

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA MEDIANTE
MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Físico. EDWIN FERNANDO MENDOZA CARREÑO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2012

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA MEDIANTE
MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Físico. FERNANDO MENDOZA CARREÑO

Trabajo de investigación para optar al título de
Magister en Física

Director
Dr. Arturo Plata Gómez

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2012

Este trabajo se lo dedico a mi padre Edwin Fernando Mendoza B; quien con todo su amor me brindo un buen consejo y dio una voz de aliento en los momentos oportunos.

*También quiero dedicar este trabajo, de manera especial:
A mi querida esposa Blanca Isabel Ortega quien me da la fortaleza para seguir adelante, me ayuda y me comprende todos los días de nuestra vida. A María Gabriela Mendoza; quien con sus sonrisas ilumina nuestro hogar.*

A mi ángel Gabrielito, porque su existencia fue el pilar del amor entre tu mamá y tu papá.

Gracias por estar junto a mí.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todas las cosas y por todos los buenos y malos momentos, porque gracias a ellos puedo superarme como persona. También, Agradezco a mi director de tesis, **Dr. Arturo Plata Gómez** la guía, asesoría y la oportunidad que me dio al formar parte de su grupo de investigadores, con lo cual fue posible desarrollar el presente proyecto de grado.

De una manera muy especial, agradezco a todos los integrantes del Grupo de Óptica y Tratamiento de Señales por los consejos y asesorías que recibí durante aquellos momentos difíciles.

Muchas gracias

CONTENIDO

	Pagina
INTRODUCCIÓN	12
1. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA - AFM	13
1.1. PARTES DE UN AFM	14
1.2 AFM EN EL MODO CONTACTO	16
1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE AFM	17
1.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA POR FUERZA LATERAL (LFM).....	20
1.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA EN MODO DE NO CONTACTO (NC- AFM)	23
1.6 NANO-METROLOGÍA DE SUPERFICIES MEDIANTE AFM	27
2. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA	31
2.1 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA	31
2.1.1 ANÁLISIS MICROSCÓPICO	31
2.1.2 ANÁLISIS MACROSCÓPICO	34
2.2 APLICACIONES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA	35
2.2.1 BIOCOMPATIBILIDAD DEL NITI	36
3. ANALISIS EXPERIMENTAL	38
3.1 SOPORTE	38
3.2 VALIDEZ DE LOS DATOS	39
3.3 FORMATO DE LAS IMÁGENES	39
3.4 TOMA DE DATOS	40
3.5 ANÁLISIS DE DATOS.	42
3.5.1 RUGOSIDAD	44
3.5.2 MICRO-PLACAS	47
3.5.3 DESPLAZAMIENTOS	48
CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES	52
BIBLIOGRAFIA	53

LISTA DE FIGURAS

	Pagina
Figura 1. Microscopio de Fuerza Atómica CP-II. AFM ubicado en la sede de Guatiguara de la Universidad Industrial de Santander.....	14
Figura 2. (a) Imagen SEM de una punta de AFM, (b) cantiléver [47].....	16
Figura 3. Imagen tomada en modo de contacto por microscopia de fuerza Atómica [1].....	17
Figura 4. Imágenes de AFM de hidroxilamonio hidratado de cloruro [1].....	18
Figura 5. Imágenes de AFM de fotolizarse 9-chloroanthracene con vistas rotadas de 30° (a) y 120° (b) [1].....	19
Figura 6, Un PSPD cuatro celdas (a) y un PSPD bcell (b) [47].....	20
Figura 7, Respuesta en voladizo de cambio en la topografía con la correspondiente AFM y LFM rastros de la señal [47].....	21
Figura 8, Respuesta a los cambios en voladizo coeficiente de fricción y la topografía, y las correspondientes AFM y LFM rastros de la señal [48]	23
Figura 9, curva de fuerza de interacción Versus Distancia [47]	24
Figura 10, curva de respuesta para un cantiléver [47]	26
Figura 11, curva del modo intermitente [47].....	27
Figura 12, estructuras tipo volcán en dos visuales diferentes [1].....	28
Figura 13, estructuras tipo isla [1]	28
Figura 14, estructura tipo cráter [1]	29
Figura 15, estructuras tipo piscina [1]	29
Figura 16, estructura tipo prima de forma bidimensional [1]	30
Figura 17, estructuras en forma de Fisura [1]	30
Figura 18, Diagrama transformación fase martensítica a fase austenita	32
Figura 19, Diagrama transformación fase martensita a fase austenita	33
Figura 20, Estructura BCC	33

Figura 21, histéresis de los materiales con memoria de forma según los cambios de temperatura.....	34
Figura 22, a) Ilustración interna del soporte, b) vista superior del soporte terminado	38
Figura 23, representación tridimensional [49]	39
Figura 24, información dentro del formato HDF de las imágenes [49]	40
Figura 25, vista de la ubicación del cantiléver en la muestra y dirección de la compresión	41
Figura 26, secuencia de imágenes a diferentes tamaños de zona de muestreo [49]	42
Figura 27, imagen tomada a 10 μ m. derecha estado inicial e izquierda con estímulo externo [49].....	43
Figura 28, transformación de fase al aplicar una fuerza externa [49].	44
Figura 29, análisis de la rugosidad [49]	46
Figura 30, curva de rugosidad Vs Compresión	46
Figura 31, imágenes tomadas en NC-LFM [49]	47
Figura 32, profile de una imagen de LFM [49]	47
Figura 33, profile de una micro-placa de Ni-Ti [49]	48
Figura 34, (a) Estado inicial del capilar de Ni-Ti. (b) imagen del estado de la superficie después de aplicada la deformación. (c) Pico de correlación [49].....	49

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA*

AUTOR: EDWIN FERNANDO MENDOZA CARREÑO**

PALABRAS CLAVES: MEMORIA DE FORMA, MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA, RUGOSIDAD, DESPLAZAMIENTOS, MICROPLACAS.

RESUMEN: En este trabajo de investigación se caracterizó una aleación de níquel y titanio mediante la utilización de un microscopio de fuerza atómica (AFM). En este tipo de aleaciones los átomos ubicados en la red cristalina del material, cambian de posición al aplicarle un estímulo externo (compresión), quedando deformado. En cuanto, le aplicamos otro estímulo (temperatura, corriente, etc) diferente al primero, el material puede volver a su estado original. A esta propiedad Física se denomina memoria de forma.

Entonces, basados en la información suministrada por el microscopio de fuerza atómica (AFM) en el modo de contacto y con una región de muestreo de 10 x 10 micras, se determinaron los desplazamientos que presenta la superficie de la muestra. Lo anterior, es logrado mediante la correlación de pequeñas regiones características sobre la imagen del material. También, reduciendo la región de muestreo a 1 x 1 micra, se pudo determinar la rugosidad del material, la cual aumenta inicialmente para luego ir disminuyendo hasta una posición estable. Por otra parte, aplicando la técnica de microscopía de fuerza lateral (LFM) y con una región de muestreo de 10 x 10 micras se obtuvieron imágenes en donde se puede observar que las transformaciones martensíticas ocurren mediante la agrupación de micro-islas, ya que con esta técnica podemos diferenciar dos estados del material por los cambios en el coeficiente de rozamiento.

*Trabajo de Investigación

**Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Dr. Arturo Plata Gómez (Director).

ABSTRAC

TITLE: CHARACTERIZATION OF SHAPE MEMORY MATERIALS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY*

AUTHOR: EDWIN FERNANDO MENDOZA CARREÑO **

KEYWORDS: SHAPE MEMORY, ATOMIC FORCE MICROSCOPY, ROUGHNESS, DISPLACEMENT, MICRO-PLATE.

ABSTRACT: In this research work characterized a nickel-titanium alloy using atomic force microscopy (AFM). In this type of alloy, the atoms on the lattice of the material change of position by applying an external stimulus (compression), being deformed. As, we apply other stimuli (temperature, current, etc.) other than the first, the material can return to its original state. This property is called Physical shape memory.

Then, based on information provided by the atomic force microscope (AFM) in contact mode and with a sampling region of 10 x 10 microns, were measured displacements presenting the sample surface. This is achieved by correlating small regions on the image characteristics of the material. Also, reducing the sampling region to 1 x 1 micron, it was determined the roughness of the material, which increases initially and then tapering to a stable position. Moreover, applying the technique of lateral force microscopy (LFM) and with a sampling region of 10 x 10 micron images were obtained where one can see that the martensitic transformations occur by grouping micro-islands, as with this technique can distinguish two states of material changes in the coefficient of friction.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo se centra en realizar un análisis microscópico de transformaciones martensíticas de las aleaciones de Níquel Titanio cuando son sometidas a fuerzas de compresivas. Este tipo de materiales son importantes debido a que poseen una propiedad llamada memoria de forma. Las transformaciones son proporcionadas por cambios en su red cristalina y se pueden observar cuando el material se somete a cambios de temperatura o son sometidos a fuerzas externas.

Para llegar a caracterizar los cambios que se presentan en la superficie de la muestra es necesario contar con un microscopio con resolución de nanómetros. El microscopio de fuerza atómica (AFM) puede obtener información de la topografía con una resolución por debajo de los micrómetros en el eje z o en las alturas con el uso de piezo eléctricos de alta precisión. Podemos agregar, que los AFM pueden funcionar de tres diferentes formas: contacto, no contacto y modo intermitente. El modo de contacto puede brindar información acerca del coeficiente de rozamiento del material si usamos el AFM en fuerza lateral, el cual analiza los cambios laterales que se producen en la punta.

En este libro se parte de la explicación del funcionamiento, alcances de la microscopia de fuerza atómica y los diferentes modos de operación, como lo son los modos de contacto, contacto en fuerza lateral y no contacto. Justo después, se hace un análisis de las variadas formas que se pueden encontrar en las superficies de diferentes materiales como lo son los conos, las islas, los cráteres y los hoyos tipo piscina entre otros. También, podemos encontrar un capítulo en donde se explica la forma en que se comporta las aleaciones con memoria de forma desde una perspectiva macroscópica y microscópica respectivamente. Por último, se encuentra el análisis de las imágenes obtenidas en el GOTS (Grupo de óptica y tratamiento de señales) en la sede de Guatiguara (Piedecuesta, Santander, Colombia) de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

Las imágenes a trabajar están por debajo de las 10 μm , la cual es la región encontrada en diferentes publicaciones y textos para hacer análisis de datos relacionados con las superficies. También, se realiza un análisis de los cambios en la rugosidad del material para ver cómo afecta el cambio de fase martensítico a la superficie. En otros análisis, podemos encontrar como las transformaciones de fase ocurren mediante la agrupación de material en forma de trapecios alargados como micro-islas irregulares.

1. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA - AFM

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es también conocida como microscopía de fuerza (SFM). La comunidad científica se interesó en los múltiples usos del AFM para el estudio de las superficies a grandes rangos de exploración sólo en 1990 [2-5], y se tardó dos años más para que estos primeros resultados fueran aceptados y publicados [6-8].

Las principales mediciones se han realizado en objetos biológicos de gran tamaño tales como células enteras, bacterias, etc [9, 10]. Sin embargo, los autores de estos estudios sólo estaban interesados en las características más pequeñas (< 50 nm de altura) de las superficies que pueden ser resueltas. Las primeras topografías de AFM en tres dimensiones con evaluación de la escala z fueron hechas para un implante dental [11], marcas de desgaste en un mono cristal de silicio [12], el bromuro de plata y cristales cúbicos [13]. Como todas las microscopías de barrido por sonda (SPM), la AFM trabaja mediante la exploración con una punta (o más general, una sonda) muy cerca de la superficie de la muestra. Esta funciona mediante la medición de fuerzas de atracción o de repulsión entre la punta y la muestra en el modo de altura constante o fuerza constante. Lo más importante son la resolución y la manipulación atómica, pero la mayoría de las aplicaciones prácticas están ligadas al movimiento micrométrico en el plano x/y y manométrico en el eje z [1].

El primer microscopio de fuerza atómica (AFM) se hizo en 1986. Es de tipo dinámico con la vibración vertical de la punta [14]. Sin embargo, los primeros instrumentos comerciales (desde 1989) eran estáticos, la fuerza era de contacto. Los AFM con una vibración horizontal de la punta y con un control de distancia se desarrollaron en 1992 [15, 16]. La AFM en modo dinámico encontró una nueva aplicación con la comercialización de los modos contacto y el modo de no contacto de los AFM [17, 18]. Otras propiedades de superficie, tales como fuerzas de rozamiento, la elasticidad de la muestra, de adhesión o diferencias químicas por la fuerza lateral y torsión del detector, modulación de la fuerza, la modulación de frecuencia, y la fase de proyección de imagen están disponibles. Nano estructuras magnéticas son analizadas por microscopía de fuerza magnética (MFM) usando puntas recubiertas de una capa ferro magnética de unos pocos nm de espesor, la mayoría de las aplicaciones de MFM están en la industria de medios de almacenamiento [1].

Prácticamente todas las superficies sólidas de las ramas de la ciencia, la industria, la medicina, la vida cotidiana son accesibles a realizar investigación a nivel nanoscópico con información sin precedentes. La resolución que se tiene es

mucho mayor que con un microscopio convencional y la información en las tres dimensiones es otro rasgo distintivo y el más importante de la AFM. También, complementa la microscopía electrónica y aumenta las posibilidades de estudio, ya que no requiere tratamiento de superficies y es capaz de realizar mediciones en condiciones ambientales [1].

Sin embargo, estas técnicas son más fáciles de utilizar e interpretar, ya que el rendimiento está directamente ligado a la interacción entre la punta y la muestra o de la constante de amortiguamiento del cantiléver para la medición de la topografía. Por estas razones, el modo contacto es el más adecuado para superficies ásperas y muy áspera, ya que generalmente son las que se presentan en las muestras del mundo real.

1.1. PARTES DE UN AFM

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento relativamente simple y versátil. La figura 1 muestra un Nanoscope-II (DI-Veeco) o CP-II con una banda anti-vibración de goma para la protección de montaje. También está disponible en versión multimodo para varias técnicas de exploración.

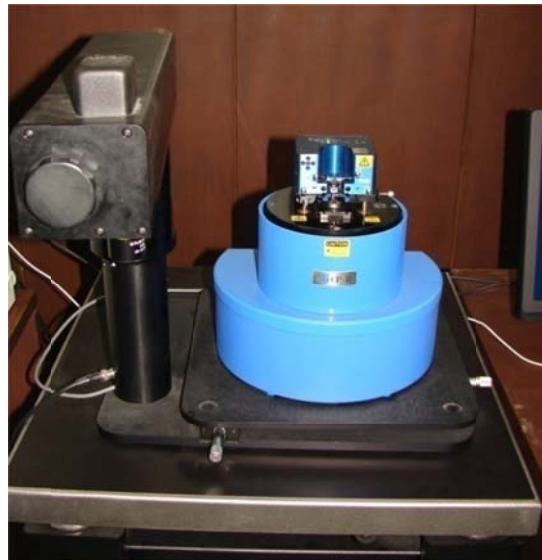


Figura 1. Microscopio de Fuerza Atómica CP-II. AFM ubicado en la sede de Guatiguara de la Universidad Industrial de Santander

Las piezas necesarias son: tres piezoeléctricos x , y y z que se acciona por separado, los dos primeros x/y tienen un movimiento macro, el piezo z se puede controlar con extrema precisión, de modo que las distancias atómicas se pueden medir. La muestra se ubica sobre los piezoeléctricos x,y,z [21, 22]. La luz de un diodo láser se centra en el extremo del cantiléver; esta es reflejada por un espejo a un sensor que permite obtener la señal para la retroalimentación (información topológica) para el mantenimiento de la fuerza. La punta escanea la muestra obteniendo un conjunto de datos a pasos discretos a través de un convertidor analógico-digital.

Una computadora reconstruye la imagen de la topografía tridimensional a partir de la matriz de datos. El software agrega color a la imagen, el contraste debido a la altura, y la iluminación. Los instrumentos comerciales se suministran con todos los valores de calibración de los piezoeléctricos, y suministran diversas técnicas de SPM, así como manuales instrucción y software para impresión de imágenes. También, vienen con piezos diferentes los cuales utilizan rangos de exploración en el plano x/y de 1×1 micras hasta 200×200 micras y rangos de z hasta de 15 micras. Una serie de hardware y software son instalados para la linealización y la corrección de la histéresis de los piezoeléctricos. Por otra parte, los materiales piezoeléctricos con baja histéresis están disponibles [23]. La calibración deberá comprobarse periódicamente con rejillas para la anchura y altura conocidas.

Los cantiléver recientemente desarrollados combinan matrices con diferentes tipos de puntas, por ejemplo, matrices de 2×1 micro fabricadas han sido utilizadas con éxito para toma de imágenes en paralelo (con actuadores integrados de indemnización de las diferencias de altura entre las dos puntas) y secuenciales (Tirando de la punta inactiva por un actuador térmica) para la prueba de rejillas de altura constante, fuerza constante (un actuador integrado de dirección z movimiento de retroalimentación mantiene la fuerza de interacción entre la punta y la muestra a ser constante durante la exploración), y el modo de contacto [24].

Las imágenes obtenidas mediante AFM deben ser cuidadosamente tomadas para evitar inconcluencia en los datos. Por ejemplo, las superficies con alta rugosidad deben tener un barrido de entre 0,25 y 0,35 Hz, mientras que las superficies altamente planas pueden tener barridos de 0,5 y 0,7 Hz. Lo anterior, es debido a la geometría del cantiléver, por lo que pueden ocurrir saltos en la toma de los datos con pérdida de información [1].

Las puntas de AFM suelen ser micro fabricadas como conos de silicio o pirámides de cuatro lados de nitruro de silicio, esta última con una gran durabilidad, las cuales están disponibles en el mercado montadas en cantiléver con constantes elásticas de 0.05 a 1.5 Nm^{-1} para el AFM de contacto y 40 a 80 Nm^{-1} para

aprovechar el modo de vibración de los AFM. Una amplia gama de cantiléver para AFM están disponibles comercialmente. Los de uso más frecuente son los de silicio sobre todo de larga duración que son micro fabricados por deposición de vapor [1].

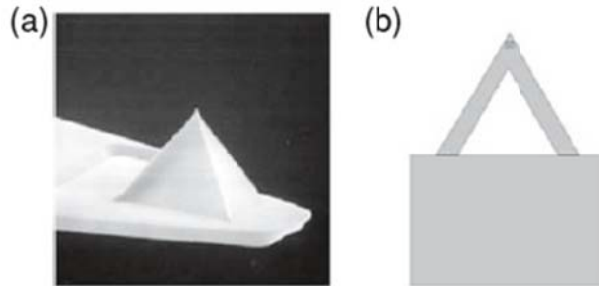


Figura 2. (a) Imagen SEM de una punta de AFM, (b) cantiléver [47]

La figura 2 muestra una imagen SEM de una punta de nitruro de silicio (a) y un cantiléver triangular (b). Las puntas de nitruro de silicio tiene una geometría bien definida, con paredes muy lisas con ángulos de inclinación de $54,7^\circ$. El ángulo entre los bordes opuestos es de 90° y entre caras opuestas $70,5^\circ$. Esto, significa que la pendiente de la topografía no debe exceder los 55° ó 45° cuando la punta está trabajando de frente o de lado respectivamente [19]. El ángulo del cantiléver se suma a una pendiente ascendente y resta de una pendiente descendente. Por lo tanto, mediciones separadas en avance y retroceso de la reacción de la punta son útiles para ciertos estudios.

1.2 AFM EN EL MODO CONTACTO

El modo contacto del AFM se ejecuta prefijando una fuerza para la interacción punta-muestra, por lo general en una gama de fuerzas atractivas (rango repulsivo para la resolución atómica). Las principales fuerzas presentes son de Van der Waals, electrostáticas, hidrófobas, hidrófilas, y capilares. En este trabajo no entramos en una discusión de contacto único con un átomo, o sea, de resolución atómica y la interpretación de tales imágenes; sino tratamos sólo el rango nanométrico (no subnanométrico). Si bien la separación de las distintas fuerzas puede ser útil, un enfoque empírico cualitativo podría ser suficiente para las aplicaciones prácticas (por ejemplo, la influencia de la humedad, etc). La mayoría de las mediciones en modo contacto AFM están hechas en condiciones ambientales. La resolución vertical que posee el AFM puede resolver estructuras en el rango de las mono capas moleculares incluso de superficies irregulares [1].

Por una parte, realizar mediciones en células debe limitarse a los estudios de disolución, cristalización, (electroquímico) corrosión, y similares. Por otra parte, las muestras que están en contacto constante con líquidos, como por ejemplo las células vivas, muestran resultados favorables medidos ambientes biológicos controlados. En el uso práctico del AFM, no tendremos una superficie ideal, pero la superficie natural con todas sus deficiencias pueden ser resueltas, tales como impurezas de óxido y las capas de agua, en su caso. Sin embargo, también puede ser importante para rastrear los efectos en la superficie debido a la tensión o de otro tipo modificación como una precisión. También las superficies artificiales, como polímeros de plástico puede llegar a ser deteriorados, por la hidratación, contaminantes en el medio ambiente, irradiación o del revestimiento de PVD para la protección de superficies. Un ejemplo es la figura 3, que muestra la topografía de la sílice en tereftalato de polietileno (PET) que es ampliamente utilizado en los envases de bebidas [20].

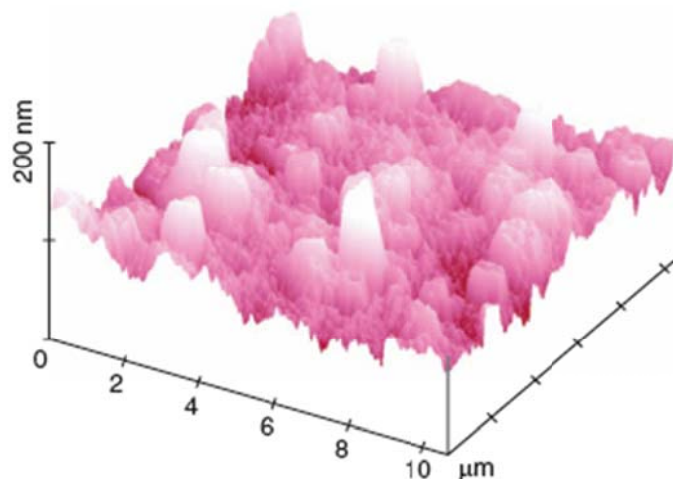


Figura 3. Imagen tomada en modo de contacto por microscopia de fuerza Atómica [1]

1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE AFM

Las mediciones en AFM realizadas sobre superficies sin tratar son representadas con vistas tridimensionales de la superficie en lugar de las proyecciones de primera vista o de forma bidimensional. Esto es necesario para la evaluación de la calidad y la detección de posibles daños en algunas regiones de la muestra. Las imágenes de AFM de grandes características y exploraciones de regiones escarpadas son posibles en el modo de fuerza constante. Los controles de la información se obtienen fácilmente con una imagen en perspectiva, mientras que las proyecciones en dos dimensiones pueden ocultar numerosas deficiencias. En particular, no existe asimetría debido a la punta, puede existir una asimetría

debido a la inclinación del soporte, lo que hace la disminución de los efectos de la punta. Una prueba de la validez de los resultados es proporcionada por la comparación de las imágenes en perspectiva a 0° y rotación de una 90° (Además del ángulo de paso) y nuevas orientaciones [1].

Dos ejemplos para analizar: el primero es el hidroxilamonio hidratado de cloruro el cual presenta en su imagen conos grandes y con una frecuencia fácil de observar y el segundo son témpanos de mono cristales de 9-chloroanthracene [25]. Para el primer ejemplo tenemos la figura 4, en la cual se observan diferentes perspectivas de la misma región de muestreo. Los conos en la figura 4a y 4b son casi simétricos y con un aspecto similar por todos lados. Sin embargo, la imagen no puede ser libre de errores en el fondo, lo que significa que en realidad son más grandes y más altos en las regiones más profundas.

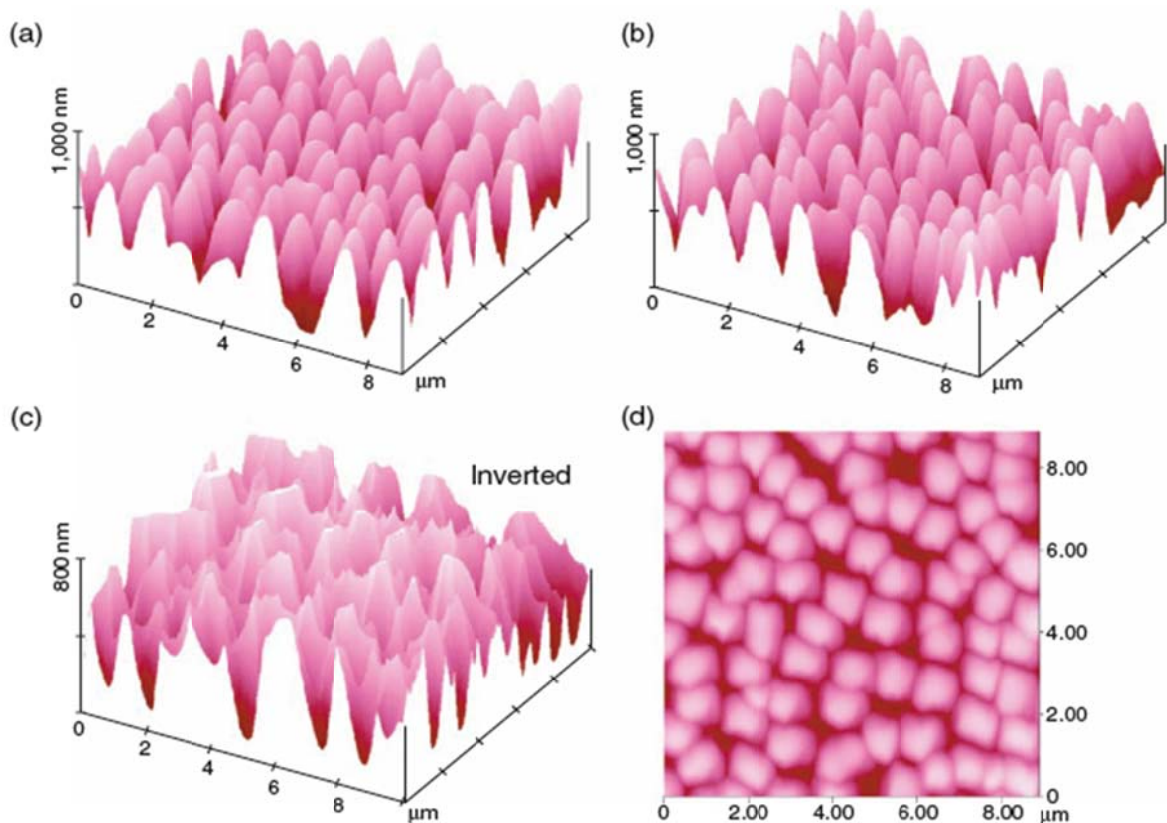


Figura 4. Imágenes de AFM de hidroxilamonio hidratado de cloruro [1]

El cálculo de la inversión de la imagen resulta en una fácil comprobación. La figura 4c revela aristas debido a que la punta no llega al fondo de la muestra. Dicha información no se puede obtener de la proyección horizontal, la cual oculta todos estos hechos importantes.

Sin embargo, la imagen 4d es útil para el recuento de las características y la evaluación de formas bidimensionales. También, cabe decir que los conos en la figura 4 (a) o (b) presentan alturas de hasta 800nm y no muestran asimetrías derivadas de escaneo u otras deficiencias derivadas de la punta. Sin embargo, sólo la parte superior de los conos son libres de convolución punta-muestra. Las estructuras en la parte inferior de la imagen invertida muestra los efectos de los límites geométricos de la AFM en el modo de contacto con una punta de forma piramidal. Por lo tanto, la inversión de la imagen es otro valioso medio para validar las imágenes tomadas. La estabilidad de la imagen es el resultado de ajustes apropiados de todos los parámetros en la exploración.

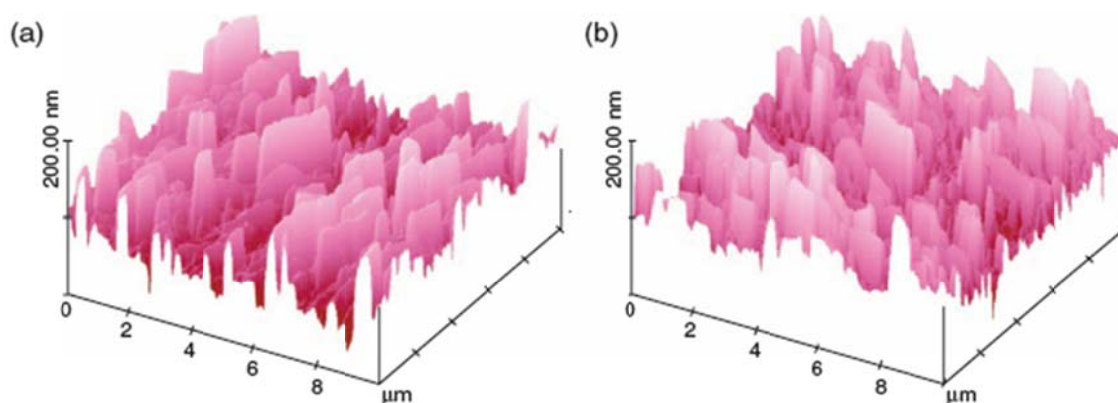


Figura 5. Imágenes de AFM de fotolizarse 9-chloroanthracene con vistas rotadas de 30° (a) y 120° (b) [1]

También los témpanos (prismáticos) en la figura 5a y la figura 5b son distorsiones debidas a la exploración de la punta ya que a pesar de su agudeza y con pendientes de 41° , -44° , 39° y -42° en lados opuestos no puede llegar a todas las regiones de la muestra. La altura de los témpanos es válida y no puede haber duda acerca de la validez de las formas de estas características con la excepción de cerca a sus base, donde los témpanos debe ser más delgados [25].

Las imágenes tomadas en las figuras 5a, 5b, 6a y 6b no muestran grandes cambios debido a la rotación, haciendo valida la información allí presentada. También, se puede hacer una verificación de ida y vuelta en la toma de imágenes para ver si hay cambios en la misma toma. La forma, la velocidad y la dirección de rastreo también pueden cambiarse para mejorar la información que se obtiene [1].

1.4 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA POR FUERZA LATERAL (LFM)

La Microscopía de fuerza lateral (LFM) es una extensión del modo de contacto que puede proporcionar información adicional sobre la superficie de la muestra mediante la medición de la inclinación lateral del cantiléver (representado por la señal LFM), así como la flexión vertical (representado por la señal de Topografía).

Cuando se opera el CP-II en modo de LFM, se pueden obtener simultáneamente datos de AFM y LFM en los recorridos de avance y retroceso del escáner. Esto nos sirve para distinguir la información del coeficiente de fricción y topografía de la muestra. El instrumento está equipado con un sistema que detecta los cambios en el cantiléver en cualquier dirección, ya sea de forma vertical o de forma lateral. En el modo de contacto, sólo se mide la flexión vertical del cantiléver, lo que representa cambios en la topografía de la muestra. Mediante la medición de la flexión lateral (o torsión) del cantiléver, podemos controlar los movimientos que surgen de las fuerzas en el cantiléver que son paralelas al plano de la superficie de la muestra. Dichas fuerzas pueden deberse a cambios en el coeficiente de fricción de una región en la superficie de la muestra o de inicios de los cambios en la topografía [48].

Al igual que con el modo de contacto, el modo LFM utiliza un sistema de detección de haz de rebote, que emplea el foto detector sensible a la posición (PSPD) para medir la curvatura del cantiléver. En el modo de contacto, la PSPD se utiliza en una configuración bcell (dos celdas), para detectar la desviación vertical. En el modo de LFM, el PSPD se utiliza en una configuración de cuatro celdas con el fin de detectar tanto la desviación lateral y vertical del cantiléver. La Figura 6 muestra un PSPD de cuatro celdas y un PSPD bcell [48].

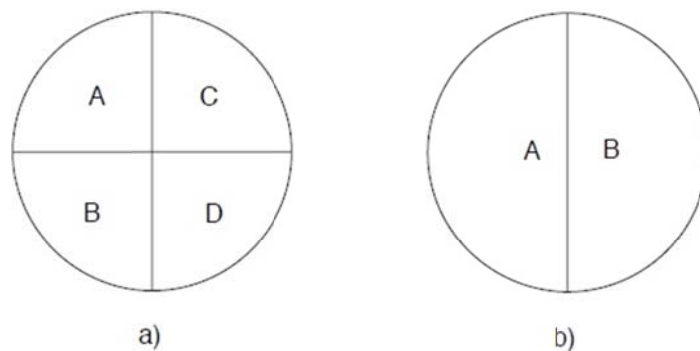


Figura 6, Un PSPD cuatro celdas (a) y un PSPD bcell (b) [47].

La información topográfica está representada por la desviación vertical del cantiléver, que se mide como la diferencia entre las señales de los cuadrantes de

la izquierda y derecha de la PSPD de cuatro celdas. Esta diferencia en la señal que se denomina el "A-B" de la señal, en referencia a las dos mitades de un bcell PSPD en CAFM, y está representado por:

$$-$$
(1)

La información del coeficiente de fricción (la señal LFM) está representada por la desviación lateral del cantiléver, que se mide como la diferencia entre los cuadrantes superior e inferior del PSPD de cuatro celdas:

$$-$$
(2)

La figura 7 ilustra cómo un cantiléver responde a los cambios en la topografía, y la forma en que la respuesta se correlaciona con el resultado de LFM. El movimiento vertical de la muestra se representa como un cambio en la posición vertical del cantiléver. Mientras, que el movimiento lateral se representa como un cambio en el ángulo de la punta con respecto a la horizontal. La figura 7-a muestra como un cambio en la topografía de la muestra crea cambios tanto verticales como laterales en la posición del cantiléver. El componente lateral no se registra para el Imagen de AFM, que sólo supervisa la flexión vertical de la muestra. Figura 7-b muestra la señal de AFM de la cual se derivaba la topografía de la muestra. Por otra parte, la figura 7-c muestra la señal LFM que se obtiene cuando se está trabajado con un mismo material [48].

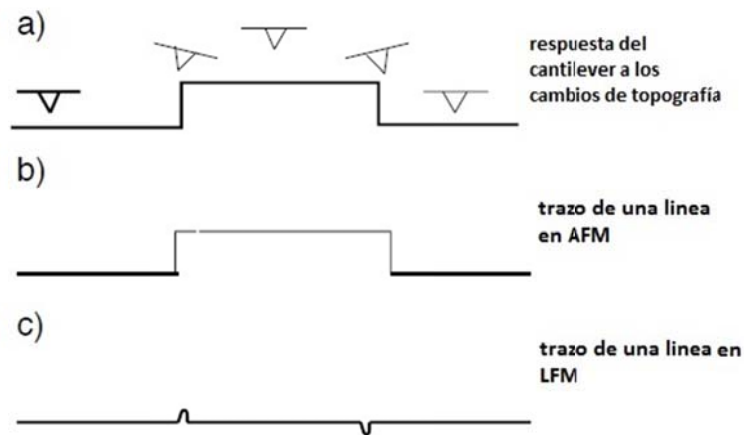


Figura 7, Respuesta en voladizo de cambio en la topografía con la correspondiente AFM y LFM rastros de la señal [47]

La figura 8 ilustra como un cambio en el coeficiente de fricción de la muestra causa en el cantiléver una inclinación a la derecha para un análisis que se toma de izquierda a derecha. Si el análisis se toma de derecha a izquierda, como se ilustra en la figura 8-b, las curvaturas en el cantiléver a la izquierda de su paso por el cambio en el coeficiente de fricción. Un cambio en la topografía hace que el mismo tipo de flexión del cantiléver se ilustra en la Figura 7. La figura 8-c muestra una señal de AFM de la superficie de la figura 8-a: los datos sólo reflejan el cambio en la topografía de la muestra. La figura 8-d muestra la señal LFM que se traza de un análisis tomado de izquierda a derecha. Mientras que la figura 8-e muestra la señal LFM trazada un análisis tomada de derecha a izquierda. La figura también muestra que la señal LFM solo cambia significativamente cuando hay cambios en la fricción, pero no para el cambio en la topografía. Cambios en la topografía aparecer en una imagen LFM como regiones adyacentes oscuro/brillante [48].

Los datos de AFM y los datos de LFM trabajados de forma simultánea proporcionan información complementaria para las investigaciones. Al monitorear la señal LFM, se puede identificar la contribución de la flexión lateral en el cantiléver a una imagen de AFM [48]. Cuando se toma una imagen, se puede especificar si se desea que el análisis se haga en dirección X o Y (horizontal o vertical). Para una imagen se están tomando las trazas del escáner se hacen hacia adelante y atrás sobre cada línea de exploración, y luego avanza a la siguiente línea en la dirección de barrido lento. Una vez que haya seleccionado una exploración rápida de dirección, también puede especificar si desea ver los datos recogidos de la barra hacia adelante o hacia atrás del escáner. Por ejemplo, si usted elige una placa magnética, usted puede optar por ver los datos recogidos en el barrido de derecha a izquierda del escáner, o desde el barrido de izquierda a derecha del escáner, o desde las direcciones de barrido ambos [48].

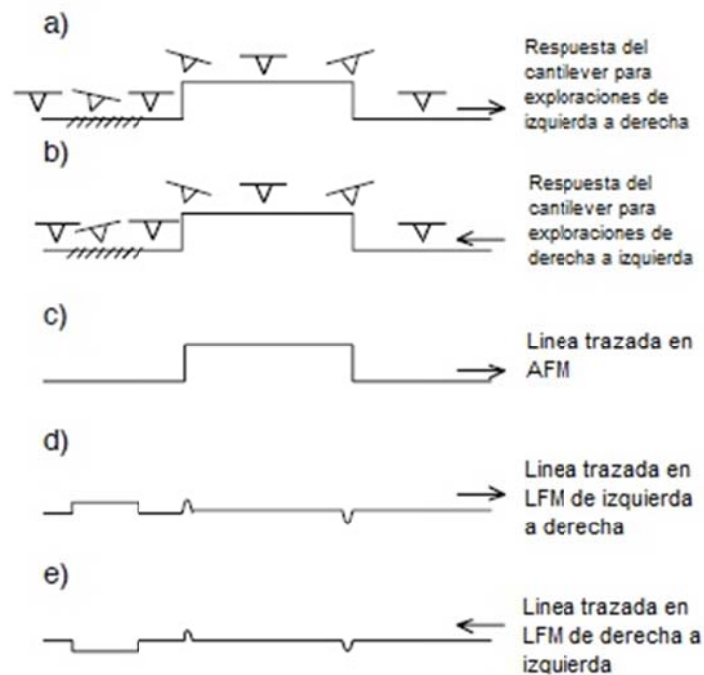


Figura 8, Respuesta a los cambios en voladizo coeficiente de fricción y la topografía, y las correspondientes AFM y LFM rastros de la señal [48]

1.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA EN MODO DE NO CONTACTO (NC-AFM)

Para trabajar en modo de no contacto debemos analizar la relación entre la resonancia del cantiléver y la topografía de la muestra. Cada cantiléver tiene su propia frecuencia de resonancia característica, que depende de sus dimensiones y el material utilizado para fabricarlo. Vibraciones térmicas o un golpe en la mesa, pueden comenzar estas oscilaciones. El AFM en no contacto utiliza la detección de una frecuencia de resonancia del cantiléver como una medida indirecta de la topografía de la muestra [48].

La figura 9 muestra la fuerza interatómica en función de la distancia; en otras palabras ilustra la fuerza entre los átomos en la punta del cantiléver y los átomos en la superficie de la muestra frente a la distancia de separación entre la punta y la muestra. Dos regímenes de distancia son provistos, en la figura: 1) el régimen de contacto, en el que la distancia entre la punta y la muestra es de unos pocos angstroms. 2) el otro régimen es el de no contacto, en el que la distancia entra la punta y la muestra pasa a ser de unos cientos o decenas de angstroms.

En el régimen de contacto, las fuerzas interatómicas son repulsivas, mientras que en el régimen de no-contacto son atractivas, y en gran medida debidas a las interacciones de Van der Waals [48].

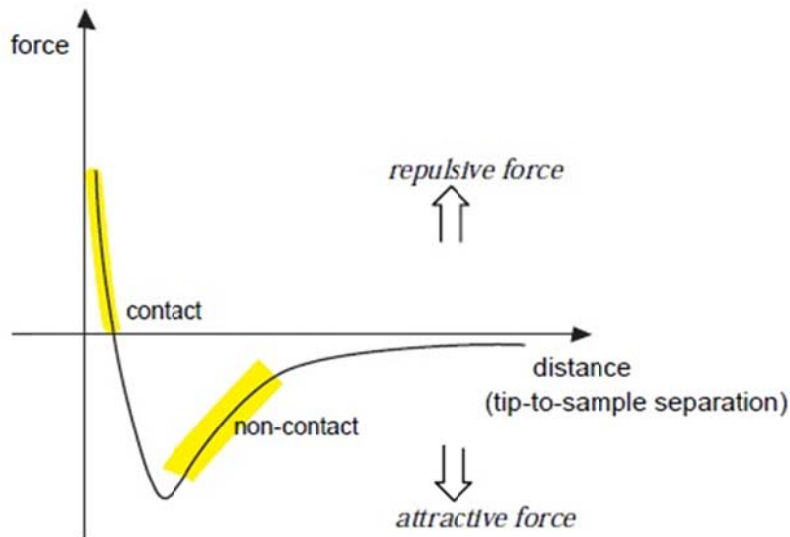


Figura 9, curva de fuerza de interacción Versus Distancia [47]

La NC-AFM es utilizada para proporcionar un medio de medir la topografía de una muestra con poco o ningún contacto entre la punta y la muestra. La fuerza total entre la punta y la muestra en el régimen de no-contacto es muy baja, generalmente cerca de 10-12 nN. Esta fuerza baja es ventajosa para el estudio de muestras suaves o elásticas. Aunque, debido a su magnitud baja también es más difícil de medir que las fuerzas en el régimen de contacto, que puede ser de varios órdenes de magnitud mayor. Además, los cantiléver utilizados para NC-AFM deben ser más rígidos que los utilizados para el modo contacto porque los cantiléver suaves pueden ser arrastrados en contacto con la superficie de la muestra. Los valores de pequeña fuerza en el régimen de no contacto y la mayor rigidez de los cantiléver utilizados para NC-AFM son factores que hacen que la señal de NC-AFM sea pequeña, y por lo tanto difícil de medir. Por lo tanto, se utiliza un esquema de mayor sensibilidad y la detección de altas corrientes. La cual se utiliza para la operación de NC-AFM. En el modo no contacto, el sistema hace vibrar una palanca rígida cerca de su frecuencia de resonancia (típicamente 100 a 400 kHz) con una amplitud de unas pocas decenas a cientos de angstroms. A continuación, se detectan los cambios en la frecuencia de resonancia o la amplitud de la vibración en la punta cuando se acerca a la superficie de la muestra. La sensibilidad de este método de detección proporciona la resolución vertical de sub-Angstrom en la imagen, como en el AFM de contacto [48].

La relación entre la frecuencia de resonancia del cantiléver y las variaciones en la topografía de la muestra se explica de la siguiente manera. La frecuencia de resonancia de un cantiléver es la raíz cuadrada de su constante elástica, k , dividido por su masa, m :

$$\omega = \sqrt{\frac{K_{eff}}{m}} \quad (3)$$

Aquí, la constante elástica se escribe como K_{eff} , la constante elástica efectiva, debido a las proximidades de la punta y la superficie de la muestra (a menos de unos cientos de angstroms), las fuerzas interatómicas afectan el comportamiento del cantiléver. En concreto, los constantes en la cambios cuando la fuerza entre la punta y la muestra proporcionan un gradiente espacial. Para un gradiente de la fuerza F' , la constante elástica efectiva constante viene dada por la siguiente expresión:

$$K_{eff} = K - F' \quad (4)$$

En la ecuación 4, K es el valor de la constante elástica en el espacio libre del cantiléver, es decir, es el valor cuando el cantiléver está lejos de la superficie de la muestra. El valor de la frecuencia de resonancia también conocido como frecuencia de resonancia en el espacio libre.

Las ecuaciones 3 y 4 muestran que si se mueve el cantiléver en un régimen de separación punta-a-muestra en donde el gradiente de la fuerza es positivo y creciente, entonces la constante elástica efectiva y su frecuencia de resonancia disminuyen. La Figura 10 muestra que en el régimen de no contacto la separación de la muestra hacen que el gradiente de la fuerza sea positivo, y aumenta al disminuir la distancia de punta a la muestra. Así, cuando un cantiléver oscilante se lleva cerca de una superficie de la muestra, el gradiente de la fuerza experimentada por los aumentos y su frecuencia de resonancia disminuye. Por otra parte. La figura 10 muestra la curva de respuesta (amplitud de la vibración vs frecuencia) de un cantiléver. Si la curva se desplaza hacia la izquierda, por ejemplo, entonces hay una disminución en la amplitud de la vibración en el cantiléver a una frecuencia f^* .

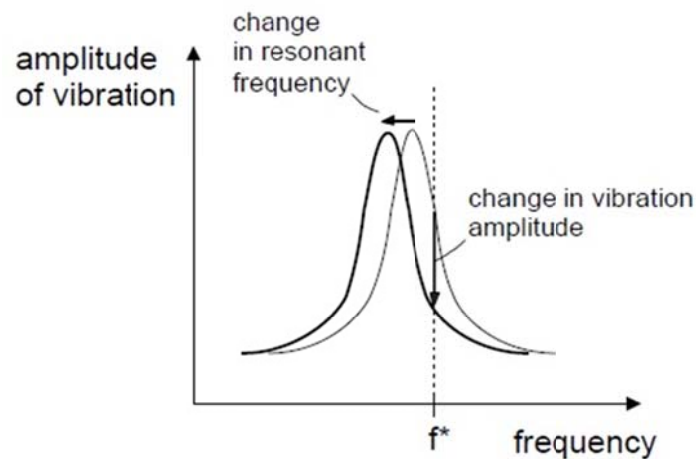


Figura 10, curva de respuesta para un cantiléver [47]

Este cambio en la amplitud, asociado a un cambio en la frecuencia de resonancia, es la base para la modulación de amplitud, la cual es la técnica de medición (AM) utilizada por ambiente digital de instrumentos para detectar cambios en la frecuencia de resonancia de un cantiléver. Para la detección temprana, el cantiléver es conducido a una frecuencia fija, cerca de la resonancia y los cambios en la amplitud de la vibración son los que se detectan [48].

En el modo no contacto, la frecuencia de resonancia en el espacio libre del cantiléver se selecciona de modo que la amplitud de la vibración se reduce significativamente a medida que el cantiléver se pone más cerca de la superficie de la muestra, como se ilustra en la Figura 10. Estos cambios se ven reflejados en la amplitud del gradiente de la fuerza que actúa sobre el cantiléver, que a su vez refleja los cambios en la distancia punta-muestra. Un mecanismo de retroalimentación es el encargado de mantener una amplitud constante de vibración en el cantiléver mediante el ajuste y la restauración de la separación entre la punta a la muestra durante el análisis. Al igual que en modo de contacto, la cantidad de movimiento necesario en el escáner z para mantener la distancia punta-muestra (o gradiente de fuerza constante en el caso del NC-AFM) es utilizado para generar una imagen de la topografía.

Entre los modo de no contacto para AFM podemos encontrar un modo intermitente, en el cual el cantiléver es puesto a vibrar con una frecuencia fija, la cual es un poco menor que su frecuencia de resonancia en el espacio libre; debido a que esta frecuencia es un poco menor, cualquier cambio al acercar la punta la muestra produce un aumento en el gradiente de Fuerza (figura 11).

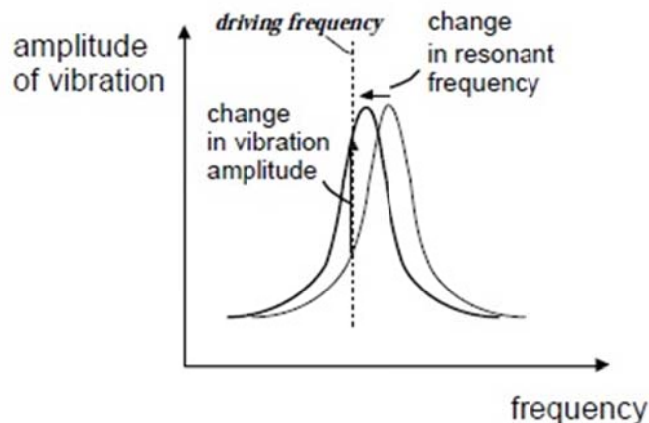


Figura 11, curva del modo intermitente [47]

1.6 NANO-METROLOGÍA DE SUPERFICIES MEDIANTE AFM

Una gran cantidad de características de la superficie se producen de forma natural, pero estas son normalmente demasiado complicadas para una clasificación por sus formas. Sin embargo, el modelado de superficies anisotrópico puede aislar las componentes de forma básica. Más las reacciones químicas en las superficies de (solo) los cristales sin la participación de líquidos o solventes son de las más interesantes para hacer un análisis. Estas reacciones son un buen medio para crear formas bien definidas o un número limitado de formas de características submicroscópicas. Las reacciones de estado sólido están estrictamente controladas por la estructura cristalina y se realizan de forma selectiva lo que producen estructuras muy interesantes. Además de la creación de nano estructuras bien definidas en la superficie la anisotropía pronunciada es la base para la aplicación de químicos en síntesis sin desperdicios. Además, para la clasificación de la superficie que crece de forma natural se pueden obtener características de acuerdo a su forma geométrica lo cual es de gran importancia científica y técnica. Las nano estructuras son formadas por un auto ensamblaje muy por encima del nivel molecular, mientras que las reacciones de estado sólido puede ser iniciadas por el calentamiento, photoirradiation, la reacción gas-sólido, o una reacción sólido-sólido. Todos estos procesos pueden ser rentables procedimientos de modelado de superficies [1].

En esta parte estudiaremos diferentes tipos de estructuras que se pueden encontrar para realizar un estudio mediante AFM.

Tipo de volcán o cono: El tipo de volcán describe conos regulares con una punta aguda, como en la figura 12 y presenta elevaciones verticales con curvatura en la cumbre. El término es también una reminiscencia de su formación por "erupción"

de las moléculas en la superficie inicial. Los ángulos de la pendiente marcan la calidad de la exploración. Este tipo de estructuras son debidas al aumento de la presión interna la cual es liberada transportando material hacia arriba y a través de las mono capas moleculares de las moléculas planas [1, 20, 27].

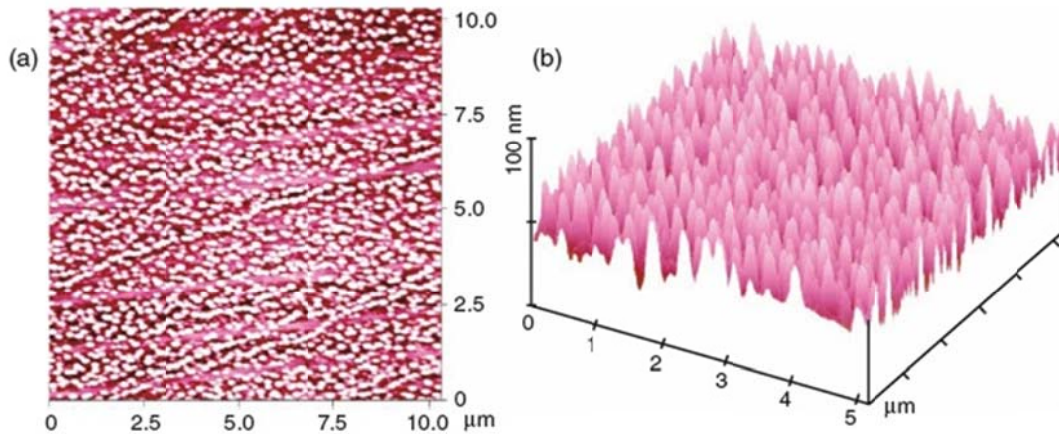


Figura 12, estructuras tipo volcán en dos visuales diferentes [1]

Tipo isla: Las estructuras tipo islas son aquellas que se presentan cuando de interior de una superficie plana sobresalen estructuras de gran tamaño. Aunque el proceso de construcción de las islas es el mismo que para las estructuras tipo cono, las presiones internas del material son localizadas, produciendo estructuras de dimensiones más grandes (ver figura 13) [1, 29].

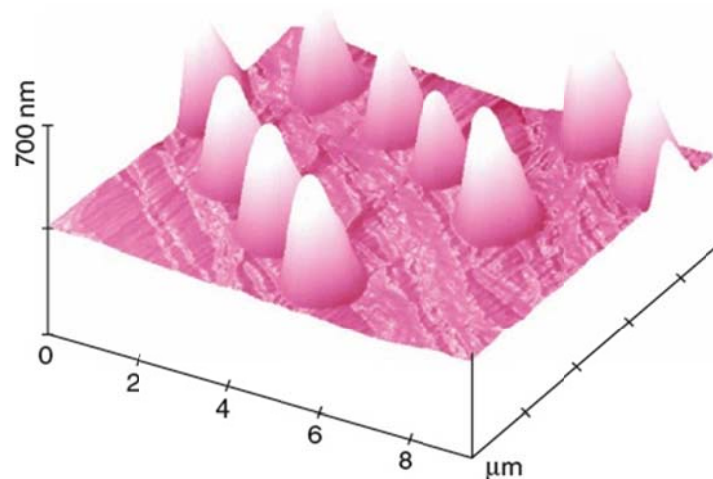


Figura 13, estructuras tipo isla [1]

Cráteres: Las estructuras tipo cráter son aquellas que se forman de carácter circular con un centro bien definido y que van creciendo de forma radial. Este tipo de estructuras son características de procesos de corrosión de los materiales

metálicos. En la figura 14, se muestra la topografía de una muestra de 2-mercaptobenzothiazole después de un proceso de auto oxidación [1, 30-32].

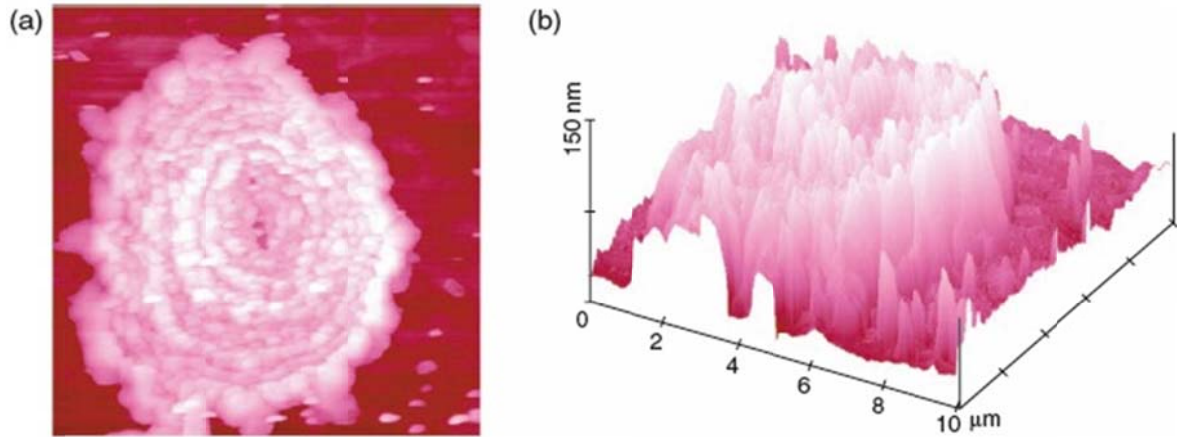


Figura 14, estructura tipo cráter [1]

Tipo piscina: Cuando un material presenta depresiones de forma rectangular o de forma romboédrica, con lados bien definidos, se dice que posee estructuras tipo piscina (ver figura 15). Estas son producidas por cambios de estado los cuales producen rupturas de la red cristalina [26, 28, 33-35].

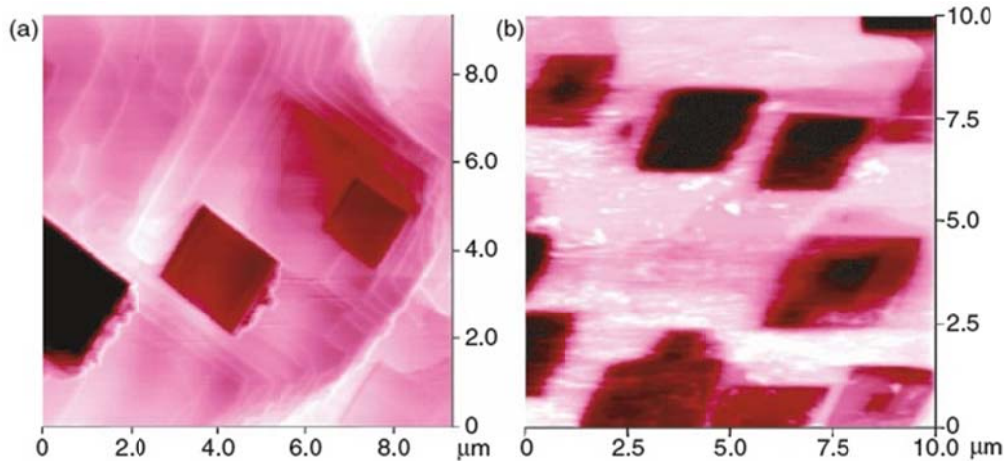


Figura 15, estructuras tipo piscina [1]

Tipo prisma: Cuando se comprime un material la superficie puede presentar, estructuras tipo prisma. Las cuales tienen caras bien definidas en forma de triángulo. Estos prismas pueden ser bidimensionales como la figura 22 izquierda o tridimensionales como la figura 16 derecha [1, 28, 36-39].

También, podemos darle nombre a otro tipo de estructuras como lo son los valles las cuales son regiones planas dentro de la muestra, como se observa en la figura

19. Así como también a las diferentes fisuras o grietas que se pueden presentar en la superficie de estudio (figura 17). Todas estas son formas de realizar un análisis cualitativo del estado de la superficie mediante la obtención de la topografía de la muestra [27, 29, 40, 41].

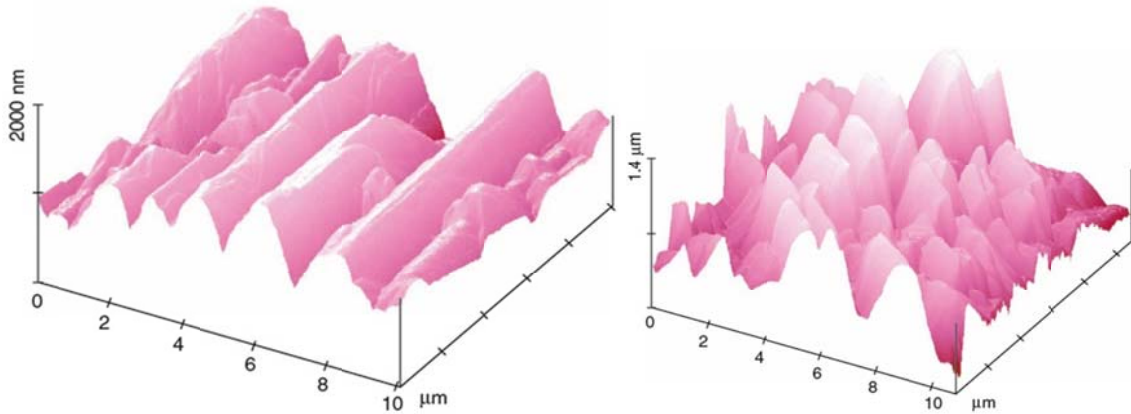


Figura 16, estructura tipo prima de forma bidimensional [1]

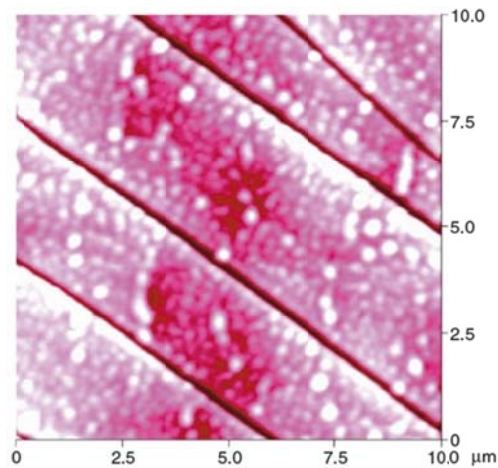


Figura 17, estructuras en forma de Fisura [1]

2. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las Aleaciones con memoria de forma (abreviado como SMA "shape Memory Alloy") son aleaciones metálicas que, después de una deformación aparentemente plástica, vuelve a su forma original tras un cambio en la temperatura; estas deformaciones pueden llegar a ser de casi un 10% de su forma original. Estos inusuales efectos son llamados memoria de forma térmica (o *efecto memoria de forma*) y memoria de forma elástica (o *superelasticidad*) respectivamente. Ambos efectos son debidos a un cambio de fase llamada **transformación martensítica termo elástica**. Dado que las SMA responden a cambios de temperatura y tensión han sido clasificados como "materiales inteligentes". Las aplicaciones potenciales de estos dos principales comportamientos son grandes, pueden ser usados para generar movimiento o almacenar energía.

En este capítulo conoceremos los principios básicos de la martensita y su formación, como una introducción a los principios microscópicos y macroscópicos de la martensita de un modo cualitativo, para así entender la memoria de forma [43].

2.1 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

2.1.1 Análisis microscópico

Las transformaciones de estado de los sólidos son de dos tipos: **de difusión y de desplazamiento**. Las transformaciones por difusión, son aquellas en las que solo se forma una nueva fase moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. En estas, se requiere un amplio rango de difusión debido a que la nueva fase es de diferente composición química que la matriz de la que se forma. Por lo tanto, Este tipo de transformaciones depende del tiempo y la temperatura. Sin embargo, las transformaciones por desplazamiento no requieren un amplio rango de movimientos y los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz. Es de destacar, que estas transformaciones son independientes del tiempo y el movimiento de la interface entre las dos fases es rápido. También, son llamadas transformaciones atérmicas, dado que la cantidad de nueva fase usualmente depende sólo de la temperatura y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura. **Las transformaciones martensíticas** son generalmente de este segundo tipo, y se forman enfriando desde una fase a alta temperatura llamada *fase madre o austenita*. Son, además, transformaciones independientes de la difusión, que se produce de modo instantáneo y manteniendo una relación de orientación entre la fase madre y la martensítica. Además, son transformaciones

de en las que se libera calor en su transformación, hay una histéresis asociada a esa transformación y hay un rango de temperatura en el que encontramos austenita y martensita [43].

Haciendo un análisis cristalográfico de forma bidimensional, la transformación de austenita a martensita se puede explicar en dos formas separadas; la primera la deformación de la red cristalina y la segunda, la cizalladura invariante de la red. La deformación de la red cristalina consiste en todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la antigua. En la figura 18 se muestra un esquema de la estructura austenita en el diagrama (a), y la progresión hacia una estructura totalmente martensita (d). La cizalladura invariante de la red, es un paso de acomodación en donde la estructura martensítica producida por el primer paso es de diferente forma que la austenita que la rodea [44].

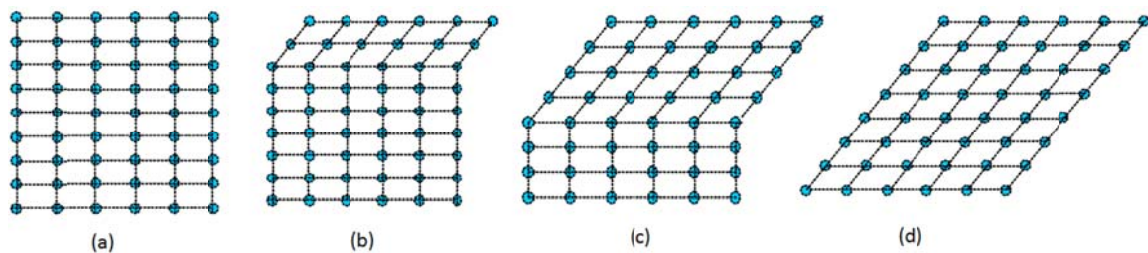


Figura 18, Diagrama transformación fase martensítica a fase austenita

Tanto la forma de la nueva fase, como la austenita circundante, deben ser alteradas para acomodarse a una nueva estructura. Hay dos mecanismos por los cuales puede pasar: por deslizamiento como se ve en la figura 19-a o por maclado en la parte b de la misma figura. En ambos casos, cada celda individual, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la austenita original. El desplazamiento es un proceso permanente y un mecanismo común en la mayoría de martensitas. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen pero puede acomodar cambios de formas en un modo reversible. Para que la memoria de forma ocurra de un modo significativo, se requiere que la acomodación sea reversible, por lo que el maclado debe ser la acomodación primordial.

Aunque existe un desplazamiento de la red original a lo largo de las placas martensíticas, éste se produce sin discontinuidad en la intercara que separa las dos estructuras. Esto significa que la superficie de separación entra la martensita y la fase de partida es coherente, siendo el plano de acomodo un plano invariante, es decir, con distorsión y rotación nula, no produciéndose ni pérdida de coherencia, ni distorsión elástica. De igual forma, podemos decir que la

transformación es homogénea ya que las líneas rectas siguen siendo rectas y los planos siguen siendo planos [43].

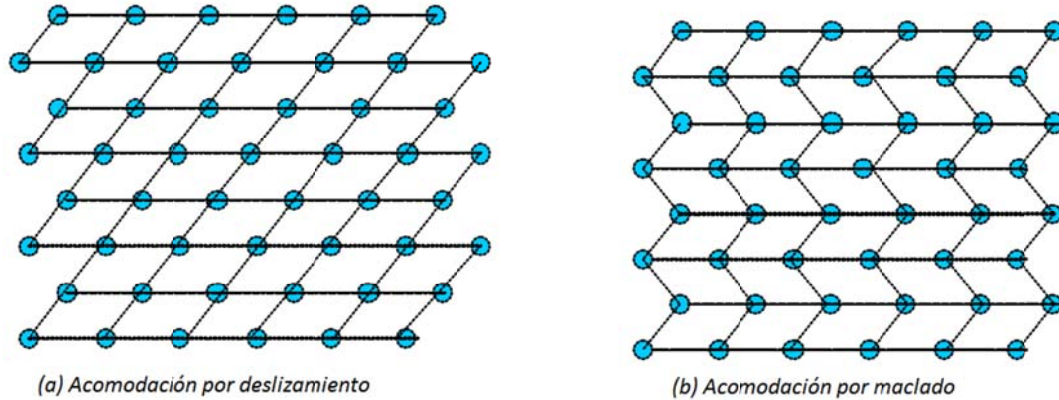


Figura 19, Diagrama transformación fase martensita a fase austenita

Debemos considerar que los materiales poseen átomos diferentes, los cuales ocupan una posición determinada en la red cristalina. En el acero, los átomos están distribuidos aleatoriamente en la red. Mientras, En la aleaciones de Ni-Ti los átomos de Ni y Ti tienen posiciones específicas. Durante la transformación martensítica, la martensita adquiere la misma ordenación que la austenita, posee una simetría cubica centrada en el cuerpo (BCC). Aunque podemos tener dos tipos de BCC: la primera es la B2, en la cual el átomo de centro de la estructura es diferente a los que lo rodean. La segunda es la DO3, en está los átomos de las esquinas están intercalados (ver figura 20) [46]

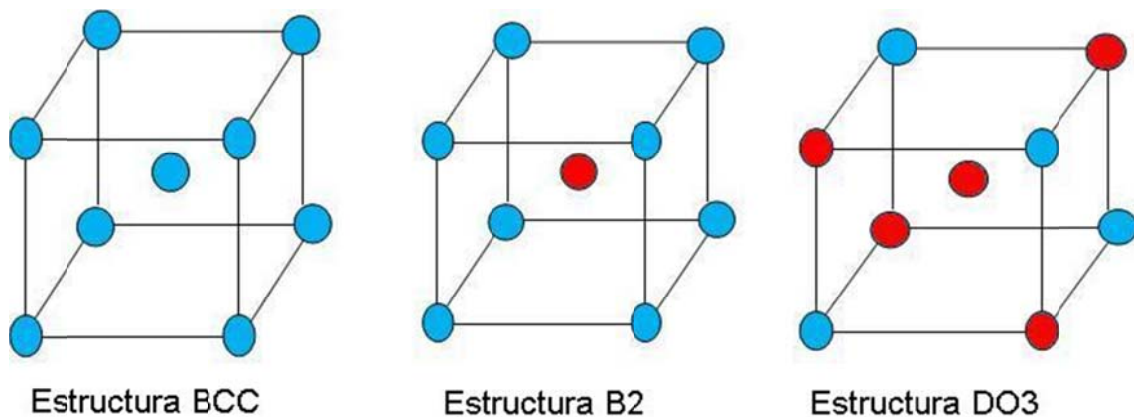


Figura 20, Estructura BCC

2.1.2 Análisis macroscópico

Desde un punto de vista macroscópico, prácticamente todas las propiedades físicas de la austenita y martensita son diferentes, y por ello a medida que atravesamos al punto de transformación mediante una variación de las temperaturas aparecen una gran variedad de cambios de las propiedades significativas. Cualquiera de ellos puede usarse para seguir el progreso de la transformación, como se ve en la figura 21.

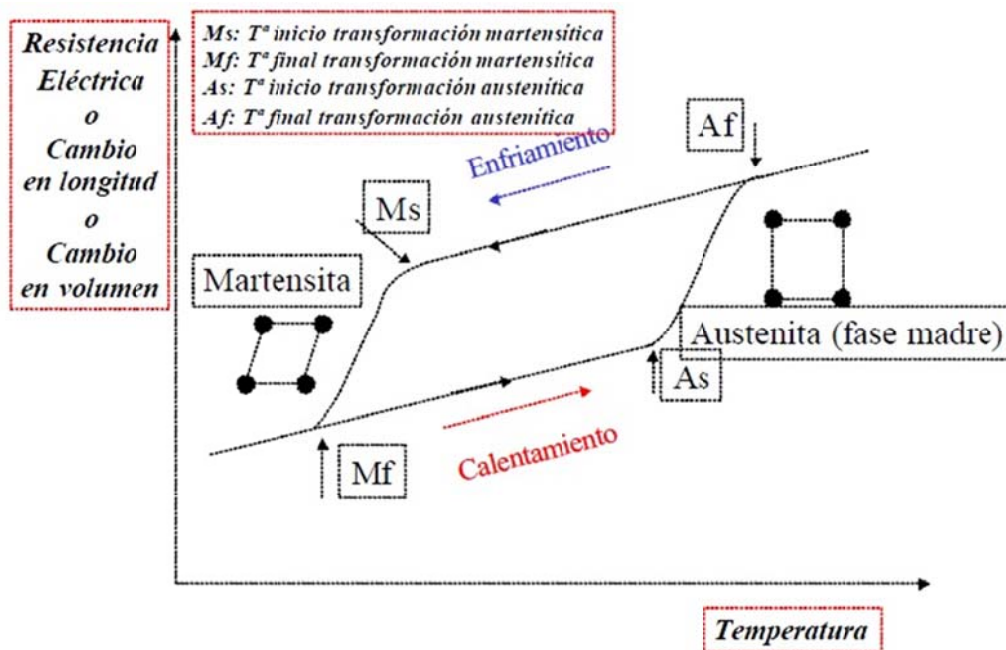


Figura 21, histéresis de los materiales con memoria de forma según los cambios de temperatura.

Las temperaturas M_s , M_f , A_s y A_f que se indican en el gráfico se refieren a las temperaturas a las cuales la transformación martensítica comienza y acaba, y la temperatura a la cual la transformación austenítica empieza y termina. No existe, pues, una determinada temperatura, sino un rango de temperaturas en el que se produce la transformación. En el proceso de enfriamiento la primera de esas temperaturas es la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s), a partir de la cual se empieza a formar martensita por temperatura. Esta transformación termina a medida que decrece la temperatura a una temperatura cercana a M_f o temperatura final de la transformación Martensítica. El siguiente conjunto de temperaturas características de transformación es la temperatura de inicio de la transformación austenítica y la final austenita, A_s y A_f respectivamente. La formación de la fase austenítica comienza a medida que la aleación, en el

proceso de calentamiento, alcanza la temperatura A_s . Entonces, se comienza a formar entonces una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, rígida y dura, que se termina de formar alrededor de A_f . Cuando el elemento se calienta mas allá de A_f , la deformación se recupera completamente obteniendo el efecto de memoria de forma (ver figura 21) [43].

También, podemos observar el proceso de histéresis de la transformación debido a los cambios de temperatura. La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero normalmente son típicos los rangos de valores entre 20-40 °C para los materiales con memoria de forma (ver tabla) [43]

Aleación	Composición	Rango de temperaturas (°C)	Histéresis (°C)
Ni-Ti	49/51 % Ni	-50 a 110	30
Ni-Al	36/38 % Ti	-180 a 100	10
Au-Cd	46,5/ 50 % Cd	-30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14/14,5 % Al y 3/ 4,5 % Ni	-140 a 100	35
Fe-Mn-Si	32 % Mn y 6% Si	-200 a 150	100

Tabla 1, Tabla de rango de temperaturas de las transformaciones martensíticas y punto de Histéresis

2.2 APLICACIONES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las SMA pueden ser utilizadas de dos maneras, la primera para generar movimiento o fuerza y la segunda para almacenar energía de la deformación. Si utilizamos la recuperación libre (en condiciones iniciales de temperatura ambiente y en estado martensita) se puede emplear en acoplamientos de diferentes piezas, ya que lo podemos deformar la pieza para ubicarla dentro de otra y luego calentarla para que retome su estado original. Si tenemos, una fuerza que se opone por la fuerzas creadas por las SMA podemos generar movimientos y por lo tanto trabajo. También, cuando se calienta el material este se puede estirar y desplazar objetos pequeños, por otra parte, si lo enfiamos el material podemos comprimir el material y levantar objetos pequeños en un rango de deformaciones del 8%.

Hoy en día se están usando las aleaciones de NiTi con memoria de forma en los campos de:

- cirugía vascular para tratar aneurismas arteriales o enfermedades de oclusiones arteriales (stents)
- gastroenterología para paliar obstrucciones de esófago o de recto (stents)
- urología para remover piedras del riñón ubicadas en la uretra, o evitar la obstrucción subvejigal (stents) por causa de un tumor prostático
- ortopedia para consolidar fracturas diversas (grapap y placas de osteosíntesis) o para mantener separadas las vértebras (espaciadores) [50]

En fin, por las propiedades especiales de las SMA, pueden tener aplicaciones mecánicas y como biomaterial. Sin embargo, son necesarias investigaciones suplementarias para minimizar el riesgo que presenta la liberación de Ni al medio, y mejorar la resistencia a la corrosión del material.

2.2.1 Biocompatibilidad del NiTi

- *Liberación de iones:* El principal inconveniente de las aleaciones de NiTi es su alto contenido en Ni. Al colocar o implantar este material en el cuerpo humano, se liberan iones Ni al medio exterior y a los tejidos circundantes. Aproximadamente un 4% de los hombres y un promedio de 15% de las mujeres son alérgicos al Ni. Además, muchos trabajos han denunciado los efectos negativos de los iones Ni sobre los tejidos vivos y algunos mecanismos biológicos. Estos efectos pueden ser desde una leve alergia del paciente hasta la formación de tumores. Por esta razón, se están realizando muchos esfuerzos en la búsqueda de recubrimientos o tratamientos superficiales eficientes para disminuir al máximo la liberación de los iones Ni al medio exterior [50].
- *Citocompatibilidad:* A pesar de que el Ni es un elemento que provoca reacciones de toxicidad y alergias importantes, muchos estudios han demostrado que el NiTi presenta una citocompatibilidad muy similar a la de los aceros inoxidables, y a veces incluso a la del Ti puro. Está aceptado que estos buenos resultados se deben a la presencia de una fina capa de óxido de Ti (TiO₂) en la superficie del NiTi, que limita la liberación de iones y protege el material de los fenómenos de corrosión. Sin embargo, existen resultados contradictorios en la literatura, principalmente debido a las distintas condiciones experimentales. De hecho, dependiendo de la preparación superficial, del método de esterilización o del tipo de células (*in vitro*) o tejido/órgano (*in vivo*) y del individuo, la respuesta biológica puede tener grandes variaciones. Sin embargo, todavía no se sabe con precisión cuáles son los parámetros críticos que influyen sobre esta respuesta, y por eso siguen existiendo reticencias en la utilización del NiTi como biomaterial. Por esta razón es interesante estudiar las correlaciones entre las propiedades físico-químicas de las superficies y la respuesta biológica, con el fin de diseñar las superficies óptimas para una aplicación dada [50].
- *Trombogenicidad:* La utilización del NiTi en aplicaciones en las cuales el material está constantemente en contacto con la sangre, como en el caso de los stents cardiovasculares, es problemático ya que es un material trombogénico. Estos stents se introducen en las arterias para mantenerlas abiertas y permitir el paso de la sangre. A pesar de que se hayan utilizado y se siguen utilizando stents de NiTi con mucho éxito, existen casos en los cuales se han observado la formación de trombos. Estos coágulos de sangre van, poco a poco, dificultando el paso de la sangre hasta impedirlo, pudiendo provocar la muerte del paciente. En la actualidad existen algunas estrategias para impedir la formación de trombos, como la incorporación de heparina (polisacárido

especialmente concentrado en los tejidos circundantes de los pulmones e hígado que tiene la capacidad de evitar la formación de coágulos sanguíneos) en la pared interna de los stents. Desgraciadamente, estas soluciones no funcionan a largo plazo, ya que, entre otras cosas, con el paso del tiempo la heparina desaparece de la superficie de los stents, y consecuentemente, vuelven a formarse los trombos. Además, este tipo de solución implica un seguimiento muy estricto de los pacientes ya que pueden existir riesgos de hemorragia. También, se diseñaron stents recubiertos internamente con teflón o Dacron (poliéster), pero se observaron severas complicaciones en muchos casos. Hoy en día, se está buscando con muchos intereses un tratamiento eficiente de las superficies de NiTi para evitar la formación de estos trombos con consecuencias irreparables [50].

- *Resistencia a la corrosión:* Dentro de las series galvánicas, la familia de las aleaciones base NiTi es ligeramente más noble que el acero inoxidable 316, y tiene un comportamiento a la corrosión similar. Su excelente resistencia a la corrosión es debida a una delgada capa de óxido de titanio que pasiva al material. Esta capa es muy estable y hace que las aleaciones NiTi sean muy resistentes a muchos tipos de ataque. Sin embargo, bajo condiciones muy agresivas, como las que se encuentran en soluciones de cloruros muy ácidas, esta capa puede romperse. Además, algunos trabajos han demostrado que el proceso de repasivación, es decir de formación de una nueva capa de óxido, en estos materiales era lento y difícil [50].

Dependiendo del lugar de implantación, un biomaterial puede estar expuesto a condiciones severas de corrosión (alto contenido iónico de los fluidos biológicos, temperatura de 37°C y condiciones de pH variables), y como consecuencia puede liberar una gran cantidad de iones al medio. Por esto, es interesante desarrollar tratamientos de superficie que puedan mejorar sustancialmente la resistencia a la corrosión de las aleaciones NiTi.

3. ANALISIS EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo de investigación se conto con un microscopio de fuerza atómica PC-II marca Veeco, que se encuentra en la sede de Guatigüara de la Universidad Industrial de Santander. También, se creó un soporte para comprimir las muestras de Ni-Ti que fueron suministradas por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica; teniendo en cuenta que estas eran de forma cilíndrica de 1,2 cm de largo y de 1,5 cm de diámetro.

3.1 SOPORTE

El Soporte para las muestras de Ni-Ti fue fabricado en el laboratorio de Mecánica Fina que hace parte de la escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander, teniendo en cuenta las necesidades del proyecto.

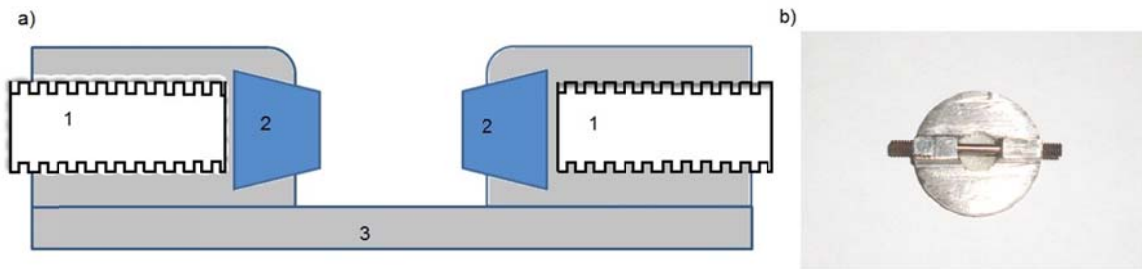


Figura 22, a) Ilustración interna del soporte, b) vista superior del soporte terminado

En la parte a de la figura 22 se ilustra la parte interna del soporte, en donde se observan tres partes numeradas. La parte número 1 es un tornillo de avance micrométrico que se encuentra en cada lado del soporte. La parte número 2 es un tope de forma trapezoidal, la cual estaba en contacto con la muestra y por ultimo tenemos la parte 3 que es el cuerpo de acero del soporte, el cual no permite deformaciones del soporte. También, se puede observar que las partes internas del soporte son curvas para permitir una fácil entrada y movimiento del cantiléver del AFM. En la parte b de la figura se puede observar el soporte de forma terminada y con una muestra de Ni-Ti lista para su estudio.

Es de destacar que los topes no están unidos a ninguna parte del soporte, permitiendo solo movimientos longitudinales para lograr la compresión del material. Este diseño, permite que sobre la muestra no se presenten rotaciones debidas a la influencia del movimiento del tornillo.

El dispositivo final fue la tercera versión, ya que las dos primeras presentaban varias deficiencias, las cuales pasan por un material blando en su estructura el

cual al tratar de deformar el material este también se deformaba, así como la rotación de la muestra en el soporte debida al movimiento de los de los tornillos. Otra de las deficiencias, fue la alineación de los tornillos con la muestra, la cual se debe garantizar para que la compresión sea uniforme.

3.2 VALIDEZ DE LOS DATOS

En la figura 23 se representan los datos obtenidos de forma tridimensional, en la cual se puede observar las formaciones bien definidas, o sea, no presentan sobre saltos o regiones planas debidas a que la punta no llega a todas las partes de la muestra.

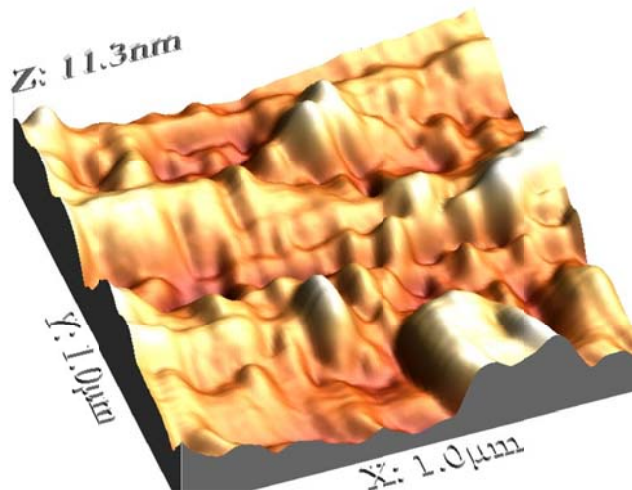


Figura 23, representación tridimensional [49]

Para obtener este tipo de imágenes se debió trabajar con una frecuencia de barrido de 0.3 Hz, sin cambios en los factores de ganancia y aplicando un tratamiento mediante software de la curvatura debida al movimiento de los piezo-eléctricos en los datos de muestra.

3.3 FORMATO DE LAS IMÁGENES

Las imágenes que se emiten del AFM tienen una extensión .HDF (ver figura 24). El formato HDF (Hierarchical Data Format), representa una alternativa eficaz al ser adoptado como estructura de almacenamiento de datos, cuyas características más representativas son las siguientes:

- Permite obtener información acerca de los datos de un archivo desde dentro de ese archivo, sin necesidad de recurrir a fuentes externas.

- Permite almacenar datos de distinta naturaleza en un mismo archivo y relacionarlos entre ellos.
- Estandariza los formatos y las descripciones de los tipos de datos más comúnmente empleados.
- Se trata de un formato abierto, con sus especificaciones publicadas, lo que permite su implementación en diversas aplicaciones informáticas, facilitando la portabilidad, así como permitiendo al usuario desarrollar sus propias aplicaciones específicas.
- Es flexible y puede ser adaptado para almacenar cualquier tipo de dato [52].

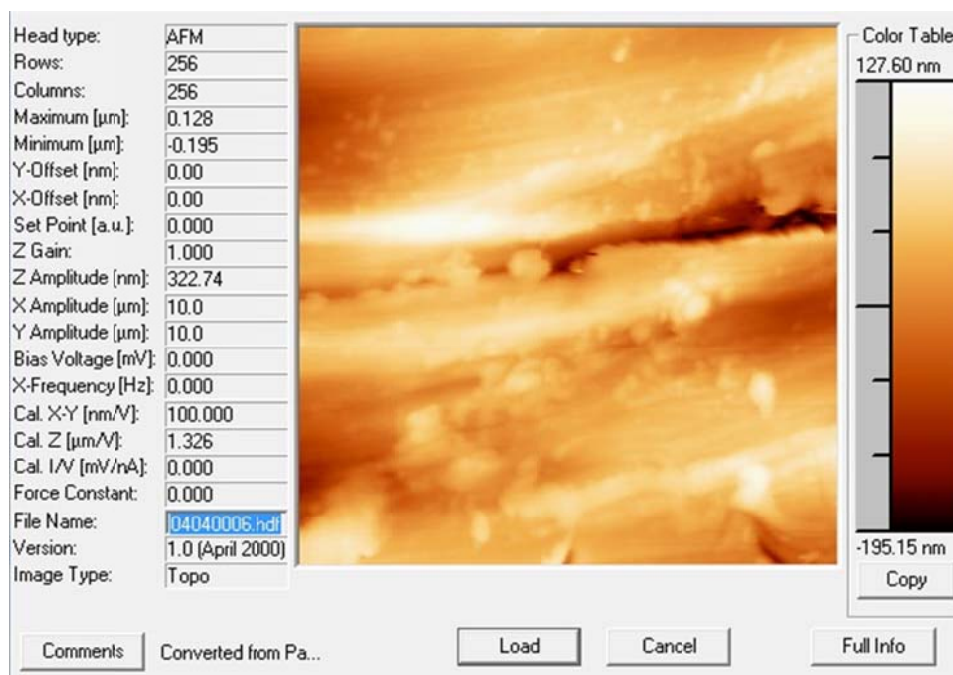


Figura 24, información dentro del formato HDF de las imágenes [49]

3.4 TOMA DE DATOS

Para la toma de datos se trabajó a una temperatura ambiente de 16°C, en la cual no se presentan transformaciones de fase Martensíticas. Lo anterior nos proporciona cierta confiabilidad de que los cambios observados son debidos a la compresión del material. El cantiléver es ubicado en el punto más alto de la muestra cilíndrica como se muestra en la figura 25. También, podemos observar en la misma figura la forma utilizada para comprimir el micro-tubo de Ni-Ti, lo cual se hace de forma paralela al cantiléver.

Las imágenes se obtienen variando el tamaño de la región de muestreo, empezando a los 100 μm (figura 26-a), pasando por 50 μm (figura 26-b), 10 μm (figura 26-c), 5 μm (figura 26-d), 1 μm (figura 26-e) y 0.5 μm (figura 26-f). En otras palabras, se realiza un acercamiento de región central de la primera imagen la cual tiene una región de muestreo de 100 μm hasta llegar a una región de muestreo de 0.5 μm . La disminución de la región de muestreo se realiza directamente sobre el software del AFM, lo cual garantiza que los datos obtenidos sean de la misma área de trabajo.

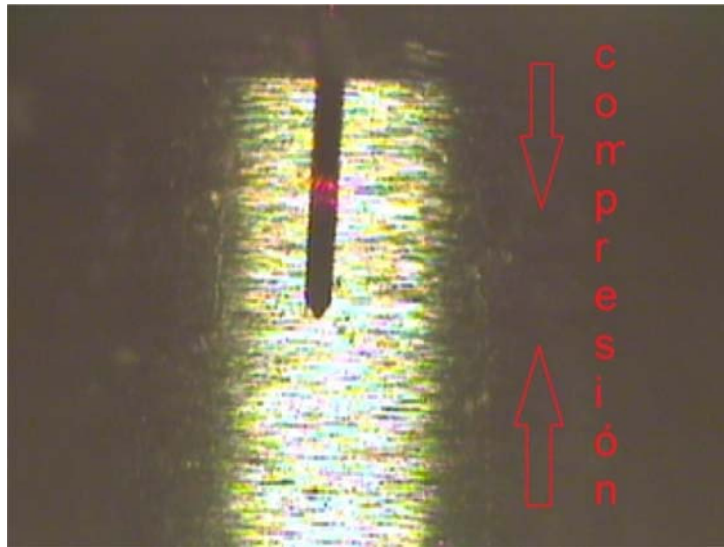


Figura 25, vista de la ubicación del cantiléver en la muestra y dirección de la compresión

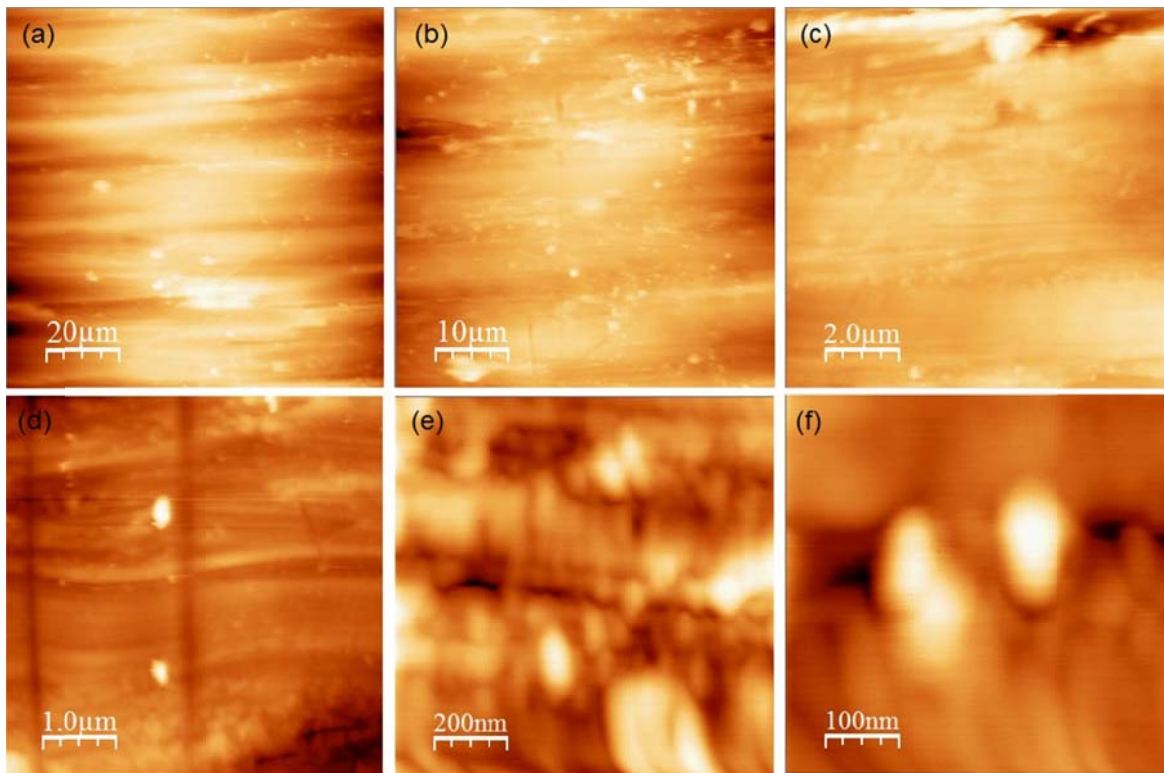


Figura 26, secuencia de imágenes a diferentes tamaños de zona de muestreo [49]

Una vez obtenido el primer conjunto de imágenes sin aplicarle alguna deformación a la muestra, procedimos a mover uno de los tornillos del soporte hacia adentro para lograr una compresión del tubo de Ni-Ti y así volver a repetir la toma de datos. También, cabe destacar que debido a las propiedades de memoria de forma el material vuelve a su estado original cuando se le retira la compresión.

3.5 ANÁLISIS DE DATOS.

En los capítulos anteriores observamos como caracterizar la superficie de diferentes muestras a un tamaño de muestreo de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Si observamos las imágenes obtenidas mediante la utilización del modo de contacto para este tamaño (figura 27) no podemos hacer un análisis de los cambios en su superficie, debido a la transformación de fase cuando se comprime la muestra. Lo anterior, es producido por la no aparición de estructuras características en este rango de muestreo. Debemos tener en cuenta que si podemos encontrar una región que sobresalga o distintiva de la superficie se puede obtener información de los desplazamientos de material.

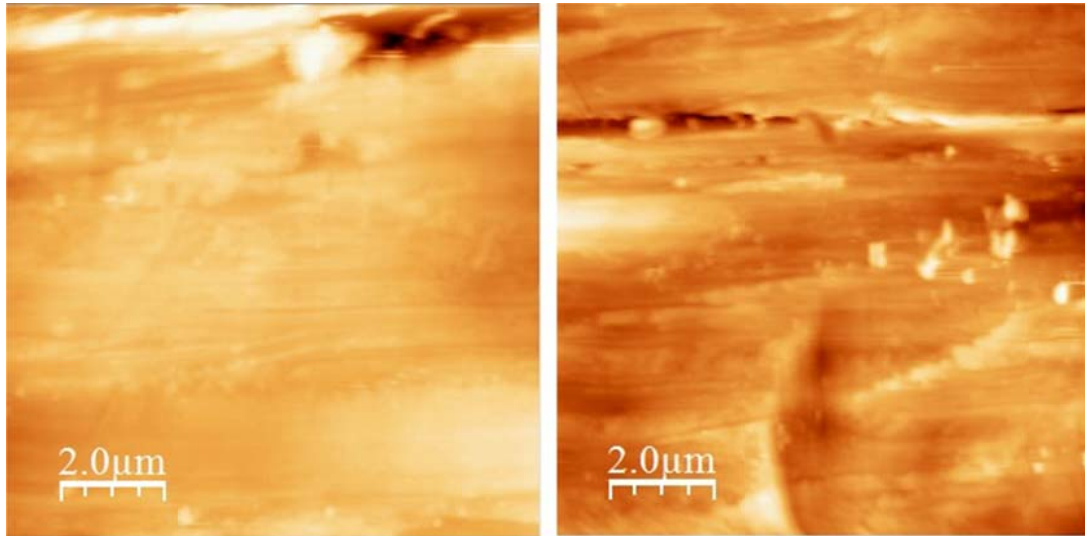


Figura 27, imagen tomada a 10 μm . derecha estado inicial e izquierda con estímulo externo [49]

Por otra parte, tenemos la figura 28 las cuales se obtuvieron con un rango de muestreo de $1 \times 1 \mu\text{m}$ y en modo de contacto, realizando tres variaciones del tornillo de compresión. La figura 28-a muestra el estado inicial de micro-tubo Ni-Ti, sin aplicarle fuerza externa. Entre tanto, las figuras 28-b y 28-c muestran la transición de que ocurre al pasar de una fase Austenita a una fase Martensítica cuando el material es sometido a una compresión. Por último, encontramos la figura 28-d, en la cual se observa un estado final de la transformación martensítica, la cual más estable. Con estas imágenes realizaremos el análisis de rugosidad del material a una escala nanométrica.

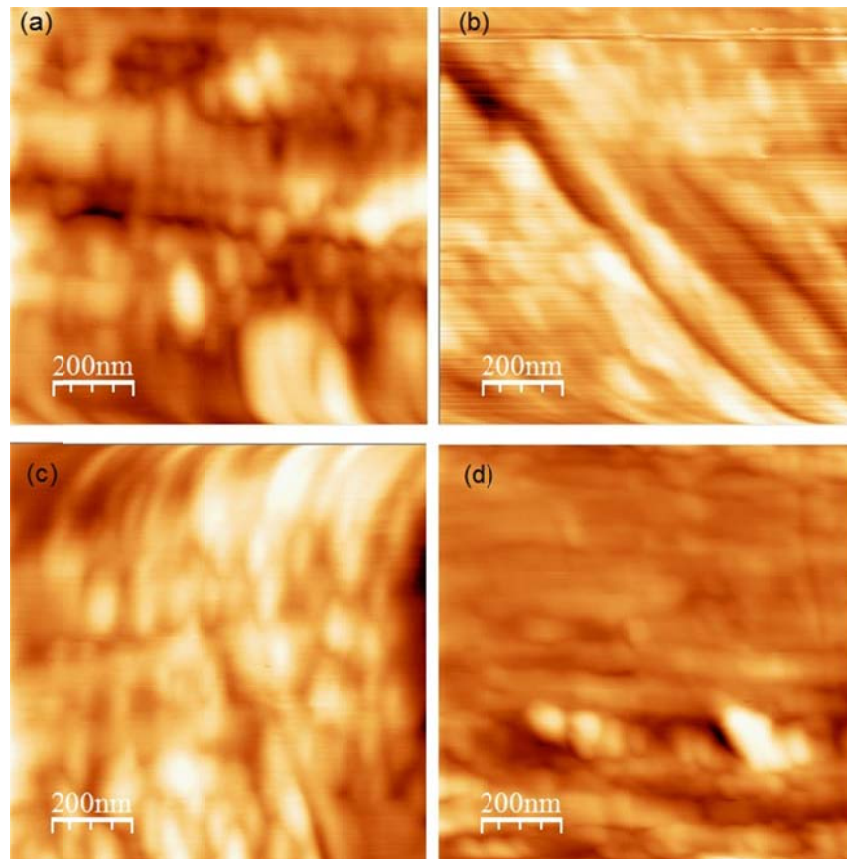


Figura 28, transformación de fase al aplicar una fuerza externa [49].

La figura 28-a presenta el estado inicial del micro-tubo de Ni-Ti, en donde se observan agrupaciones de material de forma horizontal, con una región de muestreo de 1 x 1 micras y utilizando el modo de contacto del AFM. En la segunda imagen (Figura 28-b), podemos observar como empieza a rotar el material una vez aplicada el estímulo externo, el cual ocurre formando un ángulo aproximado de 45°. También, la figura 28-c, muestra como el material se está reacomodando para terminar en la figura 28-d

3.5.1 Rugosidad

La rugosidad es el conjunto de irregularidades o imperfecciones que posee la superficie de un material. En la figura 29, se tienen varias graficas de rugosidad para cada estado presentado en la figura 28; en la cual se presenta en las ordenadas el numero de variaciones en el eje Z y en las abscisas el tamaño de las

mismas o topografía (Numero de Eventos Vs Topografía). Para determinar la rugosidad podemos aplicar la ecuación:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i^2} \quad (5)$$

En donde n es el número de datos y Z_i las aturas de cada posición XY de la imagen de topografía [51].

En la Figura 29-a podemos observar cómo están distribuidas las variaciones de topografía de la muestra cuando el material no está expuesto a compresiones; Este presenta la mayor cantidad de variaciones de topografía entre 4 y 6 nm y con un pico máximo en 5,32 nm. También, teniendo como base esta grafica podemos obtener una rugosidad de 1,840 nm (análisis realizado a la figura 28-a). Para las figuras 28-b y 28-c obtuvimos rugosidades de 2,125 y 1,884 nm y picos máximos de 9,71 y 6,889 nm respectivamente. Por último, para la figura 28-d encontramos que el material presenta variaciones entre 8 y 12 nanómetros, rugosidad de 1,809 nm y un pico máximo en 10,12 nm como se puede ver el histograma (la figura 29-d).

El análisis de la rugosidad es una herramienta para hacer una caracterización cualitativa de las transformaciones martensíticas de las aleaciones con memoria de forma. Estas transformaciones hacen que el material se agrupe en pequeñas islas con una altura promedio de 8.00 nm.

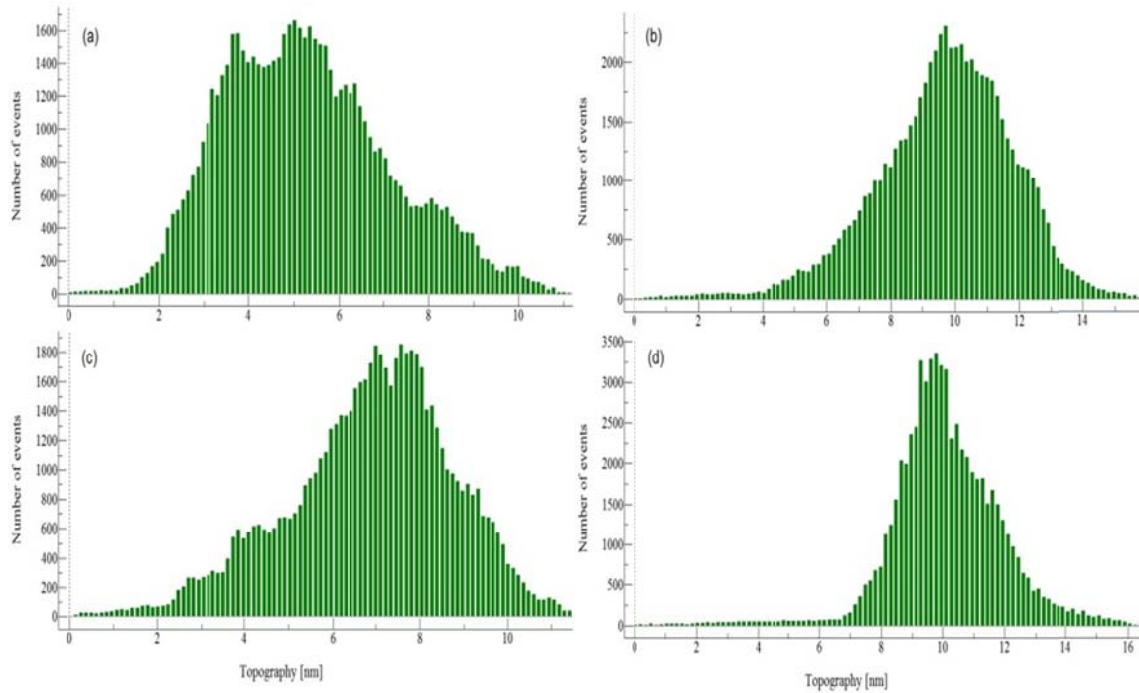


Figura 29, análisis de la rugosidad [49]

En la figura 30 se puede observar que el material presenta un aumento de la rugosidad del material cuando se le aplica la compresión para después disminuir en su rugosidad, lo cual indica que el material se vuelve más liso a medida que la transformación de fase terminal.

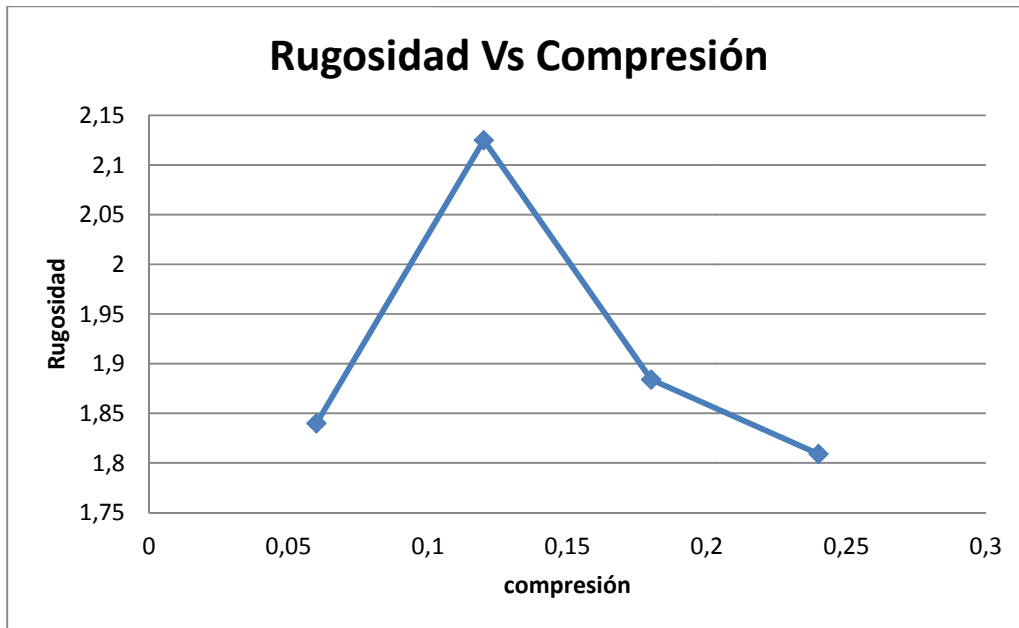


Figura 30, curva de rugosidad Vs Compresión

3.5.2 Micro-placas

Otro de los análisis realizados fue la determinación de la forma en cómo el material de estudio se transforma. El microscopio de fuera atómica se ubica en el modo de contacto con fuerza lateral (NC-LFM) en el cual podemos obtener simultáneamente datos de topografía como de las variaciones del coeficiente de rozamiento del material.

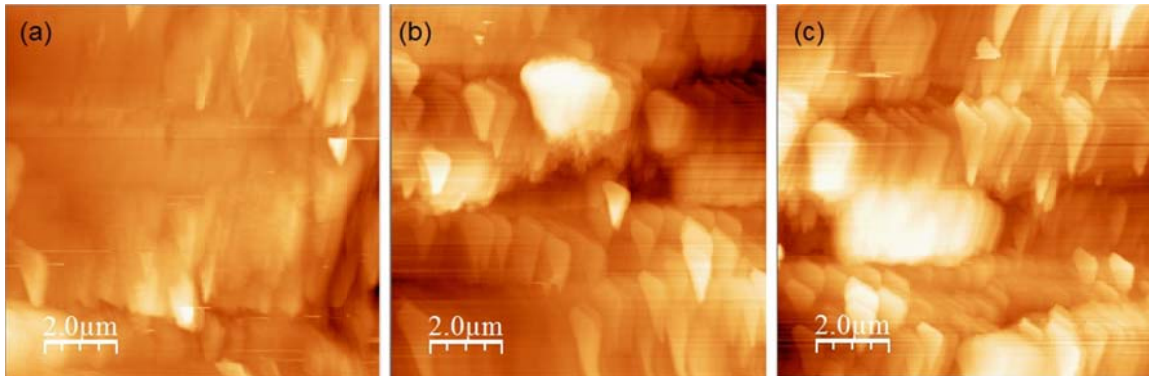


Figura 31, imágenes tomadas en NC-LFM [49]

En la figura 31-a podemos observar el estado de la superficie del Micro tubo de Ni-Ti, bajo un barrido de 0.4 Hz en el modo de NC-LFM, con una región de muestreo de 10 x 10 micras. En esta Figura se tiene una superficie plana con algunas variaciones sin forma definida; lo cual es debido a que las variaciones del coeficiente de rozamiento son casi nulas ya que el material es el mismo. En las figuras 31-b y 31-c podemos observar como varía el estado del coeficiente de rozamiento cuando aplicamos estímulos externos, como compresiones.

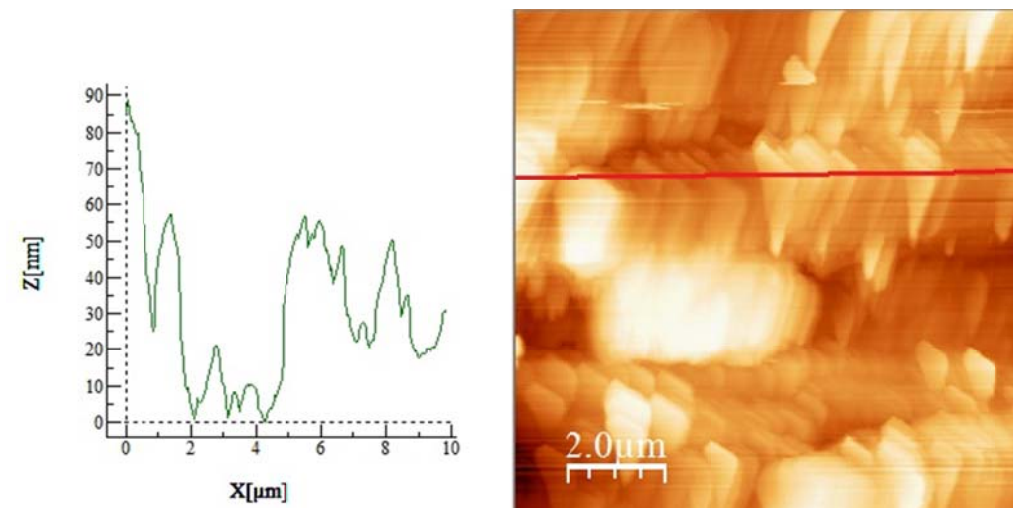


Figura 32, profile de una imagen de LFM [49]

La figura 32 muestra la información de los cambios que ocurren en el eje Z (profile) debidos al cambio en el coeficiente de rozamiento del material cuando hay cambios de fase. También, se pueden observar los picos que se obtienen cuando hay presencia de cambios en la topografía, justo en las esquinas de las placas que se están formando.

En de las imágenes obtenidas se puede observar claramente que una vez aplicada la fuerza externa el material se agrupa formando islas de forma trapezoidal con dimensiones que varían entre los 500 nm ancho y 1,7 μm de largo como se observa en la figura 33.

3.5.3 Desplazamientos

Para determinar los desplazamientos que se presentan en el material se busco una región que tuviera una característica predominante como se ve en la figura 34-a recuadro rojo. La correlación del recuadro tanto en la primera imagen como en la segunda, nos produce una figura (figura 34-c) en donde se puede determinar la posición del punto máximo. Las posiciones de los dos picos de correlación nos permite determinar los desplazamientos que sufrió el material, los cuales son 13 μm en la dirección del eje X y 6 μm en la dirección del eje Y. Las imágenes trabajadas se encuentran en la forma bidimensional de las imágenes obtenidas, por lo tanto solo se encuentran los desplazamientos en el plano XY.

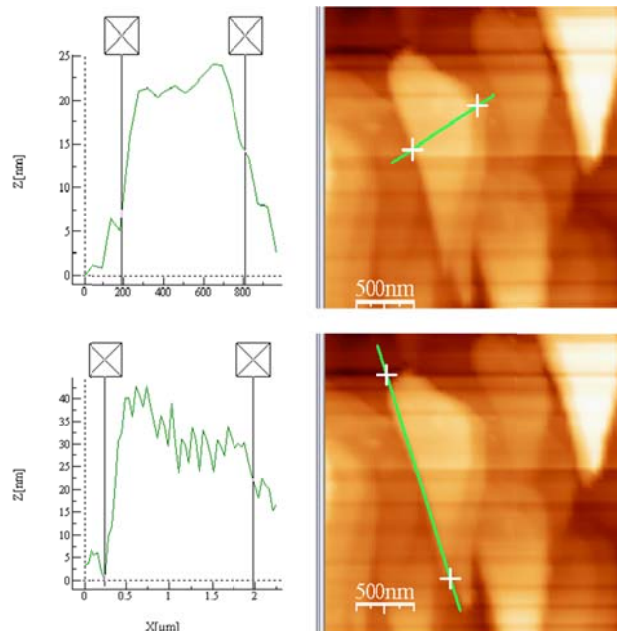


Figura 33, profile de una micro-placa de Ni-Ti [49]

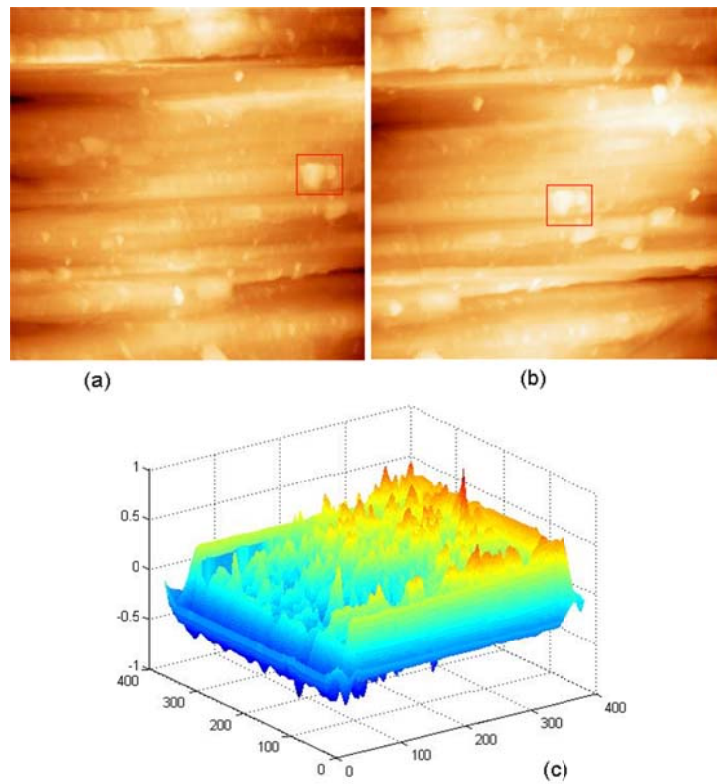


Figura 34, (a) Estado inicial del capilar de Ni-Ti. (b) imagen del estado de la superficie después de aplicada la deformación. (c) Pico de correlación [49]

Estudios posteriores muestran que este tipo de materiales no presentan rotaciones cuando se realizan cambios de fase [45], por lo que se omitió de los cálculos realizados.

CONCLUSIONES

Los materiales de Ni-Ti presentan una propiedad especial, como lo es la memoria de forma, la cual fue el centro de toda la investigación. Para lo cual utilizamos el microscopio de fuerza atómica como una herramienta para observar las transformaciones de Fase que tienen las SMA y los cambios que se presentan en la superficie cuando estas ocurren. Estas observaciones, producen una ampliación del uso de esta herramienta, ya que la mayoría de las aplicaciones son utilizadas para observar y hacer mediciones en la topografía de las muestras. También, nos ayuda a disminuir la región de análisis en las muestras, ya que con este tipo de microscopios podemos obtener información de sucesos por debajo de las micras.

Para la realización de este trabajo utilizamos dos de los modos de operación de un AFM, las cuales son el modo de contacto y el contacto con fuerza lateral. Con el primero de los modos obtuvimos la información de cómo varía la topografía de la muestra, en una región de muestreo de 1 x 1 micras. También, se hizo un análisis del comportamiento de la rugosidad, la cual presento una disminución de la rugosidad del material a medida que se comprime. Cabe destacar, que cualquier cambio producido es debido al cambio de fase martensítico que presentan este tipo de materiales a la temperatura de estudio (16°C).

Además de estudio de la rugosidad del material, en el modo de contacto se obtienen un conjunto de imágenes en donde se puede observar la forma como rotan las partículas agrupadas en la superficie, cuando se le aplica una fuerza externa. Las formas de la superficie hacen una rotación formando un ángulo con respecto a la dirección de compresión de la muestra, para luego irse agrupando en la misma dirección, esta última agrupación produce un estado o fase más estable.

Otro de los resultados de este proyecto fue la determinación de los desplazamientos que ocurren de forma macroscópica, los cuales son de 13 μm en la dirección de X y 6 μm en la dirección de Y. Lo anterior, es debido a la utilización de la correlación bidimensional, con la cual se obtuvo la posición de una característica en dos imágenes, en las cuales una no presentaba deformación y la otra si estaba bajo la acción de una fuerza externa. Este resultado hace evidenciar la principal dificultad de realizar un análisis cuantitativo mediante la utilización de un AFM y con una región de muestreo menor de 5 x 5 micras, ya que hacerle seguimiento a cualquier característica que esté presente en el material sin deformar, puede o no encontrarse en la siguiente imagen.

Con el segundo modo (LFM) se hizo un análisis de cómo varía el coeficiente de rozamiento cuando la muestra se somete a fuerzas de carácter compresivo, con una región de muestreo de 10 x 10 micras. Estas variaciones son debidas a las transformaciones de fase, las cuales se producen mediante la agrupación de material en micro placas de forma trapezoidal, con un tamaño promedio de 500 nm de ancho y 1.731 μm de largo aproximadamente. Este tipo de información es debida a la utilización del modo de fuerza Lateral, ya que con solo la información

del modo de contacto y la misma región de muestreo no se puede obtener dichos datos.

La información obtenida con la utilización de los dos diferentes modos es debida a las deflexiones que produce el cantiléver tanto en la dirección de muestreo (modo de contacto), como en la dirección perpendicular a esta (fuerza lateral). Por lo tanto, es factible decir que estas transformaciones de Fase se produzcan de forma perpendicular a la compresión que se está realizando.

Cabe resaltar que los resultados obtenidos en este trabajo de investigación fueron presentados y seleccionados en el congreso nacional de Física de los años 2009 y 2011 en la modalidad de poster. (Ver anexos)

RECOMENDACIONES

Este trabajo, proporciona una visión cualitativa de las transformaciones de Fase de los materiales metálicos bajo la acción de una fuerza de carácter compresivo. Una de las proyecciones de este trabajo es la determinación de los valores de las Fuerzas que se pueden aplicar con el dispositivo creado por en la Universidad Industrial de Santander. Esto proporcionaría una información cuantitativa para este tipo de transformaciones.

También, se propone trabajar con diferentes aleaciones que posean memoria de forma para tener un mejor criterio de comparación, ya que con solo un tipo de muestra (Ni-Ti) solo podemos decir el comportamiento de este material específico y en la actualidad existen varias aleaciones que poseen la memoria de forma.

Si bien la microscopia de Fuerza atómica no presenta restricciones en la forma de la muestra, sería conveniente hacerle un análisis a muestras que presenten regiones planas. Ya que con la utilización de los micro-tubos solo podemos hacer un muestreo del punto máximo de curvatura, también la forma del soporte y la ubicación del cantiléver presentan restricciones para realizar varios análisis. También, poseer una muestra más grande y de diferente forma nos brindaría información de cómo varían las transformaciones de fase cuando se le aplican fuerzas en diferentes direcciones, cosa que no se puede hacer con las muestras que se estudiaron.

BIBLIOGRAFIA

1. G. Kaupp. Atomic Force Microscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching Application to Rough and Natural Surfaces. Springer. ISSN 1434-4904. (2006)
2. G. Kaupp: Photochemie auf neuen Wegen: AFM bei Festkörperphotolysen. Lecture at Arbeitstagung Photochemie, Waldbarenburg (close to Dresden, Germany), March 20–22 (1991)
3. G. Kaupp: Atomic force microscopy in organic gas/solid reactions: How do the new phases build up? Lecture at ICCOSS X, 10th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, OC 8, Vancouver, July 9–12 (1991)
4. G. Kaupp: New advent in photochemistry: Atomic force microscopy. Lecture at XVth International Conference on Photochemistry, VI-2, Paris, 28.7.–2.8. (1991)
5. G. Kaupp: AFM with nonconducting organic crystals. Lecture at STM'91, International Conference on Scanning Tunneling Microscopy, Interlaken, PC/5, 12.8.–16.8. (1991)
6. G. Kaupp: Photodimerization of cinnamic acid in the solid state: New insights on application of atomic force microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 592–594 (1992)
7. G. Kaupp: Photodimerization of Anthracenes in the Solid State: New Results from Atomic Force Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 594–597 (1992)
8. G. Kaupp: Atomic force microscopy in organic gas/solid reactions: How do the new phases build up? *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 211, 1–15 (1992)
9. S.A.C. Gould, B. Drake, C.B. Prater, A.L. Weisenhorn, S. Manne, H.G. Hansma, P.K. Hansma, J. Massie, M. Longmire, V. Elings, B. Dixon Northern, B. Mukerjee, C.M. Peterson, W. Stoeckenius, T.R. Albrecht, C.F. Quate: From atoms to integrated circuit chips, blood cells, and bacteria with the atomic force microscope. *J. Vac. Sci. Technol.* 369–373 (1990)
10. J.H. Hoh, P.K. Hansma: Atomic force microscopy for high-resolution imaging in cell biology. *Trends Cell Biol.* 2, 208–213 (1992)
11. M.C. Goh, P. Markiewicz: The Atomic Force Microscope. *Chem. Ind.* 1992, 687–691.

12. T. Miyamoto, S. Miyake, R. Kaneko: Wear resistance of C⁺-implanted silicon investigated by scanning probe microscopy. *Wear* 162–164, 733–738 (1993)
13. U.D. Schwarz, H. Haefke, P. Reimann, H. J. Güntherodt: Tip artefacts in scanning force microscopy. *J. Microsc.* 173, 183–197 (1994)
14. G. Binnig, C.F. Quate, C.H. Gerber: Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930–933 (1986)
15. E. Betzig, P. L. Finn, J. S. Weiner: Combined shear force and near-field scanning optical microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 60, 2484–2486 (1992)
16. P.C. Yang, Y. Chen, M. Vaez-Iravani: Attractive mode atomic force microscopy with optical detection in an orthogonal cantilever/sample configuration. *J. Appl. Phys.* 71, 2499–2502 (1992)
17. Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V. B. Elings: Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surf. Sci. Lett.* 290, L688–L692 (1993)
18. M. Dreier, D. Anselmetti, H. J. Güntherodt: Dynamic force microscopy in liquids. *J. Appl. Phys.* 76, 5095–5098 (1994)
19. B. Bushan, H. Fuchs, S. Hosaka (eds.), *Applied Scanning Probe Methods*. Springer, Berlin (2004)
20. G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak, T. Marquardt, M. Plagman, M. Juniel-Kramer: Erforschung von Systemlösungen für transparente Verschleisschutzschichten auf Kunststoffen für die Optik: Organische Schichten und organische Haftvermittlungsschichten mit kovalenter Anbindung. *BMBF Forschungsbericht* 13N6250, 1997, 1–63; Available at docdel@tib.uni-hannover.de
21. G. Binnig, D.P.E. Smith: Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 57, 1688–1689 (1986)
22. C.J. Chen: Electromechanical deflections of piezoelectric tubes with quartered electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 60, 132–134 (1992)
23. U. Heider, O. Weis: Distortion-free, calibrated LiNbO₃ piezoscanner for probe microscopes with atomic resolution. *Rev. Sci. Instrum.* 64, 3534–3537 (1993)
24. T. Akiyama, U. Staufer, N.F. Rooij, D. Lange, C. Hagleitner, O. Brand, H. Baltes, A. Tonin, H.R. Hidber: Integrated atomic force microscopy array probe with metal–oxide–semiconductor field effect transistor stress sensor, thermal bimorph actuator, and on-chip complementary metal–oxide– semiconductor electronics. *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 2669–2675 (2000)

25. G. Kaupp, J. Schmeyers, U. Pogodda, M. Haak, T. Marquardt, M. Plagmann: AFM for the imaging of large and steep submicroscopic features, artifacts and scraping with asymmetric cantilever tips. *Thin Solid Films* 264, 205–211 (1995)
26. G. Kaupp: Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism *Cryst. Eng. Commun.* 5, 117–133 (2003)
27. G. Kaupp, M. Haak: Phase rebuilding of α -cinnamic acid in tail irradiations. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 313, 193–198 (1998)
28. G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy: Quantitative gas–solid reactions with ClCN and BrCN: Synthesis of cyanamides, cyanates, thiocyanates, and their derivatives. *Chem. Eur. J.* 4, 2467–2474 (1998)
29. G. Kaupp, J. Schmeyers: gas–solid reactions of aliphatic amines with thiohydantoins: Atomic force microscopy and new mechanisms. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 1587–1589 (1993).
30. G. Kaupp, J. Schmeyers, F. Toda, H. Takumi, H. Koshima: Mechanism of solid–solid resolution of pantolactone. *J. Phys. Org. Chem.* 9, 795–800 (1996)
31. G. Kaupp, A. Kuse: 100% yield in 300 gas–solid reactions covering 22 reaction types: A benign option for industrial solid-state production. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 313, 361–366 (1998)
32. G. Kaupp, M. Haak: E/Z isomerization in crystals – phase rebuilding on photolysis with long-wavelength radiation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35, 2774–2777 (1996)
33. G. Kaupp: Supermicroscopy in Supramolecular Chemistry: AFM, SNOM, and SXM, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8, 381–423 (ed. J.E.D. Davies), Elsevier, Oxford (1996)
34. G. Kaupp: Solid-state reactivity/gas–solid and solid–solid reactions in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Taylor & Francis, E-ESMC-120024356 (2005)
35. G.M.J. Schmidt: Photodimerization in the solid state. *Pure. Appl. Chem.* 27, 647–678 (1971)
36. E. Heller, G.M.J. Schmidt: Topochemistry XXXIII. Solid-state photochemistry of some anthracene derivatives. *Israel J. Chem.* 9, 449–462 (1971)
37. J.R. Green, D.R. Wheeler: X-ray investigation of some plastic crystals. II. Density of vacancies in cyclohexane, cyclohexanol, and dl-camphene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 6, 13–21 (1969)

38. G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy: Waste-free solid-state syntheses with quantitative yield. *Chemosphere* 43, 55–61 (2001)
39. J. Schmeyers, F. Toda, J. Boy, G. Kaupp: Quantitative solid–solid synthesis of azomethines. *J.C.S. Perkin 2* 1998, 989–993; addendum 2001.
40. G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak, T. Marquardt, A. Herrmann: AFM in organic solid state reactions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 276, 315–337 (1996)
41. G. Kaupp: Atomic force microscopy on photoreactive organic solids: Nanostructures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 252, 259–268 (1994)
42. S. De La Flor: Aleaciones con memoria de forma. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. España, (1999).
43. M. R. Santamarte, Caracterización de aleaciones base Ni-Ti producidas por solidificación rápida (MELT-SPINNING). Tesis Doctoral. Universitat de les Illes Balears. España, (2001)
44. C.M. Wayman, Phase transformations, nondiffusive, en *Physical Metallurgy* (3ª edición) - Capítulo 15 -, Ed. R.W Cahn y P. Haasen, Elsevier Science Publishers BV, 1031-1074 (1983).
45. C.E. Mendoza, Medida de las deformaciones por temperatura en materiales metálicos mediante métodos interferométricos. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, (2007).
46. W.D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, (1997)
47. Digital Instruments CP-II User's guide part I: Basic imaging techniques. Copyright © 2004 Veeco Instruments Inc. Santa Barbara California USA, 56-62.
48. Digital Instruments CP-II User's guide part II: advanced techniques. Copyright © 2004 Veeco Instruments Inc. Santa Barbara California USA, 15- 19
49. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705 (2007)
50. A. Michiardi, Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro. Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de Catalunya, 19-24, (2005)

51. Degarmo, E. Paul; Black, J T.; Kohser, Ronald A. (2003), *Materials and Processes in Manufacturing* (9th ed.), Wiley, p. 223

52. Palomo, M. Ormeño, S. Rincón, J. A. El formato HDF: Un modelo de datos para el almacenamiento y gestión de información espacial de carácter ambiental. Universidad Politécnica de Madrid y CONACYT, Colegio de Postgraduados, México. Poster