prof. Francesca Parotti
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Polimeri/Leghe a memoria di forma (SMP/A)

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

I materiali a memoria di forma (Shape Memory Alloy e Shape Memory Polymers) sono quel gruppo di materiali metallici e polimerici che presentano la proprietà di recuperare una definita forma o dimensione quando sono soggette ad un appropriato trattamento termico (sollecitazione esterna definita). In generale, questi materiali possono essere deformati plasticamente ad una temperatura relativamente bassa, e dopo l'esposizione ad una temperatura relativamente alta, ritornano alla forma precedente la deformazione. I materiali che presentano memoria di forma solo dopo il riscaldamento vengono detti one-way shape memory, mentre quelli che mostrano un cambio di forma anche quando vengono raffreddati sono chiamati two-way shape memory.

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

CENNI STORICI

La prima scoperta del fenomeno "shape memory" risale al 1932 grazie agli studi di Chang e Read:essi notarono la reversibilità della trasformazione nella lega AuCd tramite osservazioni metallografiche e variazioni nella resistività. Nel 1938 la trasformazione fu studiata nell'ottone (CuZn).Tuttavia, solo nel 1962 l'effetto fu scoperto nella lega NiTi ad opera di Buehler

LEGA	COMPOSIZIONE	INTERVALLO DI TRASFORMAZIONE		ISTERESI	
		°C	deg, F	°C	deg.F
Ag-Cd-	44/49 at.% Cd	-190 to -50	-310 to -60	15	25
Au-Cd-	46.5/50 at.% Cd	30 to 100	85 to 212	15	25
Cu-Al-Ni-	14/14.5 wt.% Al 3/4.5 wt.% Ni	-140 to 100	-220 to 212	35	65
Cu-Sn-	approx. 15 at.% Sn	-120 to 30	-185 to 85		
Cu-Zn-	38.5/41.5 wt.% Zn	-180 to -10	-290 to 15	10	20
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al)	a few wt.% of X	-180 to 200	-290 to 390	10	20
In-Ti	18/23 at.% Ti	60 to 100	140 to 212	4	7
Ni-Al	36/38 at.% Al	-180 to 100	-290 to 212	10	20
Ni-Ti	49/51 at.% Ni	-50 to 110	-60 to 230	30	55
Fe-Pt	approx. 25 at.% Pt	approx.-130	approx.-200	4	7
Mn-Cu	5/35 at.% Cu	-250 to 180	-420 to 355	25	45
Fe-Mn-Si	32 wt.% Mn, 6 wt.% Si	-200 to 150	-330 to 300	100	180

lo studio di possibili applicazioni ha avuto inizio solo in seguito alla scoperta, nel 1962, del fenomeno nelle leghe equiatomiche di Titanio-Nichel presso il Naval Ordnance Laboratory della US Navy (da questo deriva la tipica denoninazione di tali leghe: NitiNOL).

negli anni seguenti, lo studio ha portato all'individuazione di numerose altre leghe che presentano il fenomeno della memoria di forma; tuttavia le leghe di Titanio Nichel sono quelle che meglio si prestano ad applicazioni pratiche e quindi sono quelle sulle quali si sono concentrati gli sforzi di sviluppo e sfruttamento commerciale.

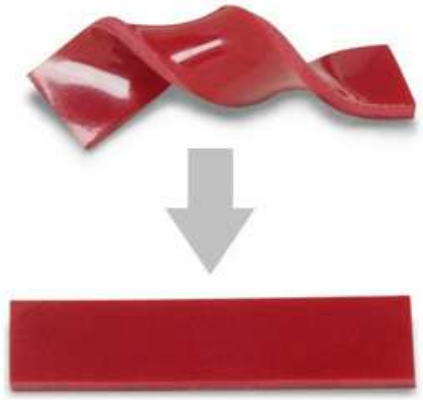


francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

I polimeri a memoria di forma sono in grado di modificare la loro struttura tridimensionale in risposta a degli stimoli esterni, uno dei quali è la variazione della temperatura.

I **polimeri a memoria di forma termo-attivabili** consistono in 2 fasi distinte composte da 2 tipi di polimeri, uno con una temperatura di fusione più alta dell'altro.



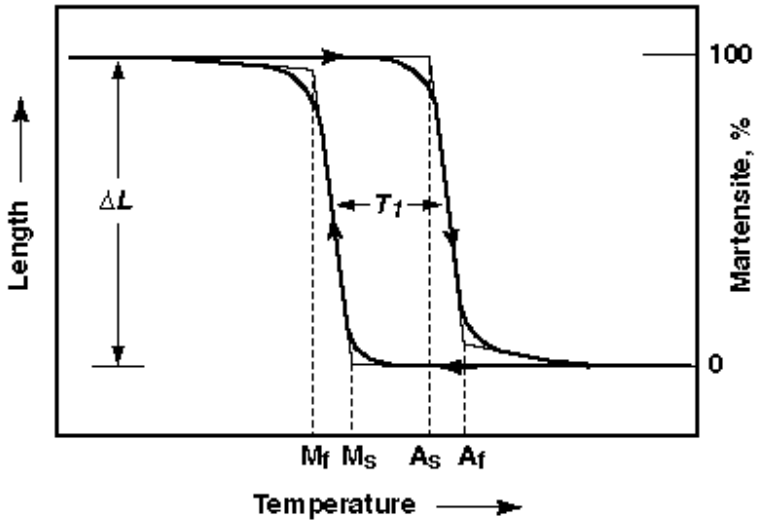


Polimeri a memoria di forma

- I polimeri hanno moduli elastici che vanno dalla bachelite (andiamo verso i vetri) alle gomme più soffici.
- I polimeri a memoria di forma (SMP: Shape Memory Polymers) hanno entrambe le caratteristiche
- Esibiscono una temperature di transizione vetrosa con brusco cambio del modulo di elasticità
- Ad alta temperatura sono soffici e possono venire modellati (cambiando la loro forma)
- Scendendo sotto la Tg ritornano rigidi ma mantengono la forma imposta
- Ritornando ad alta T riprendono la forma originale

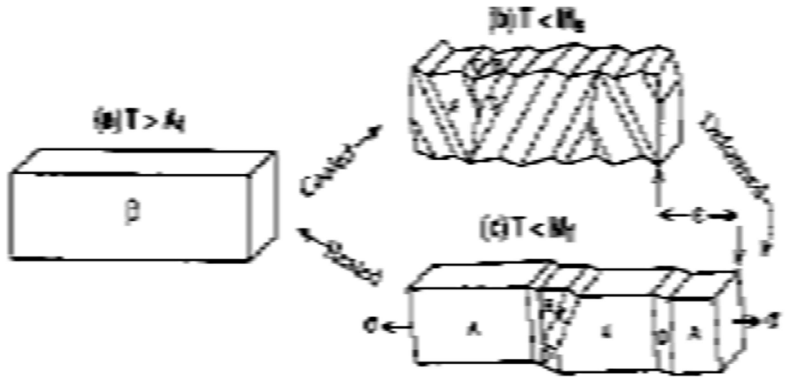
La capacita' di un materiale di presentare l'effetto della memoria di forma e' principalmente dipendente dalla possibilita' di tale materiale di presentarsi, in alcune condizioni: in una particolare configurazione microscopica detta fase martensitica, ed in altre in una differente configurazione detta fase austenitica. Tipicamente la fase martensitica si presenta a temperatura inferiore, mentre quella austenitica si presenta a temperatura superiore. La fase martensitica presenta la peculiare caratteristica di potere presentare diverse "varianti" cristallografiche caratterizzate da una diversa orientazione del reticolo cristallino;
viceversa la fase austenitica puo presentare una sola forma cristallografica.

L'applicazione di sollecitazioni esterne al materiale in fase martensitica, puo' indurre una deformazione che, almeno entro un certo campo di ampiezza, e' di tipo pseudoplastico, ossia e' ottenuta mediante una riorganizzazione delle varianti che privilegia quelle con orientamento "favorevole" alla direzione dello stress applicato.



Nel passaggio dalla fase austenitica alla fase martensitica, dato che la trasformazione si verifica progressivamente nel materiale, per ciascun elemento in fase di trasformazione e' imposto il mantenimento delle caratteristiche dimensionali; questo e' ottenuto mediante un processo di accomodamento che comporta la disposizione del materiale in strati con varianti ad orientamento alternato del reticolo (twinning). L' applicazione di una sollecitazione esterna puo' generare una deformazione permanente provocando un orientamento preferenziale (detwinning)degli strati; questo meccanismo di riarrangiamento permette la deformazione con bassi livelli di sollecitazione applicata.

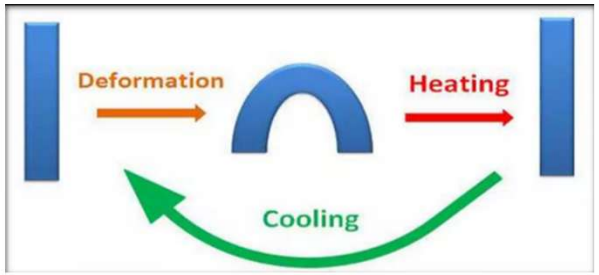
(a) cristallo in fase Beta. (b) A,B,C e D: varianti autoaccomodanti (twin-related) dopo raffreddamento e trasformazione nella fase martensitica (c) A seguito della applicazione di una sollecitazione la variante A diviene dominante. A seguito di riscaldamento, il materiale ritorna alla fase Beta e recupera la forma



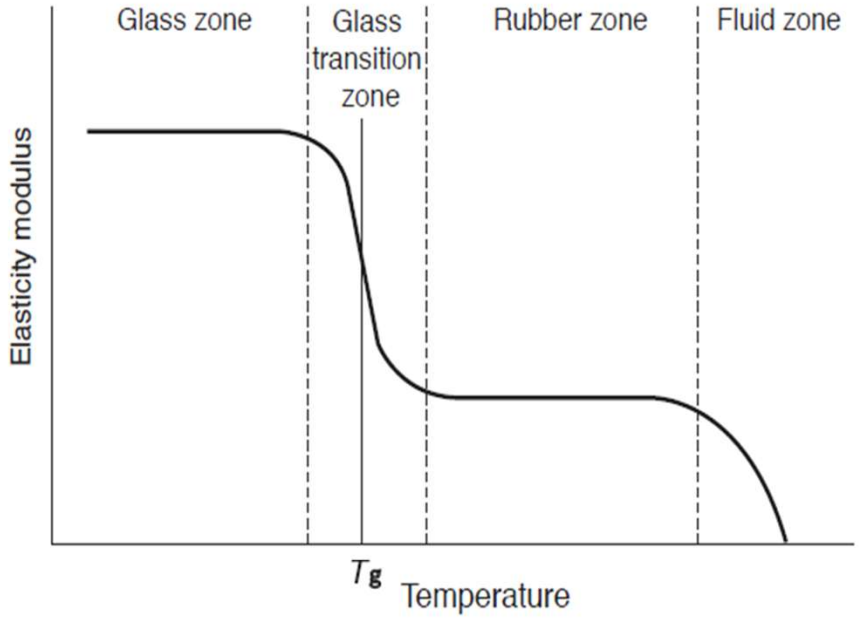
https://www.youtube.com/watch?v=wI-qAxKJoSU

https://www.youtube.com/watch?v=4JuHBtquP1I

- Cambio radicale da polimero molto rigido a uno stato più elastomerico
- • Possiamo deformare il polimero sopra la Tg fino al 200% e congelare la nuova forma sotto la Tg
- • Se riscaldiamo di nuovo sopra la temperatura cosiddetta di switching
- il polimero senza vincoli, ritorna allasua forma originale
- • La Tg può variare tra i -30°C e i +260°C
- • Numero di cicli senza limiti



Dipendenza dalla T del modulo elastico



Dal punto di vista pratico, per le leghe in considerazione, abbiamo tre differenti forme: martensite, Martensite stress-indotta, austenite. Quando il materiale è in fase martensitica è morbido e duttile e quindi facilmente lavorabile, mentre quando la fase austenitica è decisamente dura e rigida. In fase martensitica si può notare il fenomeno della superelasticità, cioè il materiale presenta un particolare comportamento detto rubber-like che permette un atipico allungamento.

La fase austenitica è caratterizzata da una struttura cubica semplice (Fig. 2), mentre la fase martensitica presenta una più complessa struttura esagonale compatta (Fig. 3

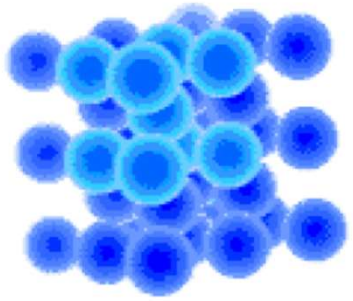


Fig. 2

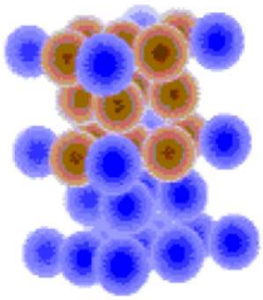


Fig. 3

Come funzionano gli SMP

• Abbiamo bisogno di un polimero funzionalizzato perfissare temporaneamente una deformazione meccanica
• In genere si usano polimeri termosensibili
• I polimeri termoplastici a memoria di forma sono composti da almeno due fasi o blocchi distinti
• uno con la temperature di transizione più alta (Tperm) stabilizza la forma permanente come una rete fisica
• la seconda fase ha una Ttrans più bassa (può essere una Tg o di fusione) e serve da switch
• Ttrans < Tperm, si deformano tra Ttrans e Tperm
• Tswitch è la temperatura intermedia alla quale si possono deformare e viene stabilita tramite test termomeccanico

- Velocità di fissaggio della forma(deformata); dipende dall'abilità del segmento switching (o soft) nel fissare la deformazione meccanica (definita al numero di ciclo N)

$$R_f(N) = \varepsilon_u(N) / \varepsilon_m.$$

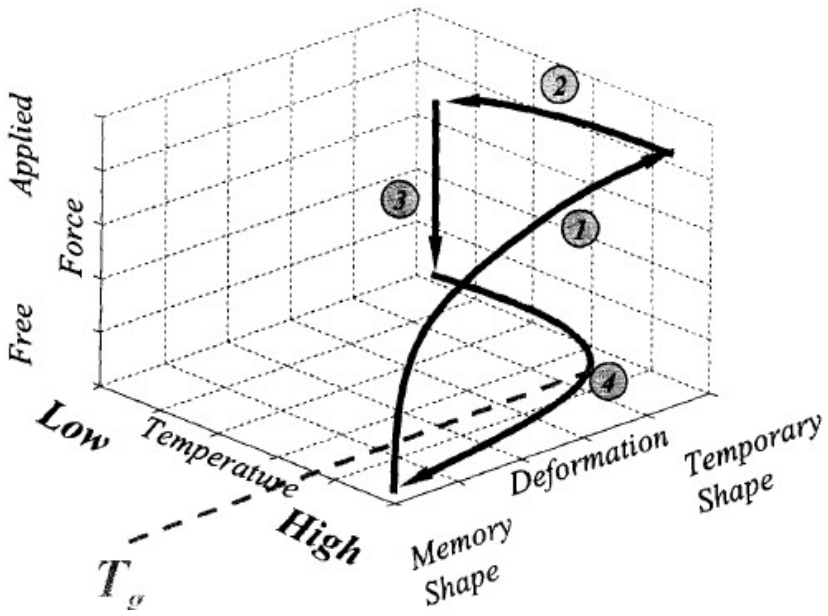
deformazione a bassa T

deformazione imposta

- Velocità di recupero della forma tra due cicli N-1 ed N

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N-1)}.$$

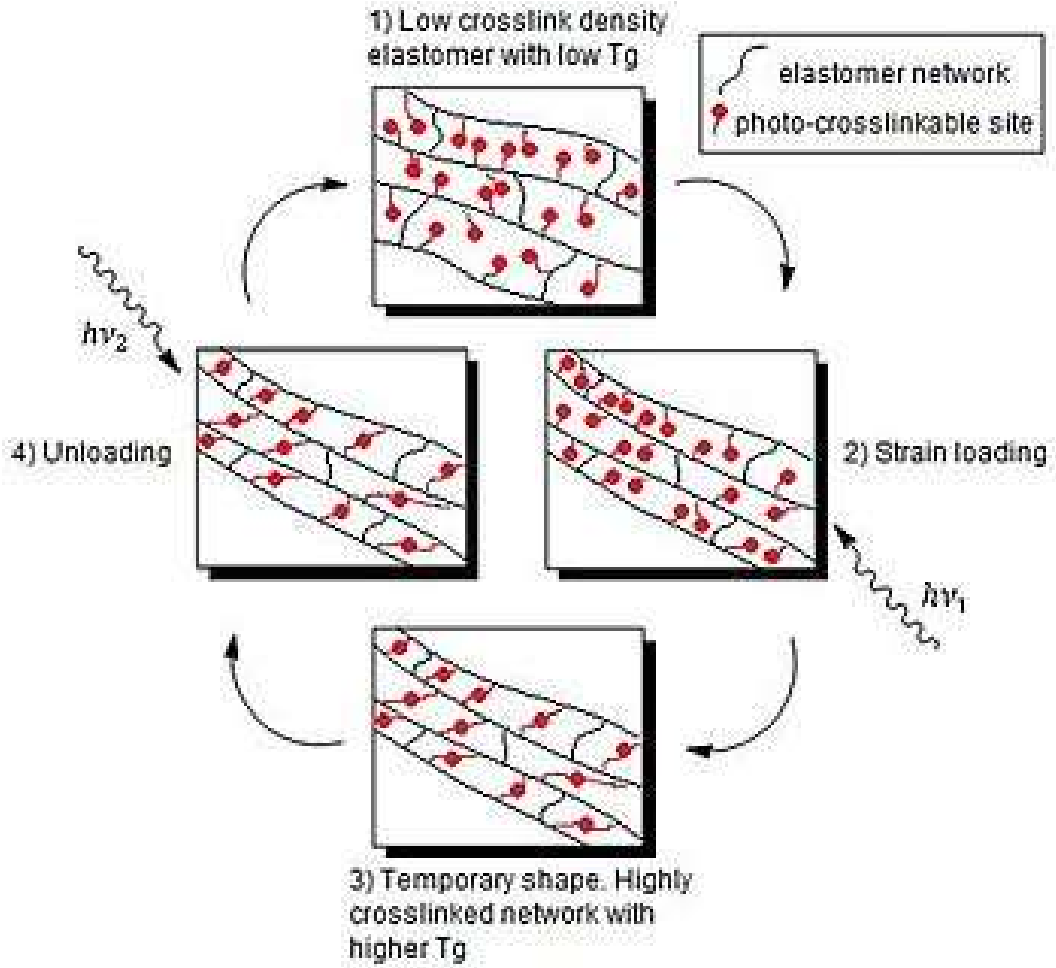
deformazione ad alta T



Schema di trasformazione e transizione

1) Si abbassa la temperatura per fissare la forma deformata
2) Dopo che si è fissata, non è più necessario applicare una forza e il polimero permane nella forma deformata
3) Questa è la forma temporanea . Il polimero è rigido e lo stato temporaneo può essere modificato scaldandolo sopra la temperatura di transizione.
4) Stato molto flessibile ed elastico: il cambiamento può essere ripetuto infinite volte senza deteriorare la struttura.

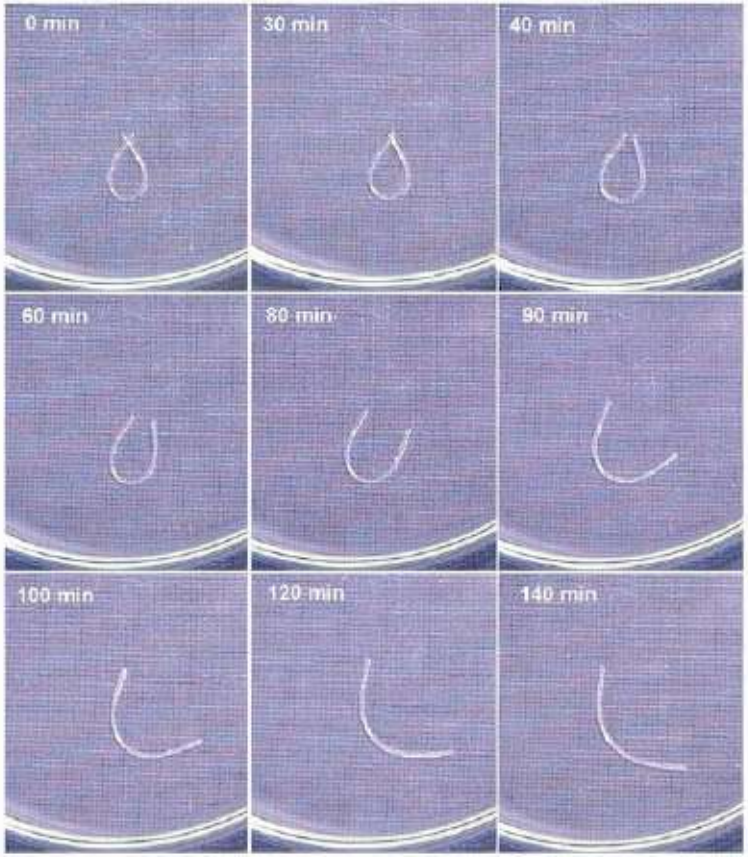
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



I valori delle principali proprietà, confrontati con altri materiali comunemente usati, sono presenti nella tabella.

	NiTi		Stainless Steel	Titanium	Ti-6Al-4V
	Austenitic	Martensitic			
Ultimate tensile strength (Mpa)	800 - 1500	103 - 1100	483 - 1850	540 - 740	920 - 1140
Tensile yield strength (Mpa)	100 - 800	50 - 300	190 - 1213	390	830 - 1070
Modulus of elasticity (GPa)	70 - 110	21 - 69	190 - 200	105 - 110	100 - 110
Elongation at failure (%)	1 - 20	Up to 60	12 - 40	16	8

Recupero della forma

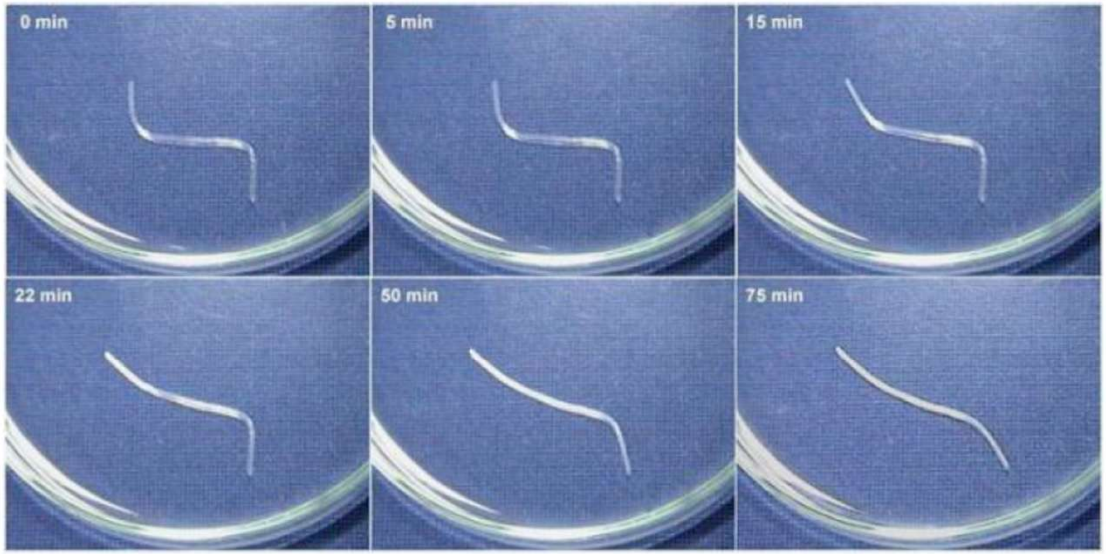


L'effetto memoria di forma non è correlato con le proprietà specifiche di un singolo polimero, bensì è il risultato di un'opportuna combinazione delle strutture polimeriche e delle loro morfologie. La fase responsabile della forma permanente è quella con la più alta temperatura di transizione vetrosa; sopra questa temperatura il polimero si trova in uno stato completamente fuso. Mentre la temperatura di transizione vetrosa dell'altra fase può essere utilizzata come un "interruttore" per variare la forma temporanea. Questo materiale, infatti, una volta formato, assume una configurazione predefinita che può essere deformata per ottenere altre strutture e poi, applicando un'opportuna quantità di calore, è in grado di ritornare all'aspetto originale.

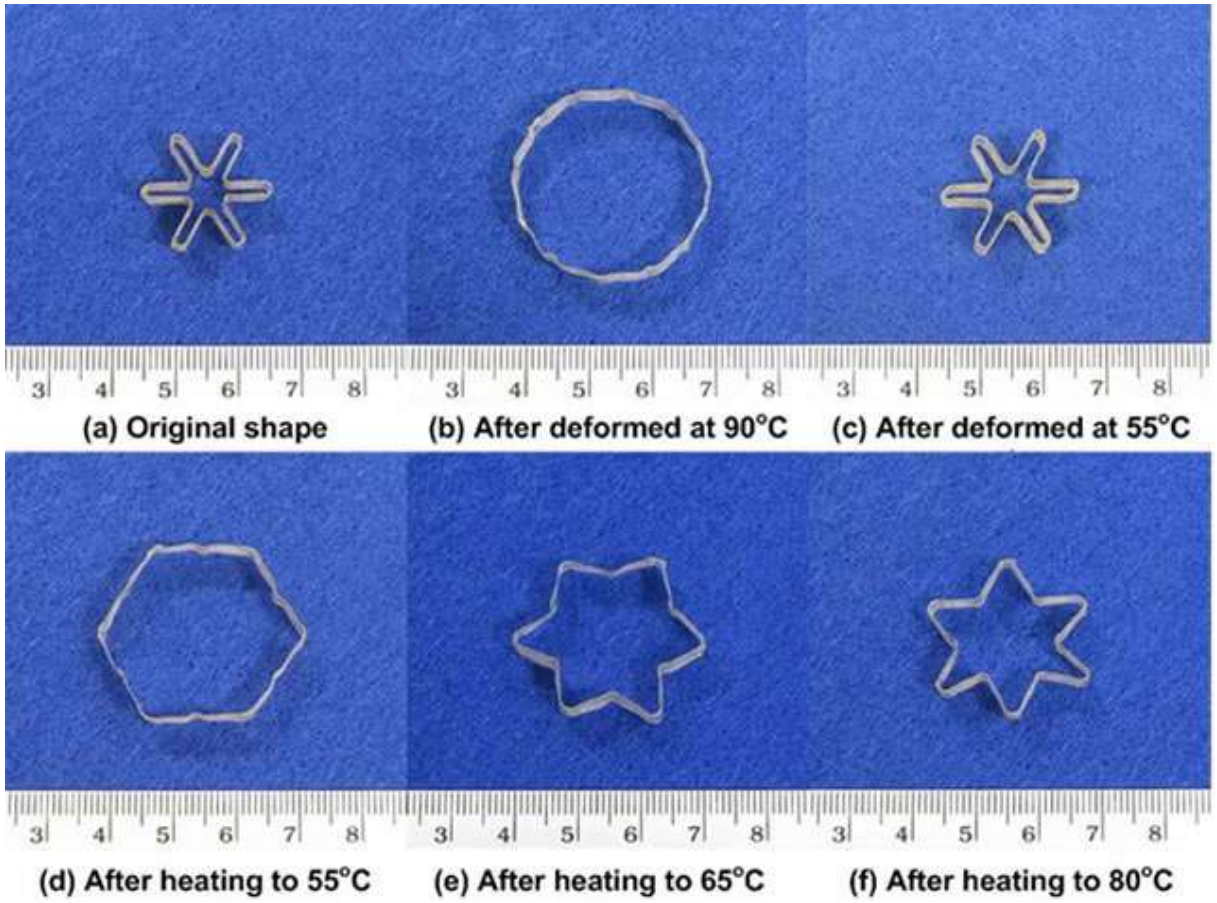
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Altro esempio (con un FG-SMP)

- Utilizzando functionally graded shape memory polymers, possiamo controllare il modo in cui la forma viene recuperata, passando attraverso forme intermedie predeterminate

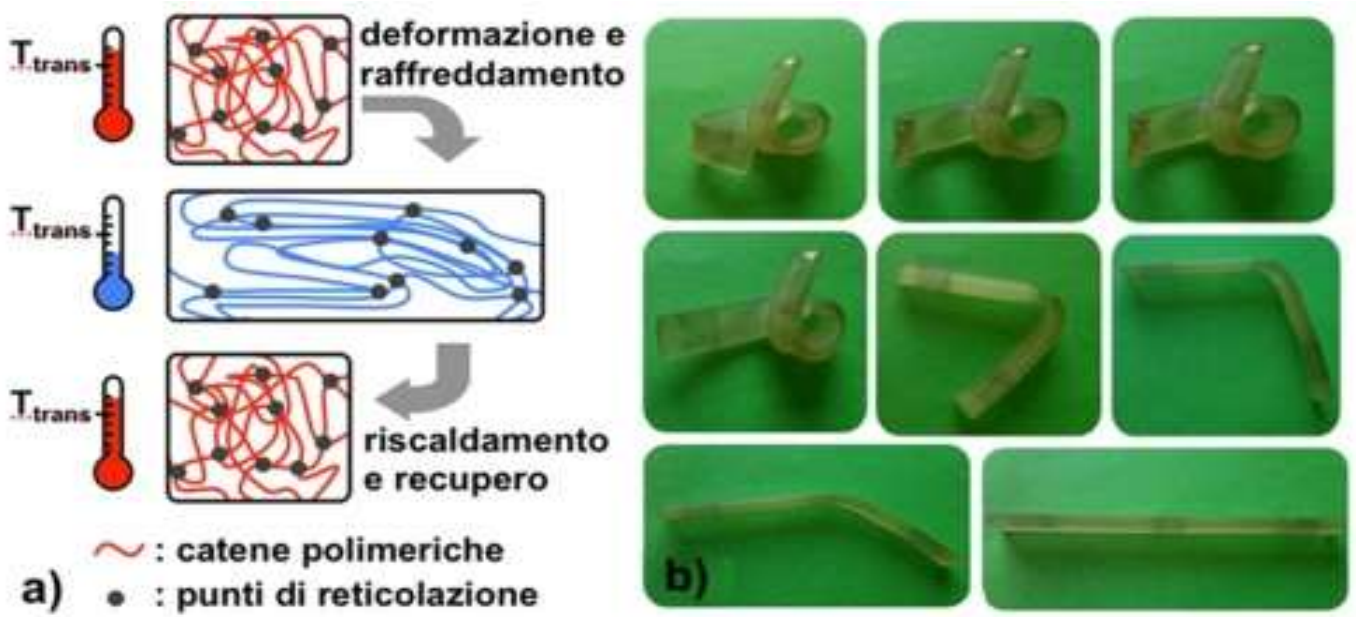


francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

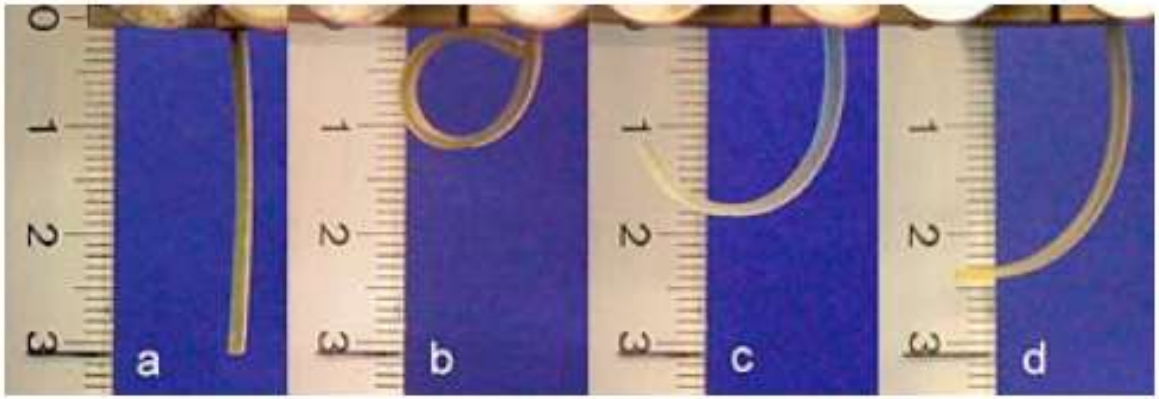
In Figura 1 a si schematizza un tipico ciclo a memoria di forma: il processo di deformazione avviene riscaldando il materiale al di sopra della Ttrans, deformandolo, e congelandone tale configurazione mediante raffreddamento al di sotto di Trans, grazie alla possibilità di inibire pressoché totalmente la capacità di movimento delle catene polimeriche. Riscaldando nuovamente il polimero, si conferisce alle catene polimeriche la mobilità tale per ripristinare la forma principale. In Figura 1b si mostra come una barretta in resina epossidica, deformata in una configurazione complessa, possa recuperare nel tempo la forma principale mediante riscaldamento.



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Il recupero della forma con radiazione UV

- Alcuni polimeri possono recuperare la forma in maniera controllata tramite radiazione UV, invece che calore



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

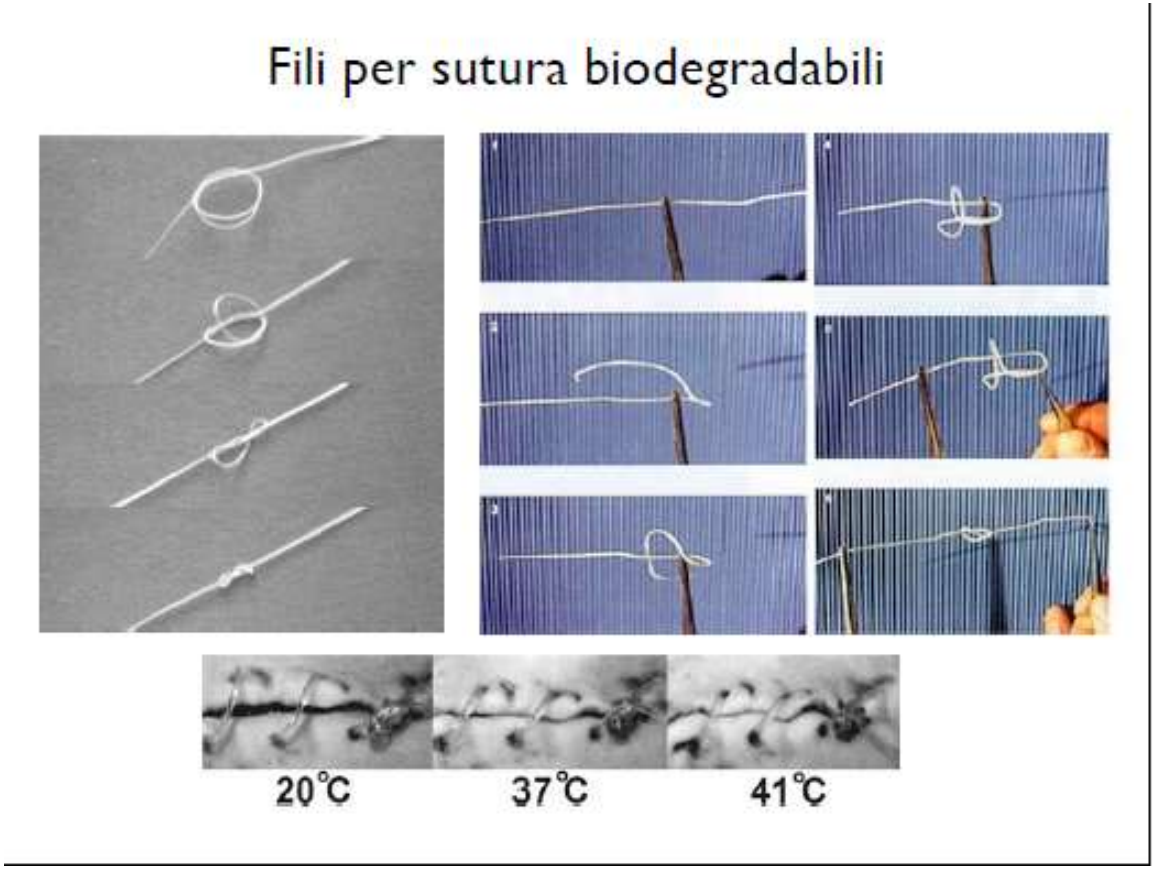
Tipi di applicazioni

- Come polimeri a memoria di forma (dal recupero della forma ad attuatori, morphing oppure per impaccare strutture più grandi)
- Come matrici per compositi che diventano a memoria di forma
- Come polimeri biodegradabili per il campo biomedico
- Come materiali a gradiente funzionale per controllare il recupero della forma
- I settori di maggiore applicazione sono:
- campo biomedico
- campo aerospaziale
- campo tessile (tessuti intelligenti)

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Fili per sutura biodegradabili

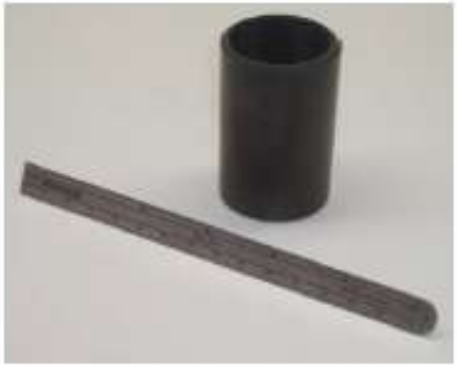
• Permette di controllare la forza esercitata dal filo, non troppa per evitare necrosi del tessuto, ma sufficiente per chiudere il tessuto
• Il filo polimerico è anche biodegradabile e si evita un'operazione per la rimozione nel caso di punti interni. Anche i costi dell'operazione calano
• Deformazioni fino a 400% sono raggiunte
• Si tratta di un copolimero con una parte rigida e un segmento mobile (switching) collegate in catena lineare. Un oligo(!-caprolattone)diolo (soft) e un oligo("dioxanone) diolo cristallizabile (hard).
• Ad alta temperatura (41°C) recupera la forma permanente



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

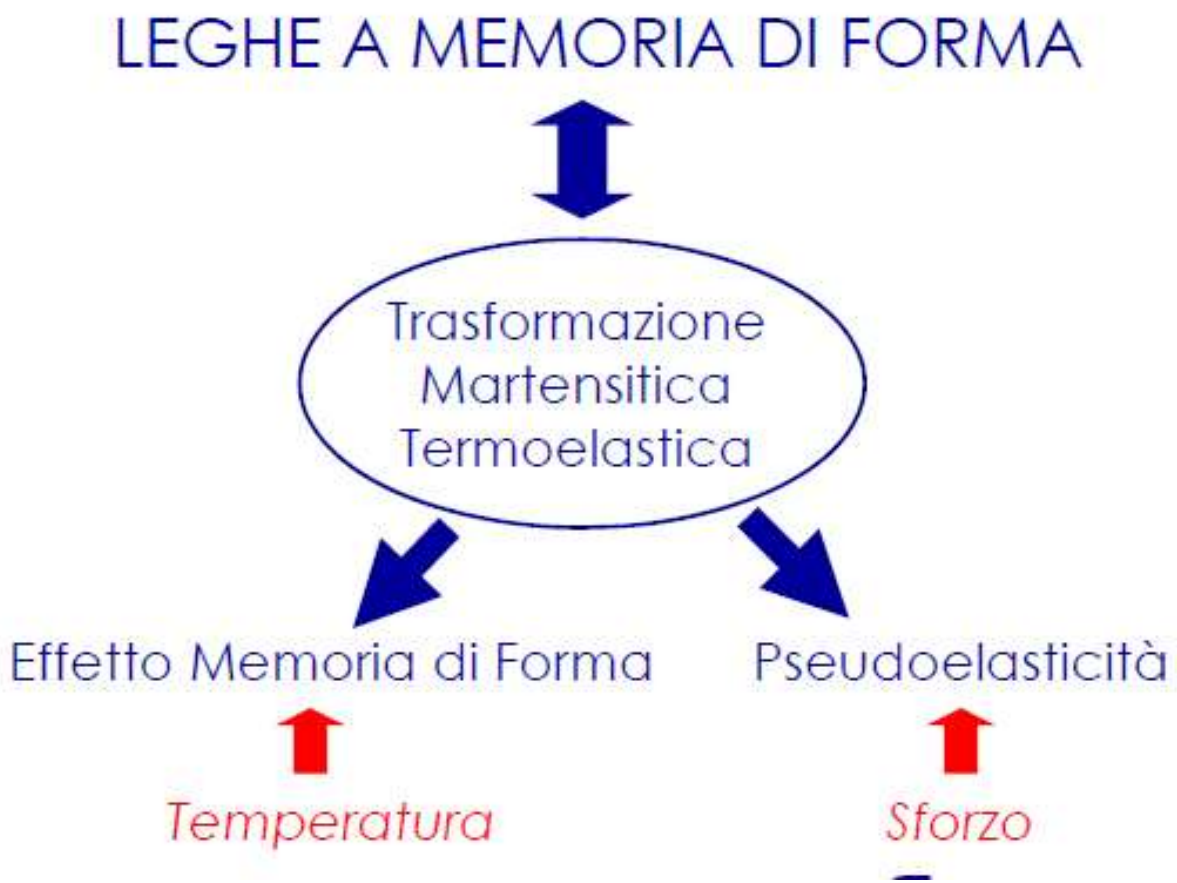
Esempi: matrici per compositi (nastri)





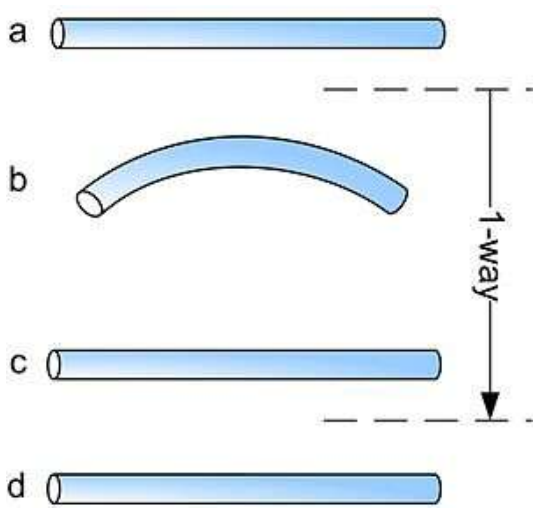


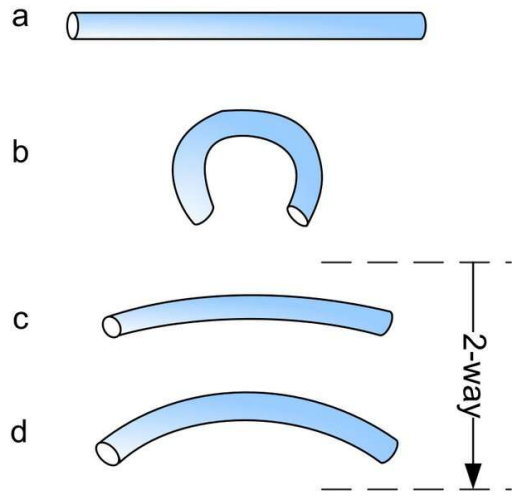
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



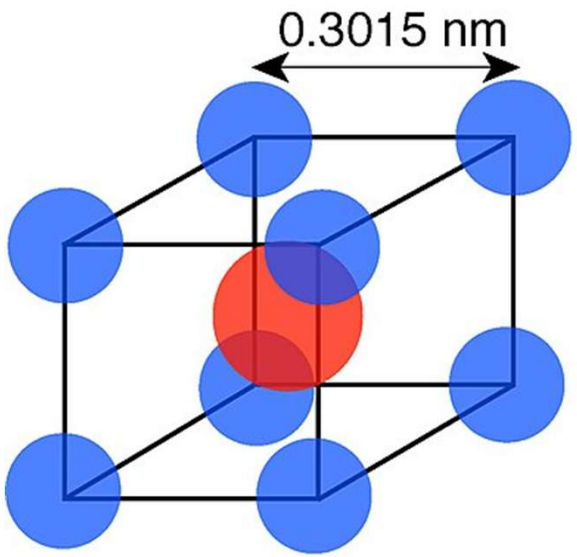
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Il termine "Shape Memory Alloys" (SMA) indica la famiglia di materiali metallici che possiedono la capacità di ripristinare la loro configurazione iniziale se deformati e poi sottoposti ad appropriato trattamento termico. In particolare, le SMA subiscono una trasformazione di fase cristallina quando vengono portate dalla loro configurazione più rigida ad alta temperatura **(Austenite**),alla configurazione a più bassa energia e temperarura **(Martensite).** Tale trasformazione è appunto la causa prima delle qualità peculiari di queste leghe; accanto all'effetto memoria di forma è inoltre doveroso citare il fenomeno della superelasticità ,che ha moltiplicato le possibilità di impiego, nonchè la particolarità della fase martensitica, che gioca un ruolo fondamentale nella trasformazione stessa.

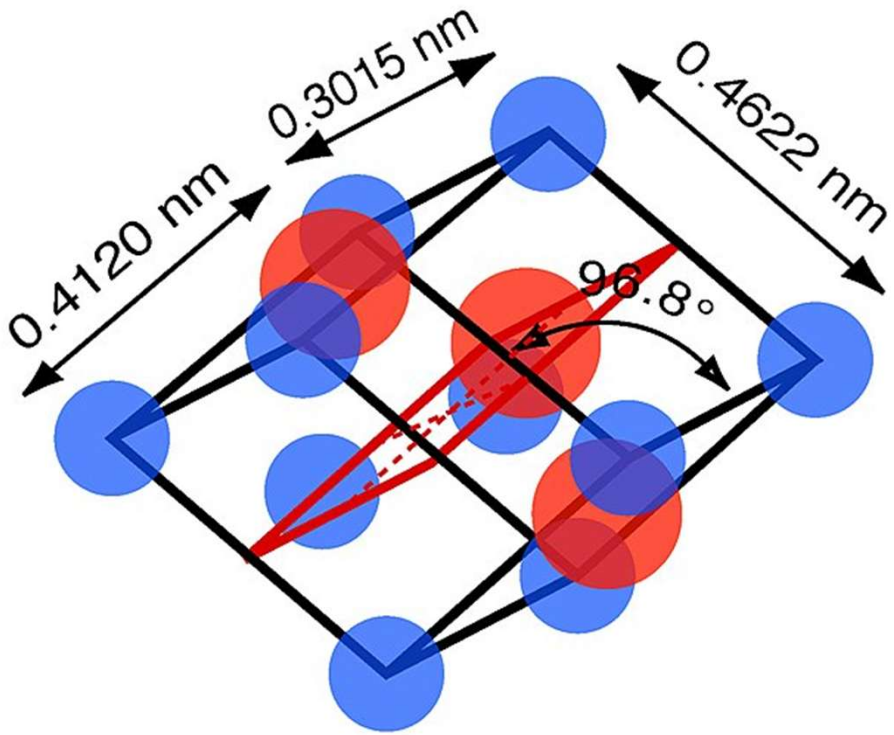




francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

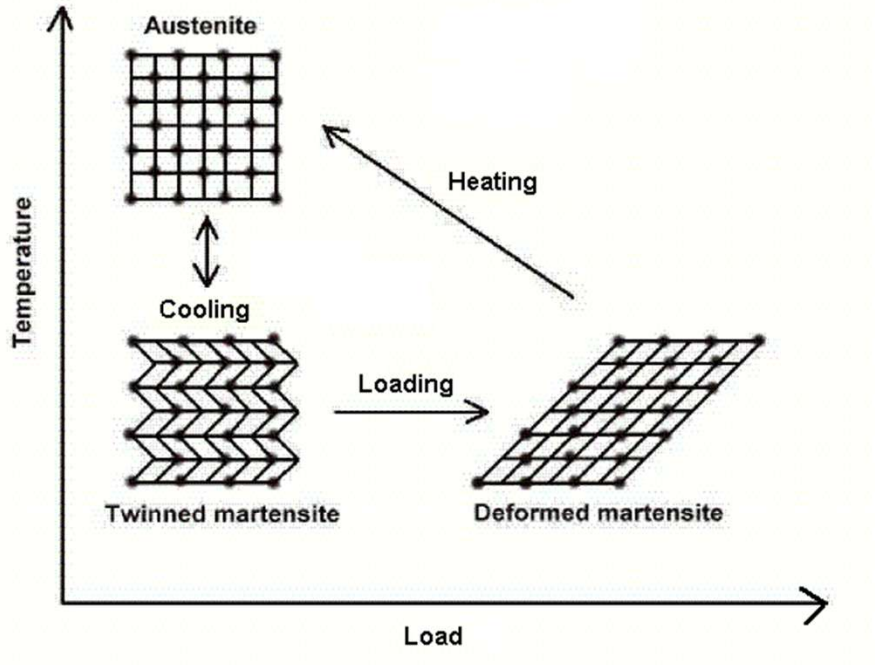


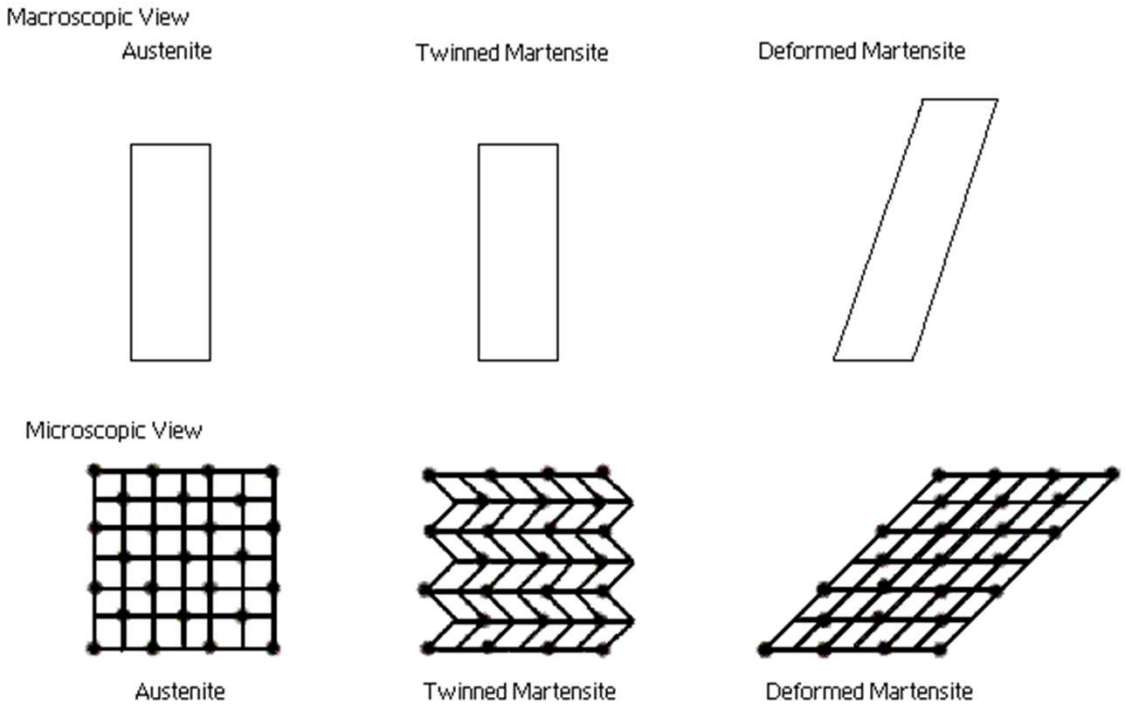
Austenite



Martensite

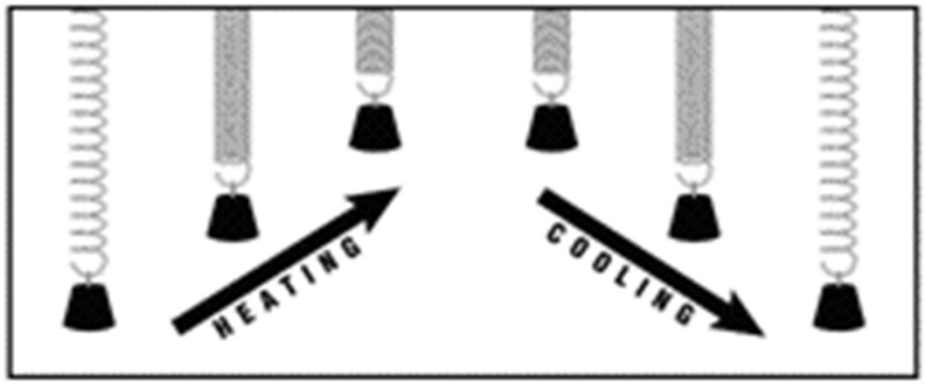
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it





francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

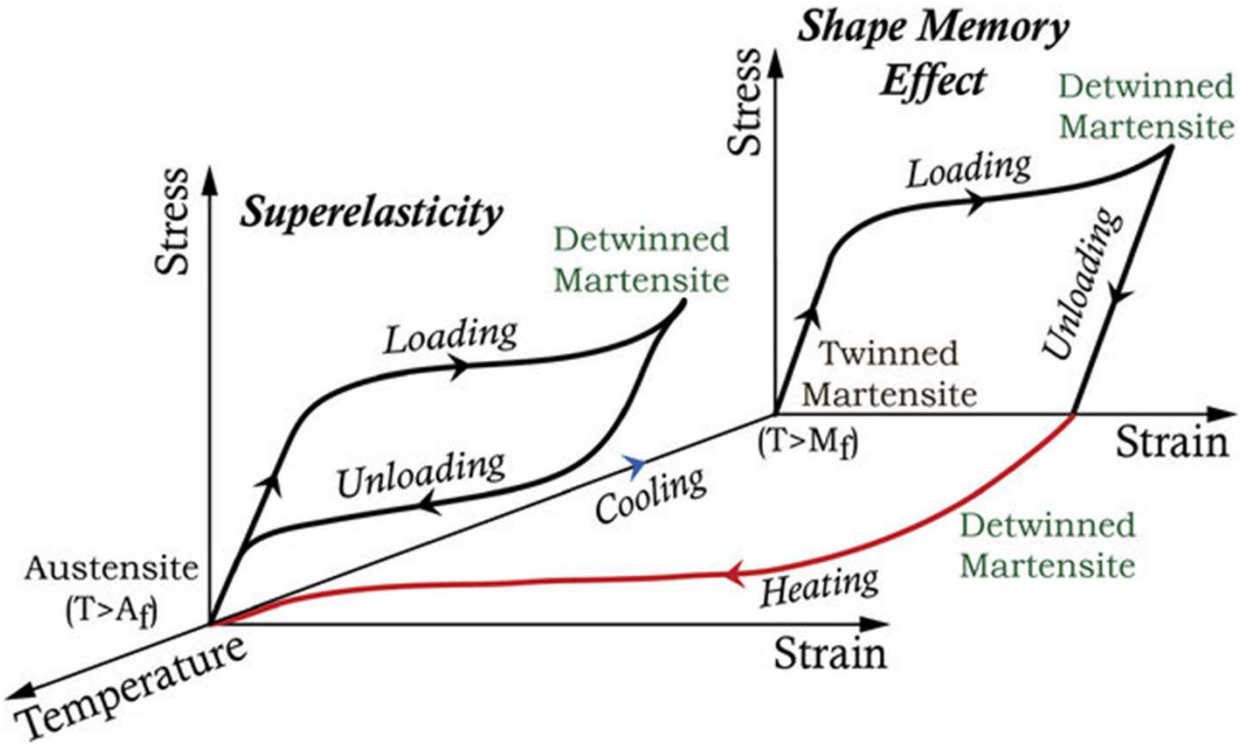
Quando una SMA viene portata a bassa temperatura, assume una configurazione di tipo martensitico, possiede basso limite di snervamento ed è facilmente deformabile; in seguito a riscaldamento, la lega si riarrangia in un'altra struttura cristallina, di tipo austenitico, e riassume quindi configurazione e forma iniziali. La temperatura alla quale la lega "ricorda" la sua forma primitiva può essere modificata mediante variazioni della composizione o con appropriati trattamenti termici. Nella lega NiTi, ad esempio, tale temperatura può variare anche di 100°C; il processo di recupero della forma avviene in un *range* di qualche grado.



Sebbene esistano innumerevoli leghe che presentano la proprietà "shape memory", sono di interesse commerciale principalmente quelle che recuperano considerevolmente la deformazione o che generano una notevole forza durante la transizione di fase.

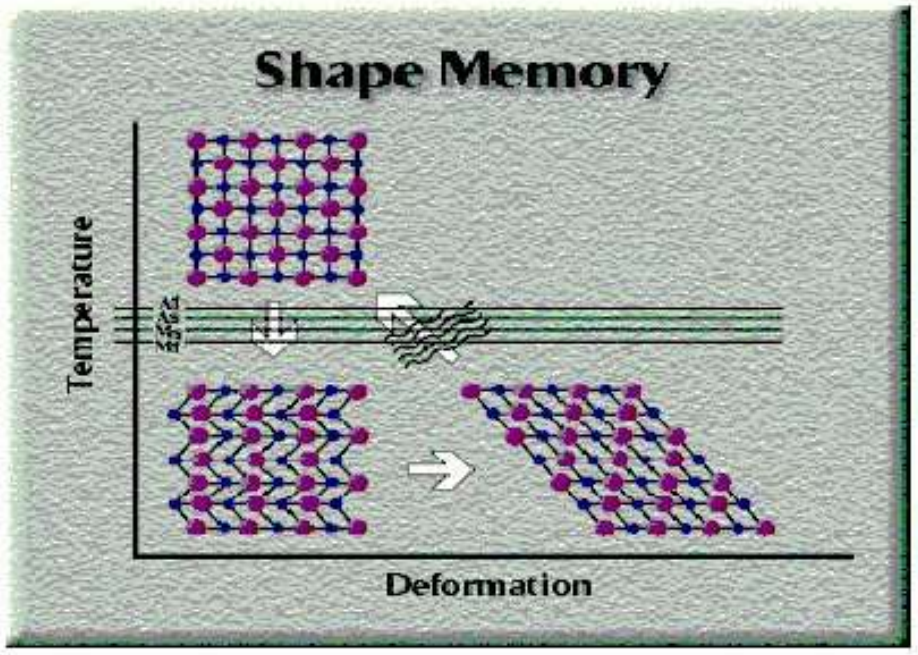
SUPERELASTICITA'

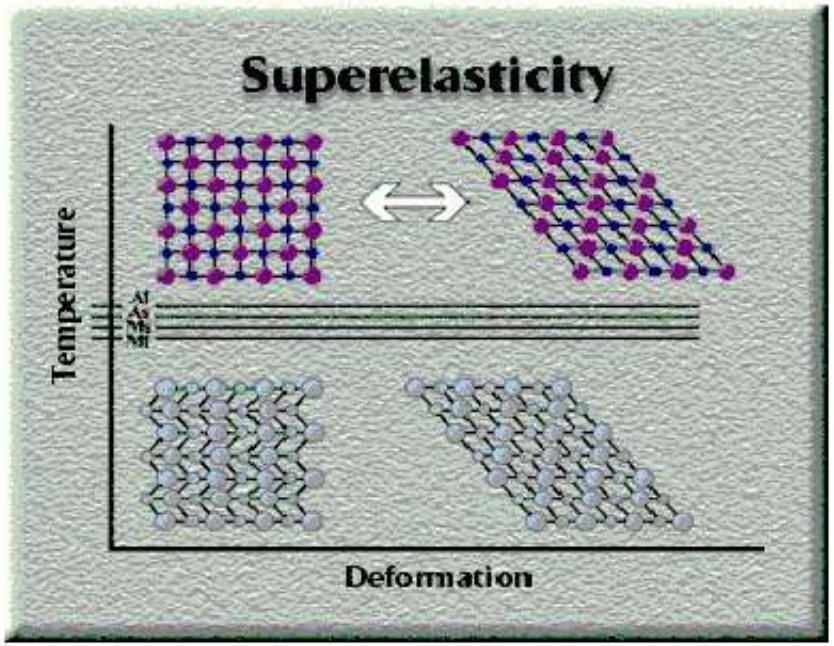
Tale proprietà si sviluppa allorchè la lega venga deformata, applicando un'appropriata forza, sopra la sua temperatura di trasformazione.Si genera in tal modo una Martensite indotta da sforzo (SIM) che si trova a temperatura maggiore del suo campo di esistenza:non appena lo sforzo viene rimosso essa si riconverte in Austenite indeformata.Questo fenomeno conferisce al materiale un'ottima elasticità.



La deformazione reversibile che puo' esser prodotta dal fenomeno di superelasticita' puo' raggiungere un'ampiezza pari all' 8o% della dimensione iniziale; se si tiene conto che la deformazione elastica nei materiali metallici ordinari e' tipicamente limitata allo 0.2%, il motivo della denominazione di superelasticita' appare evidente.

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it





francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

CAPACITA' DI SMORZAMENTO

La capacita' di un materiale di trasformare parte della energia meccanica, tipicamente relativa a moti vibrazionali o a carichi impulsivi, in una forma di energia differente, generalmente energia termica per effetti dissipativi. Un parametro diffusamente utilizzato per descrivere la capacita' di smorzamento di uno specifico materiale e' il fattore di perdita, definito come:

h = DW / 2 * p * W ove W = energia applicata e DW = energia dissipata

I meccanismi che generano le elevate capacita' di smorzamento delle ASM(alloy shape memory) sono raggruppabili in alcune principali tipologie:

- smorzamento per attrito interno nella fase martensitica;
- smorzamento per attrito interno nel corso della trasformazione;
- smorzamento per attrito interno nella fase austenitica

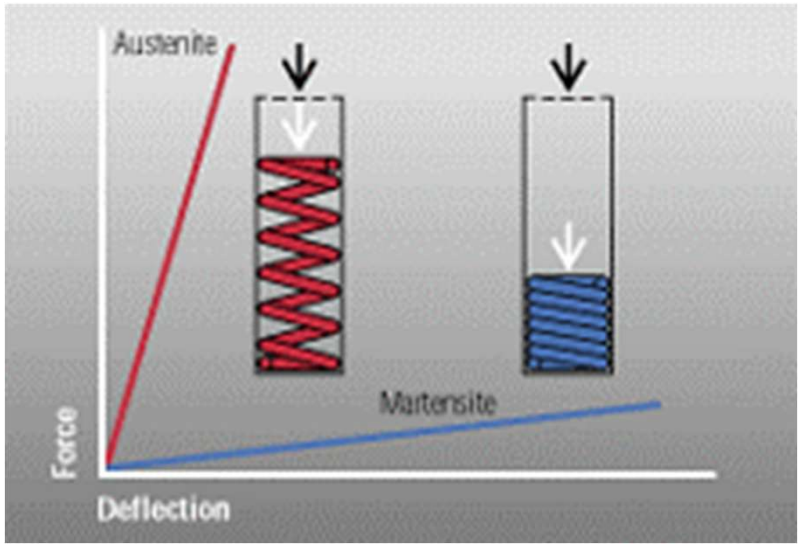
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

MARTENSITE TERMOELASTICA

La fase martensitica coinvolta in tale tipo di trasformazioni, di tipo "twinned", è anche detta "termoelastica" e deriva appunto dal raffreddamento di una fase austenitica con ordine a lungo raggio.Essa si presenta tipicamente come un'alternarsi di placchette appuntite distribuite a spina di pesce. La trasformazione inoltre non decorre ad una precisa temperatura, ma entro un range di T che varia a seconda della lega;in realtà l' intervallo entro cui avviene gran parte di essa è abbastanza ristretto, ma può venire esteso, anche di parecchio, dalle fasi iniziale e finale della trasformazione stessa. Notiamo un'importante peculiarità delle trasformazioni martensitiche in esame:esse presentano tutte un ciclo di isteresi, un comportamento cioè diverso nella fase di riscaldamento ed in quella di raffreddamento, in cui i percorsi non coincidono.

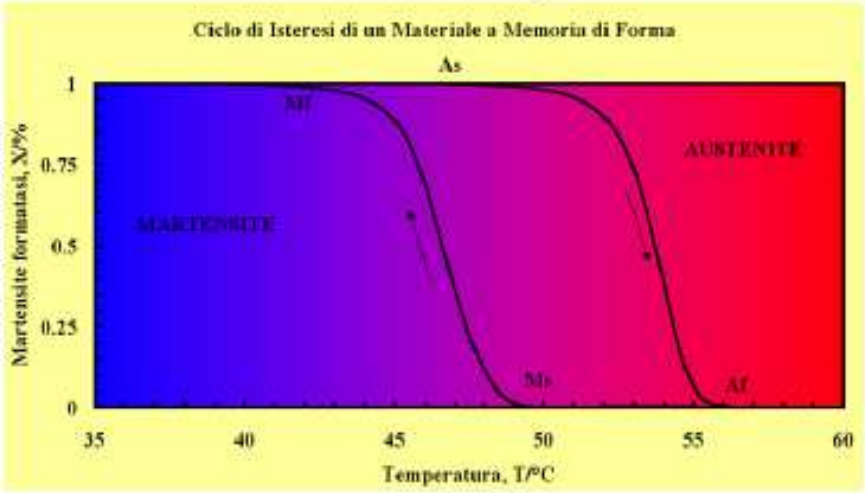
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

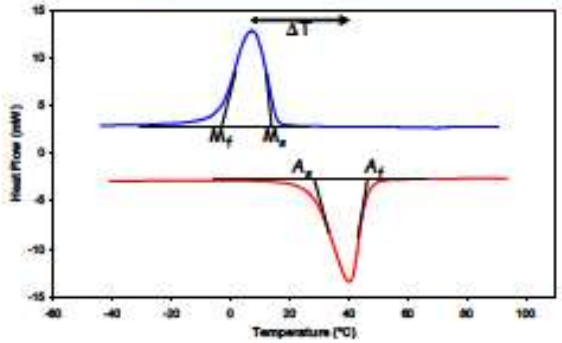
Nella maggioranza dei casi, l'effetto a memoria di forma si esplica secondo un meccanismo detto "a una via" **(One Way Memory Shape Effect)** ovvero, dopo il primo ciclo, una SMA non subisce ulteriori variazioni di forma, anche se torna martensitica.Quando cioè la martensite viene deformata, tale deformazione, come risaputo, è mantenuta finchè, al riscaldamento, viene recuperata la forma iniziale; tuttavia, se raffreddato ulteriormente, il materiale non cambia di nuovo forma spontaneamente ma, se mai, deve essere deformato meccanicamente una seconda volta. E' possibile però indurre in molte SMA un meccanismo diverso, "a due vie" (**Two Ways Memory Shape Effect**), nel quale il cambiamento di forma avviene sia al riscaldamento che al raffreddamento nell'intervallo di trasformazione, ovvero il materiale riesce ad assumere una forma nuova se raffreddato una seconda volta.



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Parametri che definiscono TMT (Effetto a Memoria di Forma)





Ms - Martensite Start
Mf - Martensite Finish
As - Austenite Start
Af - Austenite Finish

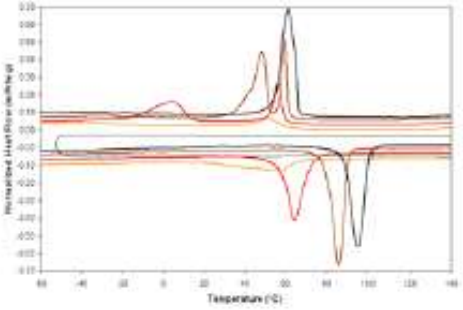
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

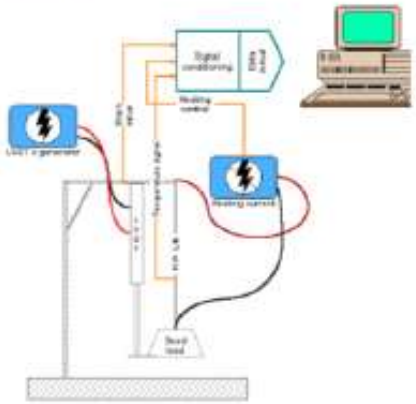
Come caratterizzare il materiale

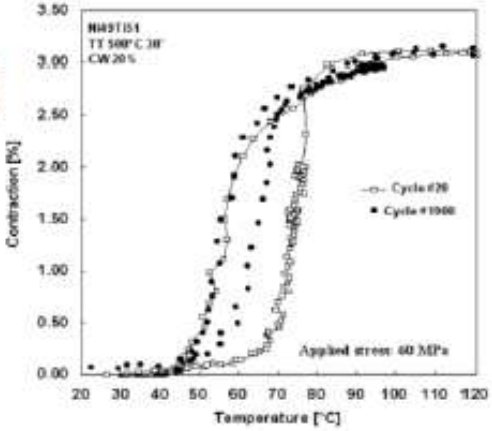
Analisi DSC: Temperature di transizione, verifica della microstruttura, dell'omogeneità della composizione chimica della presenza di difettosità. Consente di valutare gli effetti dei trattamenti termici e prevedere le modifiche alle proprietà meccaniche per la correlazione esistente tra le due grandezze. Meglio caratterizzare prima il materiale solubilizzato, confronto successivo con il materiale TQ (visibilità romboedrica)

Prove meccaniche: sforzi di carico e scarico, moduli, deformazione residua, Md, Prove dinamiche e Prove a fatica

Attenzione alle velocità di test e al controllo della T. Misure di deformazione a carico costante al variare di T







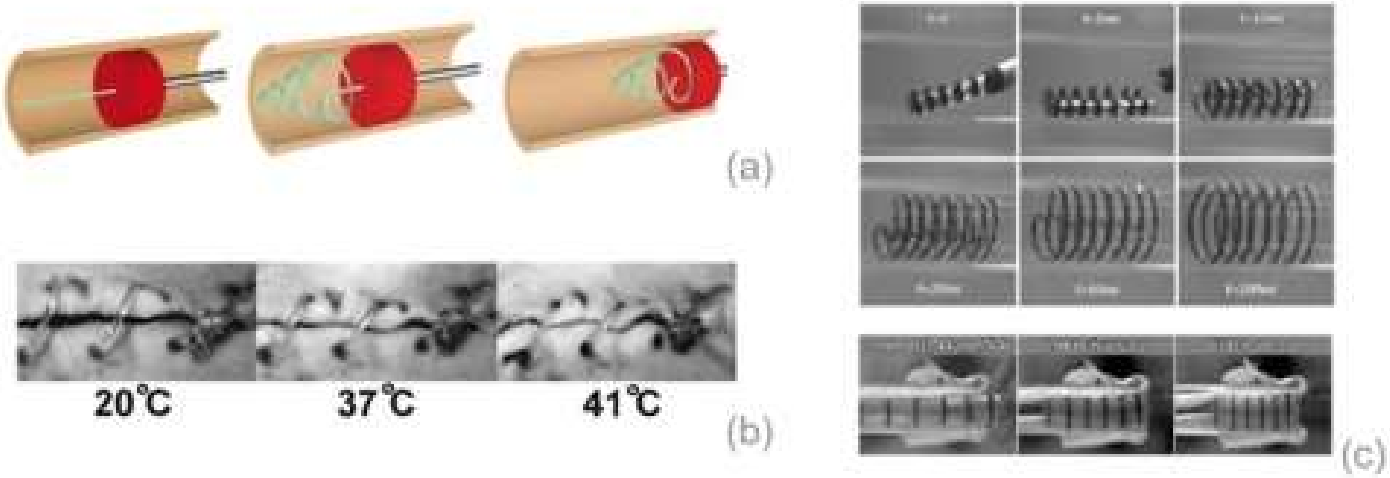
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Leghe SME di interesse commerciale

Le leghe che si sono dimostrate più utili ed interessanti dal punto di vista commerciale sono quelle NiTi e le leghe del rame.Le proprietà di questi due sistemi sono molto diverse:le leghe NiTi, ad esempio, presentano una maggiore deformazione per effetto memoria di forma (fino all'8% contro il 5% delle altre), sono più stabili termicamente, hanno un'eccellente resistenza a corrosione e a stress corrosion, e sono più duttili. D'altra parte le leghe del rame sono meno costose, possono venire fuse ed estruse (in aria) con più faciltà, ed hanno un più ampio intervallo di trasformazione. Si trovano in sistemi ternari CuZnAl e CuAlNi, o quaternari se contengono manganese. Elementi come B, Co, Ce, Fe, Ti, V e Zr vengono aggiunti in piccole dosi per affinare la grana cristallina.

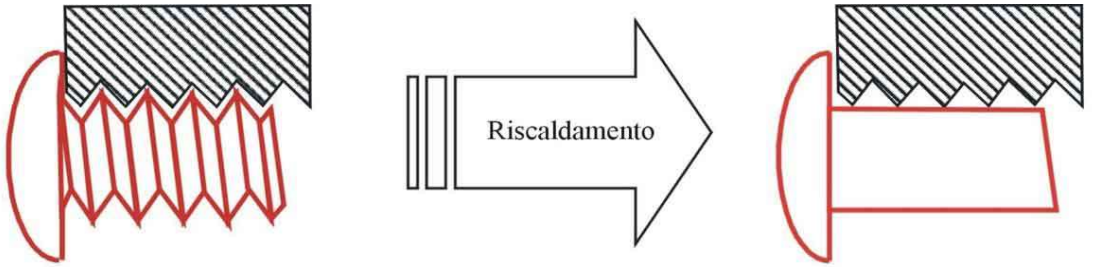
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

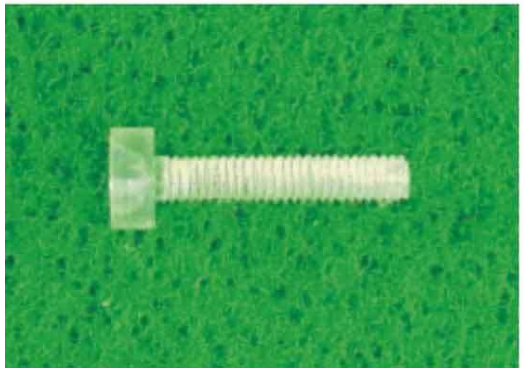
Rispetto ai sistemi a memoria di forma di tipo metallico o ceramico, i materiali polimerici presentano diversi vantaggi, quali l'intrinseca leggerezza, la buona processabilità a costi ridotti, la capacità di recuperare completamente livelli di deformazione anche molto elevati (dal 200% fino all'800% della forma originale), e un più ampio e meglio controllabile intervallo di possibili temperature per l'attivazione della trasformazione.

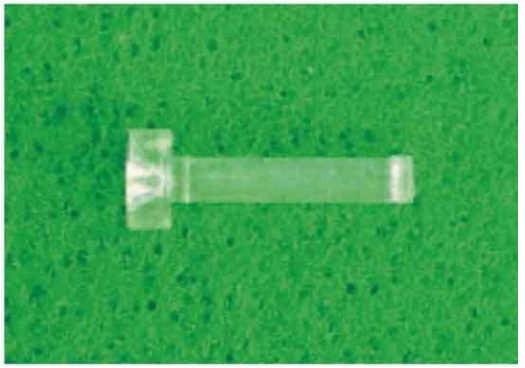


francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

La **versatilità** dei processi produttivi applicabili a questi polimeri (iniezione e estrusione) permette di ottenere dispositivi dalle **forme complesse e miniaturizzate**, oppure, sfruttando la proprietà di memoria di forma, si possono ricavare forme molto più complesse a partire da forme semplici, come tubi, filamenti, tondini o film.
MaTech è l'unico **riferimento italiano diretto** per i polimeri a memoria di forma







francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

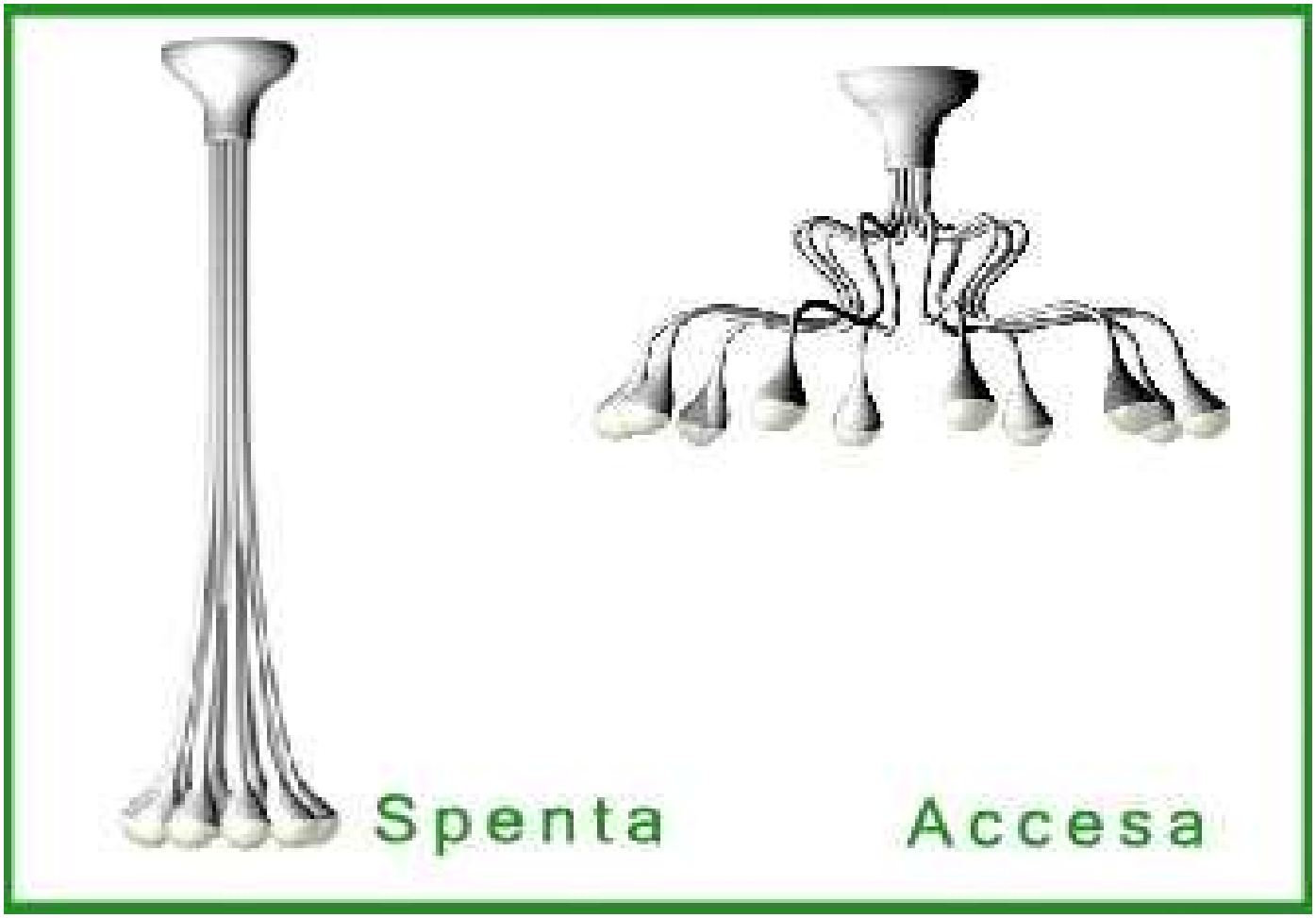
Microsoft propone di usare uno strato di **plastica capace di memorizzare delle forme** (shape-memory plastic) al di sopra di un grande touchscreen. Il materiale plastico si deforma quando viene colpito da differenti lunghezze d'onda di luce ultravioletta.



Un proiettore posto sotto lo schermo di Surface mostra l'immagine sul tavolino. Quando l'utente tocca l'immagine, gli infrarossi riflessi dalla punta delle dita sono rilevati dalle videocamere sotto il tavolo e usati per stabilire la posizione del dito e offrire la capacità touch.

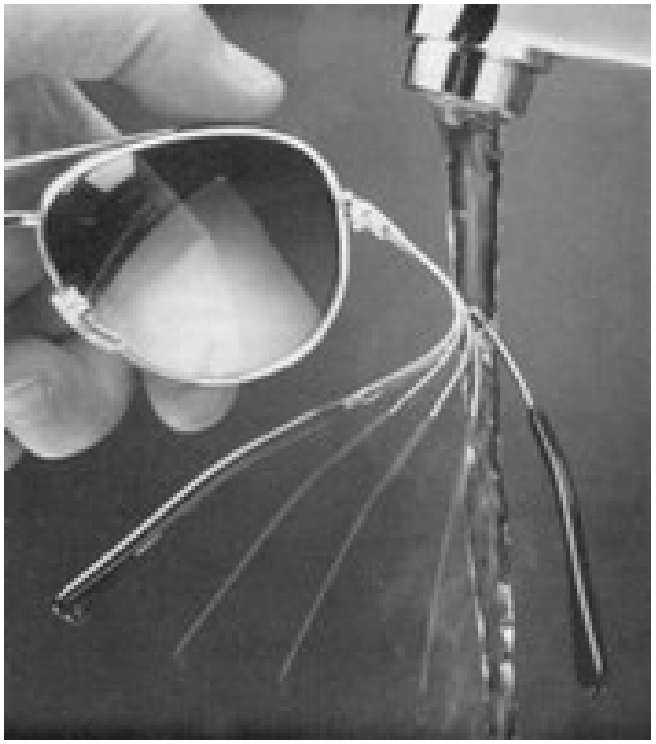
Microsoft propone di **rivestire lo schermo con polimeri a memoria di forma**. Questi diventano duri e sporgenti con luce ultravioletta di una certa lunghezza d'onda e soffici con una luce di una lunghezza d'onda differente. **Modulando le lunghezze d'onda possono essere create vere texture, che l'utente ha la sensazione di toccare sul serio**

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



CORSO DI PROCESSI DI PRODUZIONE E ADVANCED MANUFACTURING

prof. Francesca Parotti
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it





francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it





In varie versioni cromatiche, nero, bianco e arancio, questo nuovo cellulare è progettato con **materiali a memoria di forma**, che regaleranno al telefono caratteristiche formali e strutturali incredibili. Saranno caratterizzati anche dall'utilizzo dei nuovi display su film sottilissimi. Grazie alle sue peculiarità è possibile modellare a proprio piacimento il telefonino, portarlo come un braccialetto, avvinghiandolo sulla tracolla di una borsa…. sicuramente un accessorio utilissimo per quelli che, come me, lo dimenticano in ogni dove!

CORSO DI PROCESSI DI PRODUZIONE E ADVANCED MANUFACTURING

prof. Francesca Parotti
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



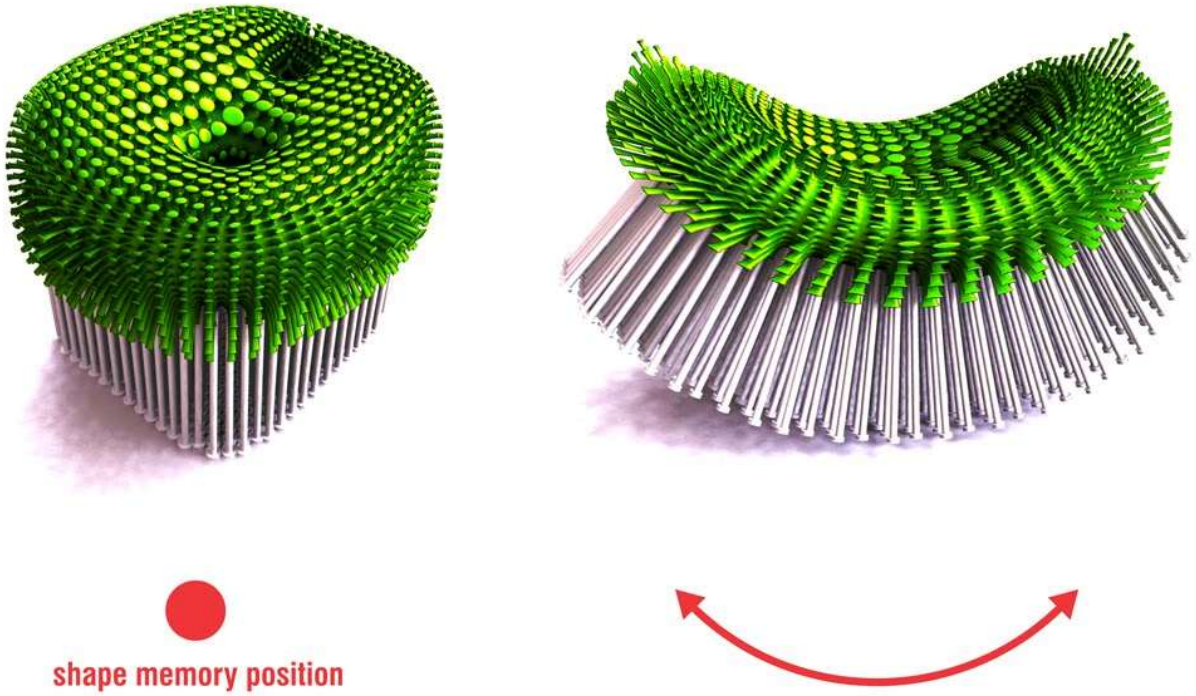


CORSO DI PROCESSI DI PRODUZIONE E ADVANCED MANUFACTURING

prof. Francesca Parotti
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



CORSO DI PROCESSI DI PRODUZIONE E ADVANCED MANUFACTURING

prof. Francesca Parotti
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it





francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



(*a*)



(*b*)

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



Il polpo mimetico (*Thaumoctopus mimicus*) scoperto nel 1998 al largo dell'Indonesia. Questo polpo, lungo circa 60 centimetri, è capace di assumere la forma di diversi oggetti e animali imitandone il comportamento e variando il suo colore. Tra le sue tante personalità ci sono quelle della medusa, del serpente di mare, della sogliola o del pesce scorpione.