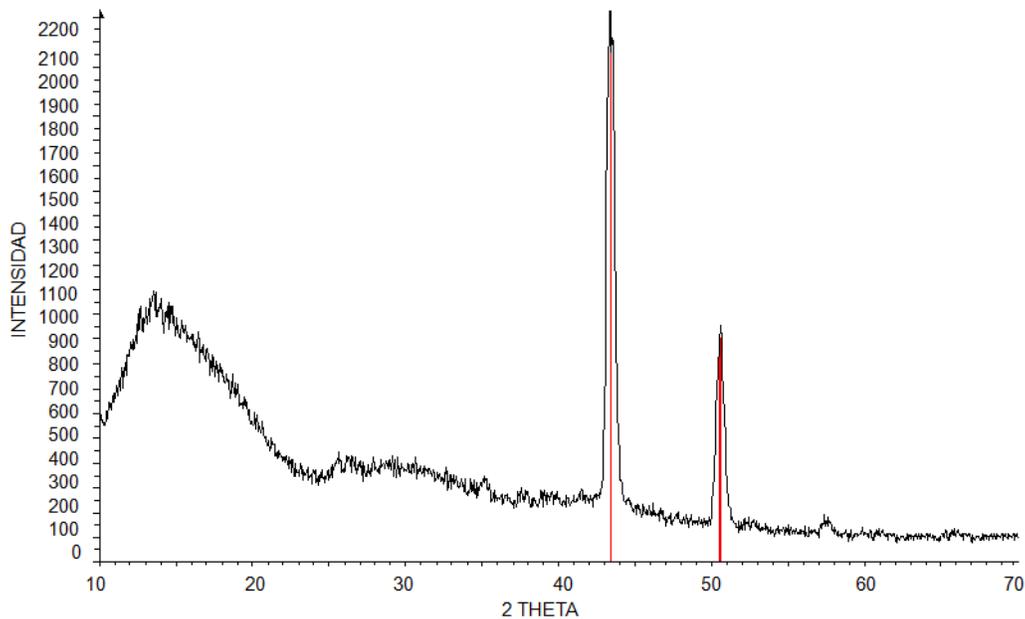
Como se puede observar en la figura anterior se muestra las diferentes fases existentes en la película dentro de las cuales podemos identificar el óxido de

cobre, lo cual no indica que a esta temperatura se facilita el proceso de oxidación del Cu por lo que este proceso resulta inconveniente.

También se logra apreciar la fase de óxido de aluminio- cobre, por lo que con esta temperatura se logró alear el aluminio níquel pero se óxido también. En cuanto a la fase aluminio- níquel, tampoco se logró un resultado contundente ya que solamente un pico de difracción de esta fase coincide con el de la muestra.

Como se observa sigue existiendo una gran cantidad de cobre elemental. También se descarto el horno tubular puesto que todas las fases que se lograron preparar se oxidan inmediatamente al sacarlas del flujo de argón del horno.

En la figura 52 se muestra una imagen con el análisis de difracción de rayos-x para la película ya sin polímero que fue tratada térmicamente a 950°C por un periodo de 120 horas.



 Película a 950°C por 120 horas
 03-065-9743 (I) - Copper - Cubic

Figura 52.- Diagrama de DRX para la película a 950°C por 120 horas.

Como se puede observar en la imagen anterior a mas tiempo de tratamiento térmico se obtuvo menos percepción de los otros materiales que no fueran aluminio o níquel, esto quizá indicando que el cobre aun no alcanzo a difundir o que quizá se esté fundiendo pero al mismo tiempo no se esté logrando alear con ninguno de los otros dos elementos. En las pruebas de DSC se verificara si en realidad no existen zonas del material en donde se pudieran haber alcanzado las condiciones de composición que permitan tener algún efecto de memoria de forma.

Dentro de otros resultados encontrados que se pueden discutir de este trabajo, es el de la manejabilidad de la película delgada en la cual, utilizando los parámetros anteriormente descritos se ve una película más sólida y manejable.

También se encontró en los tratamientos térmicos que si se buscase primero alear sin darle tratamiento térmico, el horno tubular si sería de gran utilidad. Siempre y cuando al momento de enfriar se tuviera aun el flujo de nitrógeno para evitar la oxidación. Y que para el temple para obtener las fases necesarias para la memoria de forma, podría utilizarse cualquier horno pero utilizando las encapsulaciones de cuarzo, porque estas posibilitan el sacar aun caliente la muestra del horno y así llevarlas a una temperatura baja sin que se dé una oxidación en las muestras.

3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DESPUES DEL TRATAMIENTO TERMICO

3.2.1 Imágenes de SEM y porcentajes por EDX después del Tratamiento Térmico

Una vez caracterizadas la composición y estructuras presentes en las películas delgadas, se estudiaron las morfologías de las películas después del tratamiento térmico por medio del SEM y se apoyó este análisis con el EDX.

3.2.1.1 Película tratada térmicamente a 950°C con una duración de 3 horas

La figura 53 muestra una imagen a una magnitud de 20,000 X de la película con tratamiento a 950°C con duración de 3 horas en la cual se observa una superficie continua de la película delgada con pequeños puntos claros que se diferencian de la matriz en color gris.

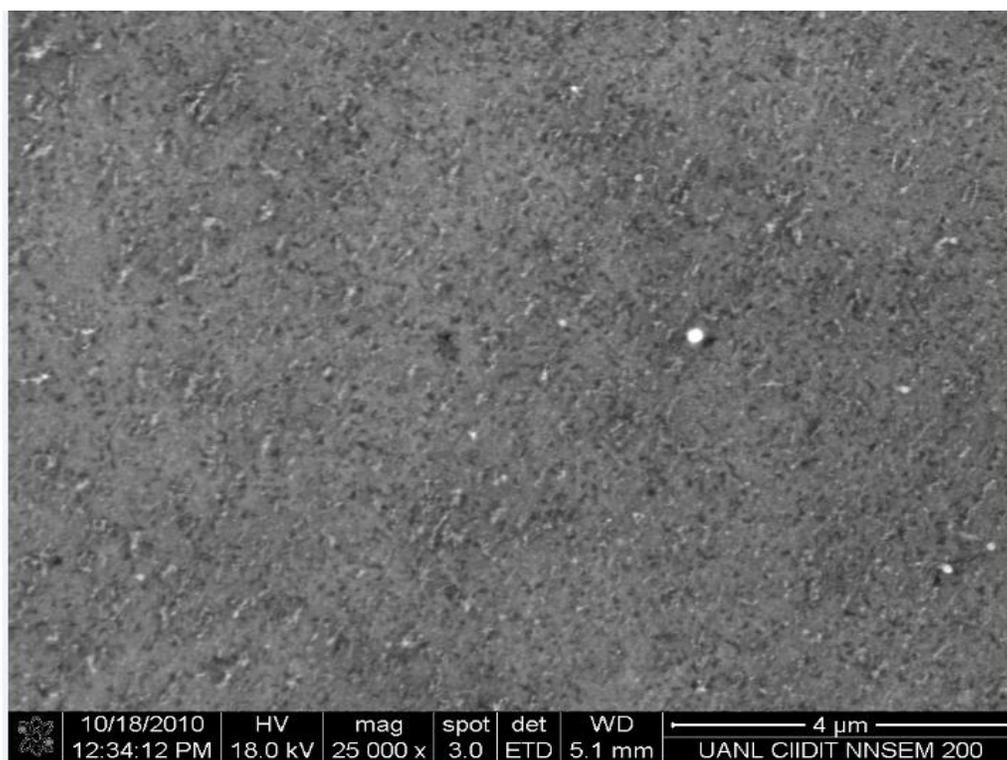


Figura 53.- Imagen de SEM de Película a 950°C por 3 horas.

La figura 54 muestra la composición de esta película obtenida por EDX. En ésta se aprecia que tiene una composición muy similar a la de la película sin tratamiento térmico sin tomar en cuenta la presencia del O en el análisis. Sin embargo cuando éste se toma en cuenta, se detecta un incremento en su

cantidad, Lo que puede ser debido a que durante el tratamiento térmico, la encapsulación en vacío de las muestras no sea totalmente libre de oxígeno.

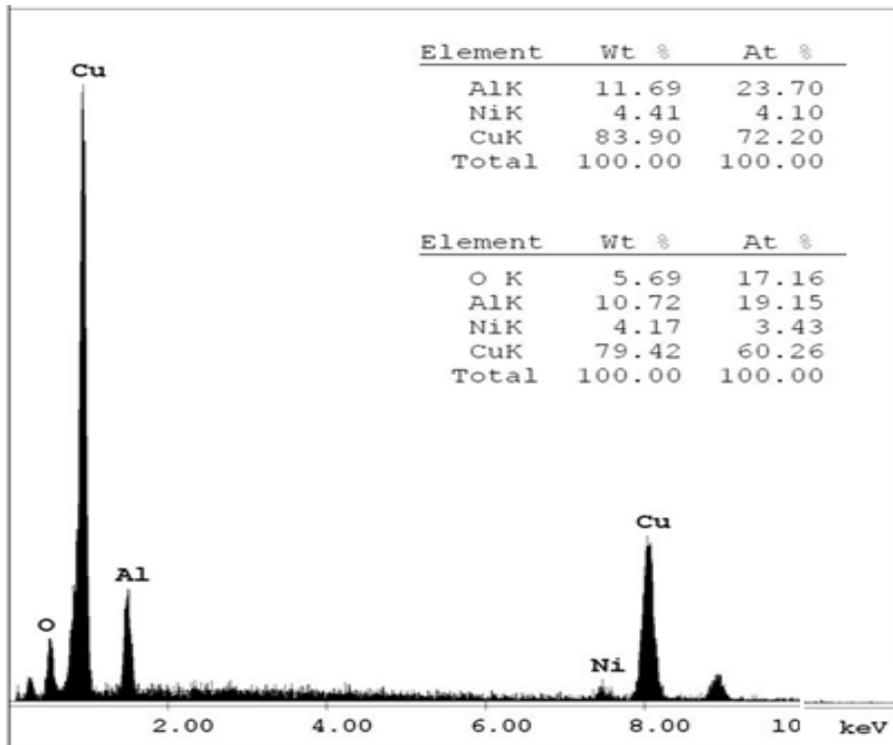


Figura 54.- Imagen de EDX para la película a 950°C por 3 horas.

En la figura 55 se observa una zona diferente a la analizada previamente. En esta imagen a 16,000 X, se observa que existe una formación de una especie de matriz clara que tiene forma de gotas y que estas están en dos zonas claramente diferentes debido a su tonalidad, una más brillante que la otra. Ambas seleccionadas en dos rectángulos en rojo y azul que serán las zonas analizadas en las figuras 57 y 58 por EDX.

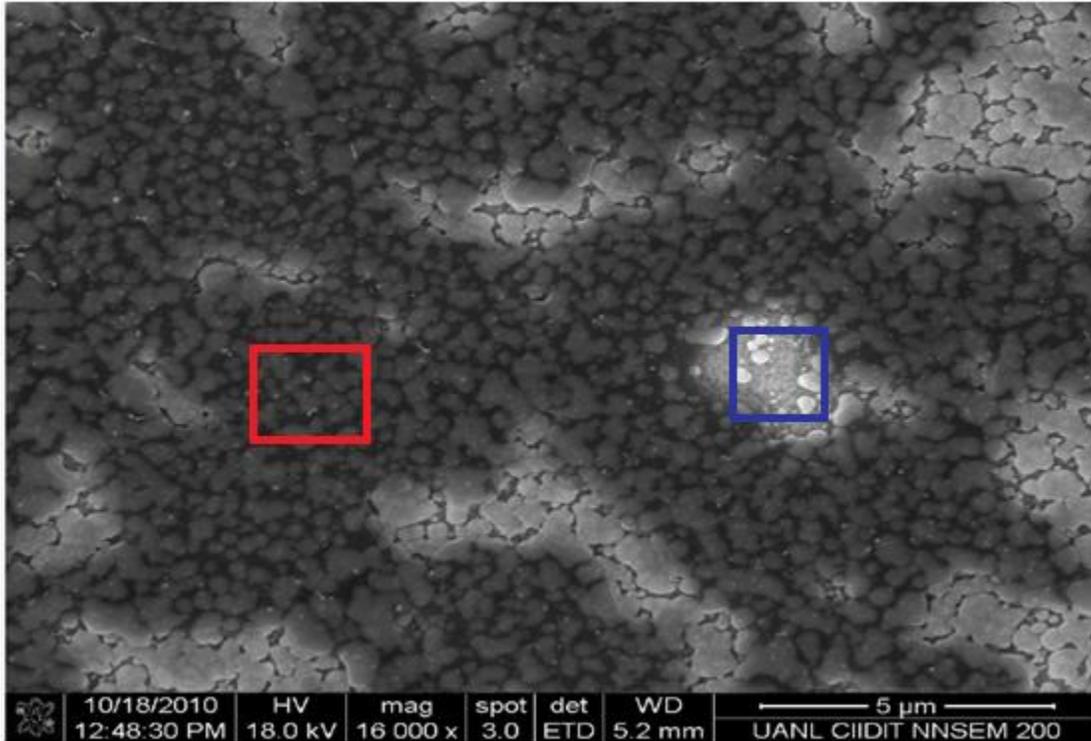


Figura 55.- Imagen de la zona 2 de la misma película a 950°C por 3 horas.

En la figura 56 se muestra el análisis de EDX que se le realizó a la imagen anterior, este análisis es de toda la zona en general. En los resultados se puede observar que el contenido de cobre aumenta a 88% en peso, es decir 5% más que la zona de la imagen de EDX de la figura 54. Sin embargo se da un ligero decremento del oxígeno. En cuanto a los otros dos elementos se observa que el aluminio es el que se ve más afectado, disminuyendo su porcentaje en más de la mitad y el níquel aumentando en 1 %.

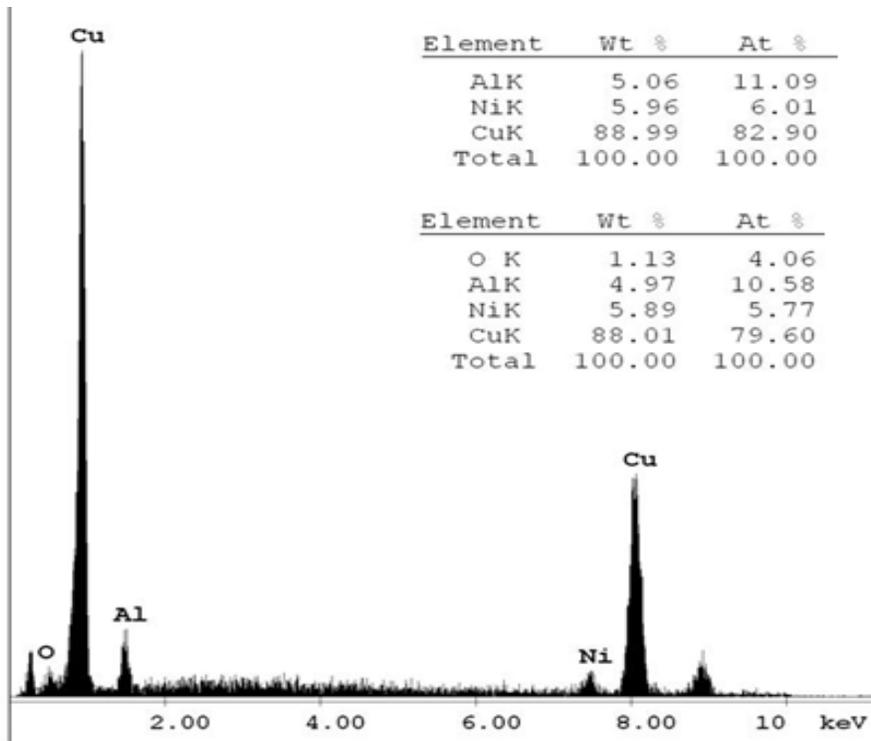


Figura 56.- EDX de la zona 2 de la película a 950°C por 3 horas en general.

En la figura 57 se muestran los porcentajes de los elementos de la zona en rojo de la figura 55 por EDX. En estos porcentajes se observa un ligero incremento en la cantidad de cobre con respecto al análisis de EDX de la figura 56 pero baja considerable la cantidad los de aluminio, esto nos dice que esta es una zona en la cual se están formando zonas ricas de cobre y níquel.

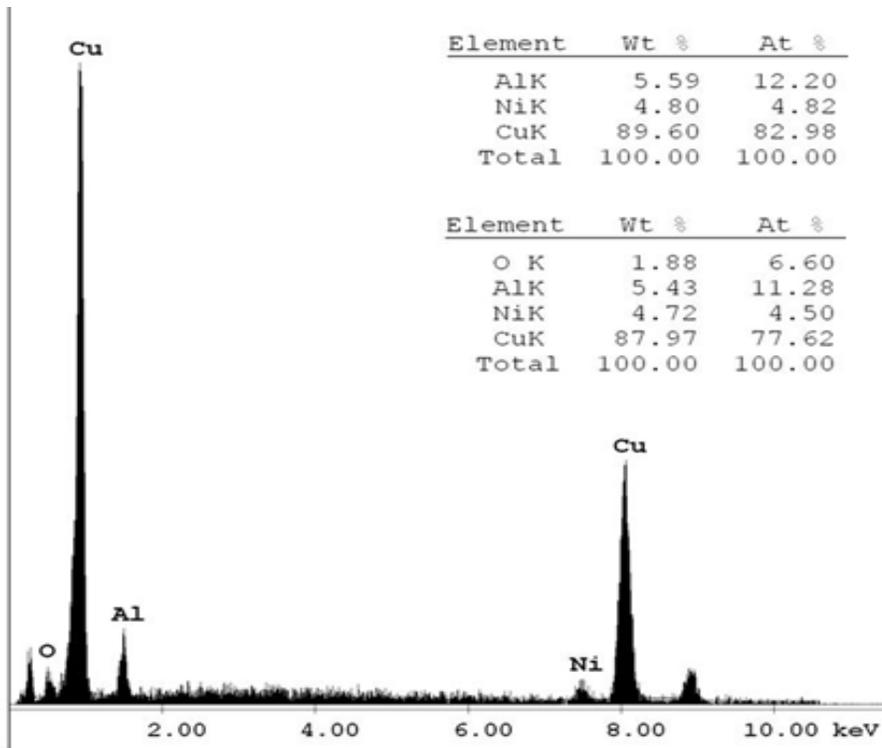


Figura 57.- EDX de la zona en Rojo de la zona 2 de la película a 950°C por 3 horas.

En la figura 58 se observa el EDX de la zona marcada en azul donde se puede hacer una comparativa con el EDX de la figura anterior, aquí el porcentaje de cobre permanece estable, pero en los porcentajes de aluminio se ve un ligero incremento, lo cual indica que esta zona es ligeramente más rica en Al. Lo más significativo es que el aluminio se está ganando y perdiendo en las zonas rojo y azul respectivamente.

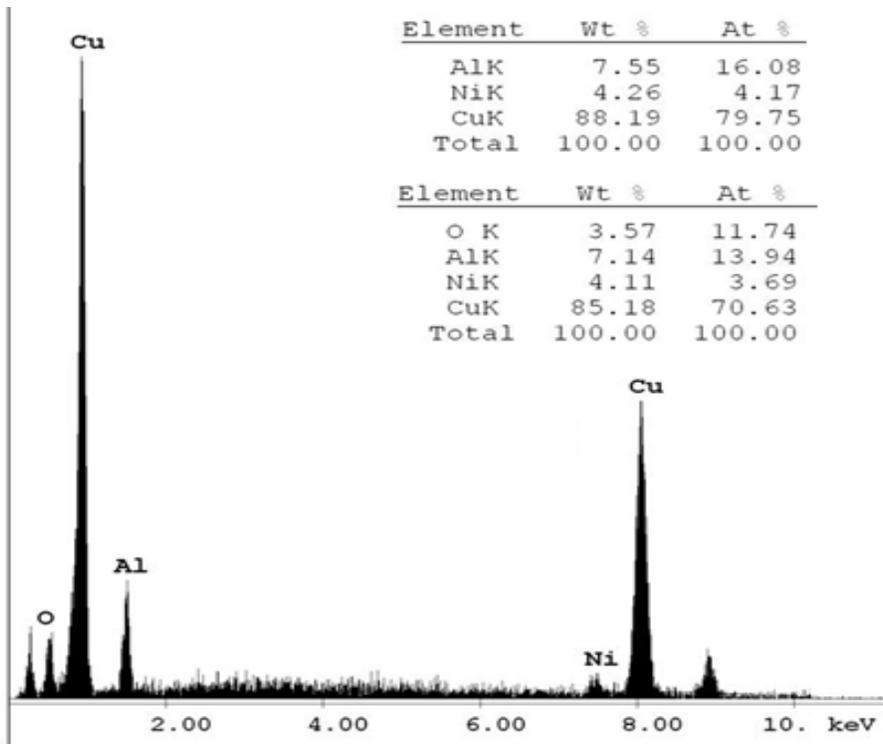


Figura 58.- EDX de la zona en color azul de la zona 2 de la película a 950°C por 3 horas.

Enseguida se muestra una serie de imágenes de la misma película analizada pero en otra zona, la cual presenta doblez. En la figura 59a, a 4,000X en la cual aprecia el dobles en la película, dejando ver la diferencia entre la parte de arriba (marcada en azul) y de abajo (marcada en rojo). Esta diferencia consiste en que la parte de abajo se observan lo que parecen ser gotas de metal fundido durante el tratamiento térmico y en la parte de arriba se observa una superficie más suave y sin deformaciones. Se sabe además que en la parte de arriba fue depositada al último una capa de níquel y que en la parte de abajo fue depositada primero una capa de cobre. En la figura 59b se observa un acercamiento a 30,000 X de la zona marcada en rojo en la cual se observa una superficie parecida a la encontrada en la figura 55 marcada en azul, con burbujas brillantes. En la zona mostrada en la figura 59c a 30,000 se observa una superficie suave y sin

perturbaciones como la encontrada en la figura 53. De igual manera ambas imágenes fueron analizadas por EDX y los resultados obtenidos fueron, al igual que en las imágenes, muy parecidos a los de las figuras 54 y 56, lo cual indicaría que en las zonas ricas en cobre, son zonas que favorecen la formación de gotas durante el tratamiento térmico. Esto es algo congruente ya que el Cu que es lo que se encuentra en mayor cantidad tiene un punto de fusión cercano al del tratamiento térmico.

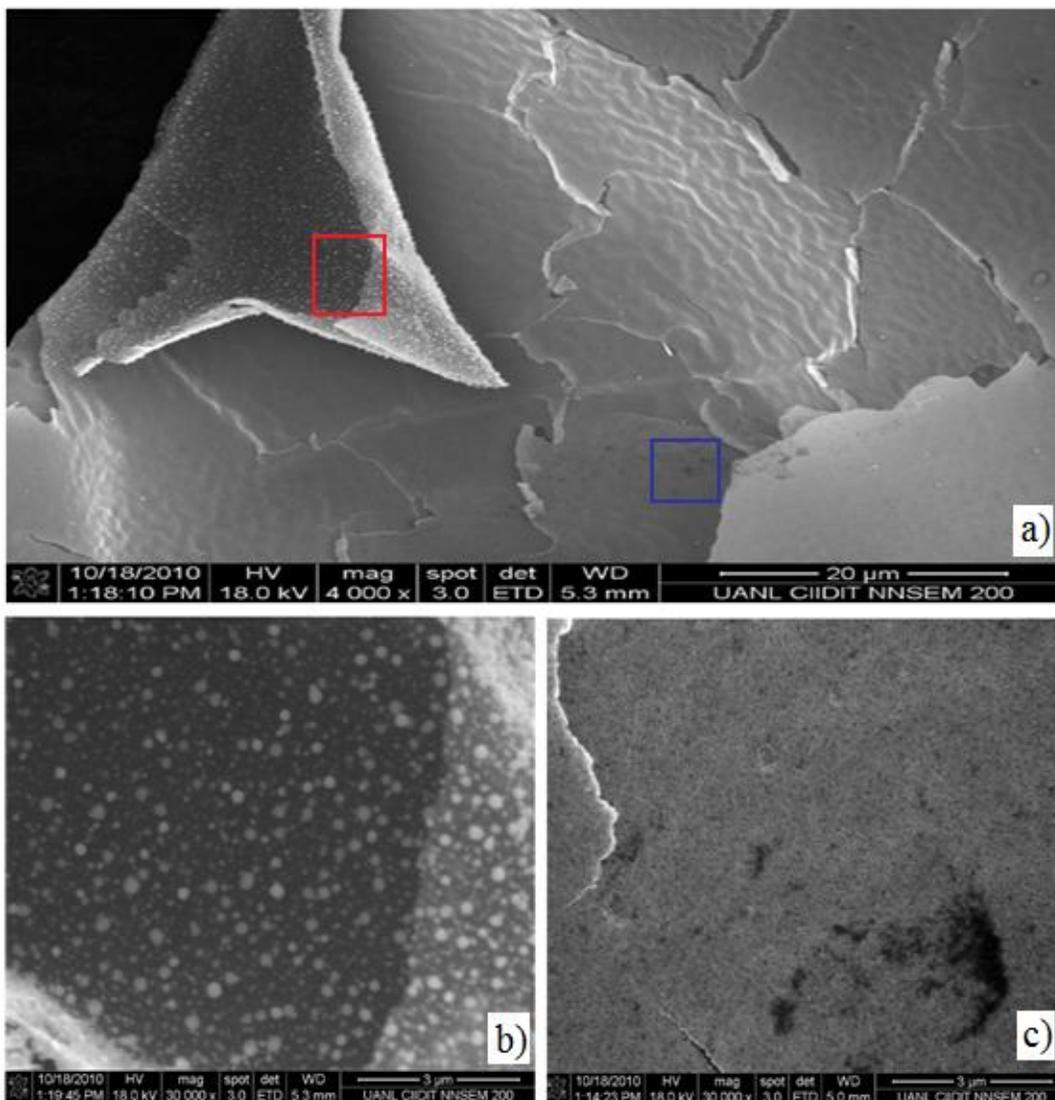


Figura 59.- a) Imagen de la zona 3 de la película a 950°C por 3 horas en general, la imagen b) muestra la zona en rojo y la imagen c) muestra la zona en azul.

3.2.1.2 Película con tratamiento térmico a 950°C con duración de 93 horas.

A continuación se presenta en la figura 60 la imagen a 4,000 X de la película con tratamiento térmico a una temperatura de 950°C con duración de 93 horas. En esta imagen se observa una mayor concentración de las gotas encontradas en las dos películas previamente analizadas. Pero la diferencia que se observa es que, como las gotas están dispersas, hay una zona en la se observan formaciones de tubos, lo cual no se encontró en las películas anteriores. En esta imagen además, se muestran dos cuadros, uno rojo y uno azul, los cuales se analizaran en las figuras 62, 63, 64 y 65.

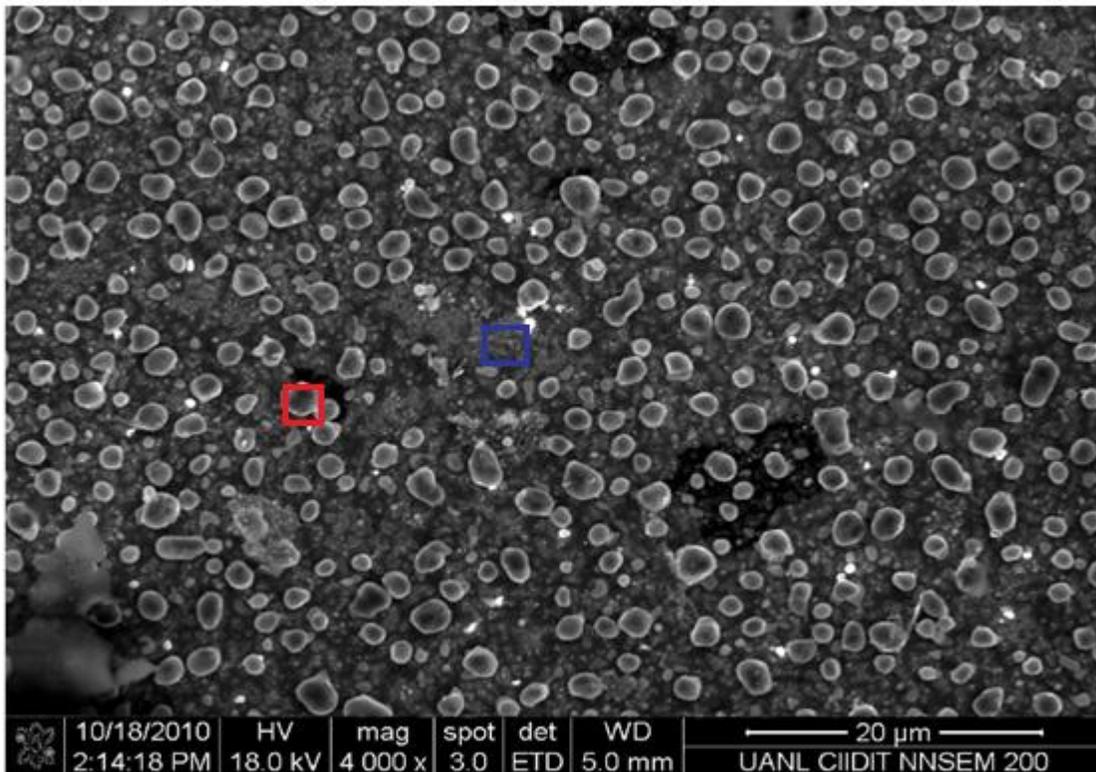


Figura 60.- Imagen de SEM para la película a 950°C por 93 horas.

En la figura 61 se muestra el análisis por EDX de la figura 60, en este resultado podemos observar que aunque existe una mayor formación de gotas, la composición en porcentaje en peso y sin oxígeno se parece a la de la aleación buscada de 82% de Cu, 15% de Al y 3% de Ni en peso. También se puede apreciar que la cantidad de oxígeno es mayor que en el resultado de las figura 54 y 56, esto debido a que el tiempo de exposición a esta temperatura fue mayor.

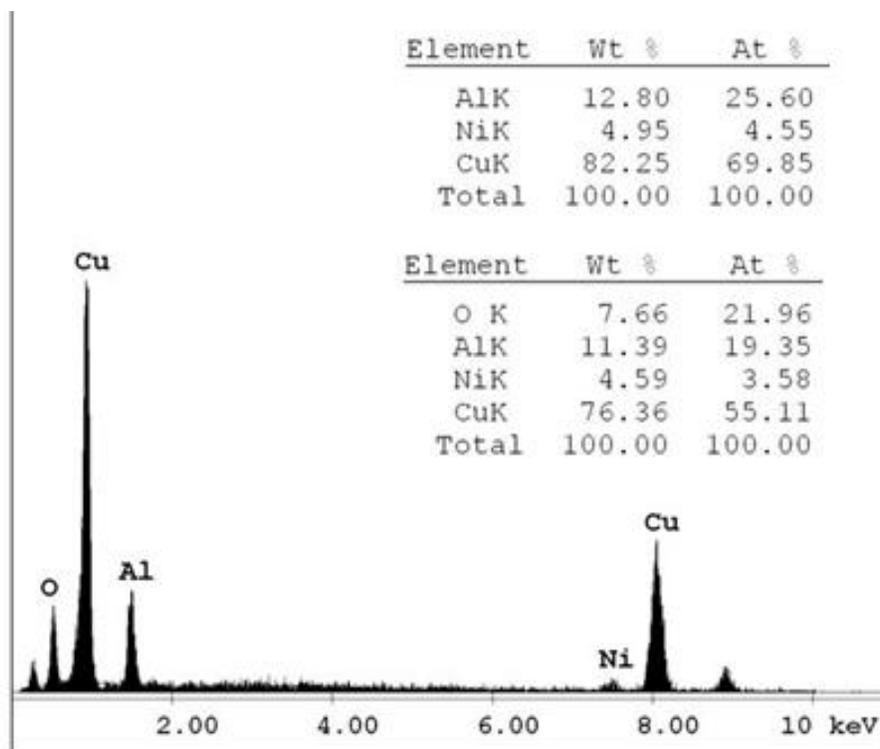


Figura 61.- EDX de la película a 950°C por 93 horas.

A continuación se muestra la figura 62, la cual se encuentra a 120,000 X y es un acercamiento de la gota macada en rojo en la figura 60. Como se puede ver la gota tiene aproximadamente un tamaño por encima de los 500 nanómetros y tiene una superficie relativamente lisa.

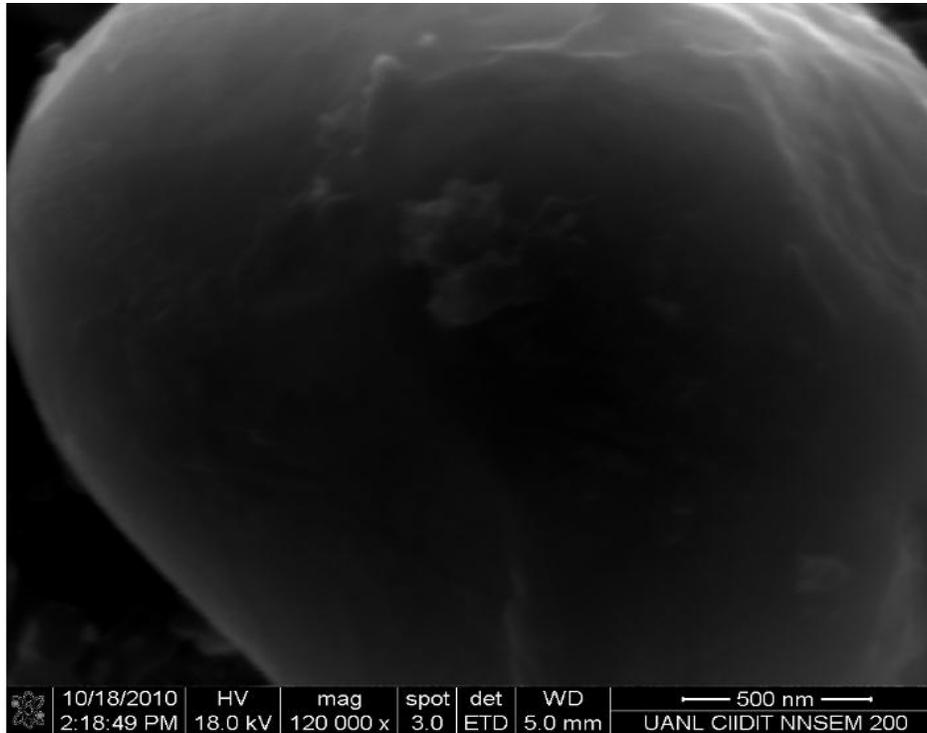


Figura 62.- Imagen de SEM de una burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 93 horas.

En la figura 63 se muestra el análisis de EDX de la gota anterior, en este análisis se obtiene que la gota esta formada principalmente de cobre. Lo que quiere decir que se está fundiendo el cobre con pocas cantidades de aluminio y níquel hasta formar gotas que se encuentran dispersas en toda la superficie, y que debido a su tensión superficial se da este tipo de morfología tipo gota una vez que se enfría. Además se observa que el porcentaje de oxígeno baja considerablemente con los porcentajes de la figura 61, concluyendo que el oxígeno está reaccionando en las zonas que son más ricas en Al y Ni.

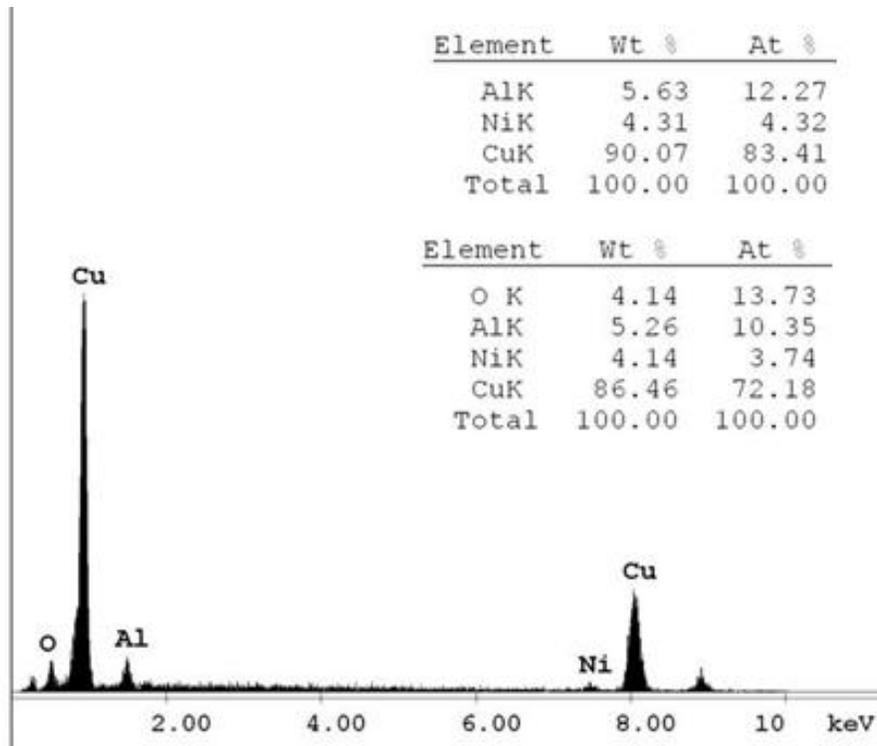


Figura 63.- EDX de una burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 93 horas.

Los resultados obtenidos de la figura 64 que es una imagen a 120,000 X de la zona marcada en azul de la figura 60, muestran una formación de tubos o partículas ovaladas enredadas con pequeñas gotas. Es decir esta es la morfología que toman las zonas que van perdiendo el cobre debido a la concentración de este por la formación de las gotas. Es decir, las formaciones de partículas ovaladas se ven favorecidos cuando existe mayor cantidad de Al y Ni, muy posiblemente por que en estas zonas el material no llevo a fundirse.

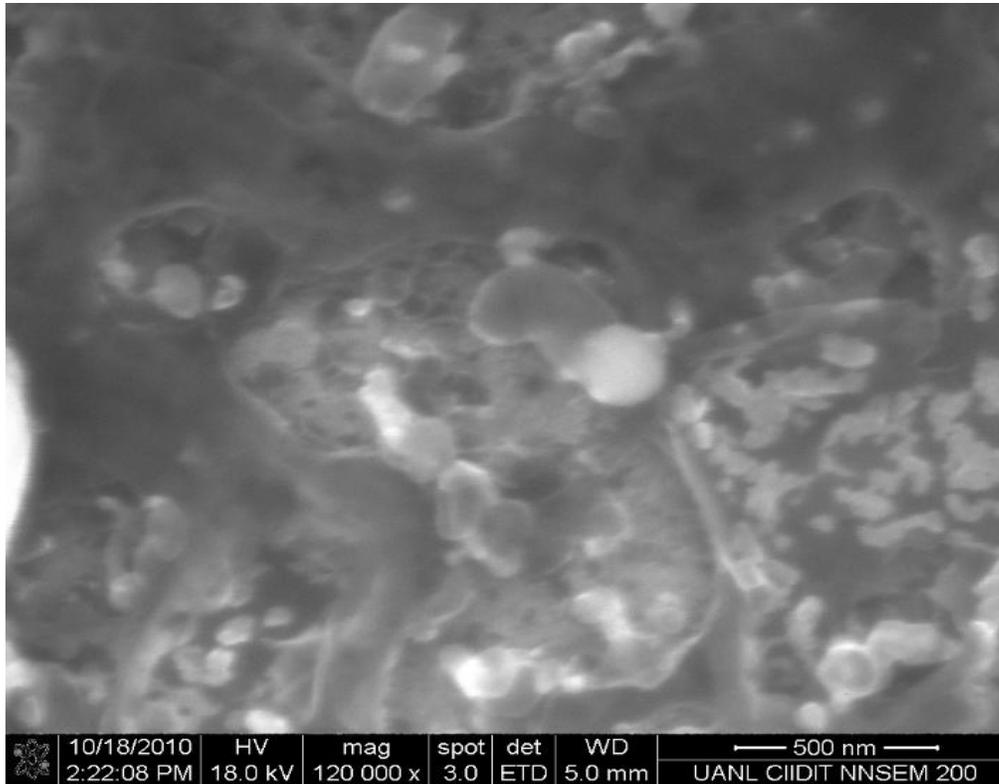


Figura 64.- Imagen de SEM de la zona sin burbujas de cobre de la zona azul de la película a 950°C por 93 horas.

En la figura 65 se muestra el análisis de EDX de la figura anterior, en este se muestra que la composición varía demasiado con el de la figura 63, en esta ocasión el porcentaje de cobre en comparación baja en gran cantidad y sube en mayor cantidad la del aluminio y la del oxígeno, encontrando que esta es la zona es donde se pierde el cobre debido a la formación de las gotas previamente encontradas.

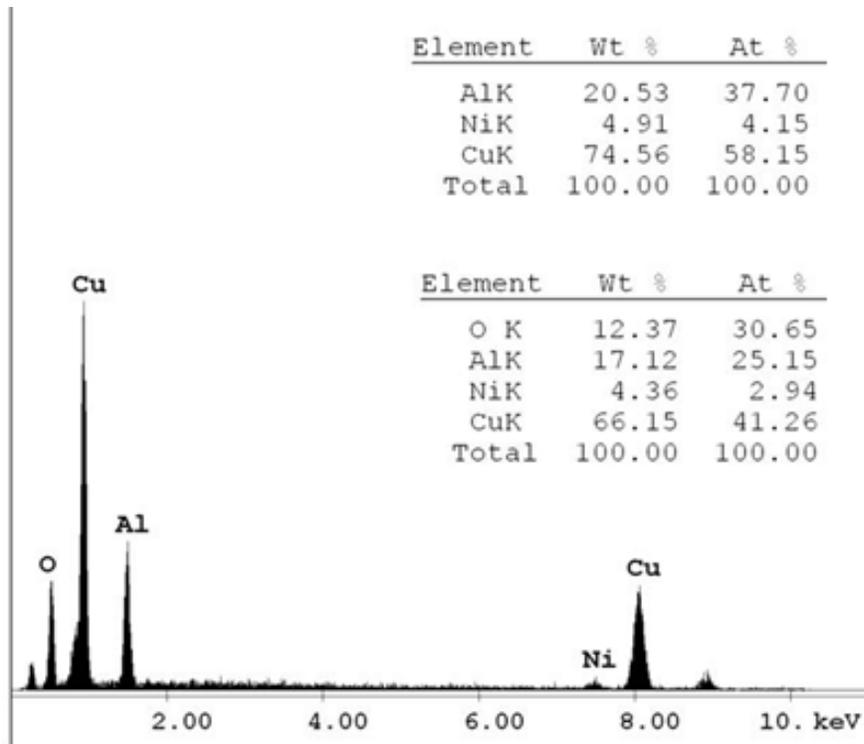


Figura 65.- EDX de la zona sin burbuja de cobre de la zona azul de la película a 950°C por 93 horas.

A continuación en la figura 66 se muestran una par de imágenes en las cuales se muestran las grandes diferencias que existen entre la zona que es rica en cobre (izquierda) y la que es rica en aluminio (derecha), donde la zona que es rica en cobre sigue mostrando esta aglomeración de cobre en forma de gotas y que en la zona rica en aluminio no existe. Un EDX no mostrado fue realizado para encontrar estas diferencias en composiciones.

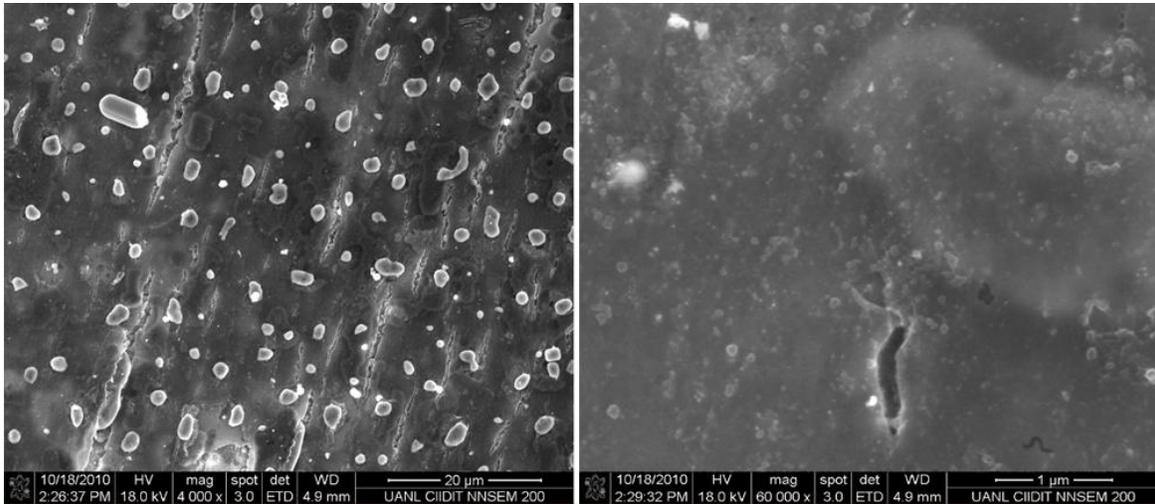


Figura 66.- Imágenes de SEM de diferentes zonas de película a 950°C por 93 horas.

3.2.1.3 Película con tratamiento térmico a 950°C con una duración de 120 horas.

En la figura 67 se analizó la película que tuvo el tratamiento térmico a 950°C por un tiempo de 120 horas. En esta se muestra una imagen a 8,000 X en la cual se puede observar que el tamaño de las gotas de cobre con respecto a la de la figura 60 es ligeramente mayor, aunque aquí se encuentran mas dispersas entre si. También se observa que aquí en la zona donde no existen las gotas de cobre, existen una gotas mas pequeñas entre lo que parece una red de tubos. De esta manera parece ser que se da el inicio de la formación o crecimiento de estas gotas de cobre. Siendo primera la formación de hilos para irse concentrando cada vez mas hasta la formación de las gotas que se explicara con las siguientes figuras.

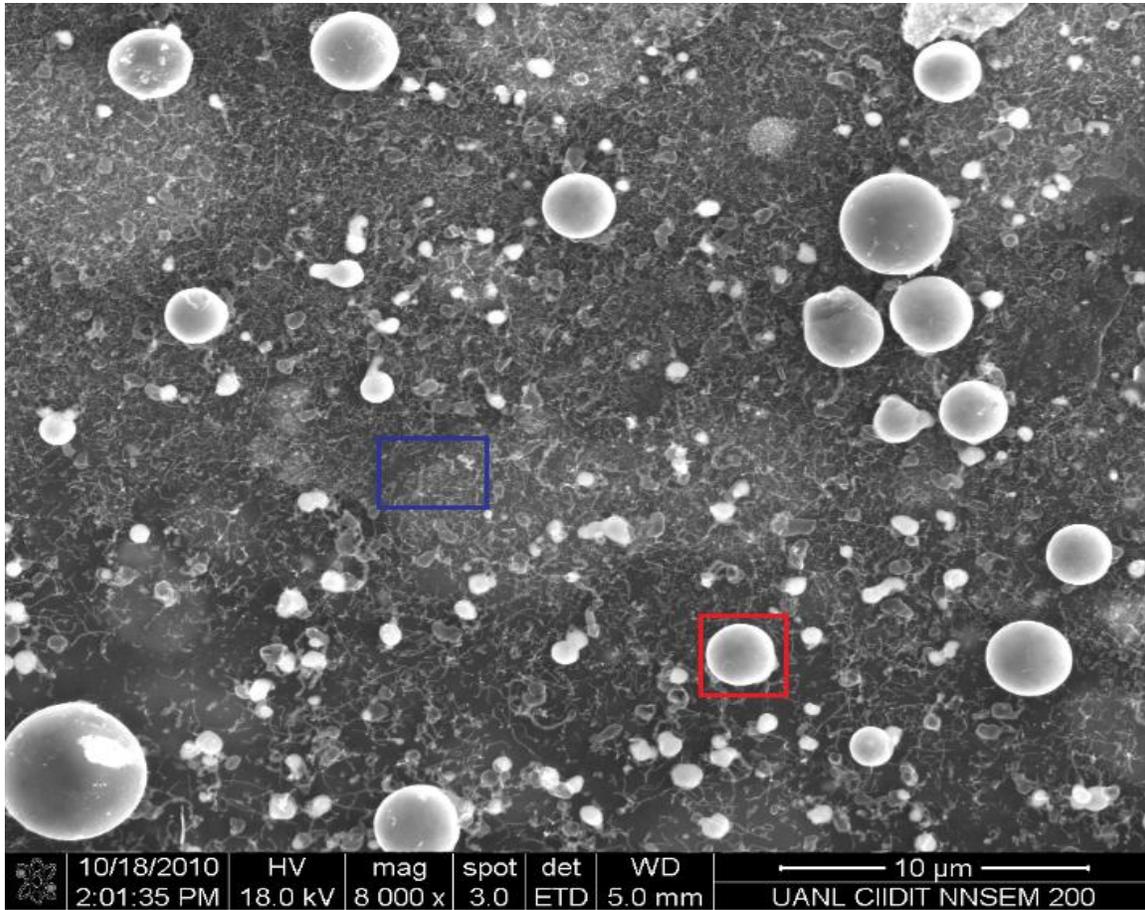


Figura 67.- Imagen de SEM de película a 950°C por 120 horas.

La figura 68 muestra el análisis de EDX de la figura anterior, en este se observa que el porcentaje de aluminio esta considerablemente más alto que cualquier resultado de EDX obtenido anteriormente. Y esto puede ser debido a que el Cu se está concentrando principalmente en las gotas y que por la forma en la que el EDX cuantifica, no aparezca en su totalidad.

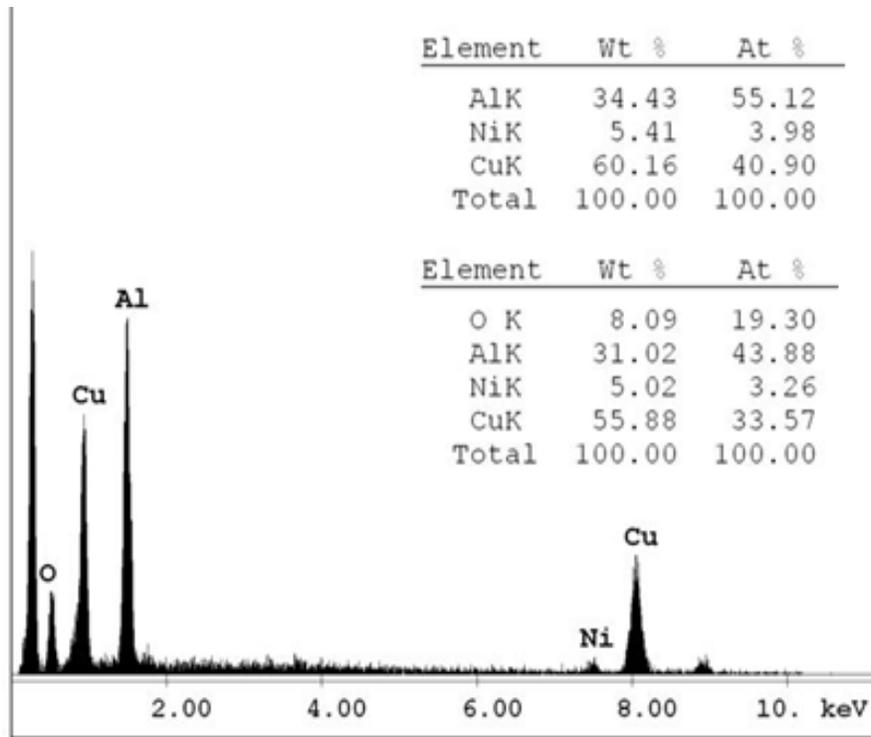


Figura 68.- EDX de la película a 950°C por 120 horas.

La figura 69 muestra el acercamiento de la zona azul indicada en la figura 67. En esta figura a 60,000 X, se aprecia más a detalle los hilos claros que se forman con este tratamiento. También se observa que esta morfología en forma de hilos, tienden a unirse en los extremos formando pequeñas gotas.

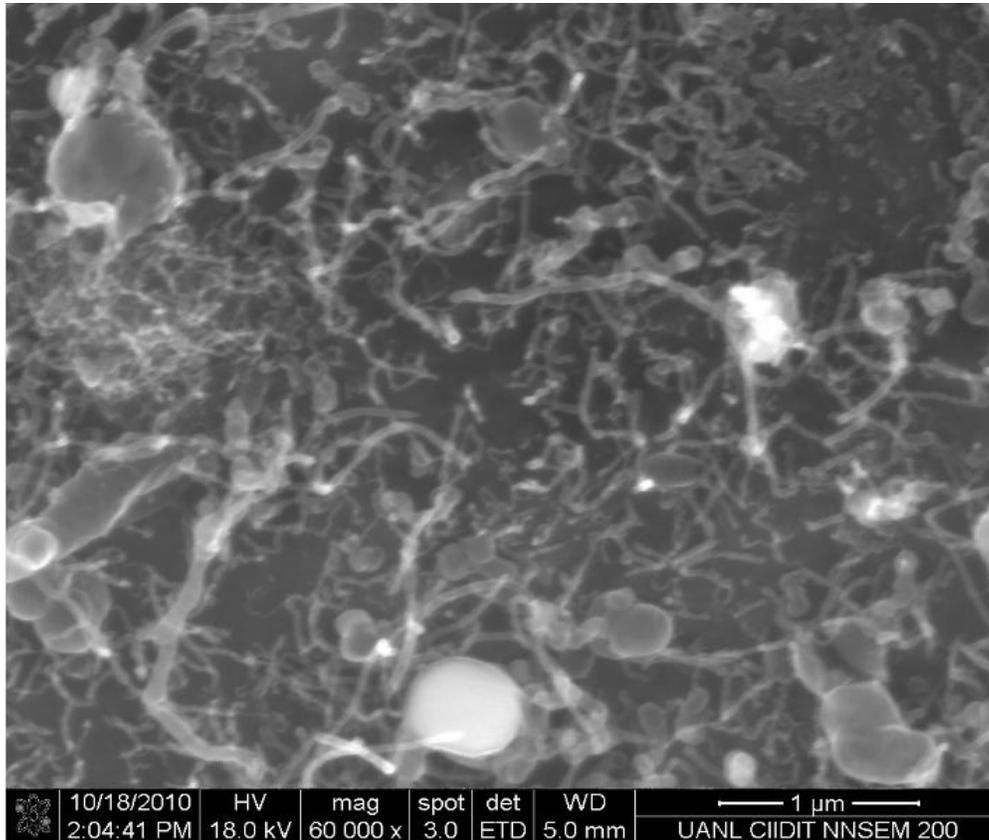


Figura 69.- Imagen de SEM de los hilos de la zona azul en la película a 950°C por 120 horas.

En cuanto a la composición, esta se puede observar en el análisis de EDX de la figura 70, en el cual se observa que la composición sigue estando muy diferente a la buscada en la tesis. Pero lo que si se puede ver es que en ésta, baja el porcentaje de cobre, lo cual confirma que el cobre no se está aleando con el aluminio, solo tiende a la formación de gotas muy ricas en Cu.

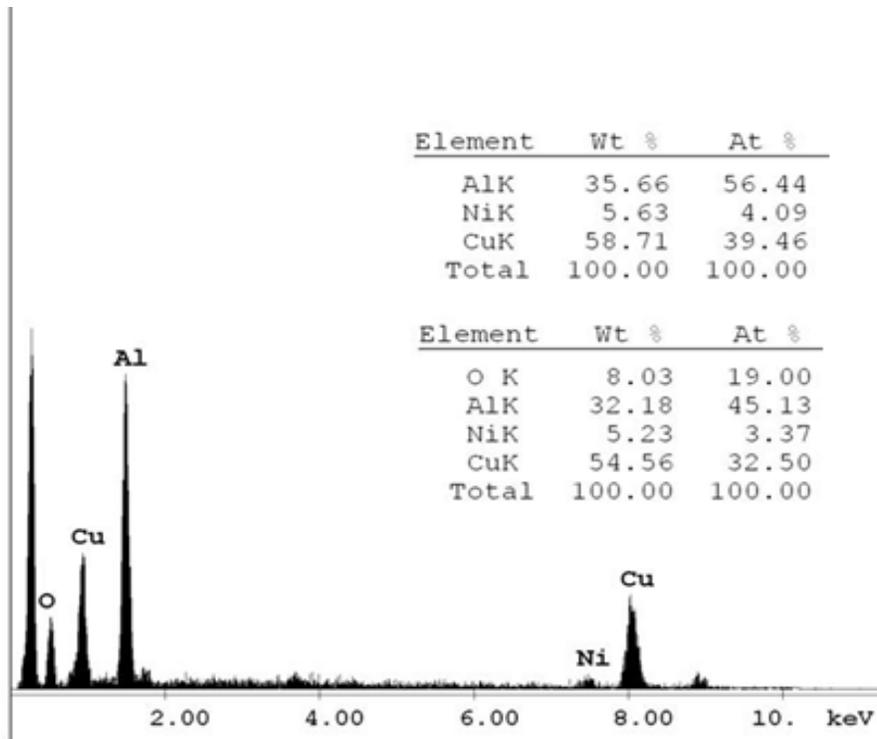


Figura 70.- EDX de los hilos en la zona azul en la película a 950°C por 120 horas.

En la figura 71 siguiente se hace el análisis la zona marcada en rojo en la imagen de SEM de la figura 67. Aquí se observa muy detalladamente una gota a 60,000 X, en la cual, pareciera que le crecen otro tipo de gotas en su superficie, esto muestra que estas gotas se van juntando y creciendo entre sí. Esto se puede observar al comparar esta gota con la de la figura 62.

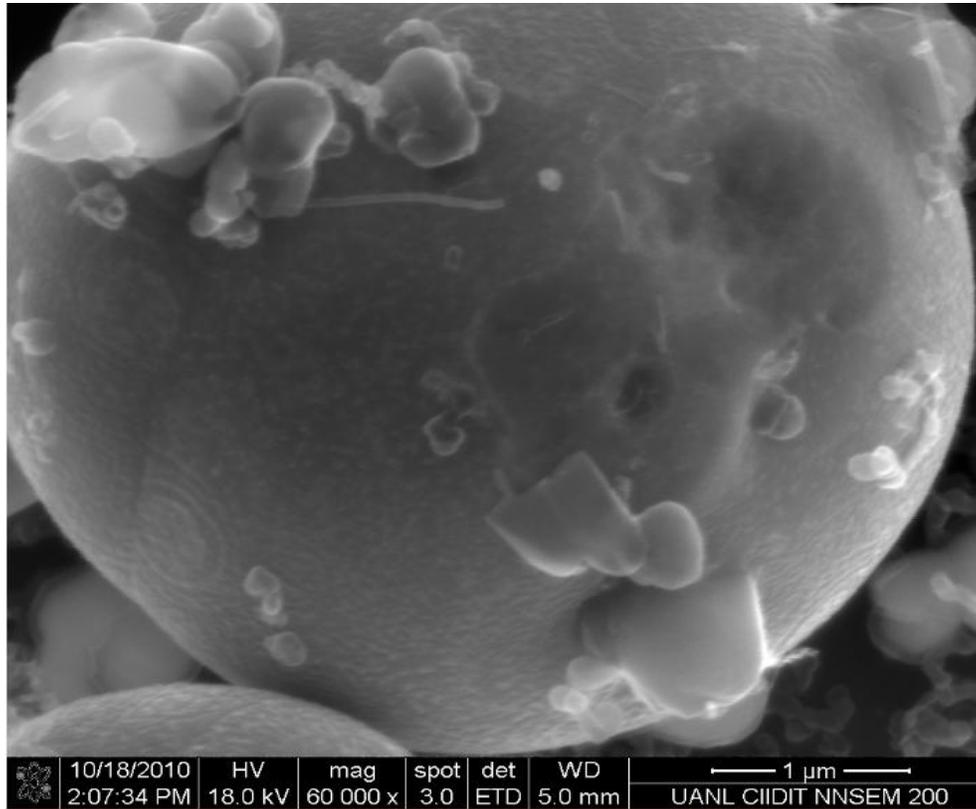


Figura 71.- Imagen de SEM de la burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 120 horas.

La composición se muestra en la figura 72, en ella se puede observar que la gota está casi en su totalidad formada con cobre. Con el resultado de estas dos últimas figuras podemos concluir que a una mayor duración de tiempo se formarían gotas más grandes y que estas crecerían de tamaño hasta dejar mínima cantidad de cobre en las zonas lisas, dejándolas ricas en Al. También se encontró que los porcentajes de níquel permanecen en el mismo orden de composición tanto en las zonas ricas en aluminio como en las gotas de Cu, lo que quiere decir que el Ni se está aleando con ambos elementos pero, entre ellos, es decir el Cu y el Al no se da esa difusión.

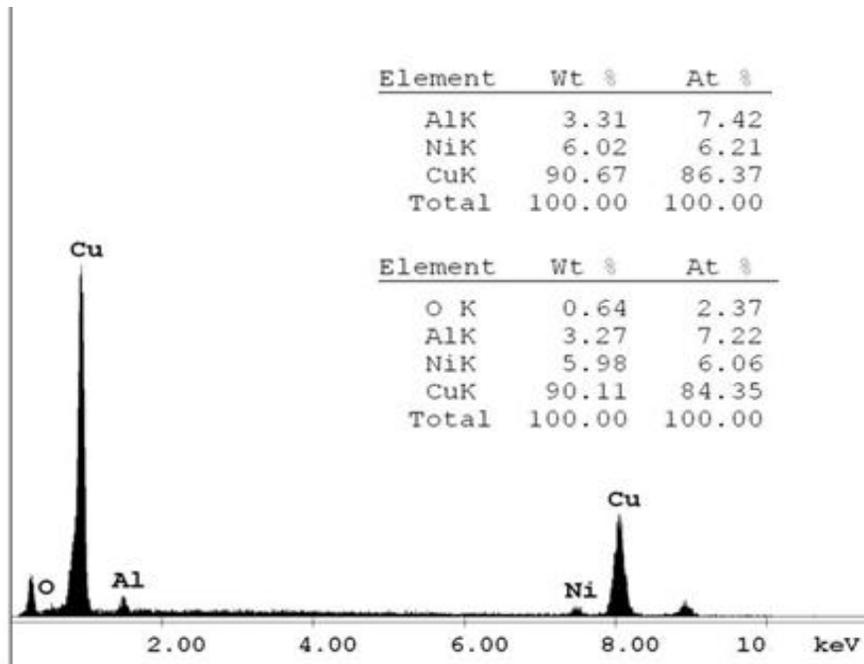


Figura 72.- EDX de la burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 120 horas.

Como conclusión se puede obtener que a esta temperatura el cobre solo se funde y no se favorece la formación de la aleación con el aluminio, indicando que es necesaria una menor temperatura del tratamiento térmico y mayores tiempos si se quiere lograr esto.

3.3 CARACTERIZACION TERMICA Y ESTRUCTURAL DESPUES DEL TRATAMIENTO TERMICO A 850°C

3.3.1 Diagramas de DSC

Con la finalidad de conocer si en ciertas zonas de las películas se había conseguido la fase austenítica deseada, se llevaron a cabo pruebas en el DSC. El primer diagrama que se muestra en la figura 73, es el de la película que tuvo el

tratamiento térmico a 850°C por un tiempo de 120 horas. Como se puede apreciar, entre los 60 y 80°C aparecen pequeños cambios en las pendientes. Estos cambios podrían atribuirse a que en ciertas zonas pequeñas, se esté logrando la difusión y por lo tanto la aleación para tener una transformación martensítica. Lo cual indica que con tiempos más largos, se podrá entonces llegar a tener películas delgadas que presenten la memoria de forma de manera masiva.

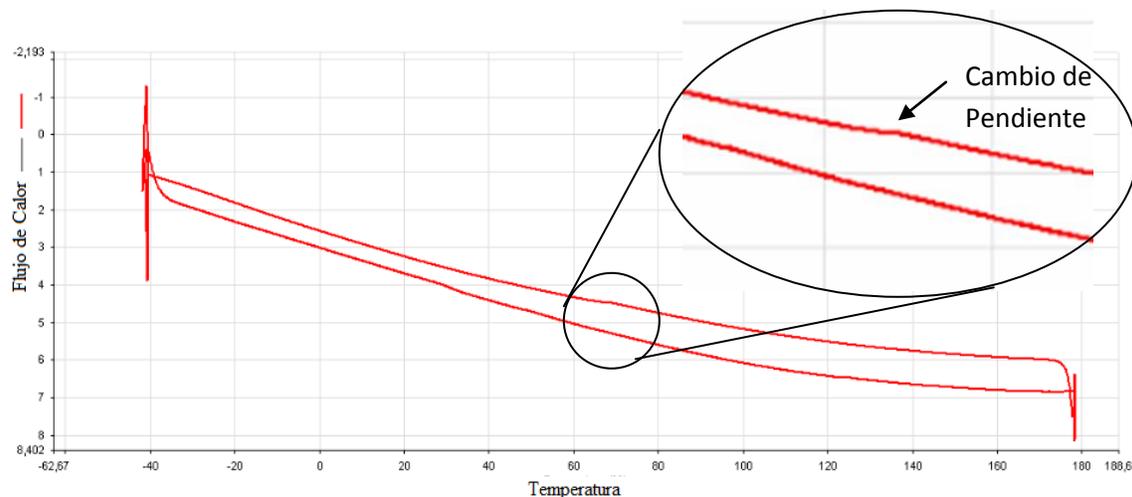


Figura 73.- Imagen de DSC para la película a 850°C por 120 horas.

En la figura 74 se muestra el análisis por DSC para la muestra de la película tratada a 850 °C durante 170 horas. En este barrido de DSC a diferencia del anterior se puede ver un pico muy ligero pero al mismo tiempo más pronunciado anterior alrededor de 150°C. Por lo tanto podemos decir que en ciertas zonas se esta logrando la adecuada y por lo tanto la transformación de la aleación, lo cual lo podemos corroborar mediante el trabajo de tesis recientemente desarrollado por Luis López Pavón [33]. Lo anterior sugiere que si se realizaran tiempos mucho más largos, posiblemente se podría lograr la difusión de los elementos, y así se alcanzaría la composición deseada, sin embargo, estos tratamientos resultarían incosteables debido a su duración. Es por esto que se sugiere, buscar realizar

desde la deposición, la difusión, es decir, depositar al mismo tiempo los tres elementos y no realizar multicapas. O bien posiblemente, buscar un modo de deformar la película para introducir defectos que faciliten la difusión de los elementos y disminuir los tiempos para los tratamientos.

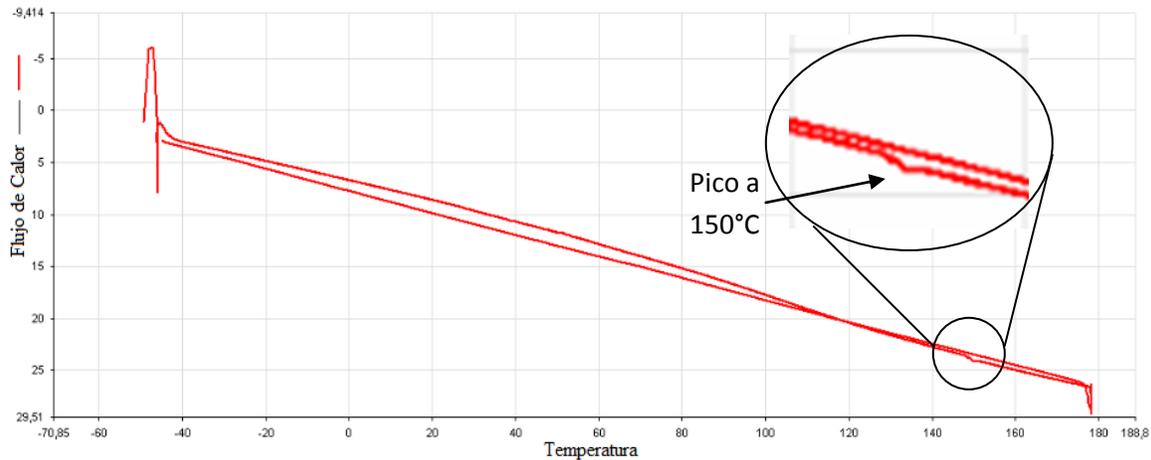
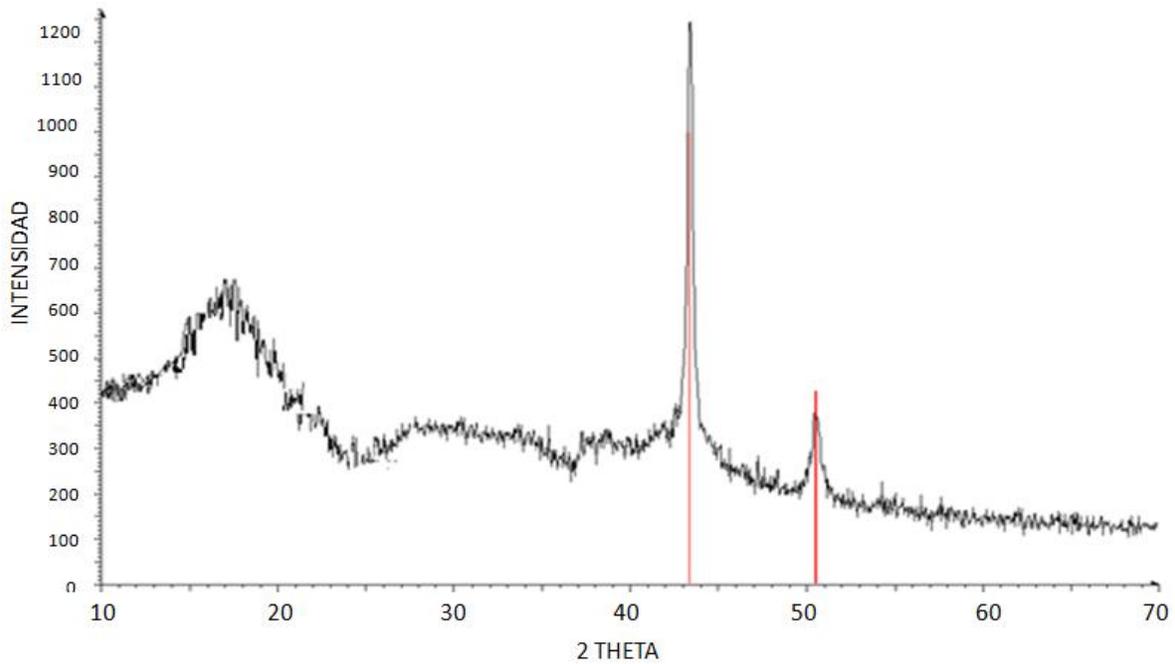


Figura 74.- DSC de la película a 850°C por 170 horas.

3.3.2 Difracción de rayos-x para películas a 850°C

Una vez realizado el DSC se corroboró lo encontrado por difracción de rayos-x. Los resultados se muestran a continuación.

En el primer difractograma de rayos-X mostrado en la figura 75, se puede observar la película con el tratamiento térmico a 850°C por 120 horas sin polímero. En éste, solo el Cu está presente, pero como se mencionó anteriormente, la fase causante de los picos de transformación en el DSC, debe de encontrarse en cantidades muy pequeñas, y debido a esto, es imposible observarlas por difracción. Por otro lado, muy posiblemente, la difracción fue realizada por el lado en donde la última capa depositada fue la del Cu.



 Película a 850°C por 120 horas.

 03-065-9743 (I) - Copper - Cu

Figura 75.- DRX para la película a 850°C por 120 horas.

En la figura 76 se muestra un difractograma de la película con el tratamiento térmico a 850°C pero con duración de 170 horas. En este diagrama de rayos-x se puede ver la formación de una fase diferente a las logradas anteriormente, esta es la de cobre con níquel, debido a que el cobre si está llegando a difundirse mejor. Con este tratamiento térmico se está logrando claramente comenzar a formar una aleación Cu-Ni y como lo muestra los resultados de DSC, muy posiblemente en ciertas zonas también con el Al. Lo cual es un resultado positivo para este trabajo.

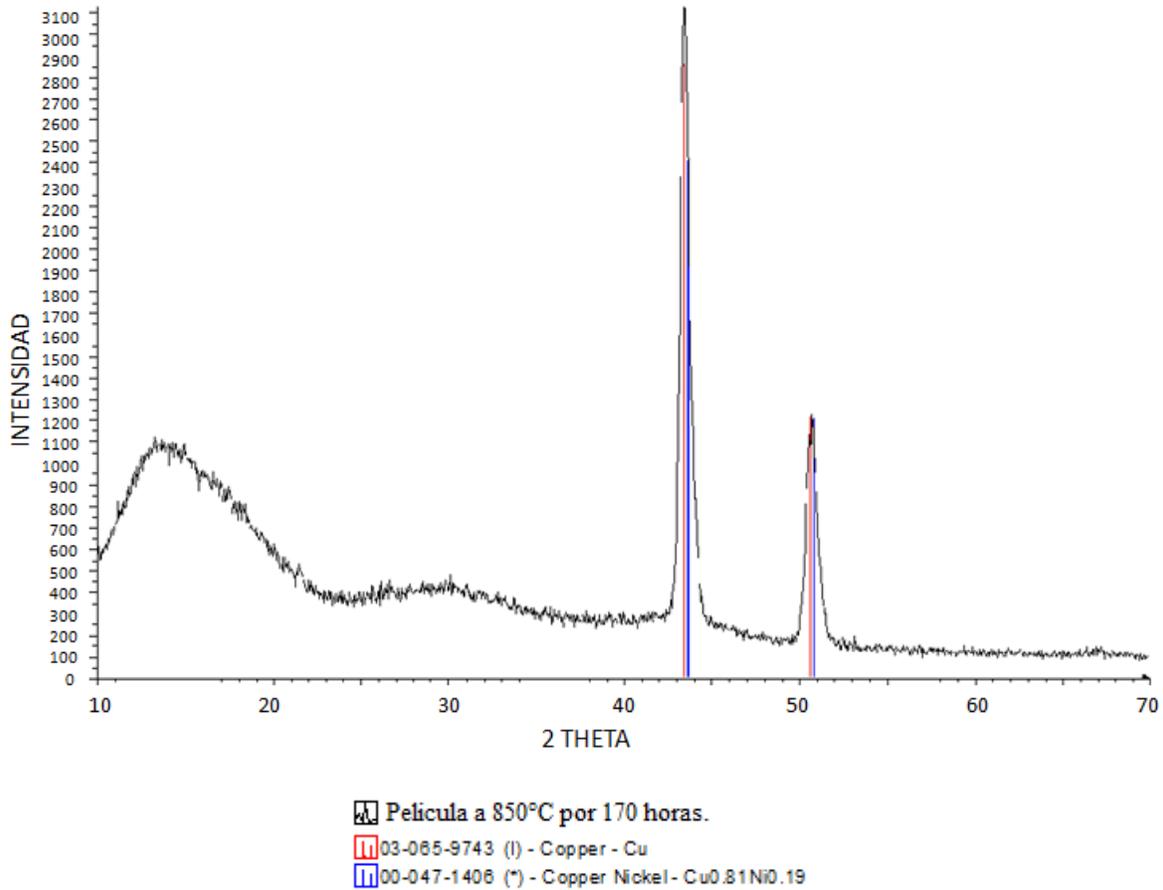


Figura 76.- DRX de la película a 850°C por 170 horas.

3.3.3 Imágenes SEM para películas a 850°C

Una vez comprendido lo anterior se pasó a verificar la morfología y homogeneidad de las películas.

3.3.3.1 Imágenes para películas con tratamiento térmico a 850°C con duración de 120 horas.

A continuación se muestra una serie de imágenes en la figura 76 que corresponden a una película que tuvo el tratamiento térmico a 850°C con una duración de 120 horas.

En la figura 76a se muestra una imagen a 4000 X en la cual se aprecian zonas oscuras rodeadas por zonas claras. Al realizar un EDX en esas distintas zonas, se pudo constatar que la zona oscura, es rica en aluminio y que la zona clara lo es en cobre.

Cuando se realiza un acercamiento en una interfase entre ambas zonas a 20,000 X, como el que se muestra en la figura 76b, se puede observar con claridad que las zonas oscuras, son zonas lisas y que las zonas claras, están compuestas de nanotubos.

La figura 76c es un acercamiento a 120,000 X de la zona oscura, en la cual se observa una formación de una estructura compuesta por partículas muy finas y de una tonalidad clara, la cual corresponde al realizarle un EDX a óxido de aluminio.

Por otro lado, en la figura 76d y 76e se observa un acercamiento de 60,000 X en diferentes partes de la zona clara rica en Cu. En éstas se observa más detalladamente la formación de nanofibras de cobre y en la figura 76f se hace un acercamiento de 120,000 X a estos nanotubos de cobre en los cuales por EDX la presencia de aluminio y níquel es casi nula.

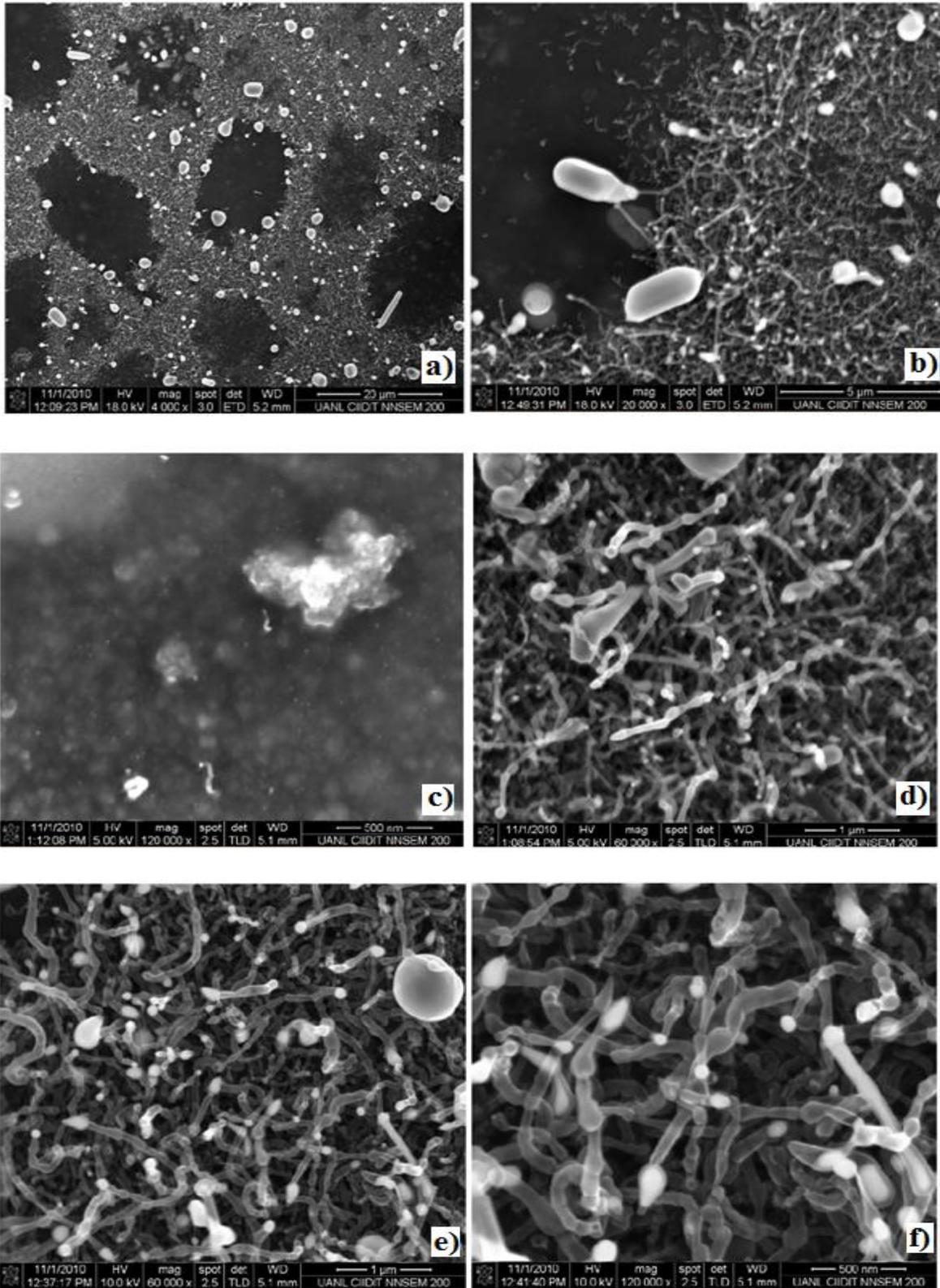


Figura 76.- Imágenes de SEM para la película a 850°C por 120 horas.

3.3.3.2 Imágenes para películas con tratamiento térmico a 850°C con duración de 170 horas.

Dentro de los resultados obtenidos en las imágenes tomadas de la película con tratamiento de 850°C con duración de 170 horas se encontraron imágenes en extremo parecidas a las encontradas en la película con tratamiento a 850°C con duración de 120 horas, por lo cual no fueron incluidas. La diferencia que se obtuvo son las imágenes 77a a 8000 X, en la cual se observa una mayor cantidad de puntos blancos los cuales por resultados de EDX, se encontró que la zona es rica en aluminio-níquel, cosa que no fue encontrada en la película con el tratamiento de 120 horas a 850°C, en la figura 77b a 20,000 X se observan un acercamiento a estos puntos que por medio de EDX resultando ser aluminio-níquel con cierta cantidad de oxidación, en las figuras 77c y 77d se observan a 15,000 y 12,000 X respectivamente la distribución de estas formaciones, las cuales crecen en una zona concentrada en la figura 77e con un acercamiento a 50,000 X se puede observar una zona muy rica de aluminio con cantidades mínimas de cobre o níquel, en la figura 77f a 25,000 X se puede ver que en esta zona de aluminio, a una magnitud menor, existen las formaciones de gotas de cobre encontradas en todos los tratamientos térmicos realizados.

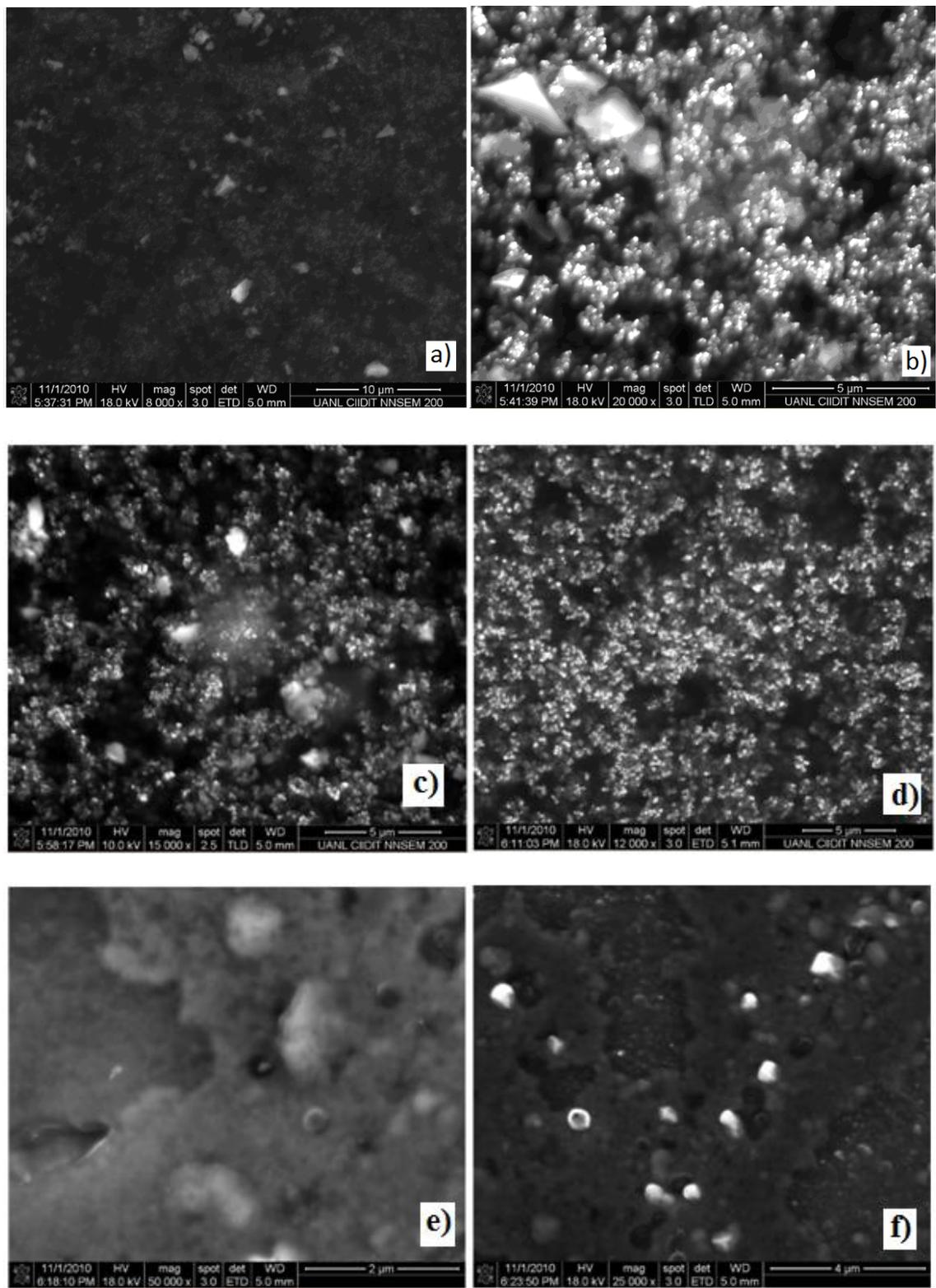


Figura 77.- Imágenes de SEM para la película con tratamiento a 850°C con duración de 170 horas.

Ahora con todos los resultados obtenidos por medio de las técnicas anteriormente descritas, se pasara a discutir las conclusiones en el capitulo siguiente.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

- Es posible crear sustratos a base de polímeros que cumplan con los requerimientos necesarios tales como: fácil creación, resistencia a las temperaturas dentro de la cámara de evaporación, fácil remoción para que así la película delgada quede manejable.
- Es posible la evaporación de elementos tales como aluminio cobre y níquel por el método de evaporación térmica de una manera fácil y relativamente rápida.
- Mediante la metodología desarrollada, es posible la correcta caracterización por DSC, SEM y rayos-X de la película delgada además que los sustratos poliméricos no afectan las pruebas de caracterización.
- Por los resultados obtenidos se puede deducir que al aumentar la temperatura de los tratamientos térmicos aparecen los concentrados de cobre (burbujas), los cuales indican que el material se está llegando a fundir.
- La duración de los tratamientos térmicos debe de ser de varios días, no solo de unas cuantas horas como se pensaba al principio por que primero se deben de difundir los elementos evaporados.
- Al ir aumentando la temperatura en las pruebas de DSC, se observan ligeros cambios en el flujo de calor, lo cual podría indicar que en una

pequeña zona de la película delgada se está llegando a formar la aleación con memoria de forma.

- También se observa por DRX que al aumentar la temperatura en los tratamientos térmicos se logra alear el aluminio con el níquel.
- Al momento de disminuir la temperatura de los tratamientos térmicos se observa por SEM, una menor cantidad de cobre en forma de esferas (de cobre fundido) lo cual nos dice que se necesita un tratamiento térmico a una temperatura menor pero con una duración mayor.
- Se encontró que es mejor utilizar vacío en lugar que atmósfera de nitrógeno o argón (gas inerte), ya que esto disminuye la temperatura de fusión lo cual facilita los tratamientos térmicos al ayudar a la difusión de los materiales evaporados.

Perspectivas

- Como trabajo a futuro queda el analizar una película delgada creada con la evaporación de los elementos al mismo tiempo dentro de la cámara, en lugar de uno por uno, esto porque ayuda a disminuir tiempos, evitar oxidaciones y ayudando a la creación de la aleación por que los materiales difunden al mismo tiempo que son depositados.
- También dentro del trabajo a futuro se deberá variar los tratamientos térmicos en el rango de los 850°C y 950°C, puesto que aquí mostraron un mejor comportamiento en las películas delgadas.

REFERENCIAS

- 1.- A. Torres Castro, E.L.C., U. Ortiz Méndez, Advances in developing TiNi nanoparticles. J. Mater Sci. Eng, 2006: pp. 438-440.
- 2.- Villar, C.M., Aleaciones con memoria de forma: materiales inteligentes. Metal Actual.
- 3.- Otsuka, K., and Wayman, C.M., Review on the deformation behaviour of materials. 1977.
- 4.- Greninger, A.B.M., V.G., Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys. . Trans. AIME., 1938. 128: pp. 337-368.
- 5.- Cohen M., O.G.B.a.C.P.C., On the classification of displacive phase transformations. Proceedings of the international conference on martensitic transformation ICOMAT, 1979.
- 6.- López-Cuellar Enrique. Fatigue par cyclage thermique sous contrainte de fils à mémoire de forme Ti-Ni-Cu après différents traitements thermomécaniques. Thèse d'Etat, INSA de Lyon, Lyon I, 2002, pp. 180.
- 7.- "Shape Memory Applications, Inc. <http://www.sma-inc.com>, Septiembre 2010
- 8.- K. Otsuka, C.M.W., ed. Shape memory materials. ed. C. University. 1999: United Kingdom. pp. 98-99.
- 9.- Ausonio Tuissi, Paola Bassani, Andrea Mangioni, Luca Toia, Francesco Butera, Fabrication Process and Characterization of NiTi Wires for Actuators.
- 10.- Enrique López Cuéllar, Una introducción a las aleaciones con memoria de forma Parte I, Ingenierías, Septiembre 2002, Vol. V, No. 16, (To), Italy.

- 11.- F.C. Lovey , A.M.C., J. Guimpel, M.J. Yacamán, Shape memory effect in thin films of a Cu–Al–Ni alloy. *Mat. sci. and eng.*, 2008: pp. 426-430.
- 12.- Boniek Evangelista Leite, Rafael Feliciano De Macedo, Wanderley Ferreira Amorim Júnior, Carlos José de Araújo, Processing Methodology to Embedding NiTi Shape Memory Fibers into a Polymer-Based Composite Plate.
- 13.- María Marony Sousa Farias Nascimento, Carlos José de Araújo, José Sérgio da Rocha Neto, Antonio Marcus Nogueira de Lima, Electro-Thermomechanical Characterization of Ti-Ni Shape Memory Alloy Thin Wires, Department of Mechanical Engineering, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, Brazil, Julio 13, 2005.
- 14.- L. Delaey, A.D., N. Aernoudt, J.R. Roos., Shape memory effect, Super-Elasticity and Damping in Cu-Zn-Al alloys, in Project 238, I.r. Report, Editor. 1978, Katholieke Universiteit Leuven, pp. 68.
- 15.- Z., V.R., Nanostructured SPD Processed Titanium for Medical Implants. *Nature Mater*, 2004.
- 16.- Z., P.V.G.a.V.R., Application of severe plastic deformation by torsion to form amorphous and nanocrystalline states in large-size TiNi alloy sample *The physics of metal and metallography*, 2003. 108: pp. 131-138.
- 17.- C.Walter, V.Brüser, A.Quade, K-D.Weltmann, Fabrication of copper polypyrrole films by dual PECVD/PVD process Leibniz Institute for Plasma Science and Technology, Greifswald, Alemania 2006.
- 18.- P. Krulevitch, A.P.L., P. B. Ramsey, J. C. Trevino, J. Hamilton and M. A. M. A. and Northrup, Mixed-sputter deposition of Ni-Ti-Cu shape memory films. *MEMS*, 1996. 5: pp. 270-282.

- 19.- M. Yacaman, J.A.A., H. B. Liu, J. Gradea Torresdey. , Structure shape and stability of nanometric sized particles, J. Vac Sic. Technol, 2001, pp. 1091-1102.
- 20.- J. SINGH, D. E. WOLFE, Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD).
- 21.- Sugimoto., T., Monodispersed particles. Elsevier, 2001: p. 209.
- 22.- Min Nie, Kai Sun, and Dennis Desheng Meng, Formation of metal nanoparticles by short-distance sputter deposition in a reactive ion etching chamber, 27 Julio 2009.
- 23.- Dana García, Ulises Piratoba, Álvaro Mariño, Recubrimientos de (Ti, Al)N sobre aceros AISI 4140 por Sputtering reactivo, Dyna julio año 2007 vol. 74, numero 152, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, pp. 181-185.
- 24.- Bunshah, R.F., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Vol. 2. 1994: Noyes Publications.
- 25.- Ana Maria Oliveira Brett, Frank-Michael Matysik, M. Teresa Vieira, Thin-Film Gold Electrodes Produced by Magnetron Sputtering. Voltammetric Characteristics and Application in Batch Injection Analysis with Amperometric Detection, Portugal, Agosto 12, 1996.
- 26.- J. Avendaño Coy, A. Ferri Morales, E. Sánchez Sobrados, A. Ceciaga Ajuria, Efectos de la galvanización sobre el umbral excitomotor. Estudio sobre individuos sanos, Rev. Iberoam Fisioter Kinesiol 2001; 4, pp. 1-2.
- 27.- J. Zapata, J. M. Caicedo, W. Lopera, M. E. Gómez, F. Cuellar, P. Prieto, Fabricación y Caracterización Eléctrica y Estructural de Películas Delgadas de BiFeO₃, Revista Colombiana de Física, vol. 40, No. 1, Marzo 2008, pp. 77-80.
- 28.- Faraday, M., Phil. Trans, 1857: p. 145.

- 29.- Pulker, H.K., Coatings on Glass, in Elsevier, Elsevier, Editor. 1984.
- 30.- K. D. Patel, M. S. Jani, V. M. Pathak, R. Srivastava, Deposition of CdSe thin films by thermal evaporation and their structural and optical properties, Thin Film Laboratory, Department of Physics, Sardar Patel University, Chalcogenide Letters Vol. 6, No. 6, Junio 2009, pp. 279–286.
- 31.- F. Iacomi, I. Salaoru, N. Apetroaei, A. Vasile, C. M. Teodorescu, D. Macovei, Physical characterization of CdMnS nanocrystalline thin films grown by vacuum thermal evaporation, JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 8, No. 1, Febrero 2006, p. 266 – 270.
- 32.- Mattox, D.M., physical vapor deposition (PVD) process. Society of vacuum coaters, Albuquerque, N.M, 1998.
- 33.- Lopez Pavón - Luis. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Aleaciones con Memoria de Forma por Métodos Físicos.
- 34.- F. Chavez Rivas, V. Petranovskii y R. Zamorano Ulloa, Crecimiento de nanopartículas de cobre en matriz de heronita, REVISTA MEXICANA DE FISICA 56 (4), AGOSTO 2010, pp. 328–333.

TABLA DE FIGURAS

Figura 1.- Diagrama de la transformación martensita-austenita [7].....	6
Figura 2.- Estructuras cristalinas de martensita y austenita para Ni-Ti [8].	6
Figura 3.- Histéresis de la transformación martensita-austenita [8].	7
Figura 4.- Diagrama de fase de Al-Cu con 3wt% Níquel [14].	9
Figura 5.- Diagrama de un sensor con materiales con memoria de forma.	10
Figura 6.- Esquema del proceso de Deposición por Evaporador Térmico [32].	14
Figura 7.- Diagrama del Proceso de Tesis.	16
Figura 8.- Perkin Elmer Diamond DSC.....	17
Figura 9.- Difractómetro de Rayos-X.	18
Figura 10.- Equipo de SEM.	19
Figura 11.- Maquina de Evaporación Térmica.	21
Figura 12.- Pantalla de control del Evaporador Térmico. ... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 13.- Imagen con los componentes de la Evaporadora Térmica.	22
Figura 14.- Muestra el aluminio en el Crisol.	23
Figura 15.- Muestra el níquel y el cobre en los Crisol.....	23
Figura16.- Diagrama de la composición del PEN.....	25
Figura 17.- Imagen del substrato de PEN.....	26
Figura 18.- Imagen del níquel en polvo.....	27
Figura 19.- Imagen de la deposición final en el PEN.	27
Figura 20.- Muestra la película depositada en PEN después de remover este último. 28	
Figura 21.- Cadena del polímero PVB [51].	29
Figura 22.- Imagen del PVB en polvo.....	29
Figura 23.- Muestra el PVB en polvo para ser diluido.	30
Figura 24.- Imagen de la solución de PVB y Tolueno.....	30
Figura 25.- Solución de PVB y Tolueno puesta en el petri indicado.....	31
Figura 26.- Película final de PVB.	31
Figura 27.- Imagen del Polímero recortado.	32
Figura 28.- Muestra la película delgada ya depositada en el PVB.	32

Figura 29.- Película de PVB ya depositada dentro del Solvente.	33
Figura 30.- Muestra el PEC en polvo para ser disuelto.	34
Figura 31.- Muestra la agitación para disolver el PEC en tolueno.	34
Figura 32.- Solución de PEC y Tolueno en el petri.	35
Figura 33.- Película final de PEC.	36
Figura 34.- Imagen de la película de PEC ya recortada.	36
Figura 35.- Película delgada ya depositada en PEC.	36
Figura 36.- Película depositada ya sin el polímero PEC.	37
Figura 37.- Deposición de los tres polímeros PEN, PVB y PEC al mismo tiempo.	39
Figura 38.- Imagen del horno Barnstead Thermolyne 1400 Furnace.	41
Figura 39.- Horno tubular Barnstead Thermolyne 21100 Tube Furnace.	41
Figura 40.- Muestra encapsulada de película delgada en tubos de cuarzo.	42
Figura 41.- Imagen de EDX con los porcentajes de los elementos de la película delgada en PVB aun con el polímero.	46
Figura 42.- Imagen de SEM de la película delgada depositada en PVB aun con el polímero.	47
Figura 43.- EDX de película delgada con substrato de PEC aun con el polímero.	48
Figura 44.- Imagen de SEM para la película de PEC aun con el polímero.	49
Figura 45.- Análisis de EDX para la película de PEN aun con el polímero.	50
Figura 46.- Imagen de SEM para película de PEN aun con el polímero.	50
Figura 47.- DRX de la película Depositada en oblea de silicio con fase Cu puro y Ni_5Al_3	51
Figura 48.- DRX de la película depositada en oblea de silicio con fase solo de Cu puro.	52
Figura 49.- DRX después de 3 horas a 950°C de la película delgada sin polímero. ...	53
Figura 50.- DRX de película en PEC a 950°C por 93 horas sin polímero.	55
Figura 51.- DRX de Película PEN a 1000°C por 90 horas sin polímero.	56
Figura 52.- Diagrama de DRX para la película a 950°C por 120 horas.	57
Figura 53.- Imagen de SEM de Película a 950°C por 3 horas.	59

Figura 54.- Imagen de EDX para la película a 950°C por 3 horas.....	60
Figura 55.- Imagen de la zona 2 de la misma película a 950°C por 3 horas.	61
Figura 56.- EDX de la zona 2 de la película a 950°C por 3 horas en general.	62
Figura 57.- EDX de la zona en Rojo de la zona 2 de la película a 950°C por 3 horas. 63	
Figura 58.- EDX de la zona en color azul de la zona 2 de la película a 950°C por 3 horas.	64
Figura 59.- a) Imagen de la zona 3 de la película a 950°C por 3 horas en general, la imagen b) muestra la zona en rojo y la imagen c) muestra la zona en azul.	65
Figura 60.- Imagen de SEM para la película a 950°C por 93 horas.....	66
Figura 61.- EDX de la película a 950°C por 93 horas.	67
Figura 62.- Imagen de SEM de una burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 93 horas.	68
Figura 63.- EDX de una burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 93 horas.....	69
Figura 64.- Imagen de SEM de la zona sin burbujas de cobre de la zona azul de la película a 950°C por 93 horas.	70
Figura 65.- EDX de la zona sin burbuja de cobre de la zona azul de la película a 950°C por 93 horas.....	71
Figura 66.- Imágenes de SEM de diferentes zonas de película a 950°C por 93 horas.	72
Figura 67.- Imagen de SEM de película a 950°C por 120 horas.	73
Figura 68.- EDX de la película a 950°C por 120 horas.....	74
Figura 69.- Imagen de SEM de los hilos de la zona azul en la película a 950°C por 120 horas.	75
Figura 70.- EDX de los hilos en la zona azul en la película a 950°C por 120 horas....	76
Figura 71.- Imagen de SEM de la burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 120 horas.	77
Figura 72.- EDX de la burbuja de cobre de la zona en rojo de la película a 950°C por 120 horas.	78

Figura 73.- Imagen de DSC para la película a 850°C por 120 horas.	79
Figura 74.- DSC de la película a 850°C por 170 horas.	80
Figura 75.- DRX para la película a 850°C por 120 horas.	81
Figura 76.- DRX de la película a 850°C por 170 horas.	82
Figura 76.- Imágenes de SEM para la película a 850°C por 120 horas.....	84
Figura 77.- Imágenes de SEM para la película con tratamiento a 850°C con duración de 170 horas.....	86