



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ACTUADOR FOTO-MECÁNICO DE Ni-Ti RECUBIERTO CON UN COMPUESTO DE CARBONO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
MISAEI GIOVANI PÉREZ ZÚÑIGA

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JUAN A. HERNÁNDEZ CORDERO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. FRANCISCO M. SÁNCHEZ ARÉVALO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DR. MATHIEU CHRISTIAN ANNE HAUTEFEUILLE  
FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

MARZO 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos**

*Dedico este trabajo a mis amados padres Martha y Domingo, personas excepcionales.*

*Gracias a Nancy y Yazmín, siempre están allí para mí.*

*Gracias a María y Marcos, familia de verdad.*

*Gracias a mis amigos Mildred, Yadira, Reinher, Amado y Natanael por su apoyo durante mis estudios profesionales y por hacer del trabajo en el laboratorio toda una aventura.*

*Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México por desarrollar mi visión del mundo.*

*Gracias al Instituto de Investigación en Materiales por alimentarme con conocimiento.*

*Especial agradecimiento al Dr. Juan Hernández Cordero y al Dr. Francisco Sánchez Arévalo por fortalecer en mí el criterio de un buen profesional. Aprecio el tiempo y la orientación brindada durante estos años de formación académica.*

## Resumen

El presente trabajo describe la activación del efecto de memoria de forma (EMF) que presenta la aleación de níquel-titanio (Ni-Ti) al utilizar luz láser de baja potencia (en el orden de mW) con una longitud de onda de 975 nm. El EMF concede características y propiedades mecánicas nada convencionales a ciertas aleaciones metálicas, como por ejemplo una alta recuperación de la deformación en el material a través de un simple calentamiento. El uso de novedosos compuestos poliméricos basados en polidimetilsiloxano (PDMS) y nanopartículas de carbono (NPC) permite mejorar el calentamiento del Ni-Ti vía láser. Los recubrimientos son depositados sobre la superficie de Ni-Ti destinada a ser irradiada; estos recubrimientos exhiben efectos fototérmicos por la absorción de la radiación incidente. Los recubrimientos brindan un notable calentamiento de la aleación de Ni-Ti, de manera localizada, para poder desencadenar el efecto de memoria de forma por incremento de la temperatura en el material. Las pruebas experimentales consisten en ensayar pequeñas muestras rectangulares de Ni-Ti (con y sin recubrimiento fototérmico) dentro de un probador mecánico diseñado para pruebas de flexión en *cantilever*, mientras que el nivel de temperatura de la prueba se controla con la intensidad óptica del láser. De este modo la respuesta termo-mecánica de la aleación con memoria de forma se presenta mediante gráficas de esfuerzo contra deformación a distintas temperaturas. El análisis de las propiedades mecánicas por medio de estos resultados permite conocer el comportamiento del Ni-Ti activado remotamente con luz. Finalmente en este estudio se discute la posibilidad de diseñar en un futuro un actuador miniatura basado en Ni-Ti controlado con luz láser.

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN .....	5
--------------------	---

### CAPÍTULO 1

#### MATERIALES INTELIGENTES

##### 1.1 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

1.1.1 CERÁMICAS CON MEMORIA DE FORMA.....	8
1.1.2 POLÍMEROS CON MEMORIA DE FORMA .....	9
1.1.3 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA .....	11

##### 1.2 ALEACIÓN Ni-Ti

1.2.1 TRANSFORMACIONES MARTENSÍTICAS.....	14
1.2.2 EFECTOS DE MEMORIA DE FORMA EN EL Ni-Ti .....	16
1.2.3 MARTENSITA INDUCIDA POR ESFUERZO .....	19
1.2.4 VARIANTES DE LA MARTENSITA.....	21
1.2.5 MICROESTRUCTURA, AUTOACOMODAMIENTO Y CAMBIO DE FORMA.....	21

##### 1.3 MATERIALES CON EFECTOS FOTOMECÁNICOS .....

##### 1.4 ACTIVACIÓN DEL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA CON LUZ LÁSER .....

##### 1.5 OBJETIVOS .....

### CAPÍTULO 2

#### EFECTOS FOTOMECÁNICOS DEL Ni-Ti CON RECUBRIMIENTOS FOTOTÉRMICOS

##### 2.1 COMPUESTOS POLIMÉRICOS FOTOTÉRMICOS

2.1.1 EFECTO FOTOTÉRMICO .....	30
2.1.2 PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS .....	32
2.1.3 FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE NPC/PDMS .....	33

##### 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ni-Ti

2.2.1 MUESTRAS DE Ni-Ti .....	35
2.2.2 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	36
2.2.3 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN DE FASE CRISTALINA.....	38

##### 2.3 RECUBRIMIENTOS FOTOTÉRMICOS SOBRE Ni-Ti .....

### CAPÍTULO 3

#### EVALUACIÓN FOTOMECÁNICA EN Ni-Ti CON RECUBRIMIENTOS

##### 3.1 ARREGLO EXPERIMENTAL

3.1.1 MEDICIÓN DE TEMPERATURA INDUCIDA POR RADIACIÓN LÁSER .....	42
3.1.2 ADQUISICIÓN DE IMÁGENES EXPERIMENTALES .....	43
3.1.3 PROBADOR MECÁNICO .....	43

##### 3.2 ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO

3.2.1 CALENTAMIENTO DE LA ALEACIÓN DE Ni-Ti POR LÁSER INFRARROJO .....	45
3.2.2 PRUEBA DE FLEXIÓN EN UNA VIGA EN CANTILEVER.....	46

**3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL ..... 49**

**CAPÍTULO 4**

**ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

4.1 INCREMENTOS DE TEMPERATURA EN LOS RECUBRIMIENTOS FOTOTÉRMICOS..... 52

4.2 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMO-MECÁNICO DE LA ALEACIÓN DE Ni-Ti ..... 56

4.3 ACTUADOR FOTO-MECÁNICO DE Ni-Ti RECUBIERTO CON UN COMPUESTO DE CARBONO ..... 62

**CAPÍTULO 5**

**CONCLUSIONES..... 66**

**BIBLIOGRAFÍA ..... 68**

## INTRODUCCIÓN.

El uso de las aleaciones con memoria de forma (AMF) se ha extendido rápidamente en los últimos años adquiriendo mayor importancia en la vida cotidiana. Las AMF se caracterizan por los **efectos de memoria de forma** que le permiten ya sea recuperar su forma original, soportar grandes deformaciones (por arriba de cualquier metal o aleación convencional) y memorizar una segunda forma; todo ello conseguido a través de un estímulo externo adecuado. Su popularidad se basa en un mejor y más extenso conocimiento sobre sus características y propiedades. Las AMF son utilizadas en dispositivos de distinta índole que aparentan operar de manera prácticamente automática frente a diferentes estímulos activadores (por ejemplo la temperatura). Al ser materiales que poseen diversos efectos de memoria de forma, estos intrínsecamente tienen el papel de material actuador y a la vez pueden ser utilizados como material sensor. Los materiales que reúnen este comportamiento dual se encuentran dentro de la clasificación de materiales “inteligentes”.

Las aplicaciones de las AMF van desde paquetes didácticos para ilustrar los efectos de memoria de forma, pasando por piezas diseñadas para la industria de la construcción como interconexiones y conectores, así como también elementos de control integrados en dispositivos eléctricos a manera de interruptores, y micro-posicionadores mecánicos con desplazamiento controlado. Otras tecnologías que integran una AMF son los elementos actuadores automotrices que brindan suavidad a la transmisión mecánica, o también los recubrimientos en forma de malla para cableado que además brindan resistencia mecánica. Podemos mencionar de igual manera a las válvulas de seguridad para transportar fluidos calientes, e incluso lo sofisticados implantes médicos como los *stents* [1-8]. Todas las aplicaciones descritas son apenas una minúscula parte de la enorme contribución en este campo de estudio de los materiales inteligentes donde existen patentes y prototipos en etapas experimentales con atractivos resultados. De manera general todas las aplicaciones caen dentro de tres tipos de categorías de acuerdo a su función principal asociada ya sea al efecto de memoria de forma simple (EMFS), o al efecto superelástico (SE), e inclusive al doble efecto de memoria de forma (DEMF). Estos efectos de memoria de forma característicos en las AMF sirven como parámetros de diseño y son la razón por la cual existen tantas y tan variadas aplicaciones, principalmente aquellas enfocadas a la ingeniería. Hay en el mercado varios fabricantes de AMF que ofrecen un material estándar multipropósito, pero también se puede comprar este material con ciertas propiedades mecánicas de fábrica (por ejemplo los *stents* que reaccionan a la temperatura del cuerpo humano). Este tipo de industria además dispone de diferentes formatos acondicionados como tubos, alambres, láminas y mallas para desarrollar prácticamente cualquier tipo de aplicación a partir de una AMF [1].

Alecciones de Fe-Mn-Si, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be son ejemplos de AMF que presentan los mencionados efectos de memoria de forma. Sin embargo las aleaciones basadas en níquel-titanio (Ni-Ti) presentan dichos efectos de manera más pronunciada en magnitud y por ende en popularidad ya que se han vuelto las AMF más representativas en número de aplicaciones [2]. Las aleaciones de Ni-Ti usualmente son activadas o controladas mediante un cambio de temperatura, esfuerzo o mezcla de ambos, presentando así interesantes fenómenos termo-mecánicos descritos por los cambios de forma visibles y a través de los cuales es posible alcanzar las propiedades mecánicas extraordinarias en estos materiales. En el caso del Ni-Ti es necesario hacer énfasis en la caracterización térmica del material para desencadenar de manera eficiente los efectos asociados y consecuentemente medir la respuesta producida para lograr su control y obtener una posterior aplicación.

Una opción interesante para activar térmicamente y a distancia una AMF de Ni-Ti es por medio de luz láser. Además, este proceso puede ser asistido considerablemente con el apoyo de la novedosa tecnología basada en compuestos poliméricos que adicionan nano-partículas para desarrollar efectos térmicos por medio de la absorción de la radiación. [9-13] Los polímeros compuestos que hospedan partículas de carbono han demostrado una alta capacidad de generación térmica que puede ser aprovechada por la aleación de Ni-Ti para disparar los efectos de memoria de forma. Este tipo de compuestos fotosensibles pueden ser depositados sobre el Ni-Ti para así contribuir al proceso de transformación en el material durante el calentamiento vía láser.

Ante este escenario los métodos experimentales para medir tanto la contribución del recubrimiento fototérmico como las propiedades intrínsecas del Ni-Ti recurren a las pruebas mecánicas. En la metalurgia mecánica dirigida a pruebas de materiales, las técnicas utilizadas para determinar las propiedades mecánicas de cualquier material son diversas dependiendo del tipo de característica a observar. Por ejemplo el uso de una prueba de indentación o de resistencia a la penetración para medir la dureza en un metal, o el ensayo de torsión que busca determinar el módulo de elasticidad en corte pero que también resulta útil para hallar el valor de esfuerzo de cedencia por torsión. En el caso de las AMF el tipo de ensayo mecánico más utilizado es el de tracción o compresión para caracterizar los efectos asociados a la memoria de forma, por ejemplo en el caso de la superelasticidad, pero también para determinar información básica relacionada a la resistencia del material, sin mencionar que también representa una forma de validar la calidad del material en cuanto a especificaciones y propiedades de fábrica. En una prueba de tracción uniaxial el espécimen o la muestra bajo estudio es sometida a una fuerza tensora que va incrementando continuamente mientras se observa o se registra la elongación o deformación de la muestra. Como resultado de la prueba mecánica se obtiene una curva de esfuerzo contra deformación la cual permite distinguir los puntos significativos para cuantificar el comportamiento del material. Generalmente este tipo de trazos considera la aparición de una zona de deformación elástica, una zona de transformación de fase inducida por esfuerzo, una zona de deformación plástica, y una zona de cedencia (antes de que el material presente una fractura). Este tipo de estudio permite a su vez encontrar los puntos críticos que separan las zonas antes mencionadas con lo cual puede ejercerse un grado de control sobre el material al momento de diseñar una aplicación determinada [14].

En conexión con lo anterior las técnicas de análisis de materiales para caracterizar morfológicamente o estructuralmente una AMF también contribuyen enormemente a las pruebas mecánicas utilizadas. En este trabajo se utiliza una aleación comercial (MIDE TECHNOLOGY CORPORATION) de Ni-Ti estándar que fue sometida a difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido para contar con la información estructural y térmica del material.

En este trabajo se demuestra el incremento en la respuesta termo-mecánica de una aleación de Ni-Ti que es activada por radiación láser. Para este fin se incluye un compuesto de polidimetilsiloxano (PDMS) impurificado con nano-partículas de carbono (NPC) como recubrimiento sobre la aleación; este nuevo material compuesto (Ni-Ti+PDMS+NPC) es capaz de activarse con radiación láser de baja potencia ya que aprovecha los efectos fototérmicos que se generan con la interacción entre la radiación láser y el recubrimiento PDMS+ NPC. De esta manera se logran incrementos notables de temperatura de manera controlada que permiten activar el efecto memoria de forma.

La evaluación mecánica se realiza mediante una prueba de flexión en una viga en voladizo también conocida como viga en *cantilever*. Este arreglo permite evaluar las propiedades termo-mecánicas ligadas

a estos materiales inteligentes principalmente en la región de deformación elástica del material. Los resultados demuestran que el material con memoria de forma activado con luz láser es un buen candidato para formar un actuador foto-mecánico de Ni-Ti recubierto con un compuesto de carbono.

Adicionalmente, al final de este estudio se propone una novedosa alternativa para entrenar una aleación de Ni-Ti por medio de radiación láser vía fibra óptica. Siendo éste un punto todavía en etapas de estudio pero sumamente importante ya que representa una técnica no reportada en la literatura y que tiene características destacables.

## CAPÍTULO 1

### MATERIALES INTELIGENTES

En este capítulo se presenta a las aleaciones con memoria de forma y se describen los singulares efectos de estos materiales inteligentes. Se hace énfasis en la novedosa activación térmica de las aleaciones de Ni-Ti mediante luz, tema fundamental en este trabajo.

#### 1.1 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

La constante evolución de la ciencia e ingeniería de materiales está ligada al desarrollo de nuevos atributos en un material para que este sea más eficiente que sus predecesores independientemente del área de aplicación. La ingeniería dedicada a los materiales “inteligentes” busca aprovechar el comportamiento y las propiedades exhibidas frente a un estímulo aplicado para así desarrollar tecnología útil.

Los **materiales con memoria de forma** (MMF) se caracterizan por su habilidad para cambiar de forma de manera controlada y siempre y cuando se aplique un estímulo externo adecuado (por contacto directo o a distancia). Tales estímulos son la temperatura, una reacción química (por ejemplo cambio de pH), la presencia de campos magnéticos, la aplicación de una carga, o inclusive una combinación de las anteriores. Su relevancia e importancia tecnológica se encuentra en la infinidad de aplicaciones que involucran ya sea el uso de las cerámicas con memoria de forma (CMF), los polímeros con memoria de forma (PMF), o las aleaciones con memoria de forma (AMF) [1, 2, 15].

##### 1.1.1 CERÁMICAS CON MEMORIA DE FORMA

Las cerámicas con memoria de forma (CMF) son los MMF menos populares debido a su estructura frágil que tiene una tendencia a desarrollar microfracturas. Estos materiales poseen una recuperación a la deformación baja (~4 %). El mecanismo que emplean las CMF para desarrollar memoria de forma (ver *Figura 1.1*) es similar al observado en las AMF donde el cambio de forma se da de manera gradual como recuperación a la deformación por un simple calentamiento. Las CMF específicamente poseen una temperatura de transición crítica ( $T_{trans}$ ) a través de la cual se efectúa el cambio de forma en el material. Generalmente las CMF que se encuentran a una temperatura por debajo de su valor  $T_{trans}$  pueden ser plásticamente deformadas, es decir el material retiene el cambio de forma impuesto. Después cuando la temperatura del material sobrepasa la temperatura de transición por calentamiento, el material recupera su forma original [16].

Las CMF poseen una característica de recuperación a la deformación gradual y casi nada fuera de lo común durante un cierto intervalo de temperatura. Sin embargo cuando son calentadas a alta temperatura estas recuperan de manera un tanto explosiva su forma original.

Las cerámicas con memoria de forma exhiben ciertos comportamientos ferroeléctricos e incluso no ferroeléctricos en un mismo material. Estos fenómenos están relacionados a la estructura cristalina del material, pero también debido a una transición de fase que es inducida por algún campo eléctrico. Comúnmente a este efecto se le denomina una transición “ferroelástica” [17]. El hecho de poseer un carácter férrico en las CMF permite que estas puedan ser polarizadas en presencia del campo eléctrico

por debajo de la temperatura  $T_{trans}$ , que además es acompañado del cambio de forma. Diversos fenómenos asociados al grado de polarización de las CMF en función del campo eléctrico acompañan a las propiedades de estos materiales.

Las aplicaciones de las CMF que presentan un grado de polarización son utilizadas por dispositivos transductores en los cuales se desarrolla una capacidad dual (activación/desactivación) entre dos estados de deformación de acuerdo al campo eléctrico aplicado. Estos dispositivos realizan un movimiento pausado manteniendo siempre constante la distancia de desplazamiento. Una analogía para ilustrar su funcionamiento sería el de un motor a pasos. Estos efectos a menudo son asociados con los actuadores piezoeléctricos cerámicos que cambian de forma o de dimensiones frente a un campo eléctrico. Sin embargo son procesos completamente diferentes ya que involucran una capacidad de movimiento o cambio de forma muy diferente en magnitud. [17]

La capacidad de memoria de forma en estos materiales puede ser específicamente aplicada a dispositivos relevadores, donde la cerámica es capaz de mantener un estado activo incluso cuando no se aplica el estímulo activador. Lo anterior indica que el material va a retener por un tiempo su cambio de forma.

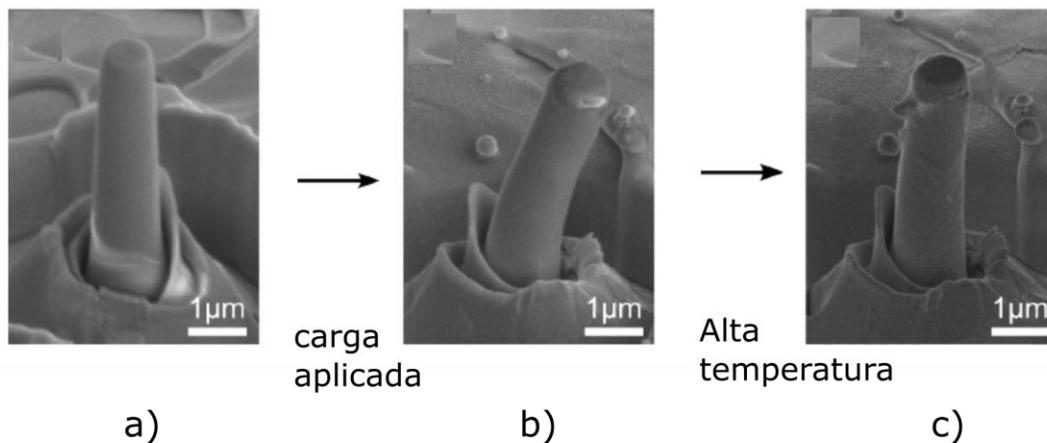


Figura 1.1. Micrografías de un pilar de zirconia ( $ZrO_2$ ) como ejemplo de cerámica con memoria de forma (CMF). a) material a temperatura ambiente. b) material deformado a temperatura ambiente. c) recuperación de la forma original por calentamiento [18].

### 1.1.2 POLÍMEROS CON MEMORIA DE FORMA

El siguiente tipo de material que presenta efectos asociados a la memoria de forma son los polímeros. Los efectos de cambio de forma pueden apreciarse en los polímeros termoestables, termoplásticos, elastómeros, e hidrogeles [17,19]. Los mecanismos que disparan los efectos de memoria de forma en los polímeros son muy distintos a los que se presentan en las CMF y en las AMF. Los PMF poseen básicamente dos tipos de fibras (ver Figura 1.2) las cuales trabajan en conjunto frente a la deformación y a la temperatura aplicadas. Cuando el PMF es calentado por arriba de su temperatura vítrea ( $T_g$ ) este relaja sus fibras rígidas (el polímero se suaviza) mientras mantiene sus fibras elásticas sin cambio alguno. Entonces, bajo calentamiento el material puede ser estirado modificando las fibras que lo componen. Luego y tras un proceso de enfriamiento se conserva la deformación, obligando estructuralmente a sus

fibras rígidas a retener la deformación impuesta mientras las fibras elásticas están bajo tensión por el estiramiento. Cuando el material es calentado nuevamente, al mismo tiempo que es liberado de cualquier tipo de agente deformante, se relajan sus fibras rígidas e instantáneamente las fibras elásticas que estaban tensas provocan que el polímero se contraiga a su estado original.

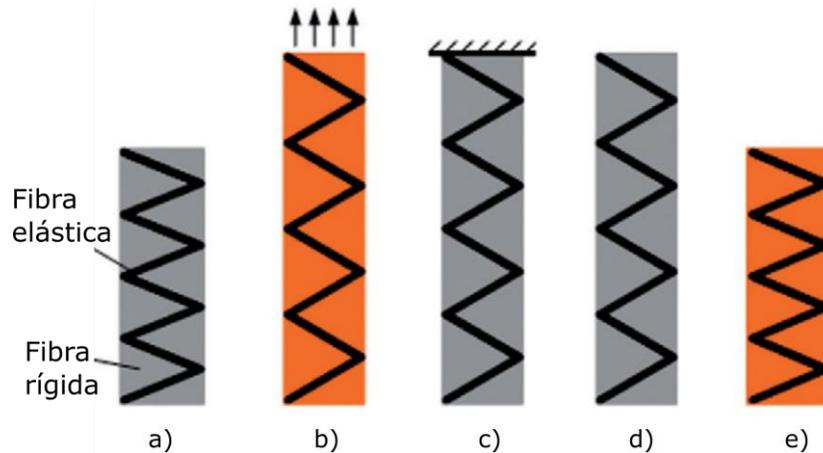
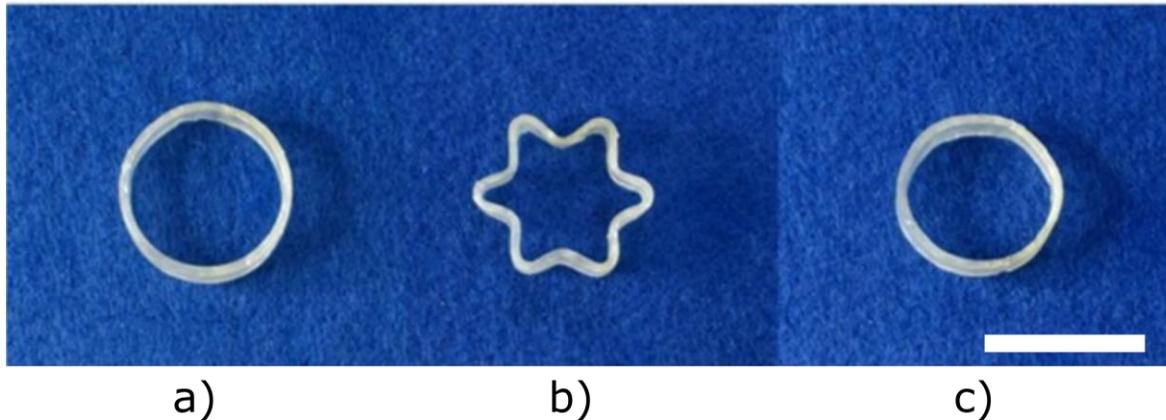


Figura 1.2. Mecanismo para desarrollar el efecto de memoria de forma en los polímeros (PMF). a) fibras existentes a baja temperatura. b) polímero calentado y estirado (fibra rígida como fondo naranja). c) forma impuesta que mantiene la deformación mientras se enfría el polímero. d) polímero con nueva forma a baja temperatura. e) recuperación de la forma original a baja temperatura por calentamiento [15].

Los PMF tienen ciertas cualidades a resaltar de entre los MMF. Estos materiales pueden ser conductores térmicos y eléctricos, e incluso pueden ser fabricados en diversas geometrías a microescala. Algunos de ellos también presentan una alta biocompatibilidad (se degradan casi por completo), y son sumamente baratos. Una característica mecánica remarcable de los PMF es la alta recuperación a la deformación (~94 %) incluso después de mucho tiempo de almacenamiento bajo un estado deformado. Esta capacidad de deformación permite también fijar temporalmente en el polímero diversas formas, a diferencia de los otros MMF.

Un ejemplo de los PMF son los cauchos o gomas que incrementan su elongación de acuerdo al esfuerzo aplicado, mientras que en ausencia de carga el material regresa inmediatamente a su longitud original. Los cauchos muestran un comportamiento elástico a temperatura ambiente. Por el contrario a baja temperatura (por ejemplo a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) la elasticidad se pierde. Cuando la goma se estira e inmediatamente se enfría por debajo de un cierto valor crítico de temperatura  $T$  su forma deformada va a permanecer. En cambio cuando la temperatura se incrementa por arriba de  $T$  la deformación es liberada y la goma revierte en su forma original.

Otro ejemplo ilustrativo puede ser el prototipo de *stent* basado en un polímero compuesto con poliuretano (PU) el cual se contrae cuando es sumergido en agua caliente reduciendo su tamaño para poder ser insertado en un catéter para su posterior instalación (ver Figura 1.3).



*Figura 1.3. Stent basado en poliuretano (PU) con memoria de forma. a) forma a temperatura ambiente. b) forma compacta por calentamiento al ser sumergido en agua caliente. c) recuperación de la forma original tras el enfriamiento del material. La longitud de la barra en color blanco es de 2 cm [1].*

Los polímeros con memoria de forma poseen un mayor grado de participación y más aplicaciones en comparación con las CMF. Los estímulos que sirven para activar su respuesta de recuperación a la deformación no sólo incluyen la temperatura, sino también reacciones químicas e incluso activación por luz.

A pesar de que los PMF presentan buenas características y propiedades su uso de manera práctica se encuentra ciertamente limitado debido a que es un material con una escasa respuesta mecánica. Lo anterior es debido a su composición que los hace materiales suaves cuando son calentados. Los PMF tienen una lenta respuesta y no todos pueden ser entrenados como en el caso de las AMF. Recientemente se ha optado por mejorar sus propiedades por medio de hacer compuestos que integran fibras, partículas, o rellenos a distintas escalas y de distintos materiales (que pueden ser nanométricos inclusive) dentro de la matriz polimérica del PMF [19].

### 1.1.3 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Es momento de introducir a las aleaciones con memoria de forma (AMF) como los MMF con mayor uso en la actualidad. Las aleaciones con memoria de forma (AMF) tienen un comportamiento mecánico favorecido por la diversidad de efectos que presentan, y también por la magnitud de sus propiedades mecánicas en comparación con los PMF que son los segundos MMF más representativos de este género (ver *Tabla 1.1*). Las AMF poseen características singulares debidas a su peculiar estructura cristalina que les concede la memoria de forma expresada a través de los **efectos de memoria de forma** (EMF) [20,21], por ejemplo el caso mostrado en la *Figura 1.4*. Estos efectos son discutidos en la siguiente sección de manera detallada.

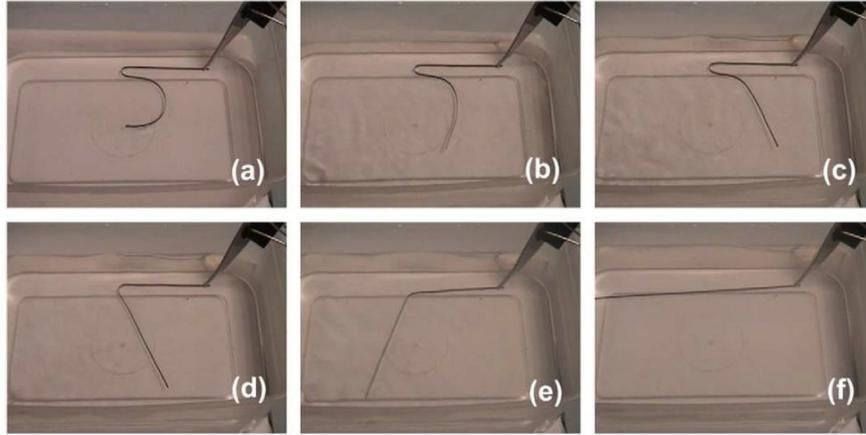


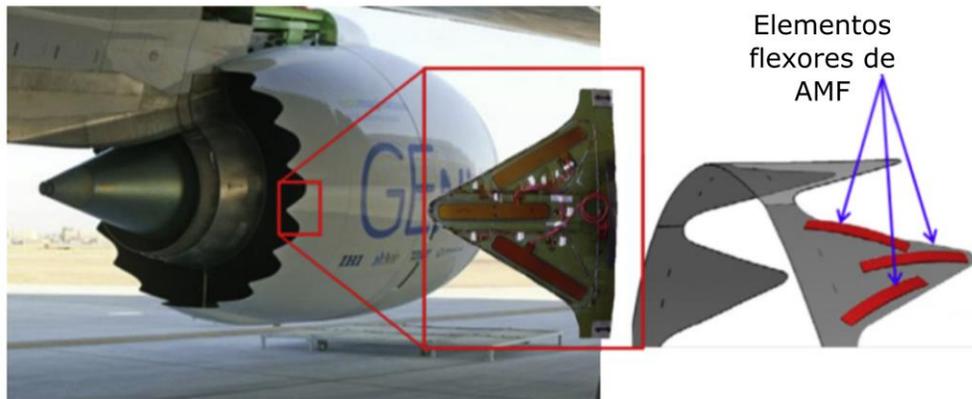
Figura 1.4. Efecto de memoria de forma simple (EMFS) en una AMF que recupera su estado original (alambre recto) por calentamiento a partir de un estado deformado. La recuperación gradual de su forma por calentamiento al estar en contacto con agua caliente se muestra a través de la secuencia de imágenes (a-f). Las zonas de mayor curvatura en la aleación son las que van a experimentar el EMFS [1].

Existen varias cualidades que caracterizan a las AMF, pero de manera general se dice que una aleación posee memoria de forma si puede recuperar su forma original mediante un calentamiento a partir de un estado deformado [22]. Actualmente existen numerosas AMF predominando aquellas basadas en Cu, las basadas en Ni-Ti, y las basadas en Fe. Las AMF tienen sus inicios en 1932 cuando el efecto de recuperación a la deformación fue observado por primera vez en una aleación de Au-Cd por Chang Read. Sin embargo no fue hasta 1962 que su reconocimiento comenzó a crecer debido a William Buehler and Frederick Wang quienes revelaron el efecto de memoria de forma simple (EMFS) en una aleación de níquel-titanio (Ni-Ti) en el *Naval Ordnance Laboratory* [1,2]. Razón por la que el Ni-Ti es comercialmente conocido como *NiTINOL* o *Nitinol* por las iniciales de su lugar de descubrimiento.

Tabla 1.1. Comparación entre las propiedades de las AMF y los PMF. Propiedades traducidas de [2].

Propiedad	PMF	AMF
Densidad ( $g\ cm^{-3}$ )	0.9 – 1.25	6 – 8
Transición de fase	Transición vítrea	Transformación martensítica
Deformación (%)	< 400, y posiblemente arriba de 800	> 8
Módulo de Young (GPa) a $T < T_{trans}$ y una $T > T_{trans}$	$0.01 - 3 (0.1 - 10) \times 10^3$	83 (Ni – Ti) 28 – 41
Esfuerzo de deformación (MPa)	1-3	50-200
Recuperación a la deformación (MPa)	1-3	150-300
Conductividad térmica ( $W/m\ K$ )	0.15-0.30	18 (Ni-Ti, Austenita)
Biocompatibilidad y biodegradación	Alta	No completamente
Corrosión	Excelente	Excelente
Condición a alta temperatura	Suave	Rígido
Condición a baja temperatura	Rígido	Suave
Costo	Barato (10 USD/lb)	Más caro (250 USD/lb)
Entrenamiento	Fácil y rápido	Complejo

A diferencia de los PMF las AMF son protagonistas en la industria aeroespacial, automotriz, automatización y control, medicina, así como también en el desarrollo de sistemas microelectromecánicos (MEMS) debido a sus cualidades mecánicas superiores [1,8]. Los efectos y las propiedades asociadas a la memoria de forma en estas aleaciones consisten en una amplia recuperación a la deformación ( $\sim 0.2 - 8\%$ ), altos valores para alcanzar el esfuerzo crítico y deformación plástica, así como el comportamiento superelástico, la capacidad de entrenamiento (cambio de forma entre dos estados), una gran resistencia a la fatiga, buena conductividad térmica, y buena generación de movimiento o fuerza como respuesta al cambio de forma; estas son las características más destacadas. Dichas características son ampliamente utilizadas para desarrollar desde aplicaciones didácticas hasta la producción de complejos sistemas de censado o bien sofisticados sistemas actuadores basados en aleaciones con memoria de forma (ver *Figura 1.5*). Por lo tanto el término de “material inteligente” aplicado al contexto de las aleaciones con memoria de forma se utiliza para referirse a un tipo de estructura adaptativa que combina la función de **actuador-sensor** en una sola [17].



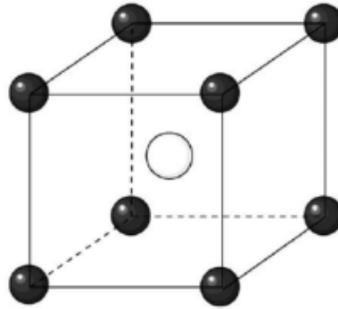
*Figura 1.5. Los aviones comerciales Boeing han desarrollado un dispositivo dentado aerodinámico con actuadores de AMF, conocidos como VGC. Estos artefactos han sido instalados en los modelos de turbina GE90-115B. Su diseño utiliza varias AMF que trabajan a muy alta temperatura (100 - 400 °C) para modificar la apertura del escape por calentamiento [2].*

Particularmente las aleaciones de níquel-titanio (Ni-Ti) sobresalen por sus excelentes propiedades de memoria de forma de entre las AMF comerciales y además tomando en cuenta la gran cantidad de factores positivos del Ni-Ti como material ingenieril de memoria de forma es de esperar que sus propiedades excepcionales continúen siendo explotadas e incluso estudiadas más a fondo para mejorar en lo posible su carácter de material inteligente. La siguiente sección describe los mecanismos presentes en la aleación de Ni-Ti para desarrollar los efectos de memoria de forma.

## 1.2 ALEACIÓN Ni-Ti

### 1.2.1 TRANSFORMACIONES MARTENSÍTICAS

Los efectos asociados a la memoria de forma en el Ni-Ti se deben a transformaciones en la estructura cristalina del material. Específicamente a transformaciones de fase cristalina reversibles que están ligadas fuertemente a la temperatura y al esfuerzo ( $\sigma$ ) aplicado. Este tipo de cambio se denomina comúnmente como una **transformación termoelástica** [16]. Se trata de transformaciones martensíticas termoelásticas que se generan a partir de una única fase madre en el material, la fase austenítica. La fase austenítica del material puede definirse como la fase estable a alta temperatura. Por el contrario la fase martensítica es la fase estable a baja temperatura. Los valores característicos en temperatura para definir cada una de las fases no son fijos y dependen directamente de la composición del material y de los procesos de fabricación, así como de su historial térmico y mecánico previo a su uso. Para visualizar este hecho hay que recordar que existen aplicaciones basadas en AMF que operan a temperaturas por arriba de 100 °C, mientras algunas otras funcionan en el rango de la temperatura corporal humana.



*Figura 1.6. Celda unidad B2. En la fase austenítica el Ni-Ti es una aleación ordenada en red cúbica donde todos los átomos de Ti (esferas en color negro) se encuentran en las esquinas de la celda cúbica mientras que los átomos de Ni (esferas en color blanco) se encuentran en el centro de la celda. Esta estructura comparte la red con la celda cúbica centrada en el cuerpo (FCC) pero con diferente base (en el caso del Ni-Ti como átomos negros y blancos).*

En la fase de alta temperatura de la aleación de Ni-Ti predomina la austenita con un **sistema cúbico** con una estructura **B2** (ver *Figura 1.6*). Desde el punto de vista de la cristalografía el cambio de estructura a partir de la austenita se representa mediante operadores matriciales que trabajan sobre un vector arbitrario y sobre un plano cristalográfico invariante frente a deformaciones o cambio de posición (rotación); este último es el llamado plano de hábito.

En una transformación termoelástica que ocurre a baja temperatura la martensita predomina y aparece como plaquetas con orientaciones aleatorias que se dan por nucleación y crecimiento durante el proceso de enfriamiento. La martensita va a poseer un sistema monoclinico con una estructura **B19'**. Este tipo de martensita es muy particular de las aleaciones basadas en Ni-Ti (por ejemplo las AMF basadas en cobre poseen una estructura 2H) [17].

El cambio de fase de la austenita hacia la martensita en la red Ni-Ti a nivel de celda unidad se explica mediante la *Figura 1.7*, donde se parte de una celda tetragonal hipotética (la transformación de fase cristalina en el Ni-Ti no incluye una fase tetragonal) inscrita dentro de cuatro celdas cúbicas de la

austenita. Dicha celda tetragonal es contraída a lo largo de las direcciones  $[\bar{1}00]$  y  $[01\bar{1}]$  de la austenita para formar los ejes  $a$  y  $b$  de la celda de martensita. Finalmente la celda se expande a lo largo de la dirección  $[0\bar{1}\bar{1}]$  para formar el eje  $c$ . El cambio en longitud de las dimensiones de la celda provoca que el ángulo contenido en el plano  $(011)$  se modifique ( $\beta$  cambia de  $90^\circ$  a  $96.8^\circ$ ) [23,24].

El proceso de transformación reversible en la estructura de la aleación de Ni-Ti es muy importante porque precisamente define la máxima capacidad de recuperación a la deformación que va a presentar el material para desarrollar los efectos de memoria de forma. De acuerdo con esto puede decirse que el origen de los efectos de memoria de forma está apoyado en la naturaleza termoelástica de la aleación de Ni-Ti que permite el cambio de fase descrito. Cabe mencionar que el porcentaje de cada fase existente (martensita o austenita) en el material va a depender del nivel de temperatura y esfuerzo aplicado en la AMF para favorecer en un sentido o en el otro la aparición de la martensita o de la austenita.

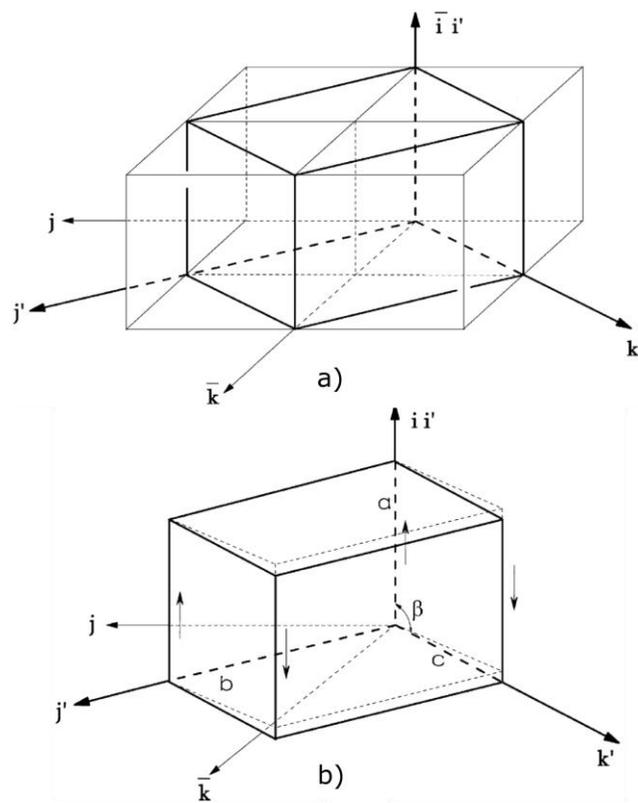


Figura 1.7. Cambio de fase austenítica (B2) hacia la fase martensita (B19') que involucra el cambio de sistema cúbico  $\leftrightarrow$  monoclinico. La obtención de martensita a partir de austenita puede ser explicada de la siguiente forma: a) partiendo de un arreglo de cuatro celdas cúbicas de austenita se extrae la celda con simetría tetragonal inscrita. b) la celda de la martensita (líneas negras) es obtenida como resultado de modificar los parámetros de celda ( $a, b, c$ ) mostrada en líneas punteadas, esta última corresponde a la celda tetragonal formada en a). Al modificar los parámetros de red por medio de contracción en dos direcciones ( $a$  y  $b$ ) mientras se expande en la dirección  $c$  se modifica el ángulo  $\beta$  [23]. Los sistemas de referencia incluidos corresponden a la celda cúbica de la austenita ( $i, j, k$ ) y a la celda monoclinica de la martensita ( $i', j', k$ ). El esfuerzo cortante (flechas en la celda) modifica a la celda austenítica [24].

La transformación de fase martensítica en sólidos que exhiben memoria de forma se considera una transformación de fase de *primer orden* porque asocia una entalpía de transformación al cambio de fases

[16]. También se trata de una transformación sin difusión, es decir, no existe cambio en la posición relativa de los átomos ni cambio de composición química porque los átomos se mueven de manera cooperativa por un mecanismo de deformación por esfuerzo cortante o cizallamiento en la red cristalina (ver *Figura 1.7*). Aunque los desplazamientos atómicos relativos producidos son pequeños en comparación con las distancias interatómicas, estos se realizan de manera masiva con lo cual su contribución se vuelve representativa permitiendo observar un cambio de forma macroscópico (por ejemplo la recuperación a la deformación tras calentamiento del material).

### 1.2.2 EFECTOS DE MEMORIA DE FORMA EN EL Ni-Ti

Como se ha descrito las aleaciones de memoria de forma de Ni-Ti son materiales fascinantes que presentan diversas conductas nada convencionales si se comparan con los metales y aleaciones ordinarias. Estas conductas son el efecto de memoria de forma simple (EMFS), el efecto superelástico (ES), y el doble efecto de memoria de forma (DEMF) [1, 17]. Debido a la variedad en sus características las AMF son materiales completamente aptos para desarrollar actuadores mecánicos multipropósito.

En relación a lo anterior un aspecto importante sobre el uso de las aleaciones de Ni-Ti son los valores críticos de temperatura ( $M_s, M_f, A_s, A_f$ ) que sirven como referencia para delimitar el inicio y término de las transformaciones de fase cristalina en el material, como se verá a detalle en el capítulo 2. El comportamiento de la aleación de Ni-Ti va a depender principalmente de estos valores de temperatura y de la presencia del esfuerzo ( $\sigma$ ) cuando se busca explotar la capacidad de este material como actuador mecánico. Entonces es importante recalcar que la respuesta del Ni-Ti va a depender fuertemente de la magnitud del esfuerzo aplicado y del nivel de temperatura correcto para desarrollar las propiedades mecánicas relacionadas al EMFS, al ES, y al DEMF.

El **efecto de memoria de forma simple** (EMFS), representado por la *Figura 1.8*, es el mecanismo a través del cual una AMF puede recuperarse de un estado deformado a baja temperatura, en ausencia de carga aplicada, y por medio de un calentamiento simple del material por arriba del valor de temperatura ( $A_f$ ). La recuperación de la forma original en la fase de alta temperatura es lo que se observa a simple vista como un cambio de forma, que inicia al alcanzar el valor crítico inicial ( $A_s$ ) de temperatura de la austenita.

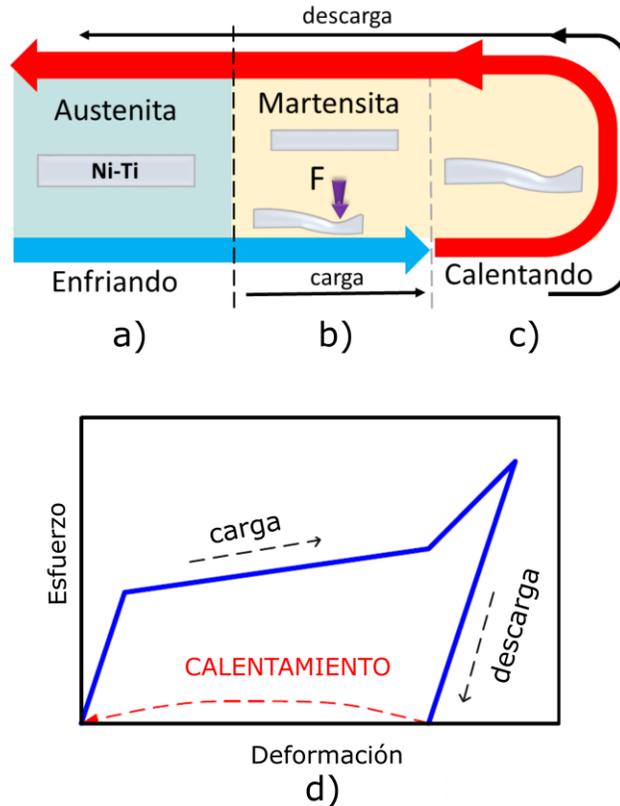


Figura 1.8. Efecto de memoria de forma simple (EMFS) en el Ni-Ti. a) en el enfriamiento de la fase de alta temperatura (austenita) el Ni-Ti cambia de fase cristalina sin cambiar de forma. b) martensita obtenida por enfriamiento de la fase madre. En presencia de carga (fuerza  $F$ ) y a baja temperatura la aleación de Ni-Ti conserva la deformación impuesta. c) en ausencia de carga (descarga) el material es calentado para pasar de martensita hacia austenita recuperándose de la deformación impuesta hasta recobrar su forma original. d) curva típica de esfuerzo contra deformación para una AMF en el que se puede observar el EMFS que une la trayectoria de carga y descarga del material por un repentino calentamiento que devuelve la forma original al material (adaptado de [1]).

El **efecto superelástico** (ES) se presenta cuando el material, bajo condiciones de carga, es deformado a alta temperatura por arriba del valor de  $A_f$  (ver Figura 1.9). Una vez que deja de actuar la fuerza que ocasiona la deformación en el material este reacciona produciendo una recuperación instantánea cuando la carga es retirada. Este efecto es ampliamente explotado debido al considerable valor de recuperación a la deformación obtenido (alrededor del 8 %).

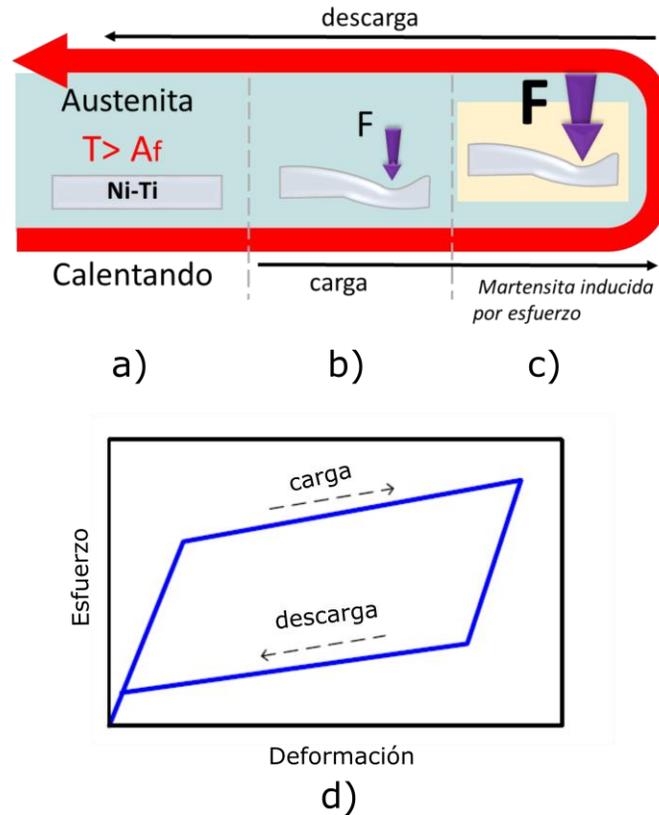


Figura 1.9. Efecto superelástico (ES) en el Ni-Ti. a) el ES se desarrolla bajo condición de carga a una temperatura mayor a la temperatura de transformación inicial de la austenita ( $A_f$ ). El Ni-Ti se encuentra prácticamente en fase austenítica todo el tiempo. b) cuando el material es deformado a alta temperatura y liberado de su condición de carga inmediatamente este retornará a su estado original. c) bajo cierta condición de carga el material desarrolla una fase martensítica inducida por esfuerzo que coexiste con la austenita y que desaparece en ausencia de carga de manera espontánea. d) Trayectoria superelástica que comprende la carga y descarga del material para formar un lazo de histéresis completo, a diferencia del EMFS (adaptado de [1]).

El **doble efecto de memoria de forma (DEMF)** es bastante popular, ya que a través de éste fenómeno es posible cambiar a una AMF entre dos configuraciones completamente distintas. El cambio entre una y otra depende fundamentalmente de la fase cristalina presente en el material y por lo tanto de la temperatura. En un inicio la AMF únicamente recuerda su forma de alta temperatura (de fábrica) que no cambiará a menos que el material sufra una deformación plástica verdadera (deformación irreversible) o se someta a un tratamiento térmico para cambiarla.

A través del DEMF se va a presentar un cambio de forma tanto al calentar el material como al enfriarlo. El cambio de forma a alta temperatura obedece el EMFS, mientras que en el estado de baja temperatura (fase martensítica) el cambio de forma se da por un proceso de entrenamiento del material. Existen diversos métodos para establecer el DEMF [17, 21, 24]. Por ejemplo algunos se basan en el ES o también algunos otros emplean ciclos térmicos del EMFS bajo condición de carga (ver Figura 1.10). En particular este último es ampliamente utilizado por ser menos demandante en condiciones controladas, además garantiza obtener el DEMF con una buena calidad en la respuesta durante la transformación entre fases de alta y baja temperatura. Con esta técnica mencionada se emplean ciclos de calentamiento y enfriamiento de la AMF bajo carga constante para grabar una segunda forma (impuesta por la carga o la

geometría que se desea adoptar) y que se manifiesta una vez finalizado el proceso de entrenamiento cuando la aleación con memoria de forma se encuentre en la fase martensítica o de baja temperatura. El número de ciclos a realizar para grabar la forma de baja temperatura con este método va a depender de la complejidad de la nueva geometría deseada y también de la AMF. Al término del proceso de entrenamiento se cuenta con una AMF capaz de adoptar dos formas o estados distintos en función de la temperatura y que se activan solo cambiando la temperatura entre sus valores críticos. La forma original del material será la fase madre que se encuentra a alta temperatura mientras que la forma secundaria será la que fue impuesta durante el entrenamiento del material, expresada a baja temperatura por enfriamiento de la austenita. El DEMF es una de las características más utilizadas en diseños de actuadores.

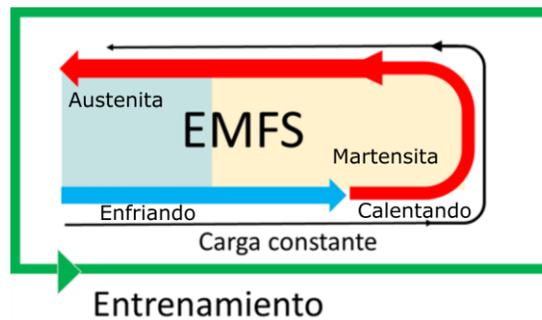


Figura 1.10. Diagrama del proceso de entrenamiento del Ni-Ti para establecer el doble efecto con memoria de forma (DEMF) a través de la repetición de ciclos térmicos bajo condición de carga. El procedimiento se basa en repetir el EMFS pero ahora manteniendo la carga constante (condición que impone la nueva forma a grabar) durante todo el entrenamiento. Así el Ni-Ti es sometido a cambios de fase inducidos por cambios de temperatura al calentar y enfriar el material repetidamente.

El Ni-Ti presenta una gran sensibilidad en su comportamiento mecánico debida principalmente a las variaciones en la proporción de sus elementos constituyentes. Por ello incluso entre una misma composición de la aleación pueden haber cambios drásticos debido al proceso de fabricación, acondicionamiento del material, y de su historial térmico previo a su utilización. Por ello el grado de respuesta obtenido a través de DEMF puede cambiar por ejemplo entre una AMF de Ni-Ti y otra.

### 1.2.3 MARTENSITA INDUCIDA POR ESFUERZO

Para poder explicar el fenómeno de la **martensita inducida por esfuerzo** (MIE) se considera ahora una AMF completamente en la fase austenítica. Durante el proceso de transformación, austenita → martensita, se lleva a cabo un cizallamiento o deformación homogénea de la red debido al estado de esfuerzos cortantes que aparece internamente (ver Figura 1.7). Entonces es razonable que al aplicar una fuerza externa para deformar por contacto al material se desarrolle el proceso de transformación de fase martensítica. Esto puede suceder incluso a una temperatura por encima de  $A_s$ , donde solo debería existir la fase de alta temperatura. En otras palabras el esfuerzo aplicado externamente a una AMF puede ser lo

suficientemente significativo para generar la aparición de una martensita que coexiste con la fase austenítica de alta temperatura. En este caso la martensita creada es sumamente inestable en ausencia de carga y va a desaparecer rápidamente apenas retirada la condición de deformación. El fenómeno descrito se conoce como martensita inducida por esfuerzo [17, 21] en la austenita. Contrariamente cuando una AMF se encuentra a baja temperatura (la martensita es la fase estable) y se somete a deformación, entonces se favorece la aparición de la martensita en mayor grado. Este hecho final justifica la incapacidad del material por recuperar su forma original tras ser liberado de cualquier carga que ocasione una MIE. A simple vista la MIE ocasiona que el material conserve la deformación.

En relación a lo anterior existe por tanto un valor de esfuerzo que señala el punto crítico donde la transformación por MIE inicia (tanto en la austenita como en la martensita), dicho valor es el **esfuerzo crítico** de transformación ( $\sigma_c$ ). La importancia de dicho valor radica en su utilidad como parámetro para caracterizar el comportamiento mecánico del material.

De manera general el valor de  $\sigma_c$  va a depender de la temperatura a la cual una AMF experimenta deformación y transformación de fase. Por lo tanto el esfuerzo crítico va a incrementar en una manera proporcional a la temperatura. La relación de *Clausius-Clapeyron* permite explicar este comportamiento mediante un incremento del valor en esfuerzo aplicado durante la transición de la transformación martensítica  $\rightarrow$  austenítica [22, 24, 25] para alcanzar una MIE. Esta expresión analítica se escribe como:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon} = -\frac{\Delta H^*}{\varepsilon T} \quad (1)$$

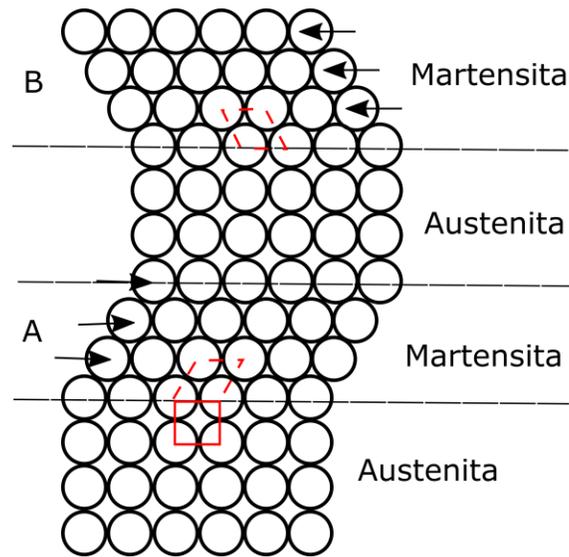
Donde  $\sigma$  es el esfuerzo uniaxial,  $\varepsilon$  es la deformación de transformación,  $\Delta S$  es la entropía de transformación por unidad de volumen, y  $\Delta H^*$  es la entalpía de transformación por unidad de volumen. Esta expresión puede ser modificada con respecto a la temperatura crítica de transformación para la martensita en la siguiente forma:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\sigma_c}{(T_p - M_s)} \quad (2)$$

La expresión (2) incluye el esfuerzo crítico  $\sigma_c$ , la temperatura de prueba  $T_p$ , y la temperatura de transformación martensítica inicial  $M_s$ . A diferencia del primer modelo, la ecuación (2) depende de variables experimentales completamente.

#### 1.2.4 VARIANTES DE LA MARTENSITA

La presencia de una misma estructura martensítica con orientaciones diferentes (ver *Figura 1.11*) aparece durante las transformaciones internas en la aleación de Ni-Ti. Cada orientación de la fase de baja temperatura se conoce como una variante de la martensita [16,20].



*Figura 1.11. Las correspondientes variantes de martensita (región A y región B) poseen la misma estructura y sólo se diferencian en la orientación (celda punteada en color rojo) [16].*

El número de variantes de martensita se genera por el cambio de simetría en la red durante la transformación entre fases, de martensita (baja simetría) a austenita (alta simetría). La aparición de las variantes de martensita resulta muy importante como mecanismo físico a través del cual el material es capaz de cambiar de forma. De esta manera se generan diversas microestructuras en la fase martensítica sin sufrir una deformación plástica prematura como en el caso de los metales y aleaciones comunes. Este mecanismo explica los efectos de memoria desde el punto de vista de la microestructura que es generada en una AMF de manera simultánea como mecanismo adaptativo sorprendente [22].

#### 1.2.5 MICROESTRUCTURA, AUTOACOMODAMIENTO Y CAMBIO DE FORMA

La microestructura de la martensita puede definirse como un conjunto de patrones característicos formados a partir de la mezcla de las variantes de martensita que se presenta de manera coherente como filas de átomos a lo largo de las interfaces entre variantes.

Haciendo uso de la *Figura 1.12*, cuando una AMF está en fase austenítica y repentinamente es enfriada para obtener el cambio de fase, es justamente allí cuando se presentan entonces las variantes de martensita en una cantidad suficiente (diversas orientaciones) para que la red no experimente distorsión alguna. Así, el cambio de fase de austenita a un tipo particular de microestructura de martensita durante

el enfriamiento no va a presentar un cambio de forma macroscópico (lo que se vería como el cambio de forma del material). A este fenómeno se le conoce como autoacomodamiento [20].

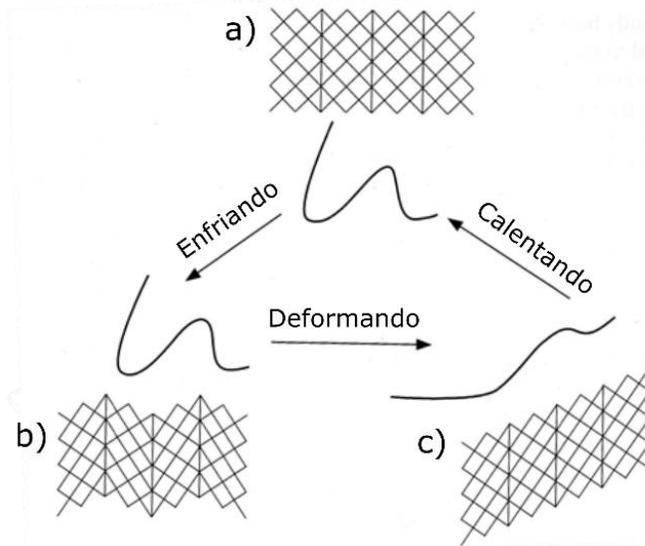


Figura 1.12. Efecto de memoria de forma y su explicación a través de transformaciones martensíticas. a) La fase de alta temperatura modifica su microestructura por autoacomodamiento de las variantes de martensita en b) sin mostrar cambio de forma macroscópico. Después de deformar el material en c) la microestructura se modifica nuevamente obteniendo diferentes arreglos de las variantes de martensita. A partir de calentar el estado b) o c) es posible recuperarla estructura ordenada de la AMF. Solamente se observa cambio de forma al calentar el estado c) deformado [20].

De esta manera cuando el material está en fase de baja temperatura con una particular microestructura y es posteriormente deformado (ver Figura 1.12c) la microestructura previa sufre un cambio hacia otra nueva microestructura debido al reacomodamiento de las variantes de martensita.

Finalmente al calentar alguna de las dos microestructuras de martensita de la Figura 1.12b o Figura 1.12c las variantes contenidas en cualquier caso se transformaran de vuelta a la fase austenítica sin importar la microestructura establecida a baja temperatura.

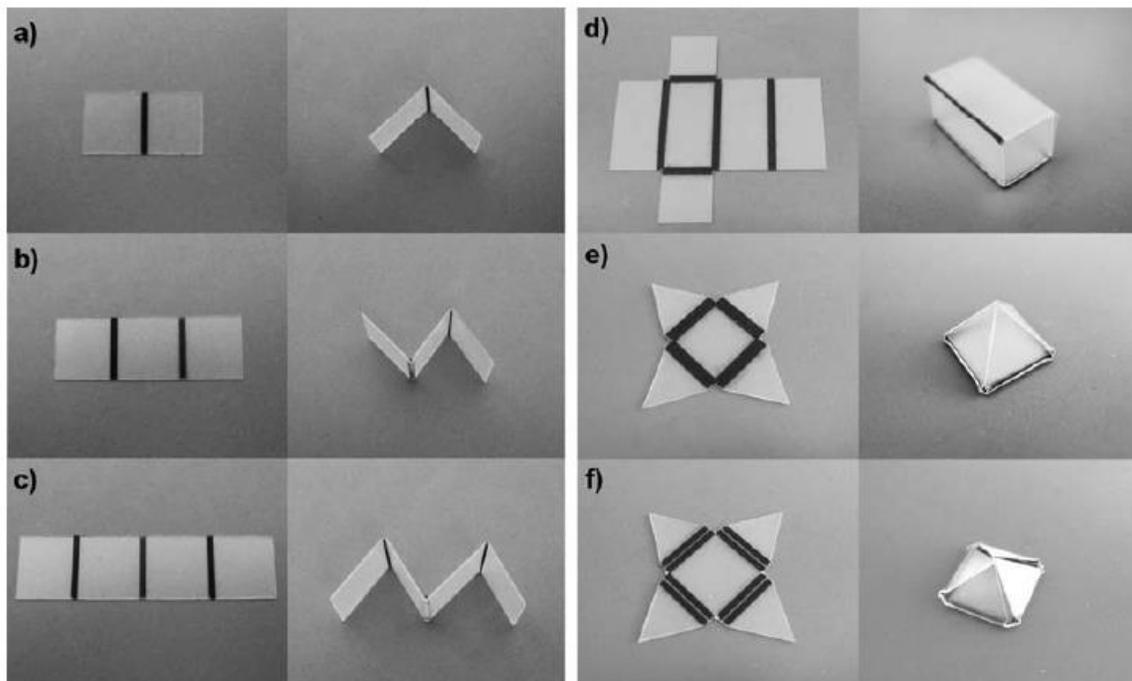
Por lo tanto el efecto de memoria de forma es el resultado de poder cambiar libremente la microestructura del material junto a la capacidad de transformarse de vuelta hacia una única variante de austenita, la fase madre del material.

### 1.3 MATERIALES CON EFECTOS FOTOMECAÑICOS

Existen números materiales de naturaleza polimérica, metálica o como combinación de las dos anteriores que presentan una respuesta de carácter mecánico (vista como generación de fuerza o movimiento) cuando son iluminados. No todos responden ante una misma longitud de onda ni con la misma espontaneidad ni mucho menos con el mismo ímpetu, siendo mucho más rápidas e intensas las reacciones de las aleaciones metálicas con memoria de forma frente a la luz.

Dentro de los materiales con memoria de forma (MMF), los polímeros con memoria de forma (PMF) fueron los pioneros en utilizar como medio de activación la luz. Su estructura porosa favorece la absorción de ciertas longitudes de onda (generalmente dentro del espectro ultravioleta y ciertos valores en infrarrojo) ocasionando el cambio de forma por relajación de sus fibras rígidas cuando se incrementa la temperatura por medio de la absorción de la radiación. Varias aplicaciones con PMF activados por luz involucran el uso de rellenos para reforzar mecánicamente su estructura a la vez permite dotarlos con características ópticas mejoradas a través de la inclusión de partículas en su matriz polimérica o por medio a través de sustratos depositados superficialmente que cuentan con buena absorción a cierta longitud de onda.

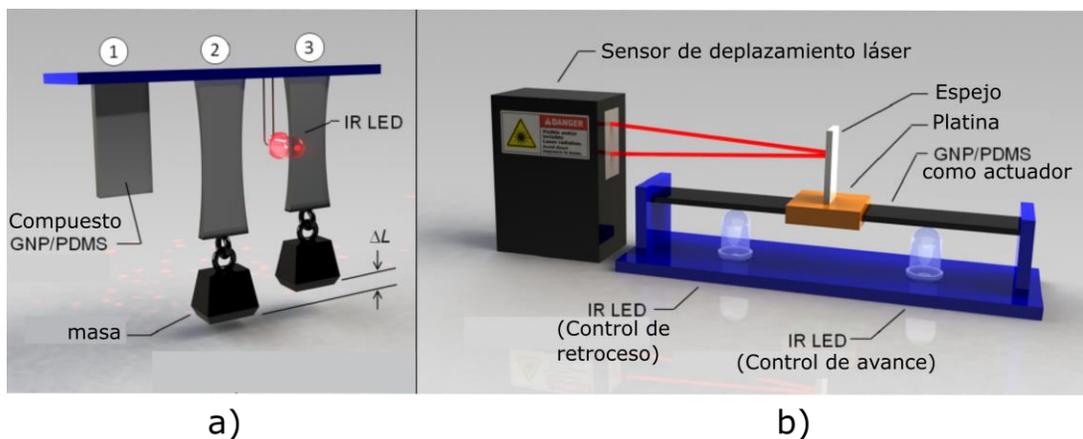
Un ejemplo de PMF es el caso de las delgadas hojas poliméricas que se doblan automáticamente usando luz infrarroja no coherente (por ejemplo un foco). Las hojas son de poliestireno predeformado que es ópticamente transparente conocido como *Shrinky-Dinks* y que presentan un encogimiento cuando son calentadas uniformemente. A través del uso de recubrimientos de tina negra depositados entre las uniones de piezas de polímero es posible obtener absorción de luz de manera localizada. Este método (ver *Figura 1.13*) permite calentar al polímero por arriba de su temperatura de transición vítrea para suavizar sus fibras y permitir así que el encogimiento del material en zonas específicas contraiga al material cambiándolo de forma. [26]



*Figura 1.13. Geometrías 2D y 3D construidas a partir del efecto de plegado automático de polímeros activados por luz infrarroja (Shrinky-Dinks + recubrimientos de tinta). Las capas de tinta son colocadas estratégicamente entre las uniones del polímero para ocasionar el cambio de forma de manera controlada, logrando así un efecto de movimiento por un estímulo sin contacto. Las fotografías muestran la geometría plana a partir de la cual se obtienen los cuerpos 2D y 3D mediante radiación [26].*

Los polímeros que presentan una respuesta mecánica a través de la luz son materiales con características nada despreciables; sin embargo, su respuesta mecánica es débil, lenta y no cuentan con una capacidad de activación cíclica como en el caso de las AMF. Por ello los polímeros por si solos no son completamente adecuados para desarrollar sistemas actuadores.

Ahora bien, existen compuestos de polímero-nanomateriales que surgen para crear nuevas funciones orientadas a potenciar efectos de tipo actuador en los polímeros. Un buen ejemplo es el uso de nanocapas de grafeno en forma de hojuelas (GNP) dispersas en una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) que permite obtener un efecto transductor en las cadenas del polímero gracias a la buena absorción de la luz. Esta característica es utilizada para obtener una cantidad significativa de movimiento a través de la característica elástica del elastómero previamente deformado (ver *Figura 1.14*). De esta manera es posible desarrollar sistemas para nano-posición controlados por luz infrarroja en uno y dos ejes de desplazamiento [27].

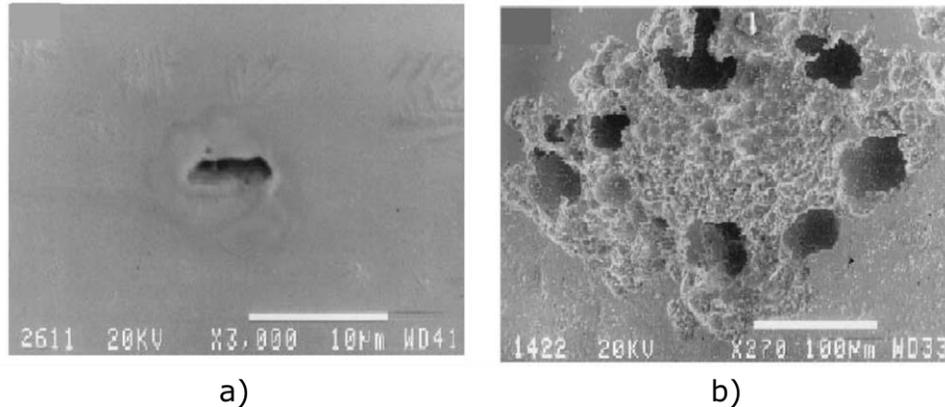


*Figura 1.14. Compuesto de grafeno (GNP) y polidimetilsiloxano (PDMS) para obtener un comportamiento actuador frente a radiación infrarroja. a) activación fototérmica. Las tres tiras de GNP/PDMS son sujetadas por uno de sus extremos mientras el extremo restante está: sin restricción (1), y bajo deformación por estiramiento debido a una masa conectada (2-3). Al utilizar un LED infrarrojo (IR) para iluminar los compuestos es posible obtener una contracción de las cadenas poliméricas. Dicho efecto puede ser utilizado para producir trabajo útil. b) Caso simplificado del nano-posicionador. Un sensor láser de desplazamiento es usado para medir la posición de la platina. Los diodos colocados en los extremos del compuesto permiten controlar el avance o retrocesos del sistema actuador por contracción o relajación del polímero [27].*

Existe una variante del compuesto polimérico de PDMS donde la matriz polimérica es compuesta con nanopartículas de carbono (NPC) para obtener de igual manera una absorción importante de la radiación infrarroja, pero esta vez demostrando efectos fototérmicos que pueden ser utilizados por las aleaciones con memoria de forma. Este fenómeno es utilizado en el presente trabajo.

Continuando con esta tendencia es momento de mencionar a las AMF y su interacción con la luz. Las aleaciones con memoria de forma han sido recientemente incluidas dentro del género de materiales capaces de ser activados mediante luz para aprovechar sus características mecánicas de memoria de forma. Inicialmente la interacción entre AMF-fuente de radiación era destinada únicamente para tratamientos térmicos superficiales (ver *Figura 1.15*), por ejemplo para acondicionar el Ni-Ti para aplicaciones biomédicas dirigidas a implantes en las cuales el material es corroído por la propia actividad

fisiológica del organismo. Los tratamientos que emplean el uso de un láser de excímero o también de Nd-YAG brindan resistencia a la corrosión a través de volver uniforme la superficie del metal o por medio de la deposición de un sustrato de Nitruro gaseoso cuyos efectos son notables para combatir la corrosión [28,29].



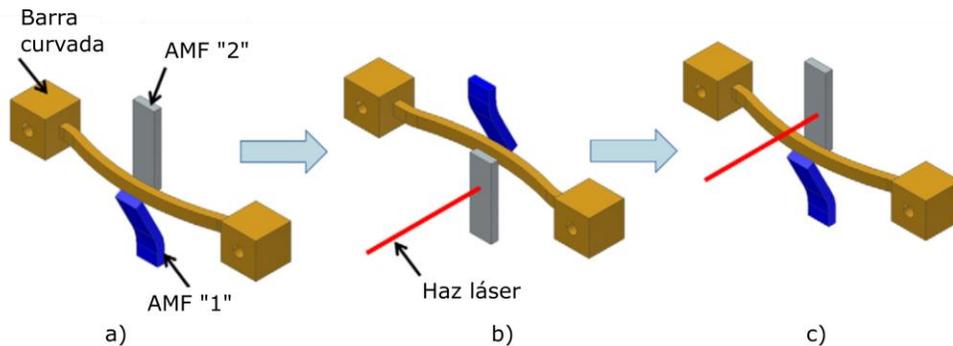
*Figura 1.15. Efecto del tratamiento térmico por radiación láser de excímero. a) La superficie de Ni-Ti tratada vía láser presenta un efecto a la corrosión mucho menor debido al grado de uniformidad en la superficie conseguido. b) Superficie del Ni-Ti no tratado [28].*

Hoy en día no solo se emplea la interacción AMF-luz para tratamientos térmicos superficiales en una AMF. Existe una opción interesante para disparar los efectos termo-mecánicos en las aleaciones de Ni-Ti con memoria de forma utilizando radiación láser infrarroja como se verá a continuación.

#### **1.4 ACTIVACIÓN DEL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA CON LUZ LÁSER**

La posibilidad de efectuar un cambio de forma en el Ni-Ti por medio de luz láser y desarrollar así actuadores activados por luz es un campo relativamente nuevo que está alojando rápidamente participantes. La activación del efecto de memoria de forma por radiación láser ha potenciado todavía más sus características positivas, que ahora también ofrecen una novedosa activación a distancia y mínimo contacto. Lo anterior presupone disponer de todas las sorprendentes características de estos MMF que anteriormente eran operados por efecto Joule o por inmersión dentro de líquidos a alta temperatura, y que ahora son activados por luz. La activación de los efectos de memoria de forma por radiación láser tiene que ver con la comodidad que implica el uso de una fuente de activación térmica remota, sin la necesidad de estar en contacto directo con la AMF para ejercer un control. Esto es sumamente importante al momento de trabajar en espacios reducidos dentro de un sistema mecánico mayor. El uso de luz como estímulo activador para desarrollar las características de memoria de forma libera al material de voluminosos elementos adicionales para que este pueda trabajar, por ejemplo sin la necesidad de una etapa de control electrónica para suministro de corriente eléctrica o algún tipo de conexión física.

Este concepto está siendo utilizado en diversas patentes y aplicaciones en desarrollo que apuestan por un método de activación sin contacto sobre las AMF. Por ejemplo Zaidi *et al.* [30-32], utilizan dos pequeñas láminas de Ni-Ti para mover un tercer elemento entre dos posiciones por medio del EMFS conseguido por radiación láser (ver *Figura 1.16*). Las láminas de Ni-Ti son deformadas una a la vez al entrar en contacto con el actuador bi-estable entre dos posiciones posibles. Ellos emplean láseres con diferentes longitudes de onda (en la región visible e infrarroja) [28,30] para ocasionar el cambio selectivo de forma en los elementos actuadores de AMF en función de la longitud de onda. Estas personas introducen los conceptos de “transferencia de energía selectiva” y “direccionamiento selectivo” basados en el uso de sofisticados filtros ópticos con sustratos de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [30], así como también sustratos de plata-polímero-plata [32] desarrollados con complejas técnicas de *sputtering* por radiofrecuencia en atmósfera controlada de argón e hidrógeno. Los sustratos de plata son depositados en capas directamente sobre la superficie del Ni-Ti. La fuerza que desarrollan estos sensores está en proporción a la fuerza necesaria para modificar el estado de la barra de plástico (a distintas distancias de separación con respecto al centro de la barra) que funciona como actuador dentro de este sistema.



*Figura 1.16. Actuador bi-estable fabricado en ABSplus que cambia de estado por medio del efecto de memoria de forma simple (EMFS) obtenido de los elementos de Ni-Ti (AMF "1" y AMF "2"). a) En una de sus posiciones curvadas la barra de plástico deforma a la aleación de Ni-Ti AMF "1". b) Para cambiar de posición al actuador se calienta la AMF previamente deformada aprovechando el EMFS para recuperar la forma original y lograr la transición hacia el nuevo estado. c) La barra de plástico es nuevamente cambiada de posición al calentar a la AMF "2". Este sistema emplea además un arreglo de lentes para colimar y enfocar el haz láser [32].*

El efecto de direccionamiento selectivo de los filtros ópticos de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) se basa en una rejilla de Bragg con capas alternadas con un polímero de 30 nm y 140 nm respectivamente. Las dos muestras de AMF "1" y AMF "2" se someten a una fuente de radiación láser de 785 nm (láser 1) y 658 nm (láser 2), ver *Figura 1.17*. De acuerdo al gráfico el 78 % de la potencia del Láser 1 se transmite solamente a la AMF "1"; en el caso del láser 2 solo el 34 % de la potencia es transmitida a SMA "1". De manera similar la AMF "2" transmite mayormente la potencia del láser 2 y en menor porcentaje la potencia del láser 1.

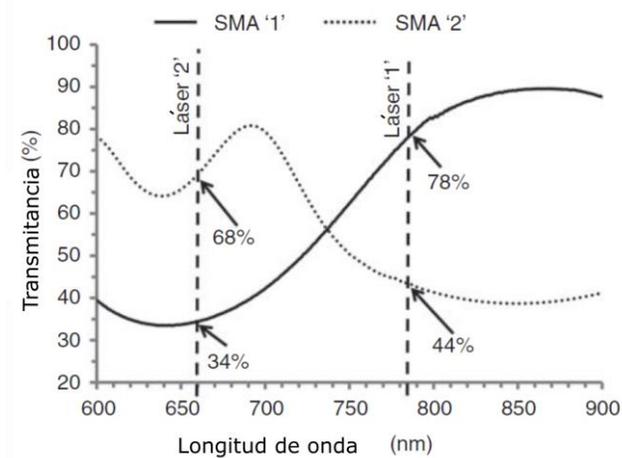


Figura 1.17. Curva de transmittancia contra longitud de onda para los filtros con direccionamiento selectivo basados en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). La AMF "SMA 1" presenta una mayor transmittancia a la longitud de onda del láser 2, en tanto que la AMF "SMA 2" presenta una mayor porcentaje de transmisión de la potencia del láser 1 [30].

Los filtros basados en capas de plata y polímero funcionan de una manera similar a los ya descritos pero aumentando el número de longitudes de onda (cuatro fuentes láser) y empleado un material que trabaja por absorción para conseguir la *absorción selectiva* en vez utilizar las estrechas estructuras del a-Si:H para direccionamiento selectivo.

Existen otros trabajos reportados en la literatura que optan por crear sistemas híbridos con materiales piezoeléctricos y AMF que transducen el efecto de cambio de forma inducido por luz infrarroja (880 nm) [33]. También hay quienes buscan efectuar una transición rápida entre los cambios de forma controlados por pulsos de luz de alta frecuencia para controlar el movimiento de la AMF [34]. De manera general las aplicaciones para AMF activadas por luz están orientadas a tareas específicas y de diversa naturaleza, algunas aprovechan sus cualidades como actuador, otras como sensor y algunas otras como sistemas combinados que pueden funcionar de una u otra manera.

Este tipo de aplicaciones mencionadas no solo comparten la activación láser del Ni-Ti o de alguna otra AMF, sino también emplean un número importante de procesos bajo condiciones controladas, ya sea para preparar las muestras del material o para la síntesis de los materiales complementarios (como en el caso de los filtros de absorción y direccionamiento selectivo depositados sobre el Ni-Ti). Comúnmente se involucran grandes arreglos experimentales o elementos ópticos voluminosos (por ejemplo lentes y colimadores) que resultan inconveniente si se quiere integrar al final todo el sistema propuesto en actuador diminuto.

A diferencia de lo anterior en el presente trabajo se utiliza una fibra óptica acoplada a un diodo láser para generar un haz de luz infrarrojo altamente focalizado sin la necesidad de elementos adicionales. Esta tecnología es aplicada para irradiar un compuesto polimérico con respuesta fototérmica para mejorar el proceso de calentamiento en una aleación de Ni-Ti que se activa térmicamente. Como resultado es posible desarrollar el EMFS (ver Figura 1.18), al igual que el ES, y también el DEMF en el llamado *Nitinol* (Ni-Ti).

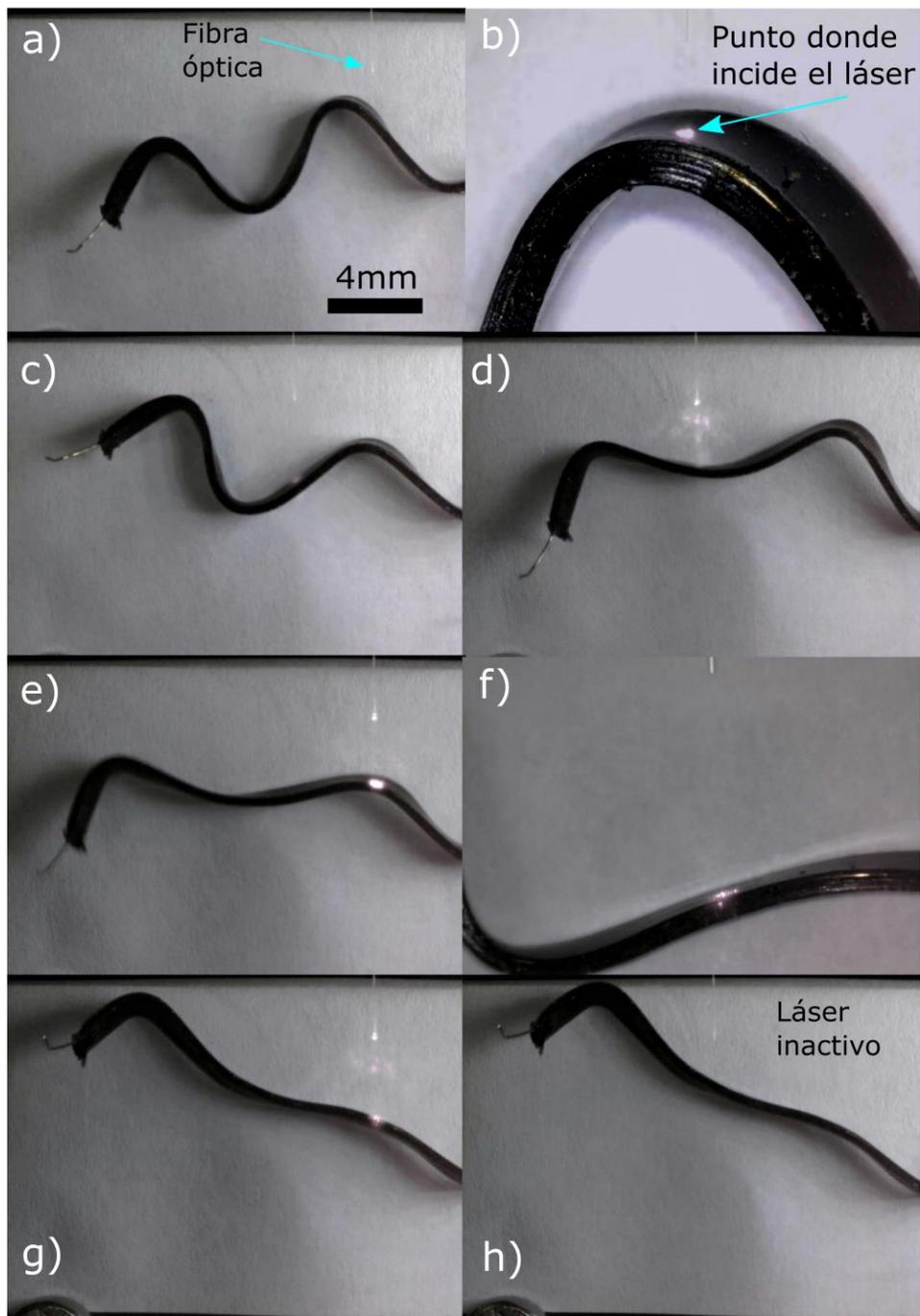


Figura 1.18. Secuencia que muestra el efecto de memoria de forma simple (EMFS) activado con luz láser en un alambre de Ni-Ti embebido en el compuesto fototérmico (recubrimiento negro) de nano-partículas de carbono (NPC) y polidimetilsiloxano (PDMS). a) condición predeformada del material. b) el haz láser incide en el recubrimiento sobre las zonas de mayor curvatura (mayor deformación) y difunde el calor sobre la aleación de Ni-Ti. c) la punta de la fibra óptica se mueve a lo largo del alambre para irradiar el compuesto fototérmico. d-g) se observa una recuperación gradual desde el estado deformado (forma sinusoidal) hacia la forma original del alambre obtenida a alta temperatura. h) el láser es desactivado con lo cual la transformación se detiene dejando una parte curvada del material sin transformar. El EMFS se desencadena con bastante ímpetu ocasionando que el alambre de Ni-Ti se traslade de posición. La escala mostrada corresponde a la secuencia de imágenes, exceptuando b) y f).

Las ventajas de utilizar luz láser guiada por fibra óptica en una AMF de Ni-Ti son múltiples. Primero se obtiene un haz prácticamente enfocado a la salida de la fibra óptica por lo cual los incrementos de temperatura en el material que recibe la radiación son altamente localizados. Mediante este tipo de haz se proporciona calentamiento de manera controlada en la aleación de Ni-Ti. El efecto térmico generado por el haz permite alcanzar la temperatura de transformación de la aleación de Ni-Ti y posteriormente desencadenar los efectos de memoria de forma; en segundo lugar con el uso de este tipo de láser se puede incluir compuestos poliméricos de carbono que presentan **efectos fototérmicos** frente a la radiación infrarroja. Estos compuestos pueden ser utilizados en forma de recubrimientos completos o parciales sobre la aleación de Ni-Ti. El uso de estos materiales sensibles a la radiación infrarroja permite mejorar la respuesta mecánica de la aleación de Ni-Ti durante su activación con luz láser debido a un proceso de calentamiento de la AMF más eficiente. En tercer lugar la flexibilidad del sistema láser y el guiado a través de fibra óptica reduce considerablemente el tamaño del arreglo experimental y al mismo tiempo que permite colocar a la fuente de radiación en una gran variedad de configuraciones con respecto a la AMF. Lo anterior representa mayor portabilidad y libertad en el diseño de cualquier tipo de actuador basado en el sistema láser vía fibra óptica/aleación de Ni-Ti. Finalmente el carácter de aplicación multipropósito para sensores o actuadores miniatura que puede ser conseguido a partir de una aleación de Ni-Ti activada y controlada por luz es un punto bastante interesante.

## 1.5 OBJETIVOS

En conexión con lo anterior los principales objetivos de este trabajo son:

- Demostrar la activación del efecto de memoria de forma en el Ni-Ti empleando luz láser.
- Caracterizar el comportamiento termo-mecánico de la AMF de Ni-Ti generado con luz láser.
- Caracterizar el comportamiento termo-mecánico de la AMF de Ni-Ti generado con luz láser cuando se utilizan los recubrimientos fototérmicos.

## CAPÍTULO 2

### EFFECTOS FOTOMECAÑICOS DEL Ni-Ti CON RECUBRIMIENTOS FOTOTÉRMICOS

Los efectos fotomecánicos en aleaciones Ni-Ti se generan a través de la absorción de luz en elementos fabricados con estos materiales. La energía absorbida por el material genera un incremento en la temperatura alcanzando los rangos necesarios para activar la memoria de forma. Como se mencionó anteriormente, la tendencia actual es utilizar recubrimientos selectivos en longitud de onda para activar de manera controlada este fenómeno. En este segundo capítulo se presenta una opción novedosa para lograr el mismo efecto utilizando recubrimientos poliméricos fototérmicos. Estos recubrimientos se basan en carbono, y en las siguientes secciones se presentan sus características fototérmicas y algunas de sus aplicaciones previas.

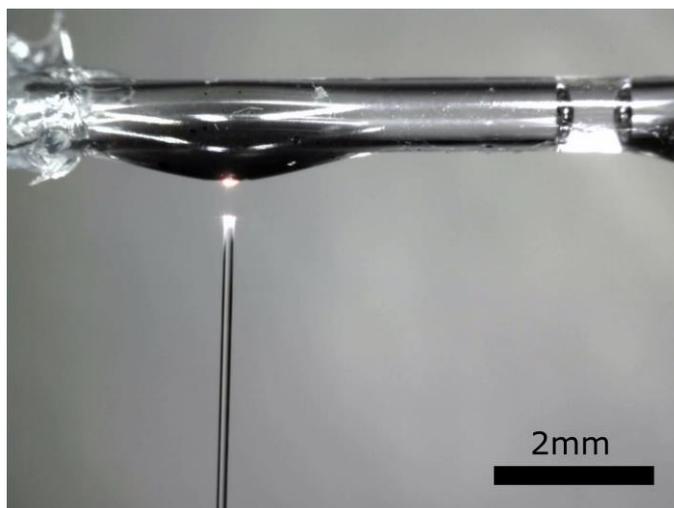
#### 2.1 COMPUESTOS POLIMÉRICOS FOTOTÉRMICOS

##### 2.1.1 EFECTO FOTOTÉRMICO

Como se mencionó en el capítulo anterior los polímeros son materiales aptos para incluir dentro de ellos otro tipo de materiales para mejorar sus propiedades ópticas y mecánicas personalizando así sus características. Algunos polímeros son considerados medios ópticamente transparentes a la radiación (la luz atraviesa el material) con lo cual no reaccionan o no se alteran en composición y comportamiento cuando son iluminados. Esta característica es precisamente aprovechada para fabricar matrices poliméricas para contener nanopartículas metálicas o nanopartículas de carbono que experimentan efectos fototérmicos por absorción de la radiación con una subsecuente liberación de calor [9-13]. El efecto fototérmico permite generar cambios de alta temperatura de manera localizada bajo continua radiación.

En los polímeros el efecto fototérmico se genera a partir de la interacción electromagnética entre las nanopartículas distribuidas en la matriz del polímero. Esta interacción resulta ser de varios órdenes de magnitud más grande que la radiación incidente. Los niveles de alta temperatura producidos por el efecto fototérmico se deben a la disipación de la energía absorbida que va a producir interacciones fonón-fonón. En este sentido el efecto de disipación que experimenta el compuesto polimérico que hospeda a las nanopartículas va a depender de las características de las nanopartículas como el tamaño, la forma y su comportamiento dieléctrico una vez que se encuentran dentro del polímero [9].

Los compuestos de nanopartículas de carbono (NPC) contenidas en polidimetilsiloxano (PDMS) son un ejemplo de este tipo de materiales que presentan efectos fototérmicos por absorción de la radiación. Particularmente los compuestos NPC/PDMS a manera de recubrimientos o membranas flexibles poseen una destacable absorción óptica a la longitud de onda de 975 nm. Esta característica permite generar los efectos térmicos empleando un láser de baja potencia (en el orden de mW) que opere en dicha región espectral. Estos materiales poseen también la capacidad de disipar la temperatura dentro de la matriz polimérica, lo cual complementa el carácter novedoso de estos para obtener los altos valores de temperatura y a la vez un buen grado de disipación de calor [13]. La capacidad de generación de calor y de conducción del mismo son las características principales de estos compuestos, y son las que se aprovechan para desarrollar dispositivos activados y controlados por luz (ver *Figura 2.1*) [12].



*Figura 2.1. Pistón opto-neumático. La imagen muestra el prototipo de actuador opto-neumático que emplea un recubrimiento de NPC/PDMS para trabajar por expansión térmica del aire contenido en el capilar de vidrio que forma el cuerpo del pistón. El recubrimiento fototérmico es irradiado para provocar el calentamiento del aire en el interior del pistón [12].*

Para analizar las características fototérmicas de estos materiales sensibles a la luz infrarroja, se consideran algunos parámetros relevantes como la concentración de las NPC, la densidad, la geometría, y las dimensiones del compuesto. También es importante considerar las condiciones bajo las cuales se hace incidir el haz láser sobre el compuesto (distancia de separación entre la fibra óptica y el compuesto fototérmico). El análisis térmico y de espectroscopía reportados sobre los compuesto de NPC/PDMS demuestran que la distribución del carbono dentro del polímero resulta de crucial importancia para obtener un buen desempeño fototérmico [13].

Las NPC dispersas en el polímero se comportan como centros de esparcimiento que desvían la radiación incidente. La generación de calor y su transferencia están representados por la difusividad térmica y el coeficiente de absorción. Estos parámetros cambian en función de la temperatura y también dependiendo de la morfología de las NPC adoptada durante el proceso de mezclado con el PDMS. Por lo tanto, la transferencia de calor en estos materiales depende fuertemente de la uniformidad en la distribución del carbono, y también de los cúmulos aleatorios formados en el compuesto durante su fabricación. Existe un modelo matemático que describe el proceso de generación de calor en estos materiales tomando en cuenta los efectos de esparcimiento y absorción presentes en la matriz polimérica compuesta con carbono. El modelo matemático describe una relación lineal entre el incremento de temperatura ( $\Delta T$ ) en función de la potencia óptica [13]. A partir de este resultado es posible inferir el  $\Delta T$  para valores específicos de intensidad óptica. La *Figura 2.2* permite visualizar la capacidad de generación térmica en función de la intensidad óptica. Los valores de  $\Delta T$  obtenidos corresponden a dos compuesto de NPC/PDMS con características fototérmicas distintas.

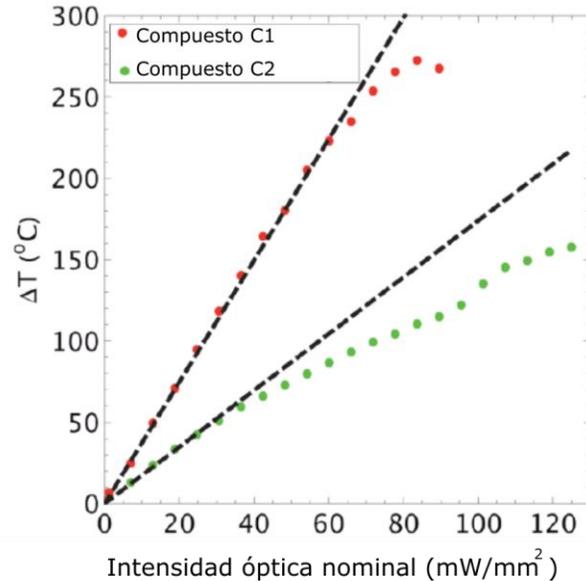


Figura 2.2. Capacidad de generación térmica de las membranas fabricadas con los compuestos de nanopartículas de carbono (NPC) y polidimetilsiloxano (PDMS). Las curvas experimentales (puntos) presentan el incremento de temperatura ( $\Delta T$ ) para dos tipos de compuesto NPC/PDMS llamados C1 y C2 en función de la intensidad óptica. Se muestra la tendencia lineal del incremento en temperatura teórico para cada caso mediante las líneas punteadas. El compuesto C1 demuestra la mejor capacidad de generación térmica a diferencia del compuesto C2 que posee una capacidad de disipación mayor. La diferencia fundamental entre C1 y C2 es el grado de homogeneidad en la dispersión de las NPC que permite obtener diferentes características fototérmicas en este tipo de compuestos [13].

El compuesto C1 presenta la mejor capacidad de generación térmica con baja disipación, mientras que el compuesto C2 posee buena disipación con baja capacidad de generación térmica. El desempeño de los compuestos C1 y C2 como elementos que proporcionan calentamiento cuando son depositados sobre la aleación de Ni-Ti es analizado en este trabajo como se verá en secciones posteriores.

### 2.1.2 PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los recubrimientos fototérmicos a depositar sobre la superficie de las muestras de Ni-Ti se prepararon a partir del compuesto de NPC y PDMS. El patrón *Sigma Aldrich* empleado de NPC (tamaño de partícula <100 nm) es el 633100; el polímero PDMS usado fue *Sylgard 184* marca *Dow Corning*. La preparación se basa en un 0.1 % en masa de NPC en relación a la cantidad total del polímero a emplear. Este tipo de tecnología basada en polímeros que obtienen su carácter fotosensible al agregar partículas de NPC proporciona múltiples ventajas por su fácil preparación que además ofrece una amplia gama de aplicaciones. En particular el polidimetilsiloxano es un candidato apto para todo tipo de recubrimientos y fabricación de membranas delgadas con distintas dimensiones y geometrías. Lo anterior se debe a la naturaleza flexible de los elastómeros que además son materiales transparentes a la radiación.

Como se mencionó la distribución de las nano-partículas de carbono dentro de la matriz polimérica es extremadamente importante, ya que la uniformidad del mezclado (ver *Figura 2.3*) determina en gran parte el desempeño del compuesto como material con efectos fototérmicos. Por lo tanto se han utilizado

aquí los dos tipos de procedimiento reportados en la literatura [13] para incorporar las NPC dentro del polímero y obtener así diferentes características térmicas en cada uno de los recubrimientos fabricados.

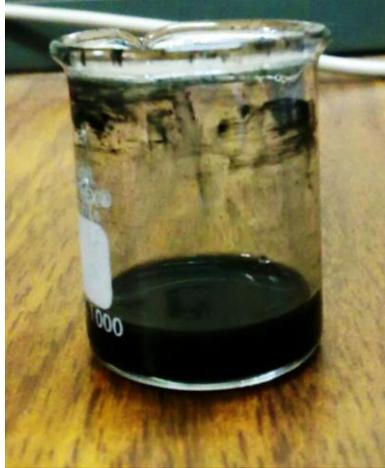


Figura 2.3. Compuesto de nano-partículas de carbono (NPC) en polidimetilsiloxano (PDMS).

De manera general, el primer procedimiento utiliza un mezclador (IKA Ultra-Turrax T18) para dispersar las NPC contenidas en el PDMS a una velocidad controlada. Una primera etapa de mezclado se realiza a 2800 rpm por 5 minutos para dispersar los cúmulos que se forman en la solución. Durante una segunda etapa de mezclado, el mezclador se programa a 3600 rpm y opera así por 8 minutos. Como resultado de este proceso se obtiene una mezcla homogénea con algunos cúmulos de NPC que se observan de manera aislada en la solución. Esta mezcla fue etiquetada como *C1*.

El segundo procedimiento emplea cloroformo ( $CHCl_3$ ) para reducir la viscosidad del PDMS. Esta solución acuosa permite incorporar de manera fácil las NPC mientras se realiza el mezclado por medio del agitador magnético de una parrilla convencional de laboratorio. Durante el procedimiento, la solución se mantiene una temperatura de 150 °C para evaporar progresivamente el cloroformo. En comparación con la mezcla *C1*, este método de preparación produce una mezcla (etiquetada como *C2*) que contiene muchos cúmulos de NPC. De manera general, ambos métodos de preparación son fáciles de llevar a cabo, de tal forma que los materiales poliméricos pueden obtenerse de una manera muy simple.

### 2.1.3 FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE NPC/PDMS

Al término de la preparación de ambos compuestos se agregó el agente curante en proporción de 1:10 (p/p) y se mezcló manualmente. Enseguida la mezcla de NPC/PDMS se vertió en un molde (ver Figura 2.4) de vidrio con paredes hechas de mica autoadherible. La profundidad de los moldes fabricados de esta forma se determina por el número de micas utilizadas; en los experimentos realizados para este trabajo, los moldes utilizados tenían  $\sim 420 \mu m$  de profundidad. La geometría de la cavidad utilizada en los moldes es rectangular por facilidad de fabricación.

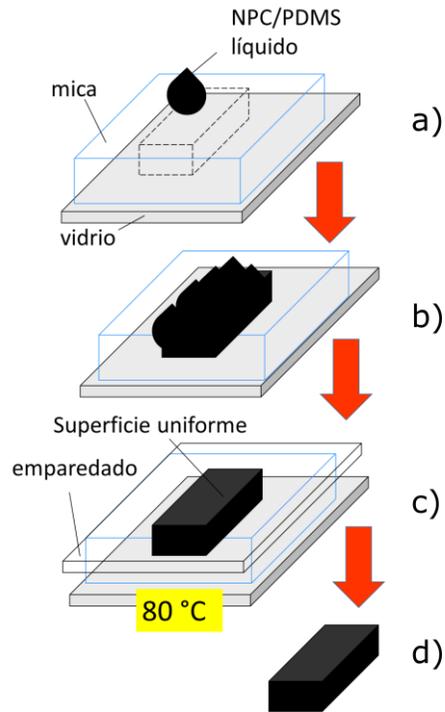


Figura 2.4. Proceso de fabricación de membranas de NPC/PDMS por medio de moldes caseros con tapas de vidrio y paredes de mica autoadherible colocadas una sobre otra para controlar el espesor de la membrana a fabricar. a) el compuesto de NPC/PDMS más el agente curante son vertidos dentro de la cavidad que dará forma a las membranas. b) molde relleno con el compuesto. c) el molde que contiene el compuesto fototérmico es sellado o emparedado con otro vidrio para uniformizar la superficie y quitar excedentes del material. Una vez que el molde está sellado se procede a hornearlo a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. d) al final del proceso se desmolda el compuesto como un sólido flexible con una geometría definida.

Una vez que el molde ha sido relleno con el compuesto de NPC/PDMS, éste es emparedado con otra placa de vidrio para remover el exceso del compuesto por presión y dejar así uniforme la superficie de las membranas. Finalmente el compuesto es solidificado a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a lo largo de 2 horas.

Las membranas obtenidas a través de estos procesos fueron cortadas en muestras de aproximadamente 2 mm por lado. El área de estas muestras es lo suficientemente grande en comparación con el diámetro del haz láser, de tal manera que la luz irradiada siempre incide sobre el compuesto. Además, estas dimensiones permiten colocar las muestras sobre la superficie de la aleación Ni-Ti sin afectar su respuesta mecánica.

Retomando el origen de los efectos fototérmicos en este tipo de materiales, la principal diferencia en el desempeño fototérmico entre los compuestos C1 y C2 ahora como materiales sólidos flexibles es la siguiente: el compuesto C1 tiene pocos cúmulos de NPC (ver Figura 2.5a) en su matriz de PDMS, con lo cual se logra una mejor generación de calor con una baja conductividad térmica; por el contrario, el compuesto C2 posee buena conductividad térmica pero baja capacidad para generación de calor que se atribuye a la presencia de muchos cúmulos de carbono presentes en la matriz de PDMS (ver Figura 2.5b).

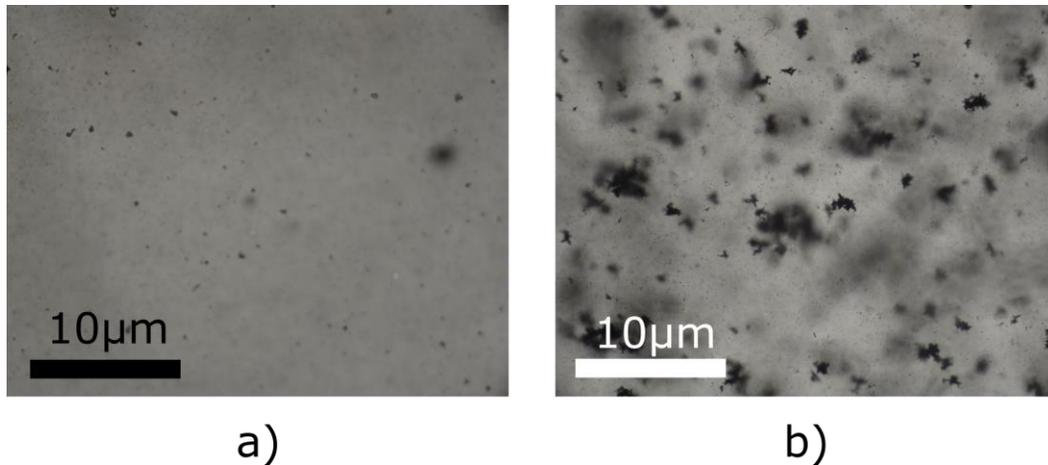


Figura 2.5. Imágenes tomadas por microscopía óptica (40x) para ver la dispersión de las nanopartículas de carbono (NPC) dentro de la matriz polimérica de PDMS. a) compuesto C1 que presenta pocos cúmulos de NPC. b) compuesto C2 que presenta muchos cúmulos de NPC. El desempeño de los compuestos como materiales fototérmicos depende en gran medida de la dispersión de las NPC durante el mezclado.

El grado de conectividad entre las NPC dentro del PDMS permite obtener distintas características fototérmicas, así cuando las NPC están más dispersas la conectividad entre ellas es baja con lo cual se obtiene la baja conductividad pero una buena generación de calor. En cambio cuando existen muchos cúmulos de NPC muy próximos unos de otros la conectividad aumenta con lo que se favorece las cualidades de disipación con una baja generación de calor.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Ni-Ti

### 2.2.1 MUESTRAS DE Ni-Ti

Las muestras de Ni-Ti se obtuvieron de una aleación comercial de composición atómica balanceada (50% Ni), obtenida de *Mide Technology Corporation* [35]. Originalmente la aleación se adquirió como una hoja con un espesor  $110 \mu\text{m}$  (ver Figura 2.6a). Para realizar los experimentos se cortaron muestras con dimensiones de  $15 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm} \times 0.11 \text{ mm}$  (ver Figura 2.6.). De esta manera se obtuvieron muestras de la AMF en forma de viga con sección transversal rectangular (ver Figura 2.6b). Es importante mencionar que cualquier tipo de procedimiento mecánico que implique deformación severa por contacto sobre una AMF puede cambiar considerablemente la microestructura del material. Lo anterior tiene repercusión en las propiedades mecánicas de la aleación y sus efectos ligados a la memoria de forma. Las muestras fueron cuidadosamente cortadas para evitar dañar al material.

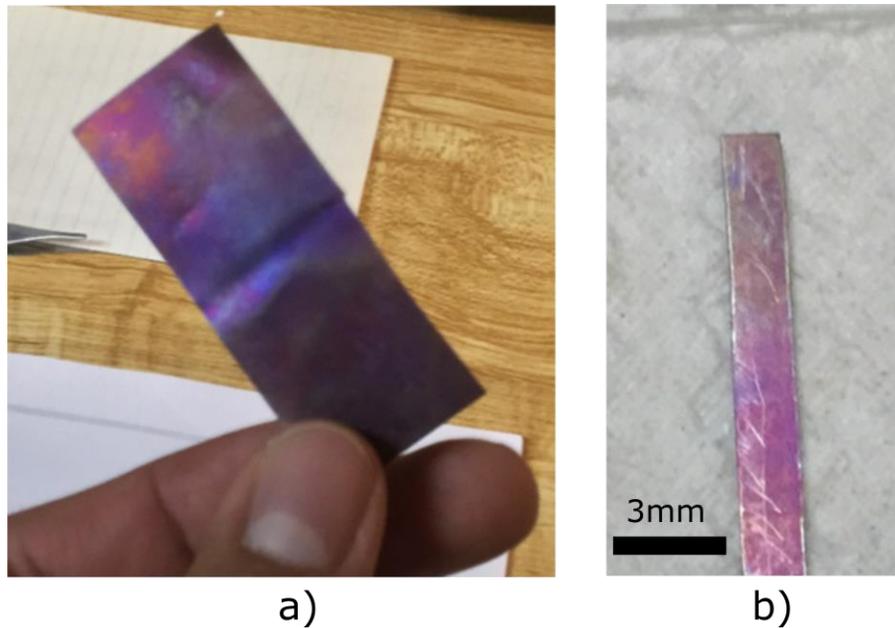


Figura 2.6. Fotografías de la aleación con memoria de forma de Ni-Ti. a) Material como fue recibido de fábrica. b) Muestra para análisis.

## 2.2.2 DETERMINACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 2.7 muestra el difractograma obtenido para la aleación de Ni-Ti utilizada. Puede observarse que a temperatura ambiente el material presenta dos fases, es decir, el material se encuentra en mezcla de fases a esta temperatura (25°C). En el difractograma se puede identificar la fase austenítica y la fase martensítica. Nótese que los picos de difracción de mayor intensidad indexados como  $(h k l)_A$  y con una frecuencia de aparición menor señalan una fase cristalina de alta simetría predominante; más específicamente un sistema cúbico que debe corresponder a la austenita (fase madre del material con memoria de forma) según la literatura [17, 22, 24].

En este mismo sentido los picos de difracción  $(h k l)_M$  que aparecen con mucha mayor frecuencia y menor intensidad se asocian a una fase de menor simetría relacionada directamente con la estructura monoclinica característica de la martensita termoelástica del Ni-Ti.

Se realizó la indexación del patrón de difracción usando los índices de Miller  $(h k l)$  que fueron obtenidos con el software libre *Winplotr*. Estos resultados coinciden con la lista de índices de las fichas JCPDS (27-344) para la fase martensítica y JCPDS (19-850) para la fase austenítica de aleación de Ni-Ti [36]. La fase predominante es la fase cúbica de la austenita con un grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (No. 221) asociada a la austenita. De manera similar la fase menos presente en el patrón corresponde a la martensita con un sistema monoclinico de grupo espacial  $p2_1/m$  (No. 11) [37]. Los índices  $h k l$  proporcionados por el software de análisis y por la base de datos que emplea el difractómetro (fichas JCPDS) coinciden en la intensidad y la distribución de los picos registrados (ángulo de difracción  $2\theta$ ) para los planos cristalinos que satisfacen la condición de difracción.

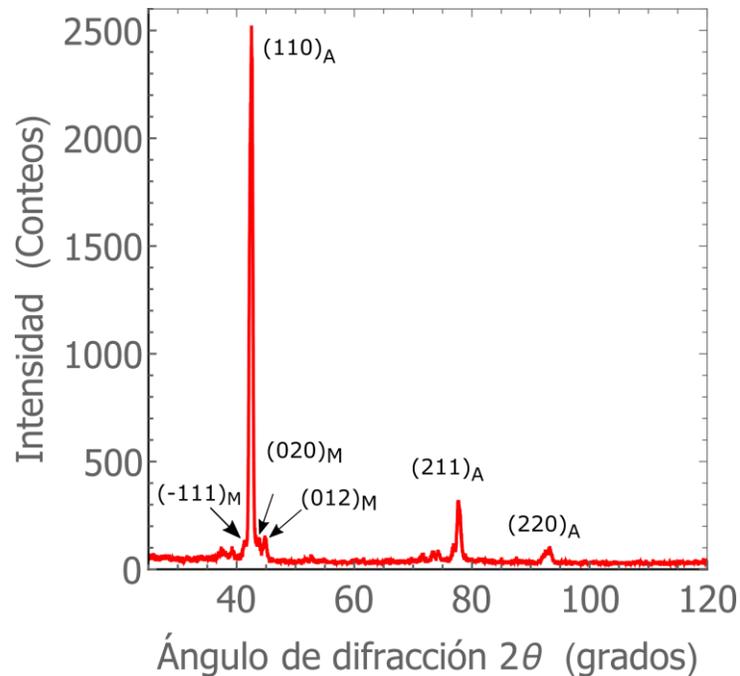


Figura 2.7. Patrón de difracción de rayos-X que muestra los picos de intensidad más representativos para la muestra de Ni-Ti analizada a 25°C utilizando una longitud de onda del Cu (1.54056 Angstrom). Los picos de la difracción indexados corresponden a las fases presentes en la AMF que corresponden a la fase austenítica  $(h k l)_A$  y a la fase martensítica  $(h k l)_M$ . Con este patrón se comprueba que la aleación de Ni-Ti se encuentra en una mezcla de fases en temperatura ambiente donde predomina la austenita.

El pico de difracción más prominente para el plano (1 1 0) de la austenita se encuentra en la posición de 42.47° y cuyo valor es muy próximo a lo calculado por el software (42.2°) y lo reportado por la ficha JCPDS para la austenita (42.9°) de una aleación de Ni-Ti con composición atómica balanceada (50%Ni) [35]. Los picos de difracción de rayos-X reportados para una aleación de Ni-Ti tratada térmicamente a 560°C [38] coinciden con el patrón de difracción obtenido. Con esto podría sugerirse que la aleación utilizada en este trabajo tuvo tratamientos térmicos efectuados a alta temperatura durante la fabricación del material para acentuar sus características de memoria de forma, especialmente para desarrollar el efecto superelástico (SE), efecto que se encuentra detrás de las aleaciones con memoria de forma empleadas para actuadores. Resultaría útil conocer el historial termomecánico de la fabricación de la aleación de Ni-Ti para relacionar la orientación favorecida de los planos 110 con una posible textura existente en la aleación debida al proceso de laminado. Sin embargo este tipo de información se queda en la industria que fabricó el material.

### 2.2.3 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN DE FASE CRISTALINA

Para aprovechar el efecto memoria de forma de la aleación de Ni-Ti aplicado a un actuador activado térmicamente, es necesario conocer las temperaturas críticas de transformación de fase cristalina del material. En nuestro caso, el estímulo aplicado para alcanzar los valores críticos de temperatura en la AMF es mediante radiación láser infrarroja, buscando incrementar de manera controlada la temperatura de la muestra de Ni-Ti.

Existen valores críticos de temperatura ( $M_s, M_f, A_s, A_f$ ) para una AMF que marcan el inicio y fin de la transformación de fase cristalina. En el caso de la aleación de Ni-Ti estos valores corresponden a la fase martensítica y fase austenítica. De manera general, se puede decir que existen cuatro valores críticos de temperatura para una AMF y estos valores están relacionados con las fases de la martensita y de la austenita [16]. La temperatura austenítica inicial ( $A_s$ ) es aquella donde comienza la transformación hacia la fase de alta temperatura; la temperatura austenítica final ( $A_f$ ) indica que la transformación de fase de la austenita ha finalizado. Similarmente, la temperatura martensítica inicial ( $M_s$ ) indica el comienzo de la transformación hacia la fase de baja temperatura de la martensita, mientras que la temperatura martensítica final ( $M_f$ ) señala el valor de temperatura necesario para completar la transformación martensítica en la AMF. Los valores de temperatura críticos para iniciar y terminar una transformación de fase cristalina ( $M_s, M_f, A_s, A_f$ ) son característicos de cada AMF, e incluso varían entre una misma aleación debido a su composición química y/o a los procesos mecánicos y térmicos a los que fue sometida. Es importante mencionar que estos valores críticos de temperatura se modifican cuando la AMF es sometida a tracción o compresión [17].

El registro de las temperaturas de transformación para la aleación de Ni-Ti empleada en este trabajo se muestra en el termograma de la *Figura 2.8*, obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica analítica permite detectar las reacciones exotérmicas y endotérmicas asociadas a los cambios de estructura cristalina en el material. En nuestro caso, el método de DSC resulta adecuado ya que se trabajó con una AMF cuyo comportamiento depende mayormente de la temperatura. El termograma incluye las temperaturas críticas de transformación cristalina ( $M_s, M_f, A_s, A_f$ ) y permite situar al material en una determinada fase cristalina, dependiendo de la temperatura. Por ejemplo si la aleación de Ni-Ti está deformada a baja temperatura y se comienza a calentar hasta un valor por arriba de  $A_f$ , entonces el material cambia su estructura martensítica por la estructura de alta temperatura (austenita) recobrando durante esta transición la forma original del material antes de ser deformado.

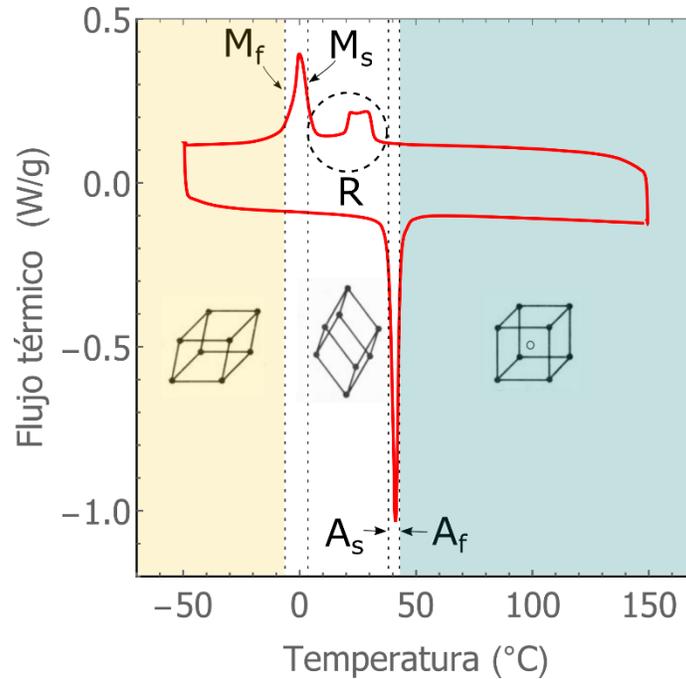


Figura 2.8. Termograma obtenido con calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la aleación de Ni-Ti empleada. Las temperaturas críticas de transformación ( $M_s=3.6$  °C,  $M_f=-6.2$  °C,  $A_s=38$  °C,  $A_f=42.9$  °C) delimitan las zonas para cada una de las estructuras cristalinas presentes: sistema monoclinico B19' (Amarillo), sistema romboédrico (circulo blanco punteado), sistema cúbico B2 (verde).

El termograma del Ni-Ti puede ser interpretado como el ciclo térmico que incluye los cambios de fase cristalina y puede ser resumido como: martensita  $\leftrightarrow$  austenita, tomando en cuenta que la temperatura  $M_s < M_f < A_s < A_f$ .

Para aclarar un poco más lo que ocurre con las transformaciones de fase en el Ni-Ti, se ha agregado en el termograma la evolución de la estructura de red cristalina en zonas de diferentes colores (Figura 2.8). La estructura de la martensita es del tipo monoclinica **B19'** (zona amarilla), al incrementar la temperatura por arriba de  $A_f$  la martensita cambia completamente por la fase en austenita de tipo cúbica **B2** (mostrada en azul). Dependiendo de los componentes constituyentes de la AMF y del historial de procedimientos térmicos a los que fue sometida durante su fabricación, la aleación puede presentar una transformación de fase intermedia entre la martensita y la austenita. Esta fase cristalina está asociada a una *estructura romboédrica* (R) transitoria [23].

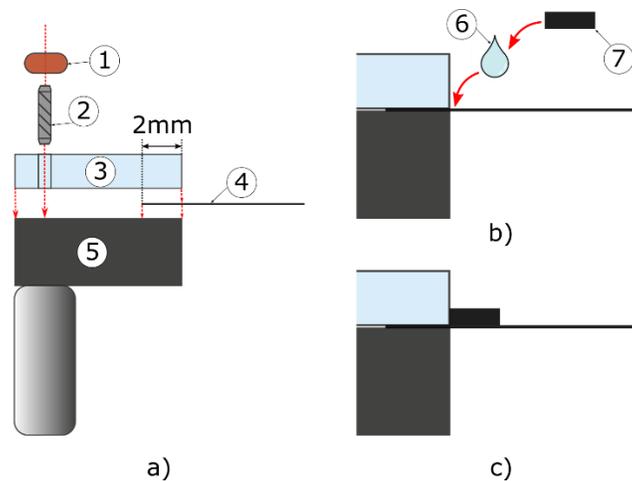
### 2.3 RECUBRIMIENTOS FOTOTÉRMICOS SOBRE Ni-Ti

Una configuración de viga voladiza o *cantilever* requiere del empotramiento de uno de los extremos de la viga, dejando el extremo restante libre de interacciones con algún tipo de apoyo o soporte. En nuestro caso, las muestras de Ni-Ti se utilizan como vigas para ser sometidas a tensión mono-axial mediante una prueba de flexión en *cantilever*. De este modo cada muestra de Ni-Ti fue fijada por emparedamiento en

uno de sus extremos (ver *Figura 2.9a*) por medio de piezas de sujeción atornilladas que pueden ser desensambladas cada vez que se necesite cambiar la muestra de la aleación de Ni-Ti.

El motivo de colocar a la muestra de Ni-Ti en una configuración de *cantilever* es para que pueda ser insertada dentro del probador mecánico que desarrolla la prueba de flexión. El probador mecánico está programado para realizar el ensayo de flexión sobre la aleación de Ni-Ti cuyo objetivo es obtener información necesaria para determinar el comportamiento mecánico ligado a la temperatura de prueba. También bajo este mismo procedimiento se evalúa la contribución a la respuesta fotomecánica del Ni-Ti debida a los recubrimientos fototérmicos depositados en la superficie de las muestras durante el ensayo de flexión. A partir de estos experimentos es posible determinar la influencia del material fototérmico y caracterizar la respuesta mecánica en función de estos.

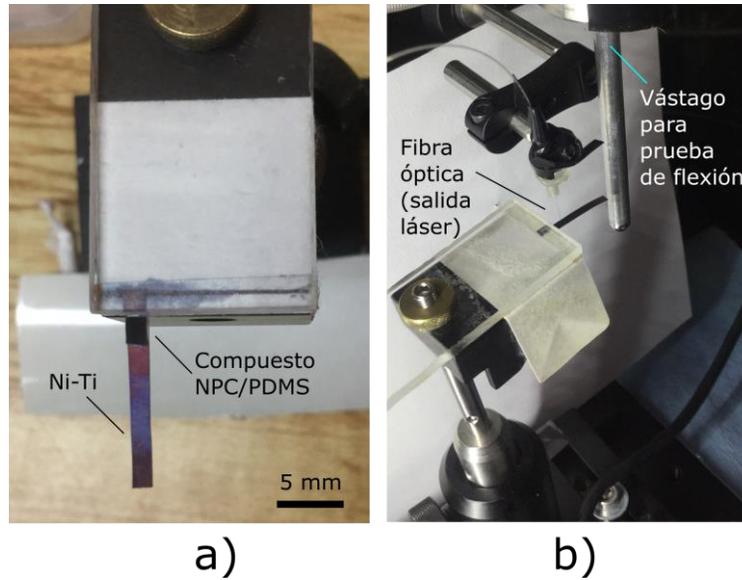
Ahora bien, el proceso de recubrimiento con NPC/PDMS sobre la viga de Ni-Ti en *cantilever* es simple: las membranas de NPC/PDMS son adheridas a la superficie de la muestra en *cantilever* con una pequeña cantidad de pasta térmica (*Sili-Tek*) distribuida sobre la superficie de Ni-Ti en su extremo fijo. Esto permite asegurar un buen contacto térmico entre la interfaz polímero-metal. La pasta térmica se distribuye primero sobre la superficie inmediata al empotramiento de la viga y enseguida se coloca la membrana sobre la pasta presionándola ligeramente (ver *Figura 2.9b*). La muestra dispuesta en viga voladiza recubierta queda lista como se ilustra en la *Figura 2.9c*. Durante este proceso es importante mantener en todo momento a las membranas libres de cualquier residuo que haya podido adherirse a cualquiera de sus superficies.



*Figura 2.9. Montaje de la muestra de Ni-Ti como viga en cantilever y su posterior procedimiento para recubrirla con el compuesto NPC/PDMS. a) piezas (vista lateral) para fijar uno de los extremos de la muestra de Ni-Ti. Todas las piezas son unidas mediante el tornillo prisionero (2) y aseguradas por una tuerca moletada (1) para un fácil desensamble. El extremo de la lámina a fijar (4) es presionado a lo largo de 2 mm entre la pieza de acrílico (3) y la base metálica (5). b) procedimiento de recubrimiento del extremo fijo de la viga de Ni-Ti. Primero se deposita una pequeña cantidad de pasta térmica (6) y sobre esta se coloca la membrana de NPC/PDMS (7) con una ligera presión. c) configuración final de la muestra recubierta para ser evaluada en la prueba de flexión.*

Para facilitar el montaje de la lámina de Ni-Ti se utiliza una pieza de acrílico transparente. Esta incluye una marca grabada en una de sus caras que permite insertar el extremo del material a fijar sin la necesidad de

medir en cada momento que el extremo asegurado fuera de 2 mm de longitud. La *Figura 2.10* muestra fotografías de la pieza de montaje lista para ser insertada en el probador mecánico.



*Figura 2.10. Fotografías del empotramiento de la muestra de Ni-Ti como viga en cantilever. a) vista aérea del empotramiento de la viga de Ni-Ti sujeta por uno de sus extremos. b) empotramiento insertado dentro del arreglo experimental para ser alineado.*

## CAPÍTULO 3

### EVALUACIÓN FOTOMECÁNICA EN Ni-Ti CON RECUBRIMIENTOS FOTOTÉRMICOS

En este capítulo se describe la metodología empleada para determinar el comportamiento fotomecánico de la aleación de Ni-Ti por medio del ensayo de flexión en viga voladiza a diversas temperaturas de prueba. Los efectos fotomecánicos se generan a través de la irradiación con luz láser de las muestras de Ni-Ti. Éstas pruebas se realizan con las muestras simples (aleación sin recubrimiento fototérmico) y con la muestra con recubrimientos fototérmicos para determinar la influencia de éstos últimos en la activación del efecto de memoria de forma. En ambos casos la fuerza de restitución registrada en las pruebas de flexión corresponde a la activación del efecto de memoria de forma como consecuencia de su activación vía láser.

#### 3.1 ARREGLO EXPERIMENTAL

##### 3.1.1 MEDICIÓN DE TEMPERATURA INDUCIDA POR RADIACIÓN LÁSER

La medición de la temperatura alcanzada en la muestra de Ni-Ti desnuda y sus variantes recubiertas con las mezclas C1 y C2 se logró por medio de una cámara térmica infrarroja (Fluke Ti300).

Para poder contar con un perfil de incremento de temperatura ( $\Delta T$ ) en función de la potencia óptica para cada caso bajo estudio, se realizaron mediciones puntuales (ver *Figura 3.1*) para todo el rango de potencias ópticas generadas por el sistema láser (8-268 mW). Entre cada lectura y después de irradiar durante un minuto el recubrimiento, se registraron cada uno de los valores de temperatura en función de la potencia.

La estimación de la temperatura en la zona de incidencia del haz (empotramiento de la viga de Ni-Ti) se realizó ajustando la cámara en un rango de medición no muy amplio (0-200°C) para reducir el error. Se consideró también el coeficiente de emisividad ( $\beta = 0.74$ ) para superficies metálicas de Ni-Ti [39]. Como medida de precaución, es importante aislar en lo posible el área de observación debido a que existen múltiples superficies reflejantes que pueden interferir de manera significativa en la exactitud de las mediciones de temperatura.

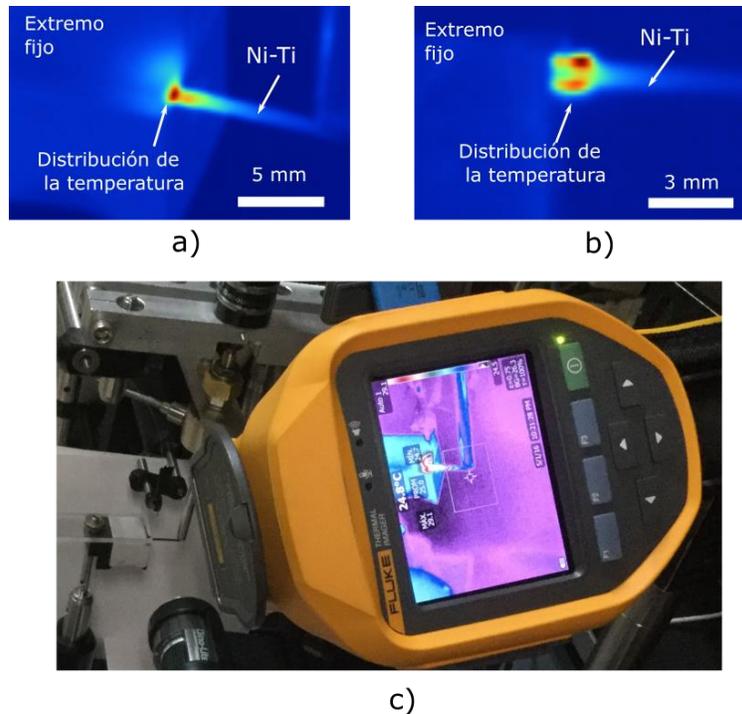


Figura 3.1. Imágenes que ejemplifican las mediciones realizadas con la cámara térmica infrarroja en fondo frío. En las imágenes se puede distinguir la zona de calentamiento de la viga de Ni-Ti (en el extremo fijo) y la distribución de la temperatura inducida por el láser IR. a) imagen térmica adquirida en la superficie frontal de la muestra de Ni-Ti sin recubrimiento. b) para evitar medir la temperatura en la superficie del compuesto de NPC/PDMS, la temperatura inducida en las muestras recubiertas se midió en la superficie inferior de la lámina (zona sin recubrimiento). El color rojo indica las zonas de mayor temperatura, en tanto que el color azul se relaciona a la temperatura ambiente. c) fotografía de la cámara térmica en el arreglo experimental.

### 3.1.2 ADQUISICIÓN DE IMÁGENES EXPERIMENTALES

El experimento se monitoreó con un microscopio digital (Dino-Lite) conectado a una PC por dos razones: primero, para tener una guía visual para alinear la viga de Ni-Ti en relación a la fibra óptica (salida láser) y a la punta del actuador que desarrolla la prueba de flexión; en segunda instancia, las imágenes adquiridas registran la evolución de la prueba de flexión sobre la muestra de Ni-Ti. Las imágenes adquiridas se utilizan para posteriormente llevar a cabo un análisis que es útil para determinar el desplazamiento de la muestra.

### 3.1.3 PROBADOR MECÁNICO

La respuesta mecánica de cada una de las muestras de Ni-Ti fue evaluada con un probador mecánico (ver *Figura 3.2* y *Figura 3.3*) con un diseño personalizado para la prueba de flexión. Un instrumento virtual programado en *LabVIEW* controla el actuador de desplazamiento lineal que flexiona la viga en cantilever. El programa también adquiere al mismo tiempo los datos experimentales relevantes a través de una tarjeta de adquisición NI USB 6009. Los datos básicos que se obtienen durante la prueba de flexión en *cantilever* corresponden a la fuerza (registrada por una celda de carga de 10 N con resolución de 2 mN),

desplazamiento (registrado por un LDVT MHR-1000 con sensibilidad de 0.027 V/mm), y el tiempo (medido en segundos) por el reloj del programa.

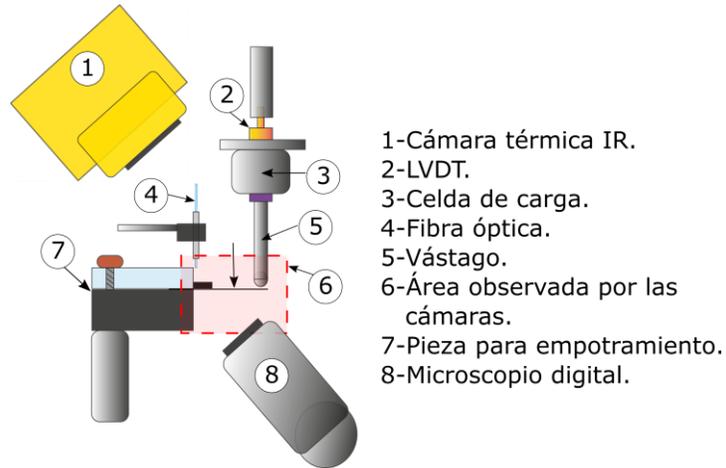


Figura 3.2. Arreglo experimental para la prueba de flexión de la muestra de Ni-Ti en cantilever. El esquema muestra las partes principales del probador mecánico.

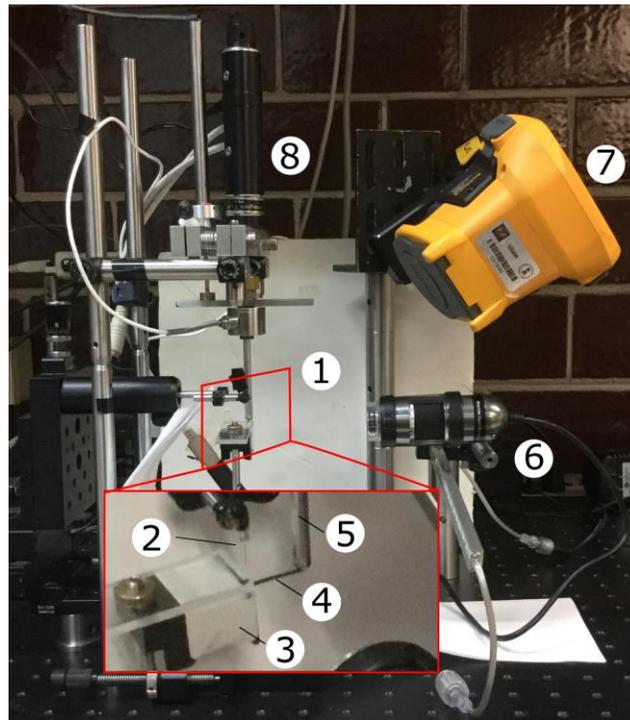
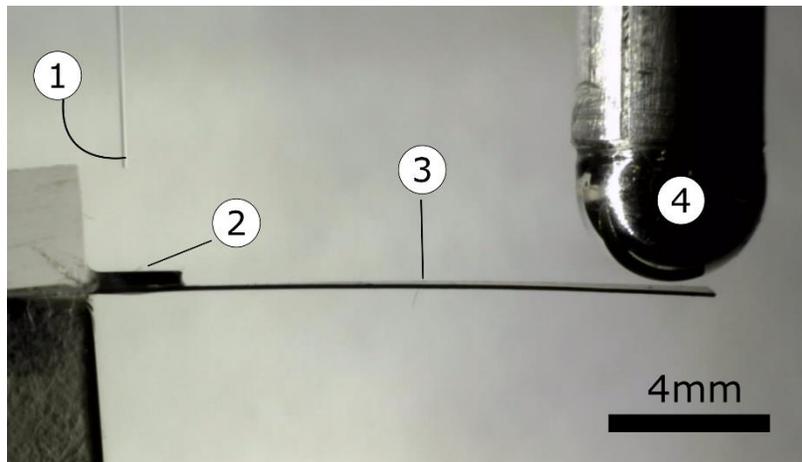


Figura 3.3. Fotografía del arreglo experimental. Probador mecánico (1). Se enfatiza en el área de observación con el zoom que muestra: La punta de la fibra óptica (2), las piezas de empotramiento de la muestra (3), la muestra de la aleación de Ni-Ti (4), y la punta del vástago que desarrolla la prueba de flexión (5). También se incluye el microscopio digital (6), la cámara térmica infrarroja (7), y el actuador de desplazamiento lineal (8) que desarrolla la flexión en la muestra de Ni-Ti.

Para comenzar con la prueba de flexión, y una vez preparada la muestra, la pieza donde se encuentra empotrada la de Ni-Ti es insertada dentro del probador mecánico para ser alineada. En la *Figura 3.4* se observa como la punta de la fibra óptica queda colocada por encima de la superficie de Ni-Ti cerca del extremo fijo de la muestra; el extremo libre de la viga es colocado por debajo de la punta del vástago sin entrar en contacto. El vástago va a descender perpendicular al extremo libre de la muestra por medio de un actuador lineal (Zaber T-LA28A) al cual está conectado. De esta manera cuando la punta del vástago entra en contacto con la lámina y comienza a flexionarla por el avance programado entonces se está desarrollando la prueba de flexión.



*Figura 3.4. Fotografía del experimento que presenta a la muestra de Ni-Ti en cantilever. Se muestran los elementos principales y su distribución para evaluar el comportamiento térmico y mecánico de la viga con memoria de forma. La fotografía muestra la punta de la fibra óptica que funciona como salida láser (1), el recubrimiento fototérmico de NPC/PDMS (2) que va a calentar a la muestra bajo estudio de Ni-Ti (3), y la punta del vástago para desarrollar la prueba de flexión en el material con memoria de forma (4).*

## 3.2 ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO

### 3.2.1 CALENTAMIENTO DE LA ALEACIÓN DE Ni-Ti POR LÁSER INFRAROJO

Operando el láser a máxima potencia óptica directamente sobre la superficie del Ni-Ti el material es capaz de desarrollar los efectos de memoria de forma, como la recuperación de la forma original del material tras una deformación sufrida. Este proceso de activación puede ser mejorado a partir del uso de los recubrimientos fototérmicos que brindan un calentamiento considerable utilizando bajos valores de potencia.

Como se mencionó en el capítulo 2 el efecto fototérmico que experimentan, bajo radiación infrarroja, los recubrimientos de NPC/PDMS se debe a la absorción óptica mejorada que presentan estos materiales. Como resultado de dicho efecto se producen incrementos de temperatura considerables como respuesta a la disipación de la energía absorbida. Entonces cuando el recubrimiento con efectos fototérmicos es depositado en la superficie de Ni-Ti y es irradiado de manera continua para activar los efectos fototérmicos, el calor generado se transfiere a la aleación con lo cual se logra la transformación de fase

hacia la austenita (fase de alta temperatura). Este proceso de calentamiento se debe en mayor grado al recubrimiento fototérmico.

El diodo láser utilizado (975 nm) es controlado por una fuente de corriente eléctrica (ILX Lightwave LDC-3724B) y la salida está acoplada a una fibra óptica monomodal estándar (SMF- 28e). La punta de la fibra es colocada de manera perpendicular a la superficie de la aleación (o en su caso, al recubrimiento) a una distancia de separación de 3 mm. La muestra (con o sin recubrimiento) absorbe la radiación IR y como consecuencia se genera calor en la vecindad del área irradiada; en este caso, el tamaño del haz de luz que incide sobre la muestra permite irradiar un área de aproximadamente  $0.592 \text{ mm}^2$  sobre la superficie de la aleación (o en su caso, del recubrimiento). Con estas condiciones, la viga de Ni-Ti es calentada de manera localizada en el extremo fijo que representa el área de interés por ser la que experimenta mayor deformación durante el ensayo de flexión. El calor generado en el recubrimiento se transfiere hacia la aleación por conducción térmica. Para las aleaciones de Ni-Ti comerciales que tienen dos fases cristalinas predominantes el coeficiente de conductividad térmica se encuentra en el rango de  $8.6 - 10 \text{ W/m K}$  para la martensita y un coeficiente de conductividad térmica de  $18 \text{ W/m K}$  para la austenita [2, 40].

Al incluir dos tipos de recubrimientos de NPC/PDMS con características fototérmicas distintas se va a producir una respuesta mecánica diferente en magnitud, que se determina a partir de los valores de fuerza generados durante la activación de los efectos de memoria de forma en la muestra de Ni-Ti sometida a la prueba de flexión bajo calentamiento inducido vía láser.

### 3.2.2 PRUEBA DE FLEXIÓN EN UNA VIGA EN CANTILEVER

Existen diversas técnicas dentro de la metalurgia mecánica para determinar las propiedades mecánicas de cualquier material, dependiendo del tipo de característica que se desea conocer. Particularmente para las AMF el tipo de ensayo mecánico más utilizado es el de tracción o compresión para caracterizar los efectos asociados a la memoria de forma. En las prueba de tracción uniaxial la muestra es sometida a lo largo de su geometría (probeta) a una fuerza de tracción que va incrementando de manera continua mientras se registra la deformación de la muestra. Como resultado de esta prueba se obtiene una curva de esfuerzo contra deformación del material.

Un procedimiento que también permite visualizar el efecto del esfuerzo frente a la deformación en una AMF es la prueba de flexión en una viga en voladizo también conocida como viga en *cantilever*. En este arreglo uno de los extremos de la muestra se mantiene fijo mientras en otro estará expuesto para ser flexionado. Específicamente el ensayo de flexión realizado en este trabajo analiza la región de deformación elástica del material.

La *Figura 3.5* muestra una secuencia de imágenes que ilustran el tipo de prueba de flexión en *cantilever* realizada. Las imágenes corresponden solo al proceso de carga de la viga durante la prueba de flexión. En una primera etapa, el vástago desciende y hace contacto con el extremo libre de la viga, flexionándola gradualmente de acuerdo a los pasos de avance programados en el instrumento virtual. La distancia límite establecida para el recorrido del actuador lineal fue de 8 mm, ya que la deformación inducida por esfuerzo para el material empleado sucede dentro de este rango. Una vez que se llega a la flexión máxima, se lleva a cabo la descarga del material, retrayendo gradualmente el vástago hasta llegar a la posición inicial de la prueba.

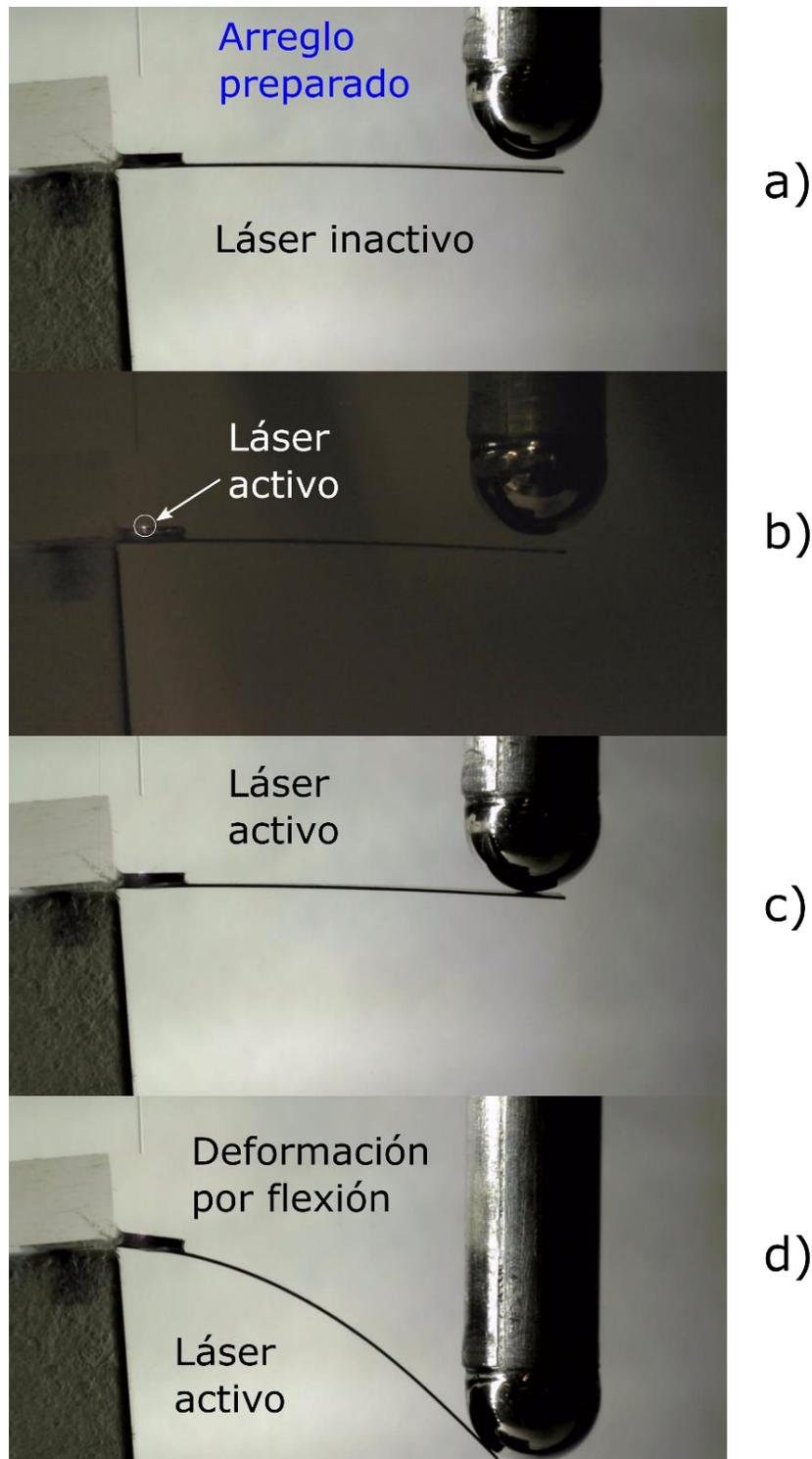
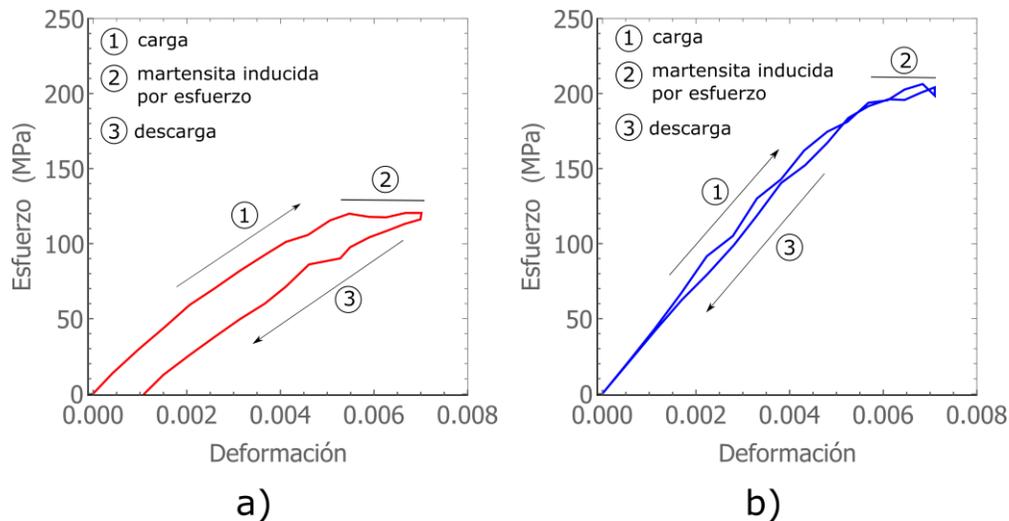


Figura 3.5. Secuencia de imágenes que corresponden al proceso de carga de la viga de Ni-Ti para una muestra recubierta con el compuesto fototérmico. a) etapa inicial de la prueba en la que el láser y el vástago de desplazamiento permanecen inactivos. b) imagen sin luz de fondo que capta el punto luminoso en el momento que incide el haz láser para comenzar con la prueba de flexión; tanto el láser como el vástago están activos durante el ensayo mecánico. c) prueba de flexión en ejecución, el vástago comienza a curvar la viga de Ni-Ti. d) punto final de la prueba donde se ha desarrollado la máxima flexión. El proceso de descarga corresponde al proceso inverso de la secuencia mostrada.

No todas las pruebas de flexión se realizaron utilizando el láser. Para caracterizar el comportamiento de la aleación de Ni-Ti a baja temperatura (temperatura ambiente) no se utilizó el láser ni los recubrimientos fototérmicos y únicamente se desarrolló la prueba de flexión. En las pruebas realizadas a temperatura ambiente se observa que al término del proceso de carga y descarga la muestra queda deformada, aun cuando ya se retiró por completo la carga. En este caso la temperatura ambiente no es suficiente para transformar al material en austenita y recuperar así la forma horizontal de la muestra que tenía antes del ensayo mecánico. Estrictamente cualquier AMF no va a presentar la recuperación de la forma original si la temperatura no se encuentra próxima a su valor crítico de transformación  $A_s$ . Para recuperar la forma original del material es necesario recurrir al EMFS por medio de un simple calentamiento.

En el caso contrario, cuando se incluyen los recubrimientos fototérmicos para calentar la aleación de Ni-Ti usando el láser, lo que se observa es la recuperación de la forma original en la muestra al término del ensayo mecánico. La razón de este comportamiento se debe a que el material se mantuvo por arriba del valor crítico de transformación de fase  $A_f$  durante la prueba, desarrollando así un comportamiento superelástico, al menos en la zona del empotramiento que es calentada continuamente. Lo anterior obliga a la muestra a recuperar su forma original (viga horizontal) de manera instantánea.

A través de las pruebas de flexión de la muestra de Ni-Ti es posible obtener los datos de fuerza, desplazamiento y tiempo para determinar el comportamiento del material en términos del esfuerzo contra la deformación. La *Figura 3.6* corresponde a una prueba de flexión para la aleación de Ni-Ti realizada a temperatura ambiente y bajo calentamiento láser. El tipo de curvas de esfuerzo contra deformación obtenidas son analizadas en el capítulo siguiente.



*Figura 3.6. Gráfico de esfuerzo contra deformación para caracterizar la respuesta mecánica de la muestra de Ni-Ti ensayada por flexión en cantilever. Se muestra la trayectoria de carga y descarga del material así como la región de la martensita inducida por esfuerzo. a). el efecto visible de no recuperación tras la deformación sufrida por la prueba de flexión a temperatura ambiente es lo que se observa en este gráfico como la zona plana de deformación a esfuerzo constante (2). b) la magnitud de la respuesta mecánica incrementa con el calentamiento de la muestra (fase austenítica dominante) por lo que el material se recupera de la deformación sufrida de manera instantánea (superelasticidad). Lo anterior se observa con la superposición de la trayectoria de carga y la descarga.*

### 3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para demostrar la activación de los efectos de memoria de forma en una aleación de Ni-Ti usando luz láser se evaluó el comportamiento termomecánico del material con memoria de forma de manera experimental. Dicha evaluación comprende dos aspectos que trabajan en conjunto: la parte térmica y la parte mecánica. La prueba de flexión en *cantilever* corresponde por sí sola al análisis mecánico del material, pero al momento de integrar la capacidad de calentamiento por medio de irradiación láser sobre la muestra de Ni-Ti, entonces es posible evaluar el comportamiento termo-mecánico del material durante la prueba de flexión a una temperatura controlada.

El papel fundamental del láser infrarrojo es producir incrementos de temperatura ( $\Delta T$ ) de manera controlada sobre la AMF de Ni-Ti para lograr una respuesta mecánica (fuerza y desplazamiento) medida durante la prueba de flexión, de tal modo que se recupere la forma original de la viga deformada por flexión.

Los recubrimientos de NPC/PDMS empleados en este trabajo sirven para generar altos valores de temperatura por medio de la absorción óptica de la radiación láser y la subsecuente disipación de la energía absorbida. Este es el origen del efecto fototérmico. El calor generado por el efecto fototérmico permite al Ni-Ti transformar su estructura martensítica de baja temperatura en la estructura austenítica de alta temperatura. Estos compuestos van a presentar características fototérmicas distintas que son debidas principalmente a la morfología y distribución adoptada por las nanopartículas de carbono dentro de la matriz polimérica. Por ello se fabricaron dos tipos de membranas de NPC/PDMS llamados C1 y C2 con capacidades de generación térmica y capacidad de disipación distintas [13]. Estas membranas se cortaron manualmente en pequeños cuadros ( $\sim 2$  mm por lado).

Las muestras de Ni-Ti en forma rectangular se obtuvieron por corte de una pequeña lámina de Ni-Ti comercial con un espesor uniforme. Las muestras son colocadas en una configuración de viga en cantilever (ver *Figura 2.10a*). Para preparar las muestras recubiertas se depositó cada una de las membranas de NPC/PDMS en la superficie de la muestra fijada (ver *Figura 2.10b-c*).

La capacidad de generación térmica de los compuestos C1 y C2 (ver *Figura 4.2*) se determinó por medio de una cámara térmica infrarroja mientras se irradiaba la superficie de la membrana de NPC/PDMS depositada sobre el Ni-Ti.

Por otra parte, el análisis termo-mecánico incluyó dos casos de estudio: las muestras simples (sin recubrimiento de NPC/PDMS) y las muestras con recubrimiento de NPC/PDMS que fueron insertadas una a la vez dentro del probador mecánico para ser evaluadas por flexión en cantilever. Se utiliza un actuador lineal para flexionar de manera controlada un extremo de la muestra de Ni-Ti mientras el otro permanece fijo. La muestra de Ni-Ti es flexionada gradualmente, haciendo una pausa para adquirir los datos experimentales antes de continuar con la flexión. Una vez que la flexión de la muestra es máxima ocurre un proceso inverso: el actuador lineal se retrae gradualmente hasta su posición inicial mientras se adquieren datos también.

El orden y procedimiento de análisis mecánico se describe a continuación.

- Muestra de Ni-Ti sin recubrimiento:
  1. Un primer ensayo de flexión se realiza a temperatura ambiente.
  2. Un segundo ensayo de flexión se realiza bajo calentamiento láser sobre la superficie del Ni-Ti ( $\sim 195 \text{ mW/mm}^2$ ).
  3. Un tercer ensayo de flexión se realiza bajo calentamiento láser sobre la superficie del Ni-Ti ( $453 \text{ mW/mm}^2$ ).
- Muestra de Ni-Ti recubiertas con C1 y C2:
  1. Un primer ensayo de flexión se realiza a temperatura ambiente.
  2. Un segundo ensayo de flexión se realiza bajo calentamiento láser sobre el recubrimiento fototérmico ( $\sim 195 \text{ mW/mm}^2$ ).
  3. Un tercer ensayo de flexión se realiza bajo calentamiento láser sobre el recubrimiento fototérmico ( $453 \text{ mW/mm}^2$ ).

Al término de cada ensayo el material fue calentado para recuperar la forma original del material por el EMFS antes de iniciar la siguiente prueba.

Los ensayos de flexión realizados bajo calentamiento láser se realizaron a temperaturas distintas (en orden creciente). Esto debido al incremento de la intensidad óptica empleada para aumentar también la temperatura de la aleación; en segundo lugar por las características fototérmicas distintas entre el recubrimiento C1 y el recubrimiento C2 cuando son utilizados a las intensidades arriba mencionadas.

Los datos de fuerza obtenidos en cada una de las pruebas de flexión son procesados mediante un software de cálculo (*Mathematica Student Edition, versión 10*) para determinar el máximo esfuerzo normal en la sección transversal de la viga como

$$\sigma = \frac{6 (Fl - x)}{b h^2} \quad (3)$$

donde  $F$  es la magnitud de la fuerza empleada para flexionar la lámina,  $l$  es la longitud de la viga,  $b$  es el ancho y  $h$  es el espesor de la muestra [41]. En nuestro caso el esfuerzo se mide en el empotramiento ( $x = 0$ ).

Las imágenes adquiridas durante las pruebas de flexión (ver *Figura 3.5*) son utilizadas para determinar el desplazamiento del extremo libre  $V$  de la muestra de Ni-Ti con respecto a su eje neutro (eje horizontal imaginario de la muestra antes de ser flexionada). Con  $V$  se calcula el módulo elástico  $E$  como:

$$E = \frac{FL^3}{3VI} \quad (4)$$

donde,  $L$  es la longitud de la muestra, e  $I$  es el momento de inercia para una barra de sección transversal rectangular.

A partir del módulo elástico  $E$  se calcula la deformación  $\varepsilon$  que presenta el material por la prueba de flexión como:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (5)$$

Una vez conocido los valores de esfuerzo ( $\sigma$ ) asociados a cada valor de deformación ( $\varepsilon$ ) durante cada una de las pruebas de flexión, es posible generar los gráficos de esfuerzo contra deformación (ver *Figura 3.6*) a distintas temperaturas. Estos gráficos permiten evaluar térmica y mecánicamente la respuesta del Ni-Ti activado con luz.

## CAPÍTULO 4

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este último capítulo se discuten los resultados de la evaluación termo-mecánica de las muestras de Ni-Ti, haciendo énfasis en las capacidades de calentamiento que brindan los recubrimientos fototérmicos para mejorar la activación y la respuesta en fuerza generada por el material con memoria de forma mediante luz láser.

#### 4.1 INCREMENTOS DE TEMPERATURA EN LOS RECUBRIMIENTOS FOTOTÉRMICOS

El incremento en la temperatura  $\Delta T$  obtenido por el efecto fototérmico del compuesto de NPC/PDMS se describe en términos de la intensidad óptica. Para determinar la relación entre el incremento en temperatura ( $\Delta T$ ) y la *intensidad óptica* ( $I$ ), se realizaron mediciones de temperatura a lo largo de un rango de potencias ópticas ( $P_0$ ).

Los valores de intensidad óptica fueron obtenidos como  $I = P_0/\pi w_0^2$  [13], donde  $P_0$  es la potencia óptica y  $w_0$  es el radio ( $434 \mu m$ ) del punto de luz donde incide el haz láser. El valor de  $w_0$  fue calculado a partir de la apertura numérica de la fibra óptica ( $NA = 0.14$ ), el ángulo de aceptación de la fibra óptica utilizada (dado por  $\sin^{-1}(NA)$ ), y la distancia entre la punta de la fibra óptica y la superficie del Ni-Ti (o de la membrana foto térmica, en su caso). La potencia  $P_0$  se varía simplemente ajustando la corriente suministrada al diodo láser.

Los valores de  $\Delta T$  son graficados en función de la intensidad óptica. La *Figura 4.1* contiene los pares a-b, c-d, y e-f con los valores de temperatura registrados en la muestra sin recubrimiento y en la muestra recubierta con los compuestos de NPC/PDM C1 y C2 S respectivamente. Cada gráfica señala el incremento de temperatura en cuatro distintas intensidades que corresponden a las imágenes térmicas mostradas a la derecha en cada caso. Para las muestras analizadas se puede confirmar que el incremento en temperatura  $\Delta T$  es linealmente proporcional para los valores de intensidad óptica empleados en las mediciones ( $[ \sim 15 - 453 ] mW/mm^2$ ). Los valores  $\Delta T$  máximos medidos corresponden a la máxima intensidad óptica utilizada en los experimentos.

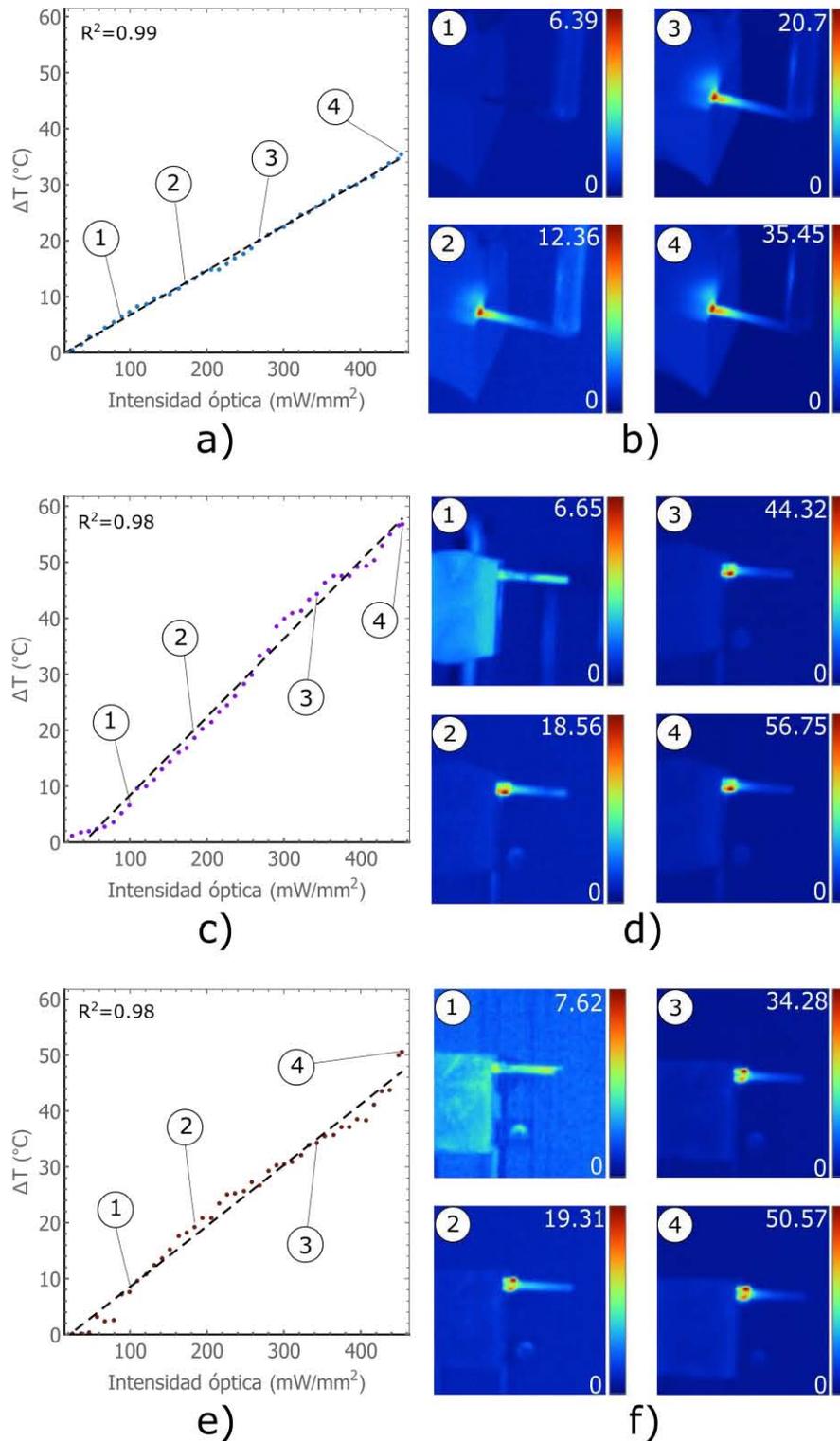
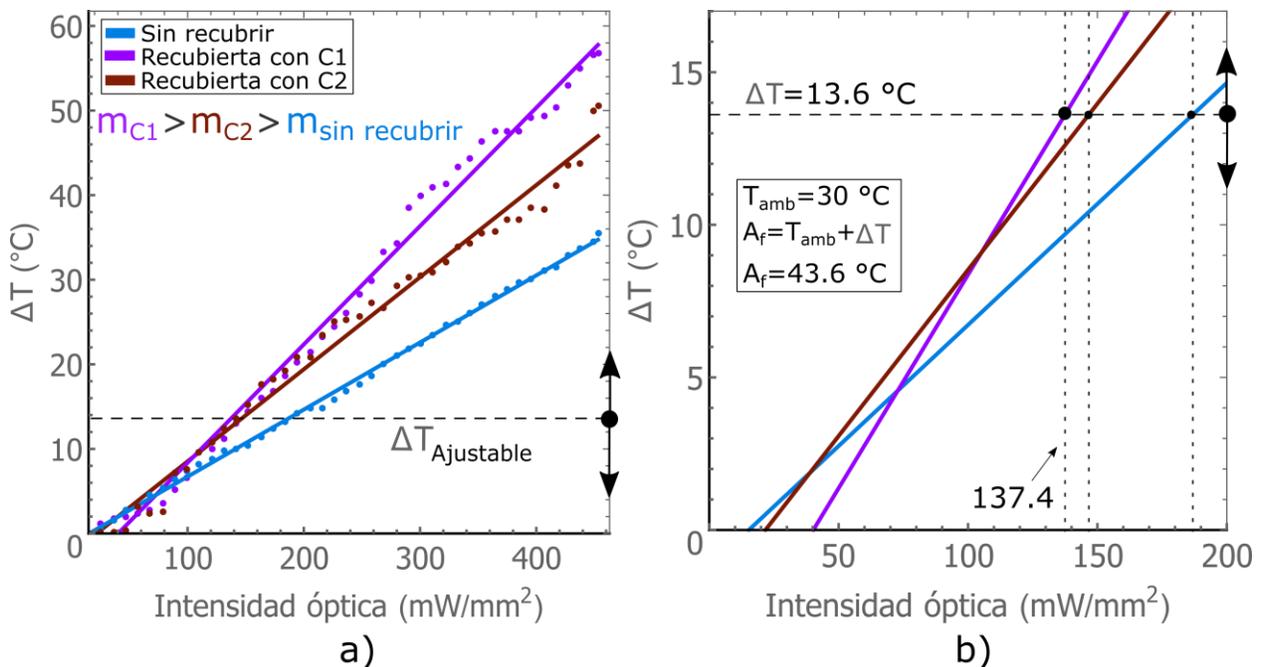


Figura 4.1. Incremento en temperatura  $\Delta T$  inducido por radiación láser IR sobre las muestras de Ni-Ti con y sin recubrimiento fototérmico. Los pares a-b, c-d, y e-f muestran el  $\Delta T$  experimental (puntos) en función de la intensidad óptica y su ajuste lineal (línea punteada). La gráfica a) señala cuatro lecturas de temperatura relacionadas a las imágenes termográficas mostradas en b). De manera similar los pares (c-d) y (e-f) muestran una tendencia lineal de  $\Delta T$  en función de la intensidad óptica nominal. En los casos donde la muestra fue recubierta con los polímeros fototérmicos C1 (c-d) y C2 (e-f) se obtienen incrementos mayores de temperatura. El caso con mejor respuesta corresponde al recubrimiento C1.

Como puede observarse en la *Figura 4.1*, las principales diferencias que existen para las muestras de Ni-Ti analizadas tienen que ver con la máxima temperatura inducida en la aleación, y la rapidez con la que se alcanza cierto incremento en temperatura  $\Delta T$  en función de la intensidad óptica. Las *Figuras 4.1c-d* corresponden a la mejor respuesta en temperatura inducida vía láser. En este caso la muestra recubierta con C1 experimenta el mayor incremento en temperatura ( $\Delta T \sim 56.7^\circ\text{C}$  a  $268.3\text{ mW}$ ), logrando alcanzar una temperatura total de  $85.6^\circ\text{C}$  en la aleación. Las *Figuras 4.1e-f* muestran el  $\Delta T$  máximo obtenido para la aleación recubierta con C2 ( $\Delta T \sim 50.6^\circ\text{C}$  a  $268.3\text{ mW}$ ), logrando alcanzar una temperatura total de  $79.2^\circ\text{C}$  con esta última. A partir de lo anterior se puede notar una capacidad de generación térmica mejorada por los recubrimientos fototérmicos sobre el Ni-Ti; la temperatura alcanzada en la aleación sin recubrimiento ( $\Delta T \sim 35.4^\circ\text{C}$  a  $268.3\text{ mW}$ ) logró una temperatura total de  $61^\circ\text{C}$ .

Los valores de  $\Delta T$  obtenidos en cada caso son suficientes para superar la temperatura crítica  $A_f$  ( $42.9^\circ\text{C}$  para la aleación empleada). Este valor de temperatura es necesario para establecer una transformación de fase auténtica en el área circundante al punto donde incide el haz láser (extremo fijo de la muestra de Ni-Ti).



*Figura 4.2. Comparación de los valores  $\Delta T$  generados por irradiación láser IR sobre las muestras de Ni-Ti. a) la capacidad de obtener alta temperatura se ve notablemente favorecida cuando se utiliza el compuesto C1 para recubrir a la muestra de Ni-Ti; la pendiente de la recta de ajuste lineal ( $m_{C1}$ ) para esta muestra fue de  $0.14^\circ\text{C}/\text{mW}/\text{mm}^2$ . b) la temperatura crítica  $A_f$  puede obtenerse con  $\Delta T = 13.6^\circ\text{C}$  (a  $137\text{ mW}/\text{mm}^2$ ) si se considera una temperatura ambiente  $T_{amb} = 30^\circ\text{C}$ . Este mismo valor de  $\Delta T$  puede ser alcanzado por la muestra que usa C2 con un ligero incremento en intensidad; es necesario invertir mayor intensidad para el mismo  $\Delta T$  en el caso de la muestra sin recubrimiento. Este comportamiento se vuelve más pronunciado por arriba de los  $300\text{ mW}/\text{mm}^2$  aproximadamente.*

Es posible aproximar el grado de eficiencia de cada recubrimiento como elemento calefactor por medio de comparar las pendientes de cada ajuste lineal obtenido para los datos experimentales. El valor de la pendiente permite determinar la razón a la cual incrementa la temperatura en función de la potencia óptica sobre el área irradiada por el láser. Para los casos analizados las pendientes obtenidas son  $0.14\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mW}/\text{mm}^2$  para la muestra recubierta con C1,  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mW}/\text{mm}^2$  para la muestra recubierta con C2, y  $0.08\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mW}/\text{mm}^2$  para la muestra de Ni-Ti sin recubrimiento. La mayor eficiencia en términos del valor de la pendiente es para la muestra que uso un recubrimiento C1.

Las diferencias en el desempeño fototérmico entre el recubrimiento C1 y el recubrimiento C2 se vuelven más pronunciadas conforme se incrementa la intensidad óptica, por ejemplo a partir del valor  $300\text{ mW}/\text{mm}^2$  ( $\sim 178\text{ mW}$ ) mostrado en la Figura 4.2a. Esto confirma que el recubrimiento C1 posee mejores características de generación térmica sobre el Ni-Ti en comparación con C2. Al usar C1 el incremento en temperatura deseado se alcanza más rápido y demanda menos intensidad óptica. La Figura 4.2b hace énfasis en el comportamiento del  $\Delta T$  a baja intensidad, donde las muestras recubiertas no presentan una diferencia significativa. Por debajo de  $15\text{ mW}$  no se registra incremento de temperatura.

La muestra sin recubrimiento presenta un bajo aprovechamiento de la energía del láser. Idealmente la aleación desnuda recibe directamente la energía proveniente del haz láser, sin embargo es necesario tomar en cuenta las pérdidas debido a efectos de reflexión y esparcimiento de la luz en la superficie metálica de la aleación, que presenta además irregularidades (por ejemplo la fina capa de óxido). Además, la capacidad de disipación del propio material, aunada a los efectos de enfriamiento por convección (la muestra está expuesta al ambiente durante la irradiación con el láser) provocan que la máxima temperatura inducida sobre la aleación desnuda esté limitada y se produzca de manera poco eficiente como se observa en la Figura 4.2a (datos en color azul).

Los resultados de esta sección demuestran que el efecto fototérmico de los recubrimientos de NPC/PDMS va a generar un mayor incremento en temperatura en la aleación de Ni-Ti. Se identificó también que el recubrimiento C1 es el generador térmico más adecuado, cuando menos comparado con el recubrimiento C2. Es importante señalar también que la caracterización experimental de los recubrimientos fototérmico establece las condiciones de irradiación láser para la generación de un  $\Delta T$  específico. Por lo tanto este incremento en temperatura puede generarse de manera controlada y a distancia; esta última es una característica destacable de la activación con luz en una AMF de Ni-Ti. La caracterización térmica entre luz y AMF es relevante para el diseño de un actuador activado térmicamente con luz láser, cuyo comportamiento mecánico puede verse mejorado significativamente con el uso de tecnologías basadas en polímeros de bajo costo y fácil preparación.

## 4.2 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMO-MECÁNICO DE LA ALEACIÓN DE Ni-Ti

La manera de medir la respuesta mecánica del Ni-Ti es por medio de las curvas de esfuerzo contra deformación, que son en gran medida dependientes de la temperatura de prueba y de la carga aplicada. El tipo de curvas de esfuerzo contra deformación obtenidas de la prueba de flexión en *cantilever* (ver *Figura 3.6*) muestran la región de deformación elástica del material e inicios de la región donde la martensita es inducida por esfuerzo (MIE). Las dos regiones observadas corresponden a la transformación de fase cristalina que sufre el material en función de la temperatura y la fuerza aplicada para deformarlo. Por lo tanto, las propiedades mecánicas y los efectos asociados a la memoria de forma en dichas regiones van a cambiar durante el desarrollo de la prueba mecánica a una determinada temperatura.

La *Figura 4.3* muestra los pares *a-b*, *c-d* y *e-f* como resultado de la evaluación termo-mecánica para la aleación de Ni-Ti. Cada pareja de esta figura contiene el cambio del módulo elástico durante la flexión de la muestra y la consecuencia de este cambio expresada mediante una gráfica de esfuerzo contra deformación. Así el par *a-b* corresponde a la muestra sin recubrimiento y los pares *c-d* y *e-f* corresponden a la muestra recubierta con cada uno de los polímeros fototérmicos C1 y C2, respectivamente. Las curvas en **color rojo** designan a las pruebas realizadas a **temperatura ambiente**, en tanto que las curvas en **color verde** y **azul** representan los experimentos llevados a cabo bajo **calentamiento por láser**. Con estos resultados se conoce el comportamiento mecánico de la muestra de referencia de Ni-Ti (muestra desnuda), así como también el comportamiento de las muestras recubiertas con los polímeros fototérmicos durante el ensayo de flexión. La comparación de dichos resultados permite visualizar en primera instancia un incremento en el rango elástico (visto en las curvas de esfuerzo contra deformación) en los casos donde se utilizaron los recubrimientos fototérmicos.

Los valores del módulo elástico  $E$  fueron calculados con la expresión (4), y van a depender de la magnitud del cociente entre la fuerza aplicada  $F$  y el desplazamiento  $V$  generado durante la prueba de flexión. Aunado a esto, cuando se induce calentamiento con el láser en el Ni-Ti el módulo elástico va a reflejar el cambio de fase que está desarrollando el material por incremento de la temperatura; por ello los valores con mayor magnitud de  $E$ , obtenidos para las muestras recubiertas, se asocian a la fase austenítica. Cuando predomina la austenita el material se vuelve más rígido conforme alcanza su temperatura crítica  $A_f$ , en tanto que la aleación de Ni-Ti se vuelve maleable a baja temperatura (temperatura ambiente). Lo anterior ocasiona que el módulo elástico sea menor a baja temperatura en comparación con el que se obtiene calentando la muestra.

Por otro lado, los valores de módulo elástico obtenidos para las muestras ensayadas a temperatura ambiente indican la presencia de la martensita mezclada con austenita en el material (siendo mayor la fracción volumétrica de la primera). Lo anterior concuerda con la caracterización de la muestra por difracción de rayos-X, donde a temperatura ambiente existe en mayor proporción la austenita. Estrictamente, la fase de baja temperatura para la aleación utilizada no se encuentra completamente en martensita, por lo que el carácter superelástico del material se presenta en cierto grado a temperatura ambiente y se vuelve dominante al calentar a las muestras de Ni-Ti. Es importante decir que el efecto superelástico está representado en las gráficas de esfuerzo contra deformación, en vez del efecto de memoria de forma simple.

Para cuantificar la contribución de los recubrimientos fototérmicos en la respuesta mecánica del Ni-Ti se obtuvo el esfuerzo crítico del material  $\sigma_c$  de las gráficas de esfuerzo contra deformación (ver *Figura 4.4*).

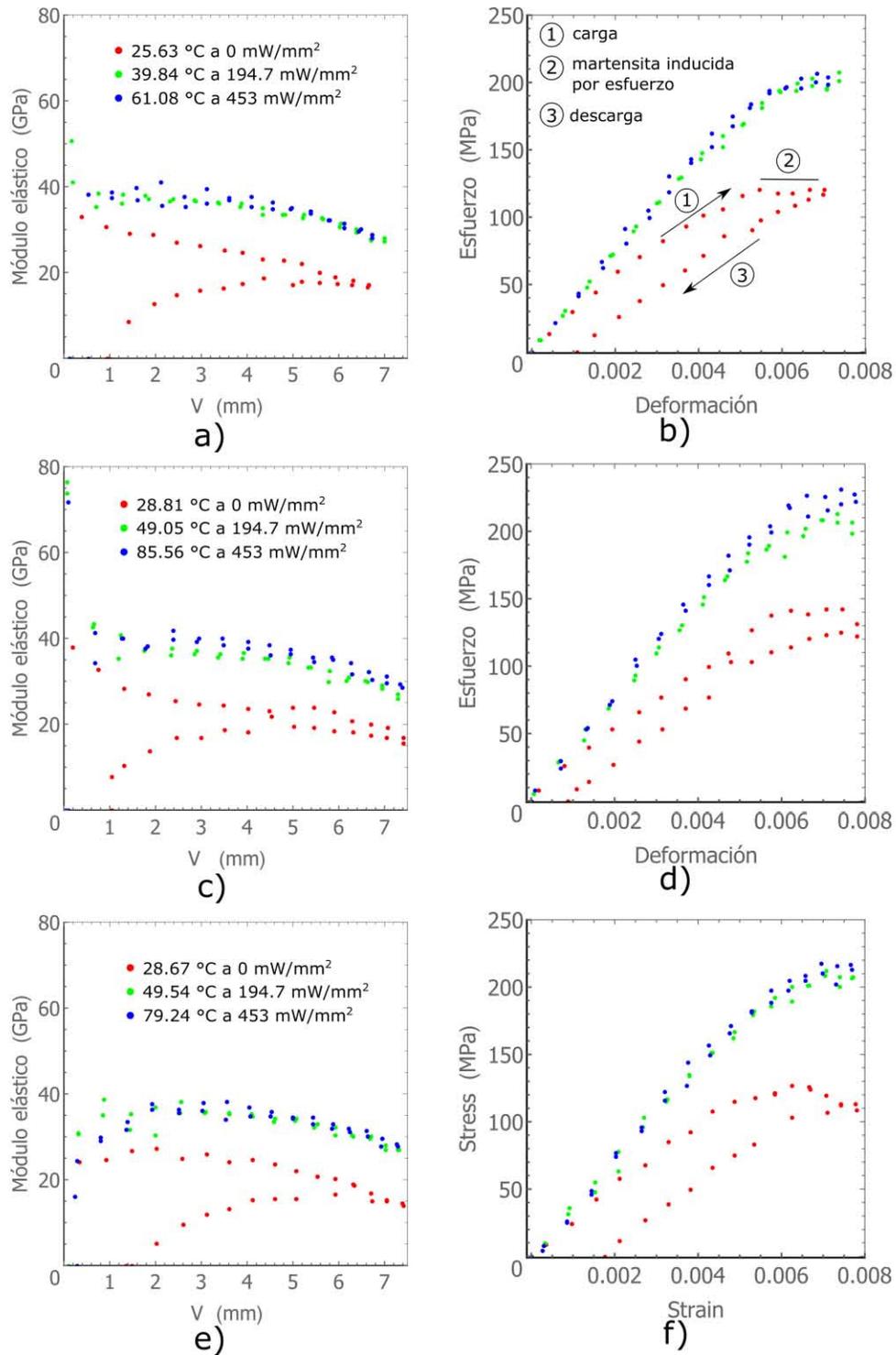


Figura 4.3. Respuesta termo-mecánica de la aleación de Ni-Ti sin recubrimiento y sus dos variantes recubiertas con C1 y C2. El color rojo designa a las pruebas de flexión realizadas a temperatura ambiente; el color verde y azul indican calentamiento de la muestra usando  $\sim 194 \text{ mW/mm}^2$  y  $\sim 453 \text{ mW/mm}^2$ , respectivamente. a-b) módulo elástico  $E$  (izquierda) y curvas de esfuerzo contra deformación (derecha) para la muestra sin recubrimiento. De manera similar los pares (c-d) y (e-f) corresponden a la muestra recubierta con C1 y la muestra recubierta con C2, respectivamente. Se observa que el calentamiento obtenido por medio de los efectos fototérmicos en los compuestos C1 Y C2 incrementa el rango elástico de la respuesta mecánica en el Ni-Ti comparada con la muestra sin recubrimiento.

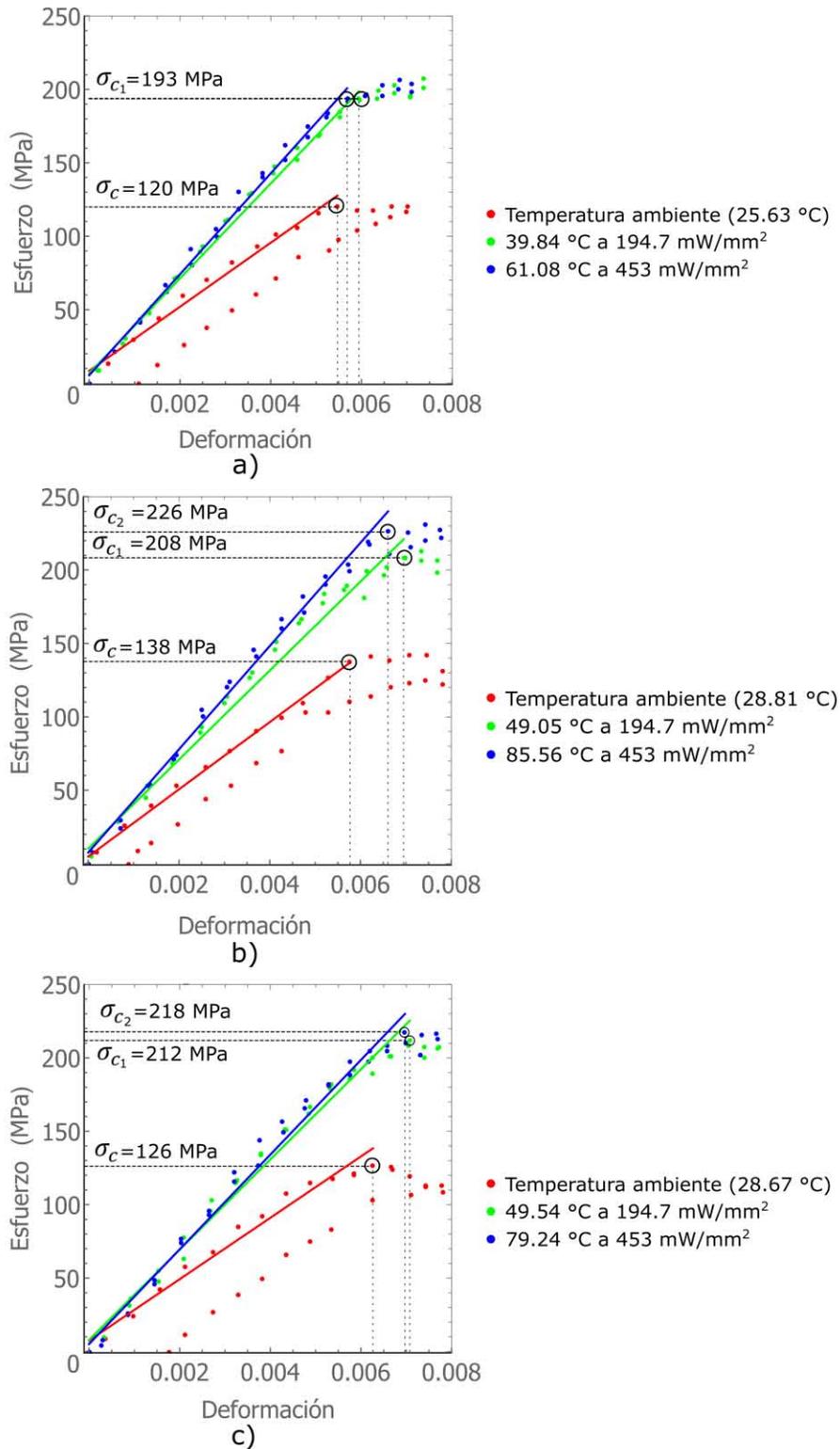


Figura 4.4. Cambio del esfuerzo crítico  $\sigma_c$  debido al incremento de temperatura durante la prueba de flexión. a) muestra de Ni-Ti sin recubrimiento. b) muestra recubierta con C1. c) muestra recubierta con C2. El uso de los recubrimientos fototérmicos mejora el proceso de calentamiento de la aleación de Ni-Ti volviendo más rígido al material (fase austenítica). La mezcla de fases (martensita+austenita) existente a temperatura ambiente provoca variación en el esfuerzo crítico con ligeros incrementos de temperatura ambiente.

Una vez que el ensayo de flexión comienza se generan las trayectorias lineales en las curvas de esfuerzo contra deformación, las cuales corresponden a la deformación lineal del material dependiendo de la temperatura de prueba. Posteriormente se alcanza el valor de esfuerzo crítico  $\sigma_C$  que marca la aparición de la martensita inducida por esfuerzo (MIE). A partir de aquí el material logra “acomodar” la creciente deformación por medio del cambio de microestructura, manteniendo constante el valor del esfuerzo frente a la deformación. Es precisamente en el lapso de esfuerzo constante (MIE) durante el cual el material va introduciendo internamente las variantes de martensita inducidas por esfuerzo.

El valor de esfuerzo crítico permite delimitar la región de operación elástica del material y definir también el inicio de la región donde se genera la MIE. Así, el valor de  $\sigma_C$  puede verse como el límite de la región lineal donde el material se comporta idealmente como un resorte sin presentar una aparente deformación de acuerdo a la ley de Hooke,  $\sigma = E\varepsilon$ .

De acuerdo a la Figura 4.4, la magnitud de  $\sigma_C$  va a depender principalmente de la temperatura en el Ni-Ti durante la prueba de flexión. Los valores de  $\sigma_C$  reportados en la literatura para la fase martensítica van desde 50 a 200 MPa [2]. Los resultados obtenidos para las pruebas de flexión realizadas a temperatura ambiente se encuentran dentro de este rango de valores. Las Tablas 4.1 incluyen los valores de  $\sigma_C$  que corresponden a los resultados de la Figura 4.4.

Tabla 4.1. Valores de esfuerzo crítico  $\sigma_C$  durante las pruebas de flexión de la aleación de Ni-Ti.

Temperatura de prueba en °C	$\sigma_C$ en MPa (muestra de Ni-Ti sin recubrimiento)	Fase cristalina presente
• 25.6	120	martensita + austenita
• 39.8	193.5	martensita + austenita
• 61.0	194	austenita

Temperatura de prueba en °C	$\sigma_C$ en MPa (muestra de Ni-Ti recubierta con C1)	Fase cristalina presente
• 28.8	137.6	martensita + austenita
• 49.0	208.3	austenita
• 85.5	225.8	austenita

Temperatura de prueba en °C	$\sigma_C$ en MPa (muestra de Ni-Ti recubierta con C2)	Fase cristalina presente
• 28.6	126.2	martensita + austenita
• 49.0	211.8	austenita
• 79.2	217.7	austenita

Las muestras que usaron los recubrimientos fototérmicos van a presentar valores de  $\sigma_C$  por arriba de 200 MPa, estos valores no pueden ser obtenidos por la aleación sin recubrimiento bajo calentamiento láser.

El crecimiento proporcional en el valor  $\sigma_C$  con respecto a la temperatura, en el rango lineal de la curva de esfuerzo contra deformación, puede ser explicado a través de la relación de Clausius-Clapeyron

$(d\sigma/dT)$  [42]. Los valores calculados de  $\sigma_c$  indican el mínimo valor de esfuerzo requerido para lograr la transformación martensítica inducida por esfuerzo (MIE). Las curvas de esfuerzo contra deformación obtenidas obedecen esta relación.

La relación  $d\sigma/dT$  se calculó a partir de los valores de esfuerzo crítico ( $\sigma_c$ ) y las temperaturas registradas durante la prueba de flexión (Tablas 4.1), mediante las pendientes de su ajuste lineal, para la muestra sin recubrimiento y sus dos variantes recubiertas con los compuestos fototérmicos. El valor de  $d\sigma/dT$  relaciona al esfuerzo de transformación ( $\sigma_c$ ) de la fase martensítica con la temperatura de prueba. Este parámetro se interpreta como la pendiente de la recta de transformación por esfuerzo a una temperatura dada [25]. Así este valor va a presentar un cambio de acuerdo a la temperatura inducida por calentamiento láser cuando se utilizan los recubrimientos fototérmicos. En los casos cuando se utiliza los recubrimientos fototérmicos, el considerable incremento de temperatura obtenido provoca que el valor de  $d\sigma/dT$  se reduzca (ver Figura 4.5).

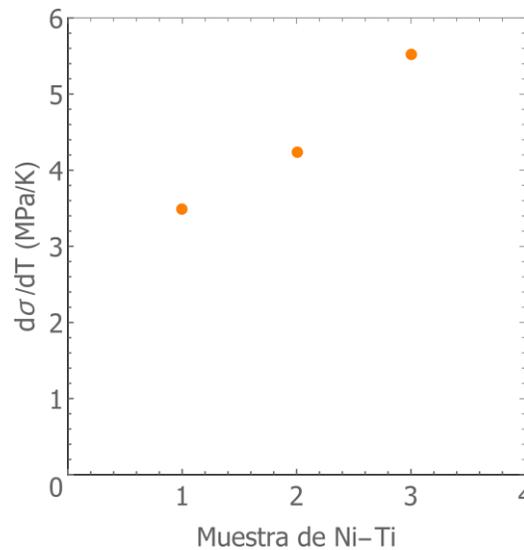


Figura 4.5. Relación de Clausius-Clapeyron  $d\sigma/dT$  para las muestras estudiadas de Ni-Ti. La muestra con el recubrimiento C1 (1) posee un valor  $d\sigma/dT = 3.5 \text{ MPa/K}$ ; la muestra con recubrimiento C2 (2) posee un valor  $d\sigma/dT = 4.2 \text{ MPa/K}$ . Finalmente la muestra sin recubrimiento (3) posee un valor  $d\sigma/dT = 5.5 \text{ MPa/K}$ . El cociente  $d\sigma/dT$  para la muestra sin recubrimiento es mayor en comparación con los casos que utilizan recubrimientos fototérmicos debido a que el valor en temperatura inducida vía láser es el menor durante el calentamiento. A mayor valor de  $d\sigma/dT$  más rápido se alcanza el esfuerzo crítico.

De esta manera cuanto mayor es el valor obtenido para la relación  $d\sigma/dT$  más rápida es la transformación de la martensita inducida por esfuerzo (la pendiente de la recta de transformación es mayor). En el caso de la aleación sin recubrimiento, la capacidad de generación térmica inducida con láser es baja, por lo cual se alcanza rápidamente la MIE al aplicar menos carga. Esto ocasiona un mayor valor en  $d\sigma/dT$  con respecto a los casos que utilizan un recubrimiento fototérmico. Cuando la aleación se calienta la proporción entre esfuerzo y temperatura se ve modificada por el valor de alta temperatura desarrollada a través del efecto fototérmico y como resultado los valores de  $d\sigma/dT$  decrecen (el material necesita incrementar la deformación para alcanzar la MIE). El valor reportado en la literatura para la martensita de Ni-Ti está en el rango de  $5 - 8 \text{ MPa/K}$ . El valor obtenido para la muestra sin recubrimiento analizada ( $5.5 \text{ MPa/K}$ ) se

encuentra dentro del rango mencionado [42]. Los recubrimientos fototérmicos permiten modificar el valor de la relación de *Clausius-Clapeyron* de acuerdo a la temperatura que se obtiene por el efecto fototérmico.

En los casos donde el Ni-Ti se encuentra bajo calentamiento láser la curva de esfuerzo contra deformación presentan una MIE menos marcada. Las muestras que son calentadas vía láser van a presentar una recuperación de la forma original del material prácticamente instantánea debido a que la martensita inducida por esfuerzo es muy inestable a alta temperatura y desaparece en cuanto se retira la carga. Este comportamiento está más relacionado con el efecto superelástico. En el estado superelástico el material no va a presentar deformación aparente, ya que se encuentra en fase austenítica, al menos en el empotramiento de la muestra. Por esta razón las curvas de esfuerzo contra deformación a alta temperatura (en colores verde y azul) parecen regresar sobre si mismas durante la carga y descarga.

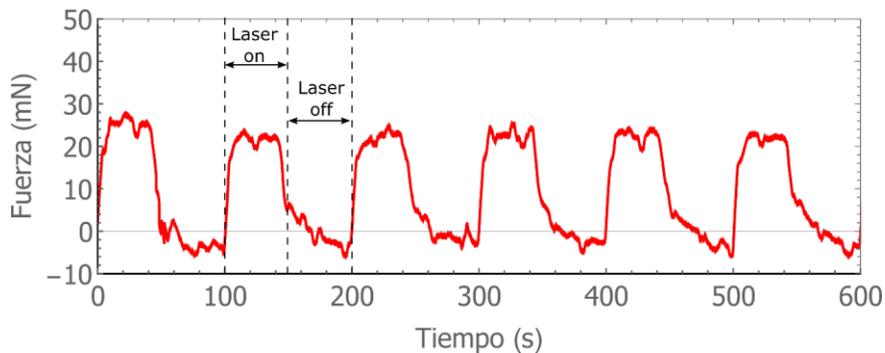
Las muestras de Ni-Ti recubiertas con los polímeros fototérmicos de NPC/PDMS exhiben un comportamiento termo-mecánico muy parecido al de la muestra patrón de Ni-Ti, excepto por la magnitud de los valores obtenidos de  $\sigma_C$  (ver *Tabla 4.1*). El uso de los compuestos C1 y C2 sobre la aleación de Ni-Ti permiten generar niveles altos de temperatura sobre la aleación de Ni-Ti, mismos que son aprovechados para transformar la estructura cristalina del material. Entre mayor es la temperatura de la aleación (por arriba de  $A_s$ ) más se favorece la aparición de la austenita; esta última otorga el grado de rigidez al material y el incremento del valor  $\sigma_C$ . Se puede decir que la capacidad de carga de la aleación también aumenta. Esta última característica adaptativa de las aleaciones con memoria de forma es un punto importante si se busca desarrollar un actuador que modifique su capacidad de carga mediante luz.

Finalmente y por comparación de los valores de  $\sigma_C$  obtenidos para cada muestra (ver *Tabla 4.1*), es claro que la mejor respuesta termo-mecánica se genera con el recubrimiento tipo C1 cuando se calienta la aleación de Ni-Ti aproximadamente a 85 °C. Esto concuerda con los resultados de la caracterización de la respuesta en temperatura inducida por radiación láser para los recubrimientos de NPC/PDMS (ver *Figura 4.2*). El mejor desempeño en cuanto a capacidad de generación de calor fue para el recubrimiento C1, mismo que presenta la mejor respuesta termo-mecánica en términos de  $\sigma_C$ .

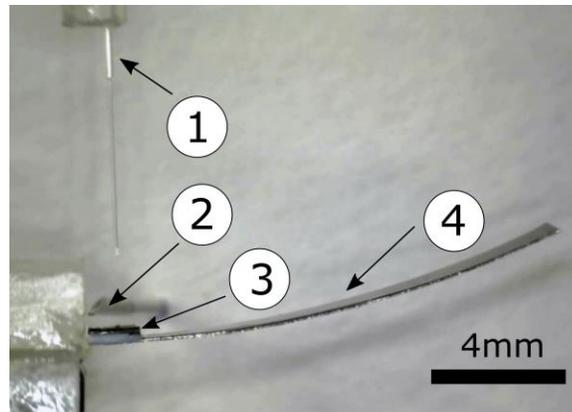
### 4.3 ACTUADOR FOTO-MECÁNICO DE Ni-Ti RECUBIERTO CON UN COMPUESTO DE CARBONO

Los efectos fototérmicos generados en los recubrimientos poliméricos permiten activar el efecto de memoria de forma simple (EMFS) y desarrollar también el efecto superelástico (ES) en una aleación de Ni-Ti. Como se mencionó en la sección 1.2.2, el doble efecto de memoria de forma (DEMF) se establece en la aleación de Ni-Ti por medio de un proceso de entrenamiento que involucra cambiar la temperatura del material para transformarlo de *martensita*  $\leftrightarrow$  *austenita* repetidamente durante un tiempo determinado (ver *Figura 1.10*) mientras se aplica una carga. El proceso de entrenamiento de un AMF permite que el material cambie de forma tanto en la fase de baja temperatura (martensita) como en la fase de alta temperatura (austenita). Así cuando la AMF se calienta entonces se produce el cambio de forma típico observado durante el EMFS (recuperación de la forma original del material). Luego, y por enfriamiento de la aleación, se va a producir un segundo cambio de forma, diferente al obtenido por calentamiento, y que está asociado a la fase martensítica que obliga al material a adoptar la forma o geometría impuesta durante el entrenamiento.

En este trabajo se exploró la capacidad de establecer el DEMF en una muestra de Ni-Ti, del mismo tipo de las muestras analizadas en las pruebas de flexión. El procedimiento de entrenamiento es bastante simple: primero la muestra de Ni-Ti se coloca en el probador mecánico para flexionarla por medio del actuador lineal de desplazamiento a la máxima distancia fijada para la prueba en *cantilever* (8 mm). El proceso de calentamiento-enfriamiento sobre el Ni-Ti se realizó mediante la activación y desactivación del láser de manera periódica (ver *Figura 4.6*). Se utilizó un generador de señales para modular la frecuencia de emisión del láser (10 mHz con ciclo de trabajo del 50%). La modulación del láser permite calentar a la muestra cuando el láser está encendido, y enfriarla a temperatura ambiente cuando el láser está apagado. Este proceso se realizó repetidamente durante 8 horas.



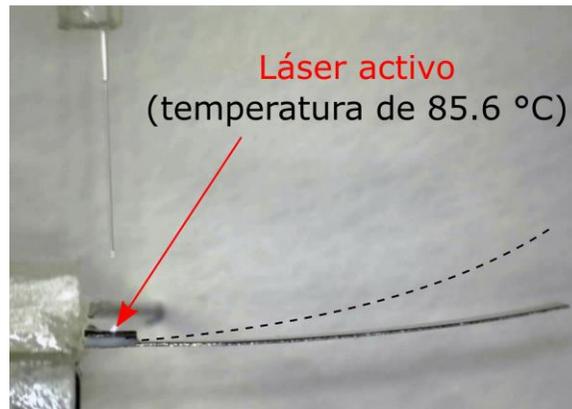
*Figura 4.6. Fuerza de restitución de la muestra de Ni-Ti registrada durante la activación y desactivación del haz láser para entrenar al material con memoria de forma. La muestra desarrolla la fuerza de restitución cuando el láser está activo (laser on) y cae cuando se desactiva el láser (laser off) por enfriamiento a temperatura ambiente de la aleación.*



a)



b)



c)

Figura 4.7. Doble efecto de memoria de forma (DEMF) establecido en la aleación de Ni-Ti por entrenamiento con radiación láser infrarroja. a) fotografía que muestra los elementos necesarios para observar el DEMF: Fibra óptica para calentar a la AMF (1), aguja de jeringa para bombear alcohol isopropílico para enfriar rápidamente a la aleación (2), recubrimiento foto térmico de NPC/PDMS (3), aleación de Ni-Ti entrenada (4). b) forma en curva adoptada a baja temperatura por la aleación de Ni-Ti entrenada. c) forma plana adoptada a alta temperatura del Ni-Ti cuando es calentada la aleación usando el efecto fototérmico del recubrimiento C1 (~85°C).

La *Figura 4.7* muestra el arreglo experimental utilizado para observar el DEMF en la muestra de Ni-Ti una vez entrenada. Por medio del DEMF la muestra de Ni-Ti se va a flexionar tan solo al enfriarse a temperatura ambiente. Luego cuando la muestra se calienta vía láser a máxima intensidad se observa la recuperación de su forma plana original. Al cambiar entre temperatura ambiente y alta temperatura se produce el cambio de forma.

Para visualizar el efecto que tendría reducir la temperatura en la aleación de Ni-Ti entrenada se utilizó alcohol isopropílico para disminuir la temperatura en la superficie del material cuando el láser está apagado; en este punto se bombeó el alcohol sobre el empotramiento de la lámina de manera continua. Como resultado la aleación de Ni-Ti se flexiona más rápido en comparación con el efecto visto durante el enfriamiento a temperatura ambiente sin ayuda del alcohol. Este método improvisado sirvió para comprobar únicamente las sospechas sobre una mejor capacidad de actuación cuando el material opera a baja temperatura.

Una manera de medir el desempeño de esta lámina entrenada es por medio de la fuerza de restitución que es capaz de desarrollar el material durante el calentamiento (ver *Figura 4.8*). El movimiento de oposición/relajación que realiza la muestra entrenada presenta características que le permiten funcionar como un actuador que conmuta entre dos estados o formas: un estado con forma en curva y otro con forma plana. La capacidad de carga del Ni-Ti en su forma plana va a presentar cambios al momento de incluir los recubrimientos de NPC/PDMS. Lo anterior debido a los efectos fototérmicos que generan alta temperatura para transformar al material en austenita, y lograr con ello un aumento en el esfuerzo crítico del material también.

Por motivos de practicidad la fuerza registrada en la *Figura 4.8* está expresada en términos de la potencia óptica (medida en mW) y no como intensidad óptica (en  $\text{mW}/\text{mm}^2$ ) pues se considera que el área irradiada no va a ser modificada cuando este prototipo actuador opere. La región lineal de operación del actuador (ajuste lineal de datos experimentales) genera una pendiente de  $0.12 \text{ mN}/\text{mW}$  para la muestra calentada sin recubrimiento, mientras que las pendientes para la muestras con recubierto C1 y C2 son  $0.20 \text{ mN}/\text{mW}$  y  $0.22 \text{ mN}/\text{mW}$ . Aparentemente no existe un cambio significativo en las pendientes para los casos que usan recubrimientos fototérmicos, ya que la diferencia entre uno y otro en términos de fuerza registrada es de apenas  $4 \text{ mN}$ . Contrariamente a lo esperado (mayor fuerza de restitución en la muestra que usa C1) ambos recubrimientos no se diferencian de manera marcada en una aleación entrenada.

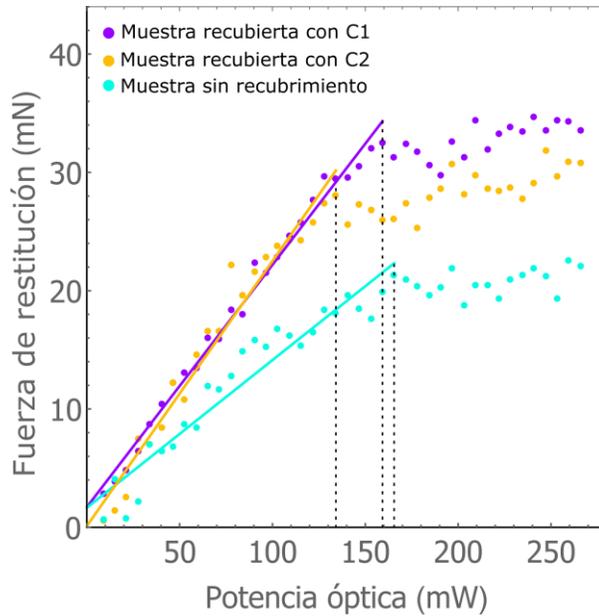


Figura 4.8. Fuerza de restitución desarrollada por la muestra de Ni-Ti entrenada que funciona como un actuador simple de dos estados o posiciones. La comparación de las pendientes a partir de los ajustes lineales de los datos experimentales permite estimar a grosso modo la eficiencia en la respuesta de este tipo de actuador en el rango lineal. Los valores de las pendientes obtenidas son de 0.1248 mN/mW para la muestra sin recubrimiento, de 0.2047 mN/mW para la muestra recubierta con C1 y de 0.2240 mN/mW para la muestra recubierta con C2. A pesar de que la respuesta para la muestra recubierta con C2 tiene ligeramente una mayor pendiente, la máxima capacidad de fuerza desarrollada es para la muestra que emplea el recubrimiento tipo C1 (~32 mN).

La capacidad de entrenar con luz una aleación con memoria de forma de Ni-Ti es algo que no ha sido reportado en la literatura. Sin embargo los resultados de esta última sección solo permiten comprobar que es posible establecer el DEMF usando un láser de baja potencia y que los recubrimientos fototérmicos generan una mejor respuesta sin diferenciarse C1 de C2 como era de esperar. Estos resultados son apenas el principio para lograr optimizar las características de la aleación entrenada con luz que dará origen a un actuador miniatura de Ni-Ti multipropósito, activado y controlado por luz.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró la activación térmica del efecto de memoria de forma (EMF) en una aleación de níquel-titanio (Ni-Ti) por medio de calentamiento inducido vía láser. Los resultados obtenidos demuestran que es posible cambiar la forma de este material inteligente empleando luz coherente de baja potencia; esto representa un primer paso hacia el desarrollo de un actuador/sensor que puede ser activado y controlado con señales de luz. Una de las ventajas de esta técnica se encuentra en la posibilidad de situar a la fuente de radiación en cualquier punto del material para activar el efecto de memoria de forma de manera local. Esta característica ofrece una mayor flexibilidad para el diseño de dispositivos que cambien de forma al interactuar con luz.

La utilidad de los recubrimientos fototérmicos utilizados como “calentadores” sobre la superficie de la aleación de Ni-Ti, es explotada en este trabajo para mejorar la respuesta mecánica de la aleación frente a la deformación sufrida. La interacción entre luz+recubrimiento y aleación con memoria de forma da como resultado una fuerza de oposición o de restitución contraria a la condición de carga impuesta por el ensayo de flexión en *cantilever*. La magnitud de la fuerza desarrollada está en función de la temperatura inducida por la radiación láser. Así, conforme incrementa la temperatura en el material (por arriba de la temperatura crítica de transformación  $A_s=42.9$  °C) incrementa la rigidez y por lo tanto se registra una mayor fuerza de oposición. Lo anterior es una consecuencia de aprovechar mejor la energía proveniente del láser para mejorar el proceso de calentamiento en el Ni-Ti; esto representa una mejor opción para transformar al material inteligente en comparación con la irradiación directa sobre el Ni-Ti.

En relación a lo anterior, internamente la estructura cristalina de la aleación metálica va a responder a la presencia de los recubrimientos fototérmicos durante la irradiación láser. La fracción volumétrica existente de austenita en el Ni-Ti se ve favorecida con el uso del compuesto polimérico de carbono llamado C1. Dentro de los casos analizados las muestras recubiertas con C1 desarrollaron una mayor capacidad de carga medida a través del valor de esfuerzo crítico ( $\sigma_c$ ), que es necesario para alcanzar el estado de deformación inducida por esfuerzo. Entonces, las propiedades ligadas a la austenita (fase de alta temperatura obtenida por calentamiento) se presentan de manera más marcada en las muestras que usaron C1 como recubrimiento fototérmico; dichas propiedades se observan en las gráficas obtenidas de esfuerzo contra deformación como una mayor elasticidad desarrollada y un mayor valor en el esfuerzo crítico de transformación. Los recubrimientos fototérmico colocados en la aleación de Ni-Ti son una alternativa de bajo costo y fácil preparación que puede ser utilizada para mejorar notablemente la respuesta mecánica del Ni-Ti.

Es necesario mejorar el procedimiento empleado para depositar los recubrimientos fototérmicos sobre el Ni-Ti para garantizar con ello una correcta y más uniforme adherencia entre las superficies que interactúan térmicamente. Esto es muy importante para garantizar una buena respuesta por parte de la aleación metálica durante su calentamiento. La posibilidad de embeber a la aleación de memoria de forma dentro del polímero con carbono (antes de ser curado) es una posible solución. Es necesario realizar pruebas para verificar la influencia mecánica de un recubrimiento completo o parcial (por ejemplo un anillo) sobre la aleación, ya que podría resultar en una especie de refuerzo mecánico que cambiaría la condición inicial de carga en el material con memoria de forma.

Finalmente, y a modo de resultado adicional, se consiguió “entrenar” una aleación con memoria de forma de Ni-Ti mediante pulsos de luz láser. Esta técnica no ha sido reportada en la literatura y posee características destacables como un método alternativo a lo que se conoce en la actualidad para entrenar a este tipo de materiales inteligentes. La capacidad de memorizar una segunda geometría o forma por parte de las aleaciones con memoria de forma está ligada al doble efecto de memoria de forma (DEMF). La prueba de concepto realizada fue exitosa, permitiendo establecer el DEMF por medio de calentamiento y enfriamiento de la muestra de manera periódica. Al final del proceso, el material fue capaz de memorizar la flexión impuesta durante el entrenamiento cuando está a temperatura ambiente el material; por otro lado al calentar al material este recuperó su forma horizontal. El material entrenado presenta cualidades que podrían ser explotadas para diseñar un actuador que puede conmutar entre dos estados dependiendo de la temperatura. Es necesario realizar un estudio particular para este caso, cuyo objetivo sea mejorar la velocidad de respuesta entre cada estado, la capacidad de carga del material, dimensiones óptimas del actuador, entre otras cosas.

Los resultados obtenidos hasta ahora son las bases para el diseño de un actuador miniatura de Ni-Ti con recubrimiento fototérmico activado y controlado por luz. Es decir, este trabajo brinda información sobre la capacidad de calentamiento que ofrece el recubrimiento fototérmico en función de la intensidad óptica aplicada, lo que significa disponer de un control de la temperatura (en el rango de 29 °C a 87 °C); en segundo lugar, se determinó el comportamiento mecánico de la aleación en función de la temperatura (curvas de esfuerzo contra deformación); esto permite situar al material dentro de rangos de operación donde las propiedades mecánicas están bien definidas. Finalmente la capacidad de entrenamiento de la aleación con memoria de forma mediante luz láser puede ser combinada con los resultados mencionados para dar origen a múltiples aplicaciones orientadas a dispositivos mecánicos u optofluídicos que busquen apoyarse en elementos inteligentes, los cuales puedan funcionar como sensor o como elemento actuador dentro de un sistema más complejo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. L. Sun, W.M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C.C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, "Stimulus-responsive shape memory materials: A review," *Materials & Design*, vol. 33, pp. 577-640, 2012.
2. J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, M. A. Gibson, "A review of shape memory alloys research, applications and opportunities," *Materials and Design*, vol. 56, pp. 1078-1113, 2014.
3. Yuanchang Liang, Minoru Taya, John Q Xiao and Gang Xiao, "Design of an inchworm actuator based on a ferromagnetic shape memory alloy composite," *Smart Materials and Structures*, vol. 21 (11), 2011.
4. E.T.F. Chau, C.M. Friend, D.M. Allen, J. Hora, J.R. Webster, "A technical and economic appraisal of shape memory alloys for aerospace applications," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438, pp. 589-592, 2006.
5. Devendra Patil, Gangbing Song, "Shape memory alloy actuated accumulator for ultra-deepwater oil and gas exploration," *Smart Materials and Structures*, vol. 25 (4), 2016.
6. L. Petrini, F. Migliavacca, "Biomedical Applications of Shape Memory Alloys," *Journal of Metallurgy*, vol. 2011.
7. S. Langbein, A. Czechowicz, "Problems and Solutions for Shape Memory Actuators in Automotive Applications," *Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*, vol.2, pp. 19-21, 2012.
8. Stents Fabrication: [www.memry.com/products-services/components](http://www.memry.com/products-services/components). Abril 2016
9. R. Pimentel-Domínguez, F. Sánchez-Arévalo, M. Hautefeuille, J. Hernández-Cordero, "Laser induced deformation in polydimethylsiloxane membranes with embedded carbon nanopowder," *Smart Materials and Structures*, vol. 22, 2013.
10. J. R. Vélez-Cordero, A. M. Velázquez-Benítez, J. Hernández-Cordero, "Thermocapillary flow in glass tubes coated with photoresponsive layers," *Langmuir*, vol. 30, pp. 5326–5336, 2014.
11. J. R. Vélez-Cordero, J. Hernández-Cordero, "Heat generation and conduction in PDMS-carbon nanoparticle membranes irradiated with optical fibers," *International Journal of Thermal Sciences*, vol.96, pp. 12-22, 2015.
12. J. R. Vélez-Cordero, M. G. Pérez-Zúñiga, J. Hernández-Cordero, "An optopneumatic piston for microfluidics," *LabChip*, vol. 15, 2015.
13. R. Pimentel-Domínguez, A. M. Velázquez-Benítez, J. R. Vélez-Cordero, M. Hautefeuille, F. Sánchez-Arévalo, J. Hernández-Cordero, "Photothermal Effects and Applications of Polydimethylsiloxane Membranes with Carbon Nanoparticles," *Polymers*, vol. 8(4), 2016.
14. G.E. Dieter, "Mechanical Metallurgy," McGraw-Hill. Third Edition 1986.
15. W.M. Huang, Z. Ding, C.C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali, "Shape memory materials," *Materials Today*, vol. 13, pp. 7–8, 2010.

16. D. Richerson, "Modern Ceramic Engineering. Properties, processing and use in design," Taylor and Francis, Third Edition, 2006.
17. K. Otsuka, C. M. Wayman, "Shape Memory Materials," *Cambridge University Press*, 1988.
18. Lai, Alan, Zehui Du, Chee Lip Gan, C. A. Schuh, "Shape Memory and Superelastic Ceramics at Small Scales," *Science*, vol. 341 (6153), pp.1505-1508, 2013.
19. L. Peponi, J. M. Kenny, "Shape Memory Polymers: properties, synthesis and applications," *Smart polymers and their applications*, 2004.
20. E. López-Cuellar, "Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte I," *Ingenierías*, vol. 5 (16), 2002.
21. E. López-Cuellar, "Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte II," *Ingenierías*, vol. 5 (17), 2002.
22. Bhattacharya K, "Microstructure of Martensite," *Oxford Materials*, 2003.
23. T.W. Duering, K. Bhattacharya, "The influence of the R phase on the Superelastic behavior of NiTi. Shape Memory Superelasticity", *Springer*, ASM International 2015.
24. K. Otsuka, X. Ren, "Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys," *Progress in Materials Science*, vol. 50 (5), pp. 511-678, 2005.
25. F.M. Sánchez Arévalo, "Estudio de la deformación en materiales policristalinos que presentan memoria de forma, mediante una técnica de análisis de imágenes". *TESIUNAM*, 2004.
26. Ying Liu J.K Boyles, Jan Gnazer, M. D. Dickey, "Self-folding of polymer sheets using local light absorption," *Soft Matter*, vol. 8 (6), pp. 1703-2044, 2012.
27. J. Loomis, Xiaoming Fan, F. Khosravi, Peng Xu, M. Fletcher, R. W. Cohn, B. Panchapakesan, "Graphene/elastomer composite-based photo-thermal nanopositioners," *Scientific Reports*, 2013.
28. F. Villermaux, M. Tabrizian, L.H. Yahia, M. Meunier, "Excimer laser treatment of NiTi shape memory alloy biomaterials," *Applied Surface Science*, vol. 109/110, pp. 62-66, 1996.
29. Z. D. Cui, H. C. Man, X. J. Yang, "Characterization of the laser gas nitride surface of Ni-Ti shape memory alloy," *Applied Surface Science*, vol. 208-209, pp. 388-393, 2003.
30. S. Zaidi, F. Lamarque, J. Favergeon, O. Carton, C. Prella, M. Lejeune, A. Zeinert, "Wavelength-Dependent Remote Power Supply for Shape Memory Alloys," *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, vol. 21, 2010.
31. S. Zaidi, F. Lamarque, J. Favergeon, O. Carton, C. Prella, "Wavelength-Selective Shape Memory Alloy for Wireless Microactuation of a Bistable Curved Beam," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 58 (12), 2011.

32. S. Zaidi, F. Lamarque, C. Prella, O. Carton, A. Zeinert, "Contactless and Selective energy transfer to a bistable micro-actuator using laser shape memory alloy," *Smart Materials and Structures*, vol. 21, 2012.
33. D. Avirovik, A. Kumar, R. J. Bodnar, S. Priya, "Remote light energy harvesting and actuation using memory alloy-piezoelectric hybrid transducer," *Smart Materials and Structures*, vol. 22, 2013.
34. Z. Hu, B. R. Kanth, R. Tamang, B. Varghese, CH. Sow, P. K. Mukhopadhyay, "Visible microactuation of a ferromagnetic shape memory alloy by focused laser beam," *Smart Materials and Structures*, vol. 2012.
35. Mide Technology. Shape Memry Alloy Starter Kit: [www.mide.com](http://www.mide.com). Enero 2014.
36. *JCPDS cards. International Centre of Diffraction Data. 2004*
37. International Tables of Crystallography. Space-group symmetry. *Volume A*, 2005.
38. Uchil J., Braz Fernandes F. M., Mahesh K.K. "X-ray diffraction of the phase transformations in NiTi shape memory alloy" *Materials Characterization*, vol. 58 (2007), 243- 248.
39. J. Zurbitu, S. Kustov, A. Zabaleta, E. Cesari, J. Aurrekoetxea, "Thermo-Mechanical Behavior of NiTi at Impact", *Shape Memory Alloys*, 2010.
40. Memory-Metalle GmbH. Selected Properties of NiTi-based Alloys. Info-sheet No. 4.
41. A.C. Ugural, S.K. Fenster, "Advanced Mechanics of Materials and Applied Elasticity," *Prentice Hall. Fifth Edition* 2012.
42. Yinong Liu, Hong Yang, "Strain dependence of the Clausius–Clapeyron relation for thermoelastic martensitic transformations in NiTi," *Smart Materials and Structures*, vol.16, pp. S22-S27, 2007.