

**MATERIALE  
NEMETALICE CU  
MEMORIA FORMEI**

*Note de curs*

Leandru-Gheorghe BUJOREANU

1.	CARACTERIZAREA GENERALĂ A MATERIALELOR CU MEMORIA FORMEI	1
1.1	Definiția materialelor cu memoria formei	1
1.2	Apariție și dezvoltare	1
1.3	Mecanisme caracteristice fenomenelor de memoria formei	7
1.3.1	Transformarea martensitică	7
1.3.2	Reorientarea domeniilor magnetice	9
1.3.3	Tranziția antiferoelectric-feroelectric	10
1.3.4	Tranziția vitroasă	12
1.3.5	Reacția fotocromică	12
1.3.6	Tranziția elastică a unui component	13
1.4	Clasificarea materialelor cu memoria formei	13
2.	ALIAJE CU MEMORIA FORMEI	15
2.1	Transformarea martensitică din aliajele tip $\beta$ , cu memoria formei	15
2.2	Transformarea martensitică din aliajele cu memoria formei cu austenită cfc	18
2.3	Legătura dintre transformarea martensitică și fenomenele de memoria formei	26
2.3.1	Originea memoriei mecanice	26
2.3.2	Mecanismul memorie mecanice	27
2.3.3	Originea memoriei termice	29
2.3.3.1	Efectul simplu de memoria formei	29
2.3.3.2	Efectul de memoria formei în dublu sens	29
2.3.4	Mecanismul memoriei termice	30
2.3.4.1	Mecanismul efectului simplu de memoria formei	30
2.3.4.2	Mecanismul efectului de memoria formei în dublu sens	32
2.4	Aplicațiile materialelor cu memoria formei	33
3.	MATERIALE CERAMICE CU MEMORIA FORMEI	39
3.1	Transformarea martensitică din materialele ceramice cu memoria formei	39
3.2	Materialele ceramice magnetice cu memoria formei (MCMMF)	41
3.2.1	Deformația indusă prin reorientarea microstructurală a variantelor de martensită sub efectul câmpului magnetic aplicat	41
3.2.2	Magnetizarea indusă sub efectul câmpului magnetic aplicat	47
3.2.3	Comparație între efectul magnetic de memoria formei din materialele ceramice, efectul termic de memoria formei și efectul magnetostrictiv	51
3.3	Materiale electroceramice	54
3.3.1	Titanați cu memoria formei	54
3.3.2	Manganiți cu memoria formei	58
3.3.3	Teluride cu memoria formei	60
3.3.4	Aplicațiile materialelor ceramice cu memoria formei	62
4.	POLIMERI CU MEMORIA FORMEI	66
4.1	Fenomenul de memoria formei la polimeri	66
4.2	Clasificarea polimerilor	68
4.3	Mecanisme ale fenomenului de memoria formei la polimeri	68
4.4	Efectul de memoria formei activat prin radiații luminoase	70
4.5	Efectul de memoria formei activat chimic	76
4.6	Polimeri termoplastici cu memoria formei	78
4.6.1	Efectul de memoria formei activat termic	79
4.6.2	PMF ramificați fizic	82
4.6.3	PMF ramificați chimic	94

4.7	Sisteme polimerice de livrare a medicamentelor	106
4.7.1	Materiale biodegradabile de implant	106
4.7.2.	Sisteme de polimeri cu proprietăți de memoria formei	106
4.7.3	Clasificarea sistemelor polimerice de livrare a medicamentelor	109
4.8	Polimeri ionici	115
4.9	Grafene	126
4.9.1	Definiție și clasificare	126
4.9.2	Metode de obținere	127
4.9.2.1	Obținerea filmelor și foliilor de tip „buckypaper”	129
4.9.2.2	Obținerea foliilor uscate, extrase prin CVD, din ansamble aliniat de CNC cu pereți unici	130
4.9.2.3	Tehnici alternative de producere a foliilor de nanotuburi de carbon	130
4.9.3	Aplicațiile grafenelor	132
4.9.3.1	Actuatori cu nanotuburi de carbon	133
4.9.3.2	Aplicații de tip senzor	134
5.	MATERIALE COMPOZITE CU MEMORIA FORMEI	136
5.1	Compozite cu matrice polimerică și elemente active din AMF	136
5.1.1	Construirea unui micro-actuator, din material compozit AMF/ elastomer, la UT Iași	138
5.1.2	Conceperea și realizarea unei platforme de zbor după modelul liliecilor	143
5.2	Compozite cu matrice polimerică și componente active ceramice	150
5.3	Aplicații aerospațiale ale materialelor compozite cu memoria formei, cu matrice polimerică	154
5.3.1	Balamalele din materiale compozite polimerice cu memoria formei	154
5.3.2	Învelișuri auto-desfășurabile din materiale compozite polimerice cu memoria formei	155
5.3.3	Structuri aerospațiale din materiale compozite polimerice cu memoria formei	159
5.3.3.1	Sisteme și panouri solare	159
5.3.3.2	Antene reflector	162
5.3.3.3	Structuri cu forme controlabile	164
5.3.3.4	Habitat lunar expandabil	166
	Bibliografie	167

## 1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A MATERIALELOR CU MEMORIA FORMEI

### 1.1 Definiția materialelor cu memoria formei

Materialele cu memoria formei au fost reprezentate, din punct de vedere istoric, de către aliaje. Acestea au fost cunoscute sub mai multe denumiri intermediare:

- aliaje cu memorie piezomorfică,
- aliaje cu memorie termomorfică
- aliaje cu memorie feroelastică
- marmem-uri (care sublinia legătura dintre martensită și memorie), la începutul anilor '70.

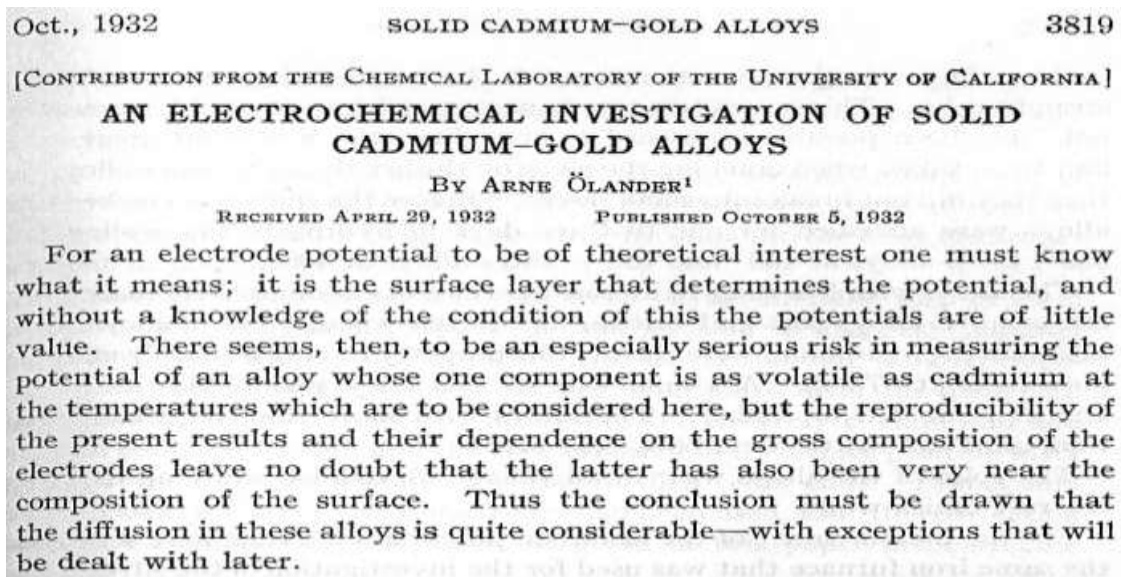
La ora actuală, la aliajele obținute prin tehnologia clasică (bazată pe topire-turnare-deformare) s-au adăugat cele obținute prin metalurgia pulberilor, prin solidificare ultrarapidă sau prin deformație plastică severă.

Mai mult chiar, au apărut și o serie de materiale nemetalice cu memoria formei care cuprind: 1-materiale ceramice, 2-polimeri, 3-materiale compozite și 4-materiale hibride. În aceste condiții, s-a generalizat denumirea de materiale cu memoria formei.

Un material cu memoria formei este un material funcțional care, în urma activării termice, mecanice, electrice, magnetice, chimice sau prin radiații, își poate redobândi o formă pe care a avut-o în istoria sa și a pierdut-o temporar.

### 1.2 Apariție și dezvoltare

Istoria materialelor cu memoria formei a început în 1932, odată cu descoperirea unui aliaj Au-47 % at. Cd care, atunci când a fost prelucrat sub formă de sârmă cu diametrul de 1 mm, prezenta la temperatura camerei o elasticitate surprinzătoare – de aprox. 8 % - care a fost numită de "tip cauciuc" (Arne Ölander, Academia Regala Suedeză).



The alloys with less than 15 atomic per cent. of cadmium were malleable, the other  $\alpha$ -alloys soft and brittle, like rotten wood. The  $\beta$ -alloys with less than 50% cadmium were elastic, this property having a sharply marked maximum at 47.5%. A 1-mm. wire of this alloy was so elastic that it almost reminded of rubber. The alloys with more than 50% cadmium were hard and brittle, over 60% very brittle.

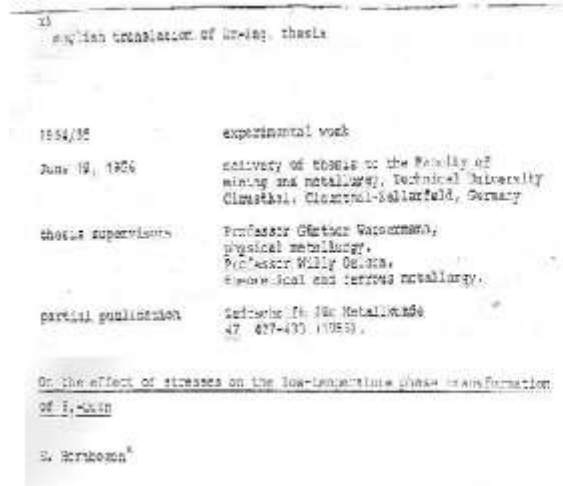
Fragment din articolul publicat de A. Ölander



# I. Caracterizarea generală a materialelor cu memoria formeii

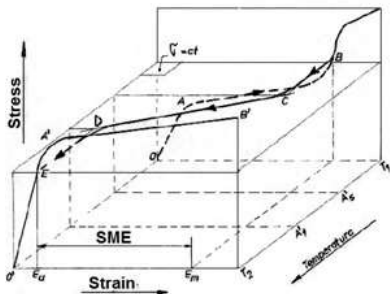
Efectul propriu-zis de memoria formeii a fost descoperit de L.C. Chang și T.A. Read mai întâi la Au-Cd în 1951 și apoi la In-Tl în 1953.

La acestea s-au adăugat și alte aliaje neferoase cu memoria formeii dintre care cele mai importante sunt: Cu-Zn (teză de doctorat susținută de Prof. Erhard Hornbogen în 1956), Ti-Ni (1963), Cu-Al-Ni (1964) și Cu-Zn-Al (1970) precum și o serie de aliaje feroase cum ar fi: Fe-Mn-Si, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B sau Fe-Mn-Al-Ni.

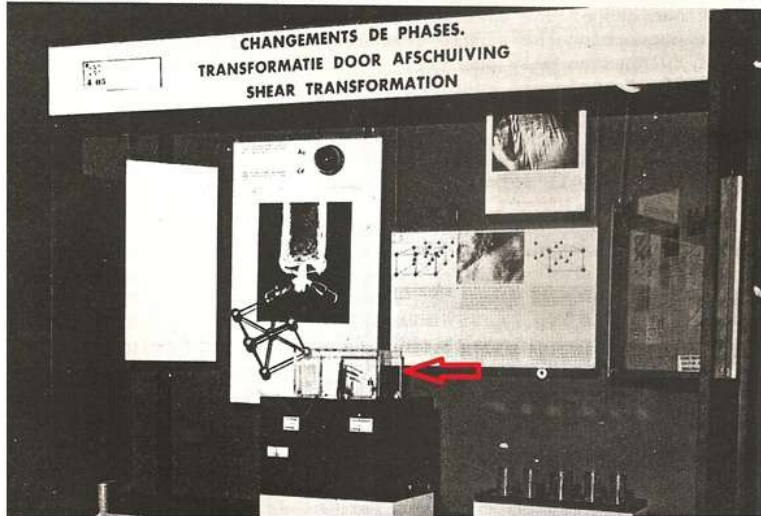


Prof. Erhard Hornbogen, de la Universitatea Ruhr din Bochum, a fost primul cercetător al alarmelor cu memoria formeii

Prima aplicație a materialelor cu memoria formeii a fost expusă în 1958 la Târgul Internațional de la Bruxelles. Este vorba despre un dispozitiv ciclic de ridicare acționat de un monocristal de aliaj Au-Cd care ridică o greutate dacă era încălzit și o cobora dacă era răcit.



Prima aplicație a unui AMF monocristalin Au-Cd, expusă la Târgul Internațional de la Bruxelles, 1958: **dispozitiv ciclic de ridicare, automatizat** (jos). Pornirea încălzitorului declanșează transformarea martensitică inversă comandând ridicarea greutății. Pornirea ventilatorului răcește proba de AMF declanșând transformarea martensitică directă, înmuierea probei și coborârea sarcinii. Sus: proba martensitică moale ( $T < A'_s$ ) se deformează cu  $\epsilon_m$  iar cea austenitică rigidă ( $T > A'_f$ ) se deformează cu  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_a < \epsilon_m$



Imagina a standului și principiul de funcționare al dispozitivului ciclic de ridicare

"Vedeta" materialelor cu memoria formei este în mod incontestabil aliajul NITINOL, numit astfel după Ni-Ti și Naval Ordnance Laboratory (actualmente Naval Surface Warfare Center) – locul unde a fost descoperit. Se pare că descoperirea Nitinol-ului a fost un simplu accident. Conform Wikipedia, „Buehler încerca să obțină un înveliș mai bun pentru vârful rachetelor, rezistent la oboseală, căldură și forță de impact. Observând că aliajul echiatomic nichel titan poate îndeplini aceste funcții, în 1961 a prezentat o mostră la o întâlnire cu colectivul laboratorului. Mostra, pliată ca un acordeon, a trecut din-mână-în-mână de la un participant la altul. Unul dintre ei a încălzit-o cu aprinzătorul său de pipă și spre surpriza generală, banda pliată ca o armonică s-a îndreptat, la forma ei inițială ([https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\\_titanium](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_titanium)). Nitinol-ul policristalin posedă excelente caracteristici legate de fenomenele de memoria formei, cum ar fi capacitatea de înmagazinare a energiei elastice la încărcarea izotermă ( $42 \text{ MJ/m}^3$ ) sau deformațiile maxime care pot fi recuperate în cadrul memoriei mecanice (10 %) sau termice (8%). S-a calculat că în 50 l de Nitinol se poate înmagazina peste 2 MJ, cât în motorul unei mașini.

Primul material ceramic mediatizat, cu memoria formei, este bioxidul de zirconiu ( $\text{ZrO}_2$ ) sau zirconia. Pentru evitarea fisurării bioxidului de zirconiu trebuie să fie stabilizat prin adausuri de alte materiale ceramice ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc.). La materialele ceramice a fost dezvoltat un concept nou de „memoria formei”: transformările de fază induse termic sau prin tensiune fiind înlocuite prin variația deformării elastice produsă de transformarea de fază indusă de câmpul electric, magnetic, etc. La ora actuală gama materialelor ceramice cu memoria formei include: titanați, zirconiati, manganiați, niobiați, teluride, etc.

În plină expansiune științifică și tehnologică sunt polimerii cu memoria formei, în rândul cărora au fost incluși polimerii termoplastici și elastomerii cu memoria formei, polimerii cu rețele interpenetrante și polimerii ionici. Cele mai reușite aplicații cu memoria formei le au polimerii termocontractabili, folosiți cu precădere la obținerea mantalelor (tecilor) de la conductorii electrici „grei” și în general la orice izolare electrică eficace și operativă. La încălzire, polimerii termocontractabili se strâng asigurând astfel, de exemplu, izolarea unui mănunchi de conductori electrici sau cuplarea a două capete de conducte pneuno-hidraulice. Alți polimeri termoplastici cu memoria formei sunt: poliizoprenul, copolimerul de butadien-stirenă, poliuretanal, polietilena, etc. Pe lângă temperatură, efectul de memoria formei la polimeri mai poate fi obținut prin aplicarea câmpurilor electric, magnetic, prin radiații, schimbări ale pH-ului

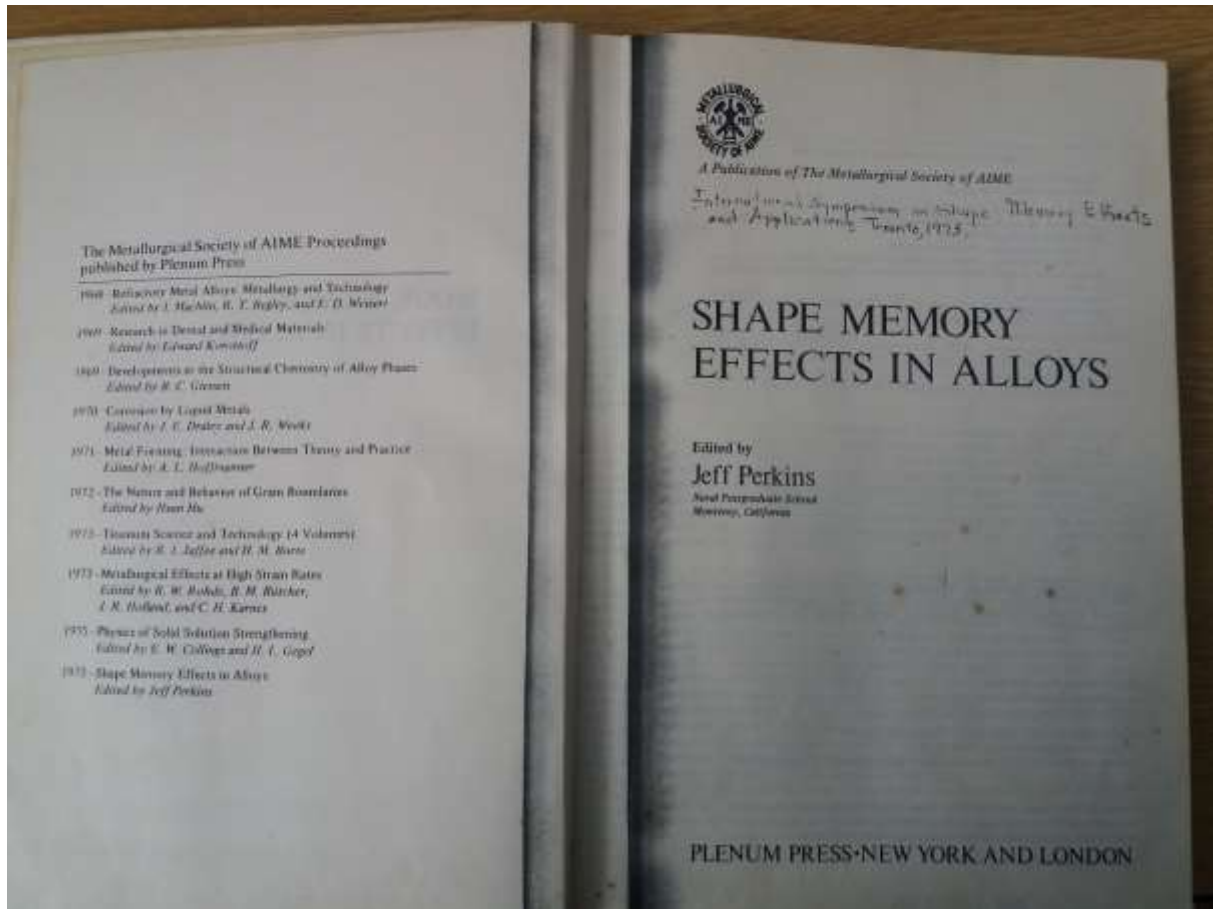
Compania americană RAYCHEM a fost timp de 20 de ani liderul mondial absolut al industriei materialelor cu memoria formei. În anii '90 compania și-a limitat activitatea la colaborarea cu Pentagonul și a devenit cel mai mare producător de polimeri termocontractabili.



Exemple de „manșete termocontractabile”, cunoscute și sub denumirea comercială de „varniș”

## I. Caracterizarea generală a materialelor cu memoria formei

Prima manifestare științifică internațională dedicată materialelor cu memoria formei a fost: *International Symposium on Shape Memory Effects and Applications*, la Toronto, Ontario, Canada, May 19-22, 1975. Lucrările acestui simpozion au fost publicate în prima carte dedicată aliajelor cu memoria formei, „Shape Memory Effects in Alloys”, editată de Jeff Perkins.



Copia copertei cărții „Shape Memory Effects in Alloys”, trimisă, prin împrumut bibliotecar internațional, de către Library of Congress la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, în 1990

Patru ani mai târziu a avut loc cea de-a doua conferință internațională despre transformările martensitice, International Conference of Martensitic Transformation, **ICOMAT**, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1979. Ultima ediție, ICOMAT 2017 s-a ținut între 9-14 iulie la Chicago. ICOMAT 2020 este programat la, între 5-10 iulie, în Insula Jeju, Korea de Sud.

În Europa a început să fie organizat European Symposium of Martensitic Transformation, **ESOMAT**, cu prima ediție desfășurată la Bochum, septembrie 1989, sub coordonarea profesorului Erhard Hornbogen. La această primă ediție, intitulată „Transformarea martensitică în știință și tehnologie” au participat 67 de lucrări care au fost organizate pe cinci secțiuni: Aspecte fundamentale, Aliaje cu memoria formei; Aplicații medicale; Aliaje pe bază de fier, oțeluri; Transformări în aliajele de Mn, Ti, Zr și materialele ceramice. Participanții proveneau din 19 țări, în primul rând europene: Germania, Elveția, Belgia, Spania, Marea Britanie, Franța, Danemarca, Olanda, Suedia, Polonia, Italia, Austria, Finlanda și Turcia. Pe lângă acestea, au fost reprezentanți provenind din Africa (Africa de Sud), America (S.U.A. și Argentina) și Asia (India și China). După 17 ani ESOMAT 2006 s-a întors la Bochum și a fost coordonat de Prof. Gunther Eggeler și Prof. Eberhard Wassermann. Numărul țărilor participante a crescut la peste 30 iar numărul lucrărilor la peste 300. Cu această ocazie, s-a anunțat și apariția aliajelor magnetice cu memoria formei (AMMF).



**FOREWORD**

The conference "The Martensitic Transformation in Science and Technology" has dealt with fundamental and applied aspects of martensitic transformation. This is a particular type of a first order structural phase transformation in crystalline solids.

Some characteristics are its diffusionless nature and a rather large amount of shear displacement associated with the change in crystal structure (Table 1). Consequently, its onset and course is not only determined by thermodynamical equilibrium and nucleation, but also by internal and external shear stresses. It has been found in all types of crystalline materials: ceramics ( $ZrO_2$ ), polymers (PTFE), and metals (steels, shape memory alloys).

Martensitic transformation	thermo- elastic	no-diffusion D = 0	no change in chemical comp. $\Delta C = 0$	First order transform 1. Order	large lattice shear $\gamma_M > \gg D$
	martensitic	+	+	+	+
pre-martensitic (and similar)	+	+	+	+	+
bainitic	+	+	+	+	+
mauve	+	+	+	+	+

Table 1. Definition of martensitic transformation in comparison with some other solid state reactions

For about 3000 years mankind has been baffled and puzzled by the phenomenon of hardening of steels. About 100 years ago the first successful scientific efforts were made for a scientific clarification of this problem by Sorby (1865) in Sheffield, Adolf Martens (1850-1914), president of the Royal Institute for Testing of Materials, Berlin, gave his name to the field of our interest. As he died 75 years ago we found it appropriate to devote an introductory lecture to his memory. It has been held by the vice president of the present Federal Institution for Testing of Materials (BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) in Berlin.

<http://www.esomat.eu>

The topics of this book are:

- Fundamentals
- Shape Memory Alloys
- Medical Applications
- Iron Base Alloys, Steels
- Transformations in Mg-, Ti-, Zr-Alloys and Ceramics

Five invited lectures summarize matters of actual research interest. Over 60 contributed papers cover a very wide range of more specialized subjects. It is believed that this book may provide a representative cross section of actual research on most aspects of martensitic transformation - a field which is in rapid development in context with solid state physics, material science, and engineering.

Bochum, October 1989

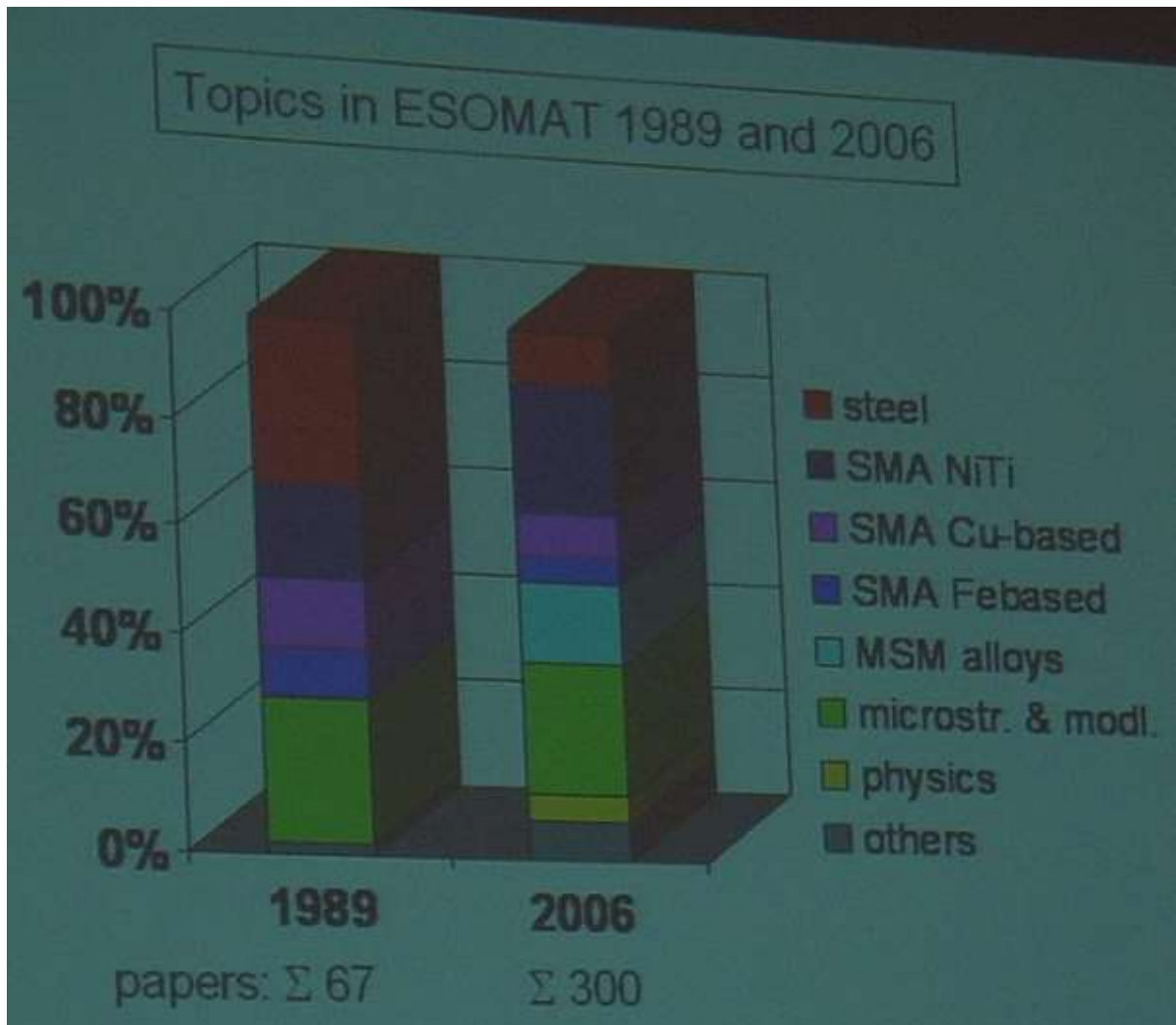
E. Hornbogen

**Prefața volumului ESOMAT 1989**



**Coperțile volumelor ultimelor cinci ediții ale ESOMAT**

## I. Caracterizarea generală a materialelor cu memoria formei



Detaliu din prezentarea Prof. G.Eggeler, la ESOMAT 2006, conținând o comparație între tematicile simpozioanelor din 1989 și 2006. Se remarcă apariția aliajelor magnetice cu memoria formei (MSM Alloys, în 2006)

Din punct de vedere al dezvoltării comerciale, utilizatorii au despărțit fenomenele de memoria termică a formei de fenomenele superelastice. A rezultat conferința Shape Memory and Superelastic Technology **SMST**. După o primă ediție desfășurată la Antwerp, Belgia, 5 – 9 Septembrie, 1999, conferința s-a mutat, pe rând, la Asilomar, California (1994); Antwerp, Belgium (1999); Pacific Grove, California (30 April-4 May, 2000); China (2001); Baden-Baden, Germany (3-7 October, 2004); Pacific Grove, California (7 May, 2006); Tsukuba, Japan (3-5 December 2007); Stresa, Italy (21-25 September, 2008); Pacific Grove, California (10-16 May, 2010); Hong-Kong (6-9 November, 2011); Prague, Czech Republic (20-24 May, 2013); Enstone Chipping Norton, UK (18-22 May, 2015). și 2017 San Diego, California. Următoarea ediție este programată între 13-17 mai 2019, la Konstanz, Germania.

În continuare, sunt enumerate datele și locurile unde s-au desfășurat precedentele conferințe **ICOMAT**: 1. Kobe, Japan (May 10-12, 1976); 2. Kiev, Ukraine (May 14-21, 1977); 3. Boston, MA, USA (June 24-29, 1979); 4. Leuven, Belgium (August 8-12, 1982); 5. Nara, Japan (August 26-30, 1986); 6. Sydney, Australia (July 3-7, 1989); 7. Monterey, CA, USA (July 20-24, 1992); 8. Lausanne, Switzerland (August 20-25, 1995); 9. Bariloche, Argentina (December 7-11, 1998); 10. Helsinki, Finland (June 10-14, 2002); 11. Shanghai, P.R. China (June 14-17, 2005); 12. Santa Fe, NM, USA (June 29-July 5, 2008); 13. Osaka, Japan (September 4-9, 2011); 14.

Bilbao, Spain, (July, 6-11, 2014); 15. Chicago, US (July, 9-14, 2017). Urmează Insula Jeju, Korea de Sud (5-10 iulie 2020).

Datele și locurile unde s-au desfășurat conferințele **ESOMAT** au fost: 1. Bochum, Germany (May 9-10, 1989); 2. Aussois, France (September 16-18, 1991); 3. Barcelona, Spain (September 14-16 1994); 4. Enschede, The Netherland (July 1-5, 1997); 5. Como, Italy (September 4-8 2000); 6. Cirencester, England (August 17-22, 2003); 7. Bochum, Germany (September 10-15, 2006); 8. Prague, Czech Republic (September 7-11, 2009); 9. Sankt Petersburg, Russia (September 9-16, 2012); 10. Anwerp, Belgium, (September 14-18, 2015); 11. Metz, France, (August, 27-31, 2018). Pentru următoarea ediție, din 2021, a fost aleasă drept destinație Ankara, Turcia.

### 1.3 Mecanisme caracteristice fenomenelor de memoria formei

Mecanismele care guvernează fenomenele de memoria formei depind de natura materialelor respective:

- aliajele cu memorie termică/mecanică a formei (AMF)— transformarea martensitică;
- aliajele magnetice cu memoria formei (AMMF) — transformarea martensitică și reorientarea domeniilor magnetice;
- materiale ceramice cu memoria formei (MCMF) — tranziție para-antiferoelectric;
- polimeri cu memoria formei (PMF) — tranziție vitroasă, reacția fotocromică, etc.;
- materiale hibride cu memoria formei — tranziția elastică a unui component .

#### 1.3.1 Transformarea martensitică

Denumirea transformării provine de la produsul de reacție – martensita – "un microconstituent...din oțelul călit caracterizat printr-un model acicular sau aciform", obținut dintr-o soluție solidă stabilă la temperaturi înalte, - austenita pe baza de Fe, cu rețeaua cristalină cubică cu fețe centrate (cfc) – și a fost observată pentru prima dată la oțelurile-carbon. Martensita din oțelurile-carbon este cunoscută încă din 1895 ca o soluție solidă suprasaturată, instabilă, de carbon dizolvat în Fe și obținută la viteze foarte mari de răcire.

Caracteristicile transformării martensitice din oțelurile-carbon pot fi prezentate atât la nivel macroscopic cât și la nivel microscopic.

*La nivel macroscopic*, transformarea martensitică din oțelurile-carbon, cu mai mult de 0,2 %C, se caracterizează prin:

- 1 – variație de volum de cca. 4 %, însoțită de apariția microreliefului pe suprafețele probelor lustruite și călite;
- 2 – degajarea unei importante cantități de căldura latentă asociată cu transformarea martensitică ( transformare exotermă);
- 3 – necesitatea depășirii unei viteze critice de răcire pentru împiedicarea apariției fenomenelor controlate prin difuzie de tipul transformărilor intermediare;
- 4 – transformarea este de tip exploziv, cu viteza limitată doar de viteza de propagare a sunetului prin otel, astfel încât călirea unei piese mici în apa dintr-un vas Dewar duce la spargerea acestuia, din cauza undei de șoc creată de transformare;
- 5 – durificarea materialului, după călire;
- 6 – transformarea se compune dintr-o forfecare simplă (cca. 0,19), de aprox. 20 de ori mai mare decât deformația elastică și o alungire sau contracție pe o direcție perpendiculară (0,09);
- 7 – lipsa reversibilității (la încălzire intervine difuzia);
- 8 – transformarea se produce numai în timpul răcirii continue, cu viteze de minimum 6000C/s, prin germinarea și creșterea de noi plăci de martensită (și nu prin creșterea celor vechi), în intervale de timp de ordinul a  $10^{-7}$ s, deci nu este necesară activarea termică (transformarea este atermică) deoarece cantitatea de martensită nu depinde de durata de

# I. Caracterizarea generală a materialelor cu memoria forme

menținere la o anumită temperatură;

9 – transformarea este în primul rând indusă termic (prin variația temperaturii) dar poate fi cauzată și de deformarea plastică (transformare indusă mecanic sau sub tensiune).

La nivel microscopic, transformarea martensitică se caracterizează prin:

1 – Apariția martensitei cu forma platform-lenticulară și cu două morfologii tipice:

- I. în șipci (masivă sau cu defecte interne), cu dimensiuni de ordinul a  $200 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m} \times 400\text{nm} \cdot 10^{-6}\text{m}$  și densități foarte mari de dislocații, între 0,2-0,6 %C;
- II. în plăci, cu o nervură centrală și cu atât mai multe macles interne cu cât conține mai mult carbon.

2 – Existența unei relații de orientare – între austenita cu structura cubică cu fețe centrate (cfc) și martensita de călire cu structura tetragonală cu volum centrat (tvc) – asociată cu apariția unui plan nedeformat și nerotit (plan habitual invariant) care asigură un mecanism de creștere rapidă a martensitei.

Apariția planului habitual a fost explicată prin producerea a patru deformații elementare (teoria fenomenologică):

- (i) o deformare omogenă simplă (distorsiunea Bain);
- (ii) o forfecare neomogenă invariantă prin alunecare sau maclare;
- (iii) rotația rețelei transformate
- (iv) dilatarea uniformă a interfeței austenită-martensită (A/M).

Pentru explicarea transformării martensitice s-au propus mai multe mecanisme ilustrate în Fig.1.1.

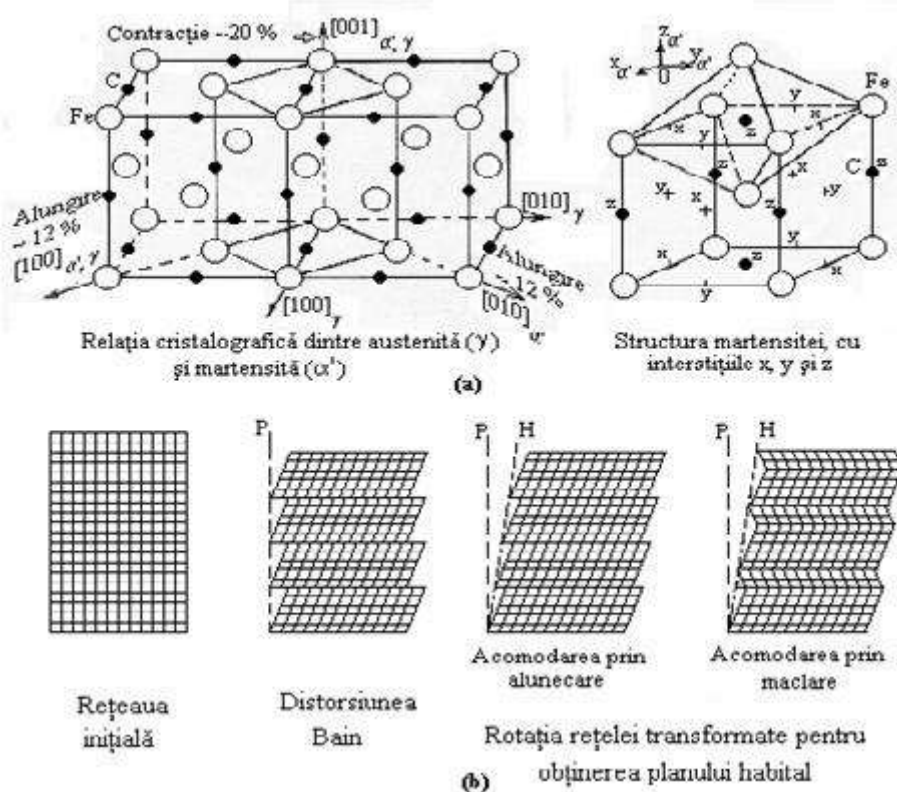


Fig.1.1 Mecanisme microstructurale ale transformării martensitice din oțelurile-carbon: (a) mecanismul Bain; (b) mecanismul Greninger-Troiano

3 – Transformarea se produce fără difuzie deci austenita și martensita au aceeași compoziție chimică.

4 – Apariția unor unghiuri caracteristice între plăcile de martensită, drept consecință a relației de orientare între austenită și martensită, care face ca martensita să poată apărea numai în 24



de variante cristalografice.

5 – Acomodarea martensitei (cu volum mai mare decât austenita) prin deformarea ireversibilă a matricei austenitice ceea ce duce la pierderea coerenței dintre cele două faze.

6 – Martensita are o substructură fină în care se regăsesc în special dislocații și în mai mică măsură macle și defecte de împachetare.

### 1.3.2 Reorientarea domeniilor magnetice

Este indusă în aliajele cu memoria formei de câmpurile magnetice aplicate și poate fi însoțită de deformații recuperabile de până la 10%. Transformarea este cauzată de reorientarea microstructurală a variantelor de martensită, cu direcții diferite de magnetizare, sub efectul câmpului magnetic aplicat. Valoarea foarte mare a deformației recuperabile se obține prin cumulara memoriei magnetice cu fenomenele convenționale de memorie termică și mecanică. Transformarea este de tip cubic  $\leftrightarrow$  tetragonal și este însoțită de contracție de-a lungul uneia dintre axele  $\langle 100 \rangle$  și de alungiri de-a lungul celorlalte două, conform Fig.1.2.

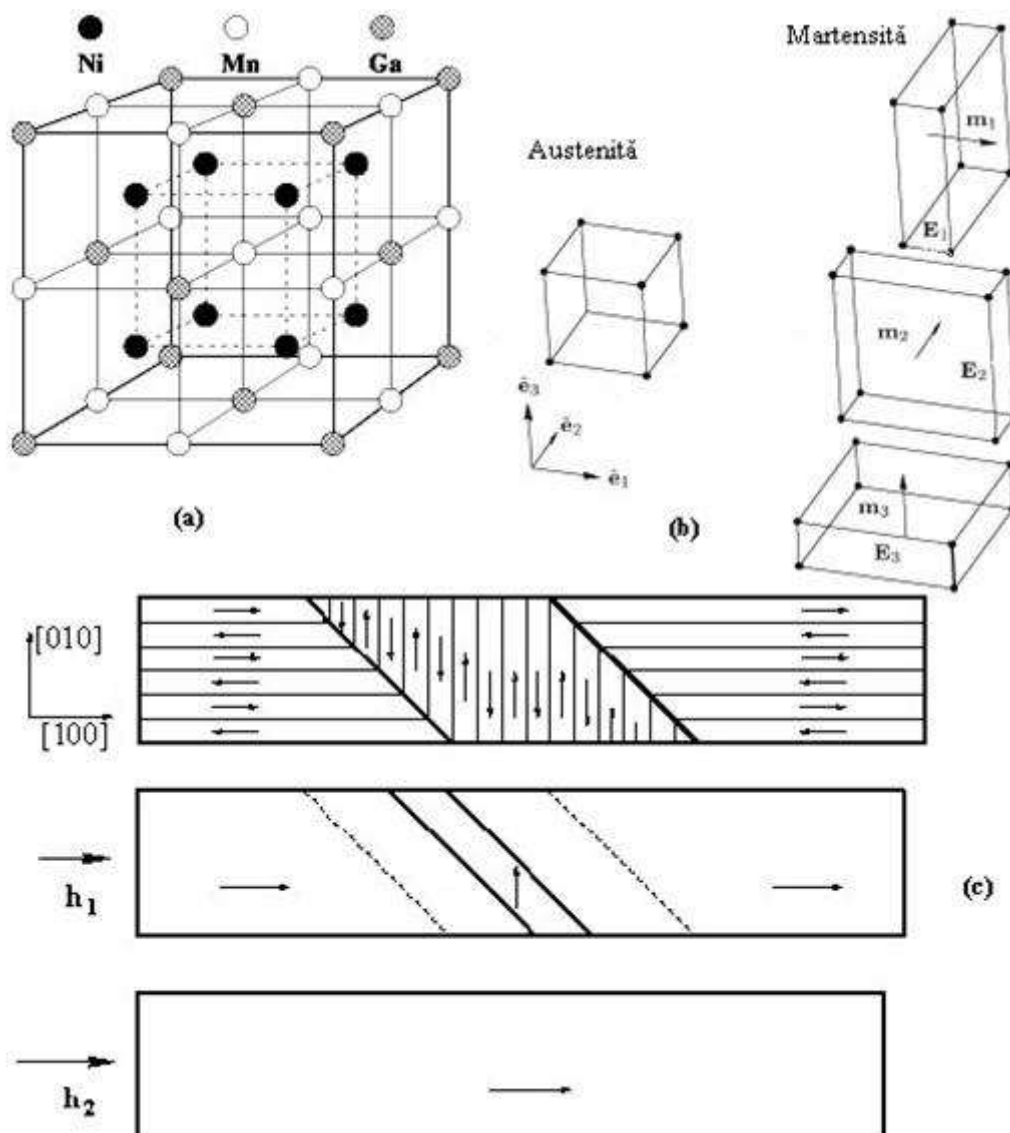


Fig.1.2 Mecanismul transformării magnetice din AMMF Ni<sub>2</sub>MnGa: (a) celula elementară a austenitei; (b) celule primitive ale austenitei și ale celor 3 variante de martensită; (c) redistribuirea variantelor la creșterea câmpului magnetic aplicat

Prin transformare martensitică se pot forma trei variante de plăci de martensită tetragonală, în funcție de axa de tip  $\langle 100 \rangle$  care se contractă. În mod normal, se obține un amestec al celor trei

## I. Caracterizarea generală a materialelor cu memoria forme

variante, prezente în proporții variabile într-un material martensitic policristalin, ca în Fig.1.3.

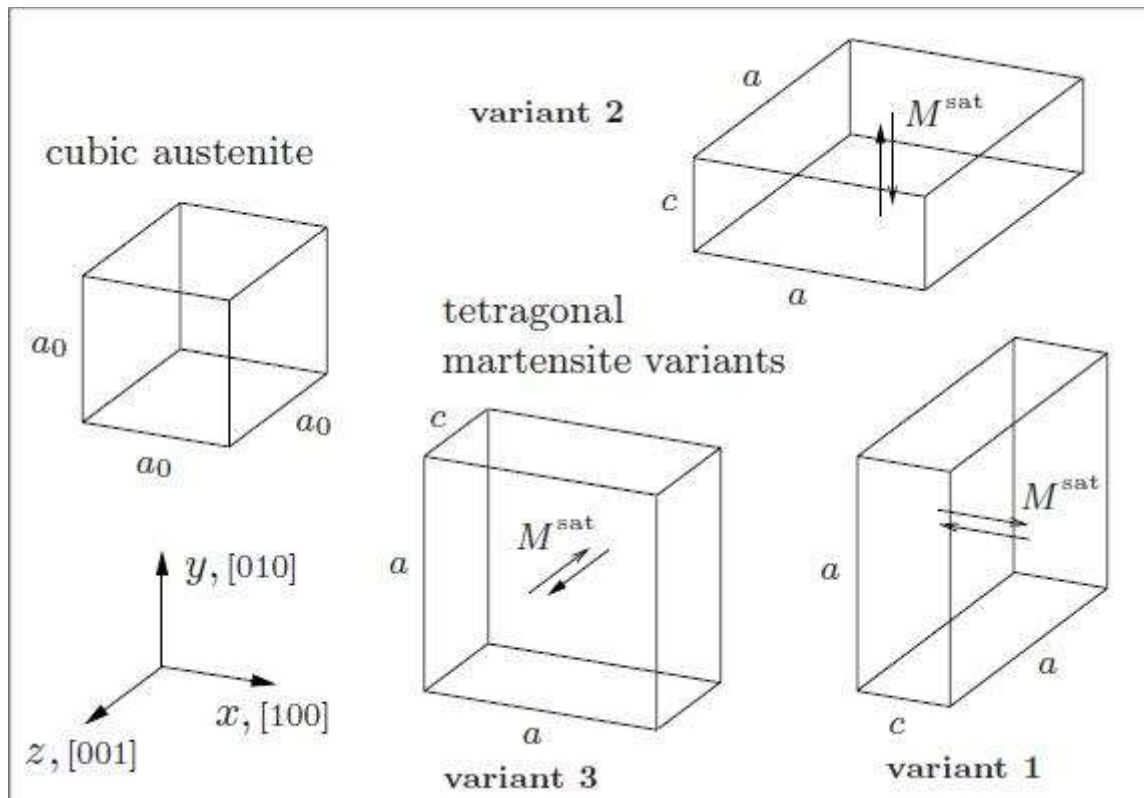


Fig.1.3 Structura cristalină a austenitei și a celor 3 variante de martensită, cu indicarea orientărilor vectoriale posibile ale magnetizării de-a lungul axelor de magnetizare ușoară ale fiecărei variante

În Fig.1.2(c) este ilustrată redistribuirea variantelor de martensită sub efectul câmpului magnetic.

Considerând că fiecare variantă are un moment magnetic dipolar propriu, aliniat de-a lungul axei Oz, se observă că după răcire, dipolii celulelor învecinate, aflate în relație de maclare sunt dispuși aproximativ perpendicular unul de celălalt. Particularitatea aliajelor feromagnetice cu memoria forme (AFMF) este că redistribuirea variantelor de plăci de martensită se poate face prin aplicarea atât a unei tensiuni mecanice externe cât și a unui câmp magnetic.

### 1.3.3 Tranziția antiferoelectric-feroelectric

În funcție de modul în care sunt aranjați dipolii celulelor elementare adiacente, pot apare trei tipuri fundamentale de materiale ceramice dielectrice (izolatoare) polare: paraelectrice (dezorientați), feroelectrice (paraleli) și antiferoelectrice (antiparaleli). Modul de dispunere al dipolilor și curbele corespunzătoare, de variație a polarizării induse în funcție de câmpul electric aplicat, pentru cele trei tipuri de materiale dielectrice, s-au ilustrat, în Fig.1.4.

La materialele paraelectrice, Fig.1.4(a), polarizarea variază liniar cu câmpul deoarece dipolii electrici sunt orientați în mod întâmplător (sunt nepolare).

La materialele feroelectrice se observă, în Fig.1.4(b), orientarea „în paralel” a dipolilor electrici și inversarea polarizării odată cu inversarea direcției câmpului electric. Această inversare a polarizării și prezența histeresisului între cele două sensuri de variație au sugerat denumirea de „material feroelectric”, prin analogie cu cea de material feromagnetic, (care prezintă variații similare ale inducției magnetice în funcție de intensitatea câmpului magnetic aplicat).

Un material este considerat feroelectric atunci când are două sau mai multe „stări de orientare a polarizării”. Prin orientarea „în paralel” a dipolilor electrici ai celulelor adiacente, materialele feroelectrice ating o stare cu energie liberă mai redusă.

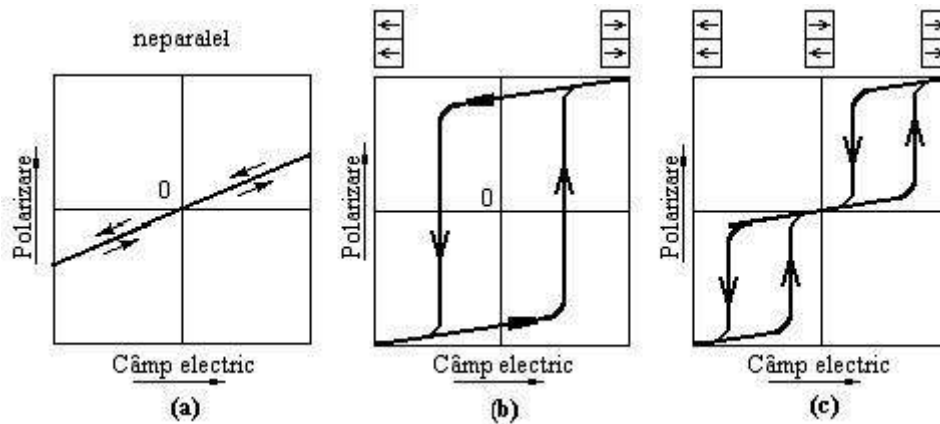


Fig.1.4 Modul de dispunere al dipolilor electrici și de variație a polarizării în funcție de curentul electric aplicat la diferite tipuri de materiale dielectrice: (a) paraelectrice; (b) feroelectrice; (c) antiferoelectrice

Considerând un dielectric la care există numai două direcții inițiale de orientare a dipolilor, se obține variația polarizării electrice, în funcție de câmpului electric aplicat, ilustrată în Fig.1.5.

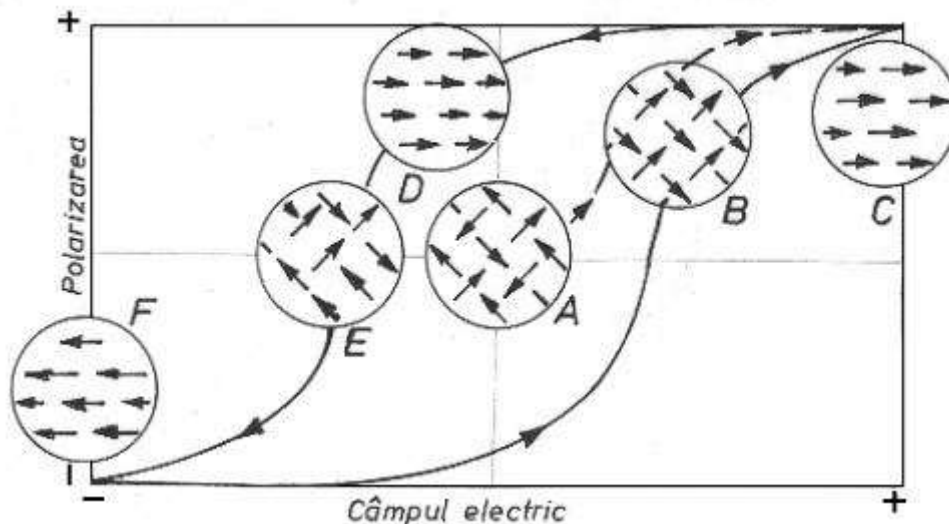


Fig.1.5 Schimbarea polarității unui material feroelectric în urma reorientării dipolilor electrici

La aplicarea unui câmp electric, dipolii orientați în cele două sensuri, ale celor două direcții inițiale (A) încep să se rotească până când capătă același sens de orientare (B) iar la sfârșit au toți aceeași direcție și același sens (C), imprimare de câmpul electric aplicat. Prin analogie cu transformările eterogene în stare solidă, se consideră că în (A) are loc germinarea domeniilor cu același moment magnetic dipolar, în (B) se produce creșterea domeniilor iar în (C) unirea lor. Odată cu creșterea gradului de aliniere a domeniilor electrice, crește și polarizarea care în (C) atinge valoarea de saturație. La inversarea polarizării, domeniile tind să revină la dispunerea inițială, neorientată. Totuși orientarea se păstrează până în (D), dezorientarea apărând de-abia în (E), odată cu inversarea câmpului electric aplicat. Continuând procesul de inversare a polarizării rezultă o nouă unire a domeniilor în (F) și o buclă de histerezis caracteristică feromagnetismului.

La materialele antiferoelectrice, Fig.1.4(c), că dipolii electrici ai celulelor adiacente (domeniile) sunt aranjați „antiparalel”. Prin analogie cu curbele tensiune-deformație ale AMF, la care apar paliere de tensiune indicând producerea unor transformări de fază în stare solidă, induse prin tensiune, se consideră că la materialele antiferoelectrice are loc o transformare de fază indusă prin câmp electric. Produsul de transformare este starea feroelectrică, deoarece dipolii electrici capătă dispunere în paralel. Materialele antiferoelectrice nu au polarizare remanentă (ca cele

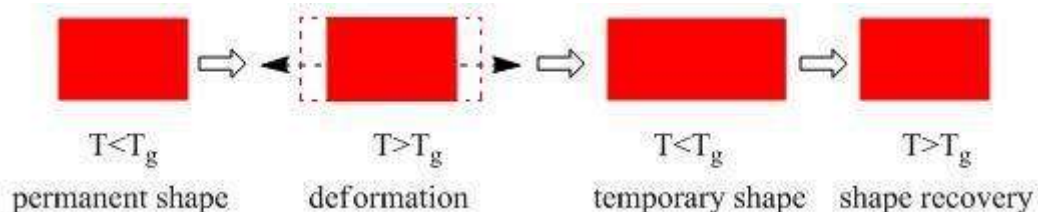
## I. Caracterizarea generală a materialelor cu memoria formei

feroelectrice) și din acest motiv inversarea câmpului electric aplicat duce la apariția unei curbe cu „histerezis dublu”.

Transformarea antiferoelectric  $\leftrightarrow$  feroelectric, indusă prin câmp electric, este asociată cu o variație dimensională apreciabilă a unor materiale ceramice cu memoria formei, ca de exemplu titanat stano-zirconatul de niobiu și plumb cu formula stoichiometrică  $Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,6}Sn_{0,4})_{1-y}Ti_y]_{0,98}O_3$ , cu  $0,05 < y < 0,09$ , abreviat PNZST.

### 1.3.4 Tranziția vitroasă

PMF conțin segmente ale unor faze diferite — de exemplu una (semi)cristalină și una amorfă — care se pot înnuia dacă sunt încălzite peste temperatura tranziției vitroase ( $T_g$ ) și sunt responsabile pentru obținerea formei temporare. Depășirea  $T_g$  activează transformarea prin înnuierea acestor segmente, ceea ce permite materialului să-și redobândească forma originală (permanentă), conform **Fig.1.6**. Sub  $T_g$ , flexibilitatea segmentelor este limitată cel puțin parțial.

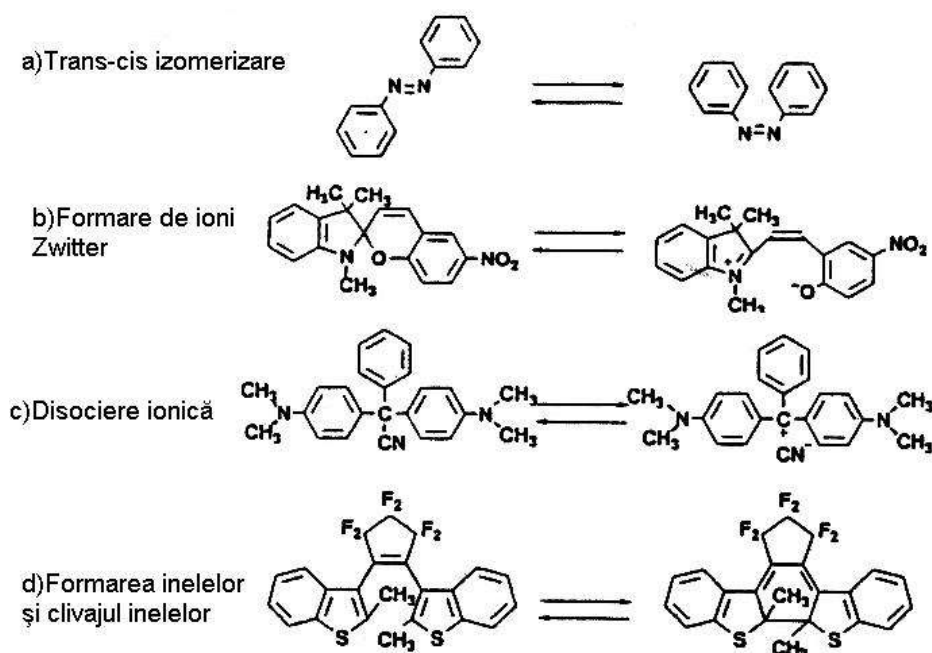


**Fig.1.6** Schematizarea mecanismului tranziției vitroase în PMF termoplastici, ilustrând obținerea formei temporare (alungită) la  $T > T_g$ , răcirea până sub  $T_g$  în stare alungită și redobândirea formei inițiale în urma încălzirii peste  $T_g$ .

Dacă locul lui  $T_g$  este luat de temperatura de topire,  $T_m$ , poate apare cristalizarea indusă prin deformare a segmentelor, la alungirea acestora peste  $T_m$  și răcirea ulterioară sub  $T_m$ . Segmentele cristaline astfel formate creează puncte de legare covalentă care împiedică PMF să-și redobândească forma inițială, fără o încălzire peste  $T_m$ .

### 1.3.5 Reacția fotocromică

Unele molecule sunt transformate, prin iradiere, în alți izomeri care revin la starea inițială la activare ulterioară termică sau fotochimică, care definesc reacția fotocromică, conform **Fig.1.7**.



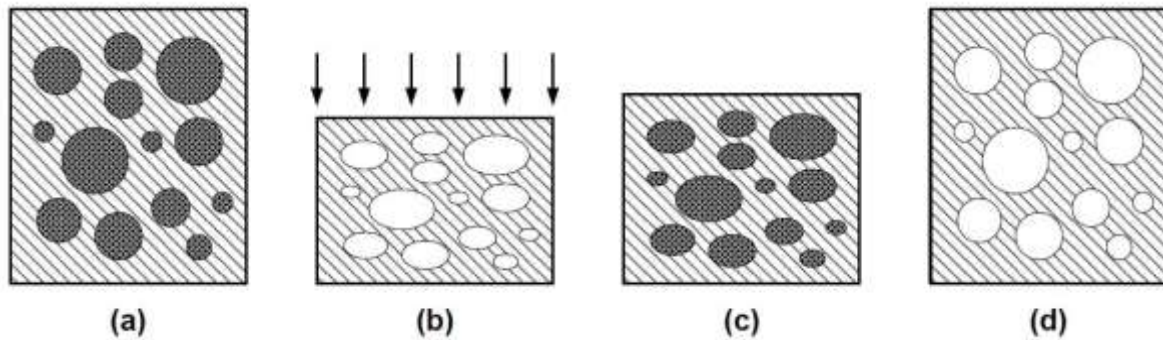
**Fig.1.7** Ilustrarea mecanismelor unor reacții fotocromice

Printre reacțiile foto-cromice sunt incluse:

- (i) trans – cis izomerizarea;
- (ii) formarea de ioni Zwitter;
- (iii) disocierea ionică;
- (iv) formarea inelelor și clivajul inelelor

### 1.3.6 Tranziția elastică a unui component

Materialele hibride cu memoria formei (MHMF) pot fi alcătuite dintr-o matrice elastică și din incluziuni de tranziție, de natură complet diferită ca în **Fig.1.8**.



**Fig.1.8** Ilustrarea mecanismului EMF la un MHMF din cauciuc siliconic cu incluziuni de ceară: (a) starea inițială; (b) topirea cerii la comprimare în stare încălzită; (c) păstrarea deformației după răcire, solidificarea cerii și relaxarea MHMF; (d) recuperarea formei inițiale la topirea cerii

Cauciucul siliconic permite înmagazinarea energiei elastice după încălzire, topirea cerii și comprimare. După răcire și solidificarea cerii, MHMF rămâne deformat parțial, la eliberarea comprimării. Recuperarea formei se produce numai după topirea cerii.

## 1.4 Clasificarea materialelor cu memoria formei

Principalele clase de materiale cu memoria formei, tipul acestora, mecanismul care guvernează fenomenele de memorie și cele mai reprezentative exemple și aplicații sunt prezentate în **Tab.1.1**

**Tab.1.1** Principalele materiale cu memoria formei

Nr. Crt.	Clasa	Tipul	Mecanismul guvernant	Exemple	Aplicații
0	1	2	3	4	5
1	Aliaje	cu memorie mecanică	Transformare martensitică	Ni-Ti, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B	Rame de ochelari, aparatură laparoscopică
		cu memorie termică		Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si, Fe-Ni-Co	Actuatori robotici, climatizori, valve termostactice, cuplaje de conducte
		magnetice cu memoria formei		Reorientarea domeniilor magnetice	Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Al
2	Polimeri	termoplastici	Tranziție vitroasă	poliuretan, tereftalat, poliolenă, polietilen butadien-stirenă, poliolefină	Cuplaje de conducte, izolații electrice, spume cu memoria formei



## I. Caracterizarea generală a materialelor cu memoria formei

		fotocromici	Reacție fotocromică	poli(etilacrilatului) consolidat cu azobenzen	Implanturi temporare, biodegradabile
3	Materiale ceramice	Titanat stano-zirconatul de niobiu și plumb; bioxid de zirconiu stabilizat cu ytriu	Tranziție antiferoelectric-feroelectric	$Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,6}Sn_{0,4})_{1-y}Ti_y]_{0,98}O_3$	Senzori de oxigen; elemente de ranforsare a materialelor compozite cu matrice ceramice; traductoare digitale de deplasare
4	Materiale compozite	Matrice polimerică ranforsată cu fibre din AMF	Transformare martensitică în fibre	Compozite cu matrice epoxidică și fibre de NiTi	Croșe de golf
5	Materiale hibride	Incluziuni fuzibile în matrice de cauciuc siliconic	Tranziția elastică a unuia dintre elemente		Stent-uri retractile de tip cauciuc

## 2. ALIAJE CU MEMORIA FORMEI

Transformarea martensitică a fost identificată la un număr mare de materiale, ce includ: metale pure, aliaje, materiale ceramice, minerale, compuși organici, sticle solidificate și bine-înțelese aliajele cu memoria formei (AMF).

În aceste condiții s-au propus o largă varietate de criterii de clasificare a transformării martensitice. Între aceste criterii se remarcă structura cristalină a fazei de bază (numită austenită, prin extensia terminologiei folosite la oțelurile-carbon). Așadar austenita din AMF poate fi cubică cu volum centrat (de tip  $\beta$ ) sau cubică cu fețe centrate.

### 2.1 Transformarea martensitică din aliajele tip $\beta$ , cu memoria formei

Există sisteme de aliaje la care austenita este o soluție solidă pe bază de compus intermetalic electronic de tip  $\beta$  (care este în general echiatomic, ca de exemplu: AuCd, AuMn, AuCu, AgCd, NiTi, CuZn, NiAl, ZrCu, etc.) cu concentrația electronică exprimată prin  $ne/na \approx 3/2$  și celula elementară cu simetrie cubică cu volum centrat (cvc). Cele mai cunoscute sisteme de AMF de tip  $\beta$  sunt: Ni-Ti, Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni. Pornind de la structura cvc dezordonată (notată A2), se obțin structurile B2 și D0<sub>3</sub>, care apar în urma ordonării aliajelor binare și structura L2<sub>1</sub> în urma ordonării aliajelor ternare, ilustrate schematic în Fig.2.1.

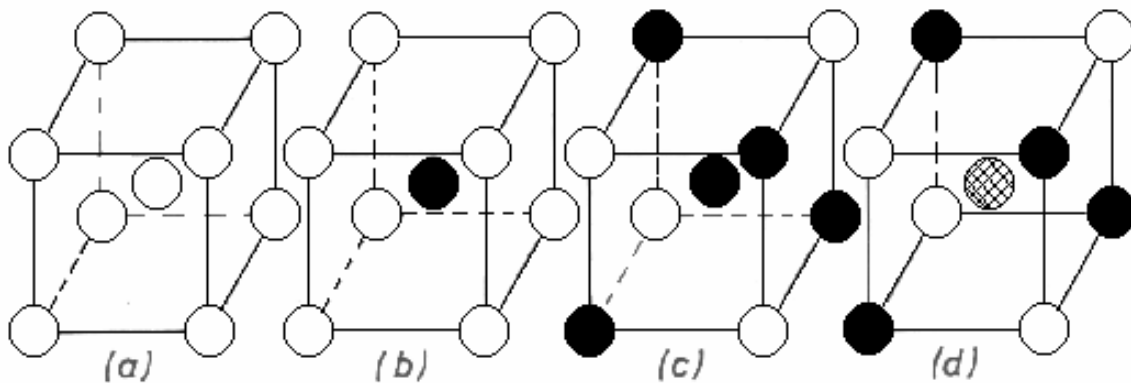


Fig.2.1 Creșterea ordonării în celula cfc: (a) complet dezordonat, A2; (b) B2; (c) D0<sub>3</sub>; (d) L2<sub>1</sub>

Pentru a delimita ordonarea B2 de ordonarea D0<sub>3</sub>, s-a convenit ca austenita de primul tip, cu concentrație aproximativ echiatomică ( $A_{50}B_{50} = AB$ , ex.: NiTi, CuZn), să fie notată  $\beta_2$  iar austenita din cel de-al doilea tip, cu concentrație atomică 75:25 ( $A_3B$ , ex.: Cu<sub>3</sub>Al), să fie  $\beta_1$ . Martensitele obținute din austenita  $\beta_1$  (D0<sub>3</sub>) sunt:

- $\alpha_1'$ (6R),  $\beta_1'$ (18R1),  $\beta_1''$ (18 R2) și  $\gamma_1'$ (2H)

iar cele obținute din  $\beta_2$  (B2):

- $\alpha_2'$ (3R),  $\beta_2'$ (9R) și  $\gamma_2'$  (2H). Ambele categorii sunt împachetate în straturi atomice compacte.

Cristalografia martensitelor în straturi compacte este dictată de ordinea de împachetare. Singurele două poziții posibile de dispunere a planurilor atomice compacte (planele cu maximă densitate de atomi care au fost reprezentați în conformitate cu ipoteza "sferelor rigide"), peste un plan atomic dat notat cu A, sunt B și C, conform Fig.2.2.

Deasupra planului A se poate așeza fie planul B fie planul C, în poziții ce reprezintă maximum de echilibru din punct de vedere al energiei potențiale. Pentru a-și păstra densitatea atomică maximă este evident că atomii unui plan nu pot ocupa decât un singur fel de poziții.

Peste un plan atomic inițial, A se consideră un plan cu atomii în poziția B. Atomii celui de-al treilea plan nu pot ocupa, în condiții de echilibru, decât numai pozițiile C sau numai pozițiile A. Primul caz reprezintă sistemul cfc (cu ordinea de împachetare ABC) iar cel de-al doilea sistemul hc (cu ordinea de împachetare AB).



## 2. Aliaje cu memoria forme

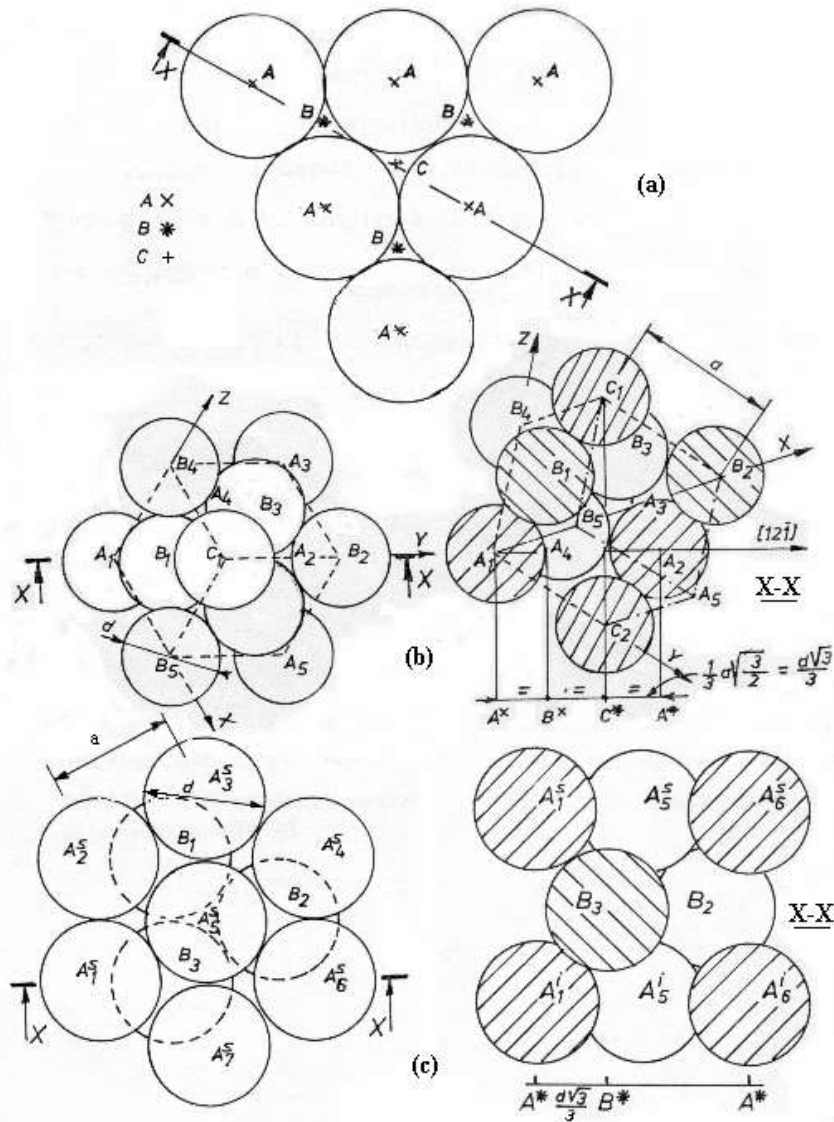


Fig.2.2 Împachetarea în straturi atomice compacte: (a) plan atomic compact cu poziții de împachetare; (b) celule elementară fcc și ordine de împachetare ABC; (c) celula elementară hc și ordinea de împachetare AB

Combinând ordinea de împachetare cu ordonarea atomică (deci ținând cont și de atomii celei de-a doua specii) rezultă așa-numitele structuri cu ordine de împachetare cu perioadă lungă (OIPL) în straturi compacte, ilustrate în Fig.2.3. Astfel, structura 6R este derivată din ordinea ABC iar 18R<sub>1</sub> din 9R.

Transformarea martensitică din unele AMF de tip  $\beta$  (Ni-Ti, Cu-Al-Ni, etc.) este termoelastică și se caracterizează prin următoarele aspecte:

1 – Plăcile de martensită cresc continuu la răcire și se scurtează continuu la încălzire, până la dispariția completă. Compensarea continuă a efectului termic prin cel elastic a sugerat denumirea de transformare martensitică termoelastică.

2 – Transformarea este reversibilă. Transformarea directă, de la răcire, începe la temperatura  $M_s$  și se termină la  $M_f$ . Transformarea inversă, de la încălzire, începe la  $A_s$  și se termină la  $A_f$ . Histerezisul termic este  $\Delta H = A_f - M_s = A_s - M_f \approx 16$  grad.

Lățimea și înclinarea buclei de histerezis depind de frecarea internă și respectiv de cantitatea de energie elastică înmagazinată în timpul transformării martensitice directe.

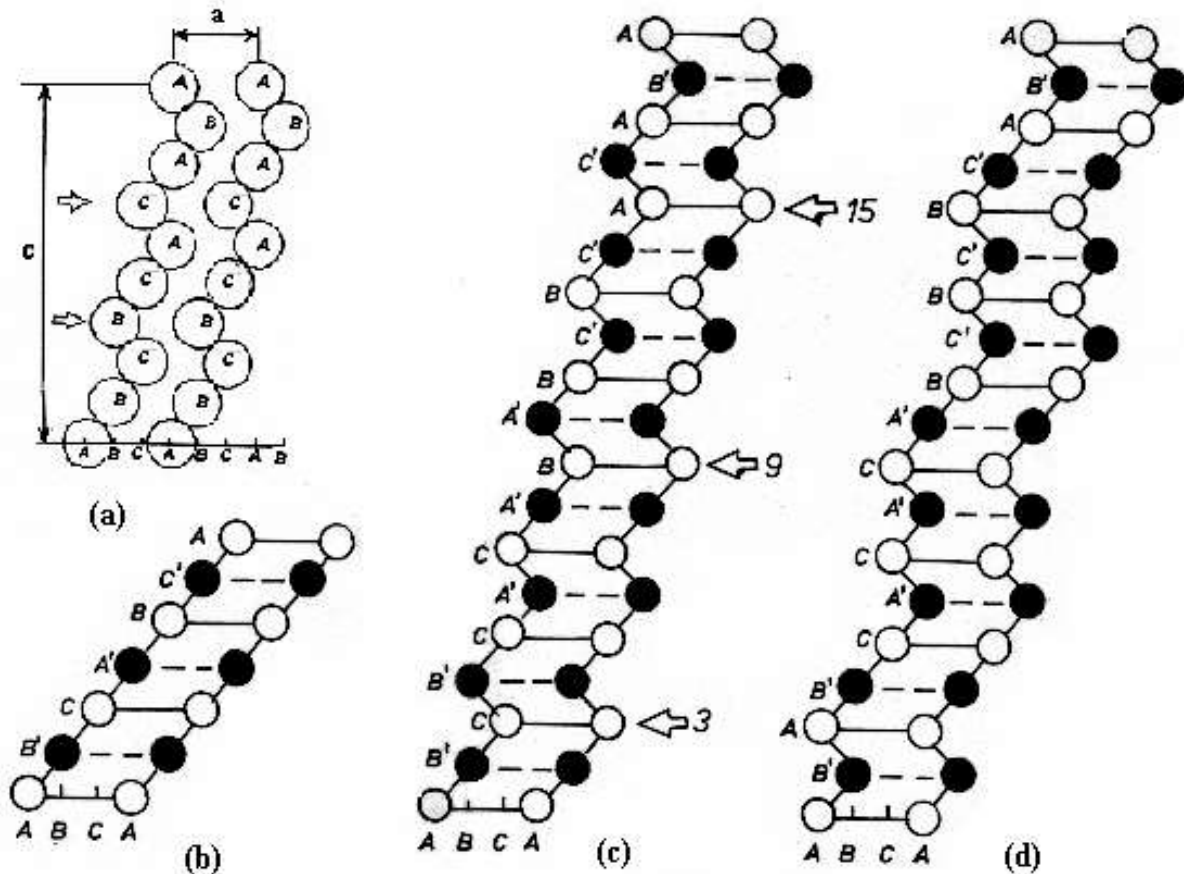


Fig.2.3 Ordini de împachetare cu perioadă lungă: (a)  $9R=ABC\ BCA\ CAB$ ; (b)  $6R=AB'C\ A'BC'$ ; (c)  $18R_1=AB'C\ B'CA'\ CA'B\ A'BC'\ BC'A\ C'AB'$ ; (d)  $18R_2=AB'A\ B'CA'\ CA'C\ A'BC'\ BC'B\ C'AB'$

*Frecarea internă* este rezultatul deplasării interfeței austenită-martensită (A/M) prin interiorul materialului, la activare termică sau mecanică. Cu cât frecarea internă este mai redusă cu atât histerezisul transformării este mai mic iar bucla de transformare este mai îngustă.

*Energia elastică înmagazinată* în timpul transformării martensitice termoelastice directe este o consecință a diferenței de volum dintre austenită și martensită. **Fig.2.4** redă o buclă tipică de histerezis a unui AMF de tip  $\beta$ .

Martensita termoelastică este mai moale decât austenita  $\rightarrow$  creșterea de volum a martensitei va fi "auto-acomodată" fie prin maclare fie prin crearea de defecte de împachetare, în timp ce austenita nu va fi deformată decât elastic. Cu cât energia elastică înmagazinată este mai mare, cu atât bucla de histerezis este mai înclinată.

Transformarea martensitică inversă (reversia martensitei) se datorează energiei elastice, care este înmagazinată la răcire și eliberată la încălzire.

3 – Forfecarea de la transformare (0,05) este mult mai mică decât cea de la transformarea din oțelurile-carbon.

4 – Austenita este o fază ordonată  $\rightarrow$  martensita "moștenește" un anumit grad de ordonare care contribuie la scăderea: (i) temperaturii de echilibru termodinamic, (ii) vitezei de transformare martensitică directă și (iii) histerezisului transformării.

5 – Datorită auto-acomodării și a forfecării reduse, este păstrată coerența dintre austenită și martensită iar interfața A/M este "glisilă", (se poate deplasa ușor la variația temperaturii sau a tensiunii mecanice aplicate).

6 – Cele 24 de variante cristalografice de plăci de martensită termoelastică sunt divizate în șase grupuri de câte patru variante, **Fig.2.5**.

## 2. Aliaje cu memoria formei

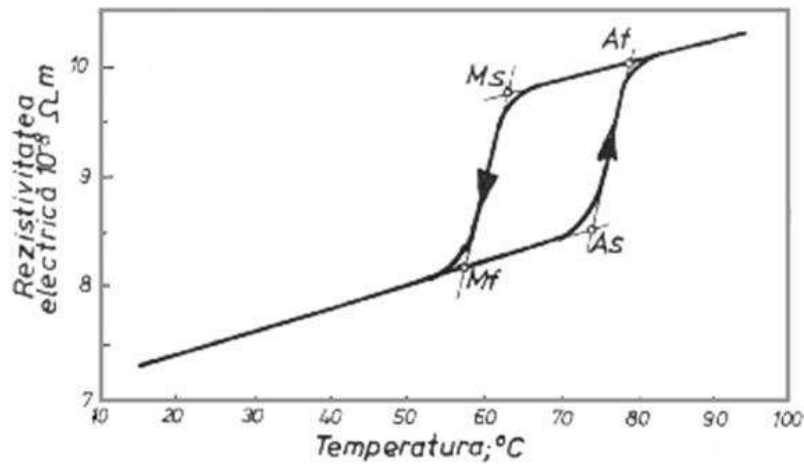


Fig.2.4 Buclă de transformare tipică unui AMF de tip  $\beta$ , cu frecare internă mare

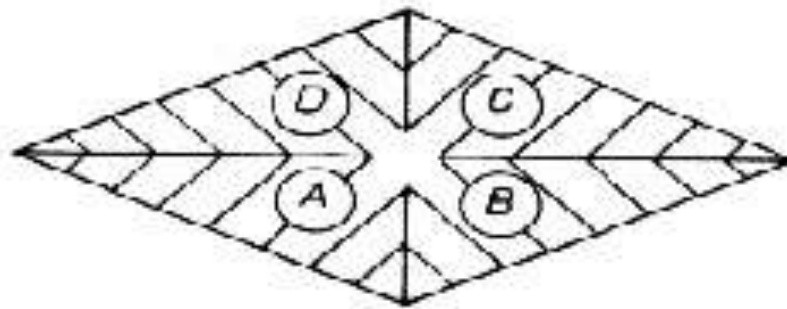


Fig.2.5 Structură auto-acomodantă de tip diamant a unui grup de variante de martensită termoelastice într-un AMF de tip  $\beta$

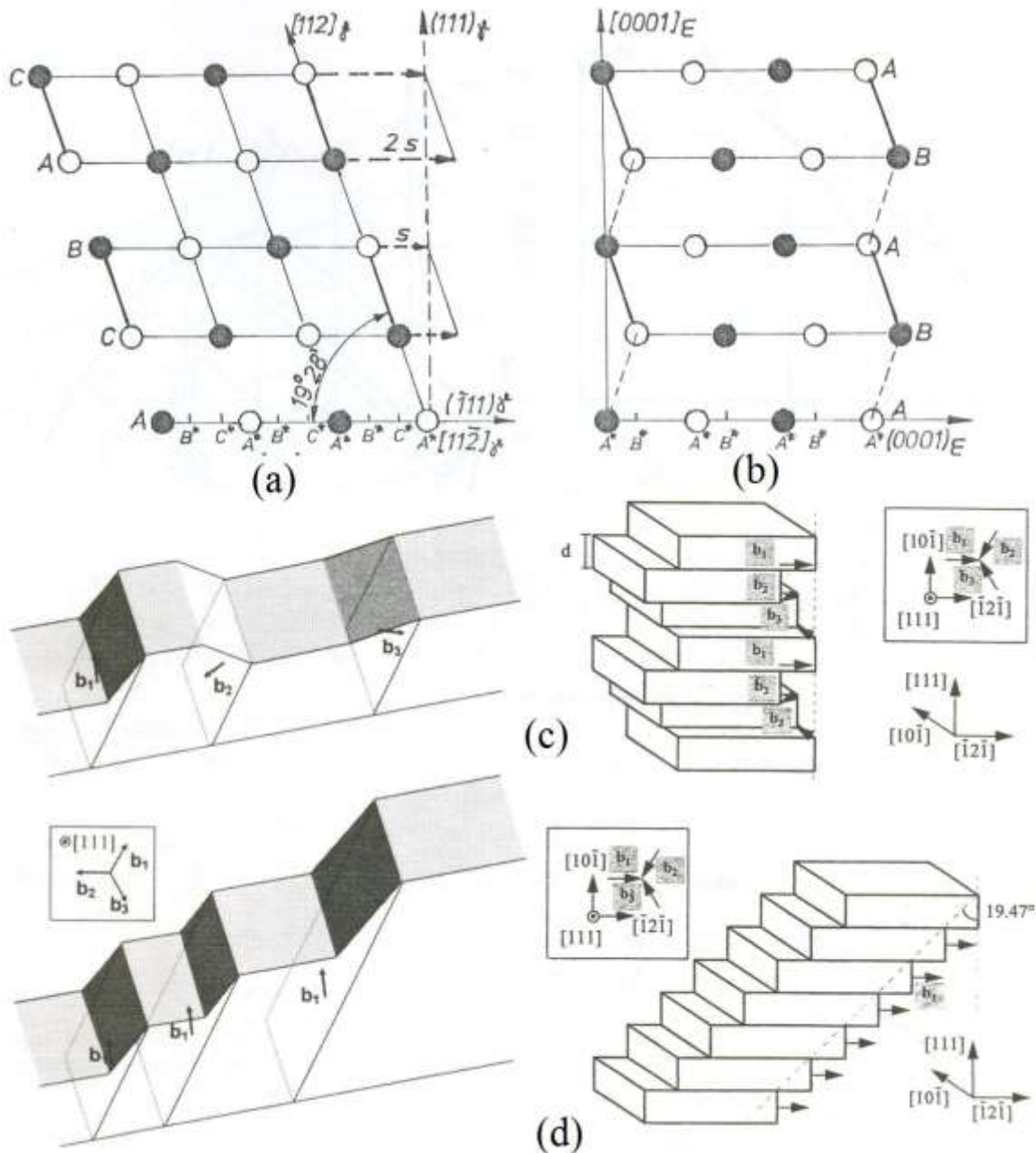
Tab. 2.1 Transformări martensitice în AMF de tip  $\beta$

Nr. crt.	Componentele principale	Exemple	Intervalul de concentrație	Transformarea martensitică	Sub-structura martensitei
1	Aliaje pe baza de titan-nichel ( $Ti_{50}Ni_{50-x}M_x$ )	Ti-Ni	49-51 % at. Ni	$\beta_2(B2) \rightarrow R(\text{triclinic}) \rightarrow \alpha''_2(B19')$	Macle
		Ti-Ni-Fe	$Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ ; $x \leq 3$ % at. Fe		
		Ti-Ni-Cu	$Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ; $x=10-30$ % at. Cu		
2	Aliaje pe baza de cupru	Cu-Al-Ni	(10-14) % Al-(2-4) % Ni	$\beta_1(D0_3) \rightarrow \gamma'_1(2H)$	Macle
		Cu-Zn-Al	(19-30) % Zn-(4-8) % Al	$\beta_2(B2) \rightarrow \beta'_2(9R, M9R)$	Defecte de împachetare

### 2.2 Transformarea martensitică din aliajele cu memoria formei cu austenită cfc

Ca și în cazul oțelurilor-carbon, există AMF la care austenita este o soluție solidă cu celula elementară de tip cfc, în general dezordonată. Spre deosebire de oțelurile-carbon, la care intervine difuzia și implicit transformarea perlitică, transformarea martensitică din AMF cu austenită cfc este reversibilă, rezultând o martensită care poate fi cubică, tetragonală, hexagonală, etc.

AMF pe bază de Fe-Mn-Si suferă o transformare martensitică  $\gamma$  (cfc)  $\leftrightarrow$   $\epsilon$  (hc), al cărei mecanism cristalografic este ilustrat în Fig.2.6



**Fig.2.6** Mecanism cristalografic al transformării martensitice  $\gamma$  (cfc) $\leftrightarrow$  $\epsilon$  (hc) : (a) ordinea de împachetare a fazei  $\gamma$ ; (b) ordinea de împachetare a fazei  $\epsilon$ ; (c) relief superficial creat de formarea a 3 variante de plăci de martensită cu direcții de forfecare diferite; (d) relief superficial auto-acomodant produs de cumulearea celor 3 direcții de forfecare, însoțită de o modificare de formă macroscopică de  $\sim 0,35$

Efectul a fost descoperit de Prof. A. Sato *et al.* în 1982, la monocristale fiind observat de Prof. M. Murakami *et al.* la policristalele de Fe-30 Mn-6 Si (mass. %) și optimizat de Prof. H. Otsuka sub forma a două aliaje care au devenit candidați potențiali pentru aplicații cu memoria formei, cu preț scăzut: Fe-28 Mn-6 Si-5 Cr și Fe-14 Mn-5 Si-9 Cr-5 Ni.

În cadrul transformării cfc  $\leftrightarrow$  hc se pot forma până la 12 variante de plăci de martensită (câte 3 pe fiecare plan  $\{111\}$ ) cu direcții de forfecare  $\langle 112 \rangle$ , diferite. Dacă primele două plane atomice sunt forfecate cu distanța  $s$ , următoarele cu  $2s$  și așa mai departe, structura cfc se transformă în hc, prin crearea de defecte de împachetare.



## 2. Aliaje cu memoria formei

Pe orice plan compact  $\{111\}$ , defectele de împachetare necesare pentru formarea structurii hc pot fi create prin intermediul a 3 vectori posibili de deplasare,  $b_i$  ( $i=1..3$ ), cu forma generală  $1/6\langle 112 \rangle$ .

Considerând o împachetare de 7 plane compacte  $\{111\}$ , cele 3 dislocații Shockley parțiale posibile,  $a/6\langle 112 \rangle$ , vor produce deplasarea a 6, 4 și respectiv 2 straturi de deasupra, conform Fig.2.7.

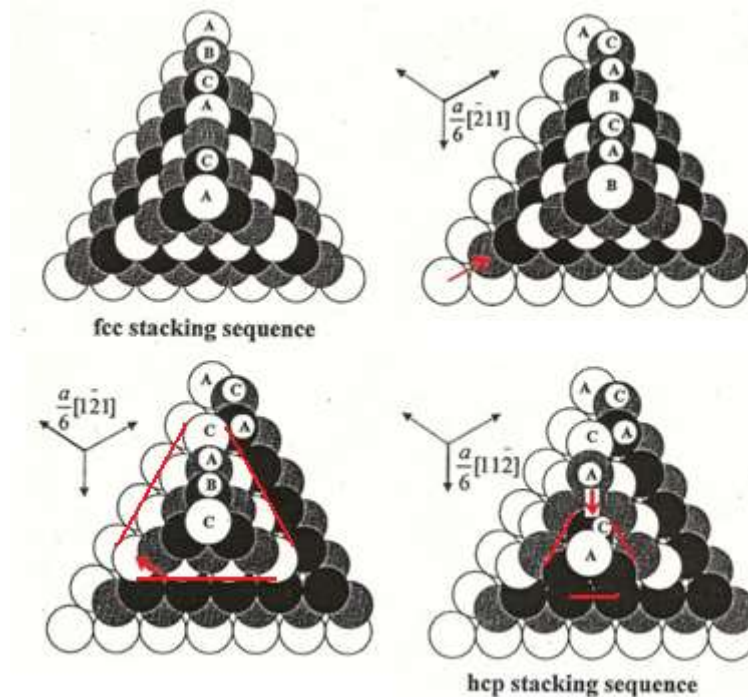


Fig.2.7 Alunecări schematice ale dislocațiilor  $(a/6[112])$  Shockley parțiale, în timpul transformării martensitice  $cfc \leftrightarrow hc$

La încălzire, cele 3 dislocații parțiale alunecă la loc, în pozițiile inițiale.

Conform Fig.2.8, relațiile de orientare sunt:  $\{111\}_{cfc} // \{0001\}_{hc}$ ,  $\langle 110 \rangle_{cfc} // \langle 1120 \rangle_{hc}$ .

Conform observațiilor TEM, se presupune că martensita  $\epsilon$  germinează din defectele de împachetare și crește prin suprapunerea defectelor de împachetare.

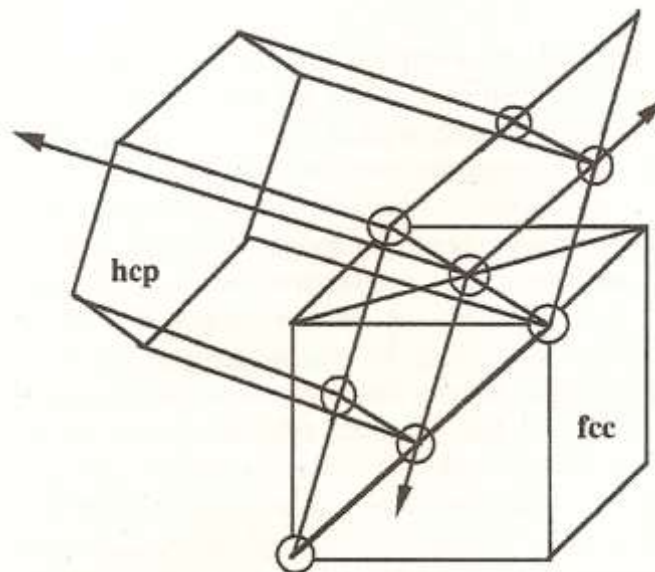
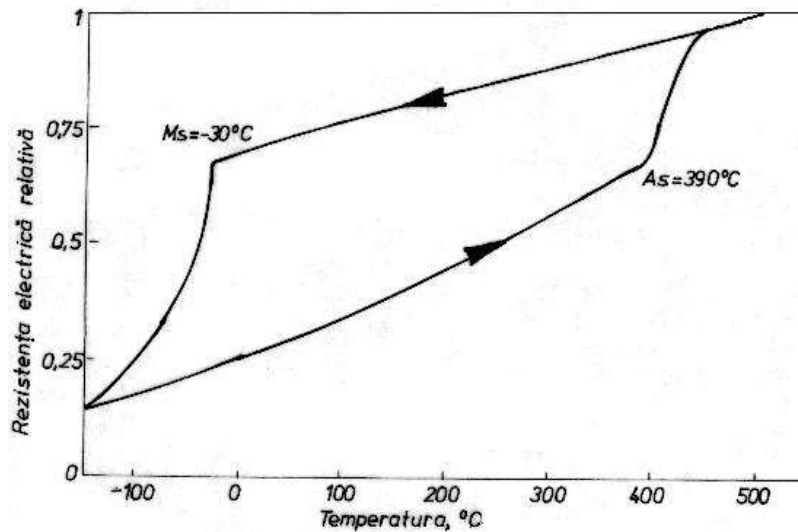


Fig.2.8 Relație schematică de orientare între martensita  $\epsilon$  (hc) și austenita  $\gamma$  (cfc)

AMF pe bază de Fe-Ni prezintă o transformare martensitică de tip  $\gamma$  (cfc)  $\leftrightarrow$   $\alpha'$  (cvc), nedurificatoare, cu un histerezis termic de cca.  $400^{\circ}\text{C}$  și o forfecare apreciabilă la transformare,  $\gamma = 0,2$ . O ilustrare a transformării martensitice dintr-un aliaj Fe-30 % at. Ni este oferită de **Fig.2.9** prin intermediul unei curbe rezistență electrică-temperatură (R-T).



**Fig.2.9** Ilustrarea transformării martensitice dintr-un aliaj Fe-30%at.Ni prin intermediul variației rezistenței electrice relative în funcție de temperatură

Din cauza histerezisului de peste  $400^{\circ}\text{C}$ , s-a constatat că austenita retransformată (transformarea martensitică inversă se termină la cca.  $450^{\circ}\text{C}$ ) diferă de cea inițială (care există la răcire până la  $M_s = -30^{\circ}\text{C}$ ) în ceea ce privește microstructura, comportamentul la recoacere și caracteristicile de rezistență mecanică. Una dintre soluțiile adoptate pentru reducerea histerezisului termic a fost alierea cu C, Co, Cr, Mn, Nb, etc.

Aliajele Fe-Ni-C, conținând (27-31) % Ni și (0,4-0,8) % C, au temperatura  $M_s$  situată sub cea de lichifiere a azotului,  $-195,78^{\circ}\text{C}$ . Cca. 25-70 % din martensită (tetragonală cu volum centrat, tv) se obține prin explozie (En.: *burst*). Reversibilitatea transformării din aliajele Fe-Ni-C este îngreunată de densitatea ridicată de dislocații și de carburile precipitate incoerent însă s-a observat că reversia se produce chiar și la 1,5 % C ca, de exemplu, în cazul aliajelor Fe-10Ni-1,5 C (%). Producerea reversiei este posibilă datorită acțiunii a doi factori legați de introducerea carbonului:

- (i) apariția unei tensiuni inverse în matricea austenitică, rigidizată în urma alierii cu carbon, care-i ridică limita de curgere
- (ii) formarea structurii cu macle interne a plăcilor de martensită care asigură coerența cu matricea austenitică.

S-a constatat că unul dintre efectele creșterii cantității de carbon este favorizarea formării plăcilor subțiri de martensită, la care contribuie creșterea gradului de tetragonalitate. Dezavantajele aliajelor Fe-Ni-C cu memoria formei, sunt legate de formarea carburilor, în timpul transformării martensitice inverse, care reduc mobilitatea interfeței A/M și de condiția imprimării formei reci la  $-196^{\circ}\text{C}$ , pentru a obține martensită în plăci, singura care asigură reversia în aliajele pe bază de Fe-Ni. Pentru ridicarea temperaturii de formare a martensitei în plăci s-a introdus cobaltul.

Aliajele Fe-Ni-Co conțin aditii de Ti, Al, C, etc. și constituie o categorie de AMF cu utilizare practică potențială. Diagrama de echilibru a sistemului ternar Fe-Ni-Co, într-o secțiune izotermă la temperatura camerei, este prezentată în **Fig.2.10**.

S-au prezentat domeniile de stabilitate ale feritei ( $F_a$ , cvc), martensitei ( $\alpha'$ , tv), austenitei ( $\gamma$ , cfc) și fazei  $\epsilon$  (hc, izomorfă cu Co).

## 2. Aliaje cu memoria formei

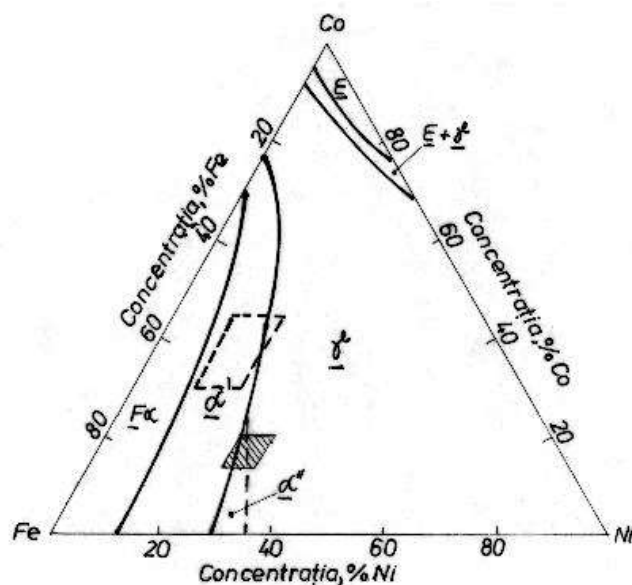


Fig.2.10 Secțiune izotermă, la temperatura ambiantă, prin diagrama de echilibru a sistemului de aliaje Fe-Ni-Co, ilustrând domeniul de concentrație în care există fenomene de memoria formei

$\alpha''$  este martensita obținută după răcire până la temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$ . Domeniul de existență a fenomenelor de memoria formei (hașurat) este relativ restrâns. În urma adăugării a 4 % Ti, s-au obținut aliajele Fe-(25-33) % Ni-(10.20) % Co- 4 % Ti, descoperite în 1984.

După turnare, laminare la cald (cu recoacere intermediară la  $1150^{\circ}\text{C}$  și cu reducere totală de grosime de 60 %), omogenizare ( $1250^{\circ}\text{C}/25\text{h/apă}$ ) și îmbătrânire în stare austenitică ( $500$  sau  $600^{\circ}\text{C/apă}$ ) s-a obținut o structură complet austenitică cu granulație medie de 0,25 mm.

Pentru obținerea martensitei, se aplică o călire în azot lichid. Din cauza îmbătrânirii în stare austenitică, se produce precipitarea omogenă a fazei  $\gamma'$ , coerentă, ordonată ( $L1_2$ ), foarte fină și durificatoare, având compoziția chimică  $(\text{Ni, Co, Fe})_3\text{Ti}$ , ilustrată în Fig.2.11.

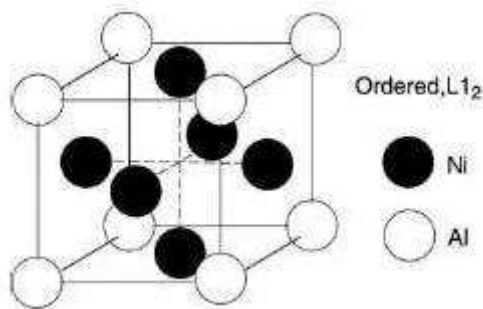


Fig.2.11 Aranjamentul atomilor de Ni și Al în faza  $\gamma'$ , ordonată cu formula stoichiometrică  $\text{Ni}_3\text{Al}$

Particulele de fază  $\gamma'$  sunt foarte mici și coerente cu matricea austenitică. În timpul transformării martensitice, faza  $\gamma'$  va fi forfecată odată cu martensita, absorbind o bună parte din energia de deformație a matricei. Această redistribuire a tensiunii asigură apariția unor deformări exclusiv elastice în matricea austenitică durificată, contribuind astfel la reversibilitatea transformării.

Pentru a urmări comportarea materialului în timpul transformării martensitice, s-a ales aliajul Fe-32 Ni-12 Co-4 Ti (%) la care s-a analizat modificarea calitativă și cantitativă a microstructurii în timpul unui ciclu de răcire-încălzire. Rezultatul este redat în Fig.2.12.

La răcire, acele de martensită apar pe limitele grăunților de austenită, la  $M_s = -130^{\circ}\text{C}$ , și se lungesc, la continuarea răcirii, până când întâlnesc limitele opuse. La încălzire, acele dispar între  $A_s = -114$  și  $A_f = -17^{\circ}\text{C}$ .



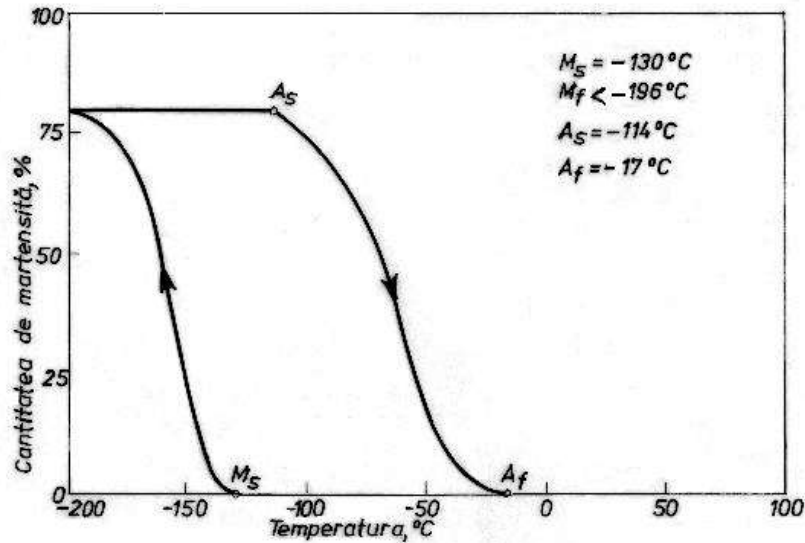


Fig.2.12 Evaluarea cantitativă a transformării martensitice într-un aliaj Fe-32Ni-12Co-4Ti (%) îmbătrânit 50 de ore la 600°C

Deci, îmbătrânirea în stare austenitică a aliajelor Fe-Ni-Co-4 % Ti a dus la formarea precipitatului  $(Ni, Co, Fe)_3Ti$ , care durifică matricea austenitică și la reducerea histerezisului termic de la cca. 480°C (la Fe-Ni) la aprox. 150°C.

În 2010 a fost prezentat aliajul Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (% at.) care, dacă este texturat după direcția  $\{035\}<100>$  poate prezenta o revenire superelastică de 13,5 %, dublu față de Ni-Ti. Aliajul prezintă superelasticitate perfectă până la 15 % și o rezistență la tracțiune de 1500 MPa, după cum ilustrează Fig.2.13.

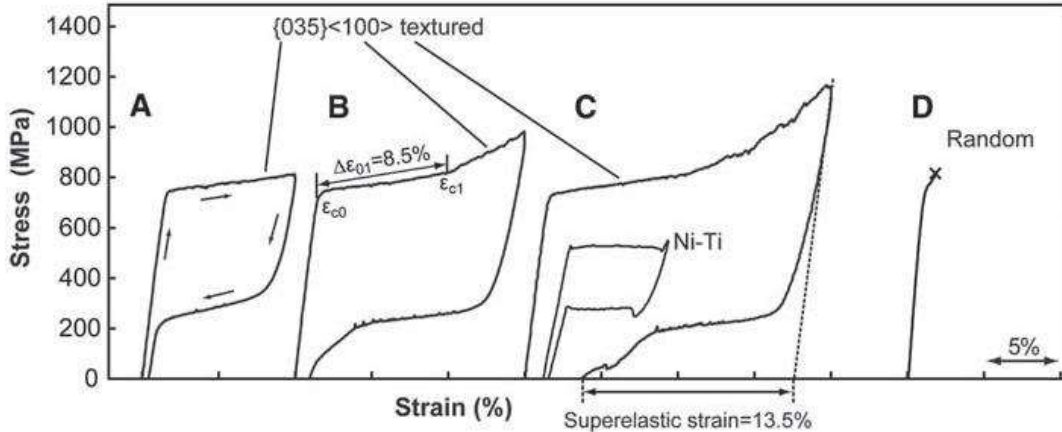


Fig.2.13 Curbe superelastice ale aliajului Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (% at.): A-C comportare la creșterea alungirii maxime la aliajele texturate după  $\{035\}<100>$ ; D comportarea unui aliaj dezordonat. Direcția de deformare este paralelă cu direcția de laminare ce coincide cu familia  $<100>$  a tablei texturate după  $\{035\}<100>$  (Tanaka, 2010).

Fig.2.14 prezintă evoluția microstructurală a aliajului texturat Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B. Martensita  $\alpha'$  indusă prin tensiune, se formează la încărcare, 1-2-3-4 și se retransformă în austenită la descărcare, 5-6-7-8.

Fig.2.15 prezintă curbe de rezistivitate termică ale aliajelor pe bază de Fe-Ni-Co-Al, în domeniul transformării martensitice. Se observă că  $M_s=187K$  iar  $A_f=211 K$ , ceea ce face ca histerezisul termic să fie  $A_f - M_s=24 K$ . Această valoare este mult mai mică decât la AMF pe bază de Fe, netermoelastice (cca. 400 K la Fe-Ni) dar comparabilă cu valorile obținute la Fe-Ni-Co-Ti cu transformare termoelastică.

## 2. Aliaje cu memoria formei

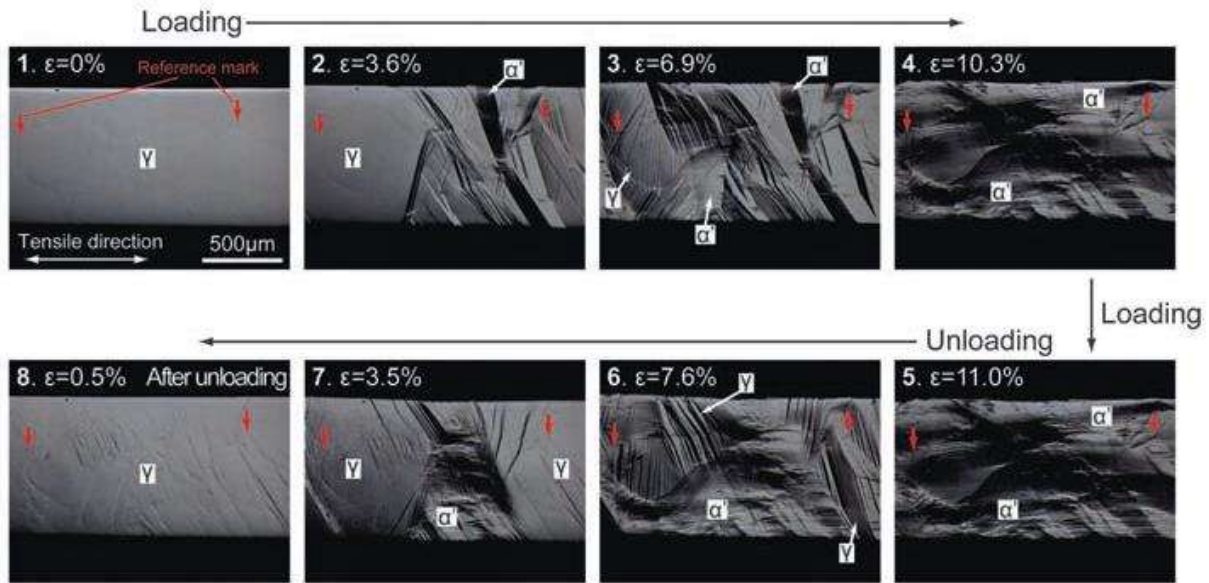


Fig.2.14 Micrografii optice înregistrate în timpul deformării superelastice a aliajului Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B cu 11% la întindere, prezentând formarea martensitei la încărcare și reversia ei la descărcare (Tanaka, 2010)

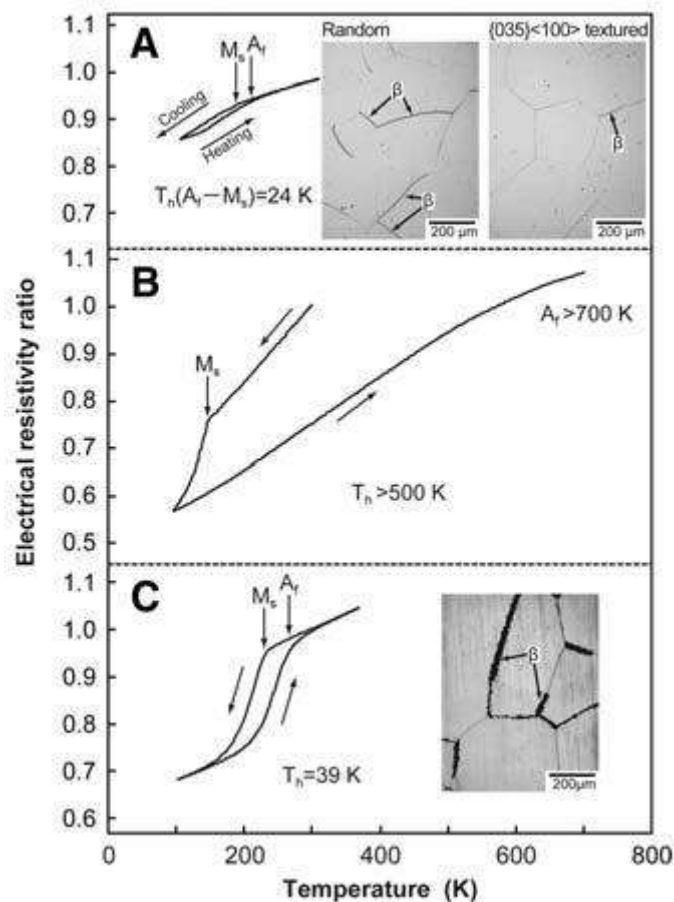


Fig.2.15 Curbe de rezistivitate termică: (A) FeNiCoAlTaB cu textură  $\{035\}\langle 100 \rangle$ ; (B) FeNiCoAl netexturat; (C) FeNiCoAlTa netexturat. Micrografiile optice arată diferența dintre structurile texturate și netexturate ale FeNiCoAlTaB în (A) și FeNiCoAlTa netexturat în (C)

În Fig.2.15(B) transformarea produsă în aliajul Fe-Ni-Co-Al netexturat este netermoelastică și histerzisul este de cca. 500 K. Apariția transformării netermoelastice este rezultatul durității și tetragonalității ( $c/a$ ) scăzute a martensitei care pot fi cauzate de precipitarea unor cantități prea

reduse de fază  $\gamma'$  sau de temperatura sa *solvus* prea scăzută.

În 2011 a fost prezentat un aliaj de tip FeMnAlNi, cu comportament superelastice foarte puțin influențat de temperatură, după cum ilustrează influența Fig.2.16.

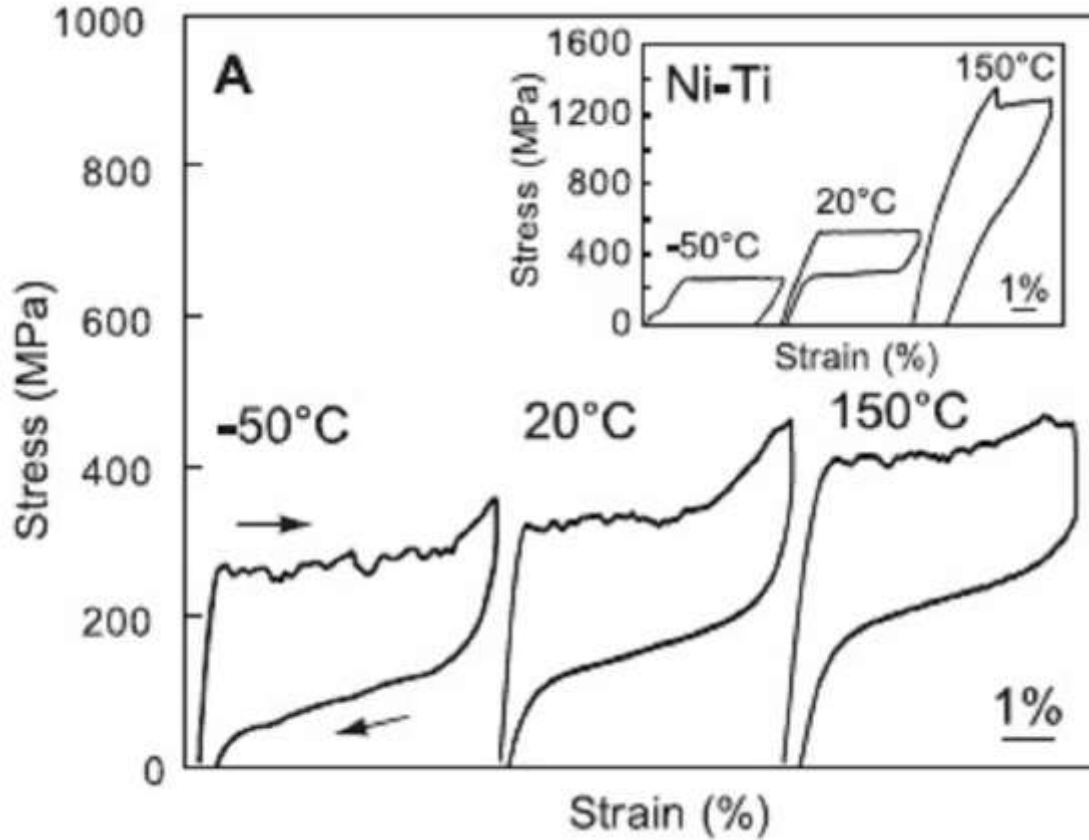


Fig.2.16 Superelasticitatea aliajelor Fe-Mn-Al-Ni și dependența ei de temperatură: (A) curbe superelastice ale  $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$  îmbătrânit 6 ore la  $200^\circ\text{C}$  și comparație cu  $\text{Ti}_{49.98}\text{Ni}_{50.02}$  comercial între  $-50$ - $150^\circ\text{C}$ ; (B) dependența de temperatură a tensiunii de întindere (comprimare la aliajele pe bază de Co) a palierului superelastice pentru aliajele policristaline  $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$ ,  $\text{Ti}_{49.98}\text{Ni}_{50.02}$ ,  $\text{Fe}_{40.95}\text{Ni}_{28}\text{Co}_{17}\text{Al}_{11.5}\text{Ta}_{2.5}\text{B}_{0.05}$ ,  $\text{Cu}_{71.9}\text{Al}_{16.6}\text{Mn}_{9.3}\text{Ni}_2\text{B}_{0.2}$ ,  $\text{Ti}_{74}\text{Nb}_{26}$ , și  $\text{Co}_{37.6}\text{Ni}_{32.9}\text{Al}_{29.5}$  și aliajul monocristalin  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  (Omori, 2011)

În urma tratamentelor termice ciclice au rezultat aliaje FeMnAlNi cu o textură apropiată de (101), conform Fig.2.17.

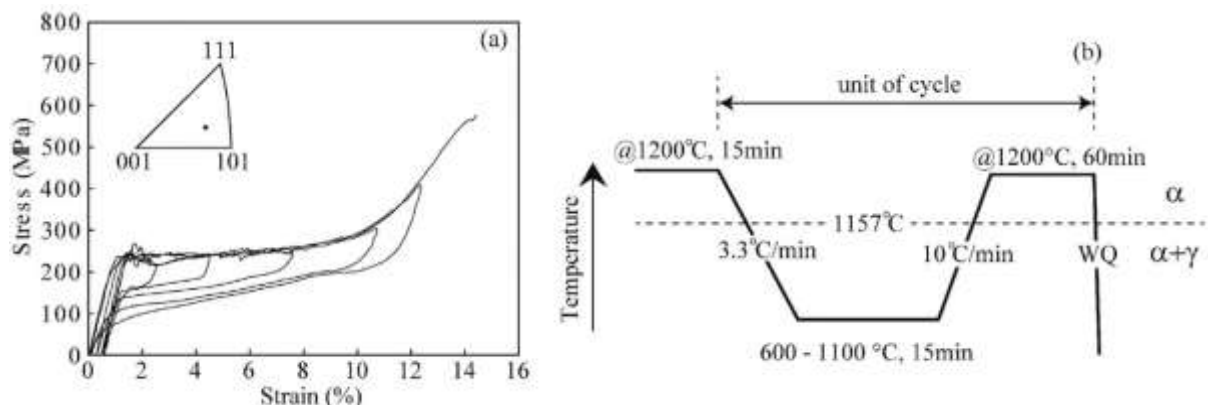


Fig.2.17 (a) Curbe superelastice ale aliajului monocristalin Fe-34Mn-15Al-7.5Ni (%at.); (b) segment de tratament termic ciclic pentru inducerea creșterii anormale a grăunților constând din precipitarea fazei  $\gamma$  (cfc) dintr-o matrice de fază  $\alpha$  (cvc) urmată de călire în apă (Omori, 2016)

Cele mai mediatizate AMF cu austenită cfc sunt pe bază de Fe-Mn-Si și de Fe-Ni-Co.

## 2. Aliaje cu memoria formei

În **Tab. 2.2** sunt prezentate cele mai cunoscute exemple de sisteme de aliaje binare cu austenită cfc.

**Tab.2.2 Transformări martensitice din AMF cu austenită cfc**

Nr. crt.	Componentele principale	Exemple	Intervalul de concentrație	Transformarea martensitică	Substructura martensitei
1	Aliaje pe bază de indiu	In-Tl	(18-27)%at.Tl	$\alpha(\text{cfc}) \rightarrow \alpha'(\text{tfc})$	Macle
2	Aliaje pe bază de fier	Fe-Pt	~25/at.Pt	$\gamma_1(\text{L}1_2) \rightarrow \alpha'(\text{tvc})$	Macle
		Fe-Ni	max.33,5%Ni	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \alpha'(\text{cvc})$	Macle
		Fe-Mn	(15-30)%at.Mn	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \varepsilon(\text{hc})$	Defecte de împachetare
3	Aliaje pe bază de mangan	Mn-Cu	(5-35)%Cu	$\gamma(\text{cfc}) \rightarrow \alpha'(\text{tfc})$	Macle

Pe baza celor două sisteme de AMF pe bază de Fe, mai sus, s-au dezvoltat recent aliaje din sistemul Fe-Mn-Si-Al, care prezintă fenomenul de plasticitate indusă prin maclare (TWIP) și respectiv Fe-Ni-Co-Al, care prezintă, în premieră fenomenul de superelasticitate, la valori comparabile cu cele din AMF de tip  $\beta$ .

### 2.3 Legătura dintre transformarea martensitică și fenomenele de memoria formei

Cele mai importante fenomene de memoria formei sunt: 1-efectul pseudoelastic sau pseudoelasticitatea (PSE); 2-efectul simplu de memoria formei (EMF); 3-efectul de memoria formei în dublu sens (EMFDS) și 4-efectul de amortizare a vibrațiilor.

La aceste efecte se adaugă efectele premartensitice în rândul cărora este inclusă transformarea de faza R, efectul de memorie a temperaturii și efectul formei complet rotunde. Considerând că planul habitual rămâne nemodificat în timpul transformării, trebuie avut în vedere că la AMF transformarea martensitică poate fi indusă atât termic (în cazul EMF și EMFDS) cât și prin tensiunea mecanică aplicată (PSE).

Ținând cont că transformarea martensitică din AMF are proprietatea unică de-a asocia transformările rețelei cristaline cu modificările de formă, în continuare se prezintă legătura dintre transformarea martensitică și comportarea macroscopică a materialului, în cadrul celor patru efecte menționate mai sus. PSE presupune recuperarea deformațiilor aplicate prin simpla descărcare mecanică și caracterizează „memoria mecanică”. EMF și EMFDS presupun recuperarea deformațiilor prin încălzire și respectiv încălzire-răcire și reprezintă așa-numita „memorie termică”.

#### 2.3.1 Originea memoriei mecanice

Pseudoelasticitatea (PSE), asociată cu memoria mecanică, definește orice neliniaritate de pe porțiunea de descărcare a unei curbe tensiune-deformație. La materialele clasice, porțiunea de descărcare este paralelă cu porțiunea elastică de la încărcare (BC // OA, după cum s-a ilustrat cu linie continuă în **Fig.2.18**).

Același AMF poate prezenta, pe diverse domenii de temperatură, fie deplasarea limitelor de macle sau reorientare cristalografică (pseudomacle) fie transformarea martensitică indusă prin tensiune (superelasticitatea).

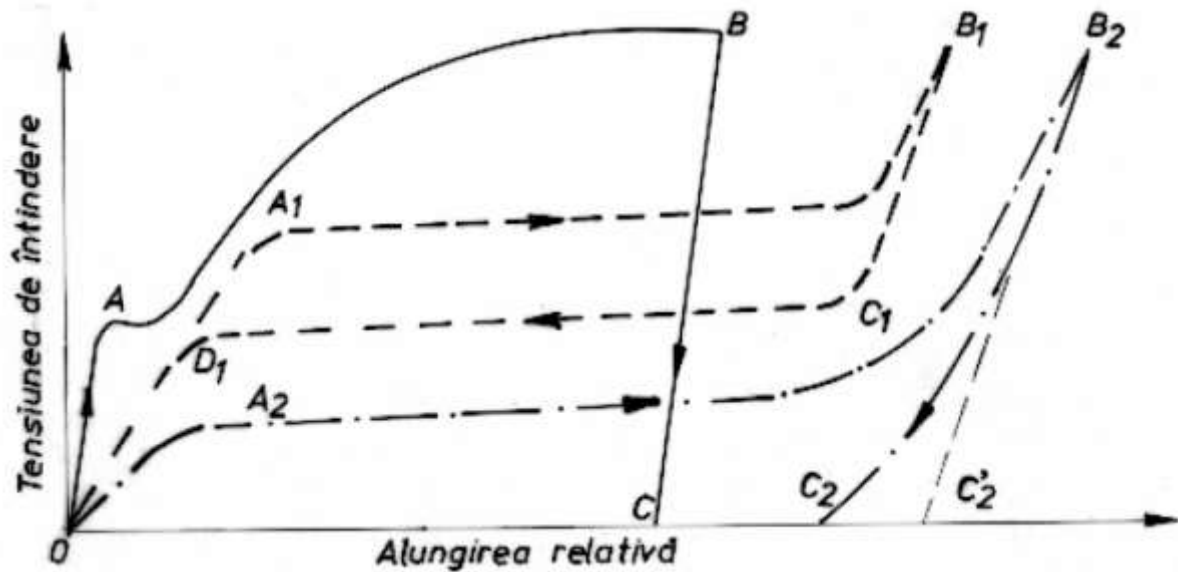


Fig.2.18 Reprezentare schematică a unor curbe de încărcare-descărcare la tracțiune în cazul unui material clasic (linie continuă), a unui material superelastice (linie întreruptă) și a unui material pseudoelastice care prezintă deplasarea limitelor de macle sau reorientare cristalografică (linie-punct)

În principiu, superelasticitatea apare în intervalul termic definit prin  $A_f < T < M_d$ , unde  $M_d$  este temperatura maximă până la care se poate obține martensita indusă prin tensiune (peste  $M_d$  intervine difuzia).

### 2.3.2. Mecanismul memorie mecanice

Se consideră un grăunte, cu structura martensitică multivariantă, al unui AMF policristalin, supus la tracțiune, ca în Fig.2.19. În urma răcirii, se consideră ca s-a format un grup de patru variante de plăci autoacomodate de martensită indusă termic.

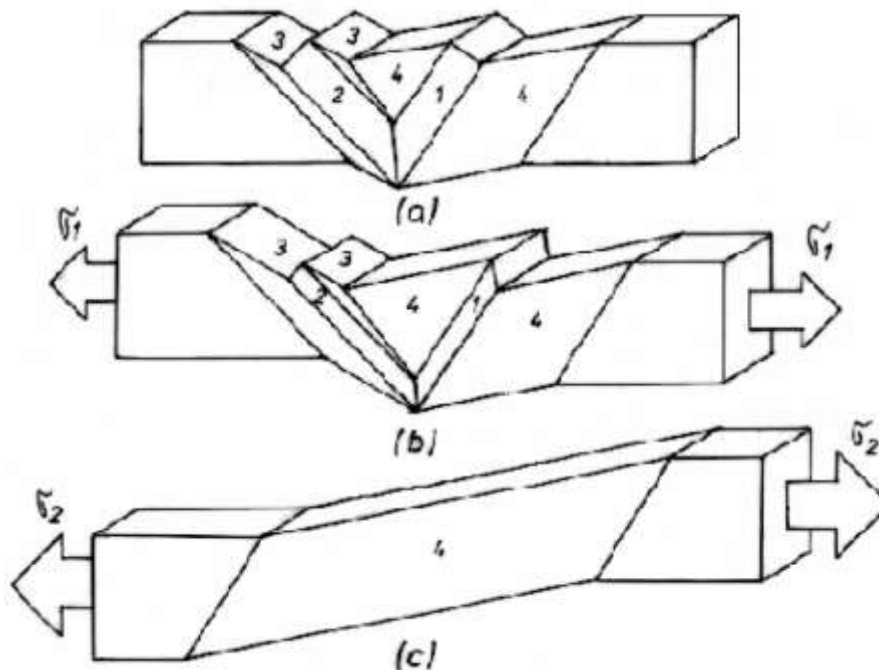


Fig.2.19 Schema mecanismului demaclării în cadrul unui AMF policristalin cu structura martensitică multivariantă: (a) grup de 4 variante de plăci auto-acomodate de martensită indusă termic; (b) demaclare parțială produsă de creșterea variantelor 3 și 4 sub efectul tensiunii aplicate,  $\sigma_1$ ; (c) demaclare totală odată cu creșterea variantei 4, cea mai favorabil orientată, în raport cu axa tensiunii aplicate,  $\sigma_2 > \sigma_1$



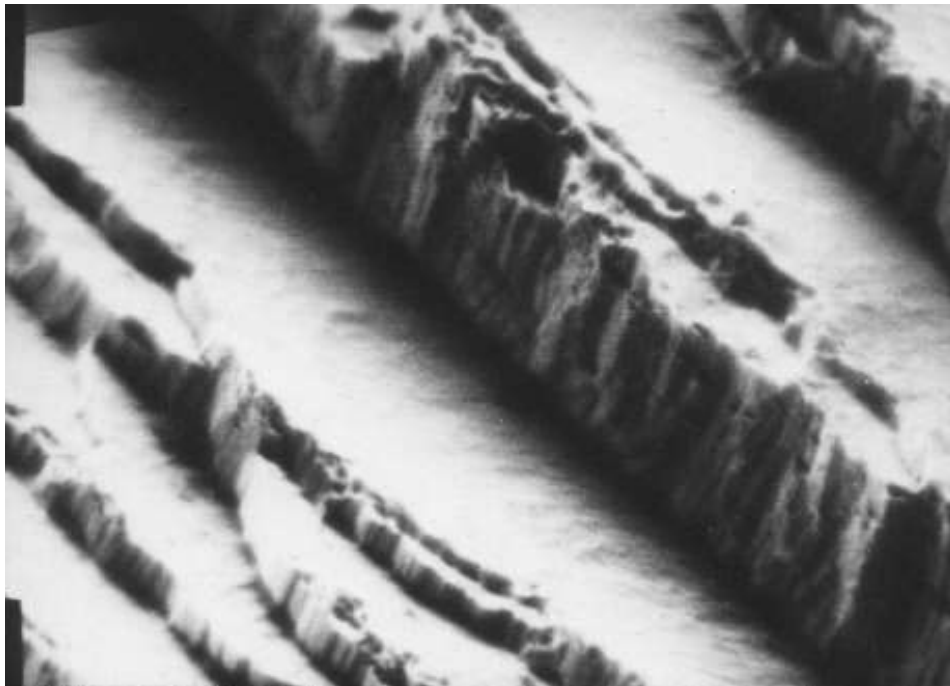
## 2. Aliaje cu memoria formei

Variantele sunt acomodate prin maclare → ele își ajustează reciproc volumul, pentru a se înscrie în spațiul de care dispun în cadrul matricei austenitice (mult mai dură și mai rigidă). Într-un grăunte cristalin pot fi observate până la șase grupuri diferit orientate, ceea ce dă un număr maxim de 24 de variante.

În Fig.2.19(a) se observă că deformațiile produse de perechile de variante aflate în „relație de maclare” sunt egale și de semn opus. Practic, formarea perechii 1-4 atrage automat formarea perechii 2-3. În felul acesta variația macroscopică totală de volum este nulă. La aplicarea unei tensiuni de întindere,  $\sigma_1$ , (la  $T = ct.$ ), se dezvoltă variantele de martensită cel mai favorabil orientate în raport cu legea lui Schmid, față de axa tensiunii.

În Fig.2.19(b) aceste variante au fost considerate 3 și 4. Se observă ca dezvoltarea acestora se face pe seama celorlalte variante, 1 și 2 care, practic, dispar. Deci la aplicarea tensiunii 1 rezultă o demaclare parțială a grupului de variante de plăci de martensită. Creșterea tensiunii, până la valoarea  $\sigma_2 > \sigma_1$ , produce alungirea materialului și demaclarea completă a grupului care se transformă într-o singură variantă – 4, cu cea mai favorabilă orientare. Continuarea solicitării duce, într-o primă etapă la deformarea elastică a variantei celei mai favorabil-orientate. Dacă până la sfârșitul încărcării nu intervine alunecarea, la descărcare se produc aceleași fenomene în ordine inversă.

În cazul în care intervine alunecarea, (deformarea plastică ireversibilă prin deplasarea și multiplicarea dislocațiilor), dacă nu este depășită o anumită limită a deformației aplicate în stare martensitică, aceasta poate fi recuperată prin EMF, în urma unei încălziri până deasupra punctului critic Af. Dacă chiar și această limită este depășită, la un moment dat se produce ruperea, în urma alunecării reciproce a plăcilor variantei celei mai favorabil orientate, ca în exemplul prezentat în Fig.2.20.



**Fig.2.20** Micrografie electronica de baleiaj a suprafeței de rupere (produsă la o tensiune de 411 MPa și o alungire de 2,07 %) a unei probei de AMF Cu-Zn-Al cu plăci ale variantei de martensită  $(009)\beta'_2$  (6000:1)

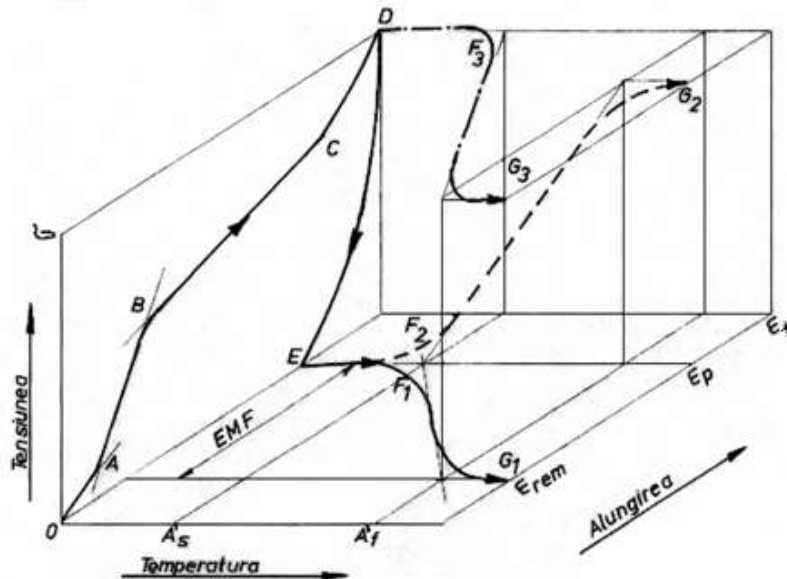
Suprafața de rupere aparține unei probe policristaline de AMF Cu-Zn-Al-Fe martensitic. Prin difracție de raze X, a fost identificată varianta  $(009)\beta'_2$  care, la aplicarea unei tensiuni de întindere de 60 MPa, ocupă o proporție de cca. 69 % din cantitatea totală de fază, a probei martensitice. Prin cumularea alunecărilor succesive ale variantei celei mai favorabil orientate, a rezultat o alungire totală la rupere de 2,07 %.

### 2.3.3. Originea memoriei termice

Memoria termică este legată în primul rând de EMF și de EMFDS, care presupun redobândirea spontană a unei anumite forme calde (sau reci).

#### 2.3.3.1. Efectul simplu de memoria formei

Efectul simplu de memoria formei (EMF) reprezintă redobândirea unică și spontană a „formei calde” în urma încălzirii materialului aflat în „forma rece”. Forma caldă este caracteristică domeniului austenitic iar forma rece celui martensitic. Evidențierea EMF se poate realiza prin intermediul variației alungirii în raport cu tensiunea și temperatura, ca în **Fig.2.21** care reprezintă o curbă schematică de încărcare-descărcare la tracțiune, OABCDE, în domeniul martensitic ( $T < A_s$ ).



**Fig.2.21** Ilustrarea efectului simplu de memoria formei (EMF) prin intermediul curbelor schematice din spațiul tensiune-deformație-temperatură:  $EF_1G_1$  – EMF cu revenire liberă;  $EF_2G_2$  – EMF cu revenire reținută;  $DF_3G_3$  – EMF generator de lucru mecanic (Bujoreanu, 2002)

După descărcare, se obține forma rece, caracterizată prin alungirea permanentă  $\epsilon_p$ , mai mică decât cea totală,  $\epsilon_t$ , din cauza revenirii pseudoelastice.

EMF, în special cel generator de lucru mecanic, reprezintă una dintre cele mai spectaculoase și mai utile aplicații ale AMF.

#### 2.3.3.2. Efectul de memoria formei în dublu sens

Efectul de memoria formei în dublu sens (EMFDS) reprezintă redobândirea spontană atât a formei calde cât și a celei reci, la încălzire respectiv răcire. Cele două forme, reproduse la sfârșitul încălzirii și respectiv răcirii, nu sunt formele caldă și respectiv rece, inițiale, deoarece se caracterizează prin deformații mai mari. Pentru exemplificare, în **Fig.2.22** este prezentată evoluția variației deplasării în funcție de temperatură, după 5 cicluri de educare a lamele de 0,9 g, din AMF pe bază de Cu-Zn-Al, supusă ciclurilor de încălzire-răcire cu încovoiere sub efectul unei sarcini de 300 g, aplicată la capătul liber (educare sub tensiune constantă).

Pentru obținerea EMFDS este necesară aplicarea unui tratament termomecanic special, numit „educare”, ce constă din parcurgerea repetată a unui traseu în spațiul tensiune-deformație-temperatură. Se pot utiliza mai multe proceduri de educare cum ar fi:

- 1-educare prin supradeformare în stare martensitică;
- 2-educare prin cicluri de memoria formei;
- 3-educare prin efect pseudoelastic;
- 4- educare prin ciclare combinată EMF/PSE;
- 5- educare cu intervenția difuziei atomice;



## 2. Aliaje cu memoria formei

6- educare sub tensiune constantă, ca în exemplul prezentat în Fig.2.22. Educarea sub tensiune constantă se poate face prin mai multe variante de aplicare a sarcinii: 1-numai la răcire; 2-numai la încălzire sau 3-pe întreg ciclul termic.

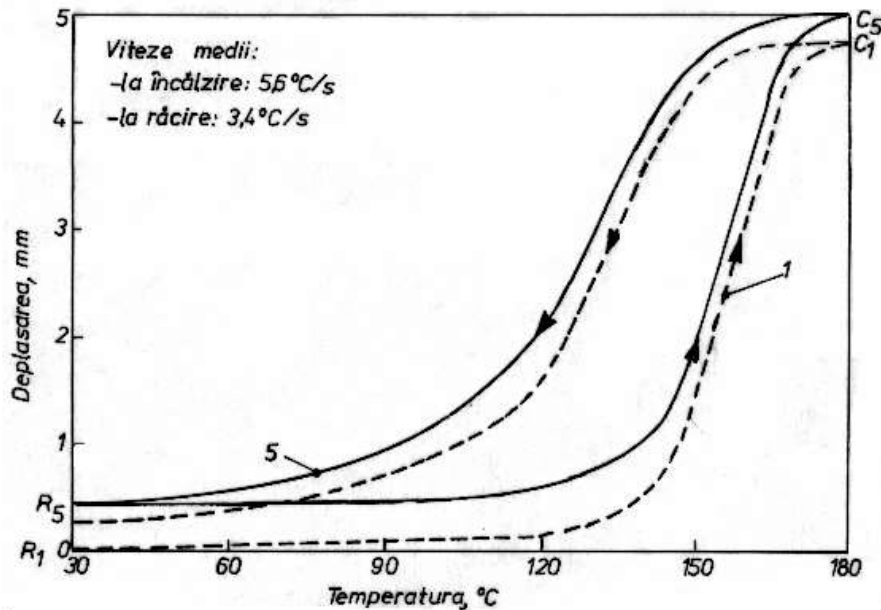


Fig.2.22 Evoluția deflectogramelor, de la primul la cel de-al cincilea ciclu, până la obținerea EMFDS, la încovoierea unei lamele de 0,9 g, din AMF pe bază de Cu-Zn-Al, sub efectul unei sarcini de 300 g, aplicată la capătul liber

### 2.3.4. Mecanismul memoriei termice

Memoria termică este legată de modificarea formei în urma variației temperaturii. Deoarece memoria termică include EMF și EMFDS, în continuare se vor prezenta separat mecanismele ambelor efecte.

#### 2.3.4.1. Mecanismul efectului simplu de memoria formei

Deoarece este cel mai important fenomen de memoria formei, mecanismul EMF va fi prezentat la nivel macro și microscopic. Redobândirea formei calde (a) prin încălzire, poate fi explicată, din punct de vedere macroscopic, prin modificarea rigidității AMF, după cum s-a ilustrat în Fig.2.23.

La început, materialul a fost alungit în domeniul martensitic ( $T_1 < A_s'$ ) până la tensiunea  $\sigma$  și deformația  $\epsilon_m$ , de-a lungul curbei OAB. Odată cu încălzirea de la  $T_1$  la  $T_2$ , pe traiectoria BDE aflată la tensiunea  $\sigma = \text{ct.}$ , se produce transformarea martensitică inversă materialul ajungând în stare complet austenitică ( $T_2 > A_f'$ ). Austenita fiind mai rigidă decât martensita se deformează numai cu  $\epsilon_a$ , sub efectul tensiunii  $\sigma \rightarrow$  materialul alungit se scurtează de la  $\epsilon_m$  la  $\epsilon_a$  ( $\text{EMF} = \epsilon_m - \epsilon_a$ ).

Fiind vorba despre efectuarea unei deplasări cu învingerea tensiunii  $\sigma$ , exemplul prezentat în Fig.2.23 este un EMF generator de lucru mecanic. Deci **originea macroscopică a EMF** este rigiditatea superioară a austenitei.

Pentru a descrie originea microscopică a EMF, trebuie să se pornească de la caracterul autoacomodant al martensitei termoelastice. În urma răcirii unui AMF până la temperaturi situate sub  $M_f$ , în material se formează mai multe domenii martensitice, cu plane habitale diferite (dar echivalente din punct de vedere cristalografic) care se numesc variante.

După cum s-a arătat în Fig.2.19, variantele sunt dispuse câte 4, formând astfel un grup autoacomodant. Întreaga transformare poate fi prezentată drept formarea secvențială de grupuri autoacomodante de variante de plăci de martensită, cu dimensiuni descrescătoare. Deoarece perechile de variante de plăci de martensită trebuie să se încadreze în volumul oferit de matricea

austenitică, ele se dispun simetric, două câte două, acomodându-se prin maclare.

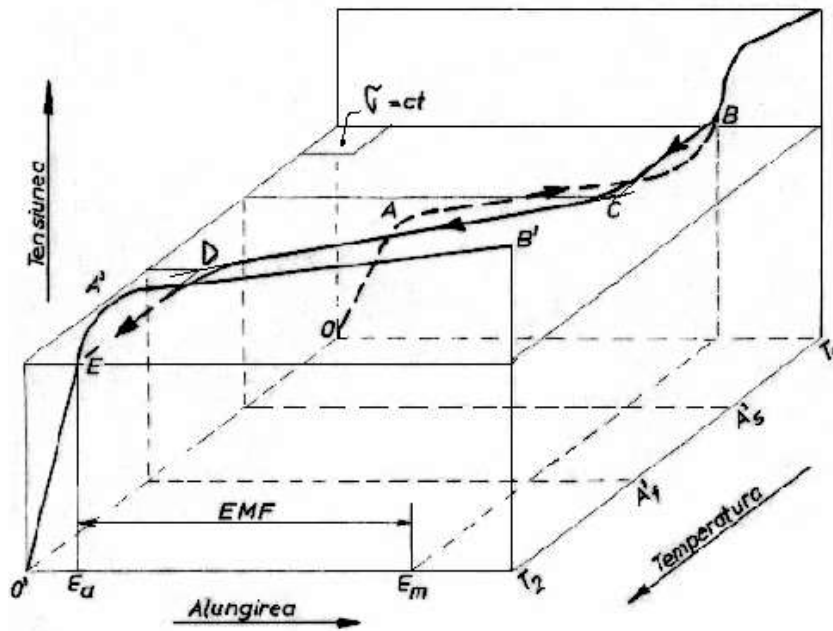


Fig.2.23 Evidențierea originii macroscopice a EMF generator de lucru mecanic, prin intermediul diferenței de rigiditate dintre martensită și austenită

Mecanismul EMF la nivel microscopic este schițat în Fig.2.24 în care variantele de martensită acomodată prin maclare s-au notat cu  $M^+$  și  $M^-$ .

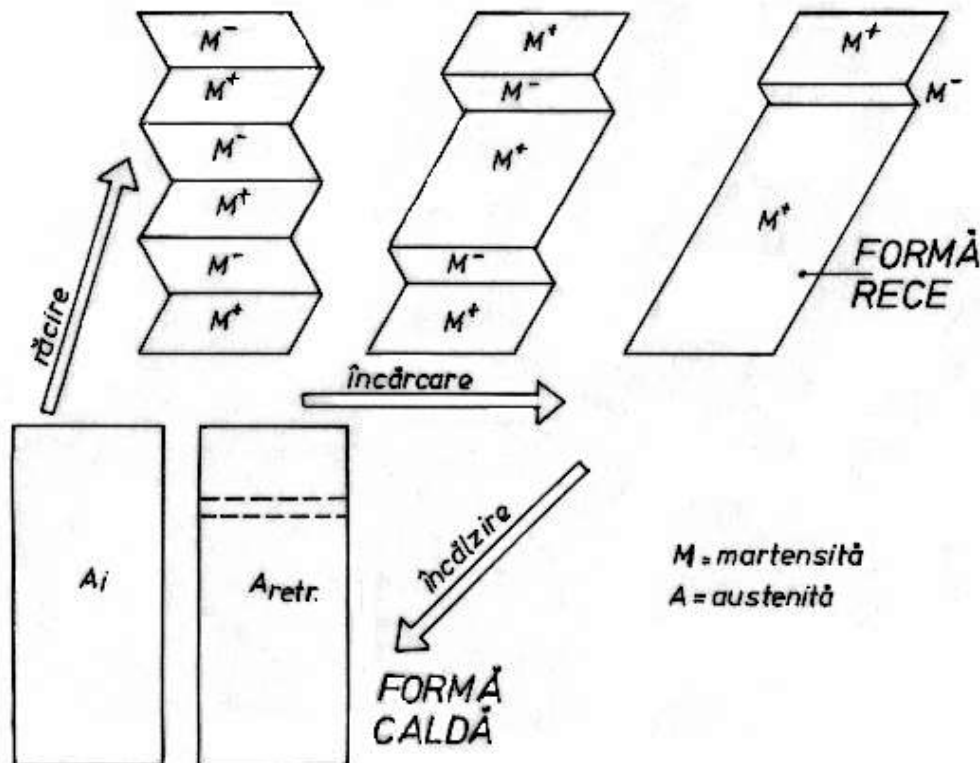


Fig.2.24 Evidențierea originii microscopice a EMF, prin schimbarea morfologiei fazelor, în cadrul unui ciclu răcire-deformare-încălzire

La aplicarea unei tensiuni mecanice, cresc numai variantele  $M^+$  care sunt cel mai favorabil orientate în raport cu axa tensiunii aplicate. Din punct de vedere microscopic, se poate considera că există o infinitate de forme reci dar numai o singură formă caldă, spre care tinde aliajul în

## 2. Aliaje cu memoria formei

timpul producerii transformării martensitice inverse (reversia martensitei), atunci când rețeaua cristalină revine la forma inițială.

În timpul reversiei, „contractarea” plăcilor de martensită se produce în ordine exact inversă creșterii lor, astfel încât ultima placă formată la sfârșitul răcirii este prima care se transformă în austenită la începutul încălzirii. După încălzire, se obține austenita retransformată ( $A_{retr.}$ ), identică cristalografic cu austenita inițială ( $A_i$ ).

Diferența dintre cele două tipuri de austenită este că cea retransformată păstrează urme ale limitelor de macle de acomodare ale variantelor de martensită.

Deci din punct de vedere microscopic, originea EMF este reprezentată de gradul mai scăzut de simetrie al martensitei în raport cu austenita. Redobândirea formei calde nu va mai fi completă atunci când intervine alunecarea, ca mod de deformare plastică, la imprimarea formei reci. Pentru recuperarea integrală a formei calde, trebuie asigurată „reversibilitatea cristalografică” a transformării, ceea ce implică redobândirea atât a structurii cristaline cât și a orientării cristalografice. În plus, matricea austenitică trebuie să fie menținută în domeniul elastic.

### 2.3.4.2. Mecanismul efectului de memoria formei în dublu sens

Mecanismul EMFDS se bazează pe cumularea rigidității superioare a austenitei (necesară pentru redobândirea spontană a formei calde prin încălzire, în cadrul EMF) cu prezența dislocațiilor orientate din austenită (care favorizează redobândirea formei reci, la scăderea temperaturii). EMFDS a fost mediatizat pentru prima dată la Simpozionul Internațional de Efecte și Aplicații cu Memoria Formei, desfășurat la Toronto, în 1975. Baza microstructurală a EMFDS a fost reprezentată schematic în Fig.2.25, în cazul unui AMF policristalin, cu morfologie tip diamant.

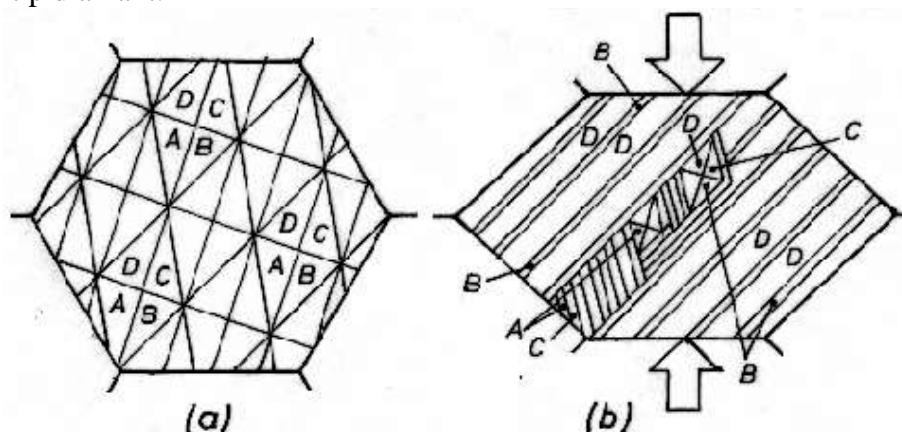


Fig.2.25 Representare schematică a transformărilor microstructurale în cadrul EMFDS la un AMF policristalin cu morfologie tip diamant: (a) subdivizarea fostului grăunte austenitic în grupuri de 4 variante de plăci de martensită; (b) reorientarea sub tensiune a plăcilor de martensită care se transformă în variantele B și D, cele mai favorabil orientate

Fig.2.25(a) prezintă subdivizarea grăuntelui austenitic inițial, în grupuri autoacomodante de câte 4 variante de plăci de martensită termoelastică. Fig.2.25(b) ilustrează reorientarea plăcilor de martensită sub efectul unei tensiuni aplicate. Ca și în Fig.2.19, variantele orientate în mod nefavorabil (în cazul de față A și C) sunt demaclate parțial, în timp ce variantele orientate favorabil (B și D) tind să se dezvolte pe întregul grăunte cristalin. Se observă că varianta cea mai favorabil orientată este D, care ocupă cea mai mare suprafață. La încălzire, se produce reversia martensitei care se transformă în austenită odată cu producerea EMF însă răcirea duce doar la obținerea microstructurii nedeformate din Fig.2.25(a), fără a fi însoțită de modificare de formă. Pentru obținerea spontană a formei reci, trebuie aplicat un tratament termomecanic de educare, în timpul căruia se produce reversia repetată a martensitei însoțită de deplasarea interfeței A/M dinspre austenită spre martensită.

În deplasarea ei, interfața A/M captează și îngreună de-a lungul ei dislocațiile de compensare (care au rolul de a asigura coerența martensitei termoelastice cu austenita). În felul acesta se dezvoltă densități foarte mari de dislocații care, atunci când ating o valoare critică, se relaxează prin eliberarea unor așa-numite „dislocații emisar” orientate. Deoarece relaxarea se produce în mod periodic, în austenită rămân „păduri de dislocații” orientate, dispuse la distanțe aproximativ egale și intercalate cu zonele dezordonate. Rolul acestor dislocații orientate, pentru formarea preferențială a martensitei în timpul răcirii, este ilustrat în Fig.2.26.

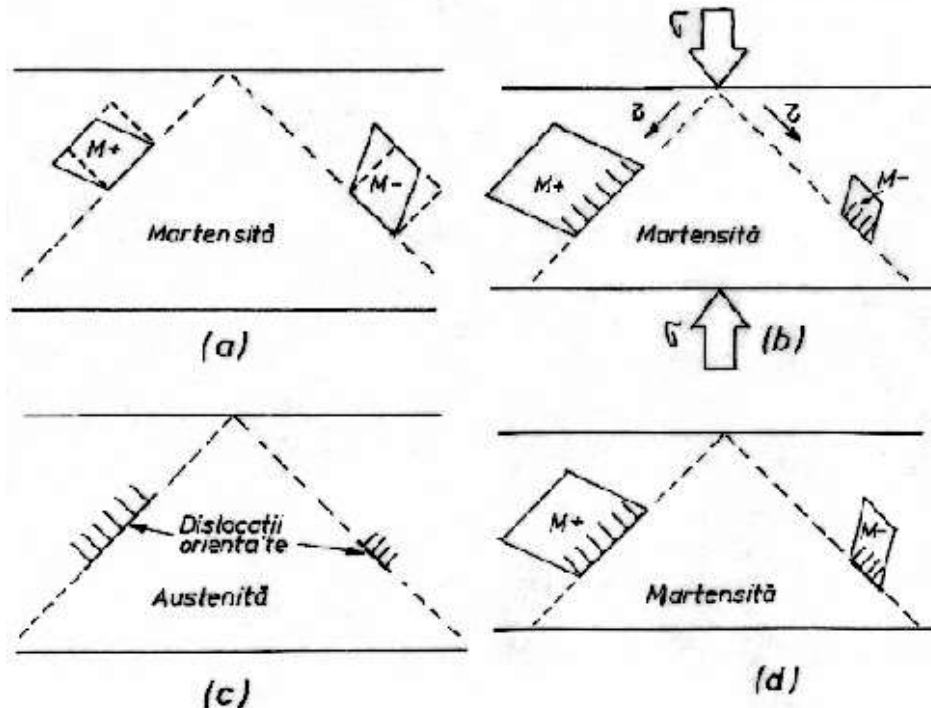


Fig.2.26 Ilustrare schematică a mecanismului EMFDS: (a) formarea a 2 variante de plăci de martensită termoelastică, în urma răcirii până sub  $M_f$ ; (b) formarea martensitei induse prin tensiune, însoțită de creșterea variantei  $M^+$  și demaclarea parțială a variantei  $M^-$ , odată cu obținerea formei reci, sub  $M_f$ ; (c) reversia martensitei în austenită, în care se păstrează dislocațiile orientate, concomitent cu redobândirea formei calde, în urma încălzirii peste  $A_f$ ; (d) germinarea preferențială a martensitei, la răcirea sub  $M_f$ , după cel de-al doilea ciclu, odată cu redobândirea formei reci

Fig.2.26(a) arată ca, în urma răcirii sub  $M_f$ , se pot forma mai multe variante de plăci de martensita. În cazul de față s-au luat în considerație doar variantele  $M^+$  și  $M^-$ . Fig.2.26(b) ilustrează reorientarea celor două variante sub efectul tensiunii aplicate, la temperaturi sub  $M_f$ . Se observa ca, sub efectul componente tangențiale a tensiunii ( $\tau$ ), se dezvoltă doar varianta cea mai favorabil orientată,  $M^+$ , în timp ce  $M^-$  este demaclată parțial. Reorientarea cristalografică este însoțită de acumularea de dislocații orientate care se păstrează și în austenita, la  $T > A_f$ , Fig.2.26(c). La răcirea din cel de-al doilea ciclu termic, Fig.2.26(d), are loc germinarea și creșterea preferențială a martensitei care păstrează orientarea dislocațiilor, concomitent cu redobândirea spontană a formei reci (baza mecanismului EMFDS).

## 2.4 Aplicațiile materialelor cu memoria formei

În funcție de tipul de EMF, care determină modul de obținere a formei calde (Fig.2.21), aplicațiile bazate pe memoria termică pot fi:

- (i) cu revenire liberă;
- (ii) cu revenire reținută sau
- (iii) generatoare de lucru mecanic.

Toate aplicațiile bazate pe memoria mecanică sunt pseudoelastice, cum ar fi ramele de ochelari din Fig.2.27, care au fost unele dintre primele aplicații comerciale ale AMF din România.



## 2. Aliaje cu memoria formei

---

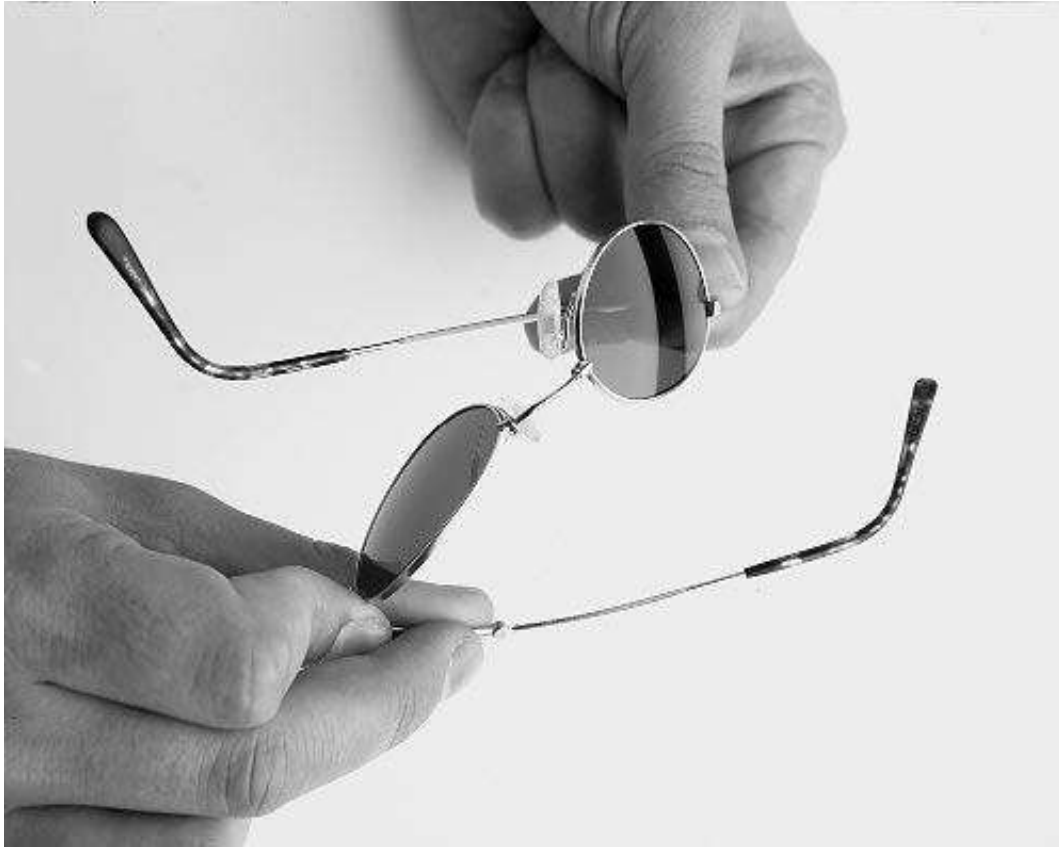


Fig.2.27 Rame de ochelari superelastice

Pe lângă acestea, există și aplicații medicale care pot fi încadrate în toate categorii de mai sus dar majoritatea sunt superelastice, ca în exemplele din **Fig.2.28**, printre care dispozitivele de extragere a tumorilor, din **Fig.2.29** și “stent-urile”, din **Fig.2.30** cu diverse destinații, conform **Fig.2.31**.

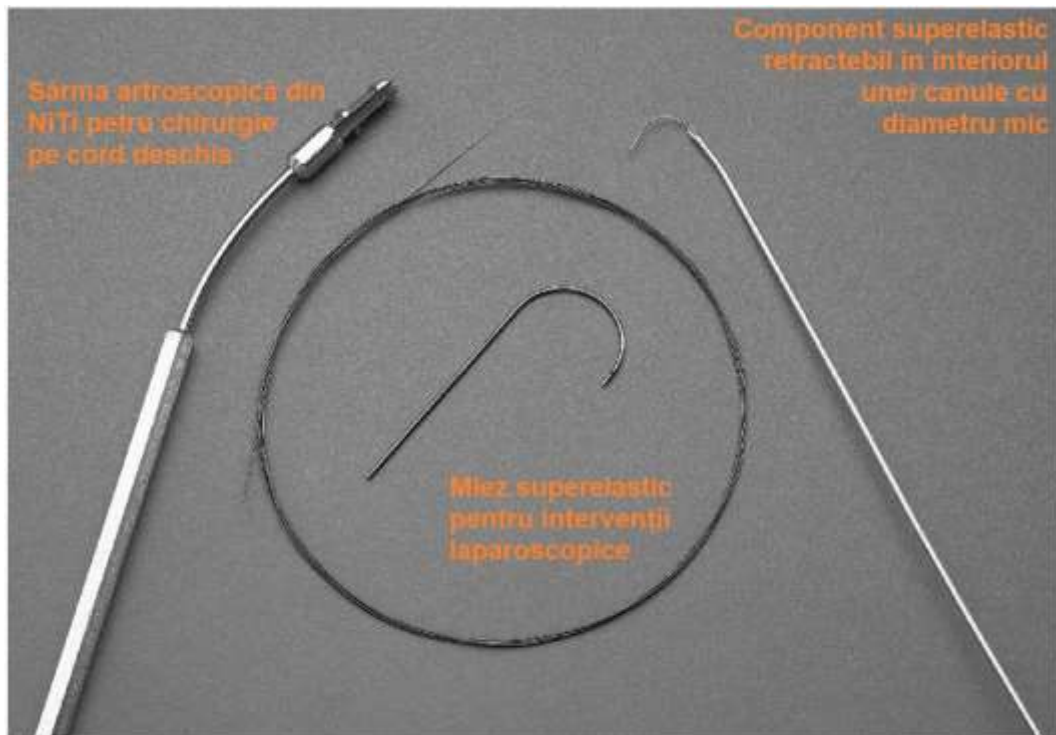
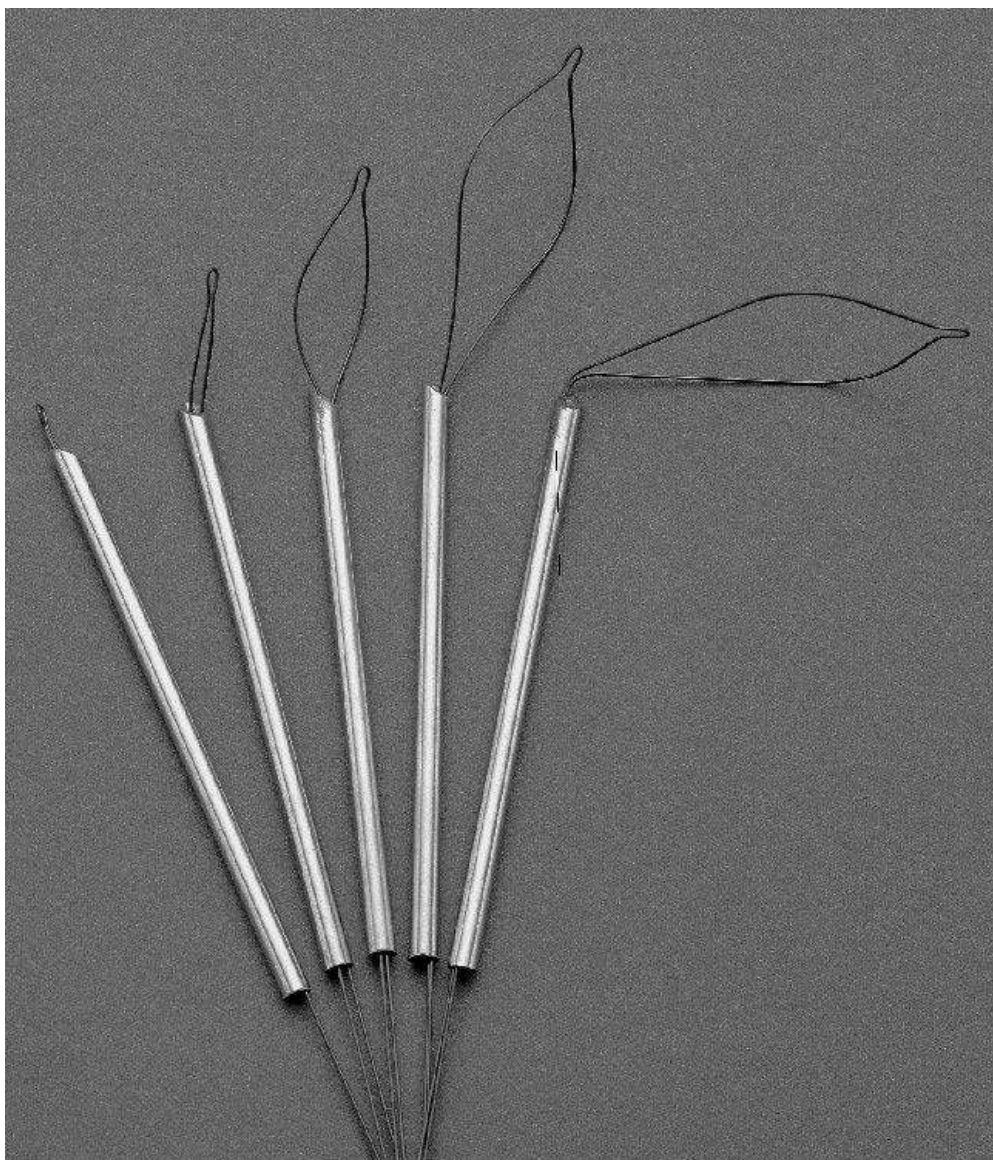
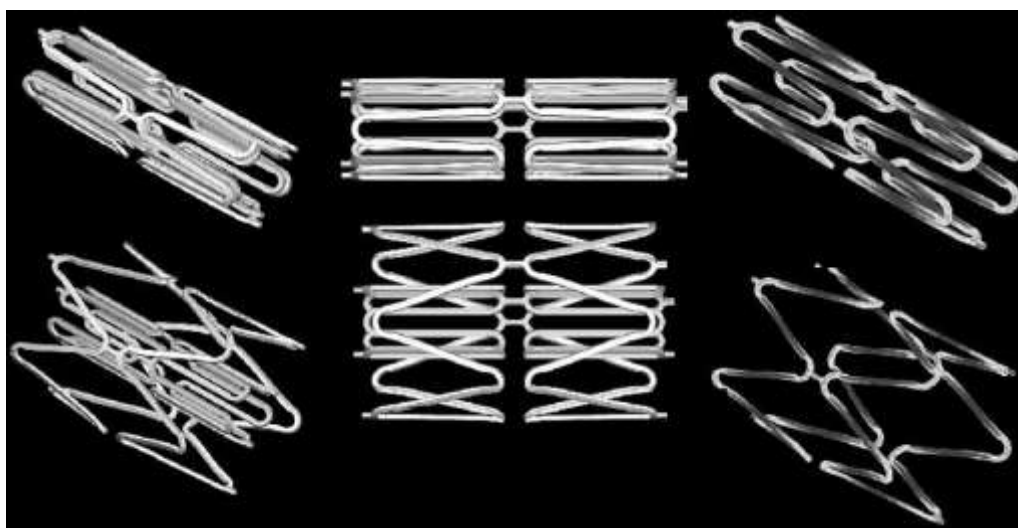


Fig.2.28 Câteva exemple de aplicații medicale superelastice





**Fig.2.29** Etape succesive ale „deschiderii” unui dispozitiv superelastice de extragere a tumorilor, în timpul împingerii în afara canulei, în care fusese introdus, în stare comprimată



**Fig.2.30** Reprezentări ale mai multor tipuri de *stent*-uri, în stare comprimată și expandată

## 2. Aliaje cu memoria formei

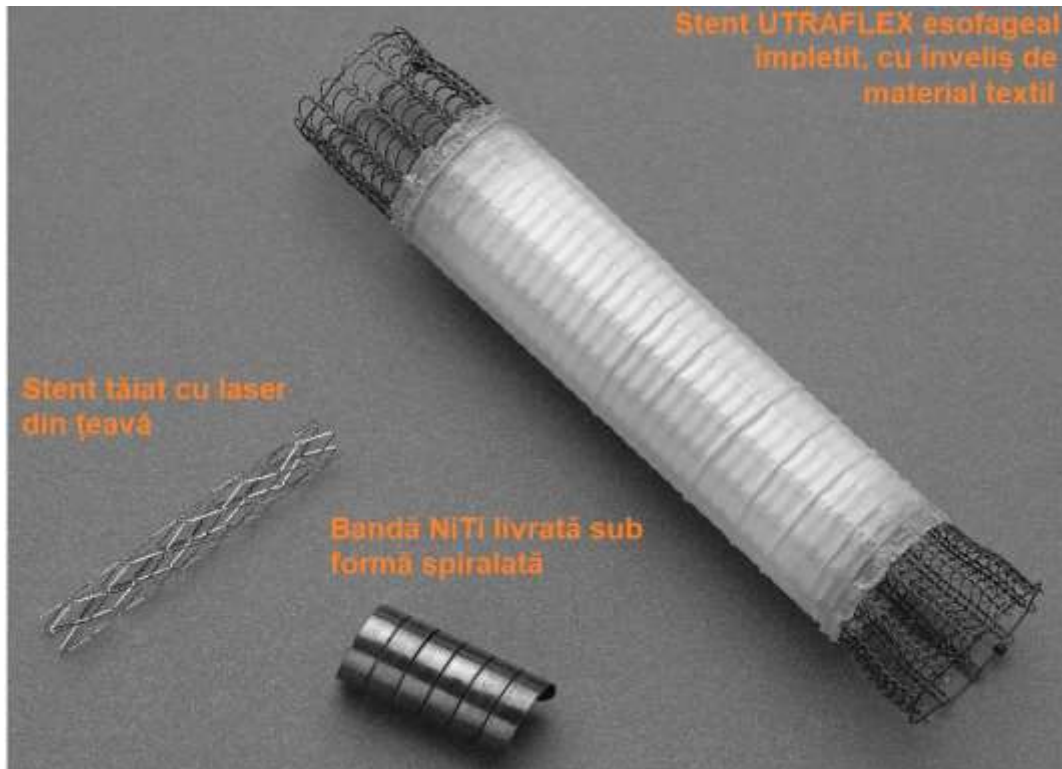


Fig.2.31 Exemple de stent-uri cu destinații diferite

**Aplicațiile cu revenire liberă** au exclusiv funcția de a produce mișcare sau deformație. Ele se pot regăsi într-o serie de domenii specifice, cum ar fi: (i) medicină (filtre sangvine ce depărtează pereții venelor, oprind deplasarea cheagurilor de sânge); (ii) artă (sculpturi metalice mișcătoare, statui ce deschid ochii la răsăritul soarelui, flori ce se deschid sau se închid la lumină sau căldură, fluturași); (iii) lenjerie (inel de fixare a cupelor la suține, cămăși care-și recapătă volumul dacă sunt puse în apă caldă); (iv) jucării (fluturi care bat din aripi); (v) obiecte de uz casnic (scrumiere care-și ridică marginile atunci când țigările așezate pe ele ard până la capăt). **Fig.2.32** prezintă exemple de "fluturi" care bat din aripi, la schimbarea temperaturii.

O nouă metodă de prelucrare a materialelor inteligente este tehnologia materialelor cu memorie multiplă (Multiple Memory Material Technology) care promite să revoluționeze modul de producție al diverselor produse (medicale, sisteme micro-electromecanice, imprimante, hard discuri, componente auto, supape și actuatori).

Tehnologia permite incorporarea unei multifuncționalități sporite în produsele respective. Spre deosebire de AMF-urile clasice, care pot „memora” o singură formă pe un anumit interval termic. AMF-urile obținute prin tehnologia Waterloo pot prezenta memorie multiplă a formei, „memorând” mai multe forme, pe intervale deferite de temperatură.

**Aplicațiile cu revenire reținută** au particularitatea că materialelor cu memoria formei nu li se permite să-și redobândească forma caldă, din cauza unei constrângeri externe și din acest motiv pot dezvolta tensiuni de până la 700 MPa. Aplicațiile cu revenire reținută pot fi de patru tipuri: (i) cuplaje hidro-pneumatice; (ii) conectori electrici; (iii) dispozitive de fixare și (iv) aplicații spațiale. Unele exemple sunt prezentate în **Fig.2.33**.

Principala particularitate a aplicațiilor AMF cu revenire reținută este creșterea tensiunii, la sfârșitul unui ciclu de încălzire-răcire sub deformație constantă, fenomen observat, cu precădere, la AMF de tip Fe-Mn-Si. Unele aplicații comerciale ale AMF de tip Fe-Mn-Si, incluzând cuplaje de conducte, eclise de cuplare a șinelor de la macaralele de mare tonaj, și tijele și benzile încastrate, pentru pre comprimare a betonului, sunt ilustrate în **Fig.2.34**, împreună cu o soluție de amortizor antiseismic, produs din AMF FeMnSiCr .



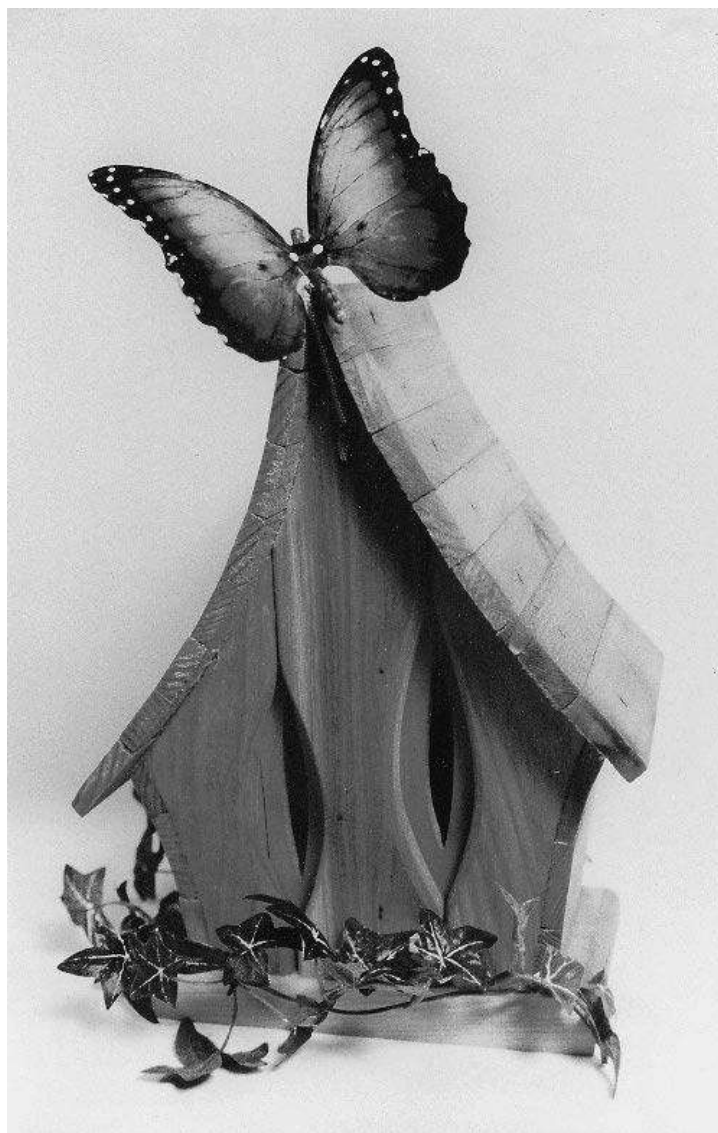


Fig.2.32 Exemplu de aplicație cu revenire liberă a AMF, sub forma unui fluture care bate din aripi



Fig.2.33 Exemple de aplicații ale AMF cu revenire „reținută”

## 2. Aliaje cu memoria formei

**Aplicații cu generare de lucru mecanic** se bazează pe EMF generator de lucru mecanic și este fructificat în construcția dispozitivelor de acționare (actuatori), a senzorilor, a motoarelor termice și a aplicațiilor robotice. În funcție de modul în care este furnizată energia care se transformă în lucru mecanic, actuatorii pot fi termici sau electricsi.

Amortizoare antiseismice (după prezentare Prof. Kaneaki Tsuzaki, din cadrul ICOMAT 2014, 6-11 July, Bilbao, Spain) au fost dezvoltate de compania TAKENAKA. pentru JP Tower Nagoya, finalizat în aprilie 2015. Sunt cele mai mari aplicații ale AMF, până în clipa de față. Se montează cu 2 macarale, între planșee și au rolul de a transforma energia seismică în căldură. Unele detalii ale aplicațiilor AMF pe bază de FeMnSi sunt prezentate în **Fig.2.34**.

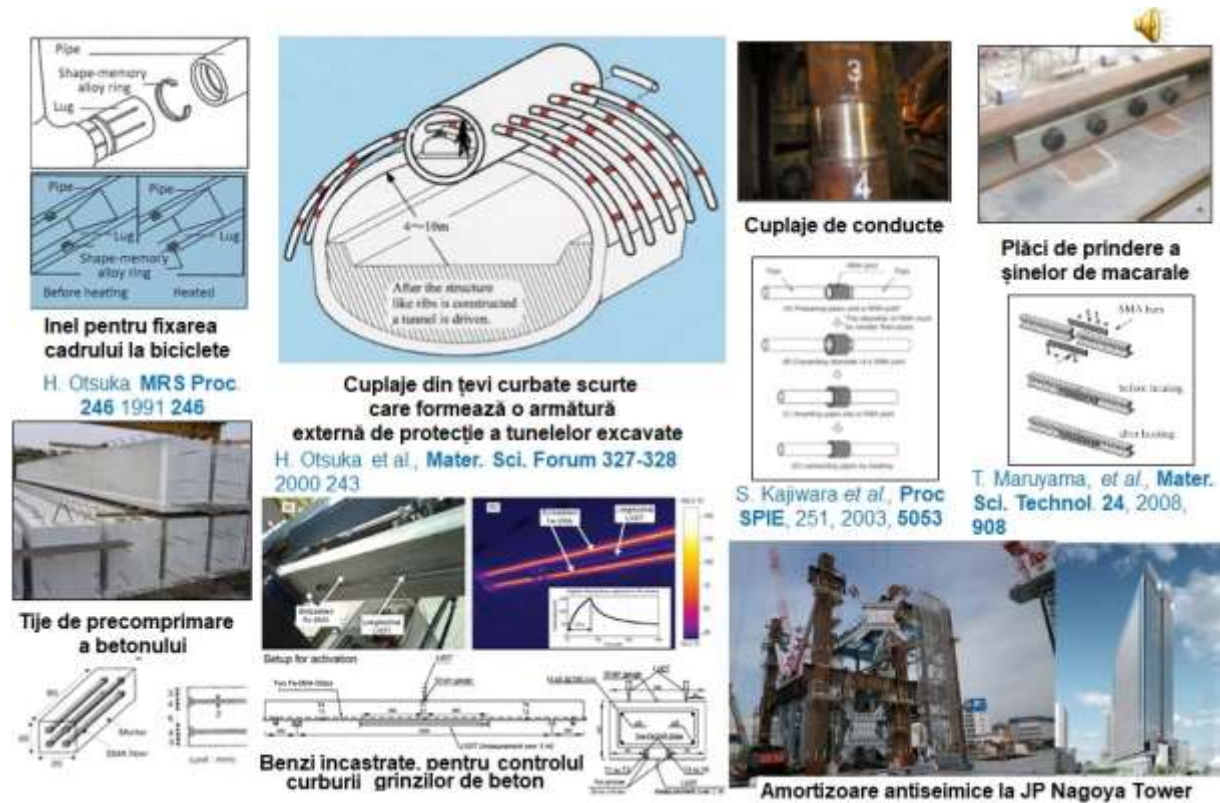


Fig.2.34 Principalele aplicații ale AMF pe bază de Fe-Mn-Si

### 3. MATERIALE CERAMICE CU MEMORIA FORMEI

#### 3.1 Transformarea martensitică din materialele ceramice cu memoria formei

Comportamentul de memoria formei, observat la AMF, există și la materialele ceramice, cum ar fi nitrura de siliciu, carbura de siliciu, zirconia ( $ZrO_2$ ) și alumina ( $Al_2O_3$ ).

Tensiunile interne produc adesea fragilitate și ruperea materialului, astfel încât deformația recuperabilă a ceramicelor cu memoria formei (CMF) este mult mai mică de cât la AMF. Acest fapt a limitat utilizarea CMF în aplicații.

În urma modificării chimice (doparea) se poate obține o reducere a fragilității, după următorul scenariu:

Faza stabilă la temperatura camerei	⇒	structură tetragonală
Aplicarea tensiunii mecanice	⇒	structură monoclinică indusă prin tensiune
Îndepărtarea tensiunii aplicate	⇒	materialul își păstrează forma
Încălzire peste $T_{transf}$	⇒	redobândirea structurii tetragonale și a formei inițiale

$T_{transf}$  poate fi controlată între  $0^{\circ}C$  și  $1200^{\circ}C$ .

Transformarea martensitică a fost observată într-o serie de materiale ceramice:

- ❑ **titanații de stronțiu** ( $SrTiO_3$ ) și **de bariu** ( $BaTiO_3$ )
- ❑ **bioxidul de zirconiu** ( $ZrO_2$ )

**Deosebiri**, față de transformarea martensitică termoelastică:

- forfecarea de transformare ( $\sim 10^{-5}$ ) cu 2-3 ordine de mărime mai mică;
- transformările de fază induse termic sau prin tensiune sunt înlocuite prin variații ale deformației elastice la transformarea indusă de câmp electric sau magnetic.

**Bioxidul de zirconiu** ( $ZrO_2$ ) sau zirconia:

- ❖ poate exista sub forma a trei stări alotropice: cubic ( $c$ ), tetragonal ( $t$ ) și monoclinic ( $m$ ).
- ❖ Transformarea tetragonal( $t$ )→monoclinic ( $m$ ) se produce între  $1150^{\circ}C$  -  $880^{\circ}C$  și este de tip martensitic, asemănătoare tranziției din aliajele metalice
- ❖ La transformare, volumul crește cu 3 % ⇒ fisurarea bioxidul de zirconiu pur
- ❖ Pentru reducerea tendinței de fisurare a fazei  $t$  se practică alierea cu oxizi stabilizatori (de exemplu  $Y_2O_3$  sau  $CeO_2$ ) care inhibă transformarea martensitică permițând aducerea fazei tetragonale până la  $T_{amb}$ .

**Alierea cu  $Y_2O_3$ :**

- cantități relativ mari → faza cubică este adusă până la  $T_{amb}$ .
- cantități intermediare → (cca. 6 % mol.)  $ZrO_2$  parțial stabilizat (En. :PSZ – *partially stabilized zirconia*):
  - conține toate cele trei stări alotropice – cubic ( $c$ ), tetragonal ( $t$ ) și monoclinic ( $m$ )
  - tratat termic în domeniul  $t + c$  → precipitate fine de fază tetragonală.
  - răcire ulterioară la  $T_{amb}$  → o parte din precipitatele se transformă martensitic în faza  $m$ .

Inhibarea transformării martensitice a fost atribuită reacției elastice a matricei cubice, care se opune creșterii de volum ce însoțește transformarea.

- cantități mici → (cca. 3 % mol.) precipitate tetragonale, cu granulație sub  $1 \mu m$ : induc o inhibare cu atât mai puternică cu cât au dimensiuni mai mici.

Grad ridicat de inhibiție + cantitate mică de  $Y_2O_3$ , ⇒ numai policristale de bioxid de zirconiu tetragonal (En.: TZP – *tetragonal zirconia polycrystals*).

PSZ cât și TZP se caracterizează prin reziliență mult mai ridicată decât majoritatea materialelor ceramice, datorită transformării martensitice ( $t \rightarrow m$ ) ce acționează prin intermediul a 2 mecanisme durificatoare: microfisurare și transformare.



### 3. Materiale ceramice cu memoria formeii

#### *Durificarea prin microfisurare*

- ❑ se bazează pe microfisurile produse de transformarea martensitică a unei cantități limitate de precipitate tetragonale.
- ❑ microfisurile acționează ca **bariere în calea fisurilor mari** care se propagă prin material, descărcând o parte din tensiunea superficială a acestora, prin încovoierea și turtirea capetelor ascuțite.

#### *Durificarea prin transformare*

- ❑ are cea mai mare eficiență datorită frânării deplasării fisurilor prin intermediul tensiunii de comprimare ce însoțește transformarea martensitică.
- ❑ la răcire, o parte dintre particulele tetragonale se transformă martensitic ( $t \rightarrow m$ ) producând fisurarea materialului.
- ❑ când aceste fisuri, în timpul propagării prin material, întâlnesc alte particule tetragonale (care sunt în stare metastabilă) câmpul lor de tensiuni induce transformarea martensitică și în particulele respective.
- ❑ creșterea de volum specific, corespunzătoare transformării martensitice indusă prin tensiune, dă naștere unei tensiuni de comprimare în capătul fisurii care se propagă  $\Rightarrow$  propagarea fisurii este încetinită sau chiar blocată.

#### *Avantajele durificării prin transformare, față de durificarea prin microfisurare:*

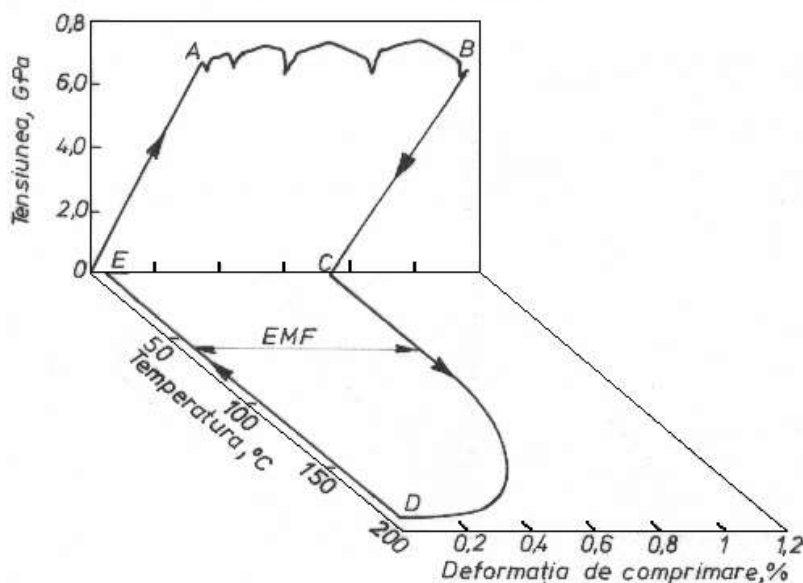
- ❑ rezistența mecanică și a modulul de elasticitate **se păstrează** la valori acceptabile (aprox. 82 MPa și respectiv 172 GPa)
- ❑ asigurarea unei reziliențe ridicate (până la 25 MPa·m<sup>1/2</sup>).

La materialele ceramice pe bază de bioxid de zirconiu, care au *granulații reduse* (sub 10  $\mu\text{m}$ ) și sunt deformate cu *viteze foarte mici* (cca.  $10^{-4}\text{s}^{-1}$ ) la temperaturi mai mari decât jumătate din temperatura de topire, s-a observat *aparitia superelasticității*. Astfel, la *bioxidul de zirconiu tetragonal stabilizat cu ytriu*, (Y-TZP, En.: *ytrium-stabilized tetragonal zirconia*), s-au obținut grade de deformare de până la 78 % la comprimare și 160 % la tracțiune [4].

Bioxidul de zirconiu stabilizat cu ytriu este intens studiat atât ca *senzor de oxigen* cât și ca *element de ranforsare a materialelor compozite cu matrice ceramică*.

#### *Alierea cu CeO<sub>2</sub>*

- rezultate și mai spectaculoase, legate de fenomenele de memoria formeii;
- la TZP stabilizat cu CeO<sub>2</sub> (Ce-TZP) s-au pus în evidență atât memoria termică cât și cea mecanică. Un exemplu de evidențiere a EMF la Ce-TZP este prezentat în **Fig.3.1**



**Fig.3.1** Evidențierea EMF la Ce-TZP policristalin, supus la compresiune uniaxială la temperatura ambiantă (Uchino, 1988)

Probele policristaline au fost comprimate la  $T_{amb}$  până la 0,7 GPa, unde s-au obținut un palier al tensiunii, AB, cu o curgere aparentă de cca. 0,8 % și cu seratăii specifice fenomenelor de maclare. După descărcarea, BC, a rezultat o *comprimare permanentă de cca. 0,7 %*. În timpul încălzirii ulterioare, CD, între 60 și 186°C s-a produs *recuperarea lungimii inițiale* printr-un EMF cu o proporție de 95 %.

Principalele avantaje ale materialelor ceramice cu memoria formei sunt:

- (i) viteză de reacție de ordinul ms;
- (ii) control ușor al formei prin intermediul curentului electric, fără generare de căldură și inerție termică;
- (iii) consum energetic redus, de ordinul W
- (iv) compactitate ridicată.

La materialele ceramice magnetice cu memoria formei (MCMMF), principalul mecanism al fenomenelor de memorie este redistribuirea domeniilor magnetice, care se poate suprapune peste transformarea martensitică.

### 3.2 Materialele ceramice magnetice cu memoria formei (MCMMF)

Principiul transformării produse în materialele magnetice (feromagnetice) cu memoria formei a fost descoperit de către Ullakko *et al* în 1996. Ei au observat o deformare de 0,2 % indusă de un câmp magnetic de  $800 \text{ kA m}^{-1}$  la 265 K. În urma acestei descoperiri, *materialele ceramice magnetice cu memoria formei (MCMMF)* s-au dezvoltat în mod spectaculos, devenind o prezență constantă în cadrul conferințelor legate de memoria formei. În Europa, acest lucru a început cu ESOMAT 2006.

- Variantele de plăci de martensită dintr-un MCMMF au direcții de magnetizare (caracteristica stării unui corp care posedă însușiri magnetice) diferite;
- Câmpurile magnetice aplicate dezvoltă anumite variante pe seama celorlalte  $\Rightarrow$  *variație macroscopică de formă*.

În raport cu aliajele convenționale cu memorie formei materialele magnetice prezintă:

- avantajul unei *frecvențe de activare mult mai mare*, până la 1 kHz;
- dezavantajul limitării tensiunii aplicate la max. 6-10 MPa, peste care deformările induse prin câmp magnetic sunt complet blocate.

#### 3.2.1 Deformația indusă prin reorientarea microstructurală a variantelor de martensită sub efectul câmpului magnetic aplicat

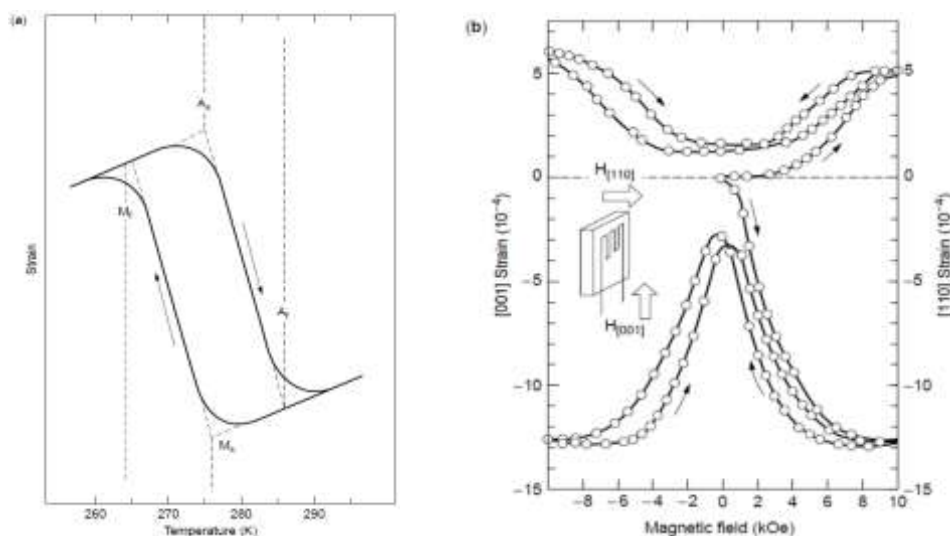


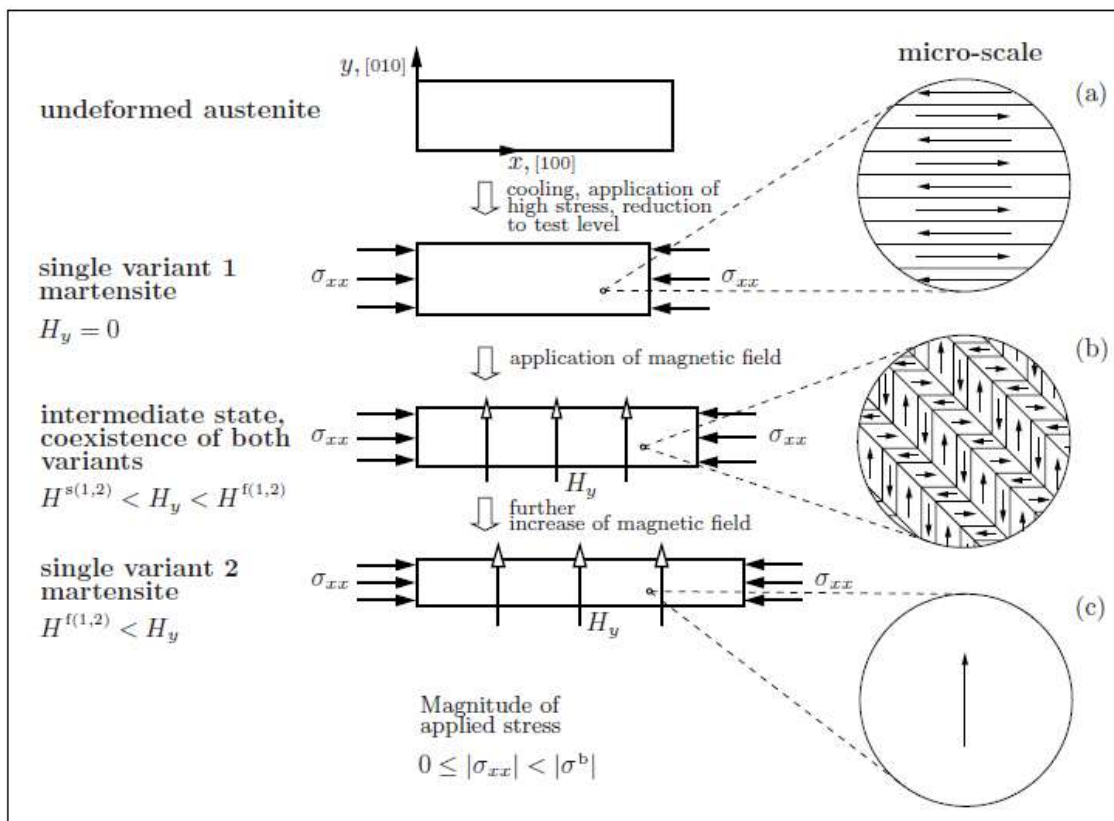
Fig. 3.2 Contrastul dintre: (a) deformația indusă termic în AMF NiTi și (b) deformația indusă de câmp magnetic într-un aliaj feromagnetic  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  cu memoria formei, aflat în fază martensitică la 265 K.

Detaliu: orientarea relativă a probei și a câmpului aplicat

### 3. Materiale ceramice cu memoria forme

Variația deformație-temperatură a AMF NiTi, din **Fig.3.2(a)** prezintă un histerezis termic mare în intervalul de transformare. Variația deformație-câmp magnetic, a AMMF Ni-Mn-Ga, din **Fig.3.2(b)** este simetrică în raport cu câmpul magnetic dar nu poate depăși 7 %. Pentru discutarea deformării Ni<sub>2</sub>MnGa în câmp magnetic, trebuie revăzută structura celor 3 variante posibile (v. Fig.1.3).

**Fig. 3.3** ilustrează schematic o secvență tipică de încărcare termo-magneto-mecanică a unui monocristal de MCMMF tăiat după axa 0X.



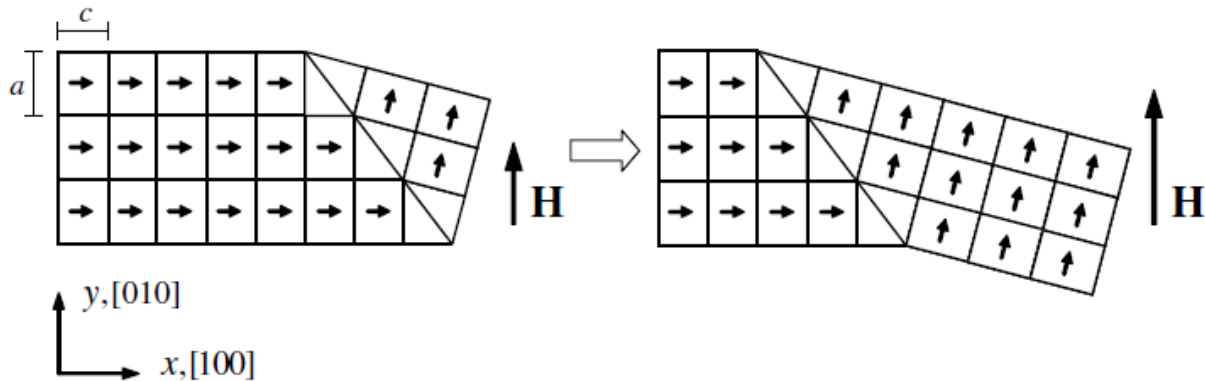
**Fig.3.3** Reorientare schematică a variantelor de martensită la creșterea câmpului magnetic aplicat,  $H_y$

După răcirea inițială se obține o probă complet martensitică **Fig.3.3(a)** căreia i se aplică o tensiune de comprimare destul de ridicată pentru a produce o singură, variantă de martensită dintre cele trei, posibile.

Comprimarea de-a lungul axei 0X a stării martensitice favorizează formarea unei variante de martensită orientată după această axă (variantea 1 în Fig.1.3), în timp ce restul variantelor sunt eliminate. Varianta de martensită formată la comprimare se păstrează atât timp cât nu este depășită o valoare maximă, numită tensiune de blocare  $\sigma^b$ . Fig.3.3(a) ilustrează configurația variantei formate în mod preferențial, înaintea aplicării câmpului magnetic. Se observă domeniile magnetice, care sunt regiuni de magnetizare uniformă, separate de pereții domeniilor de magnetizare, dispuși la  $180^\circ$ , reprezentați prin linii orizontale. Acești pereți se formează pentru a minimiza energia de configurare magnetostatică. În fiecare domeniu vectorii magnetizării sunt aliniați după axa magnetizării ușoare a variantei 1, care coincide cu direcția [100] și muchia c a celulei elementare tetragonale, și au direcții de coordinare alternative, pozitive și negative. În lipsa câmpului magnetic aplicat, cele două domenii ocupă fracții de volum egale, astfel încât magnetizarea totală este zero.

Aplicarea unui câmp magnetic perpendicular pe direcția tensiunii  $\sigma_{xx}$ , cu o valoare mai mare decât pragul critic, induce germinarea variantei 2, **Fig.3.3(b)**. Aceasta este favorizată de câmpul magnetic aplicat deoarece axa sa de magnetizare ușoară este aliniată după direcția 0y.

Un detaliu al mecanismului deplasării limitei de maclă prin reorientarea variantelor de martensită, sub efectul câmpului magnetic aplicat, este ilustrat în **Fig.3.4**.



**Fig.3.4** Deplasarea indusă de câmp magnetic a limitelor de maclă

La creșterea câmpului magnetic aplicat  $H_y$ , varianta 2 crește pe seama variantei 1, ducând la alungirea probei după axa  $0x$ , deoarece muchia scurtă  $c$  a variantei 1 este înlocuită de muchia lungă  $a$  variantei 2. Deformația produsă de câmpul magnetic se măsoară în raport cu starea variantei inițiale.

O serie de curbe tipice ale variației deformației la aplicarea câmpului magnetic sunt trasate schematic în **Fig.3.5**.

Axa verticală marchează deformația totală care include și deformația de reorientare.

Deoarece starea de referință a probei a fost considerată austenita nedeformată, deformațiile inițiale, ale buclelor de histererezis, la fiecare tensiune, sunt diferite de zero, fiind reprezentate printr-o componentă elastică și o componentă de transformare a austenitei în martensită parțial-maclată.

Trecerea de la reorientarea indusă de tensiunea mecanică la cea indusă de câmpul magnetic este dependentă de nivelul tensiunii aplicate.

În **Fig. 3.5** valorile critice ale câmpurilor magnetice au fost notate  $H^{s(1,2)}$  și  $H^{f(1,2)}$  pentru începutul și respectiv sfârșitul procesului direct de reorientare (varianta 1  $\rightarrow$  varianta 2). În mod analog, valorile critice ale câmpurilor magnetice ale procesului invers de reorientare (varianta 2  $\rightarrow$  varianta 1) au fost notate  $H^{s(2,1)}$  și respectiv  $H^{f(2,1)}$ .

Rearanjamentul variantelor de maclă de martensită și al domeniilor magnetice, după activarea procesului de reorientare a fost schematizat în **Fig.3.3(b)**, pentru un nivel generic al câmpului aplicat  $H_y$ , unde  $H^{s(1,2)} < H_y < H^{f(1,2)}$ . Și în acest caz, pereții domeniilor magnetice la  $180^\circ$  în variantele 1 și 2 au fost indicați prin linii orizontale și respectiv verticale. Liniile înclinate reprezintă limitele de maclă care coincid cu pereții domeniilor magnetice la  $90^\circ$  (despart domenii perpendiculare).

Procesul de reorientare al variantelor de martensită poate fi considerat drept un rezultat al deplasării acestor limite de maclă. În fiecare maclă sunt prezente câte două tipuri de domenii magnetice. Deoarece fracțiunea de volum ocupată de domeniul în care vectorul magnetizării se opune câmpului magnetic aplicat este mai mică decât fracțiunea ocupată de domeniul cu orientare favorabilă față de câmp, magnetizarea totală este diferită de zero.

La nivele scăzute ale tensiunii mecanice aplicate, continuarea creșterii câmpului magnetic peste valoarea critică  $H^{f(1,2)}$  elimină complet varianta 1, atingându-se deformația maximă de reorientare, care rămâne constantă chiar și la creșterea ulterioară a câmpului, ca în **Fig.3.3(c)**.

Un experiment tipic — proiectat pentru aplicarea unei tensiuni de comprimare și a unui câmp magnetic perpendicular pe axa tensiunii unor monocristale de MMMF, precum și pentru măsurarea deformației rezultante indusă de câmpul magnetic — este ilustrat în **Fig.3.6** și **3.7**.

### 3. Materiale ceramice cu memoria forme

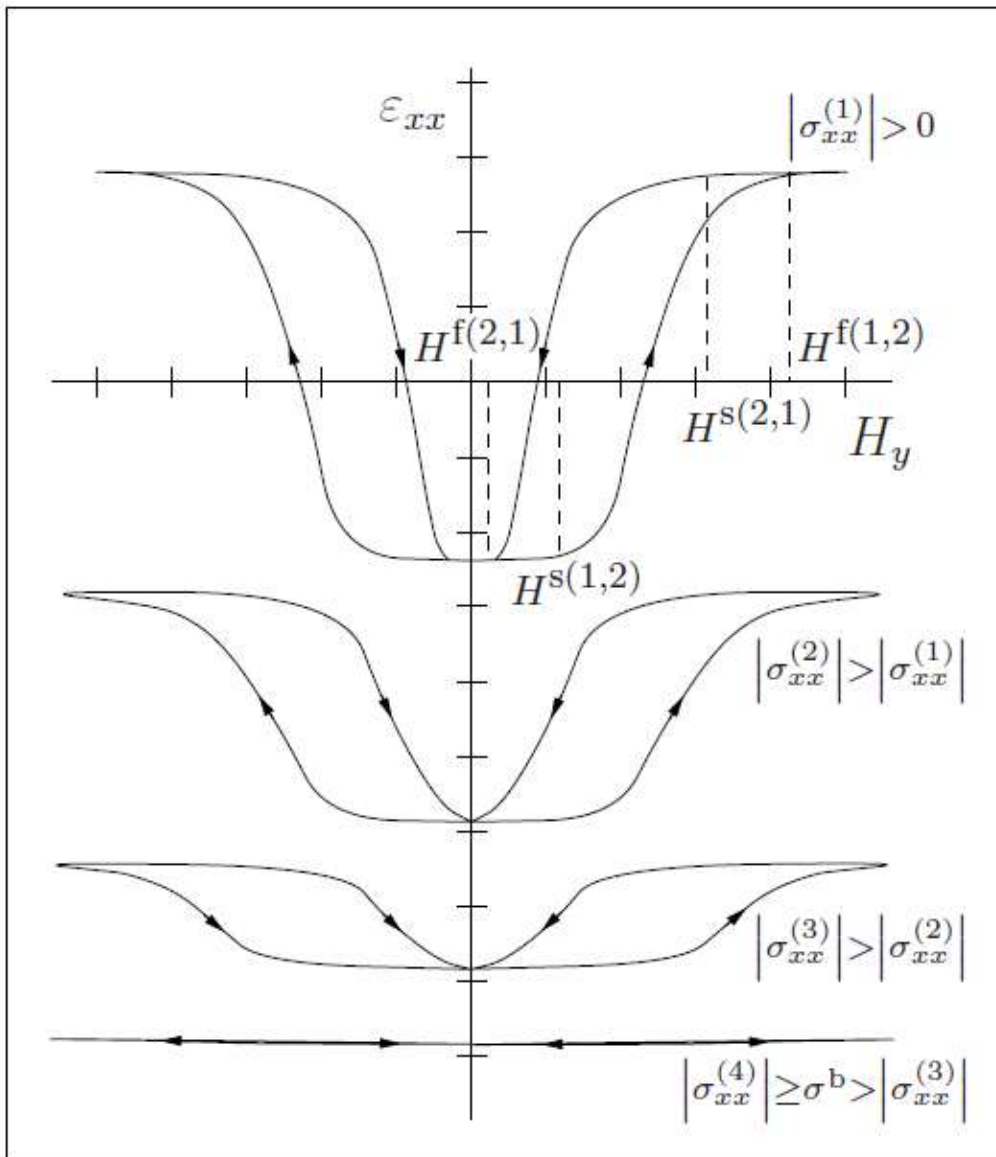


Fig.3.5 Curbe tipice de variație a deformației totale a MMMF, induse de câmpul magnetic, la diverse nivele ale tensiunii mecanice aplicate

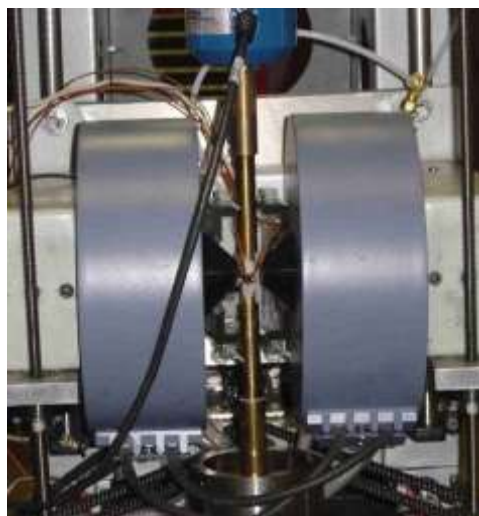


Fig.3.6 Dispozitiv magneto-termo-mecanic utilizat pentru măsurarea deformațiilor induse prin câmp magnetic



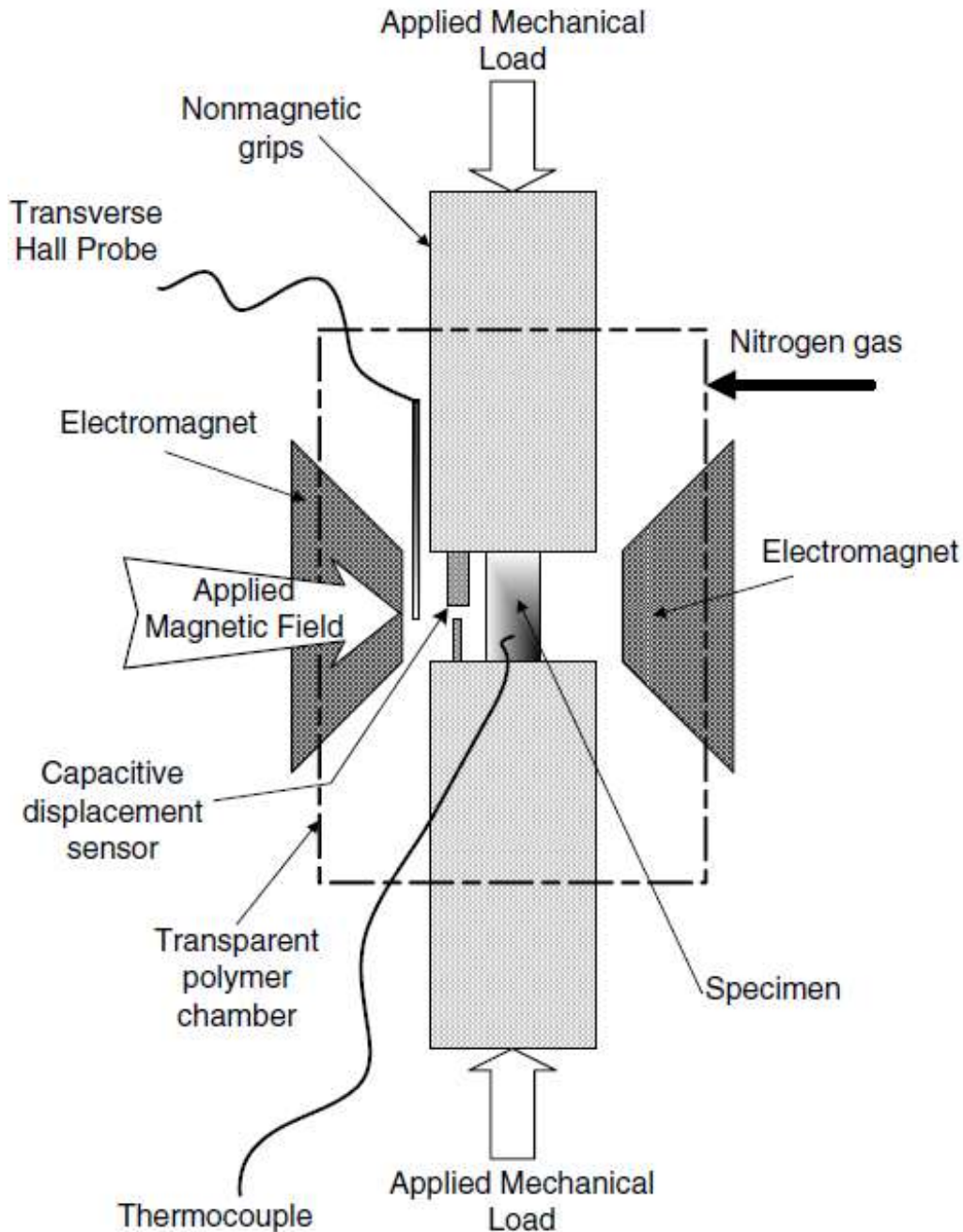


Fig.3.7 Ilustrare schematică a ansamblului din Fig.3.6

Un electromagnet de 2T este montat, cu posibilitate de reglare, pe un cadru de încărcare mecanică, astfel încât direcțiile forței aplicate și ale câmpului magnetic să fie perpendiculare. Proba este susținută prin menghine nemagnetice. Ansamblul format din menghine și probă este introdus într-o cameră polimerică, care conține azot lichid, pentru răcire. Temperatura, deformația și câmpul magnetic sunt măsurate cu un termocuplu, un traductor de deplasare și respectiv o sondă Hall.

Datele legate de deformațiile produse în câmp magnetic, obținute cu ajutorul ansamblului, sunt prezentate în **Fig.3.8** și **3.9**, pentru primul și respectiv cel de-al doilea ciclu de aplicare a câmpului magnetic

Spre deosebire de Fig.3.5, unde se prezintă variațiile deformației totale, figurile alăturate ilustrează doar deformațiile induse de câmpul magnetic aplicat și din acest motiv ele pornesc din originea sistemului ( $\epsilon = 0\%$ ).

### 3. Materiale ceramice cu memoria forme

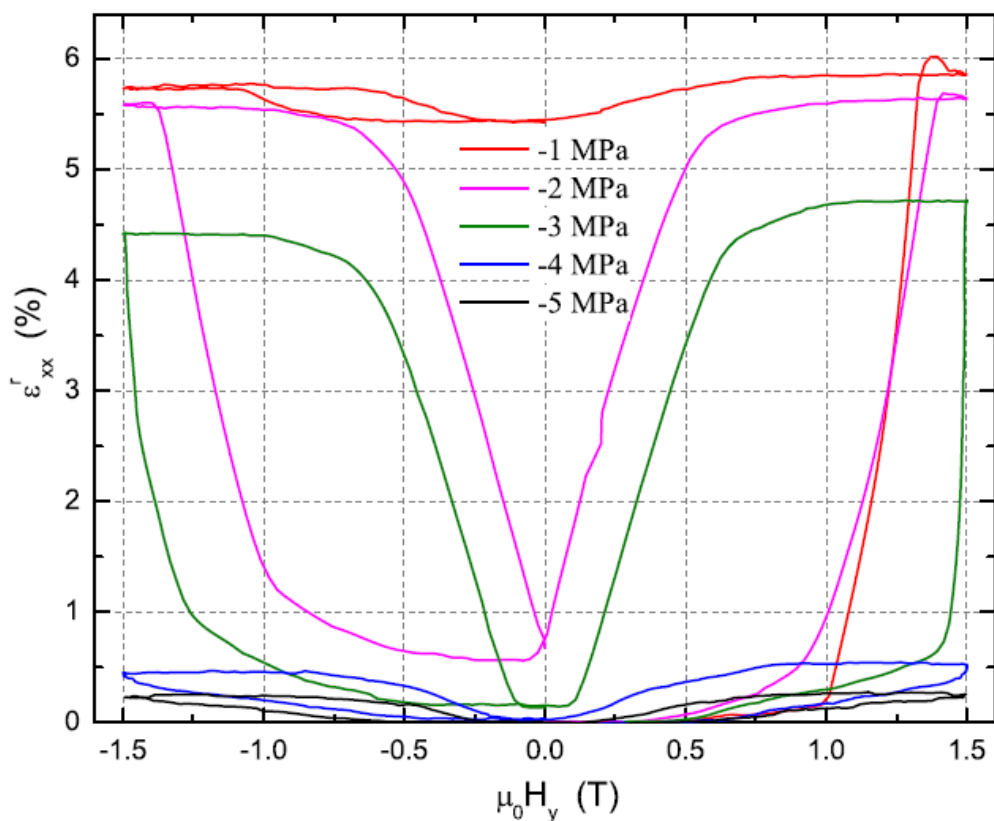


Fig.3.8 Evoluția deformației induse de câmpul magnetic într-un monocristal de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , la diferite niveluri de tensiune mecanică, aplicată în timpul primului ciclu magnetic

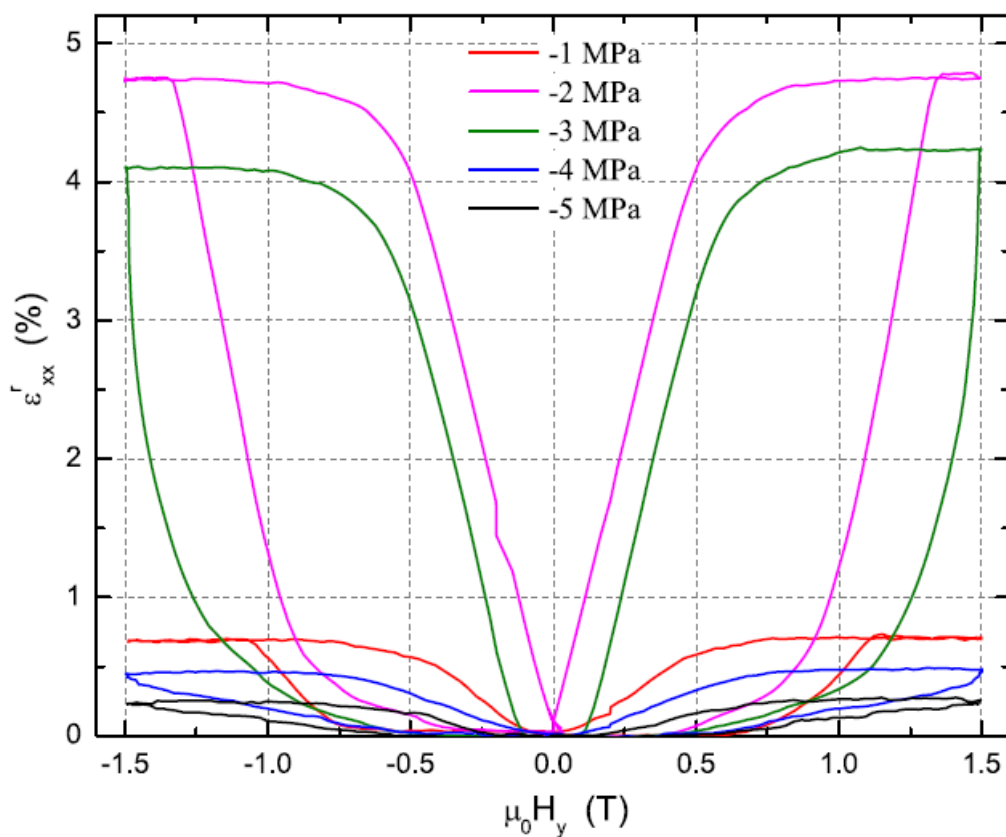


Fig.3.9 Evoluția deformației induse de câmpul magnetic într-un monocristal de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , la diferite niveluri de tensiune mecanică, aplicată în timpul celui de-al doilea ciclu magnetic

Variațiile sunt neliniare și histeretice, indicând existența unei puternice disipări energetice, asociată cu reorientarea variantelor și o puternică dependență a nivelului tensiunii. Din cauză că după primul ciclu magnetic nu s-a restabilit configurația inițială, de variantă unică, la începutul ciclului 2 poate fi observată prezența unei deformații reziduale.

Cel de-al doilea ciclu pornește de la deformația remanentă de la sfârșitul primului ciclu. Se observă că nivelul deformației de reorientare, din cel de-al doilea ciclu, este mult redusă, față de cea din primul ciclu. Acest fenomen a fost numit efectul primului ciclu.

Buclele de histererezis ale ciclurilor următoare sunt aproape identice cu cele din ciclul doi.

### 3.2.2 Magnetizarea indusă sub efectul câmpului magnetic aplicat

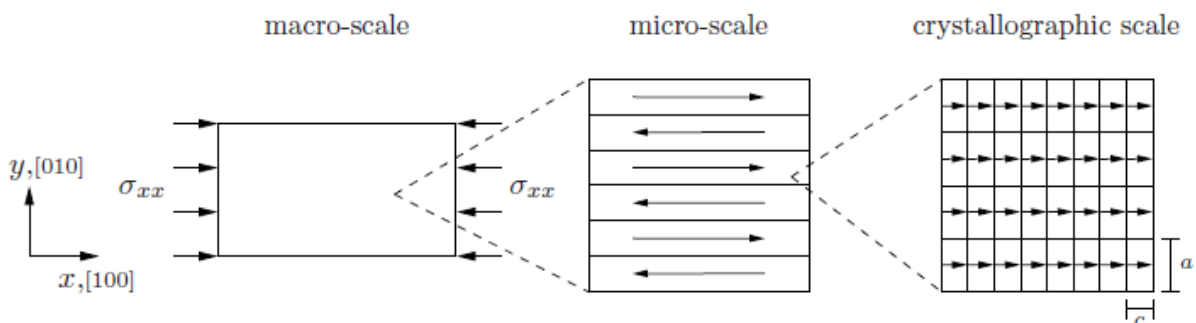
În secțiunea precedentă s-a arătat că procesul de magnetizare a MMMF presupune 3 mecanisme de aliniere a magnetizării cu câmpul magnetic aplicat: (1) redistribuția/ reorientarea variantelor de martensită;

(2) deplasarea pereților domeniilor magnetice

(3) rotația vectorilor magnetizației în afara axelor de magnetizare preferențială.

În continuare, se presupune că într-un monocristal de MMMF se poate suprima complet reorientarea variantelor de martensită, prin aplicarea unei tensiuni care depășește **pragul de blocare**. În aceste condiții magnetizarea monocristalului se poate modifica doar prin deplasarea pereților domeniilor magnetice, rotația vectorilor magnetizației sau prin combinații ale acestora.

**Fig.3.10** prezintă o reprezentare schematică a stării martensitice monovariante 1, corespunzătoare cu cea din Fig.3.3(a), cu excepția faptului că, în acest caz, nivelul tensiunii îl depășește pe cel de blocare, pentru a suprima procesul de reorientare a variantelor.



**Fig.3.10** Reprezentare schematică a stării martensitice monovariante inițiale 1. Reorientarea variantei este suprimată de către o tensiune de compresiune axială mai mare decât tensiunea de blocare. Sunt reprezentate schematic structurile corespunzătoare la nivel macroscopic, microscopic și cristalografic

Lângă schema de la nivel macroscopic s-au reprezentat și schematizări a structurilor la nivel microscopic și cristalografic. La nivel cristalografic se observă că domeniile magnetice se extind, în general, pe parcursul a mai multor celule elementare.

S-a arătat că domeniile magnetice se formează pentru a reduce valoarea magnetizării macroscopice și deci și energia magnetostatică. Domeniile magnetice sunt separate prin pereți în cadrul cărora vectorii magnetizației (momentele magnetice dipolare) sunt roțiți pe distanțe scurte pentru a acomoda direcțiile de magnetizare ale domeniilor vecine.

Formarea mai multor domenii mici duce la creșterea numărului de pereți, a căror apariție, de asemenea, consumă energie. Această competiție a termenilor energetici determină mărimea domeniilor și grosimea pereților. În funcție de material, grosimea pereților domeniilor magnetice se încadrează între 10 nm și 1  $\mu$ m.

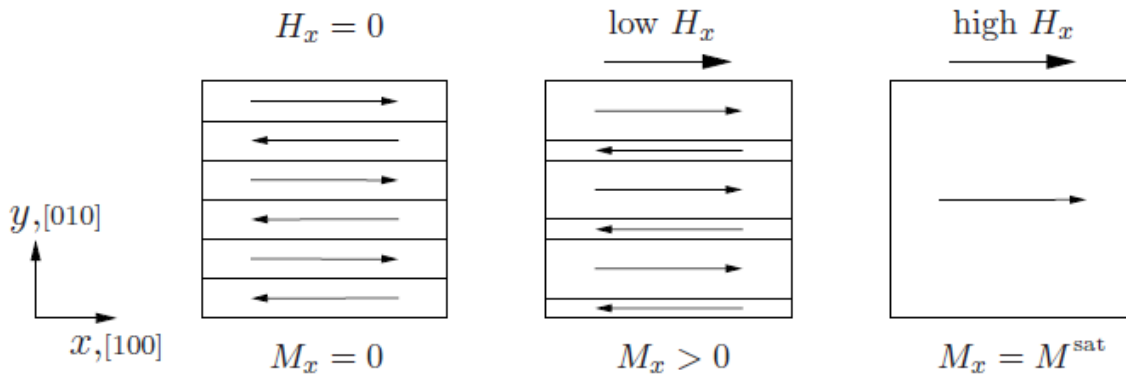
Atunci când un monocristal deformat este magnetizat după diferite direcții cristalografice, se obține o anizotropie a magnetizării rezultate. Direcția de-a lungul căreia cristalul se poate magnetiza folosind cea mai mică cantitate de energie se numește axa de magnetizare ușoară.

### 3. Materiale ceramice cu memoria formei

Analog, direcția după care se consumă cea mai mare cantitate de energie este axa magnetizării dure.

Această comportare anizotropă poate fi explicată prin intermediul deplasării pereților domeniilor magnetice și al rotației magnetizării.

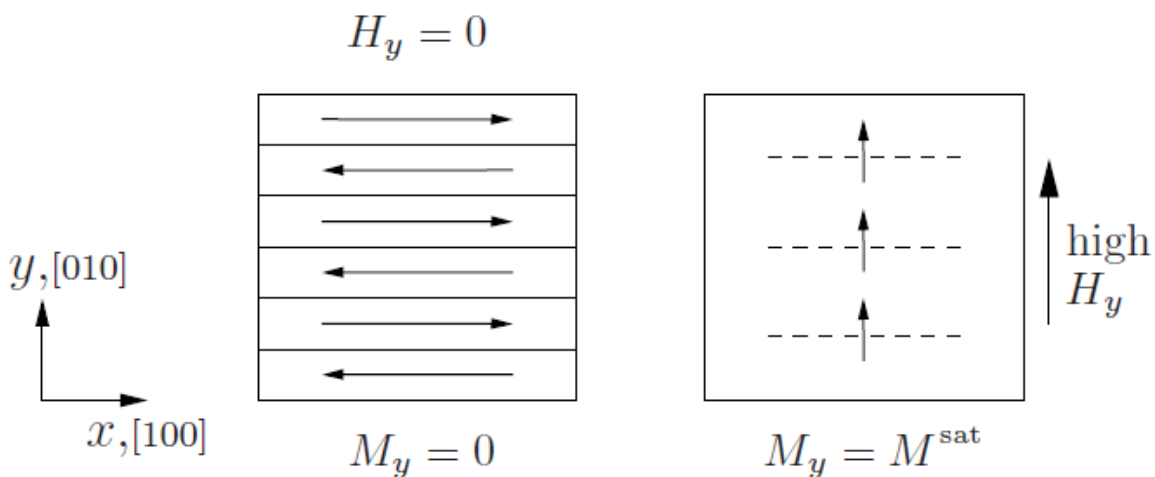
*Magnetizarea prin deplasarea pereților domeniilor magnetice* este ilustrată schematic în **Fig.3.11** unde se poate urmări evoluția distribuției domeniilor magnetice la diverse nivele ale câmpului magnetic aplicat, într-un MMMF, de-a lungul direcției [100].



**Fig.3.11** Magnetizarea probei univariante de-a lungul axei de magnetizare ușoară

Punctul de pornire, caracterizat prin câmp magnetic aplicat și magnetizație nule ( $H_x = M_x = 0$ ), este identic cu starea martensitică monovariantă, de la nivel microscopic, din Fig.3.10. Câmpul magnetic aplicat,  $H_x$ , favorizează creșterea domeniilor care au vectorii magnetizării favorabil orientați, pe seama celorlalte domenii. Cum câmpul este aplicat pe direcția [100], care coincide cu axa de magnetizare ușoară a variantei 1, favorizată prin comprimare, starea de magnetizare până la saturație, ( $M_x = M^{sat}$ ) poate fi atinsă prin deplasarea (translarea) pereților la  $180^\circ$  ai domeniilor magnetice.

*Magnetizarea prin rotația vectorilor magnetizării* este ilustrată schematic în **Fig.3.12**.

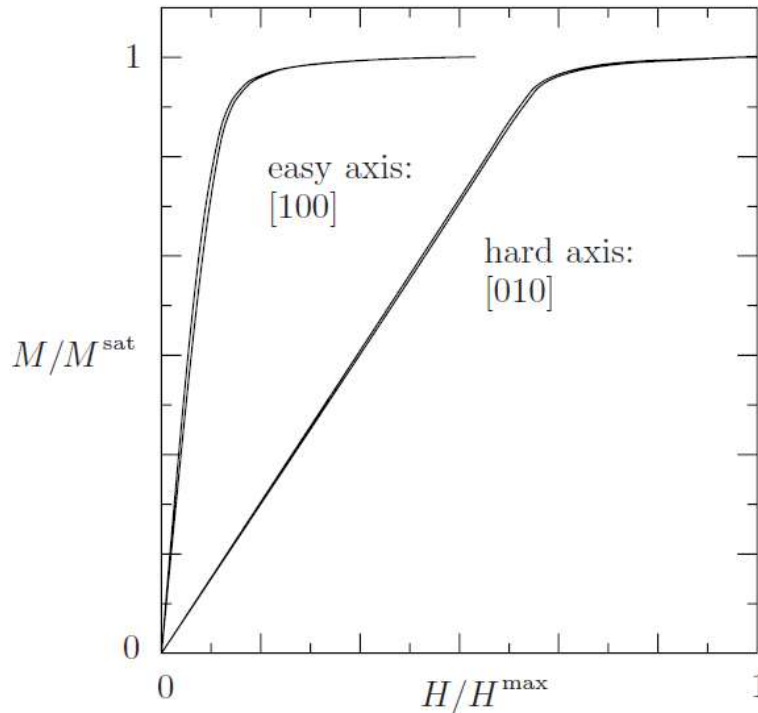


**Fig.3.12** Magnetizarea probei univariante de-a lungul axei de magnetizare dură

Cum vectorii magnetizării din stare inițială, sunt egal nefavorabil-orientați în raport cu câmpul aplicat, în ambele domenii, nu există nici un mecanism disponibil, de mișcare a pereților domeniilor magnetice, care să poată acomoda magnetizarea de-a lungul direcției [010]. Magnetizarea, din ambele domenii, trebuie rotită în afara axei comune de magnetizare ușoară. Această rotație a magnetizării, în cadrul unei variante de martensită, necesită efectuarea de lucru

mecanic pentru învingerea energie anizotropiei magnetocristaline. Cantitatea de energie cheltuită pentru activarea acestui mecanism este mai mare decât cea asociată cu deplasarea pereților domeniilor magnetice. Din acest motiv  $[010]$  este axa magnetizării dure, pentru acest material.

*Magnetizarea probelor după direcții intermediare, între  $[100]$  și  $[010]$ , necesită consumul unei cantități intermediare de energie și implică activarea ambelor mecanisme. Fig.3.13 prezintă curbele obținute pentru direcțiile ușoară- $[100]$  și dură- $[010]$ .*



**Fig.3.13** Curbe cantitative de magnetizare a unei probe de MMMF, magnetizat de-a lungul axelor ușoară și dură

Axele de coordonate sunt normalizate prin magnetizarea de saturație,  $M^{\text{sat}}$  și respectiv printr-un câmp magnetic aplicat maxim, arbitrar,  $H^{\text{max}}$ . Curbele de magnetizare din Fig.3.13 pot fi explicate prin mecanismele discutate în contextul Fig.3.11 și 3.12.

*Magnetizarea prin reorientarea variantelor*, ilustrată schematic în Fig.3.3 și 3.4, reprezintă un mecanism suplimentar de modificare a magnetizării MMMF deoarece axele magnetizării ușoare au direcții diferite față de un sistem global de axe de coordonate. În prezența unui câmp extern, rearanjamentul structural va fi întotdeauna cuplat cu variația magnetizării. Dacă procesul de reorientare este declanșat prin încărcare mecanică, în loc de aplicarea unui câmp magnetic și dacă câmpul aplicat este constant, reorientarea variantelor reprezintă, de fapt, singurul mecanism care poate schimba magnetizarea.

Cuplarea mecanismelor de magnetizare a MMMF se produce la nivele ale tensiunii mecanice aflate sub pragul de blocare. În acest caz intervin trei mecanisme de modificare a magnetizării: (i) deplasarea pereților domeniilor magnetice, (ii) rotația vectorilor de magnetizare și (iii) reorientarea variantelor. Secvența de activare a diferitelor mecanisme este următoarea:

1) panta liniară inițială a curbelor de magnetizare din **Fig.3.14** corespunde magnetizării cristalului deformat de-a lungul axei dure iar mecanismul conducător este rotația vectorilor de magnetizare. Cum atât domeniile magnetice cât și varianta favorizată prin tensiune sunt egal-nefavorabile, față de câmpul aplicat, nu se produce deplasarea domeniilor.

În acest caz se consideră că direcția câmpului magnetic aplicat este perfect perpendiculară pe axa magnetizării ușoare, a variantei 1. În realitate, acest lucru nu se produce și pot apare loc o serie de deplasări ale pereților domeniilor.



### 3. Materiale ceramice cu memoria formei

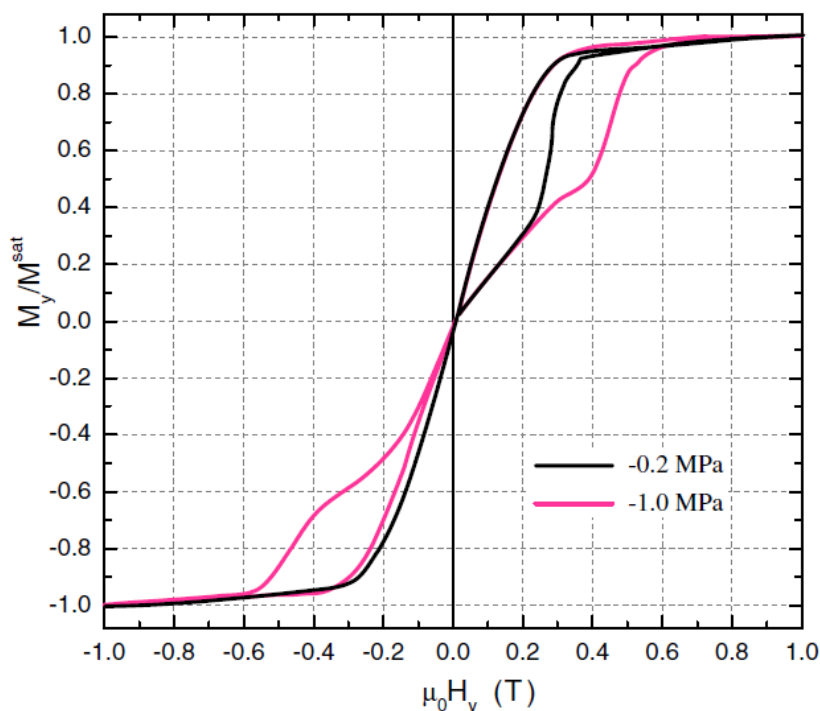


Fig.3.14 Variația magnetizării relative a Ni-Mn-Ga

2) După atingerea valorii critice a câmpului magnetic, are loc germinarea variantei 2, favorizată prin câmpul magnetic și se produce o variație bruscă a curbelor de magnetizare. Fig. 3.14 prezintă clar influența valorii tensiunii de comprimare asupra valorii critice a câmpului, unde este inițiată reorientarea variantelor.

În regiunea de reorientare, variația magnetizării este neliniară și similară cu variația deformației induse de câmp magnetic, observată în același regim de câmp. În timpul procesului de reorientare, domeniile magnetice coexistă cu variantele de martensită, în concordanță cu aranjamentul schematizat în Fig. 3.3(b).

Astfel de aranjamente au fost observate experimental la Ni-Mn-Ga, ca în exemplul din Fig. 3.15. În această configurație este activat cel de-al treilea mecanism, deplasarea domeniilor magnetice, din cauză că vectorii magnetizării, din unele domenii ale variantei 2, se opun câmpului magnetic aplicat.

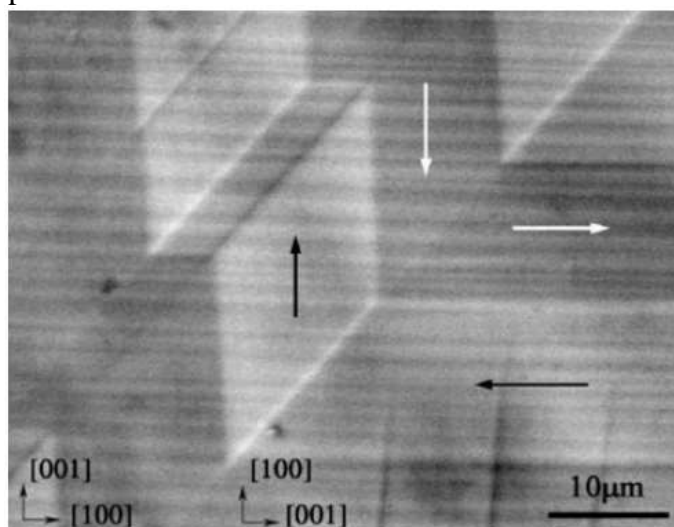


Fig.3.15 Micrografii SEM ale domeniilor magnetice și ale variantelor de martensită din Ni-Mn-Ga

### 3.2.3 Comparație între efectul magnetic de memoria formei din materialele ceramice, efectul termic de memoria formei și efectul magnetostrictiv

A. Comparativ cu efectul clasic de memoria formei, din aliajele cu transformare martensitică termoelastice (. O’Handley, 2002):

- Din punct de vedere ale stării(lor) în(tre) care se produce efectul de memoria formei:
  - ❖ La AMF termoelastice, materialul maclat intern este deformat macroscopic imprimându-i-se o formă permanentă, deși mecanismul conducător nu este generarea și deplasarea dislocațiilor ci rearanjarea maclelor (deplasarea limitelor de macle). La încălzire, deformația macroscopică este anulată prin restaurarea rețelei cristaline în urma transformării martensitei în austenită (EMF). În urma răcirii în domeniul martensitic, ca efect al aplicării unui tratament termomecanic (educare), este posibil ca proba să fie deformată instantaneu (EMFDS). În acest fel, aliajul clasic cu memoria formei suferă schimbarea instantanee a formei, în urma producerii transformării structurale reversibile între o fază maclată intern (martensita) și o fază demaclată (austenita) cu un grad mai ridicat de simetrie cristalină;
  - ❖ La MMMF variațiile de formă sunt induse în câmp magnetic, prin deplasarea limitelor de macle într-o stare complet martensitică. În felul acesta, **reacția MMMF este mai rapidă** și mai eficace decât reacția AMF termoelastice.
- Din punct de vedere al **comportării** sub tensiunea mecanică aplicată:
  - ❖ La AMF, tensiunea aplicată în stare austenitică poate duce la formarea martensitei induse prin tensiune și apariția superelasticității. La înlăturarea tensiunii, deformația este recuperată și AMF redevine austenitic. Reacția AMF superelastice (memoria mecanică) este mai rapidă decât reacția AMF produsă prin încălzire-răcire (memoria termică);
  - ❖ La MMMF se poate forma o martensită indusă prin tensiune mecanică, în prezența unui câmp magnetic. La înlăturarea tensiunii externe, materialul revine la starea martensitică inițială iar deformația indusă de câmpul magnetic scade la o valoare mai mică.

B. Comparativ cu efectul magnetostrictiv:

- ❖ Pentru a prezenta cele 2 asemănări majore între efectul magnetic de memoria formei și efectul magnetostrictiv, este necesară o scurtă descriere a caracteristicilor acestuia din urmă

**Efectul magnetostrictiv** direct reprezintă alungirea sau contractia ce însoțesc magnetizarea spontană a unui material magnetostrictiv, ilustrat în **Fig.3.16**.

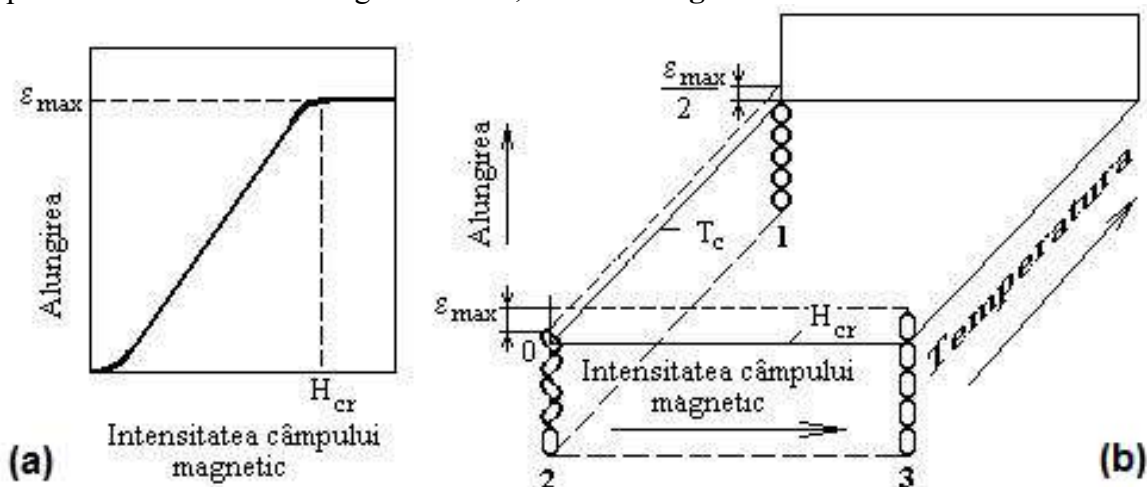


Fig.3.16 Ilustrarea efectului magnetostrictiv direct, liniar: (a) la nivel macrostructural; (b) la nivel microstructural: 1-stare paramagnetică, 2-stare feromagnetică dezorientată, 3-stare feromagnetică orientată (Gavrila, 2000)

### 3. Materiale ceramice cu memoria formei

La mărirea intensității câmpului magnetic aplicat,  $H$ , materialul magnetostrictiv se alungește. La atingerea unei valori critice a intensității câmpului magnetic,  $H_{cr}$ , alungirea atinge valoarea maximă,  $\epsilon_{max}$ , de saturație. Fenomenul de saturație este explicat la nivelul domeniilor magnetice.

La aplicarea câmpului magnetic, domeniile magnetice se orientează în paralel și își mențin orientarea atât timp cât temperatura nu depășește o valoare critică, numită tot temperatură Curie ( $T_C$ ). Peste  $T_C$  materialul devine paramagnetic și domeniile se dezorientează, pierzându-și alinierea.

Materialul paramagnetic (1), aflat deasupra lui  $T_C$ , are domeniile magnetice neorientate și nedeformate, deci sferice. La răcirea până sub  $T_C$ , materialul devine feromagnetic (2), domeniile capătă o magnetizare spontană și se alungesc, fiecare după direcția momentului magnetic dipolar propriu. Deși corpul s-a alungit, față de starea paramagnetică, din cauza dezorientării domeniilor magnetice, această alungire este doar jumătate din valoarea maximă, obținută la saturație. La aplicarea unui câmp magnetic mai mare decât valoarea critică  $H_{cr}$ , dipolii magnetici se orientează în paralel și alungirile individuale ale domeniilor se cumulează. În starea magnetizată (3) corpul s-a alungit cu  $\epsilon_{max}$  ( $\epsilon_{||}$ ) față de starea neorientată. Efectul *magnetostrictiv direct* se caracterizează prin *magnetostricțiune pozitivă (însoțită de alungire)* dar există și *magnetostricțiune negativă (însoțită de contracție)*. Efectul direct are și o variantă inversă, caracterizată prin *magnetostricțiune pozitivă sau negativă*, după cum direcția câmpului magnetic generat – ca urmare a reorientării domeniilor magnetice la aplicarea unei tensiuni mecanice externe – este paralelă sau respectiv perpendiculară pe axa tensiunii aplicate.

Asemănări din punct de vedere al deformațiilor produse la aplicarea câmpului magnetic:

- ❖ La MMMF, deformația în raport cu starea demagnetizată, dată de varianta echi-maclată, pe o direcție perpendiculară la câmp, va fi aproximativ jumătate din deformația paralelă cu câmpul ( $\epsilon_{\perp} \approx -\epsilon_{||}/2$ ). Distribuțiile inițiale neuniforme ale magnetizațiilor pe domenii sau pe variante de martensită pot modifica această relație astfel încât  $\epsilon_{\perp} \approx -\epsilon_{||}$ , la probele plasate în câmp magnetic sau la cele pretensionate, ca în Fig.3.17.

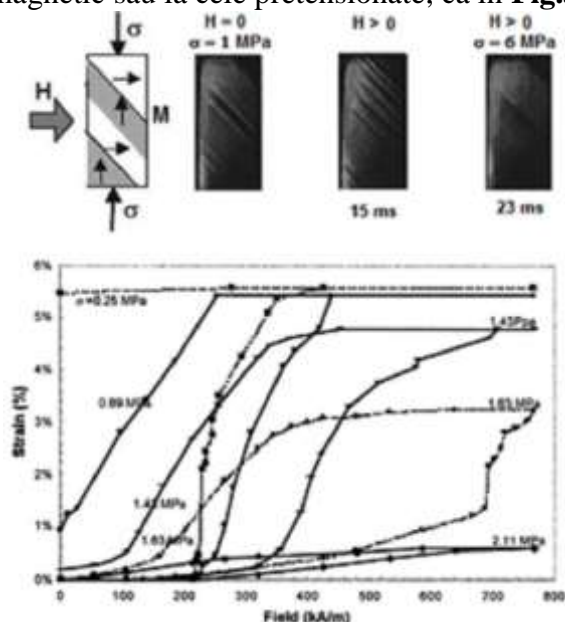
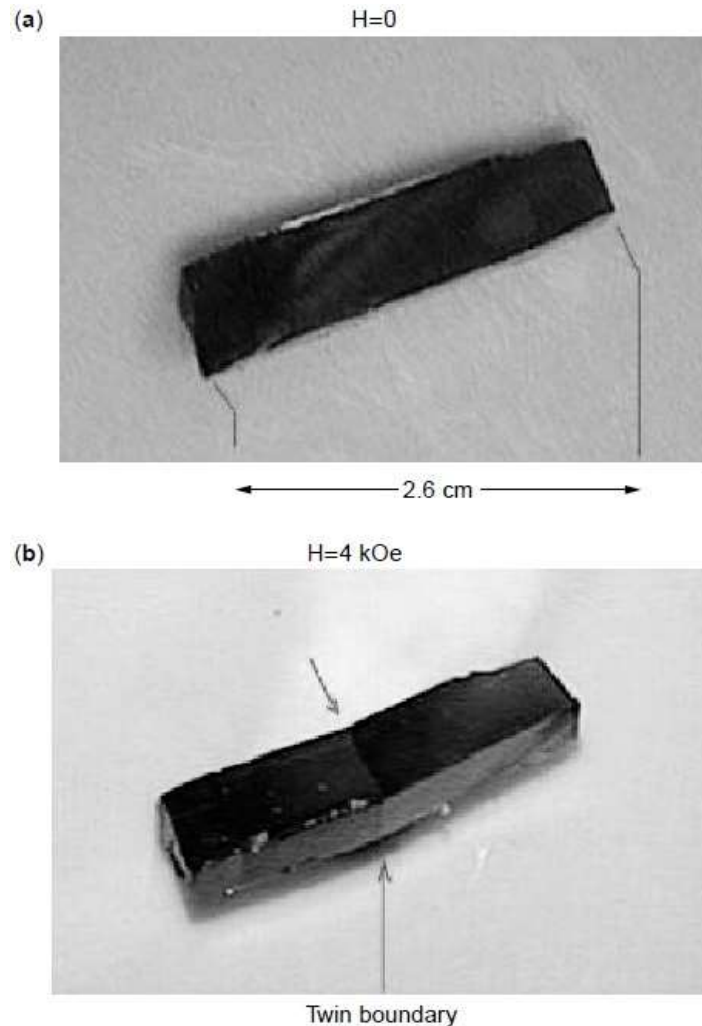


Fig.3.17 Sus, de la stânga la dreapta: orientarea lui  $M$ ,  $H$  și  $\sigma$  față de proba maclată. Cadre video de mare viteză (a), (b) și (c) prezintă proba în starea inițială ( $H = 0$ ) comprimată vertical ( $\sigma \approx 1$  MPa), într-o stare intermediară, după 15 ms și respectiv în starea finală, saturată magnetic (și deformată vertical complet, cu 6%), după 23 ms. Jos: curbe de deformare indusă de câmpul magnetic, la diferite tensiuni externe, care se opun deformării la temperatura camerei, în cazul unui monocristal de  $Ni_{49.7}Mn_{28.5}Ga_{21.7}$  (O'Handley, 2002)

- ❖ Efectul de încovoiere al limitei de maclă (care este și un domeniu magnetic la  $90^\circ$ ),

prezentat în **Fig.3.18** pentru Ni–Mn–Ga, ar trebui să apară și într-un cristal feromagnetic tăiat în mod corespunzător, cum ar fi Fe<sub><100></sub> dispus la 45° față de axa barei, dacă poate fi izolat un singur domeniu la 90° (deoarece coeficientul de magnetostricțiune al Fe pe direcția [100],  $\lambda_{100}$ , este pozitiv, magnetizația domeniului ar trebui să fie perpendiculară pe cea din Fig.3.18 însă încovoierea se produce în direcție opusă). Cu toate acestea, unghiul de încovoiere al Fe peste peretele la 90° este de doar 0.002°, corespunzător unei deformații de forfecare de  $2 \times 10^{-5}$ .



**Fig.3.18.** a) Fotografia unei probe univariante de Ni<sub>49.4</sub>Mn<sub>29.7</sub>Ga<sub>20.9</sub> la temperatura camerei în câmp magnetic zero; b) Aceeași probă cu o încovoiere de 6° pe limita unei macle, produsă de un câmp magnetic de 320 kA/m (4 kOe). Această încovoiere definește o deformație relativă de forfecare de 5%, față de varianta nemodificată, din partea stângă a probei (O’Handley, 2002)

**Diferențele** dintre efectul magnetic de memoria formei și efectul magnetostrictiv se referă la:

- Deformația indusă în câmp magnetic
- ❖ La MMMF deformația se datorează deplasării limitelor de macle, ceea ce duce la o modificare a direcției de magnetizare. Această deplasare depinde de cristalografie și nu de direcția de magnetizare, M, care poate fi rotită fără a se produce nici o deformare.
- ❖ La materialele magnetostrictive deformația este întotdeauna rezultatul rotației magnetizării.
- Efectul temperaturii T<sub>c</sub>
- ❖ La MMMF:
  - T<sub>C</sub> > T<sub>mart</sub> (M<sub>s</sub>), materialul este austenitic și nu există nici un fel de macle ⇒ nu se produce nici un fel de deformație indusă de câmpul magnetic, între T<sub>mart</sub> și T<sub>C</sub> ;



### 3. Materiale ceramice cu memoria forme

- $T_C < T_{\text{mart}}$ , există o deformare statică în fiecare variantă a fazei martensitice, la temperaturi situate deasupra lui  $T_C$ . Această deformare nu poate fi controlată prin câmpul magnetic aplicat (din cauză că  $M = 0$ ) dar poate fi controlată prin tensiunea mecanică aplicată.)
- ❖ La materialele magnetostrictive deformarea se poate produce și sub  $T_C$
- Efectele forței aplicate:
- ❖ La MMMF deformările induse de câmpul magnetic **scad** la scăderea anizotropiei magneto-cristaline. Într-o martensită cu anizotropie scăzută, câmpul poate roti  $M$  fără să deplaseze limitele de macle deci nu se produce deformare macroscopică, decât după depășirea unei limite de saturație, ca în **Fig.3.19(d)**.

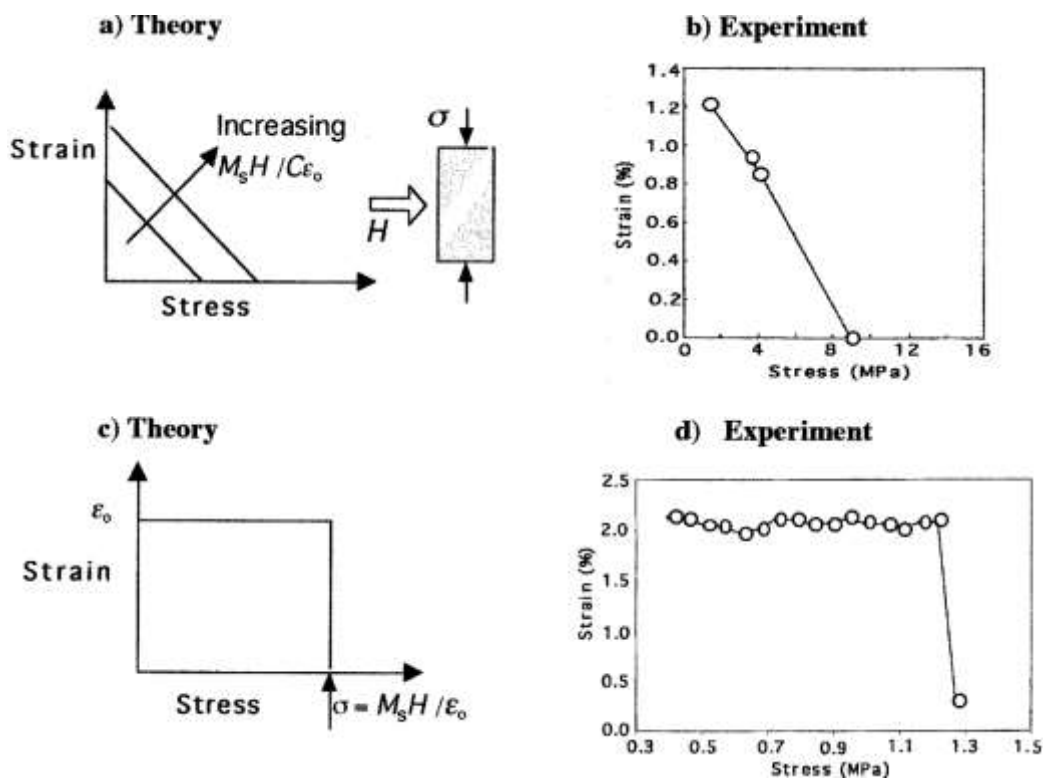


Fig.3.19 Variația deformației: (a) indusă prin câmp magnetic conform modelului termodinamic univariant; (b) indusă prin câmp magnetic în  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  la  $-15^\circ\text{C}$ ; (c) indusă prin câmp magnetic în funcție de tensiunea aplicată, fără forță de restabilire; (d) indusă prin câmp magnetic în funcție de tensiunea aplicată, în  $\text{Ni-Mn-Ga}$  la temperatura camerei (O’Handley, 2002)

- ❖ La materialele magnetostrictive deformarea crește la scăderea anizotropiei magneto-cristaline

### 3.3 Materiale electroceramice

Deoarece materialele electroceramice sunt în general policristaline, proprietățile lor sunt definite de microstructură (mărimea, distribuția, porozitatea și natura grăunților), structura cristalină și defectele acesteia.

Printre materialele electroceramice, cei mai reprezentative sunt titații, manganiții, teluridele, etc. care au o structură de tip *perovskite*.

#### 3.3.1 Titați cu memoria forme

Exemplul uzual îl constituie **titanatul de bariu,  $\text{BaTiO}_3$  (BT)**, a cărei structură este prezentată în **Fig.3.20(a)**. Atomii de Ba sunt plasați în colțurile celulei elementare, cei de oxigen în centrele fețelor iar ionul de Ti, cu coordinație octaedrică, este plasat în centru.

Această structură poate fi scrisă generic sub forma  $\text{ABO}_3$ , care este tipică perovskite-ilor.

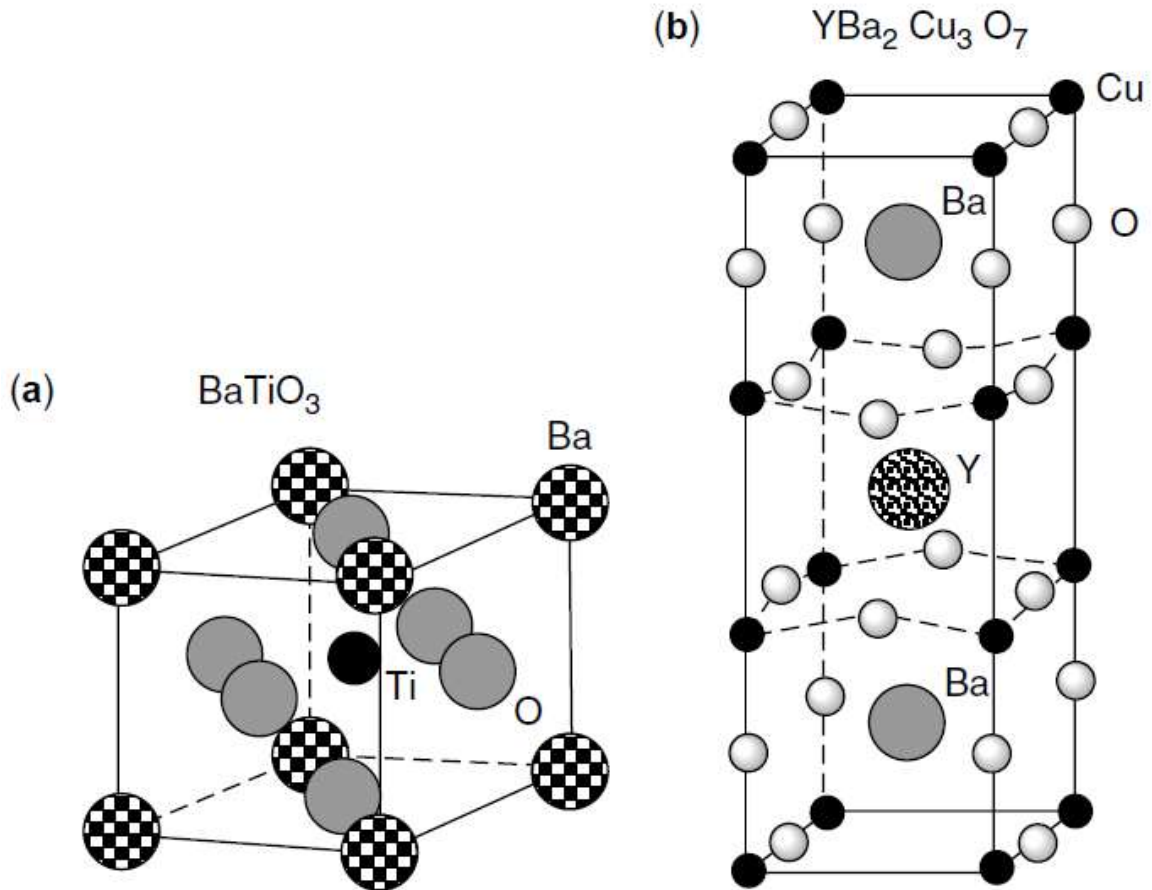


Fig.3.20 Celule elementare tip perevskite: (a) BaTiO<sub>3</sub>; (b) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

Polarizarea titanatului de bariu, BaTiO<sub>3</sub> (BT) este prezentată în Fig.3.21.

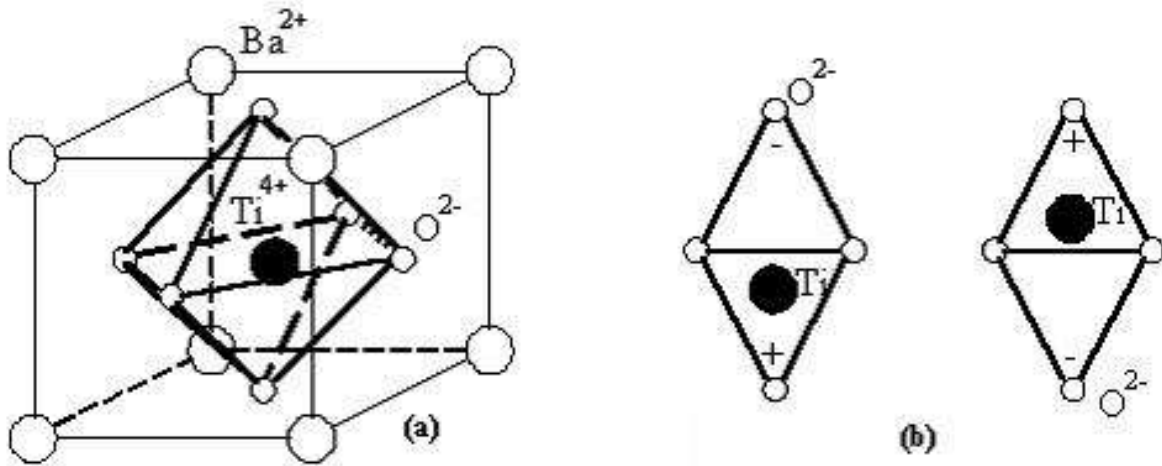


Fig.3.21 Polarizarea BaTiO<sub>3</sub>: (a) celula elementară, la  $T > T_c$ ; (b) deplasarea cationului de titan ( $Ti^{4+}$ ), sub efectul unui câmp electric alternativ,  $T < T_c$

În Fig.3.21(a) celula elementară a BT prezintă o înaltă simetrie cristalină deasupra temperaturii Curie ( $T > T_c$ ). Sub  $T_c$  cationii  $Ba^{2+}$  și  $Ti^{4+}$  se deplasează în raport cu anionii  $O^{2-}$ , producând o polarizare spontană. În Fig.3.21(b) aplicarea unui câmp electric alternativ produce deplasarea alternativă a cationului  $Ti^{4+}$ , între 2 poziții limită

Titanatul de bariu, Fig.3.22, are structură cubică, perfect simetrică, deasupra  $T_c$  și tetragonală sub  $T_c$ , unde alungirea parametrului c este produsă de deplasările atomilor de Ba și Ti.

### 3. Materiale ceramice cu memoria forme

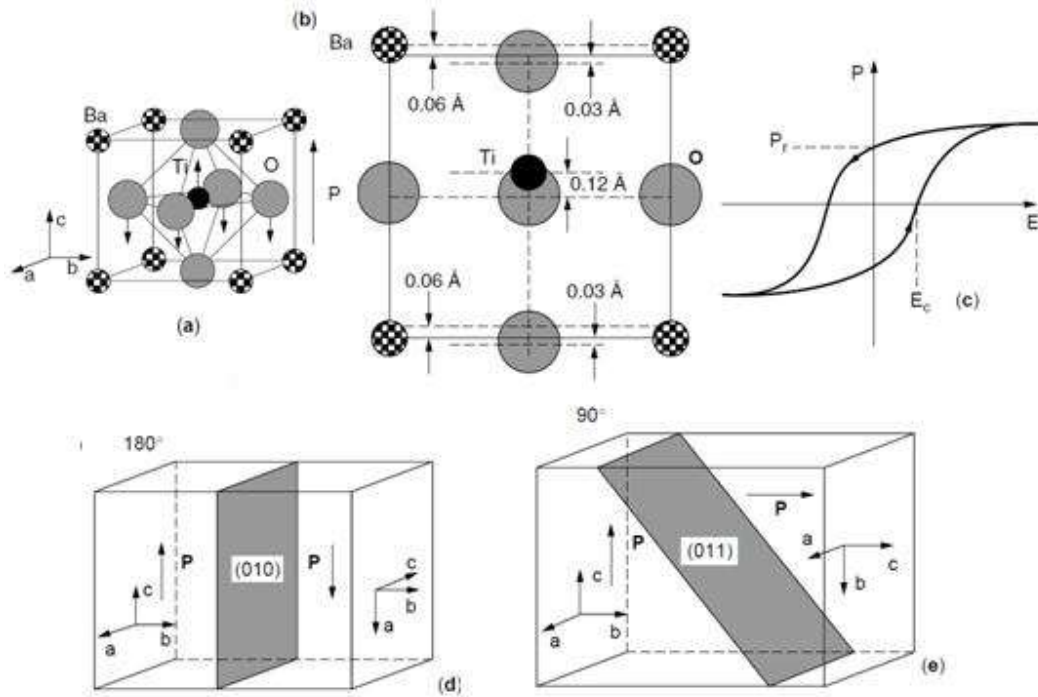


Fig.3.22 Detalii ale polarizării BT: (a) polarizare spontană; (b) deplasările cationilor și anionilor în structura tetragonală, sub  $T_c$ ; (c) buclă schematică polarizare (P)-câmp electric (E) (d) perete la  $180^\circ$ , (e) perete al domeniului la  $90^\circ$

**Titanat-zirconatul de plumb (PZT)**, cu formula stoichiometrică  $PbTi_{1-z}Zr_zO_3$  ( $z \approx 0,52$ ), a fost descoperit în 1954 și deține, la ora actuală, cel mai mare procent din piața mondială de traductori electromecanici. Valoarea de 0,52 este justificată de diagrama pseudobinară zirconat de plumb-titanat de plumb  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ , din Fig.3.23.

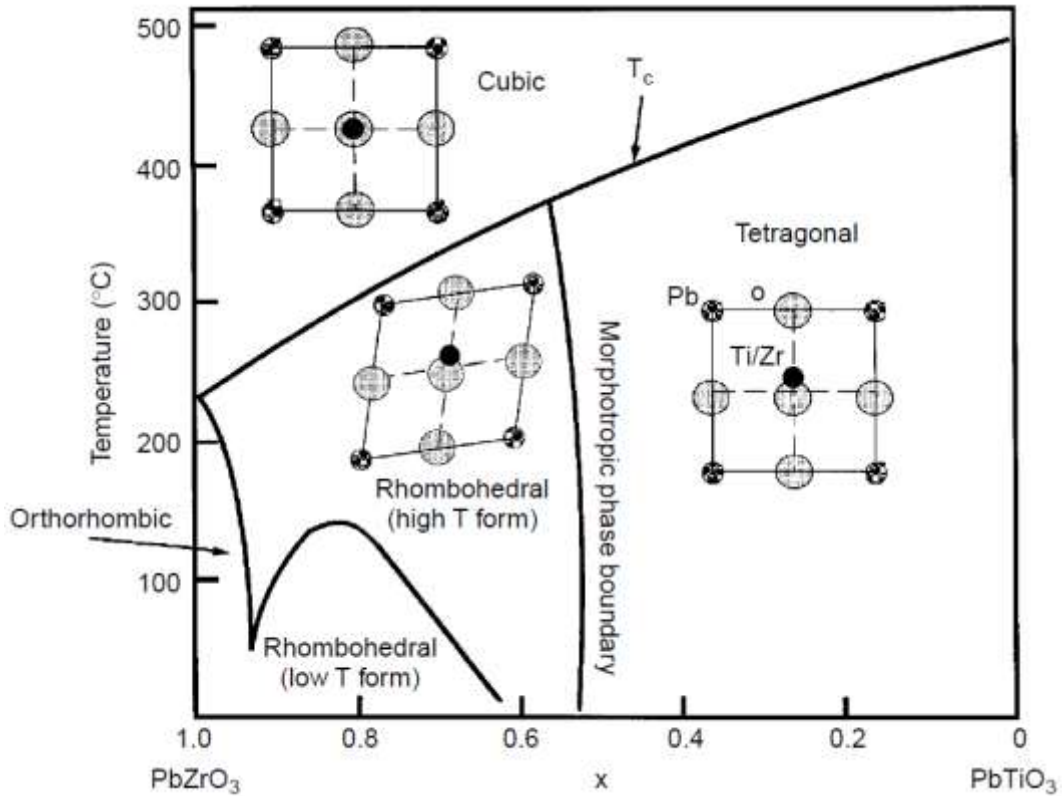
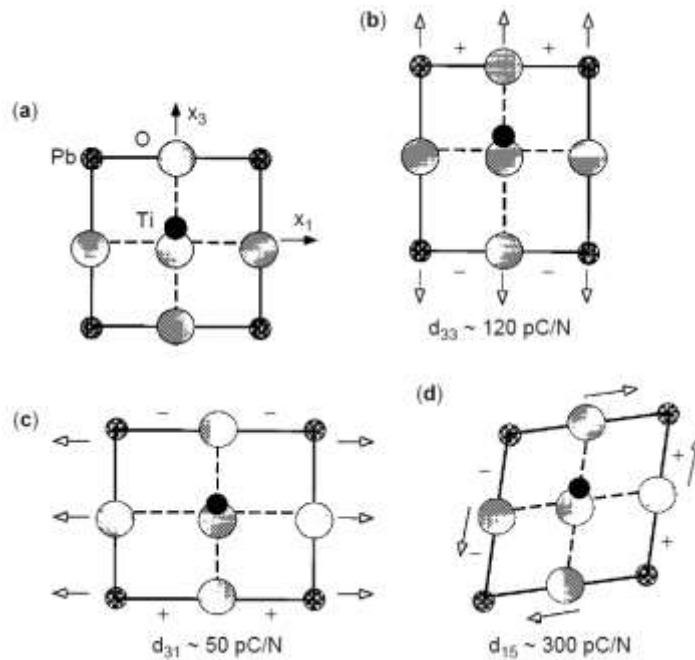


Fig.3.23 Diagramă de fază  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  și transformări structurale asociate cu temperatura Curie ( $T_c$ ) și cu limita de fază morfotopică (Damjanovic, 1992)

La răcirea de la temperatură ridicată PZT suferă, la  $T_C$ , o transformare de fază de tip martensitic însoțită de deplasări atomice de  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ , care induc **polarizarea**. La compozițiile bogate în Ti punctul de simetrie se deplasează, dezaxându-se în structura tetragonală, la  $T_C$ . Producerea transformării tetragonal-romboedric maximizează polarizarea iar aplicarea tensiunii mecanice o poate reorienta.

Tensiunea mecanică aplicată pe direcție paralelă la momentul electric dipolar, **Fig.3.24(b)**, produce polarizarea spontană pe direcția  $x_3$  și dezvoltarea *coeficientului de cuplare*  $d_{33}$ . Dacă tensiunea este aplicată perpendicular, Fig.3.24(c), se dezvoltă o polarizare transversală și coeficientul de cuplare  $d_{31}$ . Când intervine o tensiune de forfecare, se produce rotația dipolului electric și dezvoltarea coeficientului  $d_{51}$ . **Coeficientul de cuplare piezoelectrică,  $d$**  poate fi definit drept viteza de variație a polarizării ( $P$ ) în funcție de tensiunea mecanică ( $\sigma$ ), aplicată sub câmp electric constant ( $E = \text{ct.}$ )  $d = (\partial P / \partial \sigma)_{E=\text{ct.}}$  sau drept viteza de variație a deformației ( $S$ ) în funcție de câmpul electric ( $E$ ), aplicat la polarizare constantă ( $P = \text{ct.}$ )  $d = (\partial S / \partial E)_{P=\text{ct.}}$ .

Presarea izostatică la  $1200^\circ\text{C}$ , a oxizilor de plumb ( $\text{PbO}$ ), de niobiu ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), de zirconiu ( $\text{ZrO}_2$ ), de staniu ( $\text{SnO}_2$ ) și de titan ( $\text{TiO}_2$ ), duce la obținerea **titanat stano-zirconatul de niobiu și plumb**,  $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0,98}\text{O}_3$ , cu  $0,05 < y < 0,09$ , abreviat PNZST. Acest material ceramic cu memoria formei, care suferă o tranziție antiferoelectric $\leftrightarrow$ feroelectric, este capabil să dezvolte, la  $26^\circ\text{C}$ , sub efectul unui câmp electric aplicat de  $3 \text{ kV/mm}$ , o polarizare de cca.  $0,4 \text{ C/m}^2$  și o deformație reversibilă de aprox.  $0,085 \%$ , ceea ce îl recomandă drept candidat ideal pentru confecționarea actuatorilor de la traductoarele „digitale” de deplasare, tip OFF/ON.



**Fig.3.24** Efecte tensiunii mecanice aplicate asupra polarizării și structurii cristaline la PZT: (a) structura tetragonală inițială; (b) aplicarea unei tensiuni paralele la momentul electric dipolar; (c) aplicarea unei tensiuni perpendiculare la momentul electric dipolar; (d) aplicarea unei tensiuni de forfecare (Damjanovic, 1992)

O structură perovskite  $\text{ABO}_3$ , tipică, cu dopant acceptor, este prezentată în **Fig.3.25**. Ionii  $D^{3+}$  de dopant acceptor substituie ionii  $B^{4+}$  și se formează o **vacanță  $V_o$**  în poziția  $O^{2-}$ , pentru a păstra neutralitatea sarcinii electrice. Așadar,  $D^{3+}$  și  $V_o$  sunt defecte punctiforme polare.

În general, aceste defecte punctiforme sunt orientate întâmplător dar într-o anumită porțiune, distribuția pe distanță scurtă, a altor defecte de împachetare, poate prezenta o anumită simetrie statistică  $\rightarrow$  d.p.v. al defectelor punctiforme polare se produce **ordonarea la mică distanță conform simetriei cristaline**.



### 3. Materiale ceramice cu memoria forme

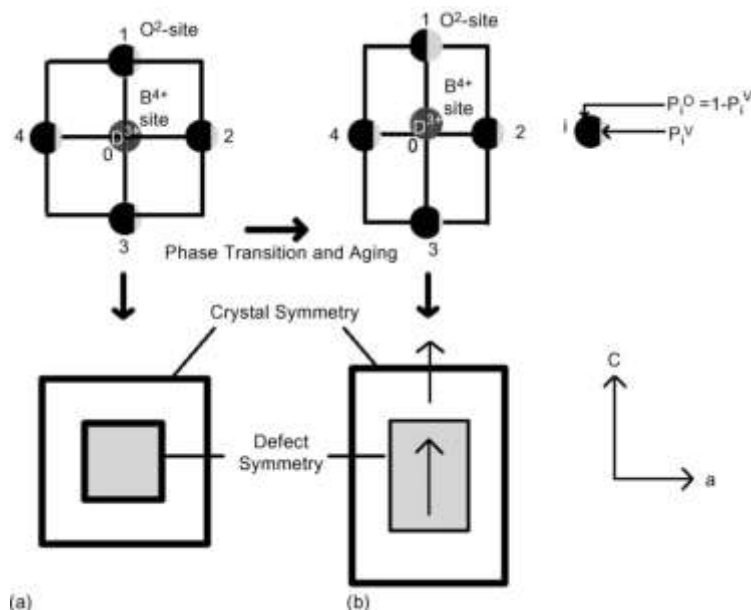


Fig.3.25 Simetrie statistică pe distanță scurtă, la materialele electroceramice: (a) starea paraelectrică, cubică, ne-polară; (b) stare ferroelectrică, tetragonală, polară. Pentru simplificare s-a prezentat doar structura pe planul (1 0 0). Sub fiecare structură au fost reprezentate schematic simetria cristalină (pătrat și dreptunghi mari) și simetria defectelor în stare de echilibru (pătratul și dreptunghiul mici) (Yang, 2006)

Forța intrinsecă, înmagazinată în timpul îmbătrânirii, readuce cristalul la forma inițială, la îndepărtarea câmpului electric aplicat. Mecanismul acestei forme particulare de EMF este ilustrat în Fig.3.26.

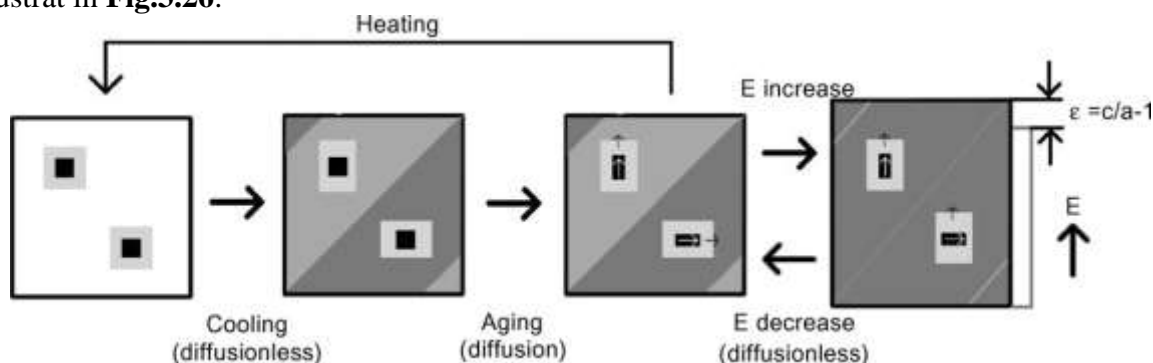


Fig.3.26 Mecanismul EMF în materialele electroceramice cu structură perevskite. La răcirea sub  $T_C$ , structura cristalelor se transformă din cubic în tetragonal printr-o transformare de tip martensitic. Simetria defectelor se păstrează cubică deoarece mișcarea vacanțelor este un fenomen de difuzie ionică. Această stare este instabilă și după îmbătrânire (difuzie) simetria defectelor copie simetria structurii cristaline conform principiului ordonării la mică distanță în concordanță cu starea de simetrie. Forța de restabilire, oferită de defecte, poate readuce materialul la forma inițială, după îndepărtarea câmpului electric aplicat (Yang, 2006)

#### 3.3.2 Manganiti cu memoria forme

Una dintre caracteristicile manganitilor este **magnetoresistența**, care reprezintă variația rezistenței electrice sub efectul câmpului magnetic extern și care poate fi pozitivă sau negativă, după cum crește sau scade la creșterea câmpului magnetic. La perevskite, tip  $(La,A)MnO_3$  ( $A$  = metal alcalin care poate fi Ca, Sr, or Ba) s-a observat o magnetoresistență colosală (En.: *colossal magnetoresistance* CMR) ”.

La un film epitaxial de  $(La,Ca)MnO_3$ , deficient de componentul A (Ca), pregătit prin ablație laser, s-a observat o valoare maximă a CMR de 127% la 77 K și de 1300% la 260 K, ca în Fig.3.27, care se referă la  $La_{0.5}Ca_{0.23}MnO_{3-\delta}$ , cu CMR la temperatura ambiantă. Rezistență

crește la scăderea câmpului magnetic și la creșterea temperaturii.

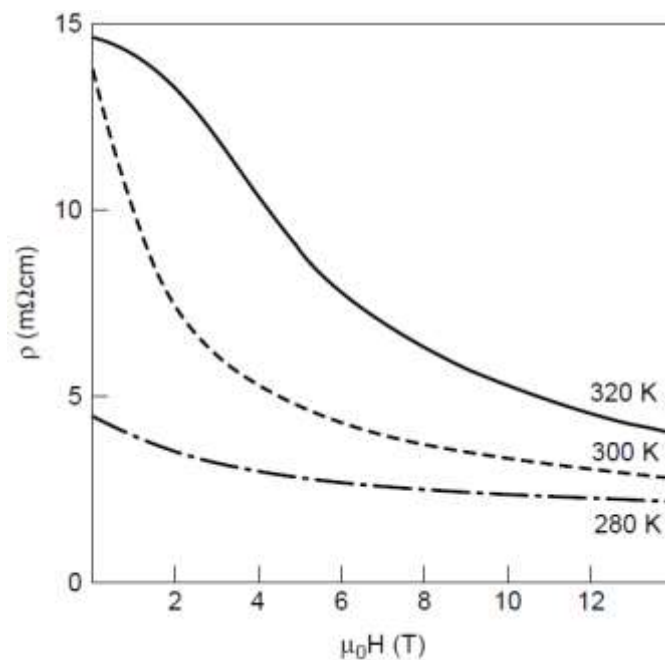


Fig.3.27 Magnetorezistență observată la temperatura camerei la un film de  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.23}\text{MnO}_{3-\delta}$  deficient de Ca. Câmpul a fost aplicat pe direcție perpendiculară pe câmp

Oxizii magnetici cu CMR au o structură tip perovskite cu ordonare feromagnetică, pe axele  $a$  și  $b$  și cu ordonare antiferomagnetică pe axa  $c$ , conform Fig.3.28(b).

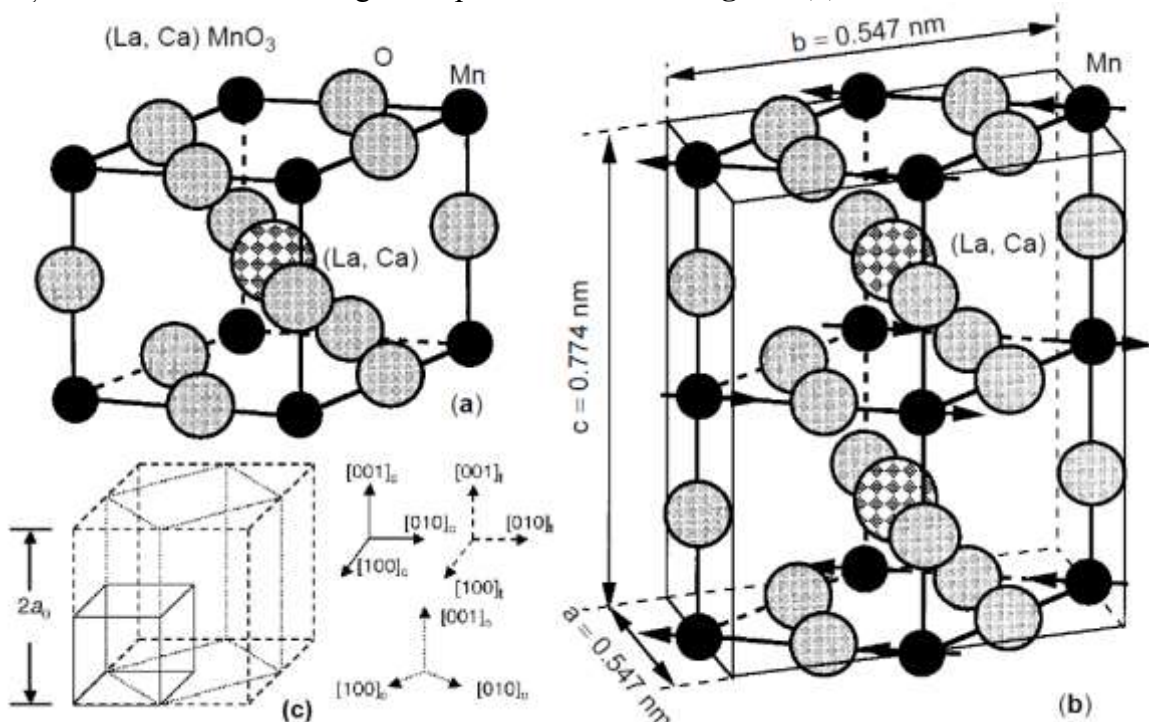


Fig.3.28 Structuri cristaline ale manganizilor: (a) celulă elementară cubică, nedeformată, a  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ ; (b) celulă elementară ortorombică, deformată de ordonarea magnetică; (c) corespondența dintre celulele manganizilor și structurile de tip perovskite, deformate, ale sistemelor cubic simplu (linie continuă), pseudocubic (linie întreruptă) și ortorombică (linie-punctată) (Terai, 2006)

Straturile Mn–O, ordonate-feromagnetic, sunt izolate de un strat nemagnetic La(A)–O. Structurile compușilor  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  sau  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ , cu valorile extreme  $x = 0$  și  $x = 1$ , nu

### 3. Materiale ceramice cu memoria formei

sunt nici feromagnetice și nici buni conductori electrici: sunt semiconductoare. Ele devin feromagnetice și conductoare electrice în intervalul  $0.2 < x < 0.4$ . Fig.3.28(c) prezintă o corespondență între diferite structuri ale manganților, de tip perevskite.

Unii manganți, de tip  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , (unde R-metal rar și A-metal alcalin) prezintă, în jurul concentrației  $x=0,5$ , un fenomen de ordonare a sarcinilor electrice, astfel încât ionii  $Mn^{3+}$  și  $Mn^{4+}$  sunt ordonați în mod regulat. Tranziția cu ordonare a sarcinii este însoțită de modificarea celulei elementare, după cum arată Fig.3.29.

The lattice parameters of parent phase and charge-ordered phase for  $Pr_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$  and  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

	Parent phase (298 K)	Charge-ordered phase (120 K)
$Pr_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$	$a = 7.647 \text{ \AA}$	$a = 7.669 \text{ \AA}, c = 7.586 \text{ \AA}$
$Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	$a = 5.432 \text{ \AA}, b = 5.482 \text{ \AA}, c = 7.640 \text{ \AA}$	$a = 5.442 \text{ \AA}, b = 5.504 \text{ \AA}, c = 7.539 \text{ \AA}, \beta = 89.9^\circ$

Fig.3.29 Transformări de ordonare a sarcinii electrice la două tipuri de manganți, cu transformare cubic-tetragonal și ortorombic-monoclinic (Terai, 2006)

Fig.3.30 prezintă micrografiile optice ale reliefului superficial al planului  $(100)_p$  la monocristalele de  $Pr_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$ .

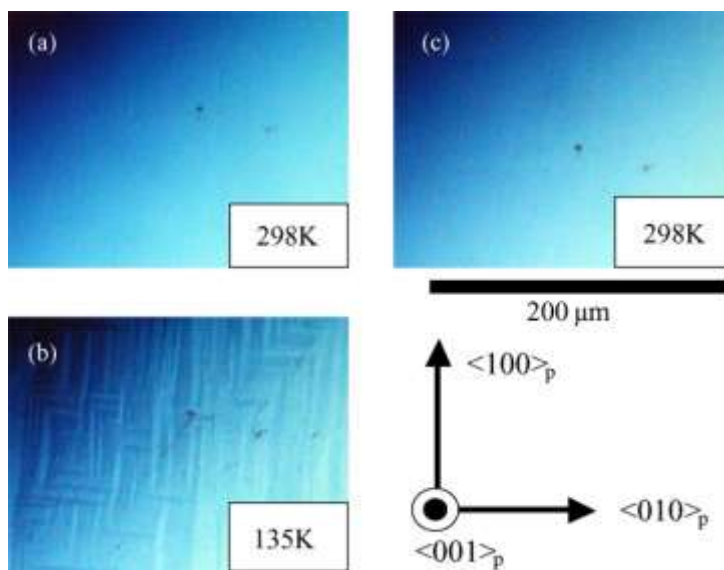


Fig.3.30 Variațiile microstructurii optice a  $Pr_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$  pe planul  $(001)_p$ , la variația temperaturii (Terai, 2006)

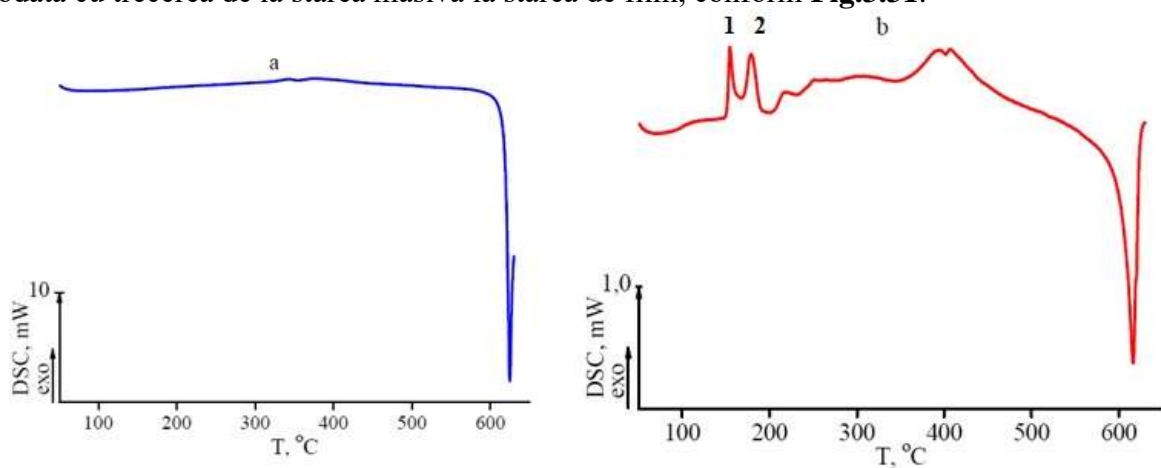
Se observă că faza de bază nu are relief dar acesta apare la scăderea temperaturii, la 135 K în Fig.3.30(b) și este orientat aproximativ paralel cu  $\langle 100 \rangle_p$ . Creșterea temperaturii readuce dispariția reliefului.

#### 3.3.3 Teluride cu memoria formei

În teluride se produce o transformare de fază reversibilă, amorf-cristalin, care poate fi inițiată, la nivel de nanovolum, prin impulsuri electrice sau provenind de o sursă laser.

Acest fenomen se numește memorie cu schimbare de fază (phase change memory=PCM). Una dintre cele mai atractive teluride este  $Ge_2Sb_2Te_5$ , care prezintă stabilitate ridicată la temperatura

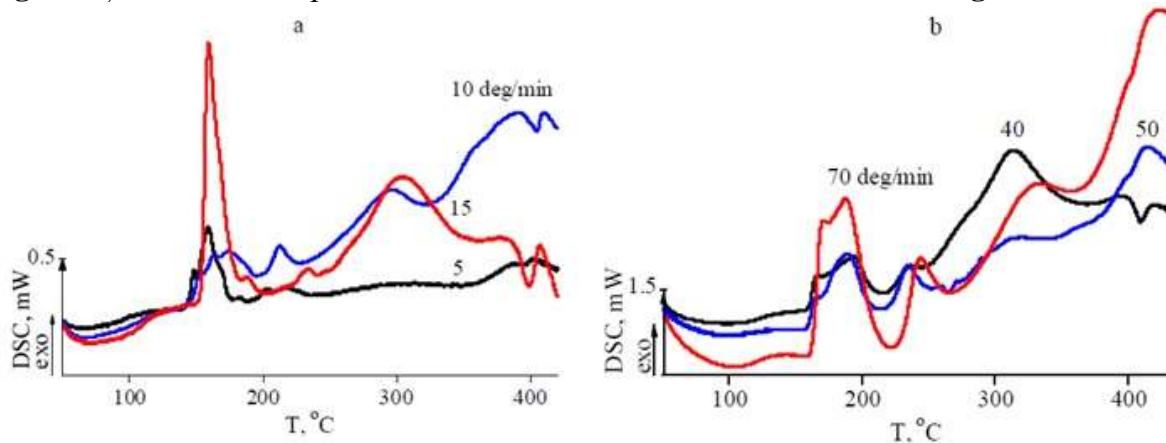
camerei, viteză ridicată de cristalizare și bună reversibilitate între stările amorfă și cristalină, odată cu trecerea de la starea masivă la starea de film, conform **Fig.3.31**.



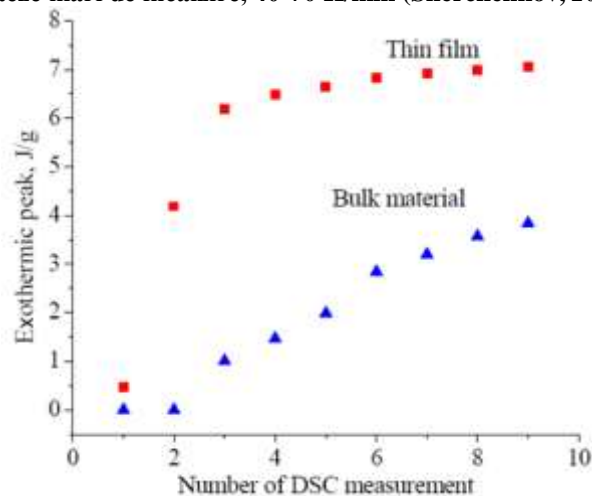
**Fig.3.31** Apariția transformărilor de fază la  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , în urma trecerii de la (a) starea masivă la (b) starea de film (Sherchenkov, 2009)

Principalele transformări sunt: 1. tranziția exotermă amorf-cristalin în intervalul  $145\text{-}190^\circ\text{C}$ ; 2. transformarea cfc-hc, exotermă, între  $205\text{-}230^\circ\text{C}$ .

Transformările exoterme s-au deplasat spre valori mai mari la creșterea vitezei de încălzire, **Fig.3.32** și valoarea entalpiei de transformare a crescut, la ciclare termică, **Fig.3.33**.



**Fig.3.32** Curbe DSC ale straturilor depuse de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ : (a) la viteze mici de încălzire, 5-15 K/min; (b) la viteze mari de încălzire, 40-70 K/min (Sherchenkov, 2009)



**Fig.3.33** Evoluția entalpiei de transformare la creșterea numărului de cicluri (Sherchenkov, 2009)



### 3. Materiale ceramice cu memoria formei

#### 3.3.4 Aplicațiile materialelor ceramice cu memoria formei

O serie de aplicații ale materialelor ceramice cu memoria formei sunt prezentate în Fig.3.34 și în continuare

Energy Transduction	Materials	Applications
Electrical $\Rightarrow$ mechanical	Pb(Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> (PZT)	Positioner, optical tuner
Mechanical $\Rightarrow$ electrical		Igniter
Electrical $\Rightarrow$ chemical	Zr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>2-x/2</sub> (YSZ),	Oxygen pump
Chemical $\Rightarrow$ electrical	SnO <sub>2</sub>	Gas sensor
Electrical $\Rightarrow$ optical	LiNbO <sub>3</sub>	Electro-optic modulator
Optical $\Rightarrow$ electrical	GaN	Light detector
Electrical $\Rightarrow$ magnetic	AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> spinel: A,B = Mn, Zn	Write head
Magnetic $\Rightarrow$ electrical	La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	Read head
Electrical $\Rightarrow$ thermal	SiC	Resistive heater
Thermal $\Rightarrow$ electrical	AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> spinel: A,B = Mn, Ni, Fe, Co, Cu	NTCR thermistor
	BaTiO <sub>3</sub> perovskite	PTCR thermistor

Fig.3.34 Exemple de aplicații ale MMMF

En.: NTCR = *negative temperature coefficient of resistance*; PTCR = *positive temperature coefficient of resistance*;

La metale rezistivitatea crește aproximativ liniar odată cu temperatura, deci au PTCR. La semiconductori și izolatori rezistivitatea descrește cu temperatura, deci au NTCR.

#### A. Amortizarea vibrațiilor

Fig.3.35 prezintă un amortizor piezoelectric, pentru controlul vibrațiilor la schiuri și snow-board-uri. Elementul activ al amortizorului este un element piezoelectric conectat la un circuit electric care este reglat ca să disipe energia la frecvențe considerate indezirabile. În cazul ilustrat au fost vizate frecvențe în jur de 1 Hz.

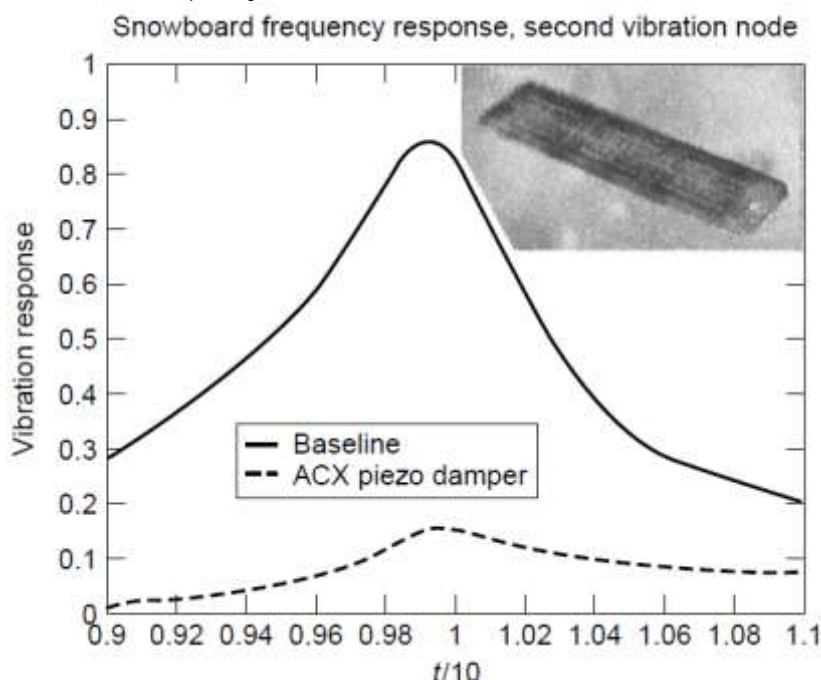
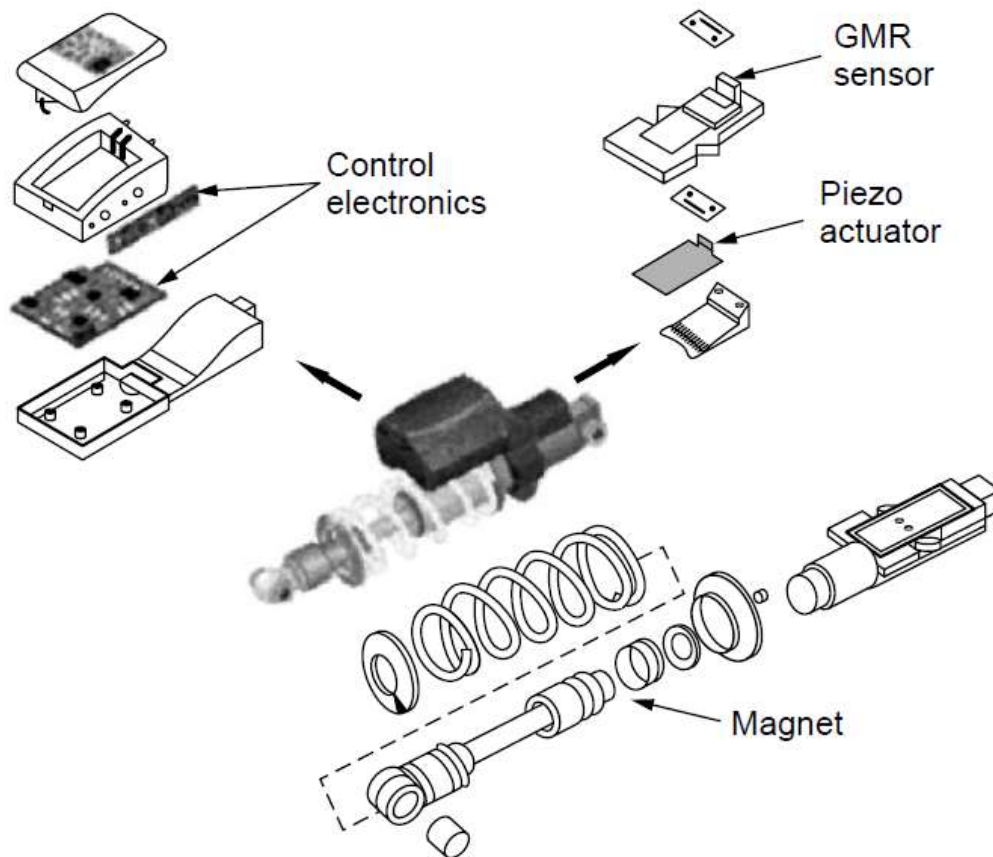


Fig.3.35 Amortizor de vibrații utilizat la schiuri și snow-board-uri. Un circuit electric este reglat ca să amortizeze vibrațiile dintr-o anumită bandă de frecvențe (Tuller, 2002)

Un exemplu mai sofisticat de aplicație pentru controlul vibrațiilor este amortizorul inteligent pentru șocuri sau sisteme de suspensie. Suspensiile inteligente sunt deja utilizate la autoturisme. În **Fig. 3.36** este ilustrat principiul de funcționare al unui amortizor de șocuri proiectat pentru biciclete.

Senzorul fabricat dintr-un material cu magnetorezistență gigantică (GMR) trimite date legate de viteza de deplasare la un bloc electronic de control care comandă un actuator piezoelectric pentru a activa o supapă ce controlează amortizarea.



**Fig.3.36** Proiectul unui amortizor inteligent de șocuri. Viteza mișcării este monitorizată prin intermediul unui senzor cu magnetorezistență gigantică (GMR) și al unui actuator piezoelectric care comandă o supapă de control al amortizării (Tuller, 2002)

### **B. Poziționarea de precizie**

În industria microelectronică motoarele piezoelectrice permit poziționări în domeniul submicrometric. Astfel de sisteme de poziționare sunt utilizate în microscopia electronică și cea cu forță atomică (AFM), putând controla deplasările în intervale de 10–100 nm. La AFM, de exemplu, poziția micropârghiei față de substrat este detectată optic prin reflectarea unei raze laser, în afara semnalului transmis de micropârghie și măsurarea deplasării acesteia prin intermediul unor fotodetectori de poziție. Feed-back-ul include un senzor optic, PC și actuator piezoelectric. Alte aplicații ale controlului de poziție se referă la controller-ere lentilelor de la camerele foto camerelor și stabilizatoarele videocamerelor. Lentilele autofocalizante conțin motoare piezoelectrice încorporate. Aceste motoare operează în modul feed-back care realizează re-poziționarea componentelor optice din lentile pentru obținerea unei autofocalizări precise și rapide. Unii producători folosesc senzori piezoelectrice pentru sesizarea vibrațiilor camerelor video. Doi senzori piezoelectrice de mișcare reacționează la deplasările videocamerei după axele verticală și orizontală.

Senzorii controlează motoarele care realiniază o prismă pentru a deplasa fasciculul luminos,

### 3. Materiale ceramice cu memoria formei

compensând vibrațiile, după principiul ilustrat în Fig.3.37.

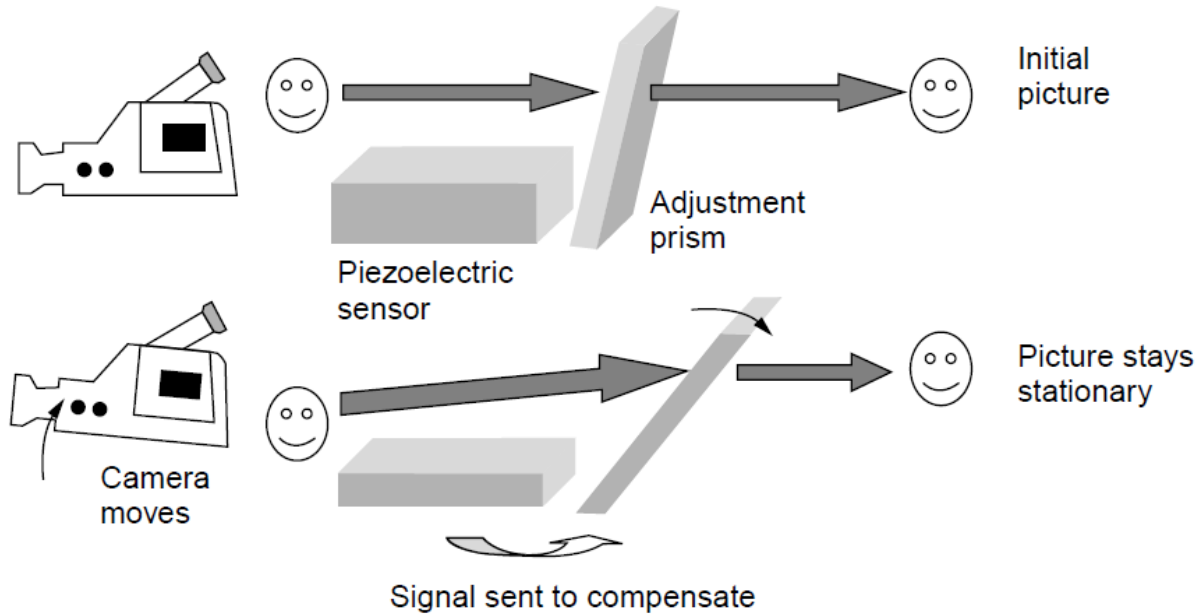


Fig.3.37 Senzorii piezoelectrice sesizează deplasările camerei de luat vederi și ajustează o prismă pentru a stabiliza imaginea (Tuller, 2002)

#### C. Actuatorii electromecanici

Actuatorii mecanici se întâlnesc în multe forme și dimensiuni, limitate până la anumite valori, sub care devin ineficiente. Fig.3.38 prezintă o comparație între actuatorii convenționali și cei piezoelectrice.

Actuation Method		Stress (Mpa)	Strain (%)	Efficiency (%)	Bandwidth (Hz)	Work (J/cm <sup>2</sup> )	Power (W/cm <sup>3</sup> )
Conventional	Electromagnetic	0.02	50	90	20	0.005	0.1
	Hydraulic	20	50	80	4	5	20
	Pneumatic	0.7	50	90	20	0.175	3.5
Piezoelectric	Polycrystal	35	0.2	50	5000	0.035	175
	Shape-memory	200	1.0	3	3	10	30
	Single-crystal	300	1.7	90	5800	2.55	15000

Fig.3.38 Comparație între actuatorii convenționali și cei piezoelectrice (Tuller, 2002)

Se observă că actuatorii piezoelectrice sunt superiori din punct de vedere al benzii de frecvență și al puterii tipice dezvoltate.

În ultimul deceniu piața actuatorilor electromecanici de precizie a crescut considerabil. Numai sondele medicale ultrasonice reprezintă 250 milioane \$/ an. Avantajele majore ale acestor actuatori sunt precizia ridicată (de ordinul a 10 nm), timpul redus de reacție (10 μs) și forțele ridicate ce pot fi generate cu putere conducătoare redusă. Aceste proprietăți fac actuatorii electromecanici extrem de atractivi pentru sistemele optice, mecanica fină și micromotoarele de mare putere.

O categorie aparte de aplicații piezoelectrice utilizează deformația rezonantă obținută prin aplicarea unui câmp electric alternativ. Motoarele ultrasonore, pompele și cuțitele chirurgicale sunt doar câteva exemple de aplicații de înaltă frecvență și înaltă precizie, care utilizează materiale piezoelectrice aflate la rezonanță.

Motoarele ultrasonore au deplasare rezonantă și deformație ondulatorie indusă de un curent alternativ la frecvența de rezonanță mecanică.

Principalele tipuri de aplicații ale actuatorilor piezoelectrice și electrostrictivi precum și institutele de cercetare majore unde s-au dezvoltat acestea sunt prezentate în Fig.3.39.

Device	Research Institute	Application	Driving Control	Strain
High-sensitive interferometry	Sophia Univ.	Optical	Servo	Rigid
Deformable mirror	Tokyo Inst. Tech., Sophia Univ.	Optical	Servo	Rigid
Microscope stage	NBS(USA)	Optical	Servo	Rigid
Ultraprecision guide mechanism	Hitachi	Mechanical	Servo	Rigid
Cutting-error compensation actuator	Tokyo Inst. Tech., Sophia Univ., Hitachi	Mechanical	Servo	Rigid
Swing CCD image sensor	Toshiba	Optical	On/off	Rigid
Microangle adjusting device	Sophia Univ., Toshiba	Optical	On/off	Rigid
Piezoelectric relay	PEPD(USA), Omron	Mechanical	On/off	Rigid
Ink jet	NEC, etc.	Mechanical	On/off	Rigid
Ultrasonic surgical knife	Tokyo Inst. Tech.	Energy transfer	ac	Resonating
Piezoelectric pump	Phys. Internation(USA) Misuzu-Erie	Energy transfer	ac	Resonating
Ultrasonic motor	IBM(USA), Shinsei Kogyo, Hitachi Maxell, Matsushita	Optical/mechanical	ac	Resonating

Fig.3.39 Aplicații ale actuatorilor piezoelectrice și electrostrictivi (Tuller, 2002)



## 4. Polimeri cu memoria formei

### 4. POLIMERI CU MEMORIA FORMEI

#### 4.1 Fenomenul de memoria formei la polimeri

Termenul de polimer se referă la o moleculă mare obținută prin adăugarea mai multor unități moleculare (monomeri). Monomerii se leagă împreună pentru a rezulta un polimer cu masă moleculară mare. În unii polimeri unitățile monomerice fundamentale sunt diferite și se numesc copolimeri.

Polimerii cu memoria formei sunt o clasă nou-apărută de polimeri activi care au capacitatea de a adopta două forme diferite. Fenomenul de memoria formei la polimeri rezultă prin combinarea morfologiei polimerilor cu procedeele specifice de prelucrare. Printr-o prelucrare convențională, cum ar fi extrudarea sau injectarea în formă, polimerului i se imprimă o formă permanentă, B. Apoi, prin intermediul unui proces numit "programare", polimerului i se imprimă o formă temporară A, care este fixată. La aplicarea unui stimul extern, polimerul își redobândește forma inițială permanentă, B. Ciclul de programare și recuperare poate fi repetat de mai multe ori, cu diferite forme temporare, în ciclurile următoare. În comparație cu AMF, unde se aplică tratamentul termomecanic de educare, ciclul programare-recuperare la polimerilor poate avea loc în intervale mult mai scurte de timp iar viteza de deformare poate fi mult mai mare.

Mecanismul efectului de memoria formei indus termic este ilustrat în Fig.4.1.

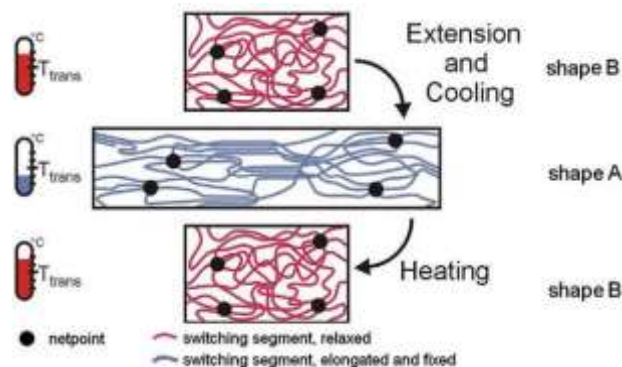


Fig.4.1 Mecanism molecular al efectului de memoria formei indus termic.  $T_{trans}$  = temperatura de tranziție legată de transformarea de fază

Polimerii cu memoria formei au *rețele elastice* care includ

- ❑ *puncte de legătură* (segmente dure) care sunt sensibile la stimuli
- ❑ *segmentele de comutație* (comutatori moleculari) care sunt elementele executive.

*Punctele de legătură* determină forma permanentă a rețelei polimerice și pot avea natură chimică (legături covalente), sau fizică (interacțiuni intermoleculare).

Reticularea fizică sau chimică se poate obține la un polimer a cărui morfologie constă din cel puțin două domenii segregate. De exemplu, în cazul copolimerilor:

- ❖ domeniile legate de temperaturile de transformare mai ridicate,  $T_{perm}$ , acționează ca puncte de legătură (segmentul dur)
- ❖ lanțurile covalente cu temperatură de tranziție mai scăzută,  $T_{trans}$ , acționează ca și comutatori moleculari (segmente de comutație).

Dacă temperatura de lucru este mai mare decât  $T_{trans}$ , atunci domeniile de comutație sunt flexibile, ceea ce duce la un comportament elastic al rețelei de polimeri. Dacă polimerul a fost deformat în prealabil prin aplicarea unei tensiuni externe, el revine la forma inițială odată ce tensiunea externă este îndepărtată. Pentru a prezenta *funcționalitate de memoria formei*, rețeaua polimerică trebuie să fie fixată temporar, într-o stare deformată, în anumite condiții de mediu, relevante pentru a anumită aplicație. Aceasta impune condiția ca *segmentele de lanțuri deformatate*, aflate sub efectele unei tensiuni externe, să fie *împiedicate, în mod reversibil, să respireze* și pentru îndeplinirea acestei condiții, este necesară formarea unor *puncte de rețea*

*reversibile*, care să îndeplinească rolul de comutatoari moleculari (Ex.: *cromofori*).

**Punctele de rețea** pot fi formate prin interacțiuni fizice sau prin legături covalente. Reticularea fizică poate fi obținută prin vitrificarea sau cristalizarea domeniilor legate de  $T_{trans}$ . Aceste domenii de comutație pot fi formate fie prin segmente de legături covalente care determină, ele însele, comportamentul elastic, fie prin segmente laterale (secundare) a căror agregare *poate preveni* în mod temporar, *re-spiralarea*.

Reticularea covalentă reversibilă este obținută prin atașarea grupurilor funcționale la segmentele de tip lanțuri covalente.

Majoritatea polimerilor cu memoria formei utilizează căldura drept stimul. Sub efectul căldurii se produce clivajul indus termic al legăturilor suplimentare. În cazul legăturilor de natură chimică  $T_{trans}$  poate corespunde temperaturii de tranziție vitroasă,  $T_g$ , sau temperaturii de topire,  $T_m$ .

- tranziția vitroasă se poate extinde pe un interval mai larg de temperatură;
- topirea se produce pe un interval termic relativ redus.

Polimerii cu memoria formei sunt cuantificați prin intermediul încercărilor mecanice ciclice. Cum principalii stimuli sunt de natură termică sau luminoasă, au fost dezvoltate proceduri de încercare mecanică, termo- sau fotomecanică.

Pentru fiecare număr de cicluri,  $N$ , sunt determinați trei parametri:

- *viteza de fixare a deformației*,  $R_f$ , cuantifică capacitatea de a fixa o deformație mecanică  $\epsilon_m$ , care poate duce la obținerea unei forme temporare,  $\epsilon_u(N)$ ;
- *viteza de recuperare a deformației*,  $R_r$ 
  - cuantifică capacitatea de restaura deformația mecanică a formei permanente  $\epsilon_p(N)$  după aplicarea unei anumite deformații mecanice  $\epsilon_m$ ,
  - stabilește raportul dintre variația deformației din timpul efectului de memoria formei,  $\epsilon_m - \epsilon_p(N)$  și variația deformației din timpul programării  $\epsilon_m - \epsilon_p(N-1)$ .
- *temperatura de comutație*,  $T_{switch}$ .

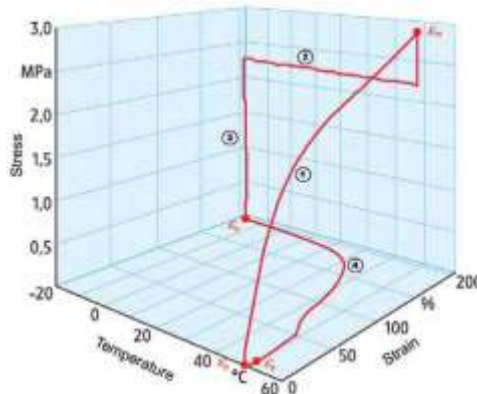
Este evident că  $R_r$  și  $R_f$  ar trebui să fie 100 %, în mod ideal.

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m} \quad (4.1)$$

$$R_r(N) = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p(N)}{\epsilon_m - \epsilon_p(N-1)} \quad (4.2)$$

Într-un ciclu tipic de programare controlată prin tensiune, proba este alungită până la  $\epsilon_m$ , conform **Fig.4.2**, în timp ce comuatorii moleculari sunt deschiși (pasul 1) prin:

- încălzire până la temperatura  $T_{high}$  de deasupra  $T_{trans}$  la materialele cu memoria formei cu efect indus termic;
- iradiere cu o lungime de undă corespunzătoare,  $\lambda_1$ , pentru a produce clivajul legăturilor fotosensibile, la materialele cu efect indus prin lumină.



**Fig.4.2** Diagramă tipică tensiune-deformație-temperatură (primul ciclu) al unui polimer termoplastice cu memoria formei, cu efect de memorie indus termic. Pasul 1 al experimentului este controlat prin deformație iar pașii 2 până la 4, urmați de începutul celui de-al doilea ciclu, sunt controlați prin tensiune

## 4. Polimeri cu memoria formei

---

### 4.2 Clasificarea polimerilor

Polimerii pot fi clasificați după următoarele criterii: (i) sursa de obținere; (ii) tipul reacției de formare; (iii) compoziția chimică; (iv) comportarea la temperaturi înalte; (v) comportarea față de solvenți și (vi) proprietățile termomecanice.

1. După sursa de obținere, polimerii pot fi:

- naturali (cauciucul natural, celuloza, etc.);
- sintetici (polietilena, polistirenul, cauciucul sintetic, etc.).

2. După tipul reacției de formare se deosebesc:

- polimerizate – compuși formați prin reacții de polimerizare;
- policondensate – compuși formați prin reacții de policondensare.

3. În funcție de compoziția chimică:

- polimeri organici, care conțin în catena principală numai atomi de carbon, sau atomi de carbon și oxigen, azot, sulf sau fosfor; de exemplu, polietilenglicolul;
- polimerii anorganici, ce nu conțin carbon în catena macromoleculara (principală).

4. După modul de comportare la temperaturi înalte și față de solvenți, polimerii se grupează, de asemenea, în două clase:

- polimeri termoplastici, care se înmoaie la temperatura înaltă (devin plastici) și apoi se topesc, iar în contact cu unele lichide se dizolvă;
- polimeri termorigizi (termoreactivi), care nu devin plastici și nu se topesc la temperaturi înalte și nu se dizolvă în solvenții obișnuiți dar se pot umfla.

Dintre compușii macromoleculari uzuali:

polietilena, policlorura de vinil etc., sunt termoplastice, fenoplastele, glicolii etc, sunt produse termorigide.

Pentru desemnarea polimerilor termorigizi se utilizează termenul de rășini. De exemplu, "rășini fenolice" sau "rășini epoxidice", dar nu "rășini olefinice", deoarece polimerii fenolici și epoxidici sunt polimeri termorigizi, în timp ce cei olefinici sunt termoplastici.

După proprietățile termomecanice, polimerii se grupează în:

- 1 - elastomeri – compuși cu proprietăți înalte elastice care se pot prelucra sub forma de cauciucuri;
- 2 - plastomeri – compuși care se pot prelucra ca materiale plastice;
- 3 - polimeri pentru fibre (și fire) – compuși care se pot prelucra sub formă de fibre (și fire) cu rezistență mecanică apreciabilă;
- 4 - lacuri – compuși care se pot depune pe suporturi sub formă de peliculă subțire

### 4.3 Mecanisme ale fenomenului de memoria formei la polimeri

Anumiți monomeri prezintă fenomenul de memoria formei. Mecanismul este complet diferit față de cel al aliajelor metalice.

Un polimer tipic cu memoria formei mecanice este cauciucul, el se alungește de mai multe ori sub tensiune și revine imediat la forma inițială la îndepărtarea acesteia.

Cauciucul este elastic la temperatura camerei iar la temperaturi scăzute ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) elasticitatea este pierdută. Atunci când cauciucul alungit este răcit la  $-196^{\circ}\text{C}$ , forma alungită este fixată și niciodată nu mai revine la forma inițială, dacă temperatura nu depășește  $T_v$  (temperatura tranziției vitroase = de vitrifiere, fiind notată și cu  $T_g$ ).

Acest fenomen a fost asimilat cu hibernarea (*elasticitate hibernată*).  $T_g$  este definită ca fiind temperatura deasupra căreia elasticitatea unui polimer rigid prezintă comportare ca un cauciuc

#### Fig.4.3.

Odată cu încălzirea peste  $T_v$  ( $T_g$ ) segmentele de lanț polimeric înghețat devin mobile și panta curbei volum-temperatură se modifică. Atunci când temperatura crește peste  $T_v$  deformația este eliberată și polimerul revine din nou la forma originală.

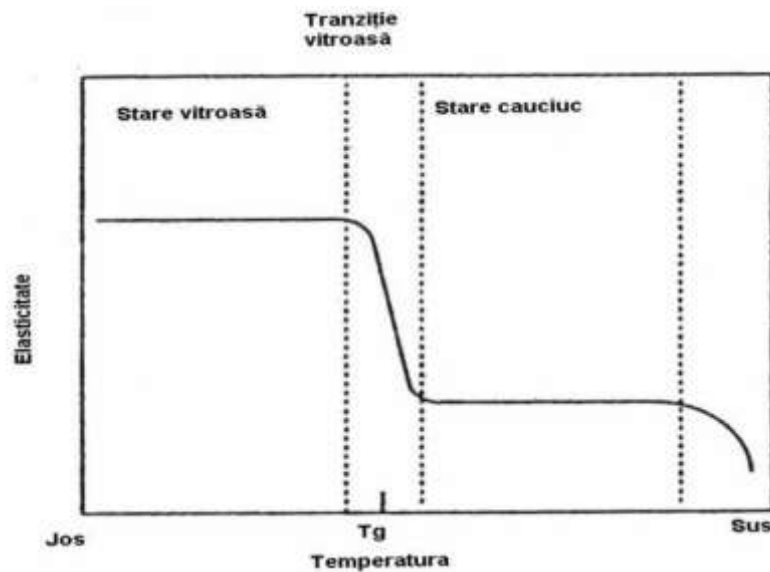


Fig.4.3 Dependența de temperatură a elasticității polimerilor organici

La cauciuc o rețea polimerică tridimensională memorează forma inițială și interacțiunile dintre lanțuri în stare vitroasă fixează forma în stare de tranziție. Polimerii organici cu memoria formei (M.F) au avantajul de a fi ușori, ieftini, au posibilitatea controlului ușor al temperaturii de revenire și a variațiilor de culoare.

Efectul de memoria formei poate fi controlat nu doar prin încălzire ci și prin lumină și reacții chimice. Deși polimerii au astfel de avantaje, utilitatea lor practică este limitată, motivul principal este că polimerilor le lipsesc tensiunile de recuperare care sunt mult mai mici (aprox. 1/100) decât cele ale aliajelor metalice. O comparație între proprietățile polimerilor și cele ale aliajelor cu memoria formei este prezentată în **Tab.4.1**.

Tab. 4.1 Diferite proprietăți fizice ale polimerilor și aliajelor cu memoria formei (A.M.F.)

Proprietatea fizică	Polimeri	Aliaje metalice
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	0,9-1,1	6-8
Deformație, %	250-800	6-7
Temperatura de recuperare, °C	25-90	-10-100
Forța necesară pentru deformație, N	10-30	500-2000
Tensiune de recuperare, MPa	10-30	1500-3000

Mecanismele efectului de memoria formei (E.M.F.) ale polimerilor sunt clasificate astfel, după natura stimulului extern:

#### **Cazul I (Termic)**

Forma inițială, controlată prin încălzire, se obține din pulbere polimerică sau pelete prin turnare în formă. Dacă este necesar se efectuează consolidarea prin adăugare de agenți de consolidare sau prin radiație, apoi forma este modificată sub tensiune la o temperatură situată în vecinătatea sau deasupra lui  $T_v$  sau  $T_m$ .

$T_v$  = temperatură de vitrifiere

$T_m$  = temperatură de înmuiere

#### **Cazul II (Radiant)**

Forma polimerului este controlată în mod reversibil prin reacții foto sau electrochimice ale polimerului. Forma inițială este obținută prin consolidarea lanțurilor de polimer, ca în cazul I.

## 4. Polimeri cu memoria formei

### Cazul III (Chimic)

Forma polimerului este controlată reversibil de reacțiile chimice ale acestuia.

#### 4.4 Efectul de memoria formei activat prin radiații luminoase

Unele molecule sunt transformate sub iradiere în alți izomeri care revin la starea inițială la activare ulterioară termică sau fotochimică. Reacția corespunzătoare se numește *fotocromică*. Schema din **Fig.4.4** (descrisă și în Fig.1.7) ilustrează câteva reacții fotochimice, cromice în care sunt incluse:

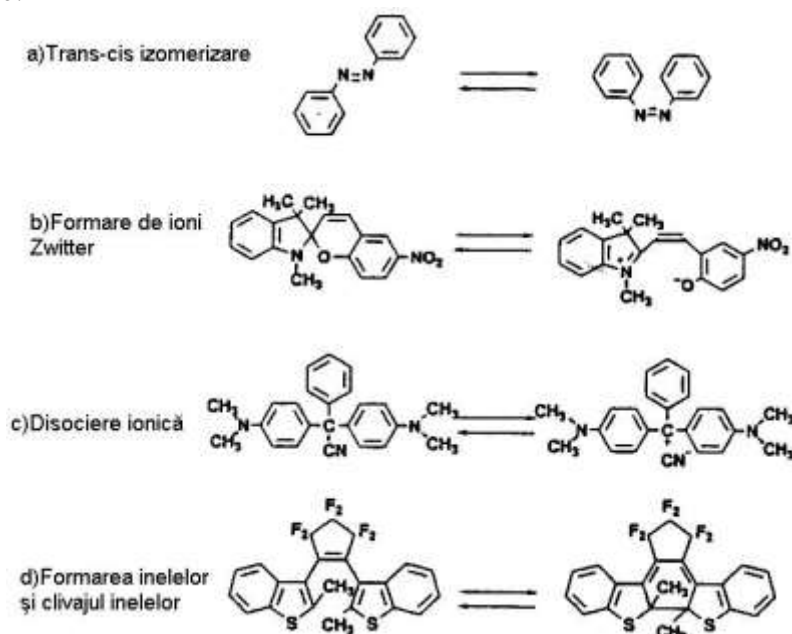


Fig.4.4 Ilustrarea mecanismelor a 4 reacții fotocromice, care stau la baza efectului de memoria formei activat prin radiații luminoase, la polimeri

- trans – cis izomerizarea;
- formare de ioni Zwitter;
- disocierea ionică;
- formarea inelelor și clivajul inelelor.

Aceste reacții sunt totdeauna inițiate de modificări ale proprietăților fizice și chimice cum ar fi momentul dipolar și structura geometrică. Aceste modificări induc variații de formă ale polimerilor în care sunt încorporați *cromofori* (comutatori moleculari).

În continuare sunt prezentate câteva exemple reprezentative ale efectului de memoria formei activat prin radiații luminoase.

#### A. Film și țesătură polimerică fotosensibile

Cel mai simplu exemplu este un polimer care are **legături duble de azot** drept agenți de **consolidare spațială**, Fig.4.5 și 4.6.

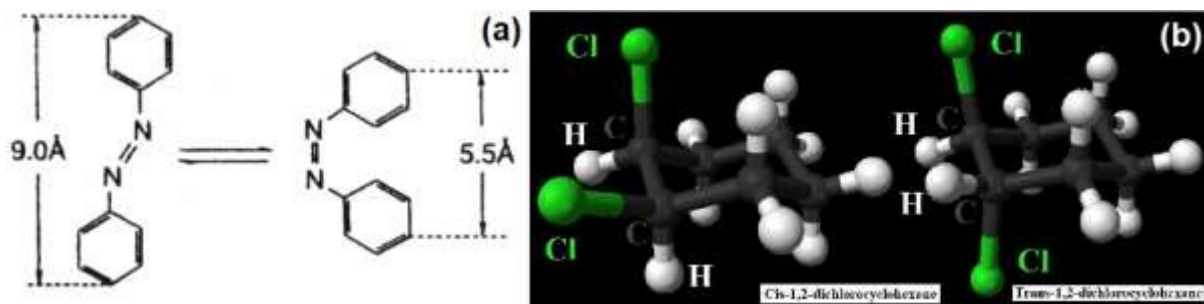


Fig. 4.5 Trans- cis fotoionizarea azobenzenului: (a) variația formei; (b) variația direcționalității



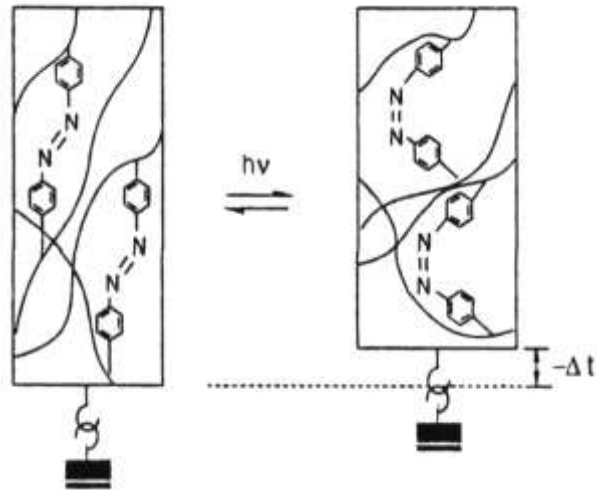


Fig.4.6 Ilustrarea schematică a reacției fotocromice a unui fir de polimer contractabil

Legăturile duble de azot se transformă:

- forma trans → forma cis, iradiere cu ultraviolete ( $\lambda_1 = 365 \text{ nm}$ ) → contracție 0,26%;
- forma cis → forma trans, iradiere cu lumină din spectrul vizibil ( $\lambda_2 = 436 \text{ nm}$ ) → alungire 0,16%.

Fig.4.7 prezintă această succesiune de contracție-alungire. În întuneric, filmul a revenit la forma inițială.

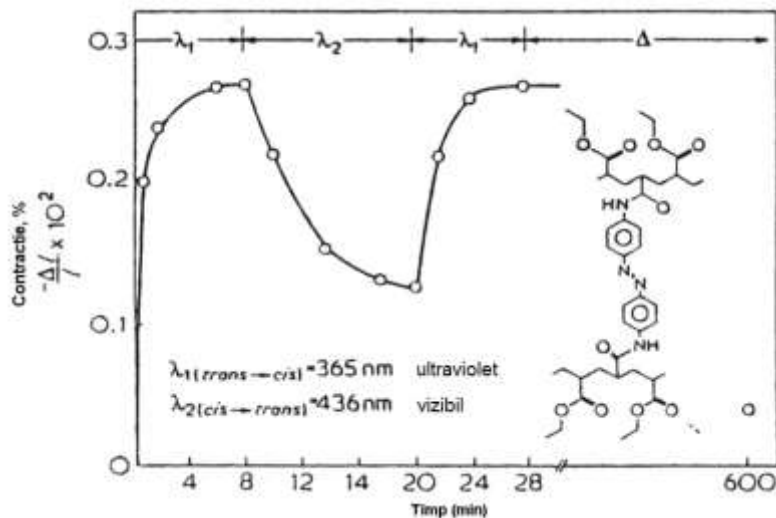


Fig.4.7 Modificări de formă reversibile fotostimulate ale rețelei poli(etilacrilatului) cu consolidări de azobenzen

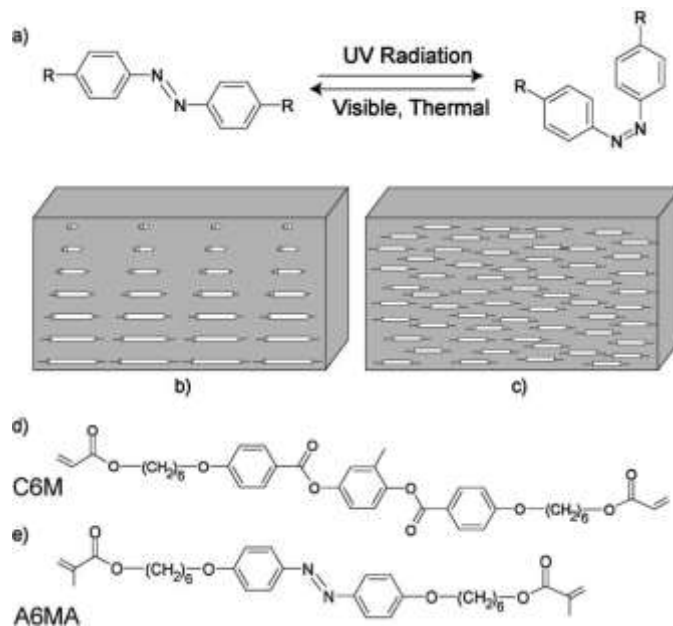
Principala performanță a actuatorilor este capacitatea de a efectua lucru mecanic util. La polimeri, însă, există o anumită *dificultate* de a păstra atât forța generată cât și deformația la valori ridicate. În general, polimerii suportă deformații mari dar nu pot dezvolta forțe ridicate iar cei rezistenți nu pot fi deformați. O metodă mai nouă de maximizare a deformațiilor recuperate prin EMF, la polimerii cu module ridicate de elasticitate, se bazează pe *principiul alinierii deformațiilor*. În acest caz există un sistem ordonat de molecule care se contractă pe direcția de aliniere și se dilată pe o direcție perpendiculară, atunci când este adus într-o stare de ordonare scăzută. În urma producerii unei tranziții nematic (stare intermediară între cristalin și amorf) → izotrop, ordinea rețelei consolidate spațial este redusă la zero, ceea ce permite *generarea unor deformații foarte mari*. Aceste variații ale ordinii rețelei consolidate spațial pot fi controlate prin radiații sau temperatură. În cazul azobenzenului, în urma activării cu radiații luminoase, se produce fotoizomerizarea E-Z. Starea E este de energie scăzută și are moleculele

## 4. Polimeri cu memoria formei

sub formă de tip bară, aliniată. După iradierea cu UV, moleculele trec în starea Z, încovoiată, ceea ce reduce ordinea globală a sistemului nematic (aflat în stare mezomorfă, aliniată la mare distanță) (Harris, 2005).

Dacă se aplică radiații cu lungime de undă mai mare, grupurile tind să revină la starea E, mai stabilă.

Într-un sistem polimeric, aceste molecule sunt utilizate pentru a genera variații ale ordinii controlate prin intermediul lungimii de undă și pentru a induce deformațiile macroscopice asociate. La filmele polimerice, care conțin rețele cu module de elasticitate ridicate, s-au dezvoltat gradienti de orientare ce asigură condiții de aliniere în urma cărora cele mai mici *diferențe de dilatare* se transformă în *deformații mari de încovoiere*, conform principiului ilustrat în **Fig.4.8**.

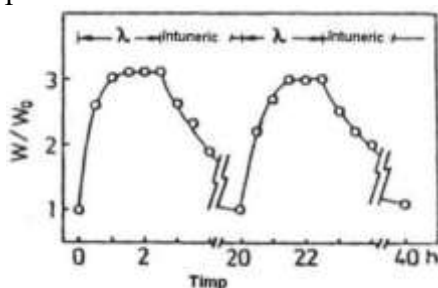


**Fig.4.8** Mecanismul EMF activat prin radiații, la azobenzen: (a) izomerizarea între formele E, de tip bară și Z, încovoiată, în urma expunerii la tradiții UV; (b) alinierea răsucită a moleculelor E; (c) alinierea uniaxială a moleculelor E în timp ce moleculele Z tind să acționeze ca impurități, reducând ordinea totală; (d) C6M este puternic ramificat spațial și acționează ca element mesogen-gază (cu caracteristici solid-lichid); (e) A6MA este puternic ramificat spațial și reacționează la radiații UV (Harris, 2005)

### B. Geluri polimerice fotosensibile

Există anumite catene de exemplu *trifenilmetanleucohidroxid* sau leucociamid care se disociază în perechi de ioni, prin foto iradiere și se recombina la întuneric. Gelurile au fost păstrate în apă o durată suficientă care să le permită hidroliza și atingerea unei stări de echilibru. S-a determinat variația de greutate indusă prin lumină ultravioletă.

Un gel sub formă de disc (10 mm diametrul și 2 mm grosime) cu reziduuri de 3,7 moli % *trifenilmetan leucohidroxid* a prezentat o dilatare fotostimulată în apă ca în **Fig.4.9**.



**Fig.4.9** Variația reversibilă fotostimulată, de formă, a unui gel poliacrilamidic cu grupări *trifenilmetanleucohidroxid*, în apă la 25°C și  $\lambda=270$  nm

La iradiere ultravioletă gelul se umflă (absorbând apa) și își mărește greutatea relativă ( $w/w_0$ ). Gelul se contractă în întuneric înapoi până la greutatea inițială în timp de 24 ore, eliminând apa absorbită.

Ciclurile de dilatare și contracție s-au repetat de mai multe ori. Înlocuind radicalii hidroxid cu "cianid", gelul și-a mărit greutatea de 10 ori și lungimea de 2 ori. Iradiind o singură parte a unei bare de gel leucocianid, a rezultat încovoierea acesteia. În întuneric, bara din gel revine la forma inițială, dreaptă. Iradiind gelul cu două spoturi diferite s-a obținut o încovoiere dublă. Forma gelului poate fi controlată după dorință, prin pornirea sau oprirea iluminării. Dilatarea gelului poate fi interpretată astfel: La fotoiradiere leucoderivații din lanțul polimeric disociază în ioni. Formarea ionilor, a cationilor ficși și a anionilor liberi, produce o diferență de presiune osmotică între gel și soluția exterioară (apa) și acest efect osmotic se consideră a fi responsabil pentru dilatarea gelului.

### C. Rețele polimerice adiționate

O altă soluție de imprimare a fotosensitivității constă din introducerea unor segmente de comutație alcătuite din acid cinamic (CA) sau acid acetic de cinamiliden (CAA). La iradiere, cu anumită lungime de undă, se produce o reacție de cicloadiție între două astfel de segmente de comutație, ceea ce duce la apariția unor inele de ciclobutan, ducând în final la *consolidarea spațială*. Iradierea cu altă lungime de undă duce la clivajul legăturilor nou-formate.

Forma permanentă este determinată prin consolidarea spațială a unei rețele polimerice amorse. În ciclul de programare polimerul este mai întâi alungit, ducând la deformarea și răsucirea segmentelor. Apoi, rețeaua este iradiată în ultraviolet cu lungimea de undă  $\lambda > 260$  nm, ceea ce creează noi puncte de rețea covalentă care fixează formă alungită temporară. Forma permanentă este recuperată prin iradierea în UV cu lungimea de undă  $\lambda < 260$  nm, prin clivajul legăturilor spațiale, conform Fig.4.10.

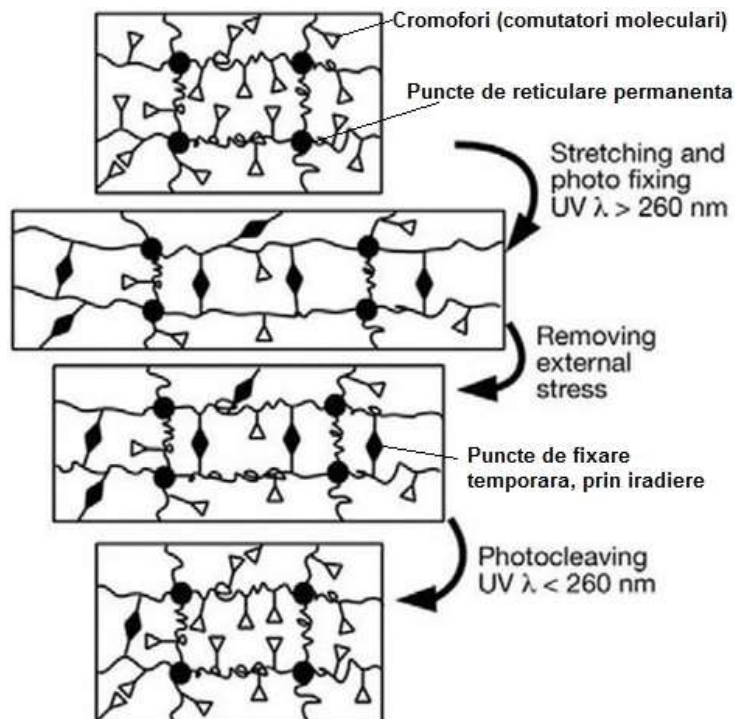


Fig.4.10 Mecanismul molecular al efectului de memoria formei indus prin radiații luminoase într-o rețea polimerică adiționată. Cromoforii (triunghiuri goale) sunt adiționați în rețeaua permanentă a polimerului (cercuri pline, legare reticulară permanentă). Legăturile fotoreversibile (romburi pline) sunt formate în timpul fixării formei temporare prin iradiere cu lumină ultraviolet (UV) cu anumită lungime de undă.

Recuperarea formei este realizată prin iradiere cu UV cu altă lungime de undă

## 4. Polimeri cu memoria formei

Capacitatea de a controla de la distanță generarea de lucru mecanic, cu viteză și precizie ridicată, conferă polimerilor fotosensibili posibilitatea de a deveni elementele-cheie ale dispozitivelor inteligente ale viitorului. Utilizarea luminii ca stimul de comandă și control a fost accelerată și prin dezvoltarea recentă a dispozitivelor cu laser. În Fig.4.11 sunt prezentate o serie de exemple de conversie a luminii în lucru mecanic.

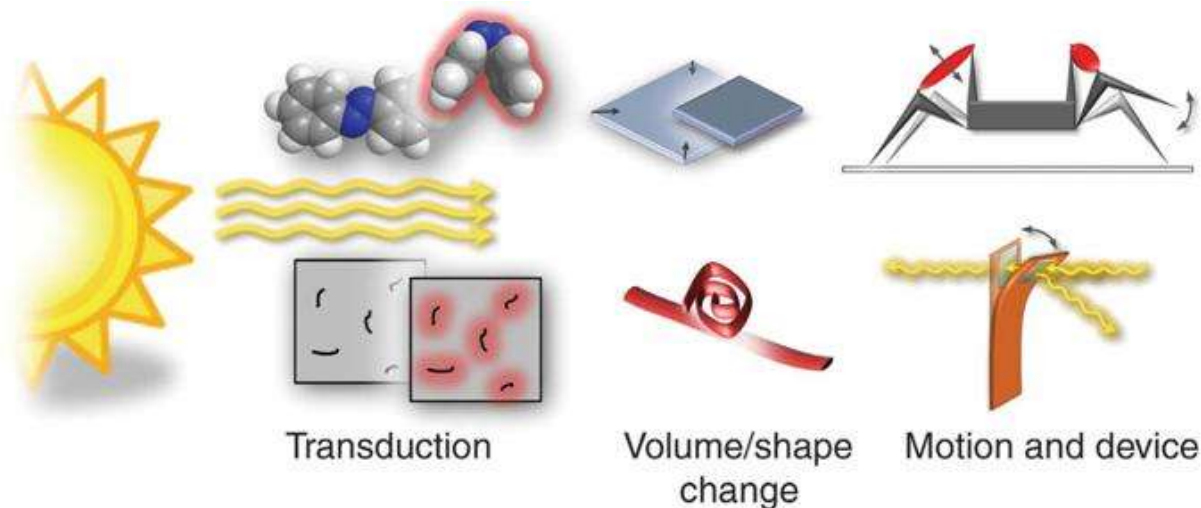


Fig.4.11 Conversia luminii în lucru mecanic. Fotonii emiși de o sursă de lumină și absorbiți de un material fotosensibil pot produce mișcare mecanică fie prin: (a) transformarea reversibilă a structurii fie prin (b) creșterea locală de temperatură prin intermediul unei descompuneri ne-radiante. Când aceste procese moleculare sunt amplificate până la producerea unor modificări de formă macroscopică sau de volum, lucrul mecanic sau mișcarea, care rezultă în urma acestor modificări pot fi integrate într-o serie întreagă de dispozitive telecomandate, cum ar fi roboții sau oglinzile

Caracteristicile intrinseci esențiale generării de lucru mecanic:

- eficiența de a transforma diverse forme de energie, una într-alta;
- variațiile modulului de elasticitate;
- rezistența mecanică;
- parametrii care cuantifică variațiile de formă.

La dispozitivele inteligente viteza de reacție, forța și cursa dezvoltată depind de soluția constructivă.

Potențialul remarcabil al dispozitivelor acționate prin fluxuri de fotoni este strâns legat de capacitatea de a genera lucru mecanic. Transformările locale induse de fluxurile de fotoni trebuie canalizate pentru dezvoltarea cât mai eficace a lucrului mecanic util.

Această triplă interacțiune dintre caracteristicile intrinseci ale materialului — geometria dispozitivului inteligent — soluția inginerescă aplicată definește ansamblul de avantaje și dezavantaje ale polimerilor fotosensibili în rândul materialelor inteligente.

Fig.4.12-14 prezintă o serie de nomograme pentru alegerea și clasificarea actuatorilor din materiale inteligente.

Avantajele sistemelor acționate prin polimeri fotosensibili sunt: (i) greutate redusă, (ii) cursă mare și (iii) potențialul de a dezvolta frecvențe mari de reacție. Acestea calități le plasează în partea dreaptă-sus a Fig.4.12 și în cadranele din partea stângă-sus din Fig.4.13 și 4.14 (reprezentate pe fond alb).

Dintre polimerii fotosensibili, rețelele de cristale lichide de azobenzen pot dezvolta curse și frecvențe ridicate și au mase relativ reduse ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  kg). În plus, aceste rețele de cristale lichide prezintă avantajul controlului simplificat, prin intermediul unei lămpi, a unui sistem de lasere sau a fibrelor optice, care se pot aplica atât la nivelul micropârghiilor cu mărimi de ordinul mm cât și la nivelul tijelor cu mărimi de ordinul  $\mu\text{m}$ .



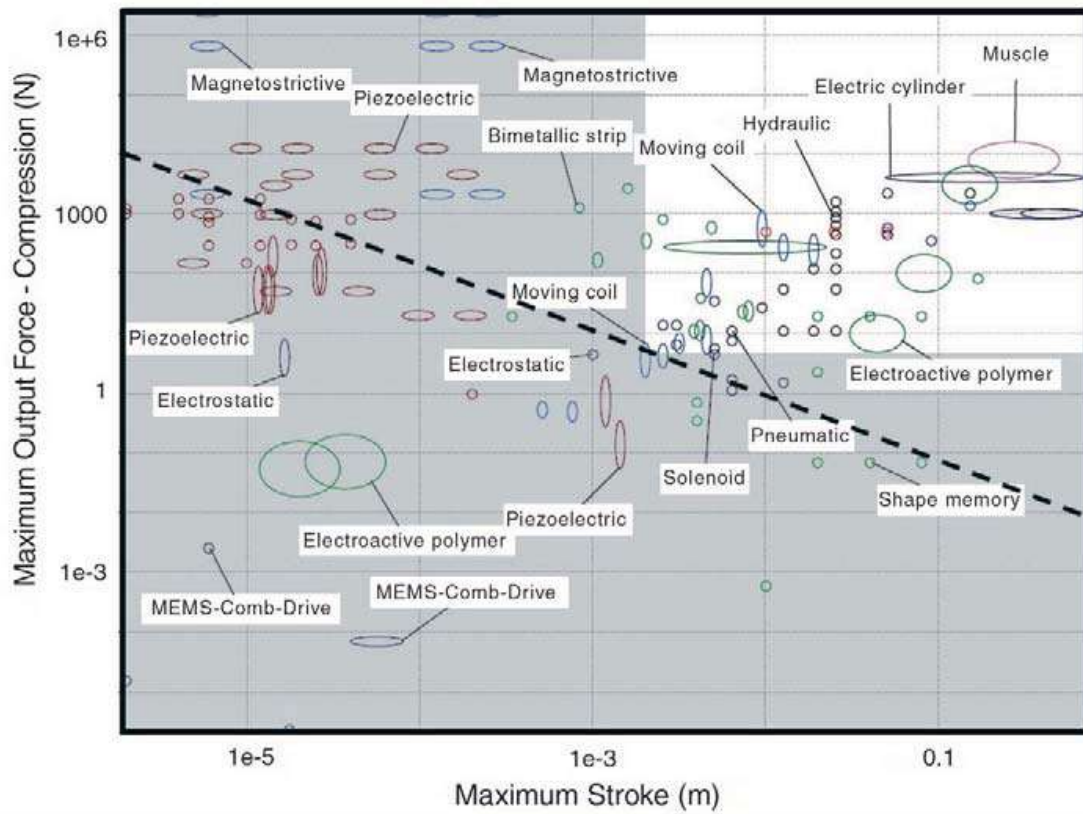


Fig.4.12 Alegerea și clasificarea actuatorilor după forța dezvoltată în funcție de cursa maximă (pe diagonală = capacitatea de a dezvolta un lucru mecanic de 0.01 Nm).

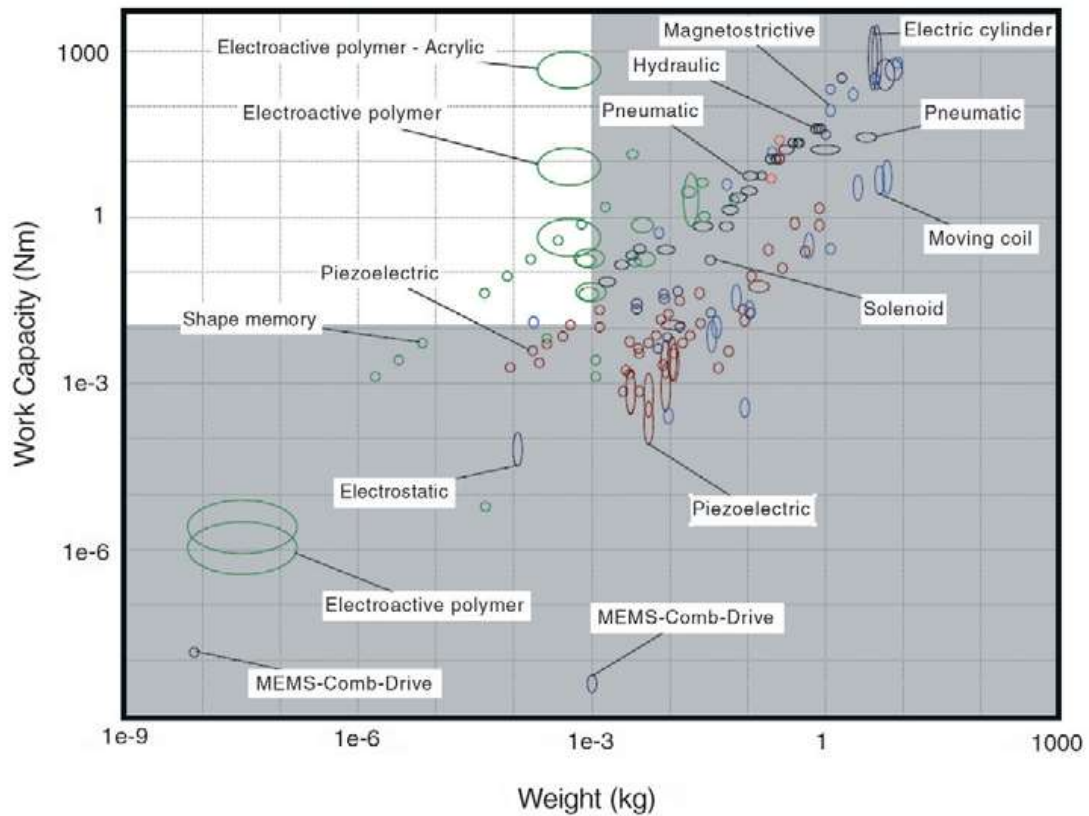


Fig.4.13 Alegerea și clasificarea actuatorilor după capacitatea de dezvoltare a lucrului mecanic în funcție de masă



## 4. Polimeri cu memoria forme

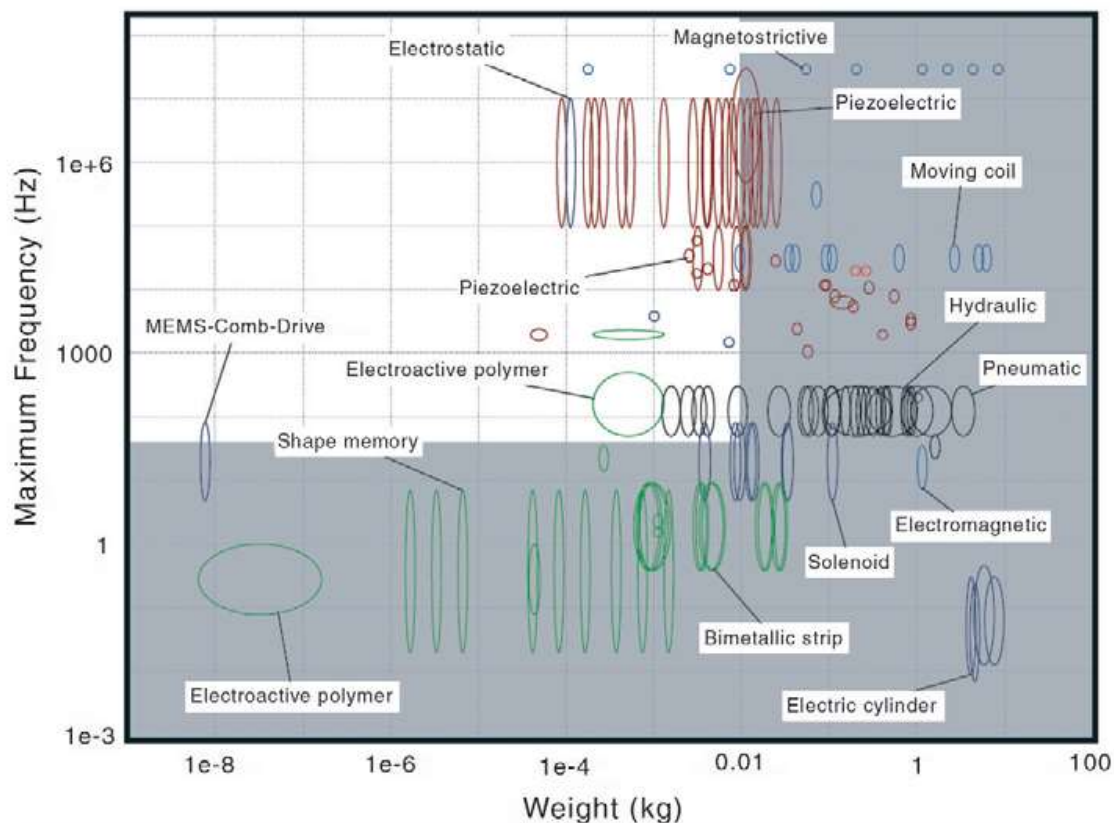


Fig.4.14 Alegerea și clasificarea actuatorilor după frecvența maximă de reacție în funcție de masă. Au fost prezentați actuatori cu mase reduse și frecvențe de reacție de peste 50 Hz

### 4.5 Efectul de memoria formei activat chimic

Când polimerii conțin *grupări reactive*, forma lor poate fi modificată și prin reacții chimice. Cei mai intens studiați sunt *polielectrolitiții*, care disociază în ioni prin schimbarea pH-lui. Când acești polimeri sunt legați unul de altul prin agenți de consolidare, rețeaua polimerică formează un gel sau un film care își modifică forma la adăugarea de *acid* sau de *bază* în apă.

**Fig. 4.15** prezintă variația reversibilă de formă a unui film de acid poliacrilic prin adăugare alternativă de *acid* sau de *bază*. Contrația produsă de acid/ alungirea produsă de bază poate fi liberă sau generatoare de lucru mecanic.

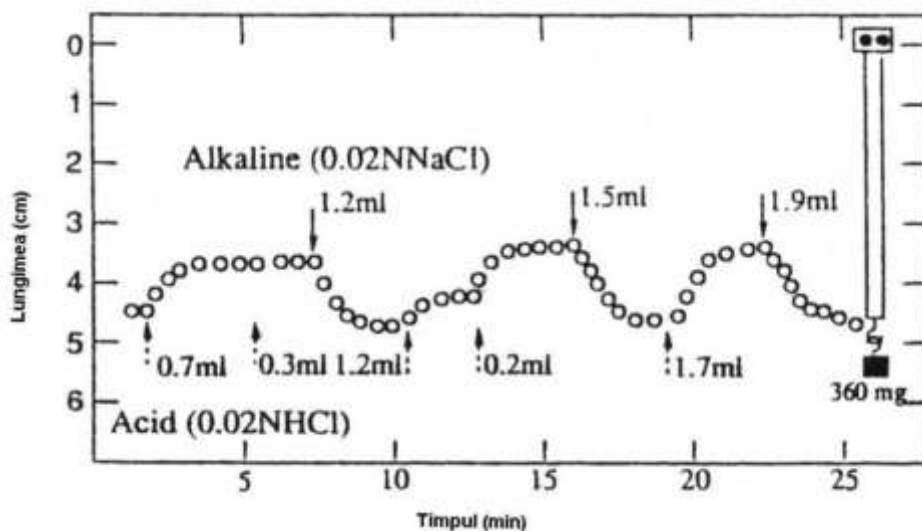


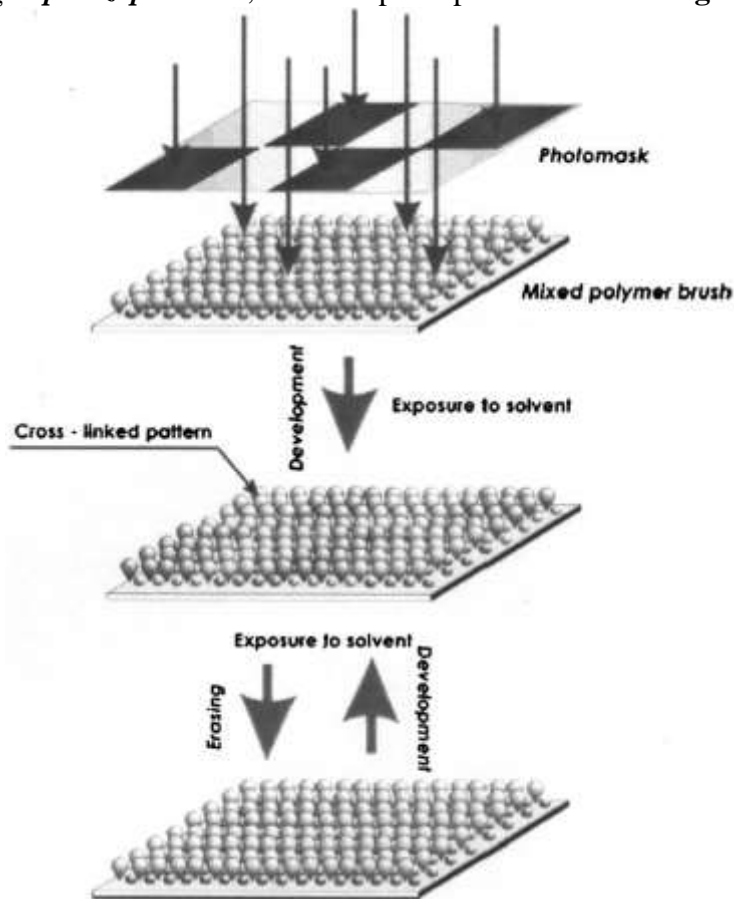
Fig.4.15 Modificări de formă ale unui film de acid poliacrilic prin adăugarea alternativă de *acid* (HCl) sau *bază* (NaCl) în apă

Lungimea inițială a filmului este de 5cm, masa de 350mg iar sarcina aplicată de sarcină 360g (adică 3,5N). Filmul se contractă până la 1 cm prin adăugare de HCl 0,02n și se alungește din nou, până la forma inițială, prin adăugarea de NaCl. Ciclurile pot fi repetate până la 2000 de ori.

Dacă supunem gelurile la acțiune mecanică, forța de contracție ar trebui să fie mare. Pentru a realiza o forță de contracție ridicată a gelului, acesta trebuie să conțină un număr mare de rețele de consolidare sau să conțină o structură chimică rigidă.

Pentru a dezvolta forțe mai mari, o fibră de poliacrilonitril a fost *peroxidată și hidrolizată în soluția alcalină*. S-a obținut o umflare puternică și o contracție în *soluția acidă* sub o sarcină de 750g/cm<sup>2</sup> (aprox.750 KPa). Variația de lungime a fost în jur de 80% și timpul de reacție, contracție-alungire a fost *sub 20s*. Tensiunea maximă de contracție a fost de 12Kgf/cm<sup>2</sup> aprox. 1,2MPa. Forța de contracție este comparabilă cu cea a unui *mușchi viu* fixat pe un schelet. Pentru a dezvolta forțe de contracție mari este necesar o structură chimică rigidă.

**Polimerii sensibili la stimuli chimici** vor reacționa în mod selectiv la excitațiile externe, rezultatul fiind obținerea așa-numitelor **suprafețe inteligente**. Pentru „scrierea unui astfel de model” se poate utiliza un sistem de „perii polimerice amestecate” rezultate prin combinarea **polivinilpiridinei** și a **poliizoprenului**, conform principiului ilustrat în **Fig.4.16**.



**Fig.4.16** Reprezentare schematică a procesului de fotolitografie cu ajutorul perilor polimerice amestecate

Acest model este format și șters, în mod reversibil, în urma expunerii la un anumit solvent cu anumită valoare a pH-ului. În principiu, pe un substrat de Si, se depune un strat de *glicidoxipropil trimetiloxisilan*, pe care se depune un înveliș de 2,6 nm de poliizopren, rezultând o grosime totală de strat de cca. 5 nm. În urma expunerii selective, caracterul suprafeței se modifică din *hidrofil* în *hidrofob*. Expunerea la toluen va duce la formarea unei suprafețe hidrofobe iar expunerea la apă va cauza apariția unei suprafețe hidrofile, ca urmare a segregării celor doi polimeri.

## 4. Polimeri cu memoria formei

Importanța acestei metode constă în capacitatea de a stoca proprietățile și starea filmului prin producerea polimerizării ulterioare ireversibile, fără distrugerea polimerului. După modelul prezentat în **Fig.4.16**, se aplică o mască pe suprafața tratată, apoi se aplică radiațiile UV care cauzează polimerizarea zonelor expuse, ceea ce înmagazinează morfologia suprafeței (măștii) împiedicând segregarea fazelor. Suprafețele neiradiate își păstrează capacitatea de a reacționa la stimuli externi. De exemplu, după expunerea la etanol atât zonele iradiate cât și cele neiradiate au aceleași proprietăți de umectabilitate.

Însă, după tratarea cu apă acidă, zonele neiradiate au devenit mai *hidrofile* decât zonele iradiate, după cum arată **Fig.4.17**.

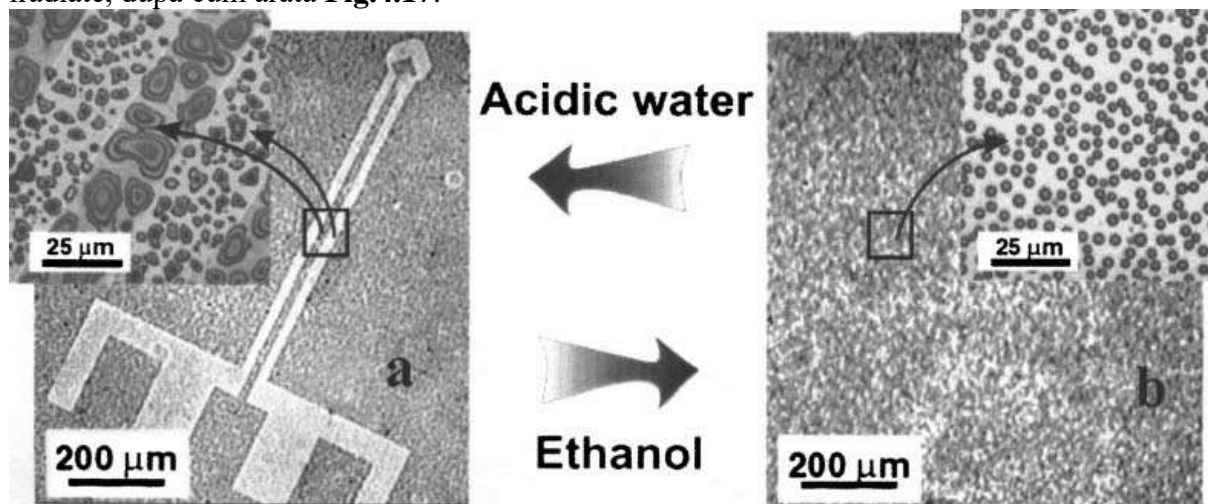
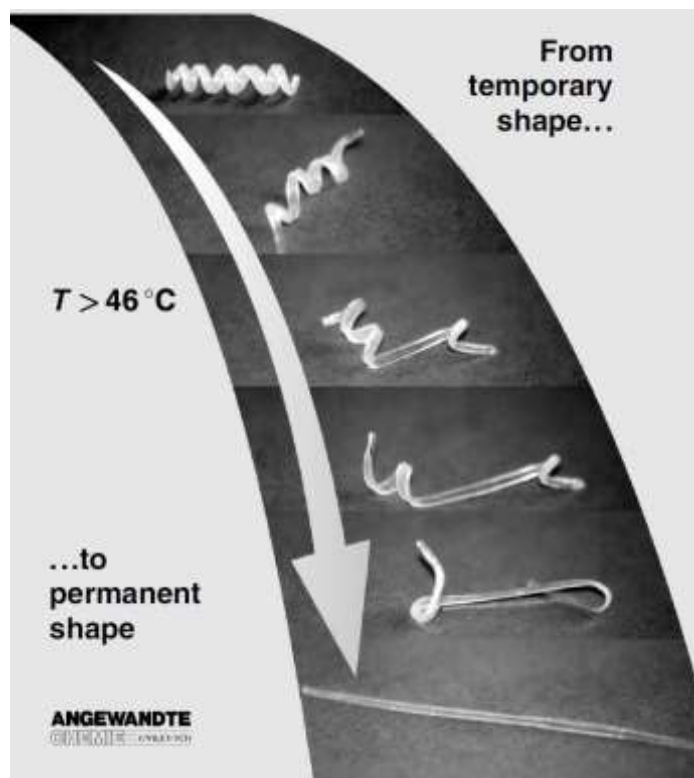


Fig.4.17 Absorbția picăturilor de apă de către peria polimerică de *polivinilpiridinei* copolimerizată cu *poliizopren* în condițiile: (a) creării modelului; (b) ștergerii modelului

### 4.6 Polimeri termoplastici cu memoria formei

Atunci când dezvoltă EMF, un polimer termoplastic cu memoria formei, trece printr-o succesiune de forme intermediare, între forma rece și cea caldă.



În ultimii ani s-au dezvoltat polimerii cu memoria formei (PMF) cu proprietăți superioare aliajelor (AMF). Superioritatea este datorată:

- ❑ prelucrării și ”programării” mai ușoare
- ❑ prețului mai redus
- ❑ deformațiilor recuperabile mai mari
- ❑ timpului de reacție mult mai redus, față de AMF, datorită flexibilității superioare a lanțurilor polimerice în raport cu grăunții cristalini.

Efectul de memoria formei în polimeri a fost obținut pentru prima dată în 1941 prin intermediul unui brevet de invenție:

L.B.Vernon, H.M.Vernon, *Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins*, US Patent 2234993.

Efectul de memoria formei la PMF:

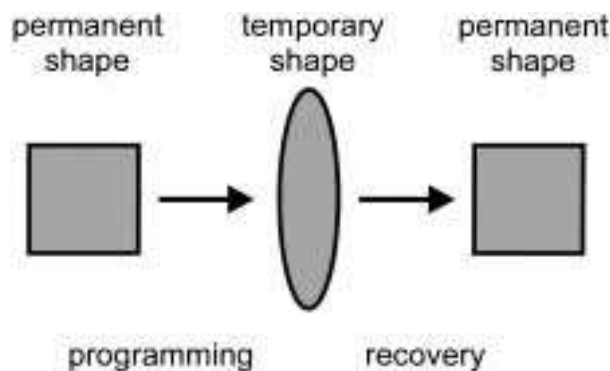
- ❖ nu este legat de o anumită proprietate de material a polimerilor individuali;
- ❖ rezultă dintr-o combinație a structurii și morfologiei polimerilor împreună cu prelucrarea aplicată și cu tehnologia de programare.
- ❖ constă dintr-o deformație macroscopică care depinde de acțiunile combinate ale structurii moleculare, ale morfologiei și ale ciclului termomecanic specific, de încărcare-descărcare.
- ❖ este rezultatul a două procese concurente:
  - tranziția de la comportamentul tip cauciuc (faza cristalină), dominat de energia entropică, la temperaturi înalte la comportamentul sticlos (faza vitrosă inițială), dominat de energia internă la temperaturi scăzute
  - înmagazinarea, prin răcire, a deformației imprimată la temperaturi ridicate, rezultând așa-numita fază sticloasă înghețată.

#### 4.6.1 Efectul de memoria formei activat termic

EMF activat termic nu este legat de o anumită proprietate a unui polimer anume ci este rezultatul combinării mai multor factori:

- ❖ structura polimerului;
- ❖ morfologia polimerului;
- ❖ tehnologia de prelucrare și programare

Comportamentul de memoria formei a fost observat la o largă categorie de polimeri și se bazează pe procesul de programare, descris în **Fig.4.18**.



**Fig.4.18** Reprezentare schematică a EMF indus termic la polimeri. Forma temporară este imprimată prin programare. La încălzirea peste  $T_{trans}$  se obține recuperarea formei permanente (Lendlein, 2002).

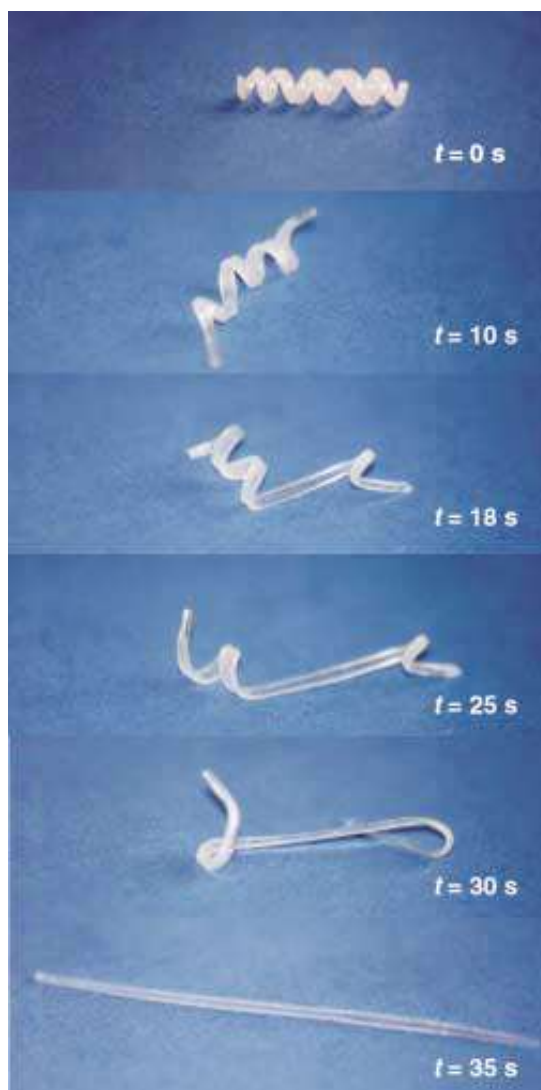
Mai întâi, PMF este prelucrat convențional după care capătă o **formă permanentă**. Apoi este deformat, imprimându-i-se o **formă temporară** care este fixată, prin procesul de programare. Procesul de programare constă fie din încălzirea probei-deformare-răcire fie din tragere la temperatură scăzută (tragere la rece). După programare, forma permanentă rămâne



#### 4. Polimeri cu memoria forme

”înmagazinată” iar proba prezintă forma temporară. Încălzirea probei peste temperatura de transformare  $T_{trans}$  induce EMF, prin care are loc recuperarea forme permanente, înmagazinată. O nouă răcire a PMF, sub  $T_{trans}$ , nu este însoțită de modificare de formă. Însă aplicarea unui nou proces de programare, incluzând deformare mecanică, poate duce la obținerea unei noi forme temporare care nu trebuie, neapărat, să fie identică cu prima.

**Fig.4.19** prezintă evoluția și structura schematică a unui copolimer de polidimetilacrilatcaprolactonă și butilacrilat.



**Fig.4.19** Tranziția de la forma temporară (spirală) la forma permanentă (bară), în cazul unui copolimer de polidimetilacrilatcaprolactonă și butilacrilat în proporție de 50:50. Temperatura de comutație este  $46^{\circ}\text{C}$ . Procesul de recuperare durează 35 s, după o încălzire până la  $70^{\circ}\text{C}$  (Lendlein, 2002).

Forma permanentă a copolimerilor este de bară iar cea temporară, obținută după programare, este de spirală. Sub efectul aerului cald, la  $70^{\circ}\text{C}$ , forma permanentă este recuperată, imediat după depășirea temperaturii  $T_{trans}$ . În condițiile aplicării unei *programări optimizate* corespunzătoare, *precizia de recuperare a forme permanente este de peste 99%*, ceea ce face PMF eligibili pentru aplicații cu valoare mare încorporată.

Din anii 1960 polietilena, care este legată covalent prin intermediul radiației ionizante, și-a găsit largi aplicații sub formă de **tuburi sau filme termocontractabile**, în special pentru izolarea cablurilor electrice sau pentru protecția anticoroziune a conductelor.

În general interacțiunile de lanț între polimeri sunt atât de slabe încât lanțurile unidimensionale nu pot păstra o anumită formă deasupra lui  $T_v$ . Memoria forme se poate realiza prin:



- ramificare;
- consolidare;
- agățări;
- prinderi ale macromoleculor în stare sticloasă.

Pentru a menține o stare stabilă, lanțurile polimerice trebuie să aibă o rețea tridimensională. Variantele de interacțiune dintre lanțurile de polimeri utilizate pentru construirea rețelei tridimensionale sunt:

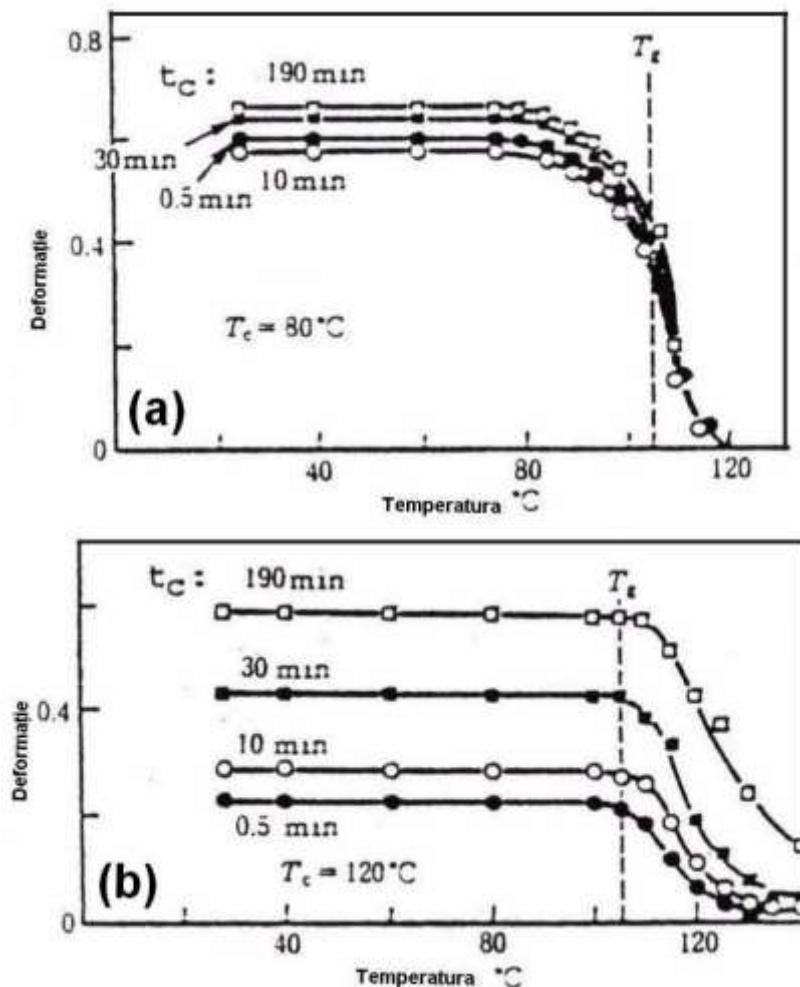
- formarea cristalelor agregate sau a stării amorfe (reversibile termic și folosite pentru menținerea formei de tranziție);
- ramificarea chimică (construirea formei inițiale);
- ramificarea fizică prin agățare/ încălcare (construirea formei inițiale)

Chiar și polimerii larg utilizați, cum ar fi polimetacrilatul de metil (PMMA) sau policlorură de vinil (P.V.C) pot prezenta efecte de memoria formei (EMF) în anumite condiții.

De exemplu PMMA curge în prezența agenților de consolidare și nu-și poate menține forma când temperatura crește peste  $T_v$  ( $T_v - 10^\circ\text{C}$ ).

Forma polimerului poate fi totuși modificată după dorință la temperaturi apropiate de  $T_v$  ( $T_v - 10^\circ\text{C}$ ) și revine la forma inițială peste  $T_v$ .

**Fig.4.20** prezintă recuperarea formei la 2 probe de PMMA, prima comprimată cu 50 % la  $80^\circ\text{C}$  iar cea de-a doua la  $120^\circ\text{C}$ . Cu  $T_c$  și  $t_c$  s-au notat temperatura de comprimare și respectiv timpul de comprimare.



**Fig.4.20** Variația deformației în timpul încălzirii (însoțită de recuperarea formei inițiale) pentru probele de PMMA care au fost comprimate cu 50 % la temperatura de: (a)  $80^\circ\text{C}$ ; (b)  $120^\circ\text{C}$  ( $t_c$  este timpul de comprimare, iar  $T_c$  este temperatura de comprimare)

## 4. Polimeri cu memoria formei

Proba de PMMA care a fost tratată la 80°C (adică la 25°C sub temperatura de vitrifiere, 105°C) a revenit la forma inițială atunci când a fost încălzită peste  $T_v$ , notată cu  $T_g$  în Fig.4.20(a), indiferent de durata de comprimare.

Pe de altă parte, Fig.4.20(b) arată că proba comprimată la  $T_c=120^\circ\text{C}$  pentru durate de timp  $t_c > 30$  minute nu-și poate reveni la forma inițială. Cu cât este mai lungă durata de comprimare cu atât este mai mare deformarea permanentă.

Se poate trage concluzia că memoria formei inițiale se pierde atunci când proba este comprimată la 15°C peste  $T_v$  însă se păstrează atunci când comprimarea se aplică sub  $T_v$ .

Această comportare este comună majorității polimerilor organici.

Un nou concept de PMF îl reprezintă așa-numitele sisteme polimerice, care reprezintă familii de polimeri la care proprietățile macroscopice (ex.: proprietățile mecanice sau  $T_{\text{trans}}$ ) pot fi controlate prin intermediul unei *variații specifice a parametrilor moleculari*. În felul acesta este posibil să se modeleze o anumită *combinație specifică de proprietăți*, care sunt necesare pentru anumite aplicații, prin simpla variație a compoziției chimice.

Mecanismul EMF activat termic la polimeri poate fi explicat printr-o *abordare termodinamică*. În stare amorfă, lanțurile de polimeri au o orientare complet întâmplătoare, în cadrul matricii. Se notează cu  $W$  probabilitatea formării unei configurații puternic spiralată, care are entropie maximă și reprezintă starea cea mai probabilă pentru un lanț polimeric liniar. Considerând  $k$ -constantă lui Boltzman,  $k = R/N = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , atunci entropia sistemului polimeric devine:

$$S_{\text{conf}} = k \ln W \quad (4.3)$$

În timpul tranziției activate termic, din stare sticloasă în stare de tip cauciuc, rotațiile în jurul segmentelor de legătură devin din ce în ce mai puțin împiedicate.

Rezultă PMF cu configurații compacte, spiralate întâmplător, deoarece *configurația spiralată este favorizată d.p.d.v entropic* față de configurație liniară alungită.

Un PMF cu lanțurile polimerice *spiralete întâmplător*, care are o masă moleculară medie de peste 20.000, se alungește puternic după direcția unei forțe externe, aplicate. Dacă forța este aplicată un timp scurt, din cauza *încâlcirii* (agățării) *lanțurilor polimerice cu lanțurile vecine*, nu se va produce o deplasare importantă a lanțurilor polimerice iar proba își va rebodânda forma la puțin timp după îndepărtarea sarcinii aplicate (efect postelastice). Dacă forța externă va fi aplicată o durată mai mare de timp, apar procese de *relaxare* a lanțurilor polimerice, însoțite de *deformația plastică, ireversibilă* a probei, din cauza *alunecării și descâlcirii* (desprinderii) lanțurilor polimerice.

Pentru împiedicarea alunecării și curgerii reciproce a lanțurilor polimerice se aplică ramificarea (reticularea) fizică sau chimică.

### 4.6.2 PMF ramificați fizic

PMF reprezentativi pentru această categorie sunt:

- (i) poliuretanii, cu grupuri funcționale mesogene sau cu componente ionice;
- (ii) butadien-stirena;
- (iii) policlorura de vinil; etc.

Prin formarea punctelor fizice de legătură, faza cu cea mai ridicată temperatură de tranziție ( $T_{\text{trans}}$ ), pe de o parte, oferă rezistența mecanică a materialului, iar pe de altă parte este responsabilă pentru *fixarea* acestuia și determinarea formei permanente. În funcție de tranziția termică suferită de segmentul de comutație, pe care se bazează EMF,  $T_{\text{trans}}$  poate fi: 1-temperatura de topire ( $T_m$ ) sau 2-temperatura tranziției vitroase ( $T_g$ ).

Topirea segmentelor de comutație este însoțită de o tranziție bruscă, pe un interval restrâns de temperatură;

Tranziția vitroasă a segmentelor de comutație se produce pe un interval mai larg de temperatură. Dacă nu există suficientă separație de fază între blocul care determină segmentul dur (*blocul A*) și blocul care determină segmentul de comutație (*blocul B*), poate apare o tranziție vitroasă

mixtă. Și tranziția vitroasă mixtă poate acționa segmentele de comutație, determinând apariția EMF. **Tab.4.2** prezintă combinațiile posibile între blocurile care determină segmentele dure și blocurile care determină segmentele de comutație, în cazul PMF liniari.

**Tab.4.2** Combinații posibile de blocuri polimerice care determină segmentele dure (A) și blocuri care determină segmentele de comutație (B) la PMF liniari. Polimerii din categoria 1 au forma permanentă determinată de temperatura de topire a blocului A ( $T_{perm}=T_{mA}$ ) iar cei de categoria 2 au forma permanentă determinată de temperatura tranziției vitroase a blocului A ( $T_{perm}=T_{gA}$ )

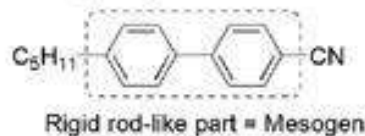
Categoria	Blocul A (dur)		Blocul B (moale)		Copolimeri de tip bloc cu faze segregate	
	Cea mai ridicată tranziție termică	A doua tranziție termică	Cea mai ridicată tranziție termică	A doua tranziție termică	$T_{perm}$	Temperaturi posibile ale tranzițiilor de comutație
1.1	$T_{mA}$	$T_{gA}$	$T_{mB}$	$T_{gB}$	$T_{mA}$	$T_{mB}, T_{gA}, T_{gB}$
1.2	$T_{mA}$	$T_{gA}$	$T_{mB}$	$T_{gB}$	$T_{mA}$	$T_{mB}, T_{gmix}$
1.3	$T_{mA}$	$T_{gA}$	$T_{gB}$		$T_{mA}$	$T_{gA}, T_{gB}$
1.4	$T_{mA}$	$T_{gA}$	$T_{gB}$		$T_{mA}$	$T_{gmix}$
2.1	$T_{gA}$		$T_{mB}$	$T_{gB}$	$T_{gA}$	$T_{mB}, T_{gB}$
2.2	$T_{gA}$		$T_{mB}$	$T_{gB}$	$T_{gA}$	$T_{mB}, T_{gmix}$
2.3	$T_{gA}$		$T_{gB}$		$T_{gA}$	$T_{gB}$

Prima categorie de polimeri termoplastici cu memoria formei sunt poliuretanii. Poliesteruretanul este un copolimer care conține:

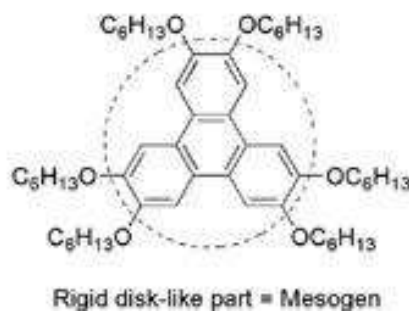
- segmentele dure de uretan,
- segmentele de comutație (moi) de caprolactona
- alte grupuri funcționale mesogene (segmente fundamentale care induc ordinea structurală).

În mod uzual, grupurile funcționale mesogene aliniaza moleculele într-una sau mai multe direcții iar *porțiunile flexibile* favorizează existența *fluidității*. Segmentul mesogen (de tip bară sau disc, ca în **Fig.4.21**) joacă un rol crucial în stabilirea formei cristalelor lichide.

Calamitic Liquid Crystal



Discotic Liquid Crystal



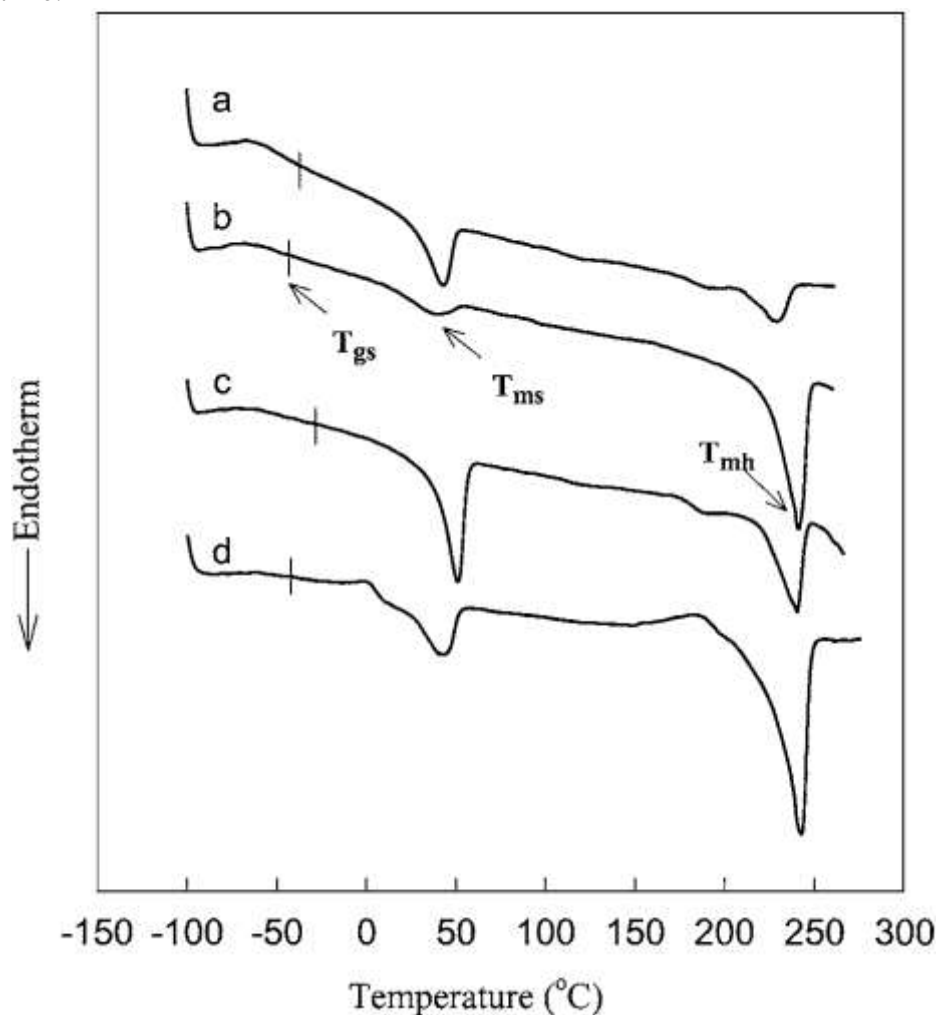
**Fig.4.21** Grupuri funcționale mesogene în formă de bară (sus) sau de disc (jos)

#### 4. Polimeri cu memoria formei

La polimeri, structurile mesogene conțin, pe lângă legături de tip covalent și legături de hidrogen, legături ionice și de tip metalic.

Pentru evidențierea efectului pe care îl are proporția de poliuretana (*TPU*), au fost folosite filme formate din macromolecule de policaprolactonă (*PCL*), ca segment moale, cu masa moleculară medie între 2000 (2TPU) și 4000 (4TPU) aliate cu proporții de poliuretana, ca segment dur, variind între 40 (2TPU4 sau 4TPU4) și 60 % (2TPU6 sau 4TPU6).

Termogramele DSC din **Fig.4.22** arată variații ale cantității de căldură la temperatura *tranziției vitroase* a *PCL* ( $T_{gs}$ ), la temperatura de topire a *PCL* ( $T_{ms}$ ) și la temperatura de topire a *TPU* ( $T_{mh}$ ). Rezultatele DSC arată că acest copolimer are fazele separate, segmentele dure și moi fiind cristaline.



**Fig.4.22** Termograme DSC ilustrând efectele varierii cantității de TPU: (a) 2TPU4, (b) 2TPU6, (c) 4TPU4, (d) 4TPU6 (Jeong, 2001).

Analizând variațiile temperaturilor de topire  $T_{mh}$  (TPU) și  $T_{ms}$  (PCL) și variațiile cantității de căldură produse la aceste temperaturi, s-a constatat că toți parametrii au scăzut odată cu reducerea cantității de PCL (ceea ce echivalează cu reducerea lungimii lanțului polimeric al segmentului moale, numit și bloc de comutație, de la 4000 la 2000 de molecule) dacă se consideră drept fixă cantitatea de TPU (segmentul dur).

În **Fig.4.23**, **4.24**, **4.25** și **4.26** sunt prezentate variațiile modulului de elasticitate ( $E$ ) și ale frecării interne ( $\tan\delta$ ), determinate cu ajutorul unui analizor termic mecano-dinamic, pentru amestecuri de PVC cu 2TPU4, 2TPU6, 4TPU4 și respectiv 4TPU6

Se poate observa că maximul lui  $\tan\delta$  se deplasează ușor, odată cu variația compoziției, de la PVC pur către copolimer PCL/TPU pur.

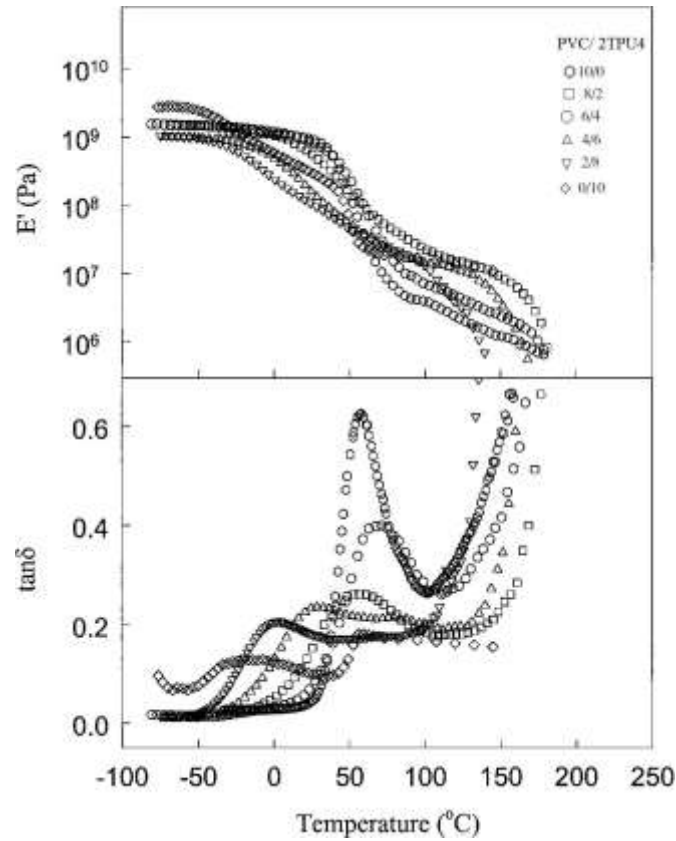


Fig.4.23 Variațiile modului de elasticitate (sus) și ale frecării interne (jos) în funcție de temperatură, pentru diverse proporții ale amestecului PVC/2TPU4 (Jeong, 2001)

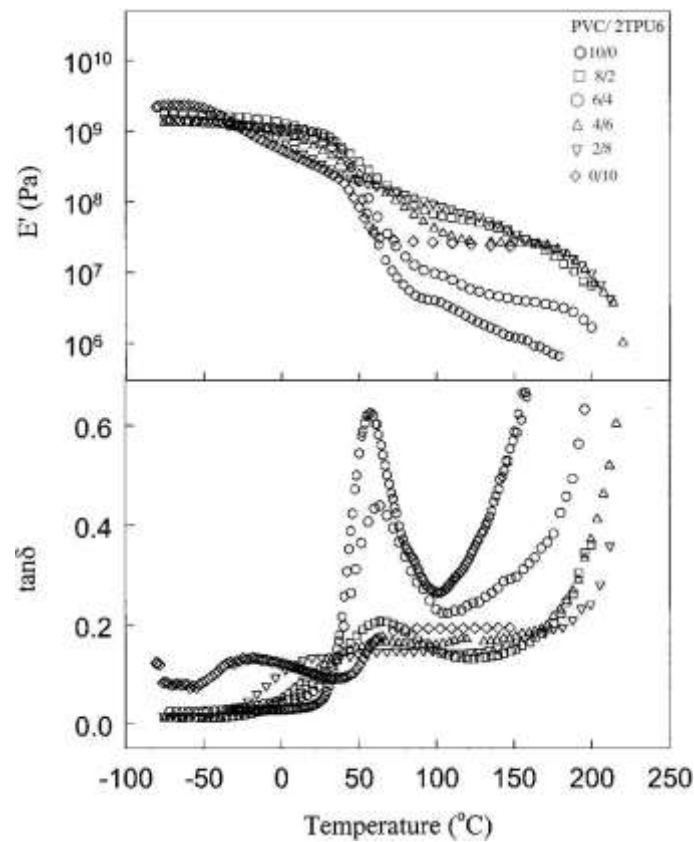


Fig.4.24 Variațiile modului de elasticitate (sus) și ale frecării interne (jos) în funcție de temperatură, pentru diverse proporții ale amestecului PVC/2TPU6 (Jeong, 2001)



#### 4. Polimeri cu memoria formei

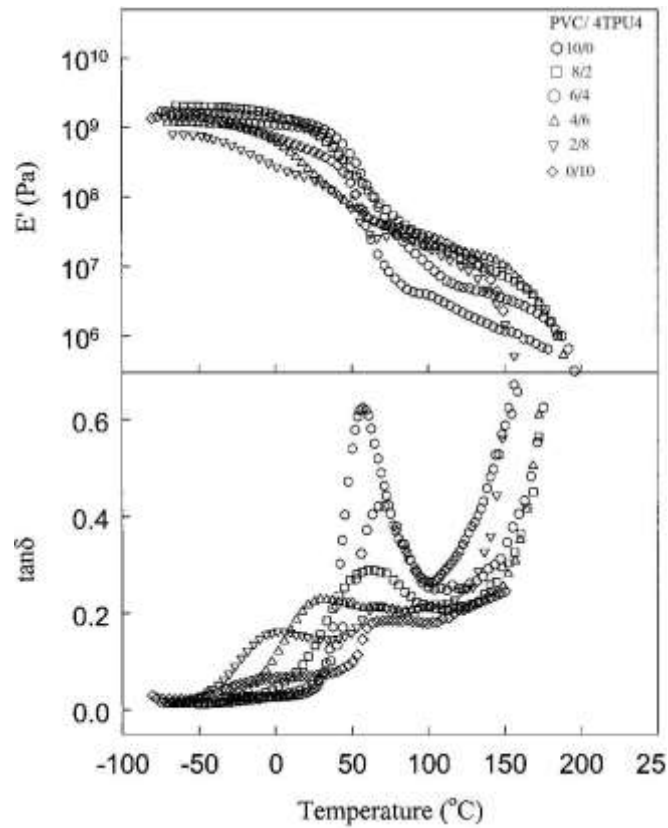


Fig.4.25 Variațiile modului de elasticitate (sus) și ale frecării interne (jos) în funcție de temperatură, pentru diverse proporții ale amestecului PVC/4TPU4 (Jeong, 2001)

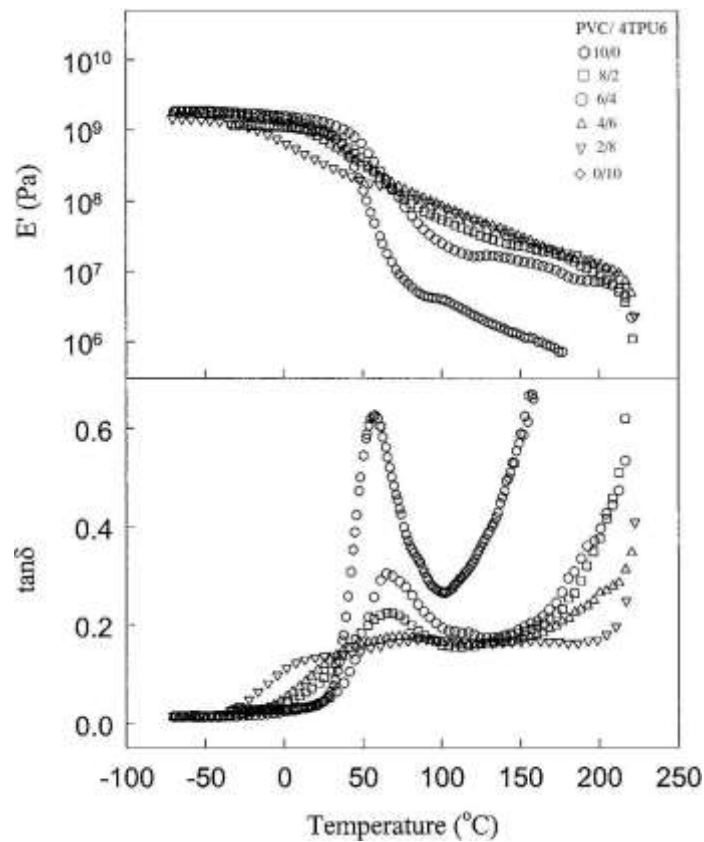


Fig.4.26 Variațiile modului de elasticitate (sus) și ale frecării interne (jos) în funcție de temperatură, pentru diverse proporții ale amestecului PVC/4TPU6 (Jeong, 2001)

Valoarea mai ridicată a modului de elasticitate al amestecurilor, în comparație cu PVC pur, arată că segmentele (blocurile) dure își îndeplinesc rolul de ramificator-durificator fizic. Odată cu creșterea proporției ocupate de segmentele (blocurile) dure, se observă o creștere a modului de elasticitate mai evidentă în Fig.4.24 față de Fig.4.23 și în Fig.4.26 față de Fig.4.25.

Toate rezultatele măsurătorilor efectuate cu analizorul termic mecano-dinamic arată că atât segmentele dure cât și cele moi au contribuții separate în cadrul amestecului PVC/ TPU.

Din Fig.4.27(a) se observă că temperatura de recuperare scade odată cu creșterea proporției fragmentelor cu 40 TPU.

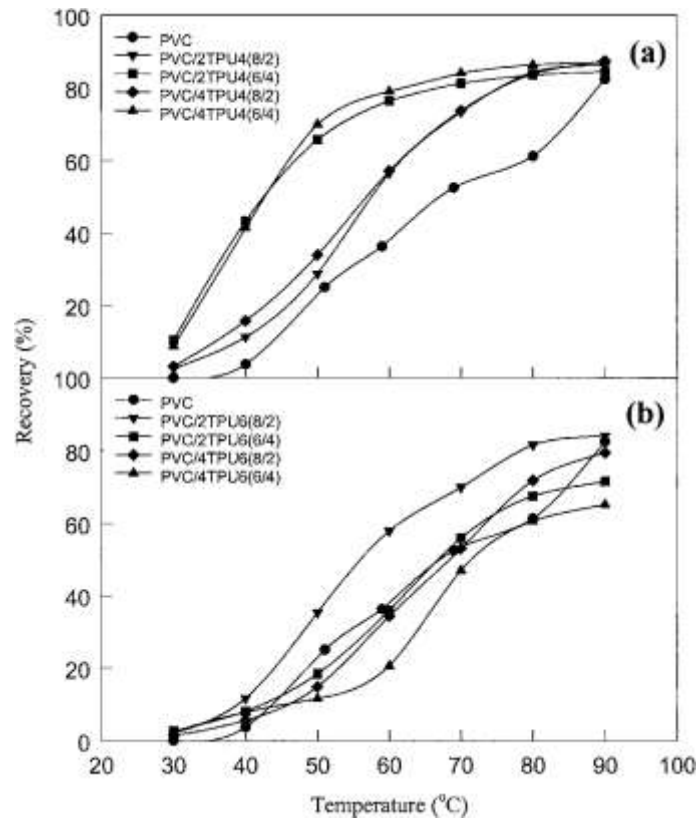


Fig.4.27 Variația gradului de recuperare al amestecurilor PVC/ TPU: (a) la 40 % TPU; (b) la 60 % TPU (Jeong, 2001)

Acest efect nu este la fel de evident în Fig.4.27(b), în cazul fragmentelor de 60 % TPU. Diferența dintre variațiile observate în Fig.4.27(a) și (b) a fost atribuită valorilor mai ridicate ale *modulului de elasticitate la temperaturi mari*, care au fost observate în cazul fragmentelor cu 60 % TPU față de fragmentele cu 40 % TPU (module de elasticitate mai mari în Fig.4.24 față de Fig.4.23 și în Fig.4.26 față de Fig.4.25). Rezultatele arată superioritatea copolimerilor care conțin PCL, drept component principal, (40 % TPU) din punct de vedere al modificării temperaturii de recuperare a PVC.

Pentru a examina EMF la amestecurile PVC/ TPU au fost efectuate încercări ciclice la tracțiune. Proba a fost alungită la  $T_g+30^{\circ}\text{C}$ , până la deformație  $\varepsilon_m = 100\%$ , cu o viteză de deformare de 10 mm/ min. Apoi, *menținând alungirea* la  $\varepsilon_m$ , proba a fost *răcită* la  $20^{\circ}\text{C}$  și *descărcată*. Descărcarea a fost însoțită de o mică revenire.

Apoi proba a fost încălzită la  $T_g + 30^{\circ}\text{C}$  și menținută la această temperatură timp de 10 min, pentru a permite recuperarea deformației. În felul acesta a fost completat primul ciclu termomecanic ( $N = 1$ ) care a lăsat o alungire permanentă  $\varepsilon_p$ , după care începe ciclul al doilea ( $N = 2$ ). PCV se deformează la 2 MPa în primul ciclu iar apoi deformația permanentă și tensiunea scad, în ciclurile următoare, sugerând că agățarea fizică nu este suficient de rigidă pentru a păstra forma inițială. Comportarea mecanică a PVC este prezentată în Fig.4.28.

## 4. Polimeri cu memoria formei

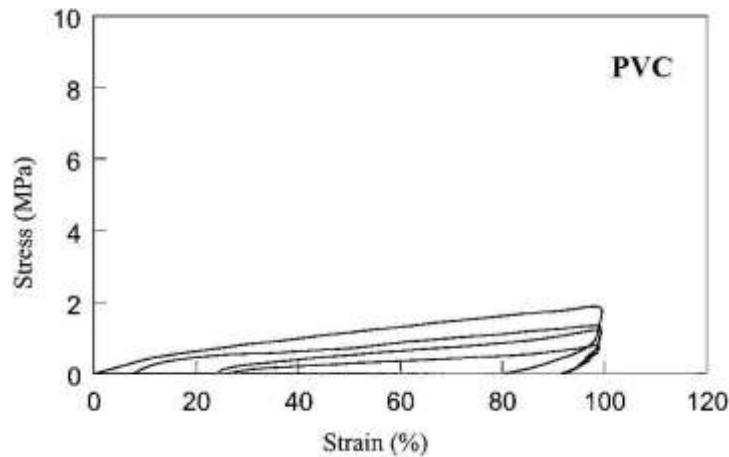


Fig.4.28 Comportarea ciclică la tracțiune a PVC

La ciclarea probelor obținute din amestec PVC/ TPU=8/2 se constată creșterea tensiunii de deformare și păstrarea formei buclelor tensiune-deformare, **Fig.4.29**.

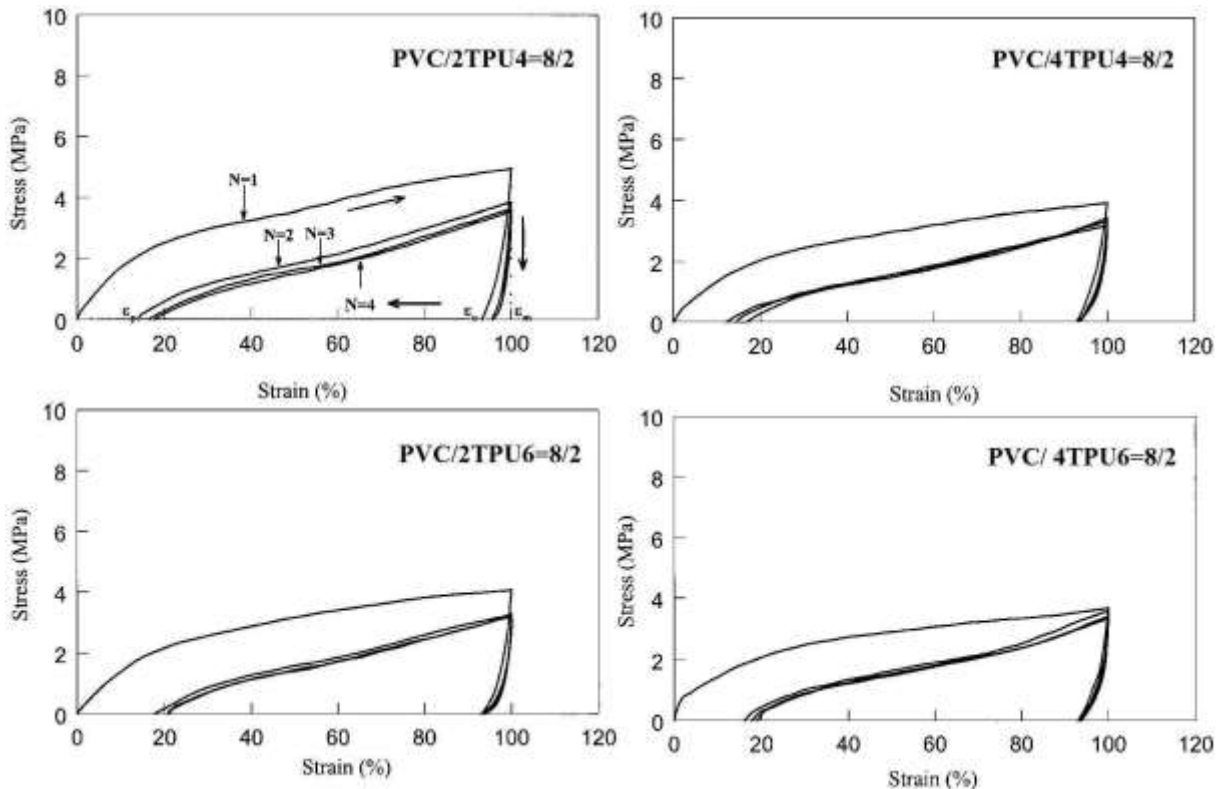


Fig.4.29 Comportarea la ciclurile de încărcare la tracțiune la  $T_g+30^\circ\text{C}$ , descărcare la  $20^\circ\text{C}$ , încălzire la  $T_g+30^\circ\text{C}$  și menținere 10 min a probelor de amestec PVC/ TPU = 8/2 (Jeong, 2001)

Rezultatele arată că structura fixă, care memorează forma permanentă a fost durificată prin prezența blocurilor dure de TPU. Cu toate acestea, **Fig.4.30** arată că, la creșterea proporției PVC/ TPU la 6/4, valoarea alungirii permanente crește după primul ciclu termomecanic. Această creștere poate fi atribuită variațiilor de peste 100 MPa ale modulului de elasticitate, din starea sticloasă în cea cauciuc, odată cu încălzirea peste  $T_g$  (conform Fig.4.23-4.26), care pot favoriza apariția deformațiilor permanente ale blocurilor dure. Concluziile amestecării PVC/ TPU sunt următoarele:

- amestecurile au prezentat separație de fază, în domeniul segmentului dur (TPU) și domeniul de comutație (PVC/ PCL), a cărei temperatură de tranziție vitrosă  $T_g$  a variat continuu la variația proporției PVC/ PCL;

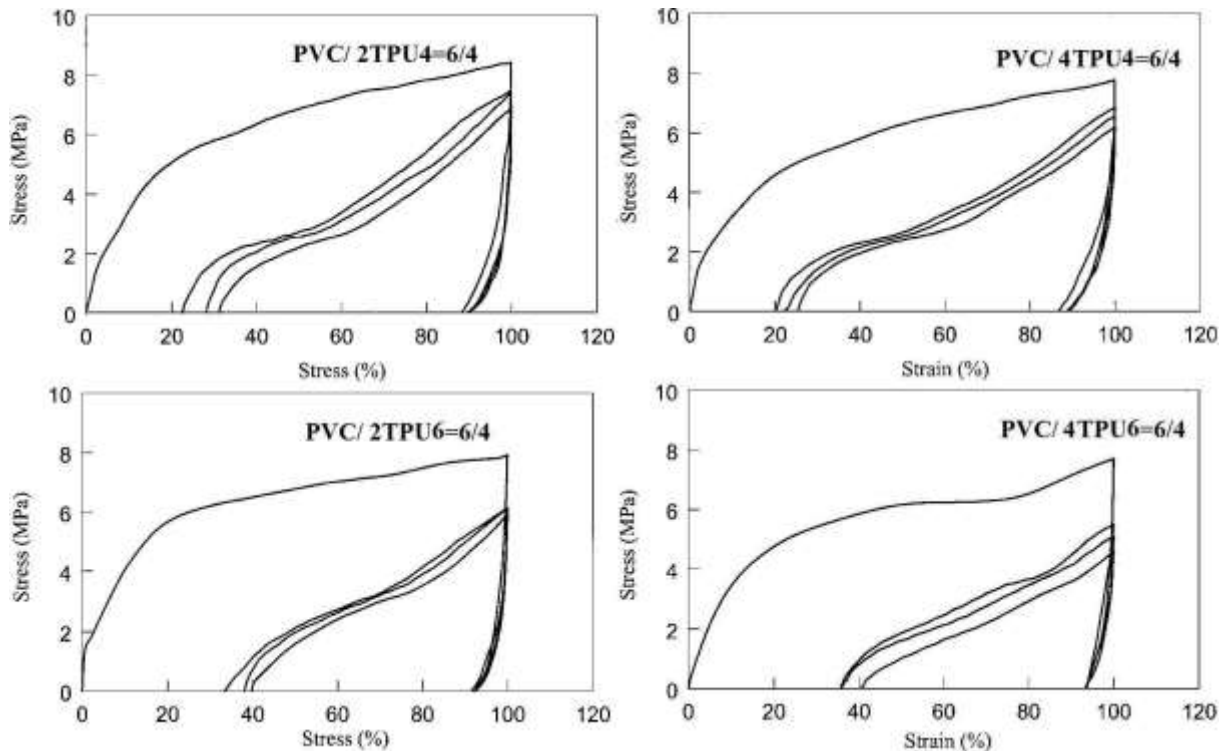


Fig.4.30 Comportarea la ciclurile de încărcare la tracțiune la  $T_g+30^{\circ}\text{C}$ , descărcare la  $20^{\circ}\text{C}$ , încălzire la  $T_g+30^{\circ}\text{C}$  și menținere 10 min a probelor de amestec PVC/ TPU = 6/4 (Jeong, 2001)

- ❑ Histerezisul PVC, după primul ciclu termomecanic, a fost redus prin amestecarea cu TPU în raport de 8/2, ceea ce dovedește că structura fixă, care memorează forma permanentă, este durificată prin prezența blocurilor dure;
- ❑ În cazul amestecurilor PVC/ TPU de 6/4 deformația permanentă, de după primul ciclu, a crescut, fapt ce a fost pus în legătură cu reducerea modului de elasticitate, de la starea sticloasă la cea de cauciuc, cu peste 100 MPa.

În continuare sunt analizate proprietățile reologice și este determinată temperatura tranziției vitroase,  $T_g$ , ale PMF Veriflex® fabricat, sub formă de rășină, de către compania americană CRG Industries.

S-a utilizat un analizor mecano-dinamic de tip Bose Electroforce 32, care utilizează un motor magnetic liniar pentru aplicarea solicitărilor, prezentat în Fig.4.31.



Fig.4.31 Detalii ale experimentelor mecano-dinamice: (a) vedere de ansamblu; (b) detaliu de fixare a probei (Klesa, 2009)

## 4. Polimeri cu memoria formei

Forța este măsurată cu un senzor de sarcină de 22 N, cu o rezoluție de 10 mN iar deplasarea cu un traductor de deplasare variabil liniar (*linear variable differential transformer LVDT*), cu o rezoluție de 1  $\mu\text{m}$ .

Probei i se aplică o forță sinusoidală iar soft-ul aparatului calculează proprietățile vâscoelastice pe baza dimensiunilor probei și a valorilor forței și ale deplasării. Camera termică permite controlul temperaturii cu precizia de  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ .

Temperatura variază între  $30^\circ\text{C}$  și  $80^\circ\text{C}$  iar frecvența între 0.01 Hz și 10 Hz. Proprietățile vâscoelastice (componentele reală și imaginară ale modului de elasticitate,  $E'$ ,  $E''$  și frecarea internă,  $\tan\delta$ ) sunt măsurate la fiecare  $2^\circ\text{C}$ , în condiții izoterme, temperatura fiind stabilizată timp de 5 minute, înainte de măsurare. Viteza de încălzire este de 3 K/min.

Din cauza variațiilor mari de rigiditate ale Veriflex®-ului, prinderea probelor poate fi o problemă și din acest motiv s-au utilizat menghine speciale, cu arcuri de comprimare, Fig.4.31(b).

Rezultatele DMA reprezintă variațiile cu temperatura a trei parametri:

- ❖ modulul de înmagazinare ( $E'$ ), care descrie capacitatea probei de a suporta o sarcină fiind legat de elasticitatea probei;
- ❖ modulul de pierdere ( $E''$ ) care reprezintă reacția vâscoasă și este proporțional cu energia disipată;
- ❖ frecarea internă ( $\tan\delta = E''/E'$ ) care caracterizează capacitatea materialului de a amortiza vibrațiile.

Variațiile acestor parametri sunt prezentate în Fig.4.32 și 4.33.

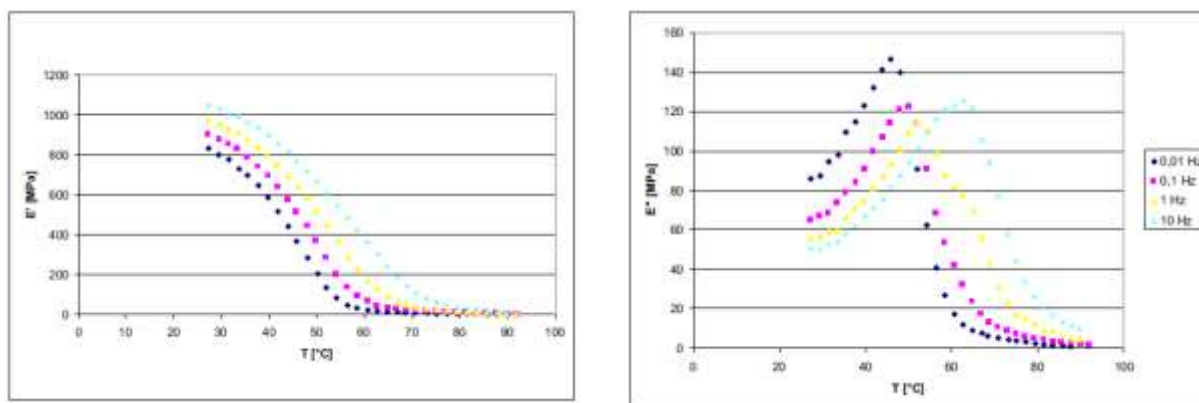


Fig.4.32 Variațiile componentelor reală (stânga) și imaginară (dreapta) ale modului de elasticitate ale PMF Veriflex în funcție de temperatură și frecvență (Klesa, 2009)

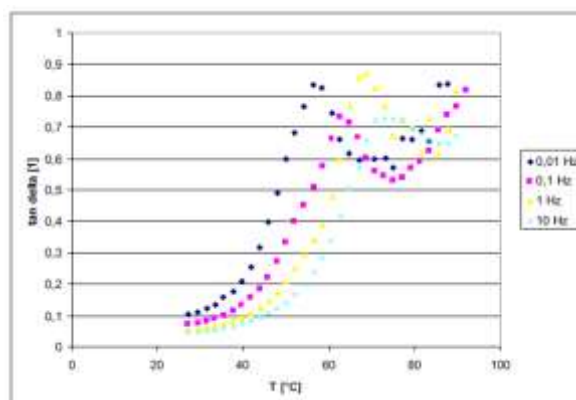


Fig.4.33 Variațiile frecării interne a PMF Veriflex în funcție de temperatură și frecvență (Klesa, 2009)

Se observă scăderea puternică a modului de elasticitate între  $20$  și  $90^\circ\text{C}$ , cu cca. 1000 MPa și prezența unor maxime ale modului de disipare și ale frecării interne.



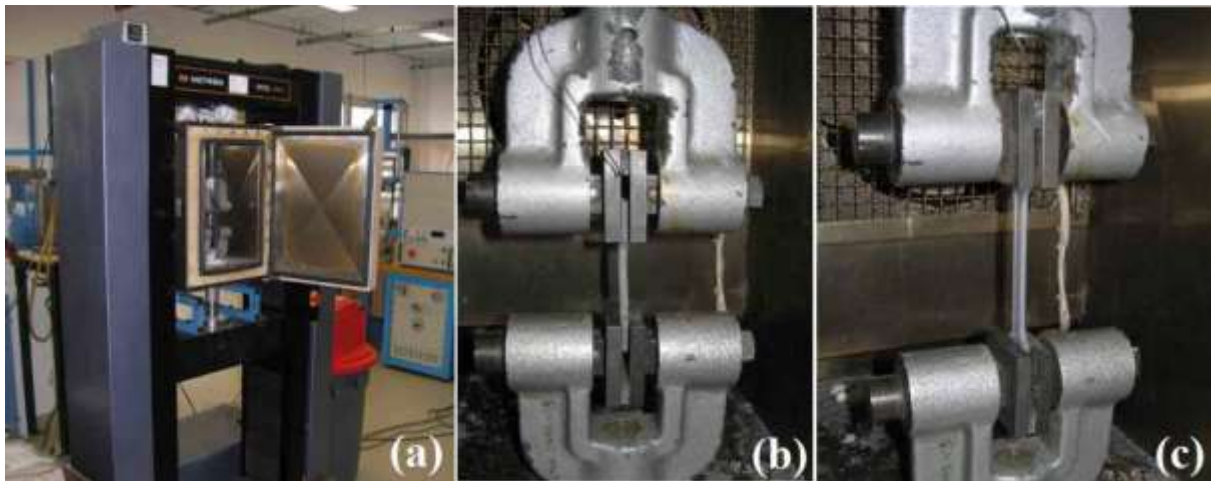
Rezultă că în acest interval de temperatură *este disipată cea mai mare cantitate de energie* deoarece se produc cele mai mari *mișcări* ale lanțurilor polimerice. Din acest motiv intervalul este asociat cu temperatura tranziției vitroase  $T_g$ . În plus, se poate estima că deplasările moleculare au același timp de relaxare ca și frecvența aplicată.

$T_g$  a fost determinată, la diferite frecvențe, pe baza temperaturii medii a maximumului modulului de pierdere,  $E''$  și a frecării interne,  $\tan\delta$ . În zona maximelor, curbele au fost approximate prin polinoame. Rezultatele, sintetizate în **Tab.4.3**, arată că  $T_g$  crește odată cu frecvența, ca la toate materialele vâscoelastice.

**Tab.4.3** Temperaturile medii ale tranziției vitroase,  $T_g$ , la PMF Veriflex, determinate pe baza maximelor modulului de pierdere,  $E''$  și ale frecării interne,  $\tan\delta$  (Klesa, 2009)

F, Hz	0,01	0,02	0,03	0,06	0,1	0,2	0,3	0,6	1	2	3	6	10
$T_g$ din $E''$	45,5	46	47,5	48,5	49	50,5	51	52,5	54	55,5	58	59	61,5
$T_g$ din $\tan\delta$	58,5	61	61,5	62,5	64,5	65,5	67	68,5	70	71			75

Pentru a demonstra comportarea probelor de Veriflex, sub formă de "os de câine,, pe parcursul ciclurilor termomecanice, s-a folosit o mașină de încercat la tracțiune, Instron 6025. Mașina este echipată cu cameră termică, pentru controlul temperaturii, care este măsurată cu ajutorul unor termocuple plasate în apropierea menșinelor. Toate detaliile pot fi observate din **Fig.4.34**.



**Fig.4.34** Detalii ale ciclării termomecanice: (a) mașina de încercat la tracțiune INSTRON 6025; (B) probă de Veriflex, prinsă în menșine, înainte de încercare; (c) probă de Veriflex, prinsă în menșine, în stare deformată, după încercare (Klesa, 2009)

În concordanță cu Fig.4.2, ciclul termomecanic al probelor de Veriflex a constat din următoarele etape, ilustrate în **Fig.4.35**:

- 1 în forma permanentă, proba este încălzită peste  $T_g$ ;
- 1-2 deformarea din forma permanentă 1, în forma temporară 2, la  $T > T_g$ ;
- 2-3 relaxare la  $T > T_g$ ;
- 3-4 răcirea sub forță constantă aplicată;
- 4-5 forța aplicată este redusă la zero;
- 5-6 încălzire la forță zero, până la  $T > T_g$

Deoarece punctul 6 este foarte apropiat de punctul 1, se poate considera că deformația reziduală este în jur de 2-5 %, ceea ce este neglijabil față de deformația totală de cca. 100 %

## 4. Polimeri cu memoria formei

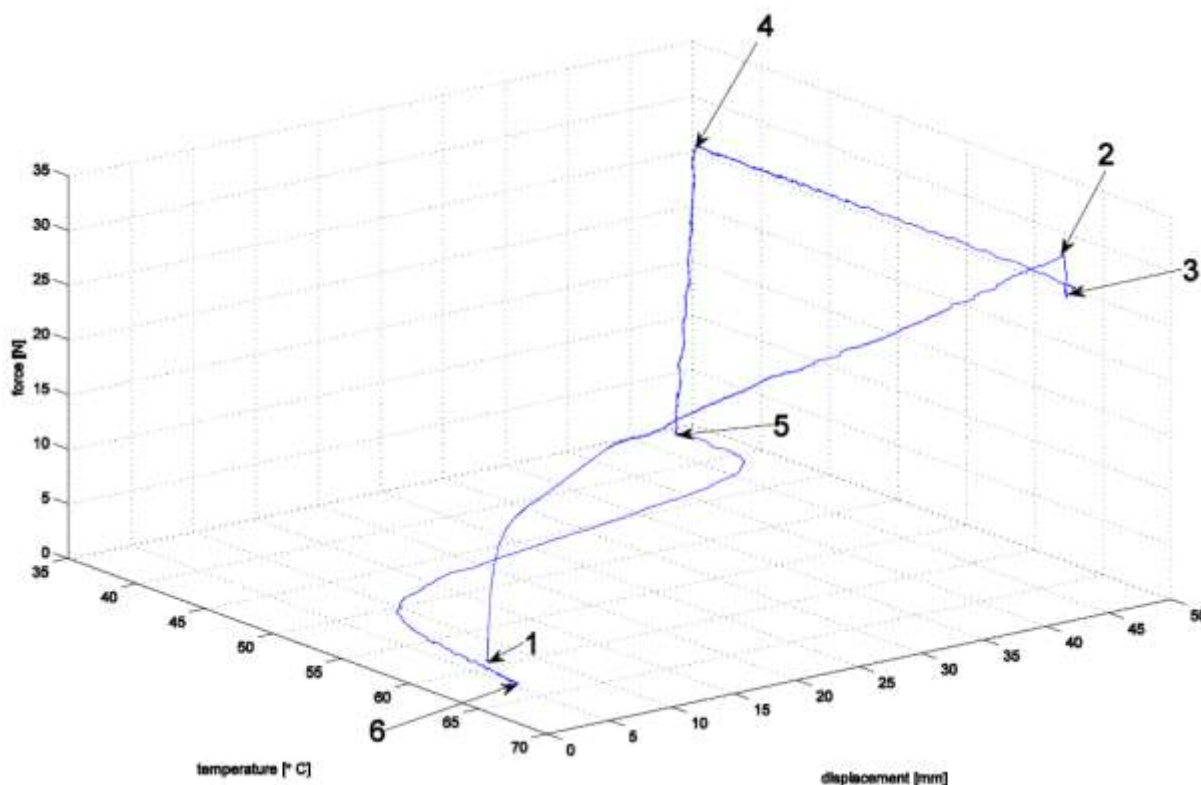


Fig.4.35 Ciclu termomecanic al probelor de Veriflex, în spațiul deplasare-forță-temperatură (Klesa, 2009)

În mod normal, atunci când sunt solicitați în intervalul termic localizat sub temperatura de curgere și peste temperatura de vitrifiere ( $T_g$  – numită și temperatura tranziției vitroase) polimerii termoplastici și elastomerii prezintă un „comportament tip cauciuc”. Rezultă că aceste materiale nu pot fi deformate în mod permanent, fără a fi încălzite sau deteriorate (fisurate) într-o anumită măsură. Prin urmare, *cea mai importantă problemă*, la obținerea polimerilor termoplastici și a elastomerilor cu memoria formei, este imprimarea formei reci (*forma temporară*).

Metoda cea mai răspândită de imprimare a formei reci constă din răcirea în stare deformată, până sub  $T_g$ . În felul acesta polimerul este „înghețat” în starea amorfă, caracterizată printr-o formă rece deformată (Ex.: alungită). Ca și la AMF, deși nu este cristalin, polimerul căruia i s-a imprimat o formă caldă înmagazinează o anumită cantitate de energie de deformare, care va favoriza redobândirea formei calde, imediat ce mobilitatea moleculelor va permite aceste lucru (odată cu încălzirea peste  $T_g$ ). În timpul încălzirii, lanțurile macromoleculare interacționează prin formarea de *microcristale* sau prin modificarea *gradului de amorfizare*.

Așadar forma rece este amorfă (deci rigidă) iar cea caldă este semi-cristalină (deci elastică) și aceasta este deosebirea majoră dintre polimerii cu memoria formei și AMF (unde forma caldă este în general mai rigidă). În cadrul polimerilor termoplastici cu memoria formei se numără polimerii termocontractabili, folosiți cu precădere la obținerea mantalelor de la conductorii electrici „grei” și în general la orice izolare electrică eficientă și operativă.

Un exemplu de polimer termocontractabil este *poliolefina* bombardată cu electroni de mare energie. În urma acestui tratament, poliolefina – în mod normal un polimer termoplastic – nu se mai înmoaie la încălzire. La aplicarea unei încălziri, cu o lampă de benzină sau cu o suflantă de aer cald, (până la 120°C, în cazul poliolefinei) polimerii termocontractabili se strâng asigurând astfel, de exemplu, izolarea unui mănunchi de conductori electrici sau cuplarea a două capete de conducte pneuono-hidraulice.

Printre polimerii termoplastici cu memoria formei se numără și poliizoprenul, *copolimerul de butadien-stirenă*, poliuretanal, polietilena, etc. *Poliizoprenul* are temperatura de curgere de

67°C și un grad de cristalinitate de 40 %. *Forma rece* este obținută după încălzire la 145°C, deformare, menținere 30 min și răcire la  $T_{amb}$ .

Poliizoprenul permite deformări de 400 %, dezvoltând tensiuni de recuperare de cca. 1-3 MPa. La *copolimerul de butadienstirenă* redobândirea formei calde (1) are loc la încălzire peste 80°C. *Butadienstirena* prezintă succesiunea de modificări microstructurale ilustrată în Fig.4.36

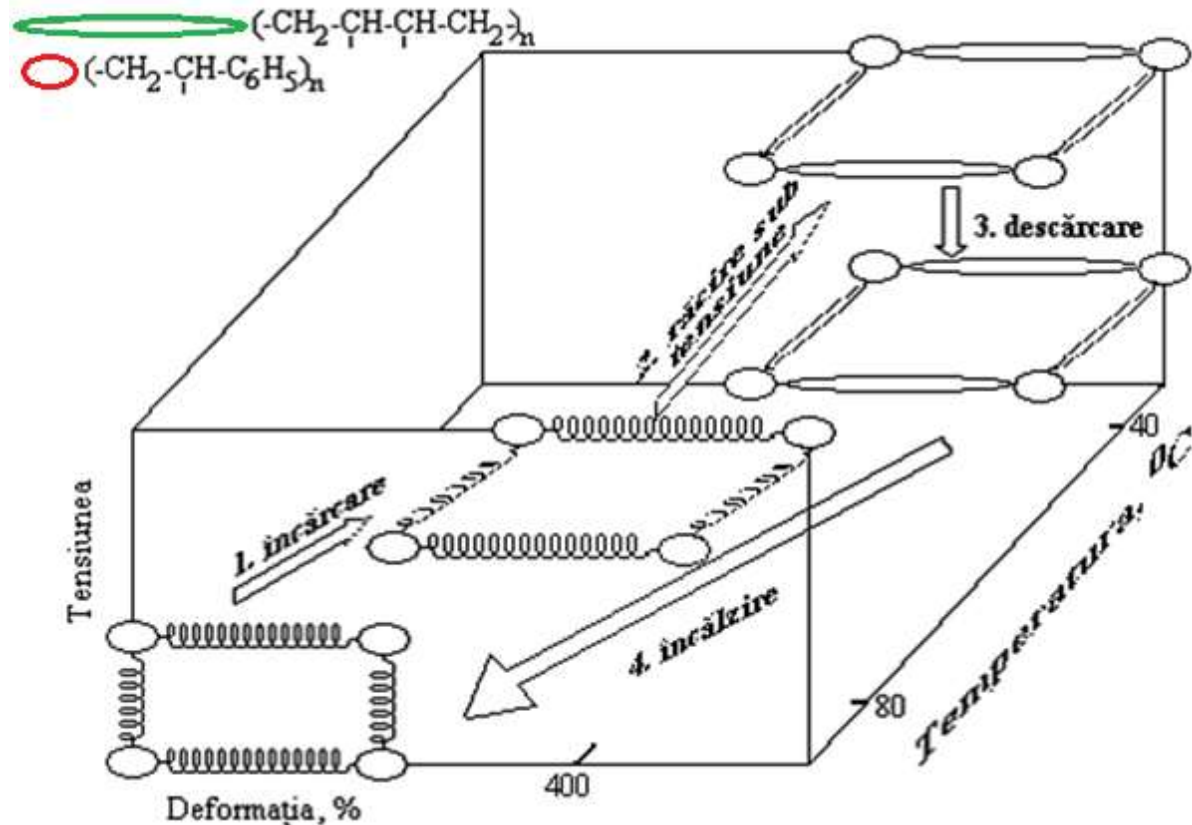


Fig.4.36 Ilustrare schematică a EMF la copolimerul de butadien-stirenă în cadrul unui ciclu de încălzire-răcire-descărcare-încălzire. Peste 80°C copolimerul conține agregate cristaline sau amorfice de polistiren,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_n$ , care asigură *stabilitatea formei calde*. La această temperatură copolimerul poate fi deformat (1) deoarece lanțurile răsucite de butadienă,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2)_n$ , sunt flexibile. În urma răcirii (2) până sub 40°C, catenele de butadienă cristalizează fixând forma deformată (rece) a materialului care nu se mai modifică la descărcare (3). La încălzirea peste 80°C (4) microcristalele de butadienă se topesc, forma rece devine instabilă și se produce EMF cu redobândirea formei calde, nealungită

Peste 80°C copolimerul conține agregate cristaline sau amorfice de polistiren,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_n$ , care asigură stabilitatea formei calde. La această temperatură copolimerul poate fi deformat (1) deoarece lanțurile răsucite de butadienă,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2)_n$ , sunt flexibile. În urma răcirii (2) până sub 40°C, catenele de butadienă cristalizează fixând forma deformată (rece) a materialului care nu se mai modifică la descărcare (3). La încălzirea peste 80°C (4) microcristalele de butadienă se topesc, redevin flexibile, forma rece devine instabilă și se produce EMF cu redobândirea formei calde, nealungită.

Un exemplu de elastomer cu memoria formei este *NORSOREX R* căruia i se poate imprima o anumită formă, înmagazinând o cantitate apreciabilă de tensiuni interne, chiar la temperatura ambiantă. Elastomerii cu memoria formei sunt folosiți pentru confecționarea jucăriilor-surpriză (gadget).

Un alt exemplu sunt *polimerii cu structură de cauciuc celular* care au servit pentru evidențierea unei „memorii elastice hibernate” (En.: *hibernated elastic memory*). Acest polimer a fost dezvoltat de Mitsubishi Heavy Industries și este conceput pe bază de poliuretana. Modulul de

## 4. Polimeri cu memoria formei

elasticitate al acestui material în stare vitroasă este de cca. 500 de ori mai mare decât cel din stare semicristalină (elasică).

### 4.6.3 PMF ramificați chimic

Există două strategii de sintetizare a PMF ramificați chimic: (i) polimerizare, policondensare sau poliadiție și (ii) legarea spațială

1-Polimerizare, policondensare sau poliadiție de monomeri difuncționali. **Fig.4.37** arată sinteza legăturilor covalente prin tratarea monomerilor de metacrilat cu dimetilacrilat oligomer, pe post de ramificator chimic.

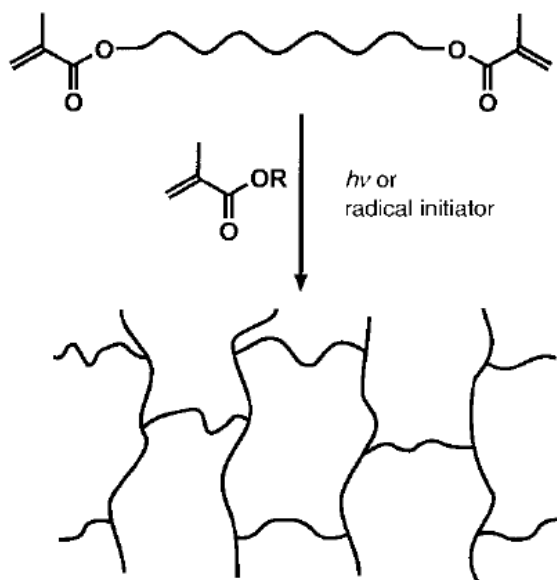


Fig.4.37 Exemplu de ramificare chimică prin polimerizare

Proprietățile chimice, termice și mecanice ale rețelei pot fi ajustate prin alegerea:

- monomerilor
- funcționalității lor
- conținutului de ramificator spațial.

2- Legarea spațială a polimerilor liniari sau ramificați, conform **Fig.4.38**.

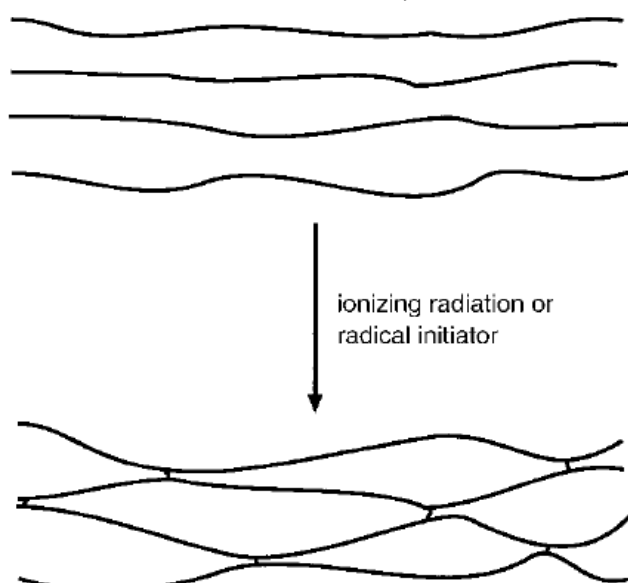


Fig.4.38 Exemplu de ramificare chimică prin legarea spațială a polimerilor liniari

În cadrul tuturor metodelor de ramificare chimică, cu legare spațială, structura rezultantă este determinată de:

- condițiile de reacție,
- timpii de consolidare
- densitatea de ramificare tridimensională.

Ramificarea chimică spațială a polimerilor liniari poate avea loc prin intermediul unui mecanism radical care implică *iradierea ionizantă* sau eliminarea compușilor cu greutate moleculară redusă, pentru a genera *legături de carbon nesaturate*.

Acestea au capacitatea de a forma legături chimice spațiale. Adiția de inițiatori radicali, la polimerii liniari, face posibilă convertirea lanțurilor polimerice în *radicali* care se pot combina la nivel intermolecular.

În continuare, este analizat efectul gradului de ramificare chimică asupra polivinilidenalcoolului (*PVA*), cu bune proprietăți de memoria formei în jurul temperaturii  $T_g$ . Pentru determinarea caracteristicilor termice și mecanice ale *PVA* cu memoria formei, au fost efectuate analize prin DMA, DSC, termogravimetrie (TGA), fiind totodată evaluat și *mechanismul care guvernează comportamentul de memoria formei*.

A fost pregătită o soluție de 8 % *PVA* dizolvat în apă, timp de 6 ore la 89°C. După reducerea pH-ului, au fost adăugate diferite cantități de (glutaraldehydă) *GA* și amestecul a fost injectat în tuburi de sticlă de anumite forme, cu diametrul de 5 mm. Reacția de ramificare chimică a fost controlată timp de 37 de ore la temperatura camerei. După spălarea cu apă deionizată, probele au fost uscate timp de 48 de ore, sub vid, la temperatura camerei.

Probele cu dimensiuni de 30×1×0,06 mm au fost supuse analizei mecano-dinamice, efectuate cu o viteză de încălzire de 2 K/min și o frecvență de 1 Hz, în atmosferă de azot, cu un analizor DMA Q800 V7.1. S-au determinat modulul de înmagazinare,  $E'$  și frecarea internă  $\tan \delta$ .

Analiza calorimetrică diferențială (DSC) s-a efectuat cu răcire cu ajutorul azotului lichid, între -20 și 260°C, cu o viteză de variație a temperaturii de 10 K/min, pe un termograf NETZSCH DSC 204.

Analiza termogravimetrică s-a efectuat sub atmosferă protectoare de azot, cu o viteză de încălzire de 5 K/min, între 20 și 500°C.

Încercările mecanice au fost efectuate pe probe cu porțiunea calibrată de 70×8×0,06 mm o mașină de încercat la tracțiune de tip INSTRON 1121, cu o viteză de 5 mm/min.

Comportamentul de memoria formei a fost analizat prin intermediul unei mașini de încercat la tracțiune tip LR30KPlus, echipată cu cameră termică TC540.

- 1) probele au fost alungite la  $\varepsilon_m=100\%$ , cu o viteză de 5 mm/min, la 80°C;
- 2) apoi au fost răcite până la temperatura camerei ( $TC=25^\circ C$ ) în stare alungită;
- 3) după 5 min sarcina a fost îndepărtată și proba s-a relaxat liber la TC, până a atins o alungire constantă  $\varepsilon_u$ ;
- 4) proba a fost încălzită până la 80°C, fără sarcină și o parte din deformație a fost recuperată, atingându-se alungirea  $\varepsilon_p$ .

Întreaga procedură s-a repetat de patru ori.

Cu ajutorul valorilor alungirii, se pot determina proprietățile de memoria formei:

$$\text{Procentul de recuperare a deformației} = \frac{\Delta\varepsilon(N)}{\varepsilon_m} \times 100 \quad (\Delta\varepsilon=\varepsilon_u-\varepsilon_p(N)) \quad (4.4)$$

$$\text{Viteza (raport) de recuperare a deformației} \quad R_r = \frac{\Delta\varepsilon(N)}{\Delta\varepsilon(N-1)} \times 100 \quad (4.5)$$

unde  $\Delta\varepsilon(N)=\varepsilon_m-\varepsilon_p(N)$  iar  $\Delta\varepsilon(N-1)=\varepsilon_m-\varepsilon_p(N-1)$

$$\text{Procentul de fixare a alungirii} = \frac{\Delta\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m} \times 100 \quad (4.6)$$

În **Fig.4.39**, sunt prezentate variațiile modulului de înmagazinare și ale frecării interne obținute în timpul încălzirii, prin analiză mecano-dinamică (DMA) pe o serie de probe de PMF obținut din *PVA* ramificat chimic cu conținuturi de până la 4 % *GA*.



## 4. Polimeri cu memoria forme

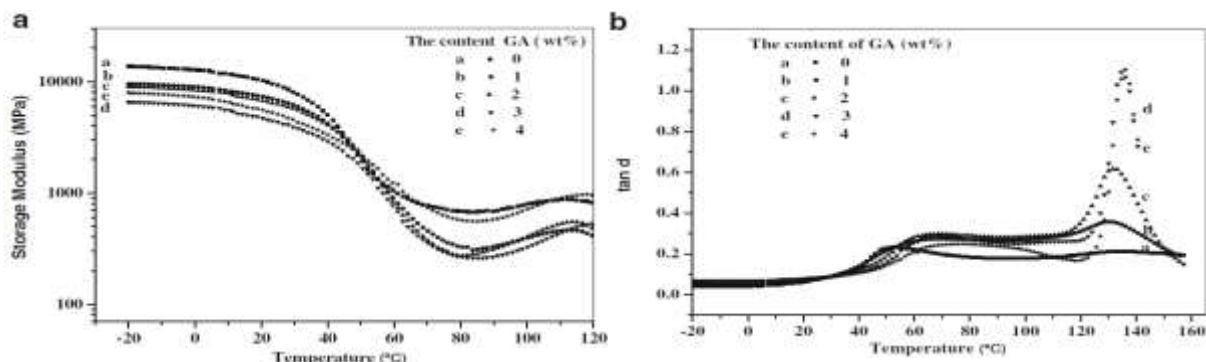


Fig.4.39 Termograme DMA ale PMF obținut din PVA ramificat chimic cu diverse conținuturi de GA: (a) modulul de elasticitate; (b) frecarea internă

Fig.4.39(a) arată că, la creșterea temperaturii peste  $T_g$ , modulul de elasticitate scade cu două ordine de mărime. Pentru PMF, scăderea bruscă a modulului de elasticitate, cu peste un ordin de mărime, este considerată drept criteriu de identificare al comportamentului de memorie. La valoarea ridicată a modulului de elasticitate, obținută la temperaturi mai mici decât  $T_g$ , contribuie:

- elasticitatea potențială a stării cristaline
- starea sticloasă din regiunea amorfă.

PVA este un polimer semicristalin din cauza legăturilor de hidrogen dintre grupările hidroxil (OH), care introduc interacțiuni fizice cu energie ridicată, între lanțurile polimerice, contribuind la înmagazinarea unor valori ridicate ale modulului de elasticitate, la temperatură scăzută.

La conținuturi mai mici de glutaraldehidă (GA < 3 wt.%), modulul inițial de elasticitate al PMF-PVA scade odată cu creșterea cantității de GA, sugerând că introducerea de GA reduce numărul grupurilor de hidroxil și slăbește interacțiunea legăturilor de hidrogen.

Comportamentul de memorie al PMF PVA-GA este confirmat în Fig.4.40, unde sigla SCU este o abreviere pentru Sichuan University.

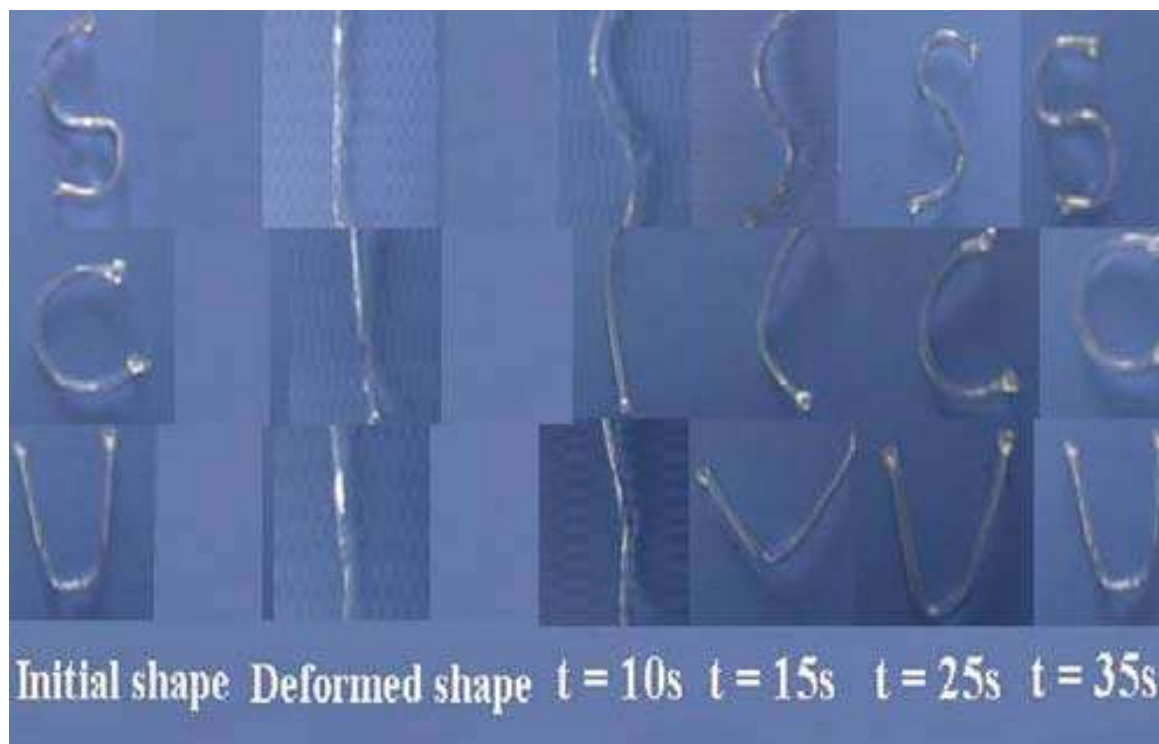
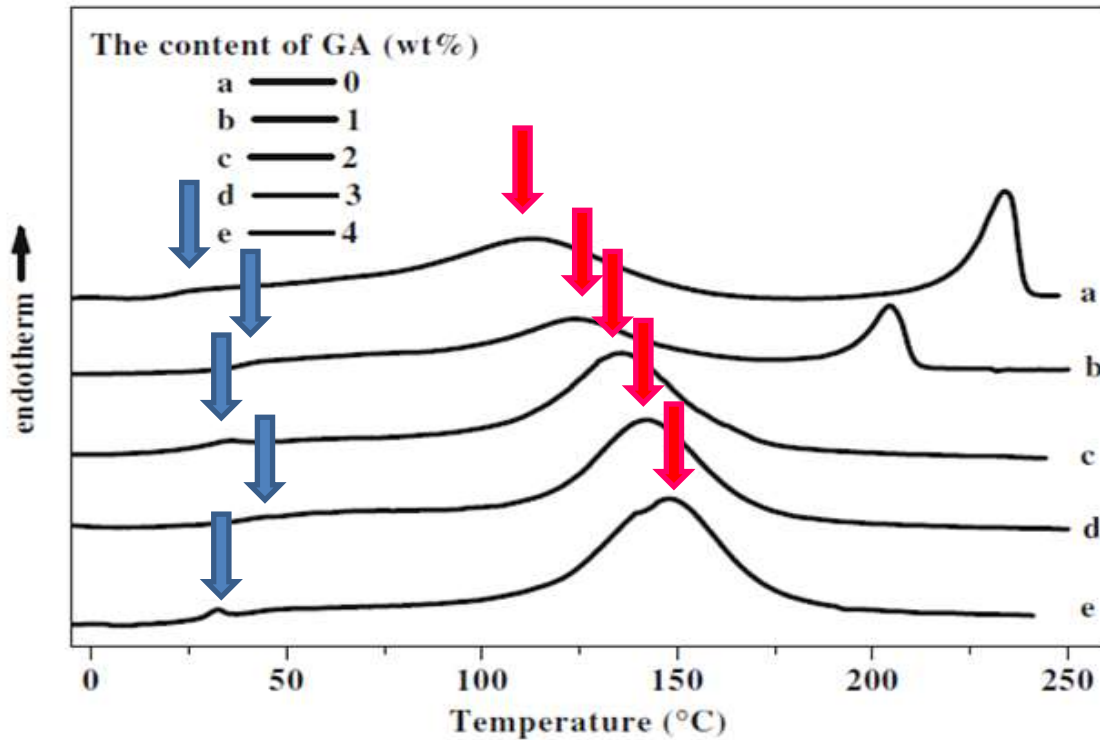


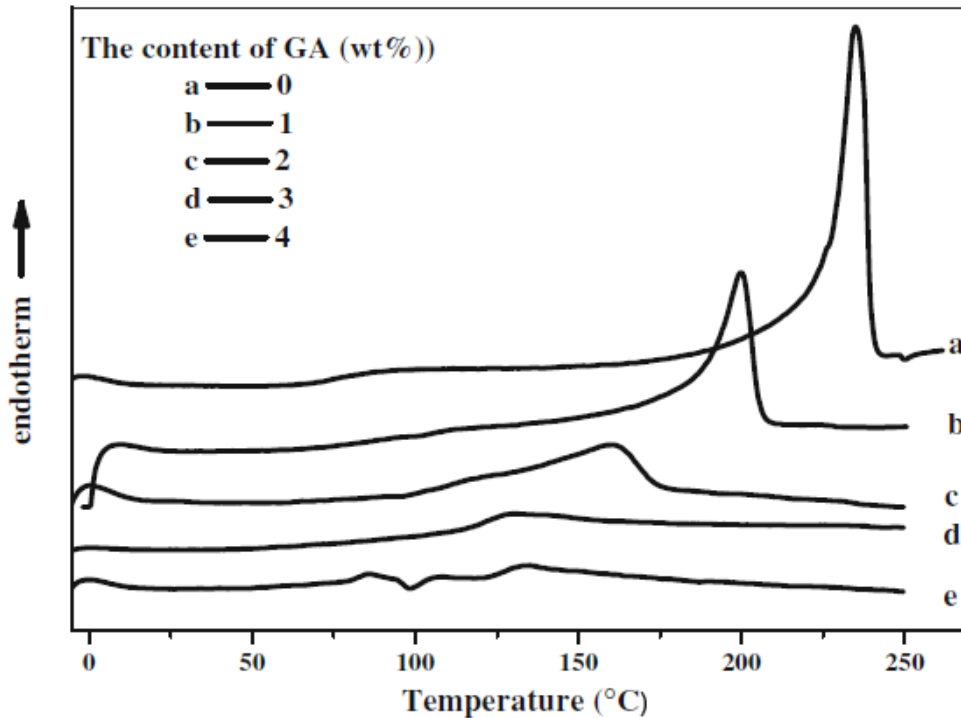
Fig.4.40 EMF la PMF PVA cu 4 % GA, încălzit, în ultimele patru cadre, la 80°C

**Fig.4.41-4.43** prezintă termogramele DSC ale PMF PVA ramificat chimic cu diverse cantități de GA. Fig.4.41 reprezintă prima încălzire și confirmă prezența celor două picuri, observate prin DMA, atribuite tranziției vitroase, (la 60°C-treaptă endotermă mai greu-observabilă) și deplasării lanțurilor moleculare la eliberarea moleculelor de apă, la (120-150)°C.



**Fig.4.41** Termograme DSC înregistrate la prima încălzire a PMF PVA ramificat chimic cu diverse cantități de GA

La cea de-a doua încălzire, picurile de la 120-150°C au dispărut, indicând eliberarea moleculelor de apă după prima încălzire.



**Fig.4.42** Termograme DSC înregistrate la cea de-a doua încălzire a PMF PVA ramificat chimic cu diverse cantități de GA

## 4. Polimeri cu memoria formei

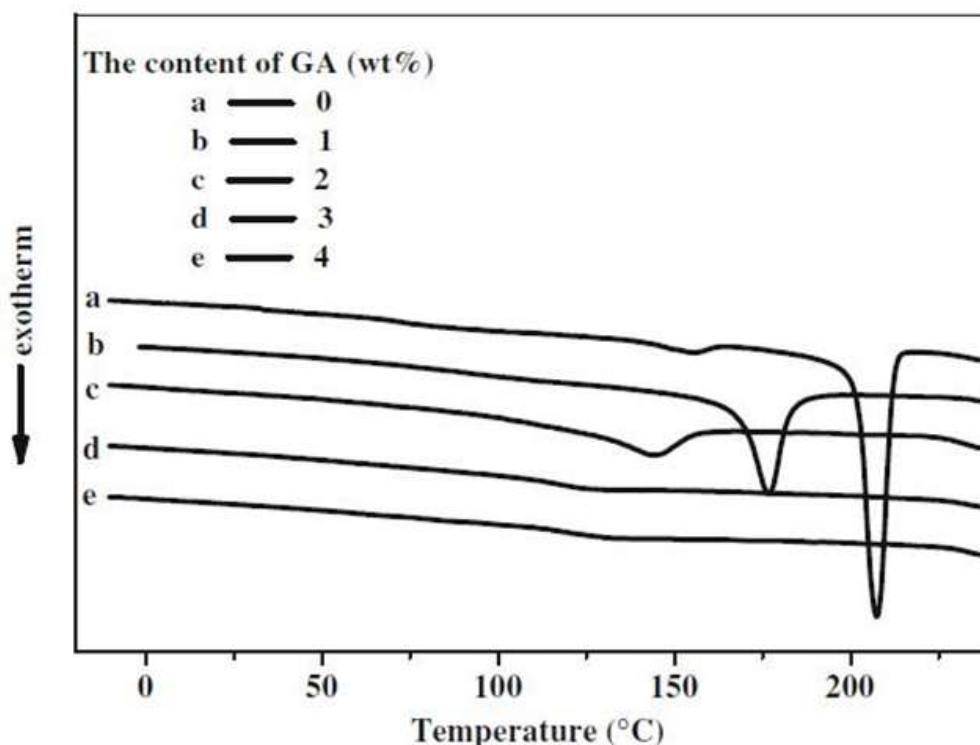


Fig.4.43 Termograme DSC înregistrate la prima răcire a PMF PVA ramificat chimic cu diverse cantități de GA

Pe termogramele DSC de la a doua încălzire și de la prima răcire, din Fig.4.42 și respectiv 4.43, se poate vedea că, odată cu creșterea cantității de glutaraldehidă adăugată în polivinilidenalcool, picurile asociate topirii-solidificării:

- sunt deplasate spre temperaturi mai scăzute;
- devin mai late
- dispar la probele ramificate chimic cu peste 3 % GA.

Aceste observații, implică dispariția domeniilor cristaline la creșterea densității de ramificare chimică.

Apariția ramificării chimice este destul de ușoară datorită grupurilor adiacente de hidroxil (OH), care au capacitatea de a reacționa cu cele două grupuri de aldehydă (CHO) ale glutaraldehidei, formând inele acetale complete, cu 6 lanțuri ca în Fig.4.44(a) sau incomplete ca în Fig.4.44(b).

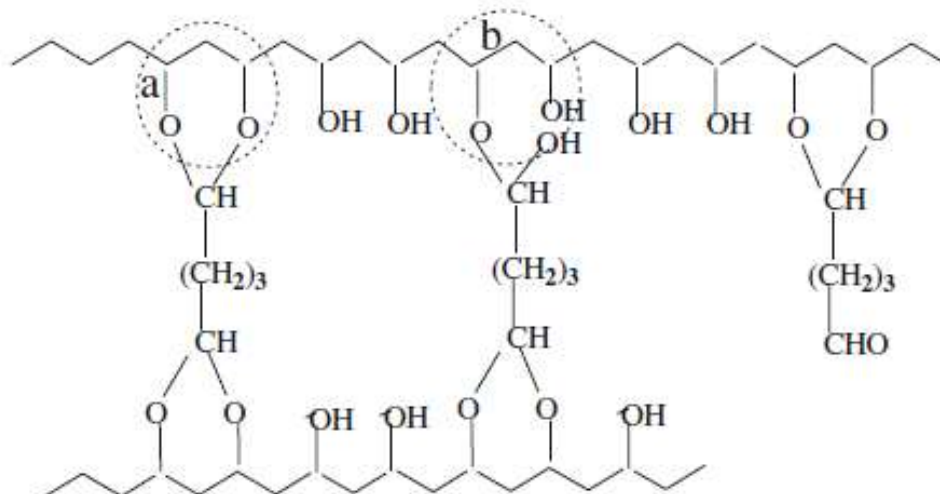


Fig.4.44 Structuri moleculare ale PVA ramificat chimic cu GA: (a) structură acetală completă; (b) structură hemiacetală

Densitatea mai ridicată de ramificare chimică:

- reduce numărul de grupuri hidroxil,
- scurtează lungimea lanțurilor, între punctele de ramificare
- slăbește formarea legăturilor de hidrogen, ceea ce duce la scăderea gradului de cristalinitate.

Considerându-se că prezența apei influențează comportamentul de memorie al PVA-GA, s-au aplicat 2 tratamente termice diferite: grupul A a fost uscat la temperatura camerei timp de 48 de ore iar grupul B 20 min la 120°C. Comparația este prezentată în Fig.4.45, unde se observă că toate barele de PMF au fost spiralate la 80°C și și-au redobândit forma la încălzire. Grupul de probe A prezintă bune proprietăți de memorie însă grupul B a devenit fragil din cauza pierderii apei.

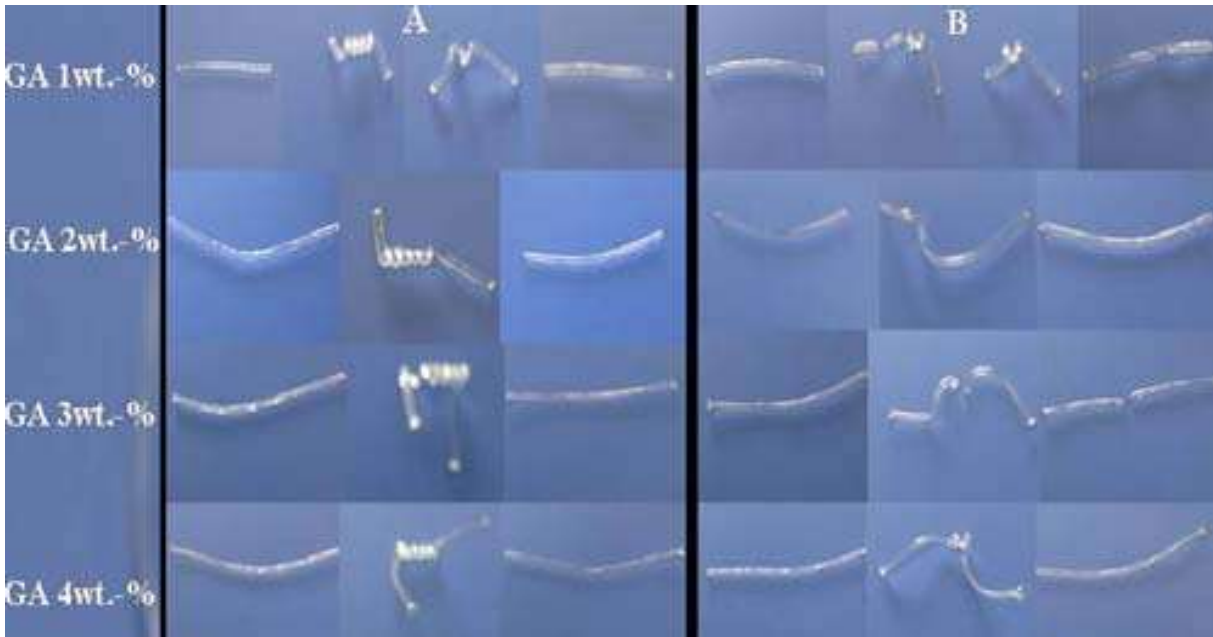


Fig. 4.45 Modificarea, între configurațiile de spirală și de bară, ale formei diferitelor probe tratate termic sub 80°C: (a) probe uscate la temperatura camerei, timp de 48 de ore, sub vid; (b) probe supra-uscate, timp de 20 minute la 120°C, in vid

Această observație confirmă ipoteza că prezența, chiar și în număr mic, a moleculelor de apă joacă un rol important în cadrul comportamentului de memoria formei, fiind *esențială* pentru păstrarea flexibilității.

Moleculele de apă se leagă de grupurile hidroxil ca în Fig.4.46.

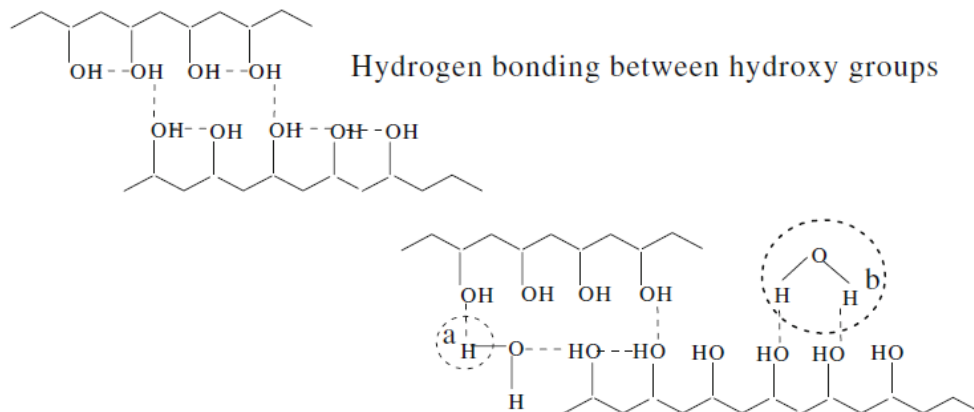


Fig.4.46 Efectul moleculelor de apă asupra legăturilor de hidrogen din PMF PVA-GA

#### 4. Polimeri cu memoria formei

Atunci când sunt încălzite la 80°C, legăturile slabe de hidrogen, dintre grupurile hidroxil și moleculele de apă, sunt rupte iar moleculele de apă eliberate acționează ca plastifiant, favorizând deplasarea lanțurilor moleculare în cadrul domeniilor amorfe, cu efecte pozitive asupra comportamentului de memoria formei.

Comparând grupul A cu grupul B, acesta din urmă devine mai fragil din cauza numărului mic de molecule de apă, rămase după tratamentul de la 120°C, care pot fi eliberate, pentru a juca rolul de plastifiant.

Pentru a ilustra fragilitatea grupului B, au fost efectuate încercări la tracțiune, conform Fig.4.47, alungirile până la rupere fiind prezentate în Tab.4.4.

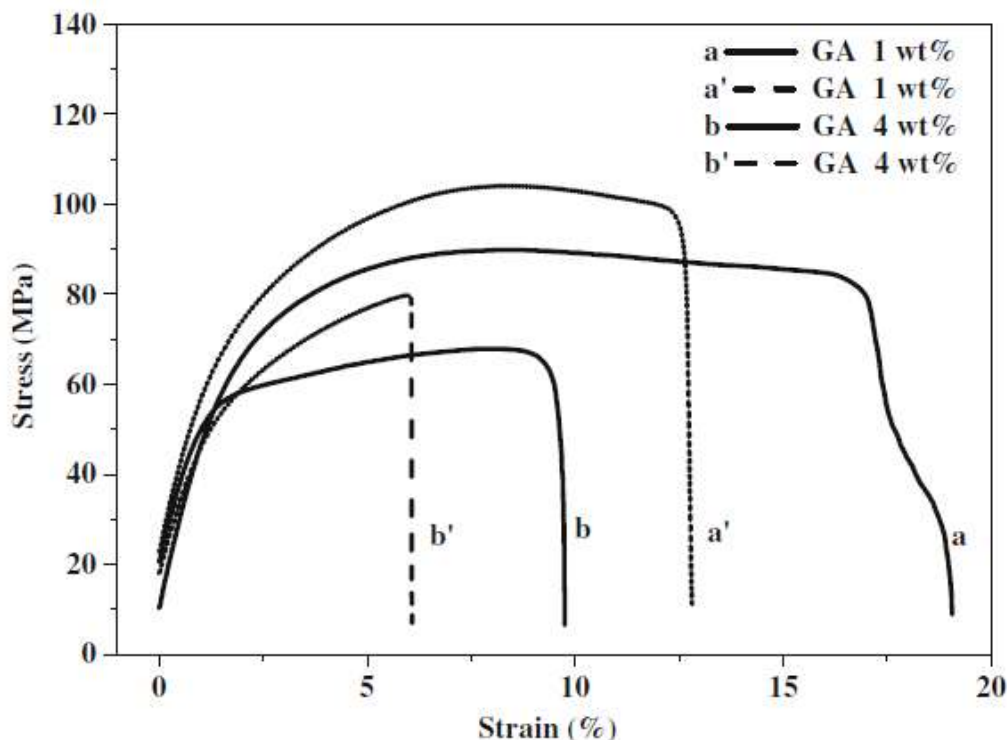


Fig.4.47 Curbe tensiune-alungire ale probelor de PVA-GA. Linile continue corespund probelor uscate la temperatura camerei (grupul A) iar liniile întrerupte corespund probelor tratate termic la 120°C (grupul B, notat cu indice prim)

Tab.4.4 Valorile alungirii până la rupere ale PMF PVA-GA din grupurile A și B

GA, %	1	2	3	4
Grup A	17,89	11,19	8,49	9,12
Grup B	14,93	6,49	6,97	5,78

Se observă că tratamentul termic la temperatură ridicată (grupul B) cauzează scăderea alungirii până la rupere și o ușoară creștere a tensiunii, ceea ce susține ideea flexibilității superioare a probelor uscate la temperatura camerei.

Fig.4.48 arată că PVA-GA păstrează un bun comportament de memoria formei după cinci cicluri, gradul de recuperare al formei permanente menținându-se apropiat de 100 %.

Fig.4.49 prezintă curbele tensiune-alungire pe parcursul a 5 cicluri consecutive. Curbele devin uniforme după primul ciclu și pantele tuturor curbelor de încărcare cresc odată cu numărul de cicluri, indicând o creștere a rezistenței de deformare în timpul ciclării.

Acest fenomen este numit ”durificare ciclică”. Creșterea rezistenței poate fi considerată drept rezultat al reorientării lanțurilor polimerice, de la trei dimensiuni la una singură, ca rezultat al alungirii și cristalizării în timpul răcirii.



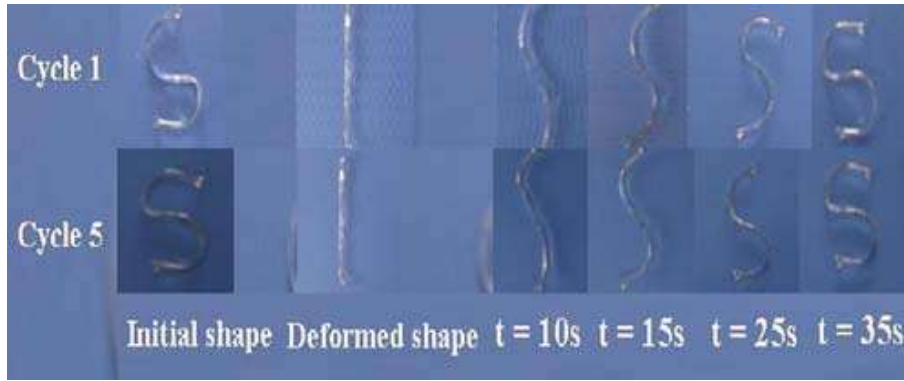


Fig.4.48 Influența numărului de cicluri asupra EMF la PMF PVA-4 %GA

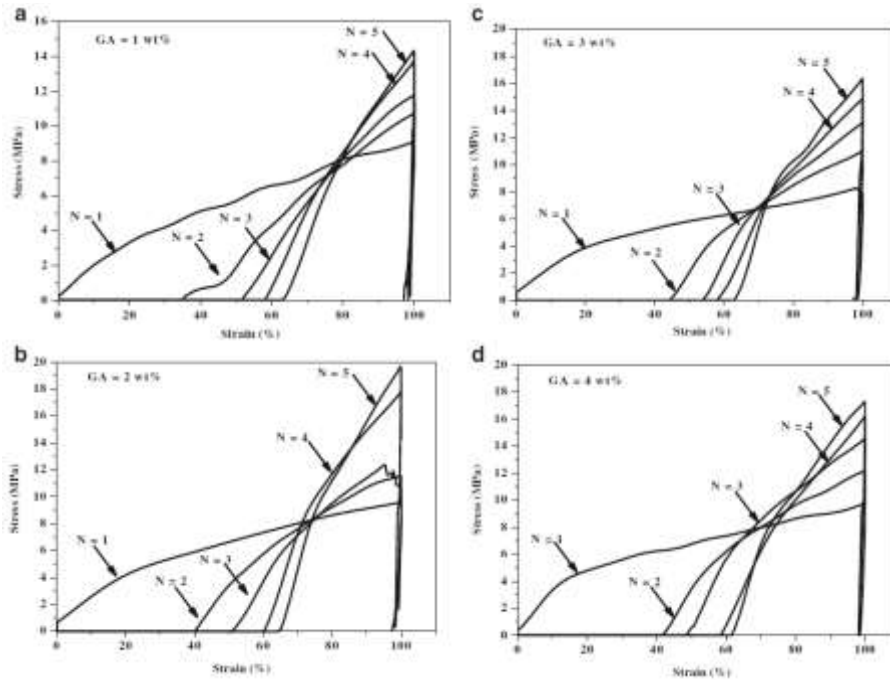


Fig.4.49 Curbe ciclice tensiune-alungire ale PMF PVA ramificat chimic cu diverse cantități de GA: (a) 1%; (b) 2%; (c) 3%; (d) 4 %

**Fig.4.50(a)** arată că gradul de recuperare a formei,  $(\epsilon_u - \epsilon_p) / \epsilon_m \times 100$  scade la creșterea numărului de cicluri, atingând o valoare medie de 37 %, după 3 cicluri. Deformația reziduală este rezultatul deformației plastice, cauzată de *alunecarea ireversibilă a moleculelor*. Sub 3 % GA, s-a observat existența unor regiuni cristaline și din acest motiv comportamentul de memoria formei este legat atât de ramificarea chimică cât și de cea fizică. Peste 3 %GA, legăturile de hidrogen sunt perturbate, faza cristalină nu s-a mai format iar comportamentul de memorie depinde numai de legăturile covalente.

**Fig.4.50(b)** arată că raportul inițial de recuperare a deformației  $\{[\epsilon_m - \epsilon_p(N)] / [\epsilon_m - \epsilon_p(N-1)] \times 100\}$  este sub 70 % și crește până peste 90 % după 5 cicluri.

Raportul scăzut de recuperare a deformației, din primul ciclu, se datorează valorii reduse a tensiunii reținute și *orientării imperfecte* a lanțurilor moleculare. În următoarele cicluri, lanțurile polimerice se reorientează după o direcție unică, optimă.

Fig.4.50(c) arată că toate probele prezintă valori ale raportului de fixare a deformației, de peste 95 %, care rămâne aproape constant în timpul a cinci cicluri consecutive. Fixarea formei temporare este guvernată de deplasările lanțurilor moleculare, în jurul temperaturii  $T_g$ . Atunci când PMF PVA-GA este deformat la o temperatură aflată cu mult peste  $T_g$  și apoi este răcit sub această temperatură, *mișcarea micro-browniană* a segmentelor de comutație și *tensiunea*

## 4. Polimeri cu memoria formei

înmagazinată sunt ”înghețate”, ceea ce contribuie la obținerea unei valori ridicate a procentului de fixare a deformației.

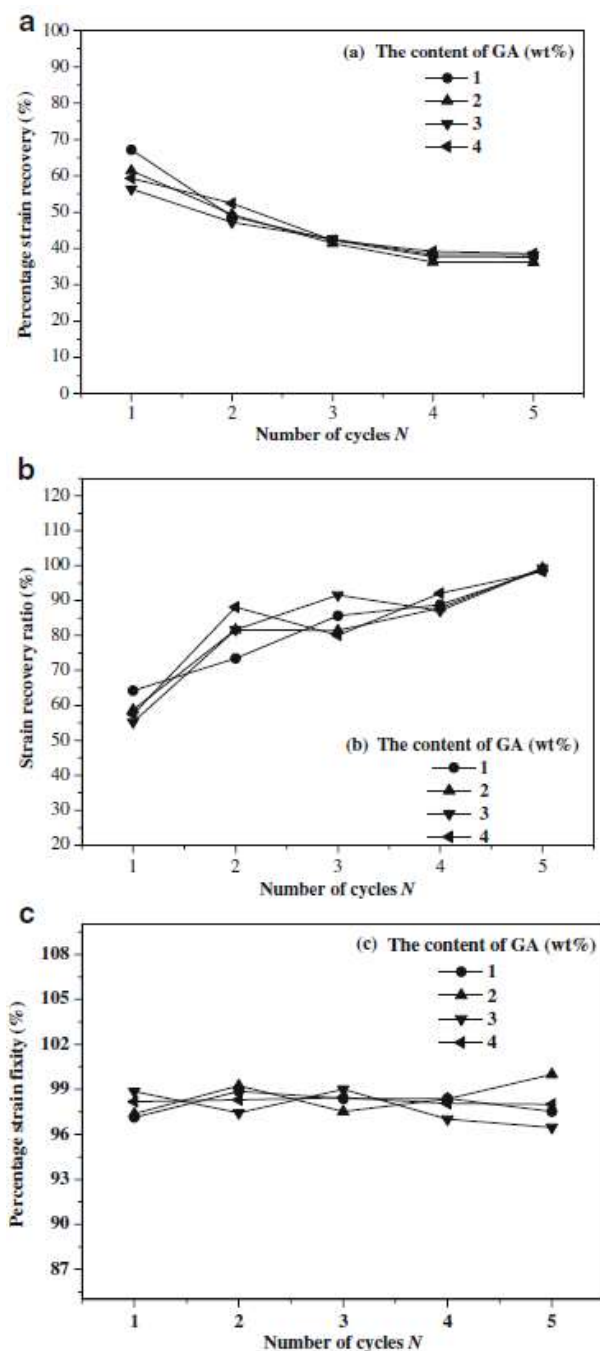
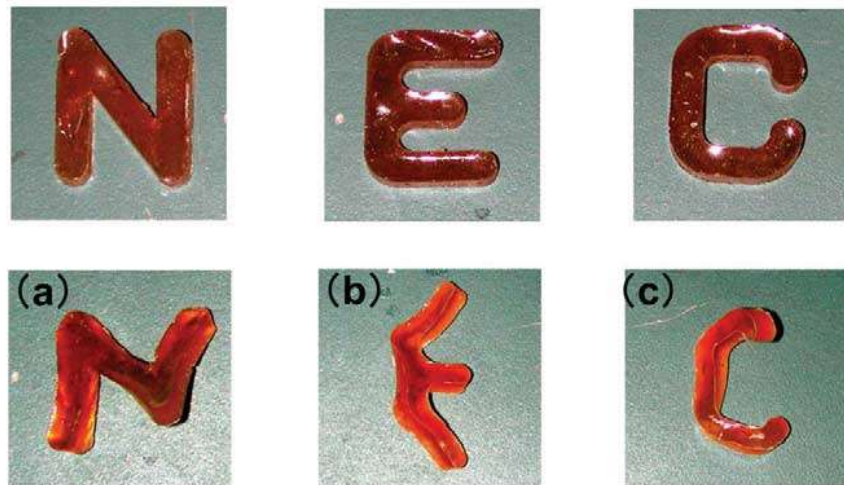


Fig.4.50 Relația dintre proprietățile de memoria formei și numărul de cicluri aplicate PMF PVA: (a) gradul de recuperare a formei; (b) raportul de recuperare a deformației; (c) procentul de fixare a deformației

Procentul de 5 % care rămâne nefixat se datorează, în primul rând, *deformației elastice* și *fluajului* lanțurilor polimerice. Prezența *legăturilor de hidrogen* și a *structurilor ramificate chimic* ar putea contribui la creșterea rigidității lanțurilor moleculare și la reducerea deformației elastice și a fluajului. În plus, valoarea ridicată a procentului de fixare a deformației este favorizată și de viteza redusă de deformare.

Kazuhiko Inoue de la NEC, Japonia, a descris dezvoltarea unui nou PMF cu proprietăți de reinscripționare. Polimerul constă dintr-o fază termoplastică și o fază amorfă (”înghețată”). Forma inițială este memorizată în faza înghețată iar EMF permite recuperarea ei, pornind de la

orice formă temporară. PMF a fost sintetizat prin combinarea acidului poli furfuri polilactic cu tri-(2-malei mido etil)amina.



**Fig.4.51 PMF reinscripționabil. (a) forma inițială de "N" poate fi transformată într-o formă temporară la 80°C; (b) memoria formei inițiale poate fi ștersă la 160°C și poate fi imprimată o nouă formă permanentă, de "E"; (c) sau de "C"**

La temperaturi ridicate, legăturile covalente care asigură ramificarea chimică sunt distruse și polimerului îi poate fi imprimată o nouă formă temporară. Cum  $T_g$  este de 49°C, forma temporară poate fi imprimată la 80°C. Noua formă este menținută prin răcirea la temperatura camerei iar forma permanentă de "N" este redobândită prin reîncălzirea la 80°C, timp de 15 secunde. Forma permanentă inițială poate fi ștersă la 160°C, prin ruperea ramificării chimice. PMF topit poate fi turnat într-o nouă formă de "E" și procesul poate fi repetat și cu "C".

PMF sunt candidați atractivi și promițători pentru obținerea materialului de acoperire a organelor de avioane, cu formă adaptabilă. Obținerea formelor adaptabile este foarte utilă pentru avioane, deoarece le dă posibilitatea de a îndeplini *misiuni multiple*. Învelișurile adaptabile trebuie să suporte deformații mari și să aibă o rigiditate redusă în plan superficial, astfel încât să poată face față sarcinilor ridicate, aplicate în afara planului precum și sarcinilor tangențiale, de forfecare, care reprezintă funcția primară a învelișurilor de aripă de avion. Materialul ideal trebuie să fie elastic; flexibil, să aibă un grad mare de recuperare; să fie rezistent la condiții de umezeală, la abraziune și substanțe chimice și în special să fie suficient de dur încât să suporte sarcinile aerodinamice ale aeronavei, în diverse condiții de zbor. PMF își pot modifica forma, din forma A în forma B, atunci când sunt expuși unui stimul corespunzător. Atunci când forma B este imprimată prin procesul inițial de prelucrare, forma A este determinată prin procesul de programare. Capacitatea de a trece din stare amorfă în stare cristalină le permite PMF să-și modifice forma și, odată răciți, să reziste unor sarcini apreciabile. Trecerea de la starea rigidă la cea elastică se face cu ajutorul unui sistem de activare a învelișului, compus din sârme încorporate în acesta.

La o putere dezvoltată de 40W, sârmele încorporate au fost capabile să încălzească PMF peste  $T_g$  dar distribuția căldurii nu a fost uniformă. Compania Lockheed Martin Aeronautics a demonstrat fezabilitatea conceptului de *înveliș din PMF cu formă adaptabilă*. În continuare este analizată deformația unor învelișuri din PMF ale unei aerofolii cu cameră variabilă, având o coardă de 150 mm, ca în **Fig.4.52**.

**Fig.4.53** prezintă distribuția presiunii pe aripă, la un unghi de atac de 5°. Se observă că *suprafața de sus* are un coeficient negativ de presiune.

Cu alte cuvinte, învelișul flexibil al părții de sus se va umfla (va fi ridicat) sub efectul presiunii aerodinamice. PMF poate fi utilizat ca înveliș flexibil, deoarece modulul său elastic poate fi redus prin încălzire.

## 4. Polimeri cu memoria formei

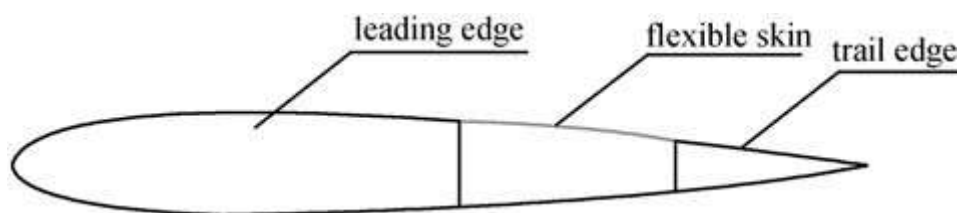


Fig.4.52 Aerofolie cu formă adaptivă a unei camere variabile, cu muchii conducătoare și muchie condusă rigide

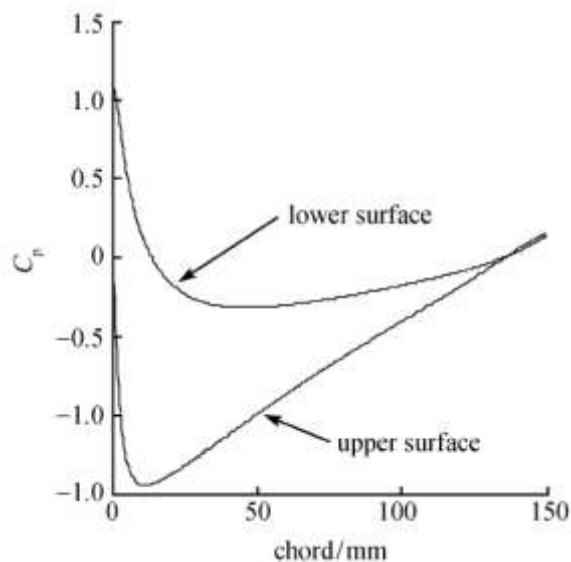


Fig.4.53 Distribuția presiunii pe învelișul flexibil din Fig.4.49 ( $M = 0.2$ ,  $\alpha = 5^\circ$ )

Se poate vedea, din Fig.4.54, că modulul de elasticitate scade cu unul sau două ordine de mărime, atunci când PMF este încălzit peste  $T_g$ .

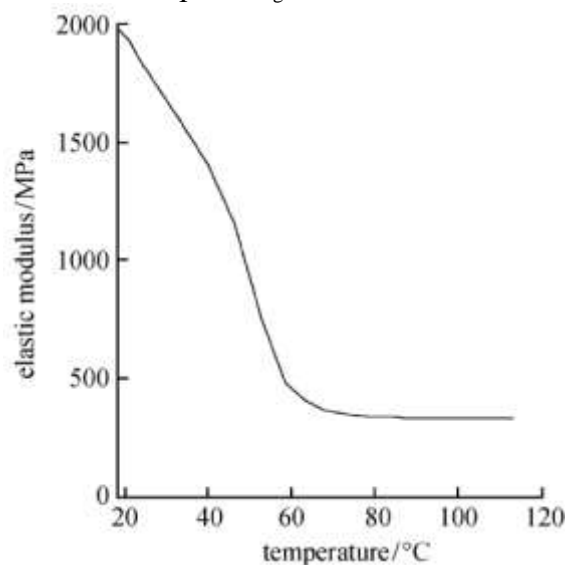
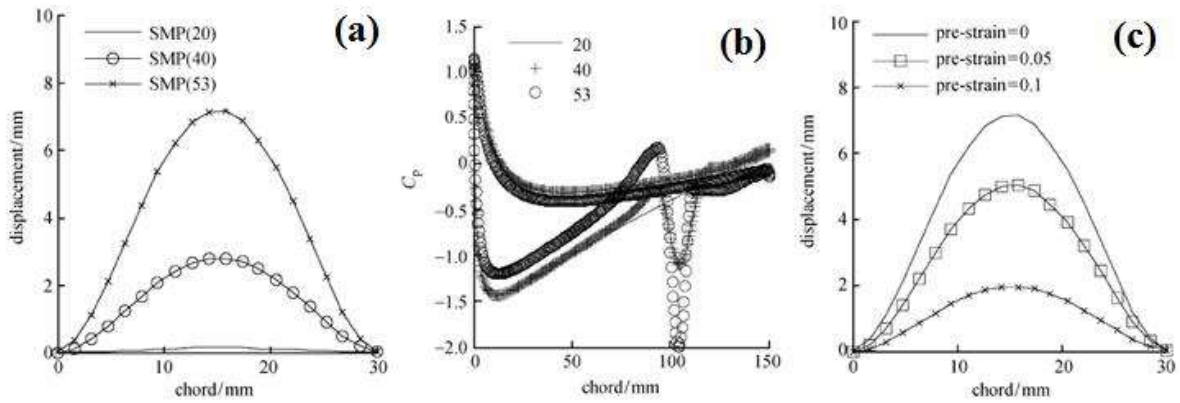


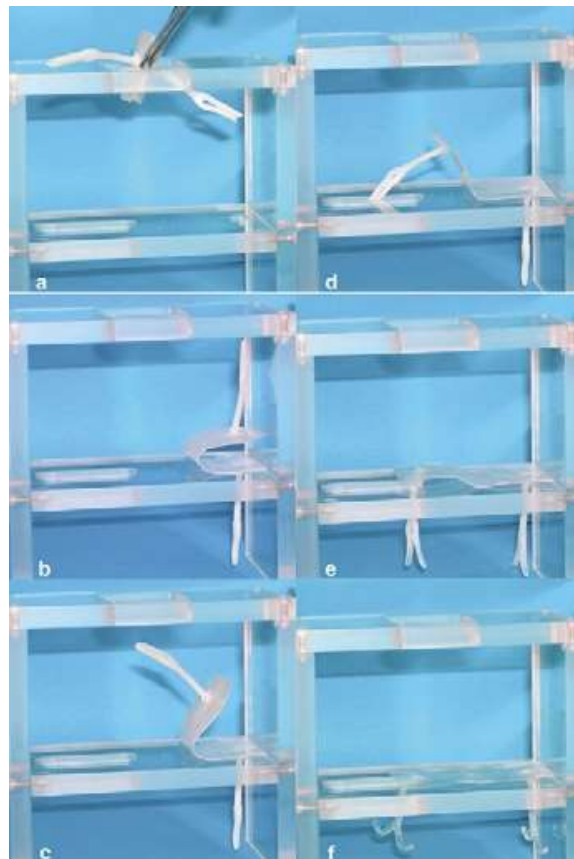
Fig.4.54 Variația cu temperatura a modulului de elasticitate al PMF

Deformația în afara planului, la diferite temperaturi, este redată în Fig.4.55(a) și se observă că crește odată cu temperatura. La 53  $^\circ\text{C}$  deplasarea maximă atinge 7 mm. Și distribuția presiunii aerodinamice variază odată cu temperatura, ca în Fig.4.55(b). Pentru reducerea deformației în afara planului se aplică predeformația, ca în Fig.4.55(c). O predeformație de 0,1 reduce deformația în afara planului cu cca. 72 %.



**Fig.4.55 Performanțele învelișului adaptiv din PMF: (a) deformația la diverse temperaturi; (b) coeficientul de presiune aerodinamică la diverse temperaturi; (c) deformația la 53°C, sub diverse predeformări**

Din colaborarea germano (Centrul de Cercetare GKSS)-americană (MIT) a rezultat o nouă clasă de PMF pot fi de interes pentru aplicații medicale și procese de asamblare complexă, deoarece își pot modifica forma de două ori, la încălzire. Formă permanentă este imprimată prin ramificare chimică. Dezvoltarea PMF cu formă triplă a necesitat găsirea unor rețele cu două segmente diferite de lanțuri moleculare. Forma materialului poate fi apoi re-fixată, de două ori, la trecerea de la  $T_{transA}$  la  $T_{transB}$ . Au fost testate rețele cu două arhitecturi diferite, pentru a demonstra valabilitatea principiului de sinteză a PMF. Un exemplu este prezentat în Fig.4.56.



**Fig.4.56 Efect de memorie al formei triple la un sistem de fixare alcătuit dintr-o placă cu două ancore: (a) dispozitivul, în stare pliată, este plasat cu una dintre ancore în orificiul din partea dreaptă a unei incinte; (b-e) creșterea temperaturii până la 40°C declanșează deplierea și poziționarea celei de-a doua ancore în orificiul din stânga; (e-f) creșterea ulterioară de temperatură, la 60°C, deschide ancorele, fixând dispozitivul pe poziție**



## 4. Polimeri cu memoria formei

---

- ✓ Fiecare material a fost mai întâi încălzit, până când a devenit elastic ( $T_{\text{high}}$ ).
- ✓ Polimerii deveniți elastici au fost apoi deformați, menținuți în starea deformată și răciți până la  $T_{\text{mid}}$
- ✓ Îndepărtarea sarcinii externe a lăsat polimerii în forma B.
- ✓ Deformarea ulterioară, urmată de răcirea sub tensiune, până la  $T_{\text{low}}$ , a dus la obținerea celei de-a treia forme stabile, A.
- ✓ La încălzire sunt recuperate mai întâi forma B și apoi forma inițială C.

### 4.7 Sisteme polimerice de livrare a medicamentelor

Un domeniu foarte promițător, în care se poate întrevedea viitorul polimerilor cu memoria formei este **biomedicina**. Materialele de implant, sintetice, biodegradabile, au permis progresul spectaculos, al multor *tratamente* și *proceduri medicale*. Înaltul potențial inovativ al *biomaterialelor degradabile* este diametral opus procedurilor îndelungate și costisitoare de obținere a aprobărilor pentru utilizarea dispozitivelor medicale. În continuare se prezintă o sinteză a principalelor materiale utilizate pentru implanturi, urmată de prezentarea materialelor degradabile de implant, care prezintă memoria formei.

#### 4.7.1 Materiale biodegradabile de implant

La începutul anilor '70 s-a înregistrat un progres remarcabil al procedurilor medicale, prin introducerea materialelor de sutură sub formă de implanturi sintetice care pot fi resorbite. Aceste materiale sunt acizi poli hidroxil carboxilici, cum ar fi *copolimerii de acid lactic și acid glicolic*, care sunt încă utilizați cu succes și în ziua de azi.

Un alt exemplu de polimeri biodegradabili sunt polianhidrele, dezvoltate în anii '80. Pe baza unei matrici polianhidrice, au fost dezvoltate sistemele biodegradabile de livrare a medicamentelor *gliadel* (pentru tratamentul tumorilor pe creier) și *septicin* (combaterea infecțiilor cronice ale oaselor). Diferența dintre polianhidre și acidul polihidroxicarboxilic este modul de degradare: (i) primele sunt erodate superficial; (ii) ultimul este erodat în tot volumul. Numărul aplicațiilor potențiale ale materialelor degradabile de implant crește constant, din două motive:

1. creșterea încrederii practicienților în conceptul de implant biodegradabil, pe baza experienței pozitive, obținută în aplicarea materialului;
2. dezvoltarea unor noi concepte terapeutice, pe baza biomaterialelor degradabile cum ar fi structurile de reconstrucție pe bază de schelete poroase (hidroxiapatita), care pot fi cultivate cu țesuturi (ingineria țesuturilor)

Condițiile impuse unui material de implant sunt determinate de aplicația pentru care sunt destinate. Proprietățile esențiale ale biomaterialelor degradabile sunt: 1-proprietățile lor mecanice; 2-viteza lor de degradare; 3-comportarea la degradare; 4-biocompatibilitatea și 5-capacitate de funcționalizare.

Fiecare aplicație necesită o combinație specifică a acestor proprietăți.

Odată cu creșterea numărului de aplicații potențiale, crește și numărul de materiale necesare pentru a prezenta diferite combinații ale acestor proprietăți. Totuși, în cazul unui anumit tip de materiale, proprietățile pot varia numai între anumite limite. Din acest motiv, a fost dezvoltată o nouă generație de materiale degradabile de implant. Noul concept se bazează pe un *sistem de polimeri* la care diverse proprietăți macroscopice ale fiecărui polimer pot fi variate în mod independent, pe intervale relativ mari, prin simple variații ale compoziției chimice.

#### 4.7.2. Sisteme de polimeri cu proprietăți de memoria formei

Materialele de implant sensibile la stimuli au un potențial ridicat pentru aplicații în chirurgia minim-invazivă. Particularitățile implanturilor degradabile:

- ❖ pot fi introduse în corpul uman, într-o formă comprimată (temporar), printr-o mică

incizie

- ❖ după ce au fost plasate în poziția corespunzătoare, implanturile capătă forma relevantă pentru aplicația respectivă, în urma încălzirii până la temperatura corpului
- ❖ după o anumită perioadă de timp, implantul este degradat și este resorbit de organism
- ❖ nu mai este necesară o a doua operație pentru îndepărtarea implantului.

AMF, de tipul Nitinol-ului, sunt utilizate deja pentru aplicații biomedicale, cum ar fi protezele cardiovasculare, sârmele de ghidare laparoscopică și sârmele ortodontice. Însă proprietățile mecanice ale acestor aliaje pot fi variate doar pe intervale limitate. Deformația produsă, la trecerea materialului din forma temporară în cea permanentă, poate fi de *cel mult 8 %*. Mai mult chiar, programarea (educarea) acestor materiale este îndelungată și necesită temperaturi de sute de grade.

Proiectarea polimerilor degradabili cu memoria formei include:

- selectarea unor puncte de rețea corespunzătoare care determină forma permanentă
- selectarea lanțurilor polimerice propriu-zise, care acționează ca segmente de comutație

Strategiile de sinteză au fost dezvoltate pentru minimizarea riscului posibilelor efecte toxice ale polimerilor prin selectarea acelor monomeri ai căror co-polimeri au dovedit a fi deja biocompatibili. Selectarea segmentelor de comutație corespunzătoare, pentru polimerii biodegradabili cu memoria formei, poate fi realizată prin luarea în considerație a proprietăților termice ale unor materiale degradabile de implant care sunt deja consacrate.

Segmentele de comutație utilizate frecvent pentru sinteza polimerilor cu memoria formei pot fi produse prin *polimerizarea "în inel"* a lactonelor și a diesterilor ciclici.

Pentru *controlul secvenței structurii copolimerilor* se pot utiliza și *catalizatori*, ceea ce permite *controlul greutateii moleculare* între 500 și 10.000 de lanțuri polimerice. Pentru aplicații biomedicale, de cel mai mare interes sunt *tranzițiile termice ale segmentelor de comutație* în intervalul termic dintre *temperatura camerei și temperatura corpului*. Doi candidați, care îndeplinesc aceste condiții, sunt:

- policaprolactona cu  $T_m$  între 46 și 64°C;
- copolimerii amorfi de glicol și lactidă cu  $T_g$  între 35 și 50°C.

Scăderea temperaturii tranziției vitroase, odată cu scurtarea lungimii lanțurilor moleculare, este atribuită *reducerii proporției de lanțuri care se deplasează liber*. Dacă aceste lanțuri sunt legate covalent, în cadrul copolimerului, scăderea  $T_g$  nu se mai produce.

Punctele de legătură pot fi de natură fizică (ramificare fizică) sau chimică (ramificare chimică). În continuare este exemplificat câte un caz de elastomer termoplastic și de rețea polimerică consolidată covalent.

**A. Elastomerii termoplastici biodegradabili cu memoria formei**, sub formă de copolimeri multibloc, pot fi sintetizați pe baza schemelor din **Fig.4.57**

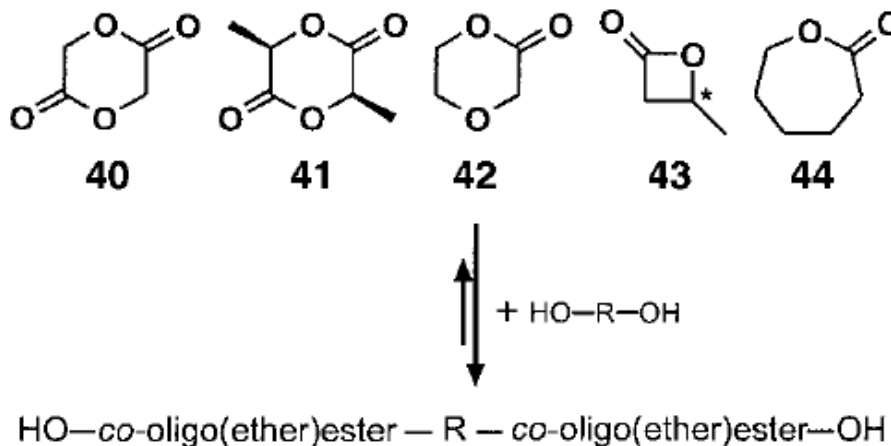


Fig.4.57 Sinteza macrodiolilor din cicluri de diesteri (lactone)

## 4. Polimeri cu memoria formei

Macrodiolii sunt lanțuri polimerice de dioli, care conțin două grupuri hidroxil (OH) la capete și un radical la mijloc. Elastomerii termoplastici, rezultați din acest tip de sinteză, sunt elastici la temperatura camerei și prezintă valori mari ale alungirii la rupere, de 650 până la 1100%, cu module de elasticitate între 43 și 90 MPa.

Elastomerii termoplastici multibloc, cu memoria formei pot fi de două feluri:

- ❖ copolimeri liniari, cu un segment dur cristalizabil ( $T_m$ ) de polidioxanonă și un segment de comutație amorf ( $T_g$ );
- ❖ copolimeri în blocuri, care determină segmentele de comutație, constând din segmente cristalizabile de policaprolactonă.

Elastomerii termoplastici sunt sintetizați prin co-condensarea a doi macrodioli diferiți prin intermediul unui agent bifuncțional de cuplare, ca în Fig.4.58

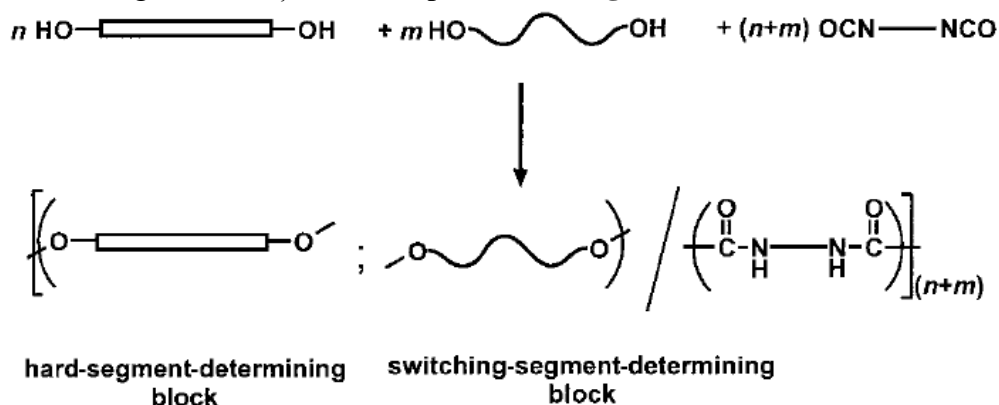


Fig.4.58 Sinteza copolimerilor multibloc prin cuplarea diferiților macrodioli

Pentru atingerea proprietăților mecanice dorite, este necesar să se atingă mase moleculare de 100.000 de meri. Parametrii moleculari care determină acest sistem de polimeri sunt greutatea moleculară, microstructura și raportul macrodiolilor precum și conținutul de segment dur din cadrul copolimerului monobloc. Noii copolimeri ester-uretan sunt complet degradabili din punct de vedere hidrolitic, viteza de degradare putând fi variată pe un interval larg de valori, ca în Fig.4.59.

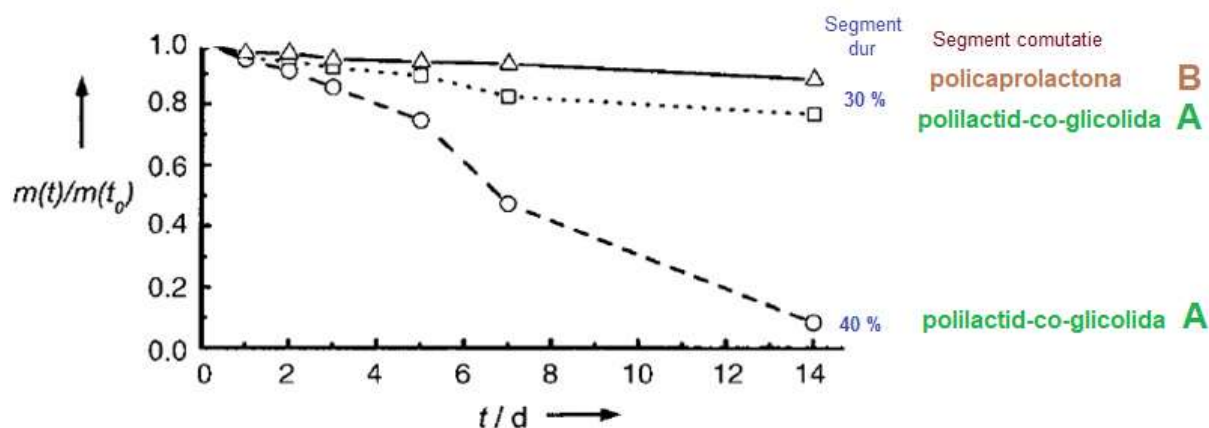


Fig.4.59 Degradarea hidrolitică a diferiților copolimeri ester-uretani într-o soluție apoasă tampon, cu pH=7, la 70°C. Sistemul A: segment de comutație format din polilactid-co-glicolidă cu un conținut de 15 % glicolidă și cu segment dur în proporție de 30 % (□) și de 40 % (o) sistemul B: segment de comutație din policaprolactonă cu segment dur în proporție de 30 % (Δ)

În contrast cu comportarea la degradare a mai multor acizi polihidroxicarboxilici, în Fig.4.59 se observă că, la polimerii cu memoria formei, pierderea de masă începe să se producă după intervale mici de timp. De fapt, se constată că pierderea de masă variază aproape liniar cu timpul

de degradare.

**B. Rețelele de polimeri biodegradabili cu memoria formei** s-au dezvoltat pe baza diolului de caprolactonă, care joacă rolul de segment de comutație cristalizabil. Diolii de caprolactonă au fost funcționalizați cu grupuri de metilacrilat, la capete, ceea ce permite declanșarea reacției de polimerizare. Rolul de segment moale este jucat de polibutilacrilat, cu  $T_g = -55^{\circ}\text{C}$ . Parametrii moleculari, care controlează cristalinitatea, temperaturile de comutație și proprietățile mecanice sunt:

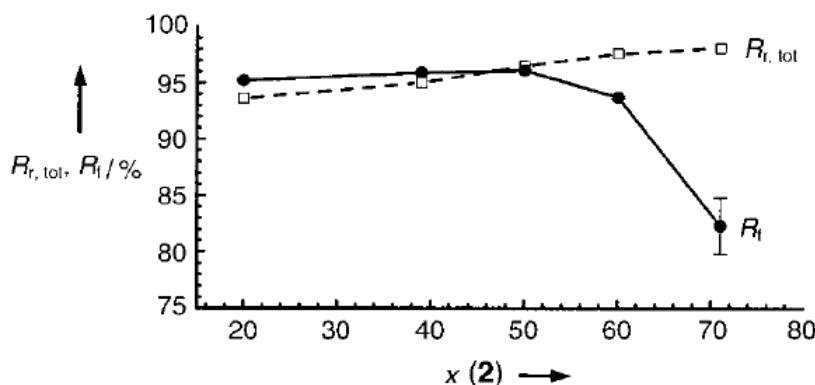
- greutatea moleculară a ramificatorului de caprolactonă-dimetilacrilat;
- conținutul de butilacrilat

Greutățile moleculare medii, ale copolimerilor de dimetilacrilat-caprolactonă, au fost de 2000 până la 10.000 de lanțuri polimerice.

Densitatea de ramificare a rețelilor de dimetilacrilat-caprolactonă poate fi mărită prin scăderea cantității de butilacrilat.

Conținutul de butilacrilat influențează proprietățile termice ale rețelei polimerice, în special în cazul densităților moleculare de 2000 de lanțuri polimerice. La conținuturile cele mai mici de butilacrilat, (11 %), se obține o temperatură de topire, apropiată de cea a camerei,  $T_m=25^{\circ}\text{C}$ .

Pentru rețelele de butilacrilat-caprolactonă cu densități moleculare de 10.000 de molecule, temperatura de topire scade cu până la  $\Delta T_m = 5 \text{ grad}$ , odată cu creșterea conținutului de butilacrilat. Atât proprietățile mecanice ale rețelilor cu 2000 de molecule cât și cele ale rețelilor cu 10.000 de molecule pot varia în mod semnificativ odată cu creșterea conținutului de butilacrilat, conform **Fig.4.60**



**Fig.4.60** Variațiile vitezei de recuperare a deformației,  $R_{r, \text{tot}}$  și ale raportului de fixare,  $R_f$ , în funcție de conținutul de butilacrilat,  $x$

Prin intermediul testelor ciclice, de încercare termomecanică la tracțiune, la rețelele polimerice cu densități moleculare mari, s-au obținut raporturi de fixare  $R_f$  între 95 și 85 % și viteze de recuperare a deformației  $R_r$  de 98 până la 93 %. Toate materialele au atins o viteză constantă de recuperare a deformației de 99 %, după 3 cicluri termomecanice.

#### 4.7.3 Clasificarea sistemelor polimerice de livrare a medicamentelor

Progresul rapid al cercetării biomedicale a dus la multe aplicații creative ale polimerilor biocompatibili. Deoarece medicina modernă discernе mai multe mecanisme, atât de fiziologie cât și de patofiziologie, scopul vindecării este de a imita sau, pe cât posibil, a recrea fiziologia funcționării sănătoase a organismelor. Astfel, domeniul livrării sensitive a medicamentelor a evoluat, ajungându-se la sisteme polimerice de livrare a medicamentelor, care pot fi clasificate în două mari categorii, ilustrate în **Fig.4.61**:

1. sisteme regularizate extern sau pulsatile (numite și sisteme "în buclă deschisă,,);
2. sisteme autoreglabile (numite și "în buclă închisă,,)

În continuare sunt prezentate principalele caracteristici ale sistemele pulsatile și ale celor autoreglabile de livrare a medicamentelor.

## 4. Polimeri cu memoria formei

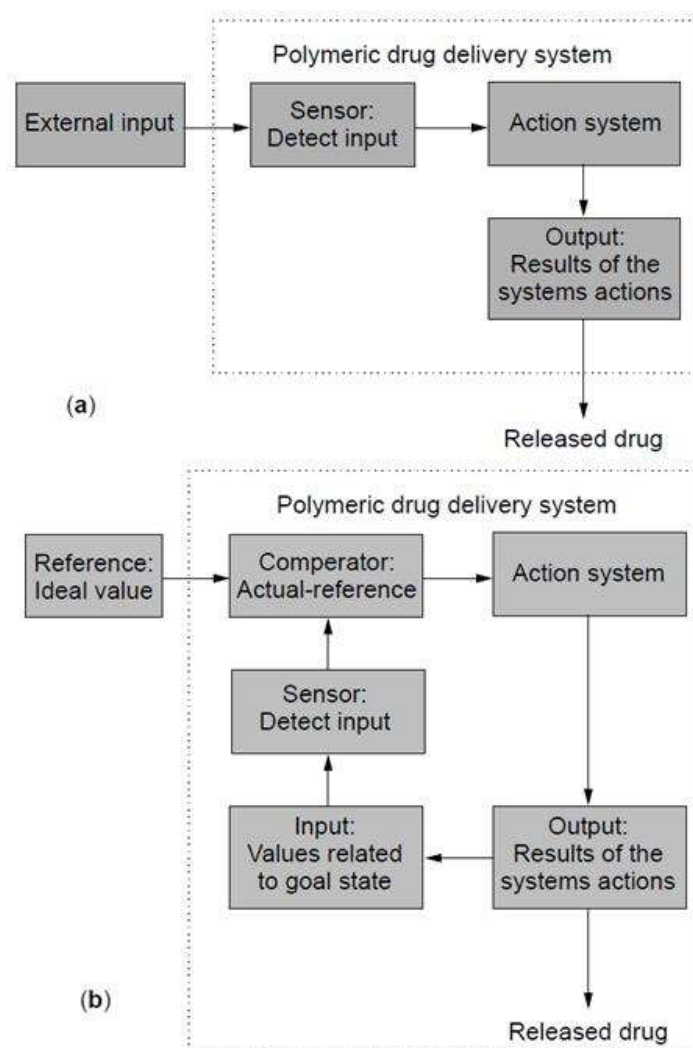


Fig.4.61 Reprezentare schematică a sistemelor de livrare a medicamentelor și a mecanismelor lor de control: (a) sistem în buclă deschisă; (b) sistem în buclă închisă

Scopul general al dezvoltării dispozitivelor de eliberare controlată a medicamentelor este:

- menținerea medicamentelor în intervalul terapeutic (cinetica de eliberare de ordinul zero);
- livrarea destinată anumitor ținte (reducerea expunerii sistematice și a efectelor secundare)

Sistemele în buclă deschisă nu utilizează automat informația despre variabila controlată. Semnalul declanșator este aplicat prin dispozitive controlate extern, utilizând energia *magnetică*, *ultrasonică*, *electrică* sau *fotoradiantă*.

Sistemele în buclă închisă folosesc detecția variabilei controlate care declanșează semnalul de administrare a medicamentelor, printr-un sistem de feed-back, fără intervenție externă. Exemple de astfel de sisteme se folosesc la controlul *temperaturii*, al *pH*-ului, reacțiile de reducere a enzimelor, interacțiunile anticorpilor, etc.

În funcție de mecanismul care declanșează eliberarea medicamentelor, polimerii au fost utilizați la dezvoltarea a patru tipuri de dispozitive:

- 1 – cu eliberare controlată prin difuzie, sub formă monolitică sau de rezervor;
- 2 – cu eliberare controlată chimic sub formă de purtători bioerodabili;
- 3 – cu eliberare controlată prin solvent, unde umflarea matricii permite eliberarea medicamentelor incorporate;
- 4 – cu eliberare controlată extern.



Dezvoltarea și apariția de noi medicamente, din ce în ce mai puternice, a impus dezvoltarea unor metode mai eficiente de administrare a substanțelor active, ca alternativă la administrarea convențională care este însoțită de o creștere bruscă a concentrației de medicament din sânge, după care se produce o scădere. Noile metode de livrare a medicamentelor au două scopuri principale: (i) menținerea concentrației de medicament în intervalul dorit; (ii) atingerea zonelor țintă.

Există însă excepții în care medicamentele trebuie administrate brusc, nu la viteză constantă, cum ar fi: 1-insulina la *diabetici*; 2-regulatele de ritm la aritmicii *cardiaci*; 3-inhibitorii de acid gastric la *ulceroși*; 4-nitrații la bolnavii de *angină pectorală*. Alte exemple sunt: controlul natalității, imunizarea, etc.

**Biocompatibilitatea** este esențială pentru evaluarea efectelor pe care le au sistemele de livrare a medicamentelor asupra sistemului biologic (țesuturile gazdă) dar și reacțiile adverse ale acestora, cum ar fi: 1-inflamația și reacția de corp străin; 2-reacția imunologică; 3-toxicitatea sistemului; 4-interacțiunile de la suprafața sângelui; 5-trombozele; 6-infecțiile legate de sistemele de administrare și 7-geneza tumorilor. Multe dintre aceste efecte sunt perturbate de mecanismul de apărare al corpului însă gradul de perturbare este determinat, în cea mai mare măsură, de biomaterialul din componența sistemului de livrare a medicamentelor.

Prima reacție care se declanșează este *inflamația*. Mecanismele celulare și moleculare ale inflamației nu pot fi evitate, unele dintre reacțiile inflamatorii fiind locale, în regiunea de contact iar altele dispându-se relativ rapid. În urma degradării și uzării biomaterialelor, rezultă produse care pot cauza *reacții imunitare*. Din acest motiv, înaintea implantării *in vivo*, trebuie studiată *in vitro* comportarea dispozitivelor de administrare a medicamentelor și produsele rezultate în urma degradării acestora. Un fenomen suplimentar este *încapsularea fibroasă* a biomaterialului.

În continuare se prezintă principiile de funcționare ale principalelor sisteme de livrare a medicamentelor.

*A. Sistemele de livrare a medicamentelor stimulate magnetic* sunt în buclă deschisă și presupun distribuția uniformă a moleculelor de medicament și a particulelor magnetice în cadrul unei matrici polimerice solide.

Deși *eliberarea* medicamentelor se efectuează prin *difuzie*, atunci când ansamblul este expus la fluide, se obține o viteză mult mai mare de administrare, în prezența unui câmp magnetic oscilant extern.

Experimente cu acest tip de sistem s-au făcut utilizând matrici polimerice dintr-un copolimer de etil vinil acetat care conține *insulină* și particule magnetice. Capsulele s-au administrat subcutanat unor *șobolani diabetici*, timp de două luni. S-au obținut *scăderi repetate și reproductibile ale nivelului de glucoză*, prin aplicarea unui *câmp magnetic oscilant*.

*Parametrii* care controlează funcționarea acestor sisteme sunt *caracteristicile câmpului magnetic* și *proprietățile mecanice ale matricii* polimerice. De exemplu *creșterea* frecvenței câmpului magnetic aplicat a fost însoțită de o *creștere* liniară a vitezei de eliberare a medicamentelor. Pe de altă parte, viteza de eliberare *crește* la *scăderea* modulului de elasticitate al matricii polimerice.

*B. Sistemele de livrare a medicamentelor stimulate ultrasonic* sunt în buclă deschisă și presupun modularea vitezelor de administrare prin intermediul ultrasunetelor. Matricile purtătoare pot fi atât bioerodabile cât și neerodabile. Drept polimeri *bioerodabili* s-au folosit poliglicolidele, polilactidele, anhidrele de poli carboxi fenol oxialcan și copolimerii lor cu acidul sebacic, la care atât *erodarea polimerică* cât și *viteza de eliberare* au fost *mărite prin expunerea la ultrasunete*. Reacția la ultrasunete s-a produs în 2 minute și a fost reversibilă. S-a constatat că ultrasunete nu au afectat medicamentele eliberate. La sistemele polimerice *ne-erodabile*, eliberarea este controlată prin difuzie. Sub efectul ultrasunetelor s-au constatat creșteri ale

## 4. Polimeri cu memoria formei

vitezei de eliberare de până la 15 ori.

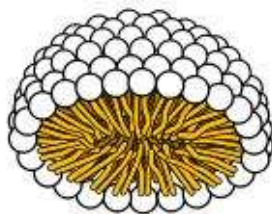
Tot la *șobolani diabetici*, s-a observat o scădere bruscă a nivelului de glucoză din sânge, atunci când implanturile cu matrice de copolimer de etilen vinilalcool, conținând insulină, au fost expuse la ultrasunete, sub un flux de  $1 \text{ W/cm}^2$ , timp de 30 de minute.

Ca mecanisme, care controlează degradarea bioerodabilă a polimerilor accentuând viteza de eliberare a medicamentelor, au fost propuse *cavitația* și *efectele termice* ale ultrasunetelor.

C. *Sistemele de livrare a medicamentelor activate electric* sunt în buclă deschisă și presupun *accelerarea ritmului de eliberare* a medicamentelor prin aplicarea unui câmp electric asupra unei membrane, prin care se efectuează transferul de element activ. Migrația electroforetică a unui macrosolvent încărcat electric, printr-o membrană hidratată, este rezultatul reacției combinate a forțele electrice care acționează asupra solventului și a ionilor din soluția adiacentă de electrolit (*electroforeza = migrarea particulelor unei soluții coloidale printr-un lichid aflat în câmp electric*).

Una dintre metodele de eliberare controlată electric a medicamentelor se bazează pe polimerii care formează legături ionice, în câmp electric, eliberând compuși bioactivi. Matricea polimerică are două stări dintre care doar una este corespunzătoare formării de legături ionice. Ionii de medicament sunt legați într-o stare și eliberați într-alta. Electrozii atașați alternează cele două stări iar mărimea curentului controlează cantitatea de ioni eliberați. S-au identificat 4 mecanisme de transport al proteinelor și a solviților neutri prin membrană: 1-umflarea indusă electric și chimic, care modifică mărimea și permeabilitatea porilor; 2-creșterea electroforetică a fluxului de solvit prin membrană; 3-creșterea electroosmotică a fluxului de solvit prin membrană (*electro-osmoza = mișcarea unui lichid printr-o diafragmă, în câmp electric*) și 4-partiționarea electrostatică a solviților încărcăți electric în cadrul membranelor încărcate.

D. *Sistemele fotostimulate de livrare a medicamentelor* sunt în buclă deschisă și se bazează pe o serie de polimeri care suportă transformări de fază cu variații discontinue de volum, în urma iradierii cu lumină ultraviolet. Unul dintre sistemele propuse de eliberare fotostimulată a medicamentelor s-a bazat pe degradarea fotosensibilă a hidrogelurilor eterogene, compuse din *acid hialuronic* și *microsfere lipidice*, ramificate chimic. Lumina din spectrul vizibil a cauzat degradarea gelurilor ramificate chimic, de acid hialuronic, prin oxidare fotochimică, atunci când se utilizează albastrul de metilen, ca fotocatalizator. Alt motiv pentru utilizarea gelurilor de acid hialuronic (hidratant biologic al pielii, care atrage și reține circa 70% din greutatea sa în apă dar scade la creșterea vârstei) este capacitatea acestora de a reacționa la inflamații. Pentru eliberarea unor medicamente anticancer, fotosintetizante și solubile în apă, a fost propusă utilizarea unor micle polimerice cu configurația ilustrată în **Fig.4.62**, obținute prin combinarea tehnicilor de eliberare cu țintă controlată și de fotostimulare externă.



**Fig.4.62** Configurație tipică de micelă

Mecanismele gelurilor fotostimulate se bazează pe schimbarea fotosensibilă a proprietăților fizice sau chimice. Polimerul constă dintr-un fotoreceptor (*chromofor fotocromic*) și o parte funcțională. Semnalul optic, izomerizează cromoforii și transformă semnalul fotostimulant într-un semnal chimic.

E. *Sistemele de livrare a medicamentelor sensibile la mediu* sunt în buclă închisă și se bazează pe capacitatea polimerilor de a-și modifica o serie de caracteristici ca reacție la variațiile

mediului în care se găsesc. În felul acesta, se obține o reacție care seamănă mai mult cu un proces fiziologic normal. La aceste sisteme distribuția medicamentelor este controlată în urma interacțiunii cu mediul înconjurător, fără nici un fel de intervenție din exterior. Cei mai cunoscuți polimeri, din această categorie, sunt cei care reacționează la variațiile de temperatură și cei care reacționează la variații ale pH-ului. Pe lângă acestea se numără și sisteme sensibile la inflamații.

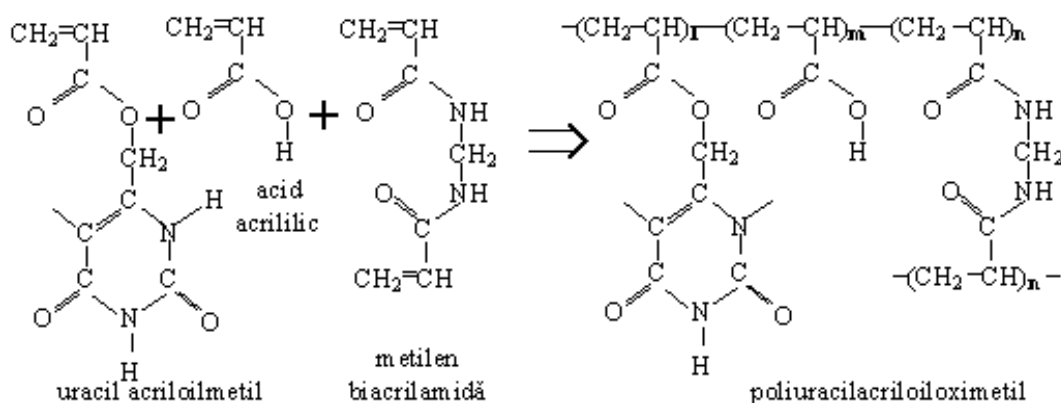
Sistemele de livrare a medicamentelor sensibile la temperatură sunt de 2 tipuri, în funcție de termosensitivitatea pe care o prezintă în medii apoase:

1 – primul grup se bazează pe interacțiunile polimer-apă, utilizând echilibrul dintre efectele *hidrofob* și *hidrofil*;

2 – cel de-al doilea grup se bazează pe interacțiunile polimer-polimer.

Un exemplu aparte, din cea de-a doua categorie, sunt de sisteme termosensibile de livrare a medicamentelor care conțin polimeri cu rețele interpenetrante.

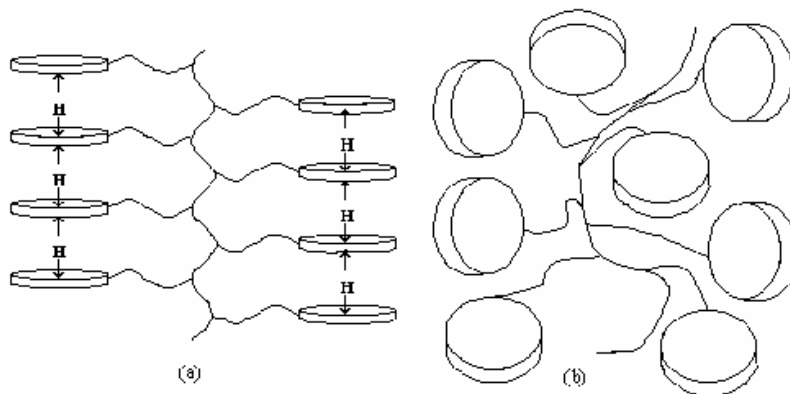
Prin copolimerizarea la 60°C, timp de 24 ore, a uracil acrilil metilului ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{N}_2-\text{O}_2\text{H}_2$ ) cu o soluție de 10 % mol. acid acrilic ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) și de 1 % metilen diacrilamidă ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), se obține *poliuracil acrilil oximetil*, sub formă de hidrogel, conform **Fig.4.63**



**Fig.4.63** Reacția de copolimerizare a poliuracil acrilil oximetilului

Între pirimidinele ( $\text{C}_4\text{N}_2$ ) din cadrul hidrogelului de poliuracil acrilil oximetil se formează legături de hidrogen care determină moleculele să se împacheteze compact, cu inelele aromatice suprapuse, ceea ce contribuie la scăderea volumului specific și interpenetrarea rețelelor.

Această dispunere, caracteristică temperaturilor sub 35°C, este ilustrată în **Fig.4.64(a)**. Dacă hidrogelul este încălzit peste 35°C, legăturile de hidrogen se rup și structura devine dezordonată, ca în **Fig.4.64(b)**.



**Fig.4.64** Ilustrare schematică a structurii hidrogelului de poliuracil acrilil oximetil: (a) structură compactă sub 35°C, determinată de prezența legăturilor de hidrogen; (b) structură dilatată, la ruperea legăturilor de hidrogen peste 35°C

## 4. Polimeri cu memoria formei

Variațiile volumului relativ al hidrogelului, odată cu temperatura, sunt ilustrate în Fig.4.65. Fig.4.65(a) ilustrează umflarea rapidă a hidrogelului la 35°C. Se observă că creșterea de volum este de cca. 13 ori. În plus, variația este reversibilă, hidrogelul strângându-se la loc, odată cu răcirea sub 35°C. Comportamentul reversibil de umflare-strângere este ilustrat în Fig.4.65(b), în cazul unei soluții de 10 % mol. în apă distilată.

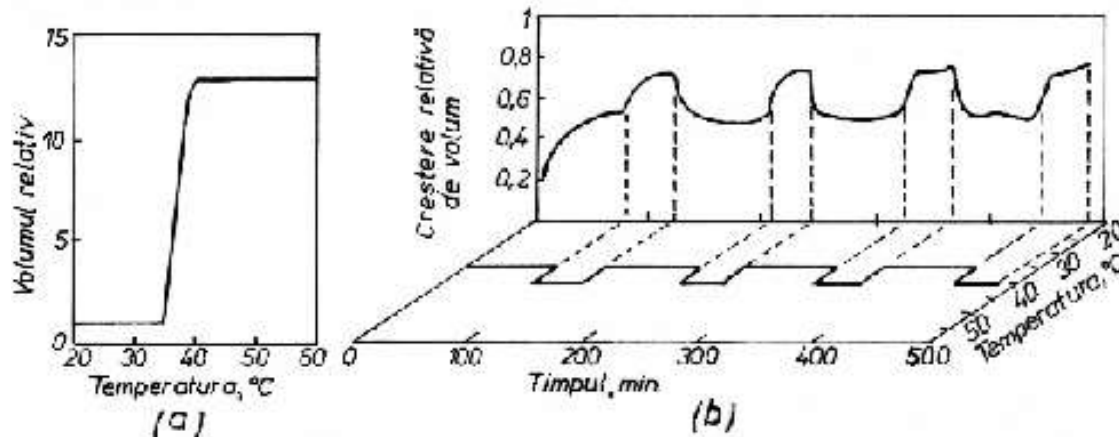


Fig.4.65 Variația volumului hidrogelului: (a) dependența de temperatură a volumului relativ; (b) influența variației temperaturii în trepte, între 35 și 40°C, asupra variației în timp a volumului relativ, pentru o soluție de 10 % hidrogel în apă distilată

Temperatura a fost variată în trepte, între 35 și 40°C. Variația în timp, a creșterii relative de volum, a soluției de hidrogel, este într-o bună concordanță cu variația temperaturii: umflare la încălzire și strângere la răcire. În plus, se constată că menținerea constantă a temperaturii nu a produs variații semnificative ale volumului.

Prin imersarea hidrogelului într-o soluție de *ketoprofen* dizolvat în metanol, s-a reușit încărcarea medicamentului în polimerul aflat în stare compactă. Temperatura de rupere a legăturilor de hidrogen (deci de umflare) poate fi controlată prin intermediul unei soluții-tampon de fosfat.

Reglând această temperatură cu puțin deasupra temperaturii normale a corpului, (la o valoare caracteristică stării febrile, când organismul luptă împotriva unei infecții), s-a obținut un sistem adaptiv de distribuire a medicamentelor deoarece odată cu umflarea hidrogelului, *ketoprofenul* a fost eliberat imediat în corpul bolnavului. Cum odată cu scăderea temperaturii (revenirea la starea normală) hidrogelul se strânge la loc, eliberarea medicamentului încetează. Așadar, prin utilizarea polimerilor adaptivi la temperatură, cu rețele interpenetrante, au fost create noi sisteme adaptive (inteligente) de distribuire a medicamentelor.

Compania Creative Diagnostics a produs particule polimerice sferice DiagPoly™ cu diametre între 100 nm și 500 μm, din:

- ❖ copolimer de acid lactic și acid glicolic (PLGA),
- ❖ policaprolactonă (PCL)
- ❖ polilactidă (PLA).

Aceste particule se pot utiliza pentru:

- eliberarea controlată a medicamentelor,
- întărirea biodisponibilității,
- direcționarea substanțelor active.

Nano(micro)sferele fluorescente își găsesc aplicații la:

- ❑ urmărirea fluidelor,
- ❑ studii de fagocitoză,
- ❑ microscopie de fluorescență,
- ❑ cuplarea covalentă a antigenelor și a anticorpilor, prin intermediul grupurilor superficiale funcționale.

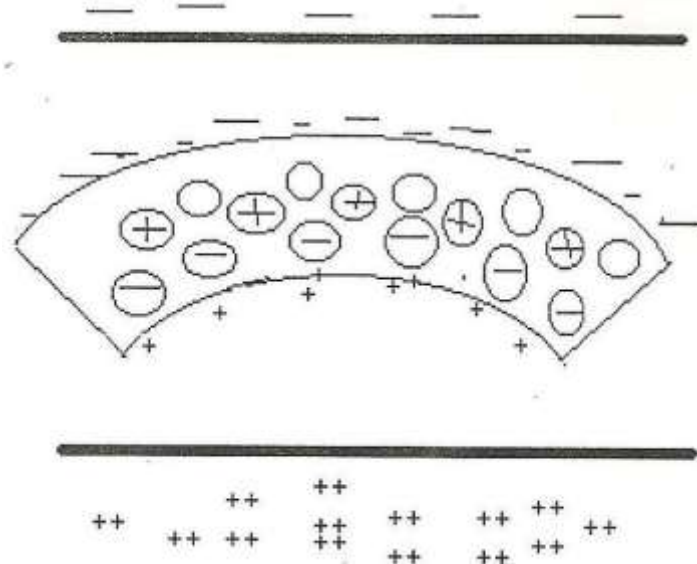
#### 4.8 Polimeri ionici

Cei mai des întâlniți actuatori sunt motoarele cu ardere internă, motoarele electrice și materialele piezoceramice. Motoarele cu ardere internă sunt în general mai eficiente atunci când funcționează continuu, nefiind recomandate pentru aplicații în care mișcarea este întreruptă în mod frecvent, cum ar fi supapele sau roboții pășitori. Motoarele electrice dezvoltă cupluri mici în comparație cu mușchii, ceea ce le face prea voluminoase pentru aplicații medicale, robotice sau din domeniul mecanicii fluidelor. Materialele piezoceramice realizează densități mari de putere dar nu pot dezvolta curse mari (max. 0.1%) ceea ce necesită utilizarea unor *sisteme de amplificare mecanică* pentru obținerea unor deplasări semnificative.

Nici una dintre categoriile de mai sus nu poate fi utilizată pentru înlocuirea sau simularea mușchilor naturali, ceea ce a constituit un puternic imbold pentru activitățile de cercetare-dezvoltare. Una dintre soluțiile propuse sunt actuatorii polimerici care, în multe privințe, depășesc performanțele mușchilor naturali. Ei sunt eligibili pentru aplicații medicale, proteze, robotică, jucării, dispozitive biomimetice și sisteme micro/ nanoelectromecanice. Aplicațiile comerciale ale acestor materiale sunt în stadiu timpuriu, fiind puternic devansate de nivelul cercetărilor (<http://artificialmuscles.org/>).

Polimerii ionici (cu ioni de schimb) sunt actuatori care prezintă impedanțe scăzute și deformații mari în prezența unei diferențe mici de potențial electric. Dacă sunt introduși în mediu umed, acționează ca și polielectroliți, cum ar fi acidul poliacrilic (PAA) și policlorura de vinil (PVC). Polielectroliții conțin, pe lanțurile lor principale, *grupuri de ioni capabile să disocieze*, dezvoltând câmpuri electrice cu intensități de până la  $10^{10}$  V/m, în prezența diferitor *solvenți*. La aplicarea unui câmp electric extern, acesta interacționează cu câmpul electric al polimerului, producând o *deformație electromecanică*. Un exemplu de polielectrolit este oferit de sistemul *acid poliacrilic-policlorură de vinil*.

Atunci când unei benzi din polielectrolit i se aplică un câmp electric transversal, perpendicular pe axa benzii, *contractia și alungirea diferențială*, a fibrelor din straturile superficiale ale materialului, poate produce încovoierea, ca în **Fig.4.66**.



**Fig.4.66** Redistribuirea generală a sarcinilor electrice într-un polimer ionic, sub efectul unui câmp electric

Deformația poate fi amplificată dacă în spațiul interstițial al rețelei polielectrolitului se introduce un lichid care conține ioni. La îndepărtarea câmpului extern, polielectrolitul revine la forma inițială, deci deformația este reversibilă.

În particular, atunci când se introduc ioni metalici, se obțin *materiale compozite polimer ionic-metal* care sunt descrise pe scurt la sfârșitul secțiunii următoare.



## 4. Polimeri cu memoria formei

După cum se observă în Fig.4.66 și 4.67, benzile de polimer ionic se încovoie spre [anod](#) și-și schimbă direcția de încovoiere dacă se produce o inversare a polarității.

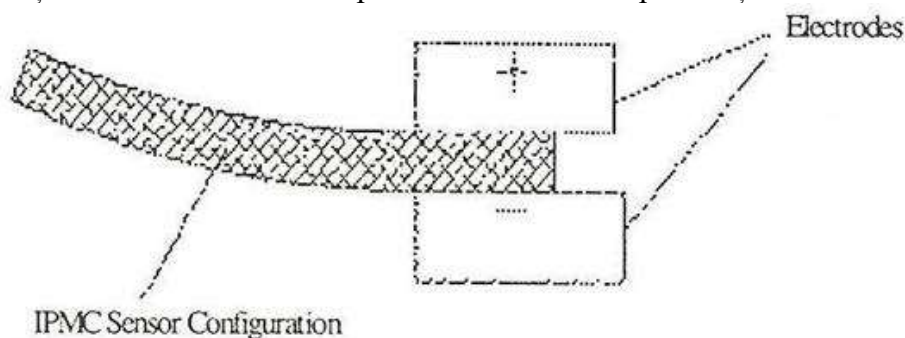


Fig.4.67 Un senzor din polimeri ionic plasat între doi electrozi

Pe de altă parte, încovoierea materialului produce deplasarea sarcinilor mobile, ca urmare a apariției unui gradient de tensiune mecanică, în fibrele exterioare. Ionii mobili se deplasează spre regiunea favorabilă unde sunt atrași de ionii de semn contrar. Ca și polielectroliți, pot fi utilizate alchenele perfluorinate, cu canale laterale scurte terminate prin grupuri ionice cum ar fi  $\text{SO}_3$  (la polielectrolitul NAFION) sau  $\text{COO}$  (la polielectrolitul FLEMION).

La benzile de FLEMION, prin aplicarea unor tensiuni de până la 7 V, s-au obținut deformații de peste 3 %, care au fost puternic amplificate în timp, ca în Fig.4.68 iar tensiunea dezvoltată a crescut până la 30 MPa.

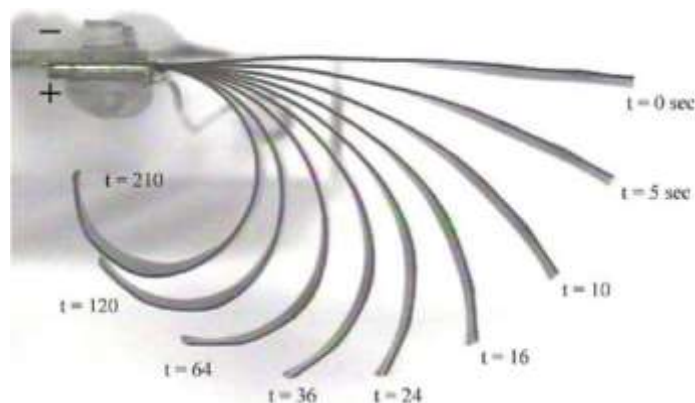


Fig.4.68 Variația actuării unei benzi pe bază de FLEMION în funcție de timp

Principalul dezavantaj al acestui tip de polimeri ionici este dificultatea menținerii poziției finale, care a fost asociată cu *scurgerea treptată a apei*. Pentru evitarea acestor impedimente, se folosesc electroliți lichizi ionici, nevolatili, cu grad foarte ridicat de inerție.

Rezultatele experimentale au arătat că există o variație liniară reversibilă între tensiunea electrică aplicată și deplasarea cvasi-statică impusă polimerului ionic. Vârful benzii de polimer ionic, prezentat în Fig.4.67, a fost deplasat mecanic iar tensiunea produsă a fost măsurată, în Fig.4.69 .

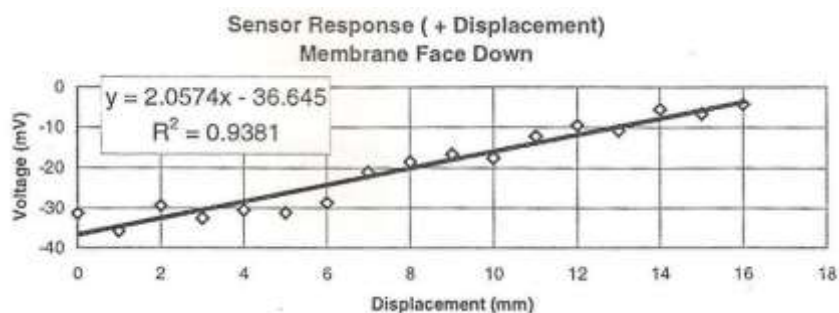
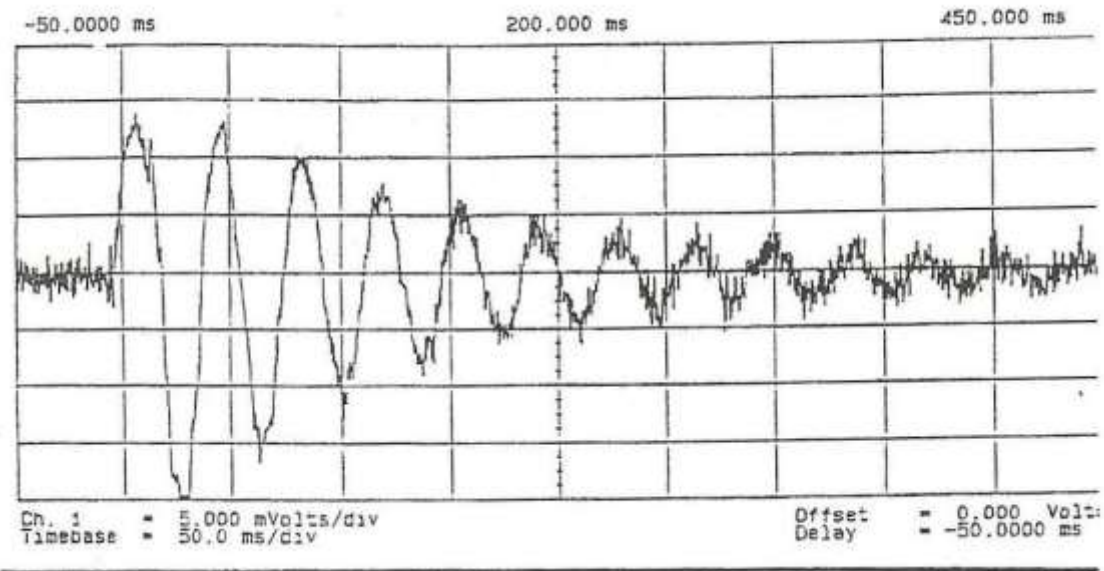


Fig.4.69 Reacție inversă a unui senzor de film de polimer ionic, la producerea unei deplasări

Atunci când benzile de polimer ionic sunt activate *dinamic*, printr-un șoc sau un impact, se obține o *reacție mecanică de amortizare*, după cum arată **Fig.4.70**. Reacția dinamică este reproductibilă, pe o bandă de frecvență de sute de hertzi. Această proprietate a polimerilor ionici își poate găsi o gamă largă de aplicații la dispozitivele senzoriale cu deplasări mari. Cum acești mușchi pot fi tăiați la dimensiuni reduse, se pot utiliza și la sisteme microelectromecanice (MEMS).



**Fig.4.70** Reacție dinamică, sub forma unei tensiuni electrice atenuată treptat, a benzilor ( $40 \times 5 \times 0,2$  mm) de polimer ionic supus unui stimul aplicat dinamic

Polimerii ionici sunt actuatori cu deplasare mare care operează la tensiuni reduse, în comparație cu actuatorii piezoceramici sau cu memoria formei. **Tab. 4.5** prezintă o comparație între aceste trei categorii de actuatori.

**Tab.4.5** Comparația proprietăților polimerilor ionici, materialelor electroceramice și a aliajelor cu memoria formei

Proprietatea	Polimeri ionici	AMF	Materiale electroceramice
Deplasarea de actuare	> 10 %	< 8 %, rezistență redusă la oboseală	0,1-0,3 %
Forța (MPa)	10-30	cca. 700	30-40
Viteza de reacție	$\mu\text{s} - \text{s}$	s - min	$\mu\text{s} - \text{s}$
Densitatea	1-2,5 g/cm <sup>3</sup>	5-6 g/cm <sup>3</sup>	6-8 g/cm <sup>3</sup>
Tensiunea conducătoare	4-7 V	NA	50-800 V
Consumul de putere	W	W	W
Reziliența la rupere	tenace, elastic	elastic	fragil

Polimerii ionici sunt mai ușori, au capacitatea potențială de stricțiune cu până la două ordine de mărime mai mare decât cea a materialelor electroceramice și viteza de reacție mult mai mare decât AMF, ceea ce îi recomandă ca materiale pentru mușchii artificiali. Mușchii sunt produși prin depunerea unui metal nobile (Pt) în rețeaua moleculară a unui polimer ionic. Ionii de sare

#### 4. Polimeri cu memoria formei

de Pt sunt reduși (descompuși) la ioni metalici corespunzători, ceea ce duce la formarea unor *electrozi de tip dendritic*. Fig.4.71 prezintă două micrografii SEM ale polimerilor ionici.

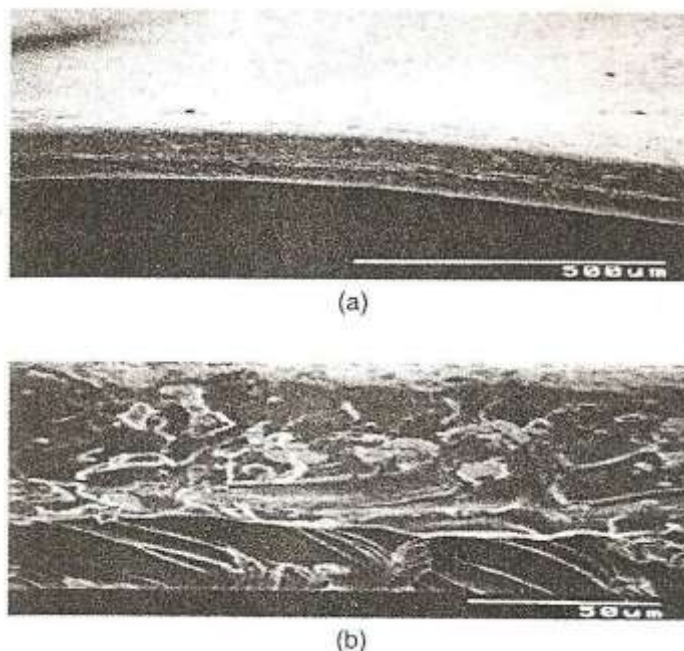


Fig.4.71 Micrografii SEM ale polimerilor ionici: (a) imaginea marginii unui mușchi artificial; (b) descompunerea depunerilor de particule de metal pe rețeaua din interiorul mușchiului

Atunci când unui polimer ionic i se aplică o tensiune, acesta se încovoie spre anod. Creșterea tensiunii, până la cca. 7 V, accentuează încovoierea. Dacă tensiunea aplicată este alternativă, apare o mișcare de legănare al cărui nivel depinde nu doar de valoarea tensiunii ci și de frecvență.

Frecvențele mai mici, de exemplu 0,01 Hz, produc deplasări mai mari, până la 25 mm, în cazul unei benzi de polimer ionic de  $0,2 \times 5 \times 20$  mm. Deci deplasarea mușchiului artificial este complet controlabilă prin intermediul tensiunii aplicate, conform Fig.4.72.

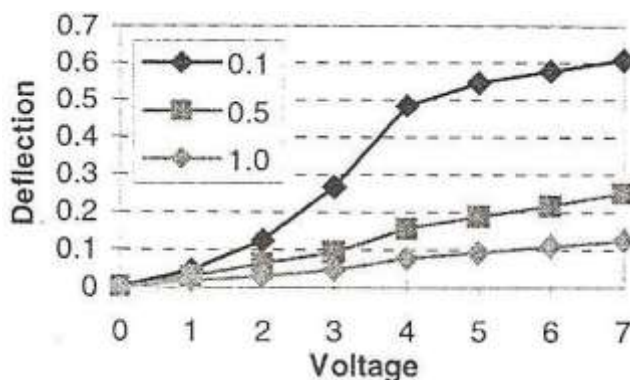
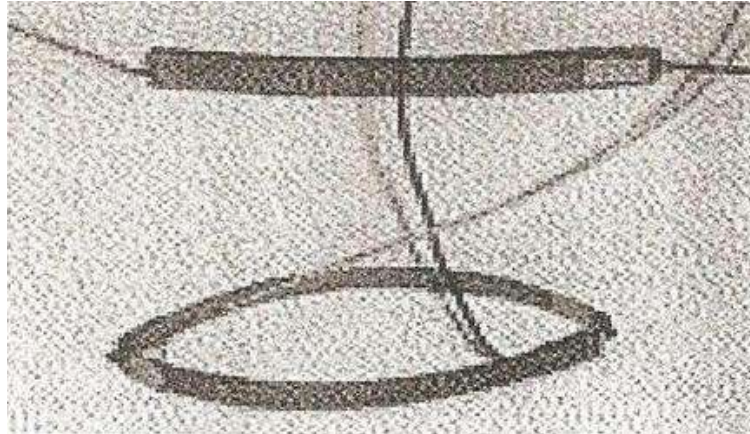


Fig.4.72 Deflecția unei benzi de polimer ionic în funcție de frecvență și de tensiunea aplicată

Performanta mușchiului mai depinde și de conținutul de apă care servește drept mediu de transport ionic.

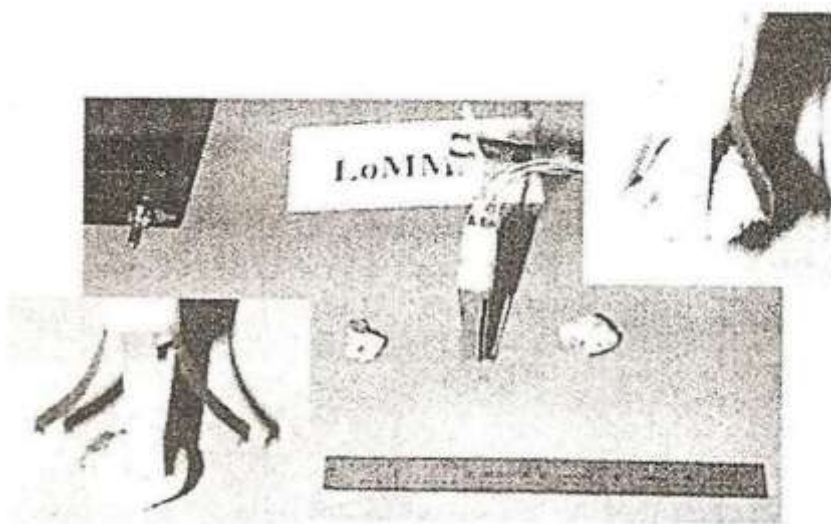
S-a utilizat un singur film pentru a reproduce un braț de încovoiere în miniatură care a ridicat o sarcină cântărind o fracțiune de gram. O pereche de filme cântărind 0,2 g au fost configurate ca un actuator liniar. Sub efectul unui curent de 5 V și 20 mW s-a produs o deplasare prin contracție de 11 %.

Perechea de filme de polimer ionic a manifestat și capacitate de extensie cu cca 25 mm, ca în Fig.4.73.



**Fig.4.73** Pereche de filme de polimeri ionici în stare de referință (sus) și în stare extinsă (jos)

Capacitatea de mișcare a polimerilor ionici a fost folosită pentru reproducerea unor degete artificiale. **Fig.4.74** prezintă un dispozitiv de apucare care poate fi considerat un *braț robotic miniatural*.

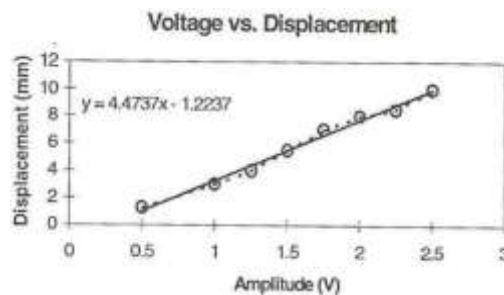


**Fig.4.74** Sistem de apucare de capăt ridicând o piatră de 10,3 g, sub efectul unui curent de 5V și 25 mW, utilizând degete de polimer ionic 0,1 g

Degetele apar sub formă de bare verticale gri cu înfășurări electrice iar filmele sunt cuplate spate-în-spate, ca în porțiunea centrală din Fig.4.74.

La activarea electrică, înfășurările comandă încovoierea spre interior sau exterior, asemenea unei mâini, închizând sau deschizând degetele.

**Fig.4.75** prezintă deformația prin încovoiere a unei benzi tipice de polimer ionic, sub acțiunea unui *câmp electric variabil*. Se constată creșterea deplasării cu amplitudinea, ca și în cazul frecvenței.



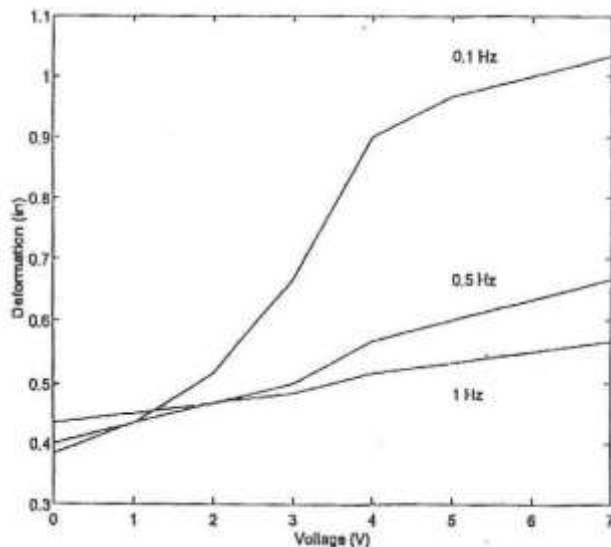
**Fig.4.75** Deformația prin încovoiere a unei benzi de  $0,2 \times 5 \times 20$  mm, din polimer ionic, în funcție de



## 4. Polimeri cu memoria formei

amplitudinea unui curent electric cu frecvența de 0,5 Hz

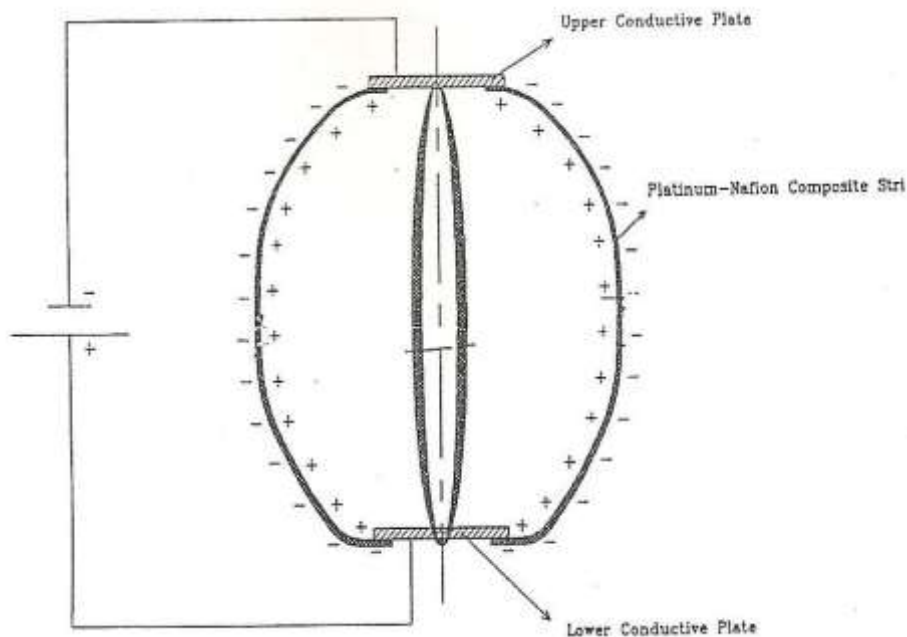
**Fig.4.76** prezintă variația deformației în funcție de tensiunea aplicată la diverse, frecvențe. Se constată asemănarea cu Fig.4.72, ceea ce arată că efectele amplitudinii și frecvenței, asupra deformației, sunt similare. Pe baza acestor caracteristici dinamice de deformație au fost proiectați actuatori liniari și de tip platformă.



**Fig.4.76** Dependența de frecvență a deformației de încovoiere a mușchilor din polimer ionic

Benzi de polimeri ionic, dopate chimic cu Pt, au fost utilizate pentru a studia caracteristicile lor de vibrație la amplitudini mari. Activarea s-a făcut sub efectul unui curent alternativ cu amplitudinea  $\pm 4$  V și frecvența variabilă. Benzile de polimer ionic au fost atașate cap-la-cap sau cu câte un capăt la o platformă fixă și cu celălalt la o platformă mobilă.

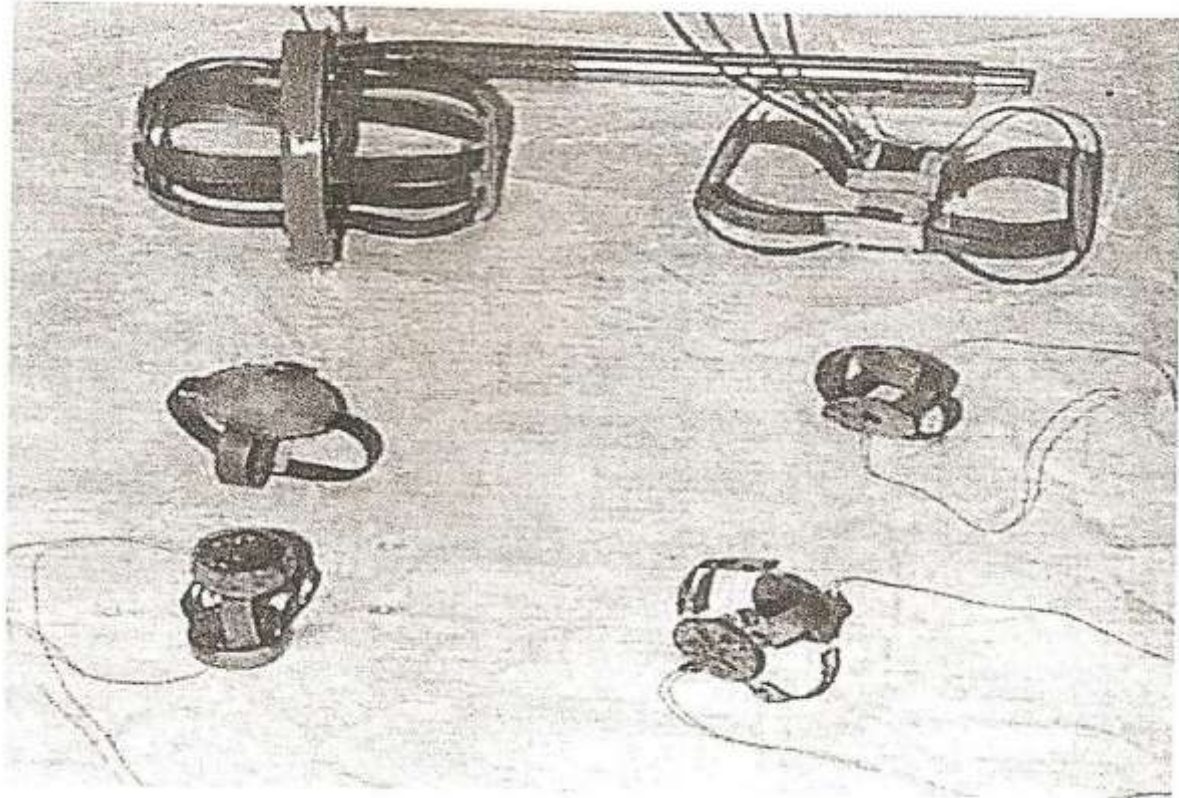
Pe baza acestui principiu, ilustrat în **Fig.4.77**, s-au efectuat măsurători ale deplasării rezultate, prin aplicarea unor curenți având diferite configurații (sinusoidală, rectangulară, în dinți de ferăstrău sau pulsatorii), frecvențe, amplitudini și tensiuni.



**Fig.4.77** Principiul de funcționare al unui actuator robotic liniar din benzi de polimer ionic

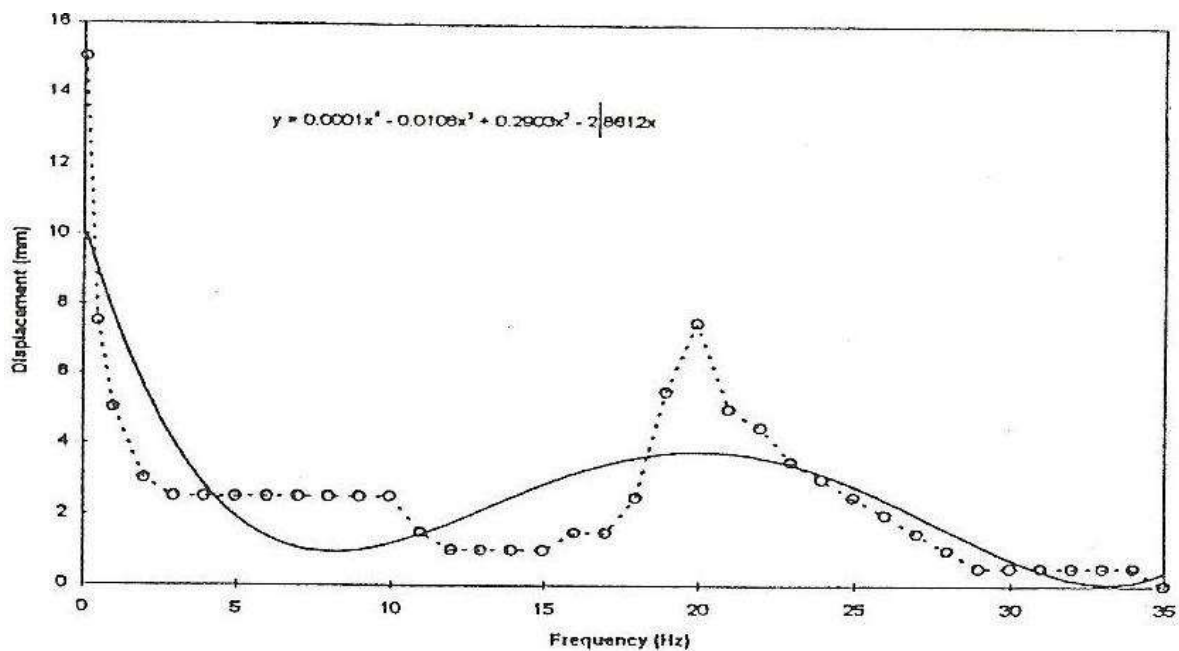


Benzile aveau configurația de  $(20-40 \times 4-6 \times 0,2)$  mm și cântăreau 0,1-0,4 g. Pe același principiu s-au dezvoltat actuatori liniari și de tip platformă, ilustrați în **Fig.4.78**, precum și dispozitive de strângere.



**Fig.4.78** Ansamblu de actuatori de tip liniar și de tip platformă, bazați pe principiul ilustrat în Fig.4.77

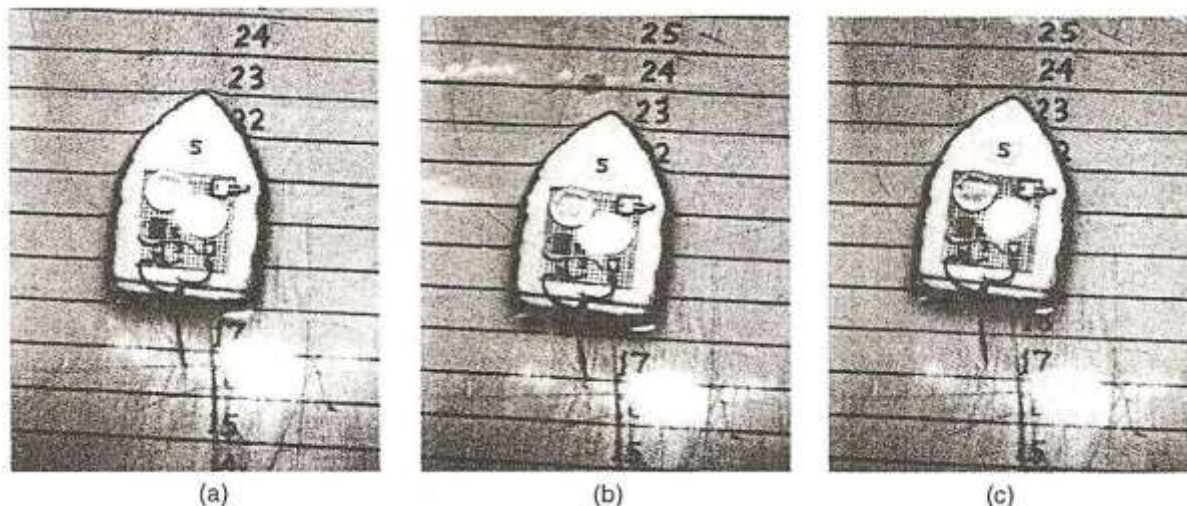
S-au aplicat curenți alternativi cu formă sinusoidală, pătrată, triunghiulară, sau în dinți de ferăstrău și cu frecvențe de până la 35 Hz, ca în exemplul prezentat în **Fig.4.79**. La tensiuni mai mari de 2 V s-au observat degradări ale deplasării, atribuite pierderii apei.



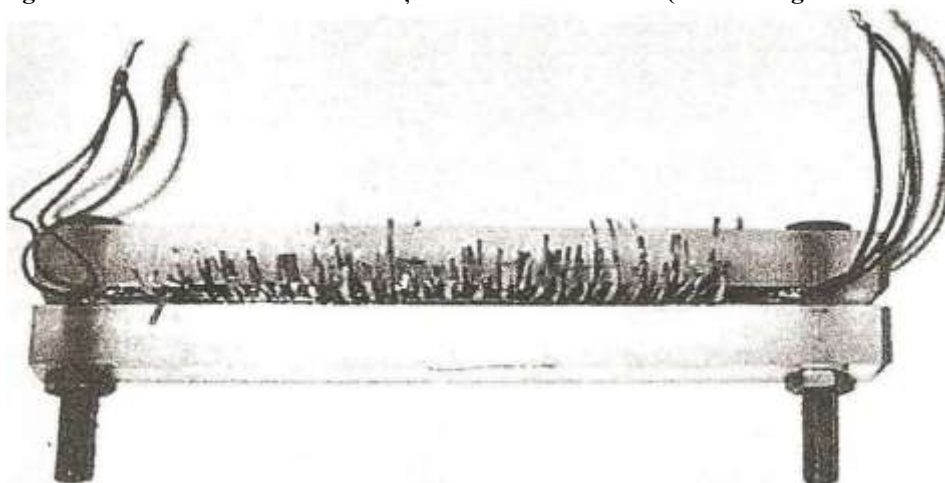
**Fig.4.79** Amplitudinea deplasării unei benzi de polimer ionic cu dimensiunile  $0,2 \times 4 \times 20$  mm, în funcție de frecvența aplicată, sub o tensiune de 2 V. Aproximare printr-un polinom de ordinul patru

## 4. Polimeri cu memoria formei

Pentru reducerea degradării, banda de polimer ionic a fost încapsulată într-o membrană de plastic, ceea ce a contribuit, însă, la mărirea rigidității, reducând amplitudinea deplasării inițiale. Pe baza acestei caracteristici de deformare dinamică s-a construit un robot înotător, fără zgomot, prezentat în **Fig.4.80** și înfășurări robotice de tip ansamblu de cili, similar *recifurilor de corali*, ca în **Fig.4.81**.

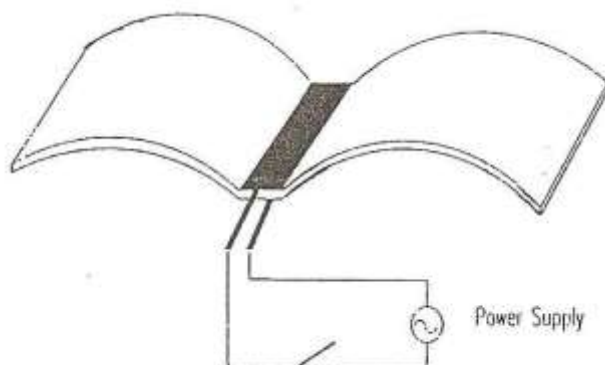


**Fig.4.80** Înotător robotic cu frecvența de undulare de 3 Hz (cadre înregistrate la 1/3 s)



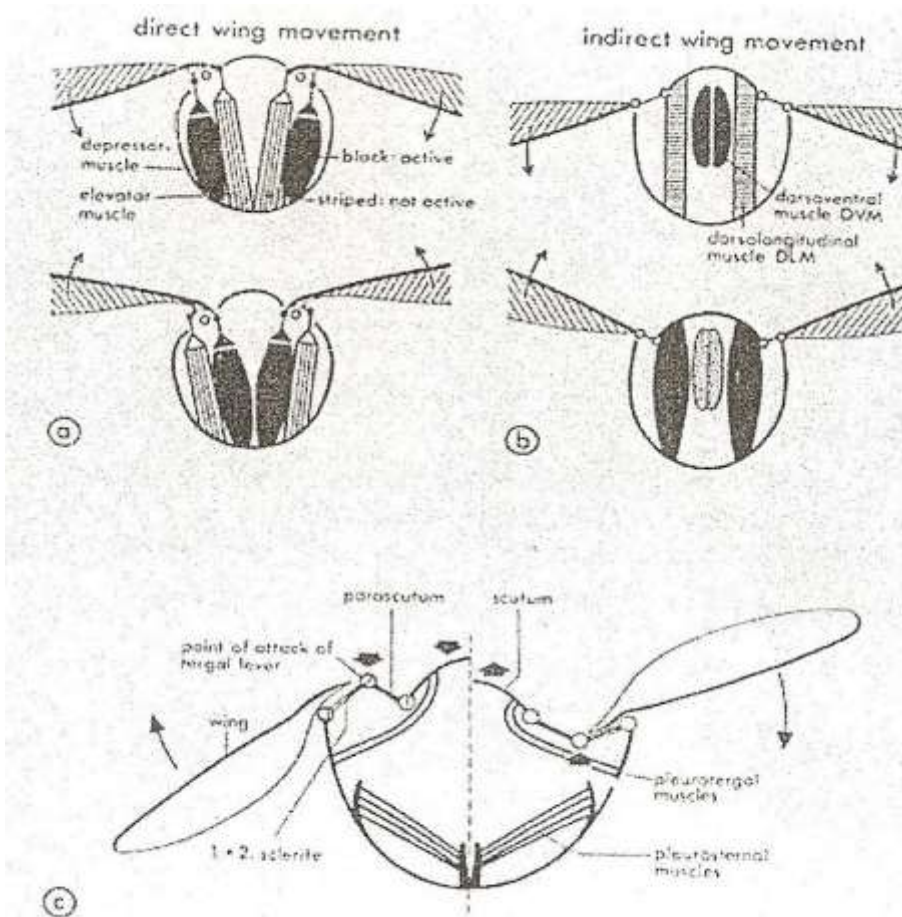
**Fig.4.81** Ansamblu de tip cili al mușchilor de polimeri ionici, care simulează o reacție vibrațională dinamică colectivă similară recifurilor de corali, ar putea crea suprafețe capabile să se curețe singure de depunerile biologice

Pe lângă acestea și unele mașini care zboară prin bătăi din aripi pot fi echipate cu mușchi din polimeri ionici, conform principiilor ilustrate în **Fig.4.82** și **4.83**.



**Fig.4.82** Principiul de funcționare al unei mașini zburătoare prin bătăi de aripi

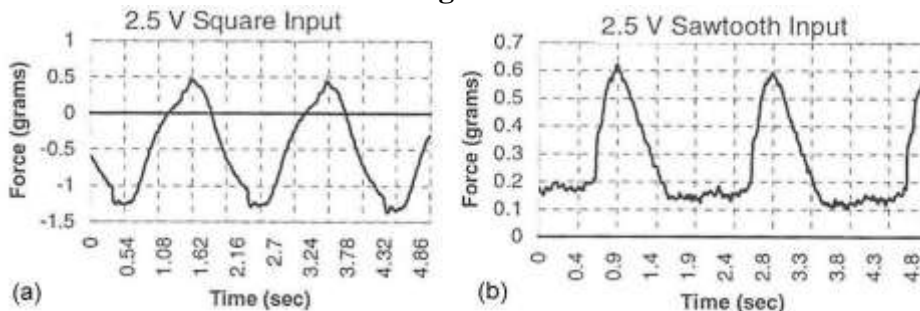




**Fig.4.83** Principii de funcționare ale unui mecanism de zbor utilizat de insecte, la care se pot aplica actuatori de tip liniar, cum ar fi cei prezentați în Fig.4.77 și 4.78: (a) deplasare directă a aripii; (b) deplasare indirectă a aripii; (c) formă asimetrică

Pentru a măsura forța dezvoltată de actuatorii din polimeri ionici s-au folosit instalații speciale cu mărci tensometrice, plăci de achiziție a datelor, surse de generare a semnalului electric sub diverse configurații și osciloscopae. Mușchii activi cântăreau 20 mg și ridicau sarcini de cca. 20, 40 sau 60 de ori greutatea lor.

Rezultatele măsurătorilor sunt ilustrate în **Fig.4.84**.



**Fig.4.84** Reacția unui actuator din polimer ionic la diverse configurații ale tensiunii de activare, de 2,5 V cu un curent de 20 mA: (a) semnal pătrat; (b) semnal în dinți de ferăstrău

Controlul precis al compoziției chimice a polimerilor ionici a permis îmbunătățirea forței maxime care poate fi dezvoltată. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu o tensiune aplicată sub formă de pătrat, de maximum 3 V, curentul fiind de 40 mA. O bandă de mușchi de  $0,2 \times 5 \times 20$  mm, cântărind 30 mg, a produs o forță complet reversibilă de 1,2 g, cu o frecvență de 0,5 Hz.

**Fig.4.85** prezintă variația forței sub efectul unui curent sinusoidal, la diverse variante de dopare a polimerului ionic. Se observă că în locuirea H cu *Li* a produs **dublarea forței** dezvoltate de

## 4. Polimeri cu memoria forme

polimerii ionici.

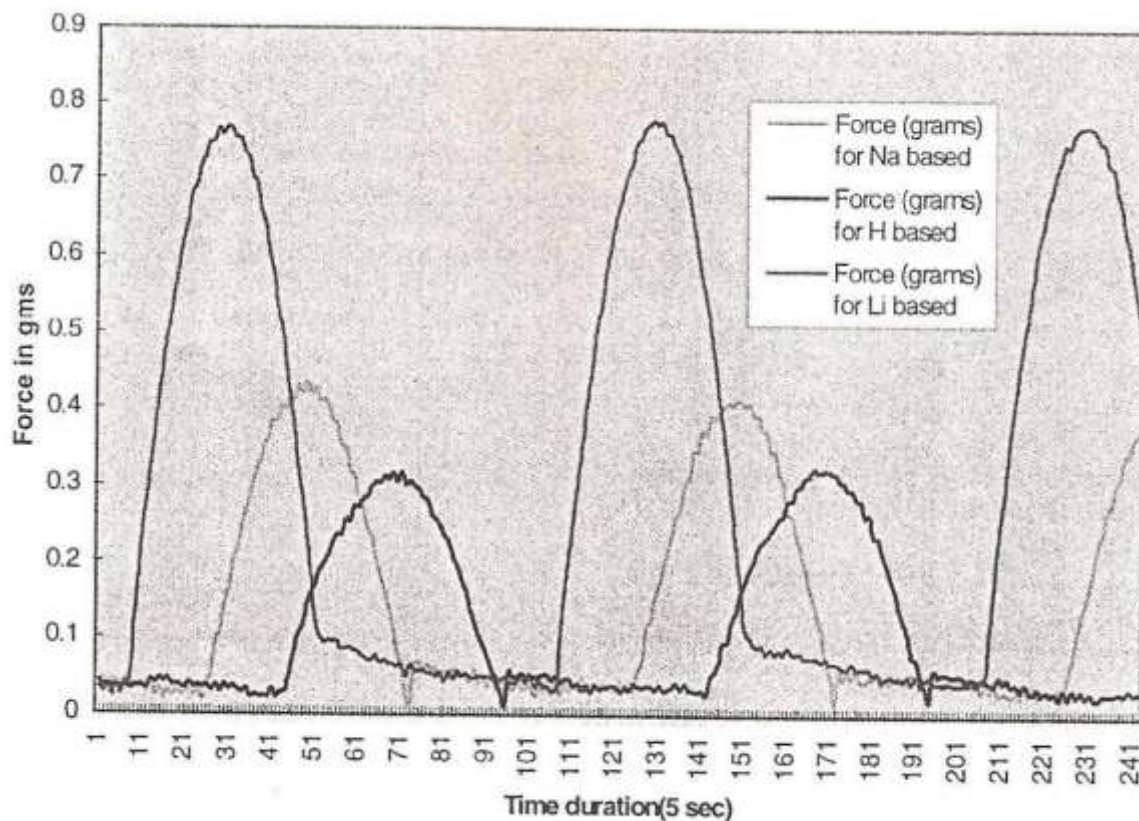


Fig.4.85 Îmbunătățirea forței dezvoltate, de până la 2 ori, prin intermediul controlului precis al compoziției chimice

Variațiile forței dezvoltate de capătul liber al unor benzi de polimer ionic pe bază de litiu, în funcție de deplasările capătului, sunt prezentate în Fig.4.86

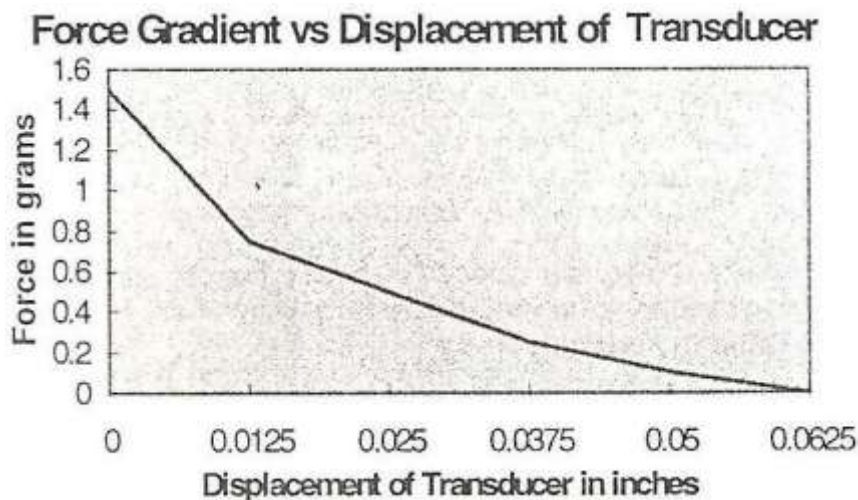


Fig.4.86 Forța capătului liber în funcție de deplasarea acestuia la benzile de mușchi din polimer ionic pe bază de Li

NASA împreună Jet Propulsion Laboratory, din cadrul California Institute of Technology din Pasadena au efectuat experimente cu polimeri ionici, la presiuni și temperaturi scăzute scăzută ( torr, până la  $-140^{\circ}\text{C}$ ) specifice spațiului cosmic.

Rezultatele au arătat că polimerii ionici au capacități senzoriale chiar și în astfel de condiții extrem de dure, ca de exemplu scăderea temperaturii până la valori apropiate de  $-140^{\circ}\text{C}$ , ca în Fig.4.87.

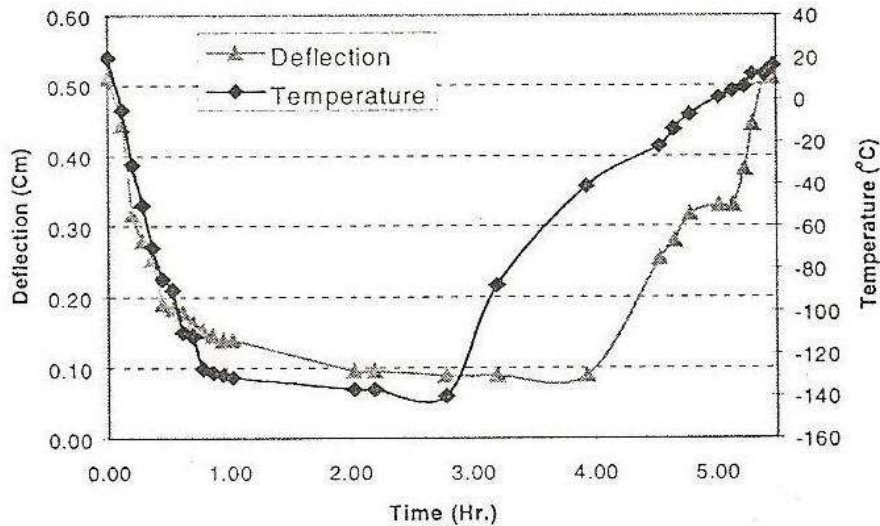


Fig.4.87 Caracteristicile polimerilor ionici de deflecție și temperatură în funcție de timp

S-a constatat că mușchii din polimer ionici devin mai puțin conductivi, deoarece rezistența lor electrică crește la scăderea temperaturii. Acest rezultat pare să sfideze regula generală conform căreia rezistența electrică a conductorilor crește/scade odată cu creșterea/scăderii temperaturii. Fig.4.88 și 4.89 prezintă reducerea performanțelor polimerilor ionici, odată cu scăderea temperaturii sub cea ambiantă.

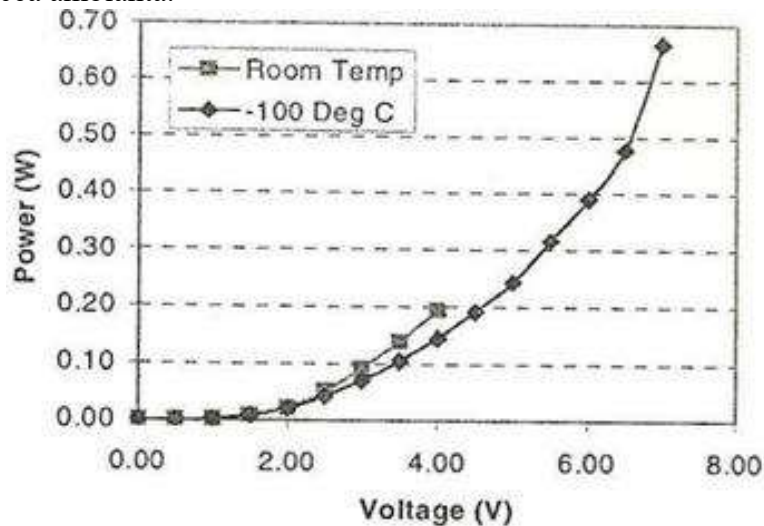


Fig.4.88 Consumul de putere al unui actuator de încovoiere din bandă de polimer ionic în funcție de tensiunea de activare

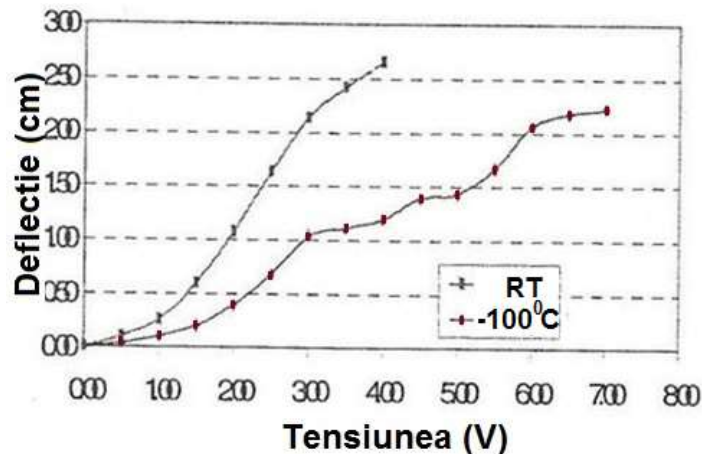


Fig.4.89 Deflecția de încovoiere a unei benzi de polimer ionic în funcție de tensiune



## 4. Polimeri cu memoria formei

Efectul temperaturii asupra rezistenței electrice și a curentului este redat în Fig.4.90. Se observă că rezistența electrică crește odată cu scăderea temperaturii. La orice temperatură dată, există o variație liniară a curentului cu tensiunea. Acest efect este atribuit scăderii mobilității speciilor ionice, în cadrul rețelei, odată cu scăderea temperaturii.

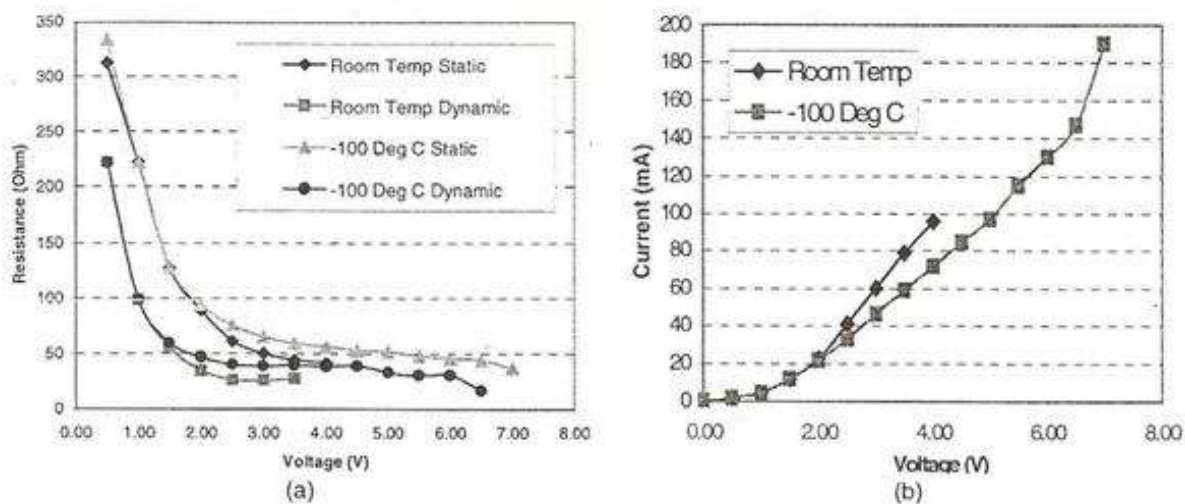


Fig.4.90 Efectul expunerii unei benzi de polimer ionic la temperatura camerei și la temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  : (a) asupra rezistenței electrice statice și dinamice; (b) asupra curentului

### 4.9 Grafene

Pentru ca societatea modernă să poată beneficia de pe urma nanotehnologiei și a nanomaterialelor, este necesar să poată fi controlată producția de serie a nanomaterialelor cu dimensiuni reduse. Nanotuburile de carbon au fost descoperite în 1991, când s-au obținut prin metoda evaporării în arc electric. Ulterior, prin metoda "exfolierii" (Scotch-tape method) s-au obținut grafene cu un singur strat.

#### 4.9.1 Definiție și clasificare

Grafenele sunt materiale cu caracter metalic, care constau dintr-un singur strat atomic de atomi de carbon sau hidrogen, conjugați bidimensional. Cea mai mică grafenă are 864 de atomi de carbon, muchia de 58 nm și aria de  $3367\text{ nm}^2$ .

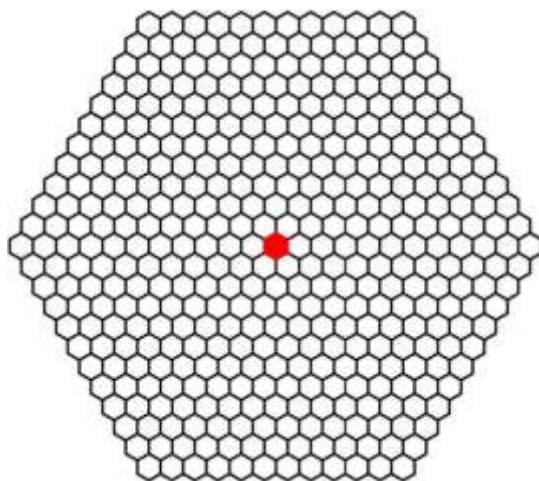
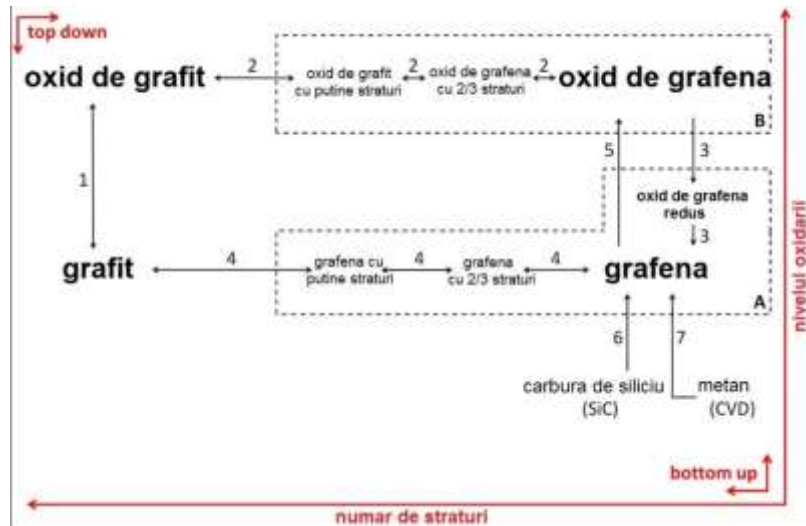


Fig.4.91 Cea mai mică grafenă, posibilă, constă din 11 inele suplimentare în jurul inelului central de benzen (roșu), conține 864 atomi de C, are muchia de 58 nm și o arie de  $3367\text{ nm}^2$

Fig.4.92 prezintă o clasificare a familiei grafenelor și căile posibile de obținere, în trepte, a unui material dintr-altul.

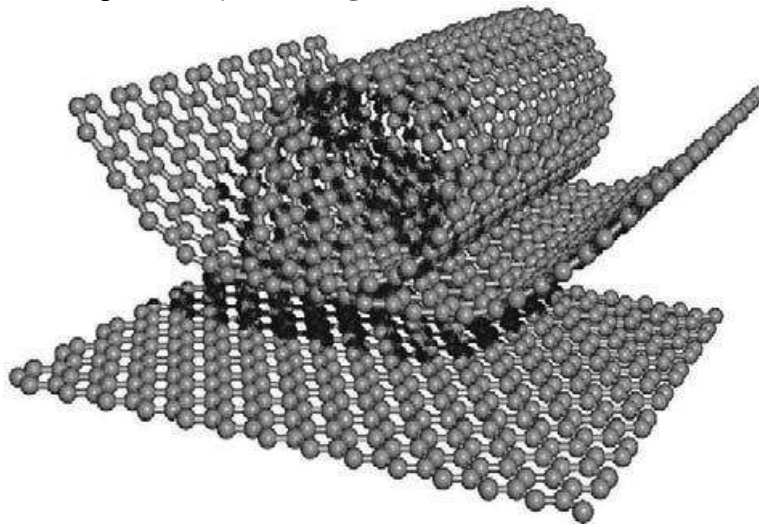


**Fig.4.92** Clasificarea familiei grafenelor. Trasee: (1) Oxidarea grafitului în oxid de grafit. (2) Exfolierea în trepte a oxidului de grafit în oxid de grafenă prin tratare cu ultrasunete și amestecare. (3) Reducerea oxidului de grafenă prin reacții chimice, recoacere termică, reducere rapidă, reducere enzimatică sau electrodepunere. (4) Exfoliere mecanică a grafitului pentru obținerea grafenei (metoda benzii). (5) Oxidarea foliilor de grafenă în oxid de grafenă. (6) Depunerea termică pe suport de SiC. (7) Creșterea filmelor de grafenă prin depunere chimică de vapori. Grupul A include grafene utilizate pentru proprietățile lor electronice iar grupul B pentru proprietăți optice

Metodele de prelucrare în trepte din colțul din stânga-sus merg prin descompunere spre dreapta-jos. Metodele de prelucrare care pornesc din dreapta-jos spre stânga-sus sunt metode de asamblare pas-cu-pas.

#### 4.9.2 Metode de obținere

Nanotuburile de carbon (grafene) cu pereți unici sunt straturi unice de atomi de carbon înfășurate după suprafețe cilindrice cu diametrul de ordinul nanometrilor (de cca. 50000 de ori mai subțiri decât firul de păr uman), ca în **Fig.4.93**



**Fig.4.93** Poziții succesive ocupate de un strat de grafenă care se transformă dintr-o suprafață într-un nanotub de carbon

Proprietățile nanotuburilor de carbon depind de diametrul, chiralitatea (proprietatea unor molecule de a fi optic-active și de a admite aranjări diferite ale elementelor structurale) și de structura lor (dacă sunt cu pereți unici, dubli sau multipli. Tab.4.6 prezintă principalele proprietăți ale nanotuburilor cu perete simplu (SWNT), dublu (DWNT) și multiplu (MWNT).

## 4. Polimeri cu memoria formei

Tab.4.6 Proprietățile nanotuburilor de carbon

Proprietate	SWNT	DWNT	MWNT
Rezistența la rupere (GPa)	13–53	23-63	10-60
Modulul de elasticitate (TPa)	~ 1	0,2-1	0,3-1
Densitatea(g/cm <sup>3</sup> )	1,3–1,5	1,5	1,8-2
Conductivitatea electrică (S/m)	>10 <sup>6</sup>		
Stabilitatea termică (°C)	>600 (in aer înainte de oxidare)		
Diametrul tipic (nm)	1	~5	~20
Aria suprafeței specifice (m <sup>2</sup> /g)	400		

În plus, s-a constatat că și lungimea nanotuburilor are un efect puternic asupra proprietăților. Nanotuburile de carbon cu pereți multipli se obțin prin înfășurarea succesivă a mai multor nanotuburi cu diametru din ce în ce mai mare, ca în **Fig.4.94**.

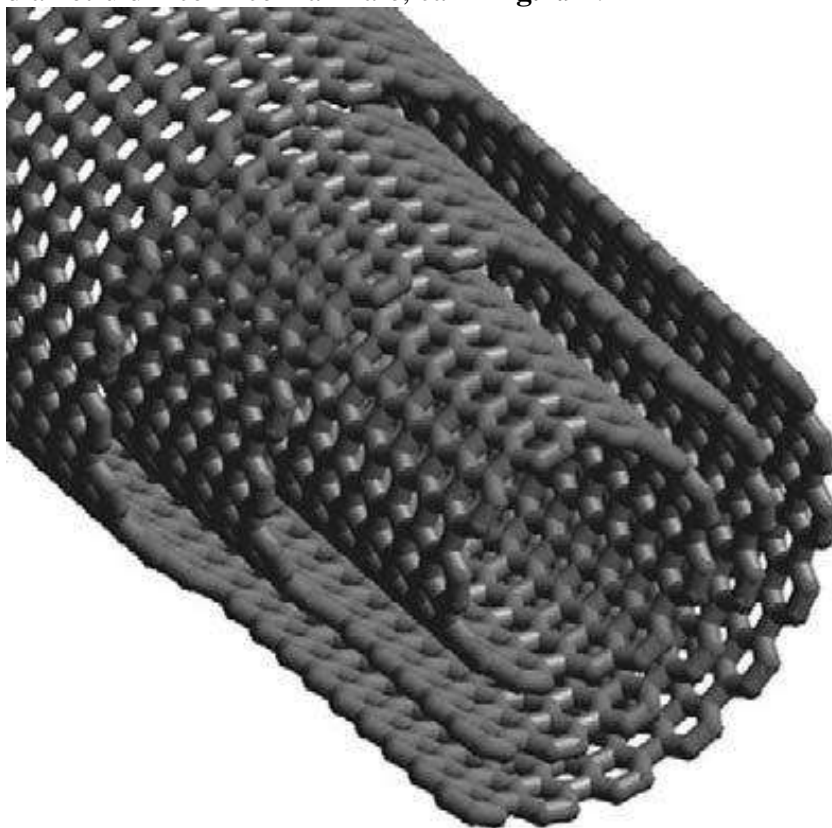


Fig.4.94 Modul de obținere a nanotuburilor de carbon cu pereți multipli

Nanotuburile cu pereți unici sau cele foarte lungi, cu pereți multipli, au *proprietăți mecanice excepționale*.

Modulul de elasticitate la întindere al *nanotuburilor cu pereți unici* este de până la *1 TPa*, apropiindu-se de cel al diamantului.

Rezistența la tracțiune a fost estimată până la cca. *50 GPa*, adică de zece ori mai mare decât cea mai rezistentă fibră continuă.

Însă *ansamblurile* de fire sau folii de nanotuburi de carbon au *rezistențe mult mai mici*.

Nanotuburile individuale au proprietăți net superioare de rezistență mecanică și conductivitate electrică însă aceste proprietăți nu pot fi extrapolate la structurile macroscopice (ex. tuburile foarte lungi). S-a depus eforturi susținute în scopul aducerii acestor structurilor macroscopice

la nivelul de rezistență și conductivitate al nanotuburilor individuale.

Larg utilizate în producerea industrială a filmelor și fibrelor compozite din nanotuburi de carbon sunt metodele de dispersie care includ: 1-prelucrarea în soluție, 2-prelucrarea topituri, 3-electrospinning și 4-rasucirea de coagulare (*coagulation spinning*). Însă dispersia nanotuburilor lungi este împiedicată de aglomerare și agregare, ceea ce duce la obținerea unor fracțiuni reduse de CNT (sub 10 %m) cu orientare întâmplătoare. Alinierea joacă un rol crucial în determinarea proprietăților și structurii finale, deoarece CNT au un aspect de formă foarte ridicat (lungime/diametru  $\approx 1000000/1$ ). Alinierea CNT după o sigură direcție produce o puternică anizotropie, amplificând foarte mult proprietățile după direcția respectivă. În consecință s-au dezvoltat metode de obținere a filmelor și foilor din CNT aliniate. În continuare sunt descrise principalele metode de obținere și prelucrare a grafenelor.

#### 4.9.2.1 Obținerea filmelor și foliilor de tip „buckypaper”

Primele metode de producere a filmelor din CNT cu dispunere verticală liberă au utilizat descărcarea în arc electric. După descărcare, CNT erau dispersate în rășină care era lăsată să se depună. Ulterior, au fost dispersate pulberile din nanotuburi care au format filme, după ce au fost filtrate printr-un filtru ceramic.

În clipa de față, metoda aplicată în mod curent, pentru obținerea nanotuburilor, este dispersia în surfactanți (agenți chimic, supefial-activi) sau matrici polimerice.

Filmele și foliile astfel obținute (prin dispersie) au fost denumite „buckypaper”. Denumirea provine de la *Buckminsterfullerene*, or *Carbon 60* – un tip de moleculă de carbon ale cărei legături atomice sunt atât de puternice încât materialul este de două ori mai dur decât diamantul. Materialul, numit „buckyballs”, din cauza moleculelor sferice, a fost descoperi de Sir Harold Kroto, împreună cu alți doi co-autori, care au primit Premiul Nobel pentru chimie.

Pe baza acestui material s-au dezvoltat foliile „buckypaper” care au grade de aliniere ale nanotuburilor de carbon ce variază de la *limitat*, Fig.4.95, la *întâmplător*, Fig.4.96.

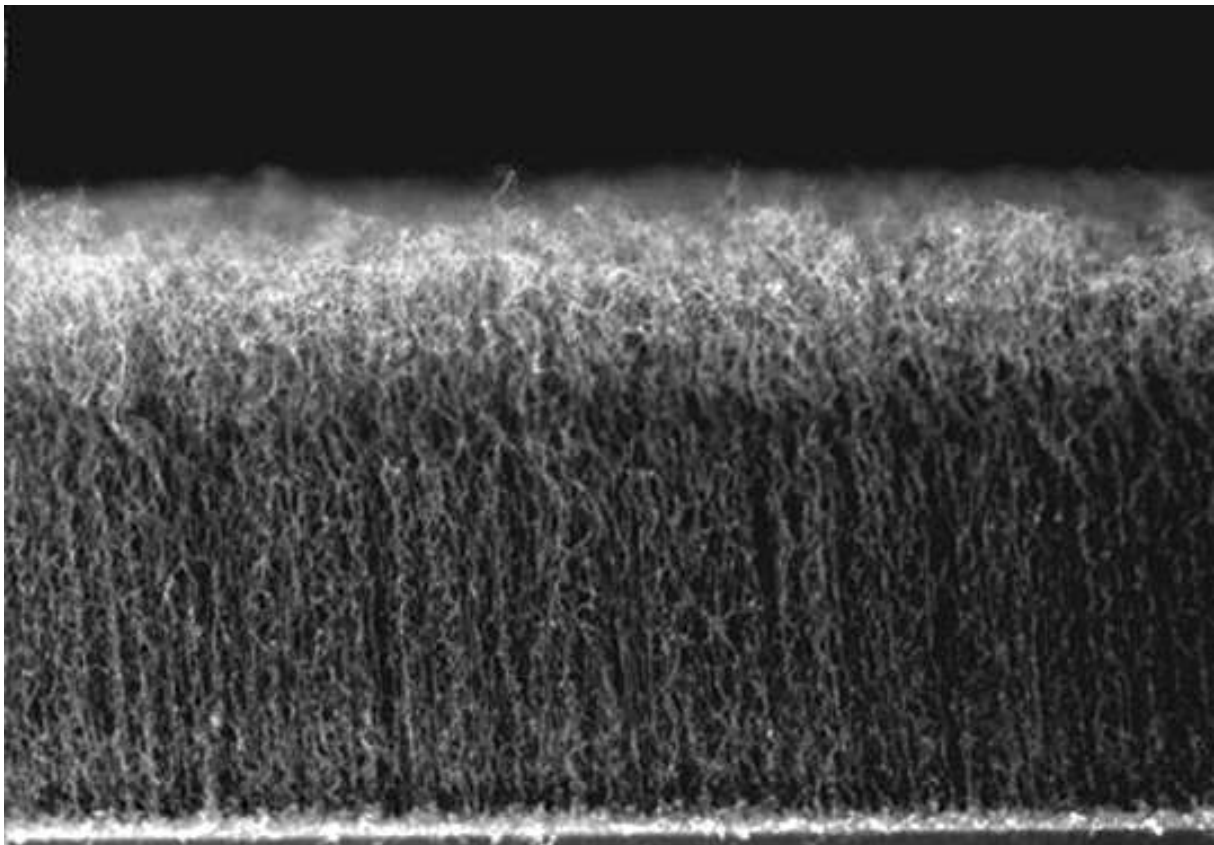
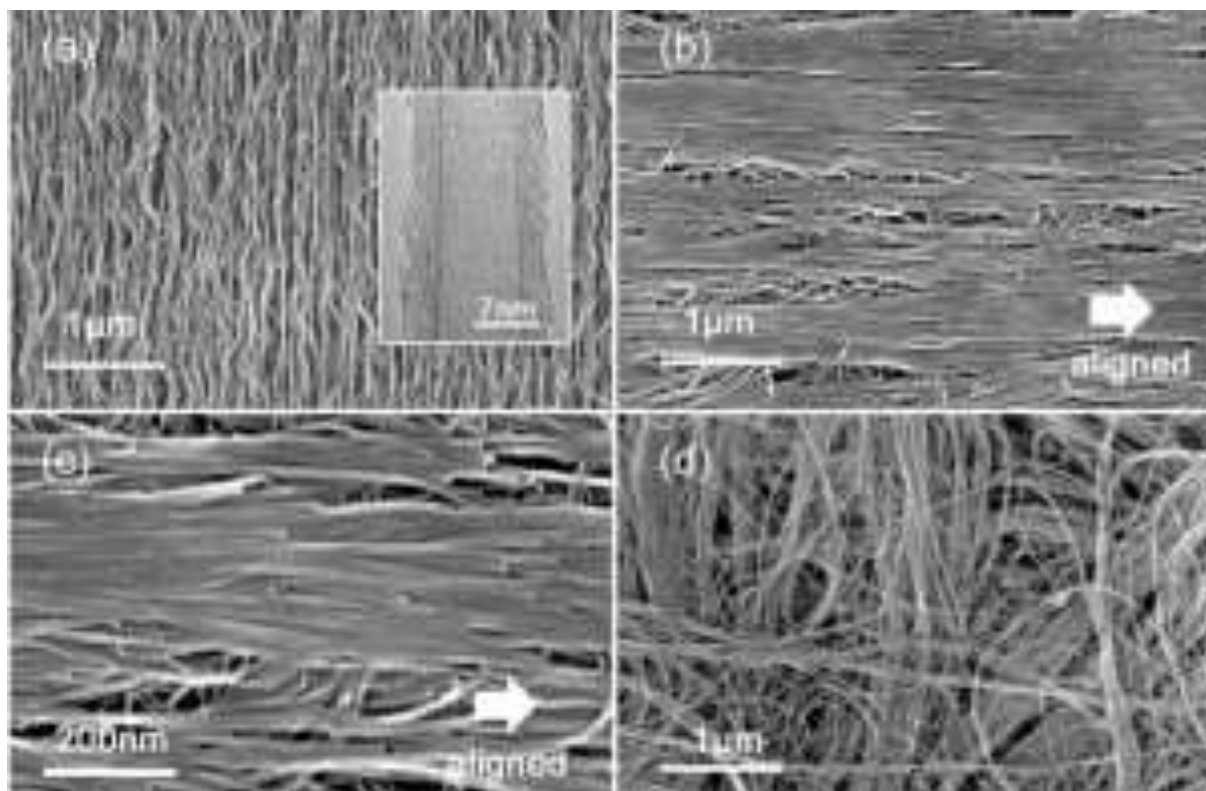


Fig.4.95 Imagine tipică a unei „Backypaper” cu aliniere limitată a nanotuburilor de carbon





**Fig.4.96** Micrografii SEM ale aranjamentelor CNT în cadrul unei „buckypaper”: (a) vedere de ansamblu a modului de aranjare al CNT cu pereți unici, cu detaliu cuprinzând o micrografie HRTEM ilustrând structura unui nanotub individual; (b) suprafața aliniată a unei „buckypaper”; (c) detaliu al suprafeței din (b); (d) suprafața unei „buckypaper” nealiniată

### **4.9.2.2 Obținerea foliilor uscate, extrase prin CVD, din ansamble aliniată de CNC cu pereți unici**

Depunerea din vapori condensați (CVD) a fost metoda predilectă de obținere a CNT, încă din 1999. Un progres remarcabil s-a obținut în momentul răsucirii fibrelor continue de CNT aliniată, care a permis obținerea unor materiale cu rezistențe apropiate de nanotuburile individuale cu pereți unici.

Ulterior, s-au dezvoltat sisteme răsucite, cu creștere controlată iar cu ajutorul procedurii CVD asistat în apă s-au obținut sisteme lungi de nanotuburi cu pereți unici, aliniată.

Ultima tehnică de aliniere a înlocuit răsucirea cu extracția, ceea ce a permis creșterea gradului de aliniere. Prin metode extracției, s-au obținut folii multistrat de nanotuburi cu pereți unici, care au demonstrat rezistență mecanică superioară, de ordinul a 2 GPa, ceea ce este mult mai mult decât foliile de tip „buckypaper”. Pe lângă rezistență mecanică aceste folii posedă și conductivitate electrică foarte ridicată.

### **4.9.2.3 Tehnici alternative de producere a foliilor de nanotuburi de carbon**

Nanocomp Technologies a dezvoltat o metodă de producție în masă a foliilor și firelor de nanotuburi de carbon. Se utilizează particule de fier cu diametre puțin mai mari decât cele ale nanotuburilor. Aceste particule servesc drept catalizatori flotabili și au funcția de a descompune faza gazoasă din etilenă, la temperatură ridicată. În urma procesului rezultă formarea unor nanotuburi de tip nor, care se îngroașă în timp și pot fi trase în mod continuu, în folii mari, ca în **Fig.4.97**, sau pot fi răsucite pentru a produce fibre lungi.

Se preconizează ca această tehnică să poată produce nanotuburi de carbon cu valori prescrise ale diametrului sau numărului de pereți.

O altă metodă de producere a „buckypapers” din nanotuburi de carbon presupune creșterea CNT pe un substrat de siliciu ca la tehnicile bazate pe CVD.





Fig.4.97 Rolă lungă cu folie de nanotuburi, lată de, 1.2 m, cu o densitate de 15 g/cm<sup>2</sup>.

Însă în loc de a fi trase benzi, sistemul de nanotuburi este împins cu ajutorul unui cilindru, ceea ce produce „buckypapers” cu înalt grad de aliniere a CNT. Fig.4.98 ilustrează principiul acestei metode care presupune utilizarea unei membrane microporoase, pentru a facilita exfolierea materialului produs sub formă de „buckypaper” .

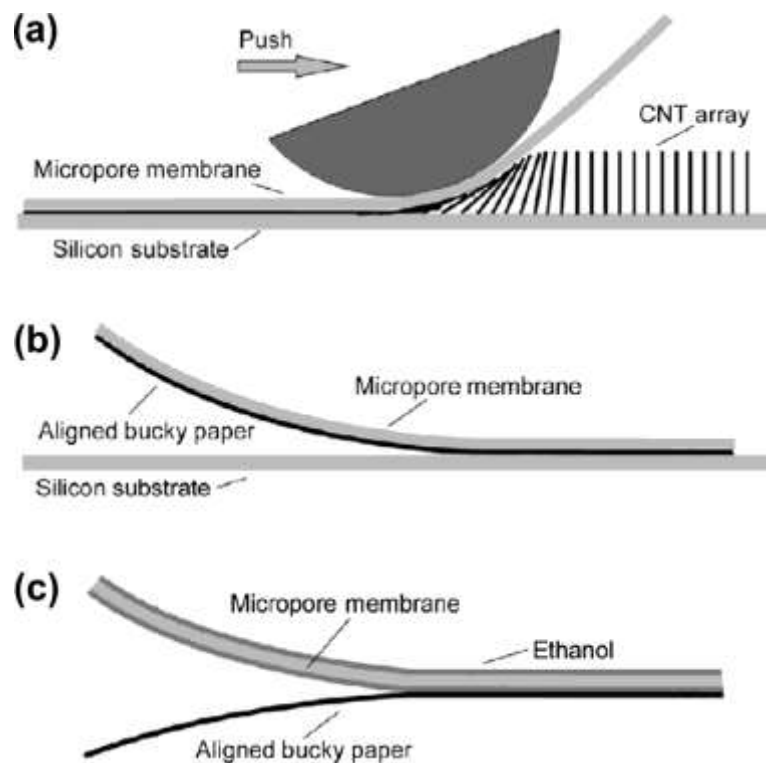


Fig.4.98 Ilustrare schematică a metodei de împingere tip domino: (a) formarea unei „buckypaper” cu nanotuburi aliniate; (b) exfolierea „buckypaper” de pe substratul de siliciu; (c) exfolierea „buckypaper” de pe membrana microporoasă

## 4. Polimeri cu memoria formei

### 4.9.3 Aplicațiile grafenelor

Grafenele, în general și nanotuburile de carbon, în fost utilizate într-o gamă largă de aplicații:

1-electrozi de celule de combustie (En.: *fuel cells*);

2-baterii;

3-supercapacitori;

4-celule solare;

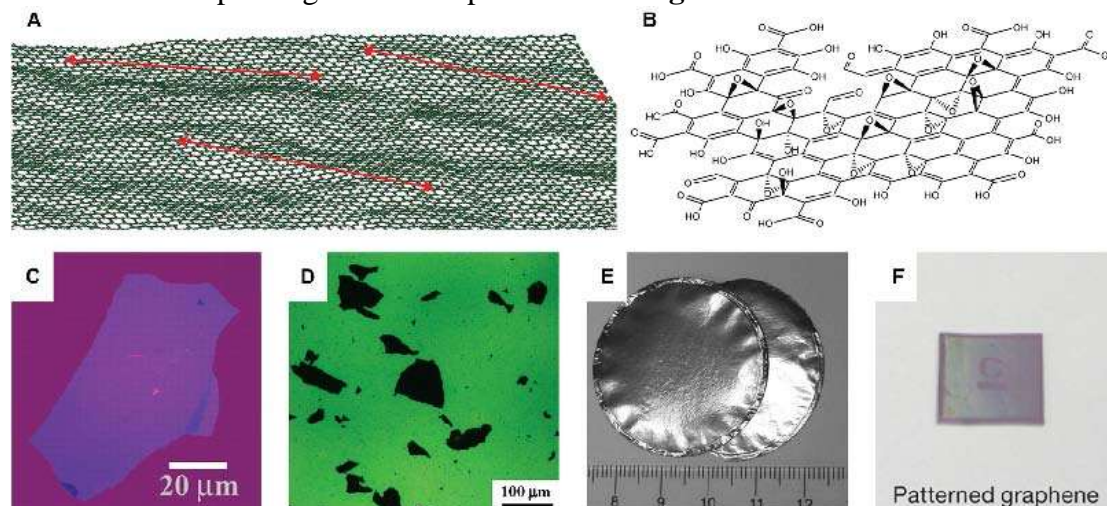
5-substrate de creștere biologică;

6-materiale de protecție a interferențelor electromagnetice.

Filmele subțiri și foliile din nanotuburi de carbon și-au găsit aplicații inovative în domeniile unde se pot dezvolta structuri 2D: a-filme subțiri conductoare și transparente pentru ecrane tactile; b-emițători de lumină polarizată; c-difuzoare; d-dispozitive performante moleculare de stocare a energiei; e-dispozitive nanoelectronice și nanoelectromecanice.

Compozitele formate din folii de CNT făcute sandwich între filme subțiri de polimer au dovedit capacitatea de obținere a transparenței optice. Aplicațiile grafenelor sunt în plină dezvoltare și includ și tehnologii de tratare a cancerului.

O serie de exemple de grafene sunt prezentate în Fig.4.99.



**Fig.4.99** Exemple de grafene: (A) model de configurație tipică de grafenă la temperatura camerei; (B) model de structură, reflectând raportul C:O, determinat experimental pentru oxidul de grafenă, astfel încât să ilustreze grupurile funcționale de oxigen; (C) micrografie în lumină albă a unui fulg de grafenă multistrat, pe u substrat de Si oxidat; (D) micrografie cu fluorescență a fulgilor de oxid de grafenă pe substrat de Si; (E) micrografie a două bucăți de hârtie de grafenă, de sine stătătoare, fabricate prin filtrare în vid a dispersiilor de grafenă pregătite chimic; (F) film de grafenă cu filigran

Natura poroasă a foliilor și firelor permite un transport rapid al sarcinilor electrice caracterizat prin:

- timpi de reacție de sub 10 ms;
- viteze de deformare efectivă de 19 %/s;
- rapoarte putere efectivă/ masă de 270 W/kg (jumătate de din valoarea obținută de un motor electric de înaltă eficiență).

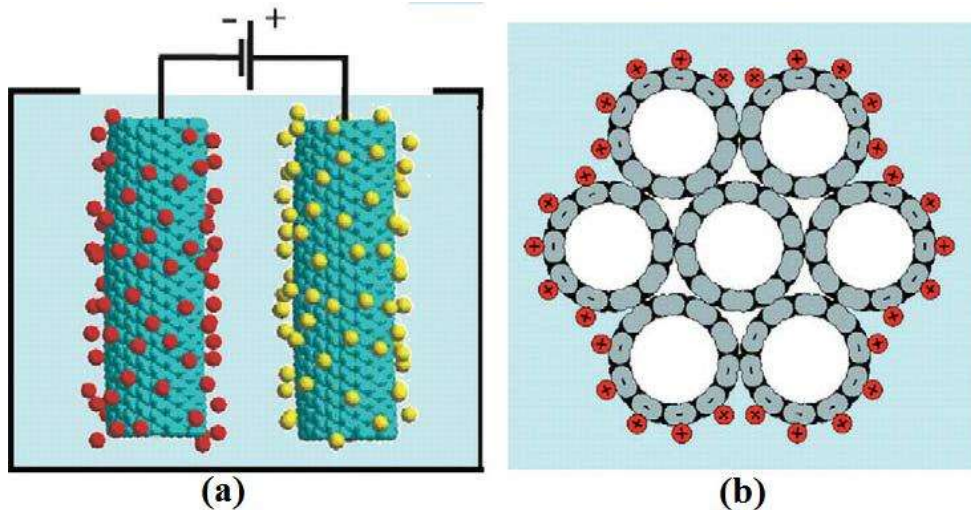
Viteza de reacție scade odată cu creșterea grosimii firelor sau foliilor de nanotuburi, cu creșterea distanței interelectrod și cu scăderea conductivității ionice a electrolitului.

Lucrul mecanic specific al foliilor și firelor din nanotuburi de carbon este de  $\sim 1 \text{ MJ/m}^3$ , valoare diminuată de apariția fluajului. Se consideră că lucrul mecanic specific ce poate fi dezvoltat de un singur nanotub ar putea atinge  $10^8 \text{ J/m}^3$ , valoare ce nu poate fi atinsă de nici o altă tehnologie actuală. Pentru a obține astfel de valori, la ansamblurile de nanotuburi de tip folii sau fire, ar trebui utilizate *nanotuburi individuale extrem de lungi* sau nanotuburi care să fie *consolidate spațial* astfel încât să fie redus fluajul (în prezent, principala problemă) și să se atingă un *înalt*

grad de cuplare electromecanică.

#### 4.9.3.1 Actuatori cu nanotuburi de carbon

La sarcini aplicate foarte ridicate, actuarea nanotuburilor de carbon este de natură electrostatică. Forțele electrostatice sunt interacțiuni de respingere între sarcinile de același tip care au fost introduse în nanotuburi și nu între doi electrozi diferiți, conform principiului ilustrat în Fig.4.100.

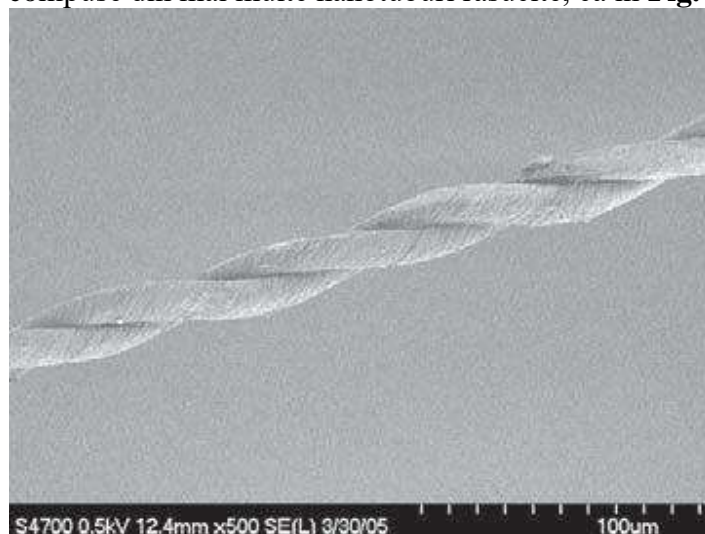


**Fig.4.100** Introducerea sarcinii electrice într-un actuator pe bază de nanotuburi de carbon: (a) aplicarea unei diferențe de potențial injectează sarcini electrice în cele două nanotuburi (roșu: ioni pozitivi, galben: ioni negativi); (b) aplicarea sarcinii electrice pe suprafața unui mănunchi de nanotuburi va produce deformarea

Aplicarea unei diferențe de tensiune între nanotubul de actuare și un electrod conjugat, prin intermediul unei soluții care conține ioni, duce la încărcarea electrostatică a ansamblului de nanotuburi.

Forțele electrostatice de respingere dintre sarcinile de același fel acționează în nanotuburi asupra legăturilor covalente rigide, carbon-carbon, producând *alungirea* și *expansiunea* nanotuburilor, deși la nivele mici ale sarcinii electrice efectele mecanice cuantice pot predomina față de forțele electrostatice.

Din cauză că nanotuburile de carbon sunt rigide, actuarea se produce, în general, prin intermediul firelor, compuse din mai multe nanotuburi răsucite, ca în Fig.4.101.



**Fig.4.101** Micrografie SEM a unui fir răsucit din nanotuburi de carbon cu pereți multipli, capabil să producă o cursă de 0,6 % sub o sarcină de 100 MPa



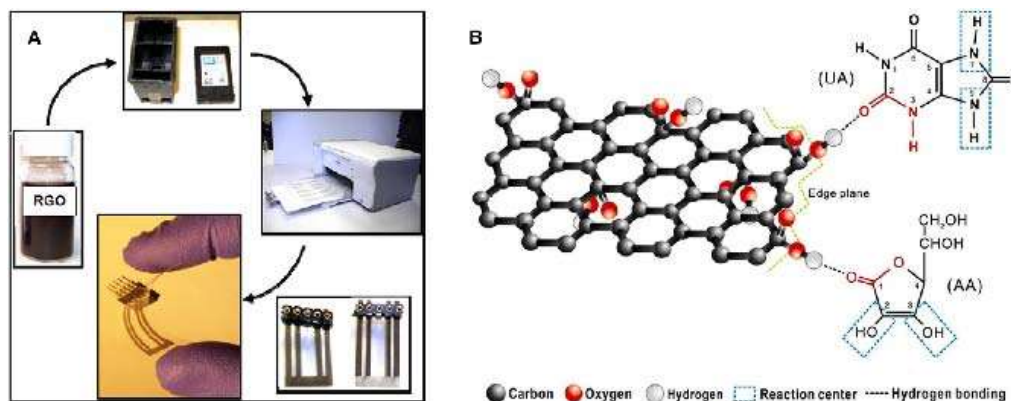
## 4. Polimeri cu memoria formei

Gradele de cuplare electromecanică atinse în prezent sunt  $<1\%$ , din cauza energiilor foarte mari, necesare pentru deformarea nanotuburilor individuale ( $E = 640 \text{ GPa}$ ) și a faptului că modulele de elasticitate ale ansamblelor prezente sunt foarte mici ( $E \sim 15 \text{ GPa}$ ). Valorile ridicate ale lucrului mecanic specific combinate cu o bună stabilitate la temperatură ( $>450^\circ\text{C}$  în aer și  $>1000^\circ\text{C}$  într-un mediu inert) fac din nanotuburile de carbon un prim candidat pentru situațiile în care greutatea sau temperatura sunt importante, cum ar de exemplu aplicațiile spațiale.

Cu toate acestea, deformațiile sunt relativ mici, în comparație cu alți actuatori polimerici dar tot sunt cu un ordin de mărime mai mari decât cele dezvoltate de actuatorii piezoceramici. Pentru mărirea deformațiilor, se preconizează utilizarea unor electroliți de tipul lichidelor ionice de înaltă puritate care pot suporta potențiale extrem de ridicate, fără a reacționa electrochimic. Experimente de dată recentă au evidențiat pe baza nanotuburilor de carbon.

### 4.9.3.2 Aplicații de tip senzor

Senzorii pe bază de grafenă sunt în primul rând electrochimici, datorită excelentei conductivități electrice a acestor materiale. Senzorii se obțin prin adsorbția grafenelor pe un electrod din grafit amorf și au capacitatea de a detecta: dioxid de azot ( $\text{NO}_2$ ), amoniac ( $\text{NH}_3$ ); oxid de carbon ( $\text{CO}$ ); hidrogen; oxigen; vapori de apă și diverși compuși organici. Limitele de detecție pot merge de la *ppm* (părți per milion,  $0,0001 \%$ ) până la *ppb* (părți per miliard, *En: billion*,  $0,0000001 \%$ ). **Fig.4.102** prezintă a serie de metode de obținere a senzorilor din grafene.



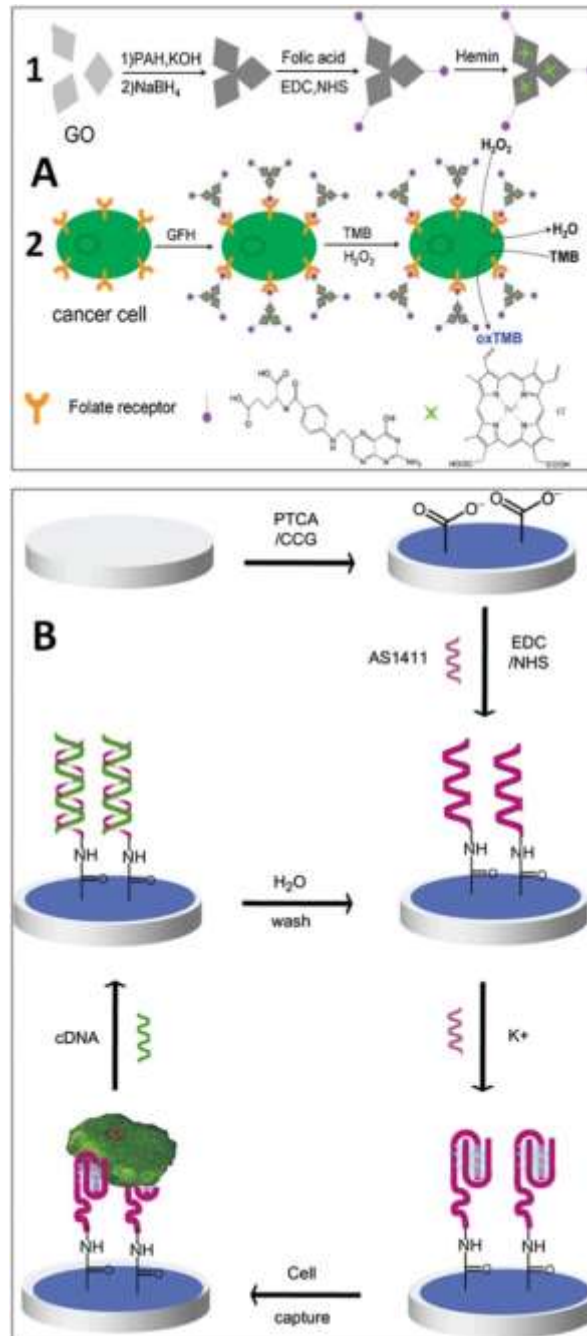
**Fig.4.102** Senzori din grafene: (A) procedeu de fabricare cu imprimantă 3D pe o suprafață de PET; (B) mecanism de îmbunătățire a separării și detecției voltametrice la un senzor de acid uric (UA) și acid ascorbic (AA), pe bază de oxid de grafenă redus

Pentru a diagnostica bolile patogene sau genetice, un segment de ADN a fost imobilizat pe suprafața unor grafene. Această metodă permite să se facă distincție între ADN-ul dublu înfășurat neutru, cel parțial hibridizat și cel complet hibridizat, ceea ce permite detectarea polimorfismului cu mononucleotidă, care poate fi, de exemplu, corelat cu dezvoltarea bolii Alzheimer. Acești senzori pot detecta ținte de ADN dublu înfășurat cu concentrații de *ppm*-*bpm*, conform principiului ilustrat în **Fig.4.103**.



**Fig.4.103** Proceduri de auto-asamblare a oxidului de grafenă direcționat de ADN și de analiză a împrăștierii dinamice a luminii dynamic light scattering (DLS)

Cu o adaptare corespunzătoare, s-a reușit obținerea unor senzori de ADN, numiți aptametre. Acestea permit detecția celulelor canceroase, de anumite tipuri. Astfel, utilizând un compozit de oxid redus de grafenă, acid folic și hermină (o porfirină care conține Fe, cu formula  $C_{34}H_{32}ClFeN_4O_4$ ) s-au putut detecta aglomerări de cel minimum 1000 de celule, prin fotometrie.



**Fig.4.104** Detecția unei aglomerări de celule canceroase cu ajutorul unui electrod modificat cu nanocompozit pe bază de oxid de grafenă redus (rGO): (A) (1) pregătirea compozitului rGO-hermină și (2) detecția celulei canceroase cu ajutorul nanocompozitului; (B) Aptasenzor pe bază de rGO/ aptametrul și ADN-ul său complementar sunt utilizați pe post de post de ancoră la nivel de nanoscală, pentru captarea/ eliberarea celulelor



## 5. Materiale compozite cu memoria formei

### 5. MATERIALE COMPOZITE CU MEMORIA FORMEI

#### 5.1 Compozite cu matrice polimerică și elemente active din AMF

Cele mai larg răspândite materiale compozite cu memoria formei sunt obținute prin deformarea plastică (în general, laminarea) într-o matrice polimerică (în general elastomerică) a unor elemente actuatoare (lamele, benzi, sârme educate) din AMF.

La proiectarea acestor materiale sunt esențiale:

- investigarea transformării (pre)martensitice
- modelarea corectă a comportamentului materialului compozit în zona de interacțiune matrice-fibre.

Modelarea micromecanică a materialelor compozite cu memoria formei pornește de la analogia cu materialele compozite convenționale, ranforsate cu fibre distribuite în mod întâmplător. *La deformarea fibrelor*, în zonele adiacente interfeței cu matricea polimerică, aceasta din urmă este puternic sollicitată, deformația fiind dependentă de mai mulți factori. Cei mai importanți factori sunt:

- volumului fibrelor,
- elasticitățile fibrelor și matricei,
- orientarea fibrelor
- geometria împachetării.

Fibrele din AMF trebuie să prezinte transformare martensitică termoelastică, pentru a putea dezvolta efect de memoria formei în dublu sens și din acest motiv, sunt aliaje pe bază de:

- Ni-Ti,
- Cu-Zn-Al
- Cu-Al-Ni

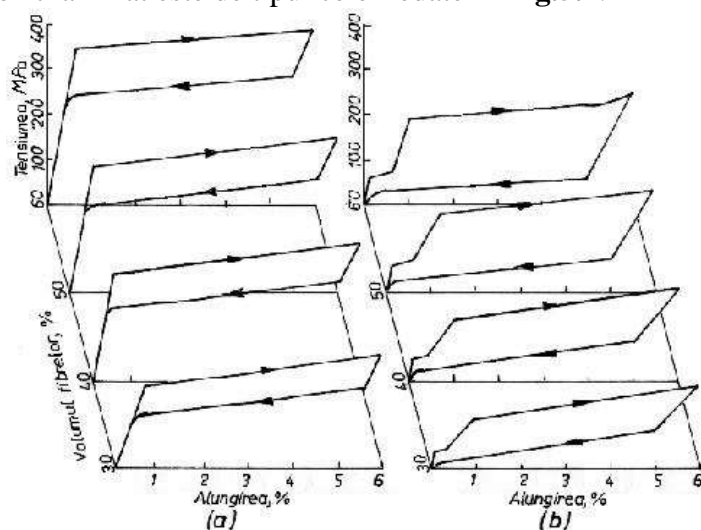
Aceste elemente active contribuie la obținerea unor *valori ridicate ale capacității specifice de amortizare a materialului compozit laminat* care poate fi utilizat atât ca actuator cât și senzor.

Din acest motiv, cel mai important parametru al analizei micromecanice este *volumul relativ, ocupat de fibre în cadrul materialului compozit*.

Considerând că:

- fibrele cât și matricea prezintă dependențe tensiune-deformație liniare
- nu se produc desprinderi pe interfața matrice-fibre

influența volumului fibrelor de AMF Ni-Ti asupra comportamentului *la tracțiune* al materialului compozit laminat este de tipul celei redată în **Fig.5.1**.



**Fig.5.1** Influența volumului ocupat de fibrele de AMF Ni-Ti asupra comportamentului la tracțiune, cu încărcare-descărcare până la 6 % a materialului compozit laminat: (a) superelasticitate austenitică până la 363 K; (b) superelasticitate cu curgere dublă la 323 K, datorită interferenței cu transformarea de fază R

Se observă că, odată cu creșterea volumului fibrelor de la 30 la 60 %, cresc și:

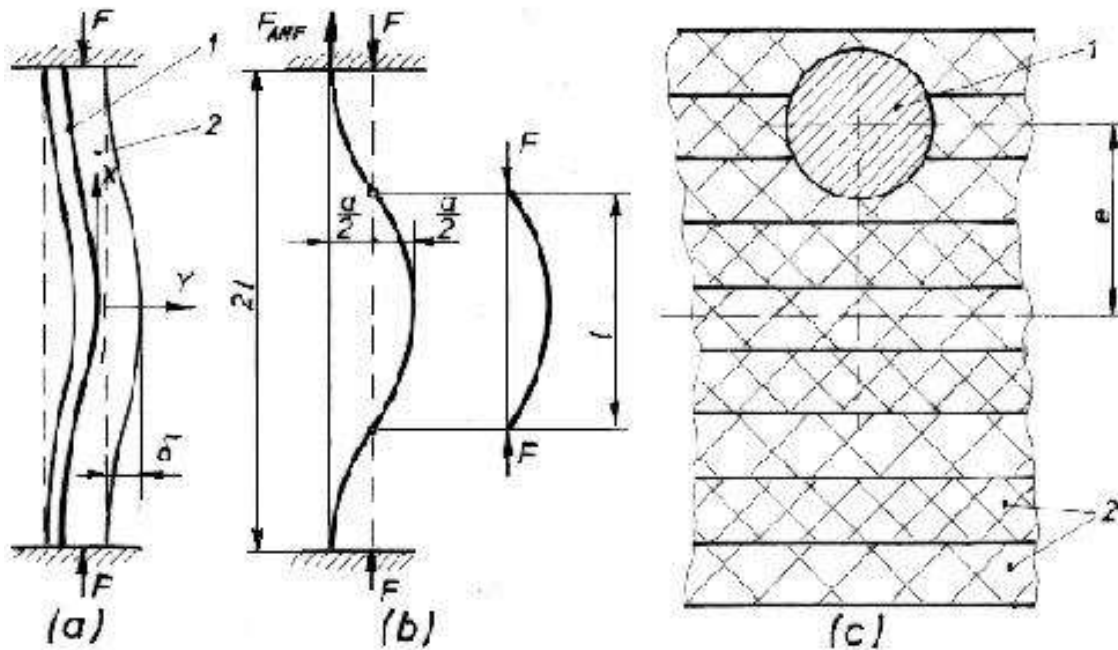
- ❖ rezistența compozitului
- ❖ frecarea internă (proporțională cu suprafața dintre porțiunile de încărcare-descărcare ale curbelor de tracțiune) deoarece bucla de histerezis este din ce în ce mai lată.

Pe de altă parte, coborârea temperaturii de încărcare-descărcare la tracțiune, de la 363 la 323 K, evidențiază intervenția transformării de fază R care este responsabilă pentru palierele mici și scurte observate la valori reduse ale tensiunii și deformației.

Reducerea alungirii maxime, de la 6 la 4 %, permite păstrarea formei și lățimii buclei de histerezis, ceea ce indică o creștere clară a frecării interne specifice, deoarece crește raportul dintre frecarea internă (proporțională cu suprafața buclei de histerezis) și energia totală consumată la încărcare (proporțională cu suprafața de sub curba de încărcare).

Analizând influența cumulată a volumului fibrelor și a temperaturii de încercare, asupra capacității specifice de amortizare, s-a constatat că aceasta din urmă crește atât la creșterea volumului fibrelor cât și la scăderea temperaturii de încercare fiind, totodată, cu atât mai mare cu cât alungirea maximă aplicată este mai redusă.

În aplicații, mult mai des întâlnite sunt barele sau plăcile obținute din compozite inteligente, laminate, în care au fost încorporate sârme din AMF educate pentru EMFDS *la încovoiere*. Încovoierea este produsă prin scurtarea elementelor actuale din AMF, plasate excentric față de axa neutră a barei sau plăcii. În cazul unei bare din material compozit (fibre de sticlă cu matrice din rășină epoxidică) modul de încorporare directă a fibrelor este ilustrat în **Fig.5.2**.



**Fig.5.2** Redistribuirea generală a sarcinilor electrice într-un polimer ionic, sub efectul unui câmp electric

Fig.5.2(a) este o reprezentare schematică a barei cu capetele fixe, supusă la compresiune. S-a ilustrat modul de încastrare a sârmei din AMF și săgeata laterală,  $\delta$ , produsă la mijlocul barei, deci la lungimea „ $l$ ” față de capete. Pentru a calcula forța și momentele dezvoltate în bară, se consideră modelul din Fig.5.2(b).

Momentul de încovoiere trebuie să compenseze atât curbarea inițială a barei cât și aplicarea excentrică a sarcinii. Analiza se face cu ajutorul barei echivalente, având lungimea „ $l$ ”, jumătate din lungimea reală. Pentru modelul din Fig.5.2(b) curbarea inițială se determină cu:

$$y = \frac{a}{2} \left( 1 - \cos \frac{\pi x}{l} \right) \quad (5.1)$$

Considerând bara echivalentă, cu o imperfecțiune inițială  $a/2$ , la mijlocul barei, săgeata laterală este:

## 5. Materiale compozite cu memoria formei

$$y = \frac{1}{1-\alpha} \frac{a}{2} \sin \frac{\pi x}{l} \quad (5.2)$$

În aceleași condiții, momentul de încovoiere este:

$$M = \frac{\alpha F}{2(1-\alpha)} \quad (5.3)$$

În ecuațiile de mai sus  $\alpha$  este raportul dintre sarcina efectivă, de compresiune axială și valoarea critică a acesteia.

Considerând că, atunci când sunt activate, sârmele din AMF se comprimă, ele vor fi alungite de reacțiunea matricei. Forța dezvoltată de sârma din AMF, notată  $F_{AMF}$  pe Fig.5.2, generează un moment reactiv, datorită excentricității ( $e$ ):

$$M_{AMF} = F_{AMF} l \quad (5.4)$$

La nivelul întregului material compozit cu memoria formei, momentul de încovoiere rezultat este egal cu diferența dintre momentele date de relațiile (5.3) și (5.4):

$$M_{rez} = \frac{\alpha F}{2(1-\alpha)} - F_{AMF} l \quad (5.5)$$

Considerând săgeata inițială, cauzată de imperfecțiunea „ $a$ ”:

$$\delta_0 = \frac{a}{2(1-\alpha)} - \frac{a}{2} \quad (5.6)$$

și săgeata produsă de momentul reactiv:

$$\delta_{AMF} = \frac{M_{AMF} l^2}{8EI} \quad (5.7)$$

se obține săgeata rezultantă:

$$\delta_{rez} = \delta_0 - \delta_{AMF} = \frac{\alpha a}{2(1-\alpha)} - \frac{M_{AMF} l^2}{8EI} \quad (5.8)$$

Structura barei din compozit cu memoria formei, în secțiune transversală, este ilustrată în Fig.5.2(c). S-au folosit straturi (1 x 23 x 170 mm) de material compozit cu matrice epoxidică și fibre de sticlă, în care s-au încorporat direct sârme din AMF ( $\Phi$  0,38 mm) la intervale de 4 mm. Volumul relativ al sârmelor a fost de 2,78 % din cel al materialului compozit. Fiind vorba de compresiune, nu a fost necesar ca sârmele din AMF să fie pre-comprimate deoarece aceasta ar duce la reducerea forței dezvoltate de sârme prin EMF. Modul de împachetare a straturilor și de încastrare a sârmei a fost ales în acest fel deoarece minimizează influența zonelor bogate în rășină (cu care s-au lipit straturile).

### 5.1.1 Construirea unui micro-actuator, din material compozit AMF/ elastomer, la UT Iași

În cadrul unui Grant CNCSIS, cod 275/ 2006-2007, s-a construit un micro-actuator cu elemente active din AMF Cu-Zn-Al, înglobate într-o matrice de polisiloxan. După laminarea la cald, lamelelor de AMF li-s-a imprimat o formă încovoiată, cu ajutorul unui șablon, conform **Fig.5.3(a)**.

Lamelele din AMF, încovoiate, au fost depuse și distribuite într-o tavă metalică, capabilă să rețină o substanță fluidă, Fig.5.3(b), după care s-a turnat compoziția lichidă de polisiloxan, Fig.5.3(c).

După reticulare, ansamblul a fost îndepărtat din tavă și conturul din jurul fiecărei lamele din AMF a fost decupat cu maximă atenție, pentru a nu dezveli lamela și a obține un strat de polisiloxan de grosime egală, jur-împrejurul lamelelor. Cu ajutorul a două lamele, s-a proiectat și executat un microactuator din materialul compozit AMF/ elastomer cu memoria formei, al cărei imagini de ansamblu este redată în **Fig.5.4**, unde sunt identificate și elementele constructive.

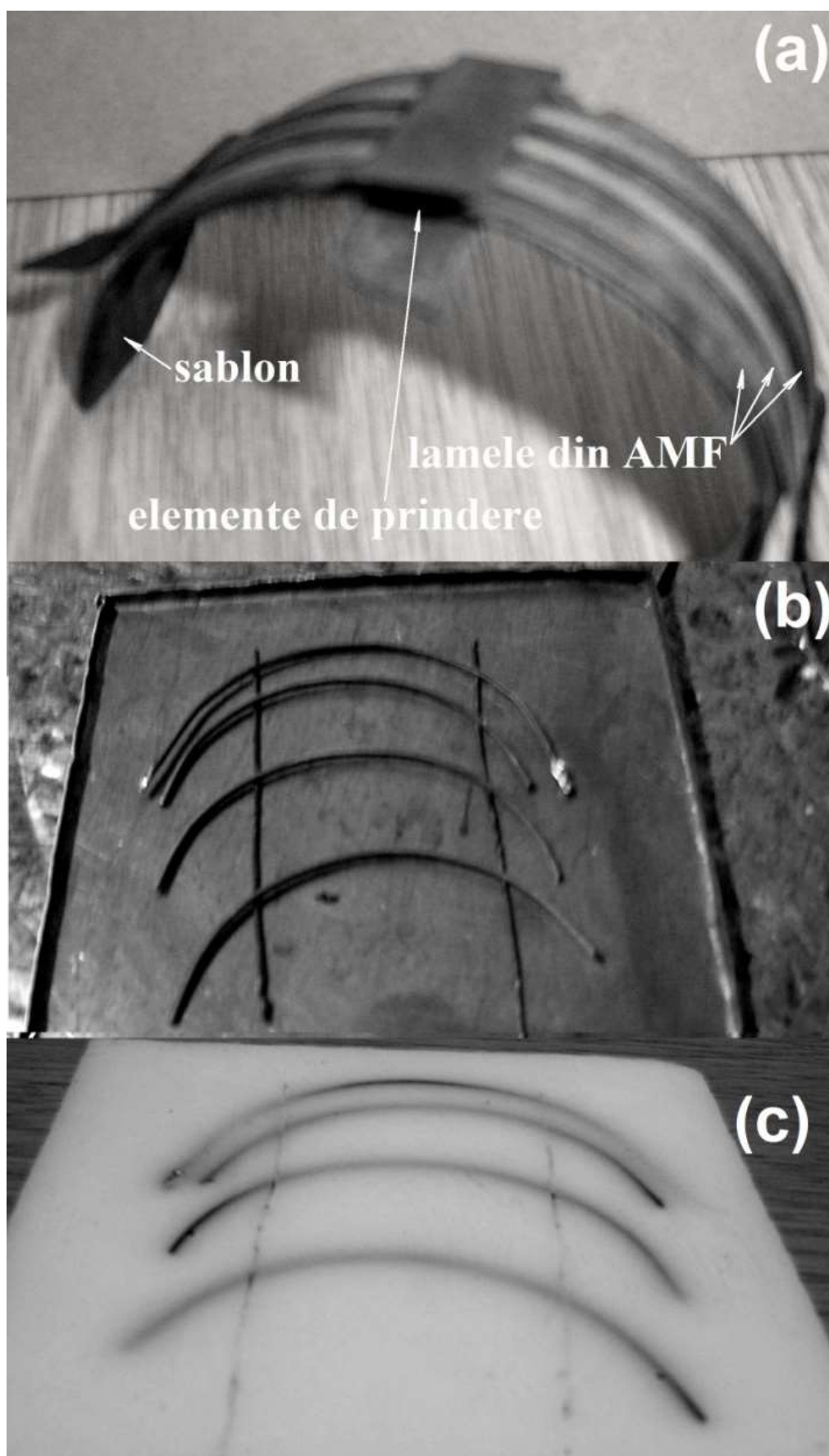


Fig.5.3 Etapele producerii micro-actuatorului din material compozit: (a) imprimarea formei reci; (b) depunerea și distribuirea lamelor din AMF Cu-Zn-Al; (c) înglobarea în rășină polisiloxanică



## 5. Materiale compozite cu memoria formei

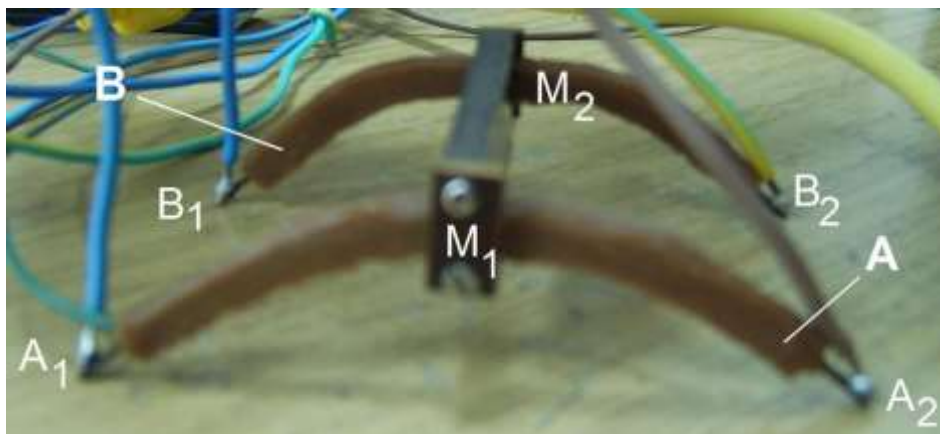


Fig.5.4 Microactuador cu lamelele A și B din material compozit AMF/ elastomer cu memoria formei

Cele două lamele A și B constituie un ansamblu capabil să se deplaseze într-un anumit sens atunci când acestea sunt parcurse succesiv de curenți capabili să permită încălzirea lor prin efect Joule. Extremitățile A<sub>1</sub> și A<sub>2</sub> și respectiv B<sub>1</sub> și B<sub>2</sub> ale celor două lamele au fost pregătite astfel încât să fie posibilă lipirea unor conductoare foarte flexibile prin intermediul cărora curenții ajung să străbată lamelele. Fiecare lamelă are prevăzută câte un punct de măsurare a temperaturii, notate M<sub>1</sub> și respectiv M<sub>2</sub>.

Celor două lamele au fost încălzite succesiv, până la temperatura de 100°C.

Având o secțiune de aprox. 1 mm<sup>2</sup> și o lungime de 120 mm, lamela de AMF Cu-Zn-Al are o rezistență electrică sub 1 Ω și necesită, pentru a fi încălzită un curent electric de peste 15A. Acest curent se obține de la un transformator cu o putere de 100 VA.

Fiecare din cele două lamele A și B va fi străbătută de curent prin conectarea acestora prin intermediul conductoarelor flexibile lipite la extremități la secundarul transformatorului.

Conectarea electrică se face în mod succesiv, prin intermediul a două relee capabile să comute curenți de peste 20A, relee ale căror tensiuni de comandă provin de la un PC prin intermediul unei cartele de achiziție de date.

Semnalele de comandă trimise de la calculator către cele două relee sunt furnizate pe baza informațiilor cu privire la temperaturile celor două lamele în punctele de măsură M<sub>1</sub> și M<sub>2</sub> preluate prin intermediul a două termocupluri.

Fig.5.5 ilustrează comportarea micro-actuaturului la încălzire, în trei momente, corespunzătoare începutului, mijlocului și sfârșitului încălzirii.

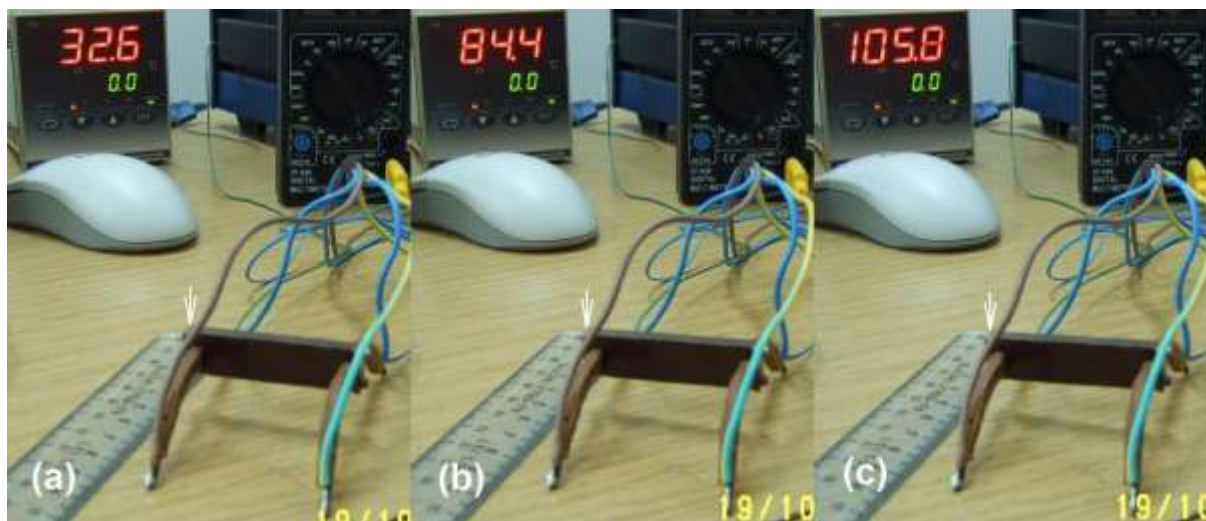
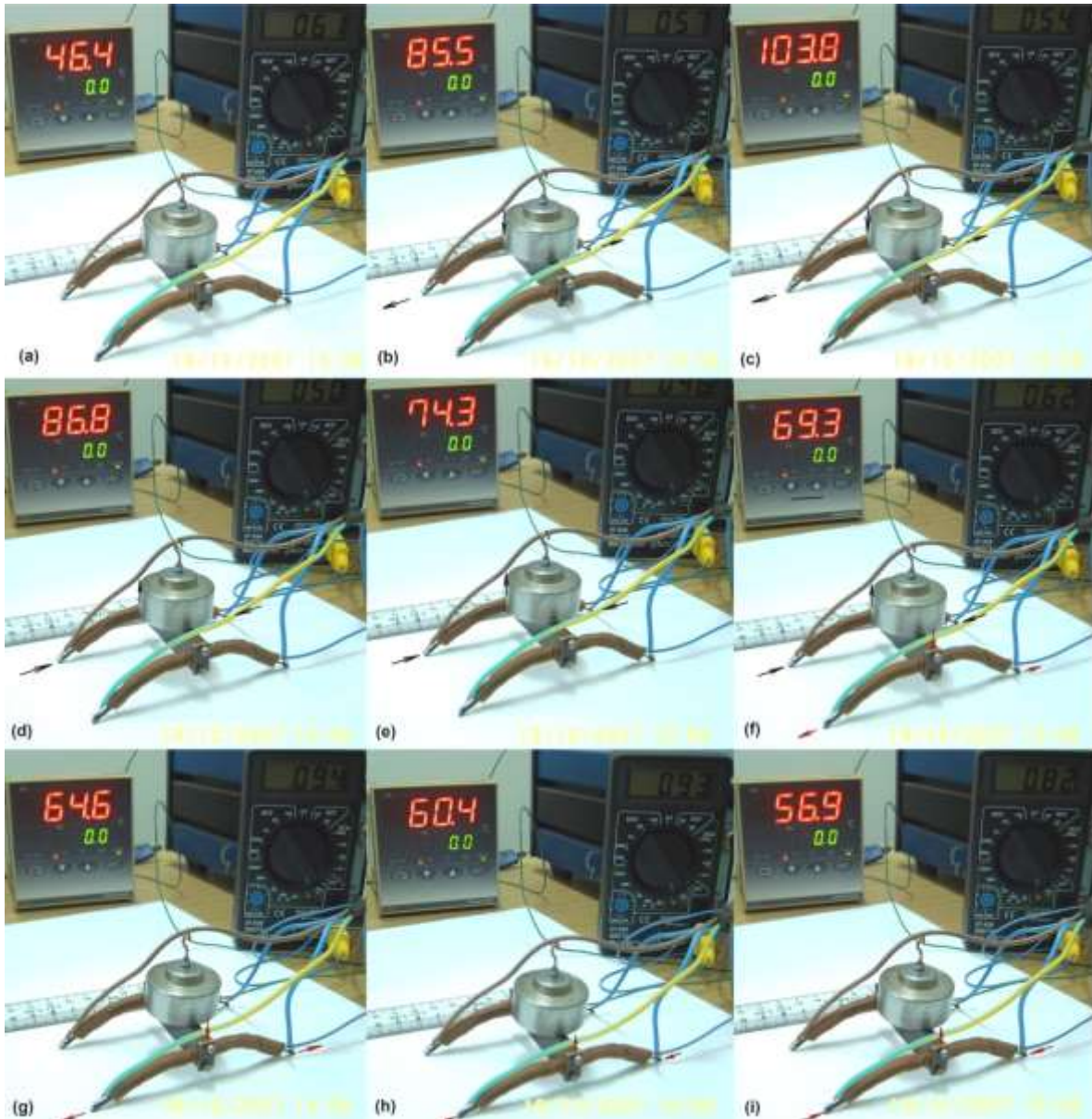


Fig.5.5 Ilustrarea comportamentului micro-actuaturului, la încălzirea uneia dintre lamele din elemente active de AMF Cu-Zn-Al: (a) la 32,6°C; (b) la 84,4°C; (c) la 105,8°C

Plasând diverse greutăți, de 20, 50 g și 100 g, pe traversa care unește cele două lamele, s-a accentuat coborârea micro-actuatorului. **Fig.5.6** redă 9 momente ale încălzirii-răcirii celor două lamele, între 70 și 100°C.



**Fig.5.6** Evoluția microactuatorului sub efectul unei sarcini aplicate de 100 g: (a)-(f) încălzirea-răcirea lamelei din spate, cu temperatura monitorizată de elementul Shimaden (afișaj roșu); (e)-(i) încălzirea-răcirea lamelei din față, cu temperatura monitorizată de multimetrul DT-838 (afișaj negru)

Începutul încălzirii este marcat de depărtarea capetelor brațului. De exemplu, în Fig.5.6(f) lamela din spate se răcește (capetele se apropie, săgeți negre) iar cea din față se încălzește (capetele se depărtează, săgeți roșii)

Prin analiză cinematografică s-au înregistrat variațiile distanței dintre brațele lamelei (*span*) curbate și înălțimea acestora (*height*) în funcție de temperatură, determinată cu ajutorul termocuplului din componența unui multimetru digital. **Fig.5.7** prezintă un cadru înregistrat prin analiză cinematografică.

Prin „metoda tangentei” s-au determinat temperaturile critice ale transformării martensitice conform variațiilor deschiderii și înălțimii:  $M_f = 71,5-69\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $M_s = 100,1-97,8\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $A_s = 71,7-72,7\text{ }^\circ\text{C}$  și  $A_f = 99,1-100,2\text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultatele sunt rezumate în **Fig.5.8**.

## 5. Materiale compozite cu memoria forme

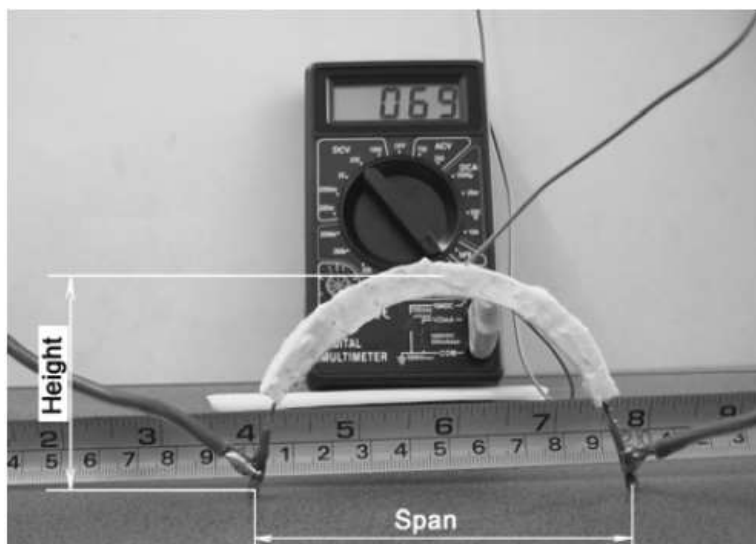


Fig.5.7 Principiul analizei cinematografice care a permis monitorizarea variațiilor deschiderii și înălțimii brațelor lamelei de AMF Cu-Zn-Al în funcție de temperatură

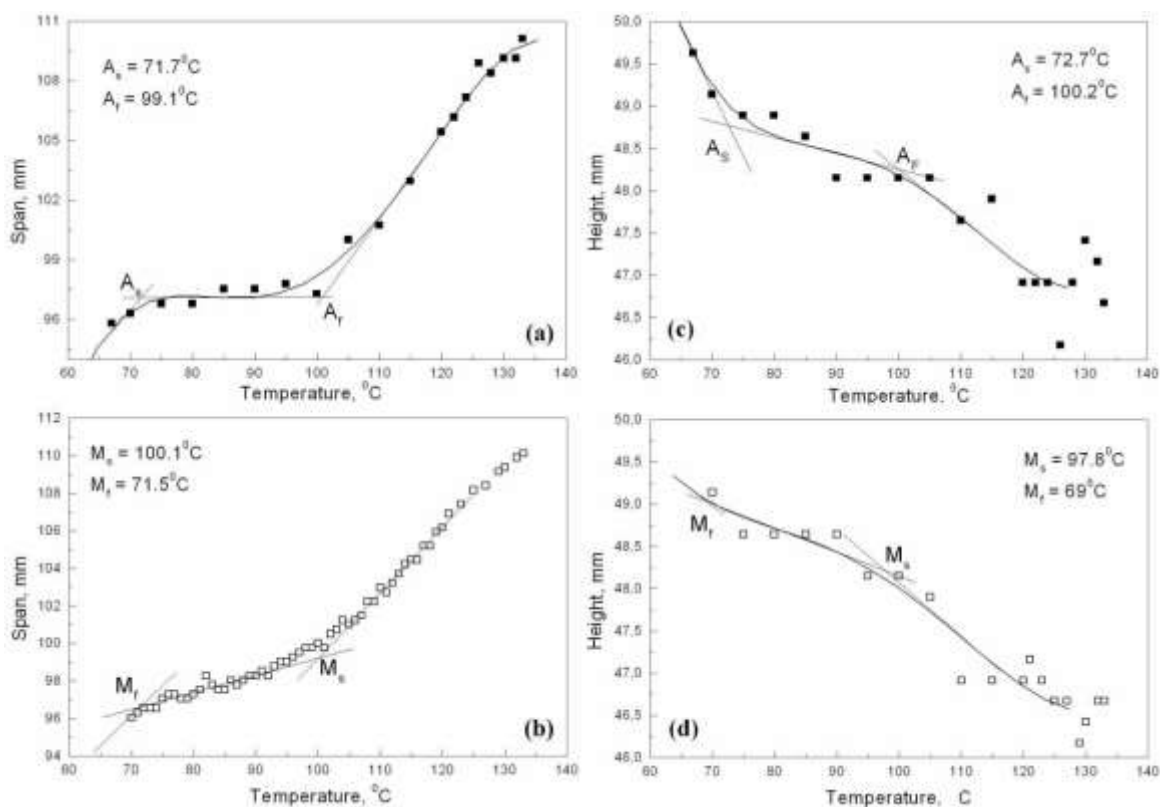


Fig.5.8 Variația caracteristicilor geometrice în timpul variației temperaturii, cauzată de încălzirea rezistivă și răcirea în aer: (a) variația deschiderii la încălzire; (b) variația deschiderii la răcire; (c) variația înălțimii la încălzire; (d) variația înălțimii la răcire

Prin analiză cinematografică s-au trasat variațiile deschiderii și înălțimii unui singur braț de material compozit, în funcție de temperatură, atât în stare liberă cât și sub efectul celor trei greutăți aplicate, de 20, 50 și 100 g.

Deschiderile tind să crească cu temperatura și cu creșterea sarcinii aplicate, **Fig.5.9(a)** iar înălțimile tind să scadă, atât cu creșterea temperaturii cât și cu creșterea sarcinii aplicate, **Fig.5.9(b)**. Valorile finale (f) ale deschiderii sunt totdeauna mai mari decât cele inițiale (i) iar la înălțimi este invers, exceptând starea liberă.



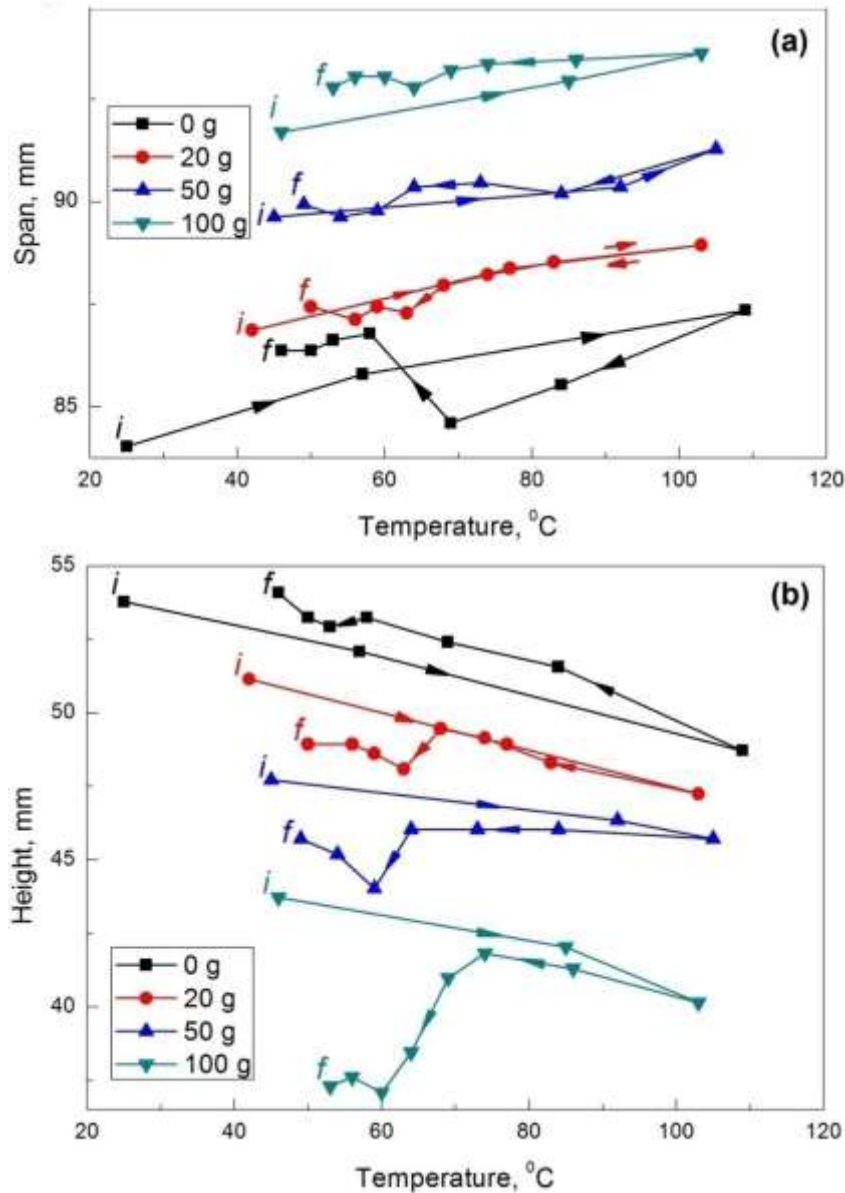


Fig.5.9 Variația geometriei unui braț de material compozit într-un ciclu de încălzire-răcire, în stare liberă și sub efectul sarcinilor aplicate: (a) variația deschiderii brațului; (b) variația înălțimii brațului

### 5.1.2 Conceperea și realizarea unei platforme de zbor după modelul liliecilor

Vehiculele microaeriene (En.: *Microaerial vehicles*, MAVs) au fost dezvoltate pentru: 1- supravegherea mediilor cu potențial periculos; 2-detecția agenților biologici, a compușilor chimici, a radioactivității materialelor nucleare, etc. MAVs trebuie să aibă manevrabilitate superioară pentru a putea explora spații limitate și a putea evita coliziunile în timpul zborurilor de joasă altitudine (sub 100 m). Prima generație de MAVs, dezvoltată în anii 1990, cuprindea modele de aeronave la scară redusă, cu aripi fixe sau rotative, cu o deschidere de cca. 15 cm și viteze de zbor de câțiva m/s. Din cauza vitezelor mici de zbor, performanțele primei generații de MAVs erau foarte scăzute. Din acest motiv, s-a recurs la imitarea zburătorilor naturali care bat din aripi și au capacitatea de-a-și modifica suprafețele de control aerodinamic, prin dezvoltarea unor sisteme osoase ușoare și aerodinamice, a unor sisteme musculare cu randament îmbunătățit și a unor sisteme nervoase sofisticate, pentru controlul mușchilor. Pentru copierea zburătorilor naturali, materialele cu memoria formei s-au dovedit de maximă utilitate la replicarea mușchilor și a încheieturilor acționate prin efectul termic al curentului



## 5. Materiale compozite cu memoria formei

electric (Furst, 2013).

O soluție „constructivă” pentru conceperea MAVs o reprezintă liliecii. Aceștia pot efectua întoarceri de  $180^{\circ}$  din numai 3 bătăi de aripi, datorită valorilor: relativ mari, ale deschiderii aripilor, relativ reduse ale raportului dintre deschiderea aripilor și masă și mici ale frecvenței bătăilor din aripi, conform Fig.5.10.

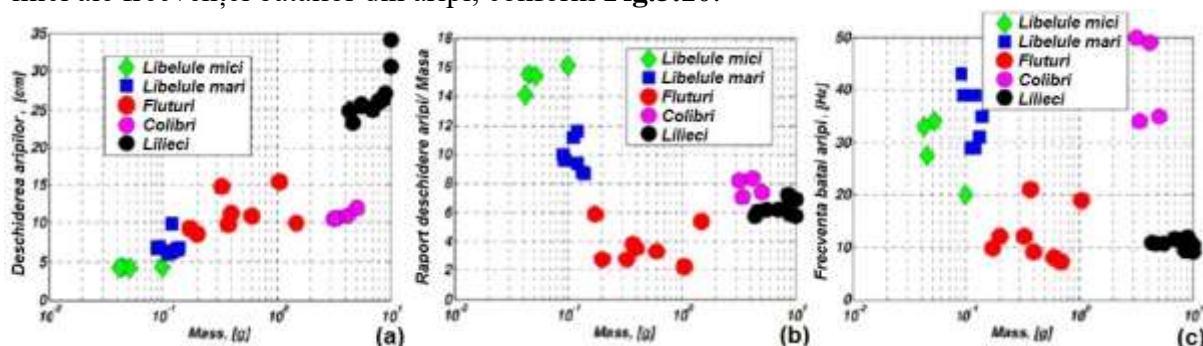


Fig.5.10 Variația unor caracteristici ale zburătorilor de talie mică în funcție de masă: (a) deschiderea aripilor; (b) raportul dintre deschiderea aripilor și masă și (c) frecvența bătăilor din aripi (Furst, 2013)

Utilizarea materialelor cu memoria formei sub formă de sârmă  $\Phi 50 \mu\text{m}$  în acționarea MAVs care imită zborul lilieciilor este înlesnită de frecvența de cca 10 a bătăilor din aripi, care permite răcirea rapidă și de forța specifică dezvoltată pe unitatea de masă de către MMF

Pentru reproducerea stilului de zbor al lilieciilor, s-au identificat, mai întâi, gradele de libertate ale aripilor, care asigură manevrabilitatea și aerodinamismul.

Conform Fig.5.11, scheletul aripilor de lilieci seamănă mai mult cu membrele anterioare ale unor mamifere cum ar fi calul, cerbul sau elefantul și mai puțin cu aripile păsărilor.

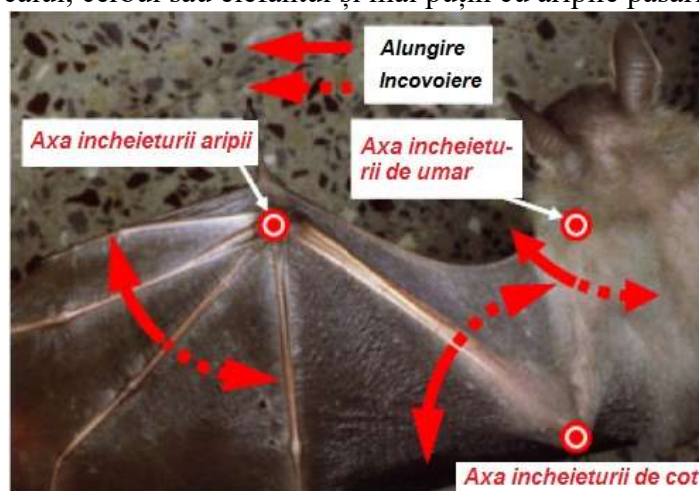
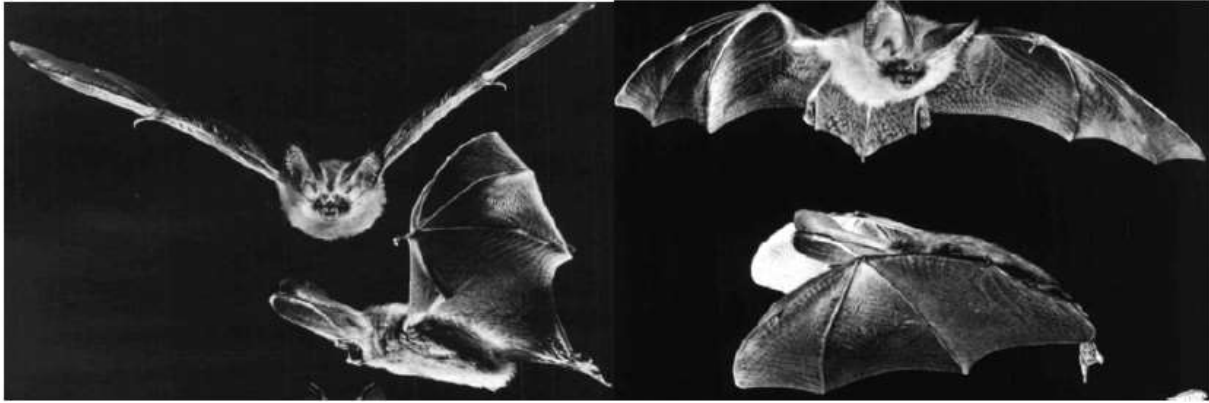


Fig.5.11 Axele de articulație ale încheieturilor de la aripă, umăr și cot, ale unui lilieci (Furst, 2013)

Comparativ cu degetele mâinii umane, oasele lilieciului sunt mai subțiri și mult mai lungi. Umărul lilieciului are o articulație complexă, formată din 3 oase: scapula, clavicula și humerus, care asigură 3 grade de libertate, ca și umărul uman.

Totuși, s-a observat că direcția de bătaie a aripilor de lilieci este înclinată față de orizontală, unghiul de înclinare scăzând la reducerea vitezei de zbor. Pentru a face față presiunilor mari dezvoltate în timpul zborului, încheietura aripilor are un singur grad de libertate (rotație). Forța ascensională este dezvoltată prin deplasarea înapoi a degetelor 1 și 5, concomitent cu înclinarea membranei între degetele 2 și 3.

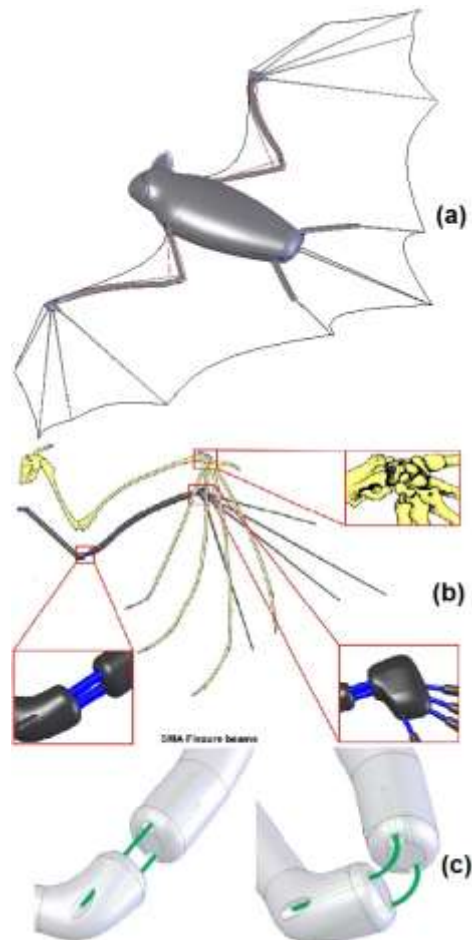
Fig.5.12 ilustrează configurațiile aripilor lilieciului din specia *Plecotus auritus*, la începutul, mijlocul și sfârșitul bătăii din aripă, în jos.



**Fig.5.12** Evoluția configurației aripilor liliacului din specia *Plecotus auritus* de la începutul (stânga) până la sfârșitul unei bătăi din aripă, în jos (după *Journal of Experimental Biology*) (Furst, 2013)

La începutul bătăii de aripă în jos, membrana este complet întinsă dar partea posterioară este puțin mai sus față de cea anterioară, ca urmare a acțiunii pectoralilor. Astfel, se creează o forță ascensională de propulsie. La începutul bătăii de aripă, în sus, aripile sunt strânse, pentru a reduce forța de tragere iar partea posterioară a aripii este mai jos decât partea din față. Din acest motiv, chiar și bătaia de aripă, în sus, poate genera forță ascensională.

Prototipul de primă generație s-a axat pe soluțiile 3D ale punctelor de atașare a sârmelor din AMF, urmărind simularea rotațiilor articulațiilor umărului și cotului liliecilor, conform **Fig.5.13**.



**Fig.5.13** Conceperea platformei de zbor după modelul liliecilor: (a) modelul solid al platformei; (b) modelarea simplificată a încheieturii și oaselor din structura aripii liliacului; (c) modelarea încheieturii cotului cu ajutorul a două sârme de AMF superelastice (Furst, 2013)

## 5. Materiale compozite cu memoria forme

Modelul solid al platformei, Fig.5.13(a) reproduce scheletul liliacului. Corpul este format din două semi-carcase care conțin sistemul electronic de control al zborului. ”Oasele” lungi au diametre de 1,502 mm și au capete goale pentru localizarea sârmelor superelastice care creează articulația flexibilă. Degetele și coada sunt modelate ca „oase” unice iar încheieturile ca blocuri solide. Umărul, cotul și încheietura asigură plierea aripii iar degetele sunt replicate sârme superelastice groase de 500  $\mu\text{m}$ , care pot reproduce flexibilitatea liliacului.

Încheieturile biologice sunt foarte complexe. În mod special, încheietura aripii constă dintr-un ansamblu de piese mici fixate prin ligamente. La primele prototipuri nu s-a urmărit replicarea structurii complexe a încheieturii aripii, astfel încât sârmele superelastice de 500  $\mu\text{m}$  au fost doar lipite pe capetele oaselor, conform Fig.5.13(b). Sârmele superelastice permit încovoierea extremă, ca în Fig.5.13(c), asigurând aceeași funcționalitate ca și încheietura liliacului.

Pentru a reproduce mișcarea plană a încheieturilor cotului și aripii, care au un singur grad de libertate, s-au utilizat două sârme superelastice groase de 140  $\mu\text{m}$ , care se deformează simultan, sunt deformate în intervalul proiectat de mișcare și pot fi încovoiate de forțe foarte scăzute.

Proiectarea și implementarea mecanismului de activare al liliacului sunt deosebit de complicate din cauza structurii lungi și subțiri a aripii acestuia. Aripa are particularitatea de a fi controlată prin tendoane și prin contracțiile mușchilor și de a-și păstra forma, necesară asigurării portanței și propulsiei, prin bătăile de aripi. Deoarece sârmele din AMF, atunci când sunt activate, se contractă la fel de puternic ca mușchii naturali, au putut fi implementate cu configurații similare mușchilor.

Fig.5.14 prezintă situații comparative între anatomia liliecilor și soluțiile constructive adoptate.

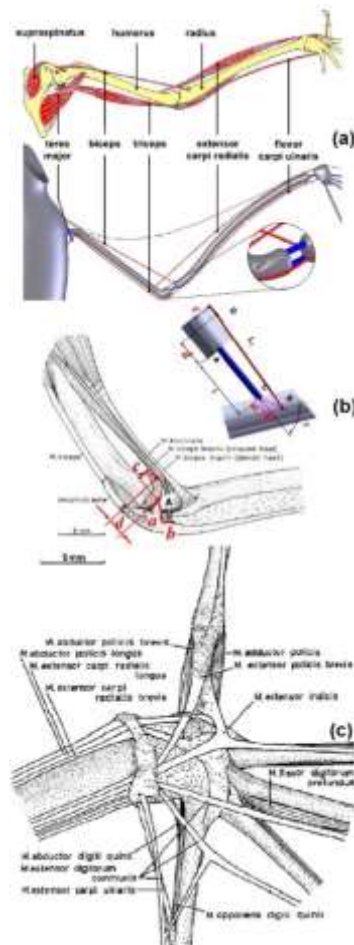


Fig.5.14 Comparatie între anatomia liliecilor *Plecotus auritus* și „mușchii din AMF”: (a) modelarea mușchilor aripii cu indicarea căilor „mușchilor” din AMF, prin linii roșii; (b) încheietura cotului cu „mușchi” din AMF; (c) ligamente pe încheietura liliacului (Furst, 2013)

O contracție de 3 % a sârmei din AMF poate genera un moment de încovoiere suficient pentru a produce pliarea-deplierea aripii. În general, conform Fig.5.14(a), s-au folosit perechi de sârme antagonice.

Dar există și situații s-a utilizat o singură sârmă care asigură rotația într-un sens, mișcarea inversă fiind creată de încheieturile elastice care generează forțe de compensare, când sârma nu este activată. O astfel de situație este Fig.5.14(b) unde diagrama din partea de sus arată geometria punctelor de legătură. Fig.5.14(c) ilustrează modul în care punctele de legătură ale mușchilor pot fi afectate de ligamentele care servesc ca locașuri de ghidare ale mușchilor, amplificând contracțiile acestora.

Localizările punctelor de ancorare și de ghidare a mușchilor sunt cruciale pentru stabilirea relațiilor dintre contracția mușchilor și rotația articulației, produsă de aceștia. De exemplu, Fig.5.15 prezintă efectele punctelor de ancorare, de pe segmentele care modelează oasele radius și humerus, asupra unghiului de rotație a cotului, produs de o contracție de 2,5% a sârmei din AMF, care modelează mușchii biceps. Valorile experimentale sunt mai mici decât cele modelate din cauza frecării și a pierderilor de căldură.

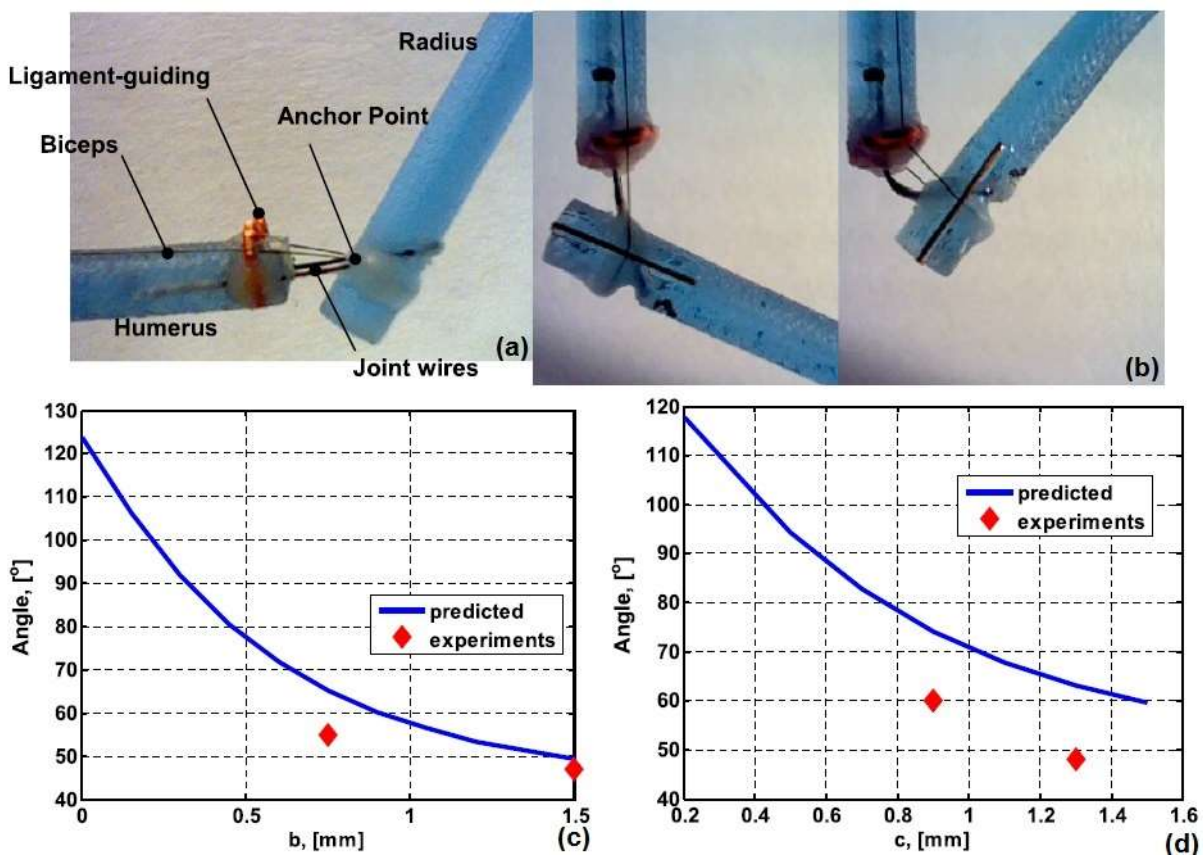


Fig.5.15 Modelarea încheieturii cotului: (a) cot artificial, cu mușchi de AMF de 50  $\mu\text{m}$  și încheietură superelastice de 140  $\mu\text{m}$  din AMF; (b) mușchi și încheietură din AMF și ligament de Cu; (c) efectele poziției punctului de prindere a încheieturii pe osul radius asupra unghiului de rotație a cotului, la o contracție de 2,5 % a AMF; (d) aceleași efecte pe osul humerus (Furst, 2013)

Oasele liliacului, Fig.5.16(a) au fost proiectate cu soft-ul SolidWorks și apoi tipărite la o imprimantă 3D, conform Fig.5.16(b). Sârmele superelastice cu diametrul 140  $\mu\text{m}$  s-au inserat în găurile imprimate la capetele oaselor și au fost lipite adeziv de ciano-acrilat. S-a obținut un prototip de prima generație, cu schelet biomimetic, ușor, de înaltă flexibilitate.

Sârmele din AMF cu diametrul de 50  $\mu\text{m}$ , care joacă rolul mușchilor, au fost ghidate cu ajutorul unor sârme din Cu, cu diametrul 0,4 mm, care joacă rolul ligamentelor ce fixează mușchii pe oase, conform Fig.5.16(d).



## 5. Materiale compozite cu memoria formei

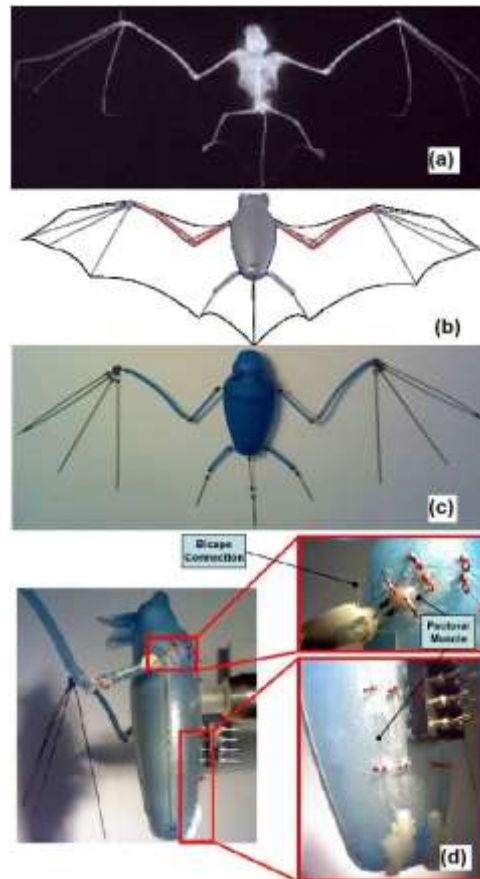


Fig.5.16 Platforma de zbor după modelul liliecilor, de prima generație: (a) modelul biologic; (b) model 3-D; (c) prototip de prima generație; (d) ilustrarea mușchiului pectoral drept și a modului de prindere de-a lungul corpului (Furst, 2013)

Fig.5.17(a) prezintă modelul bio-mimetic după care s-a construit platforma de zbor de cea de-a doua generație.

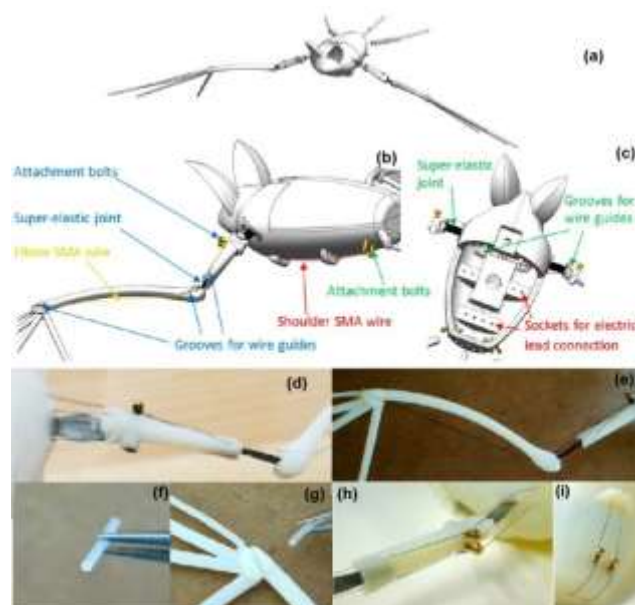
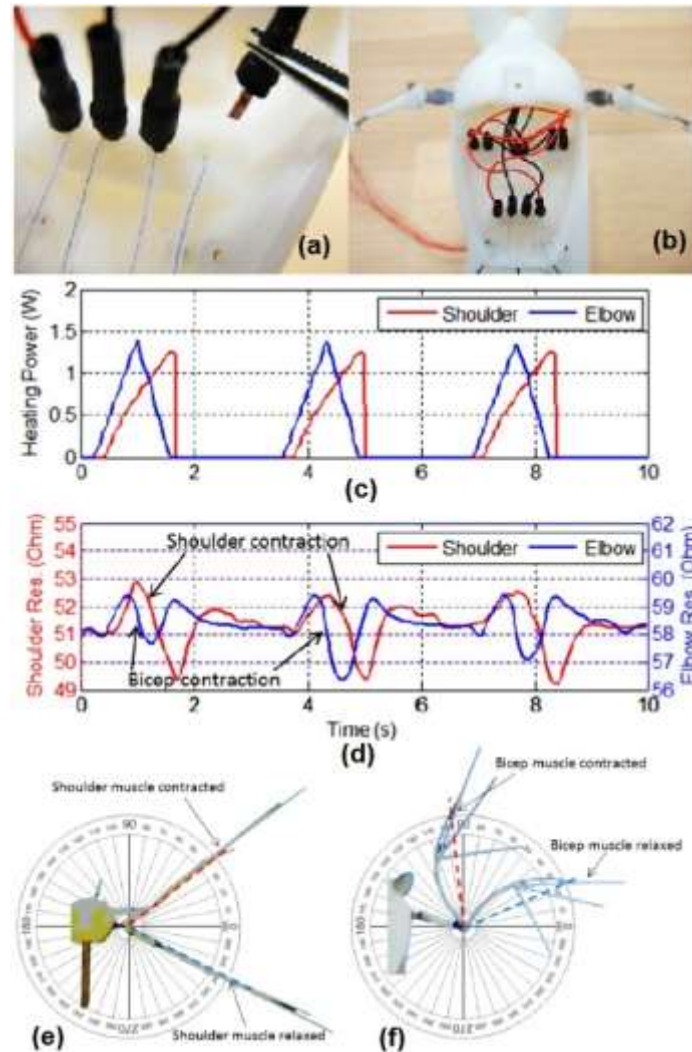


Fig.5.17 Dezvoltarea platformei de zbor de cea de-a doua generație: (a) model 3D bio-mimetic; (b) imagine de perspectivă a liliacului și modului de asamblare a membrilor; (c) corp demontat cu locașuri de conectare; (d) elemente ale aripilor; (e) sârme din AMF pentru mușchi și încheieturi superelastice; (f) tub de TeflonR pentru ghidaje; (g) sârme AMF ghidate prin tuburi de TeflonR; (h) atașarea mușchilor de cot cu șuruburi reglabile; (i) aceeași metodă pentru umăr (Furst, 2013)

Scheletul a fost reproiectat pentru a include majoritatea conexiunilor în interior iar segmentele humerus și antebrăț au fost îngroșate pentru mărirea rezistenței. Degetele au fost simplificate pentru reducerea greutateii.

S-au folosit bolțuri, prin rotația cărora pot fi tensionați mușchii de AMF, înfășurați în jurul lor. Ghidarea mușchilor s-a efectuat prin tuburi de TeflonR.

S-au utilizat 4 canale separate, rezultând 8 conexiuni electrice. **Fig.5.18(a)** prezintă introducerea unui pin de Cu, pentru realizarea unei astfel de conexiuni, cu rezistență de contact sub  $1 \Omega$ .



**Fig.5.18** Conexiuni electrice ale platformei din cea de-a doua generație: (a) conectarea unui pin de Cu; (b) imagine cu 8 conexiuni realizate; (c) consumuri de putere pentru umăr și cot; (d) variații de rezistență electrică pentru umăr și cot; (e) determinarea unghiului de rotație al umărului și (f) al cotului (Furst, 2013)

Semnalele de încălzire a mușchilor umărului și cotului sunt prezentate prin variații de putere în Fig.5.18(c) și de rezistență electrică, Fig.5.18(d). Fig.5.18(e) prezintă valorile unghiurilor de rotație a umărului la care se produc contracția și relaxarea mușchilor care controlează mișcarea. Aceleași valori, corespunzătoare contracției și relaxării, sunt prezentate în Fig.5.18(f) pentru unghiul de rotație a cotului.

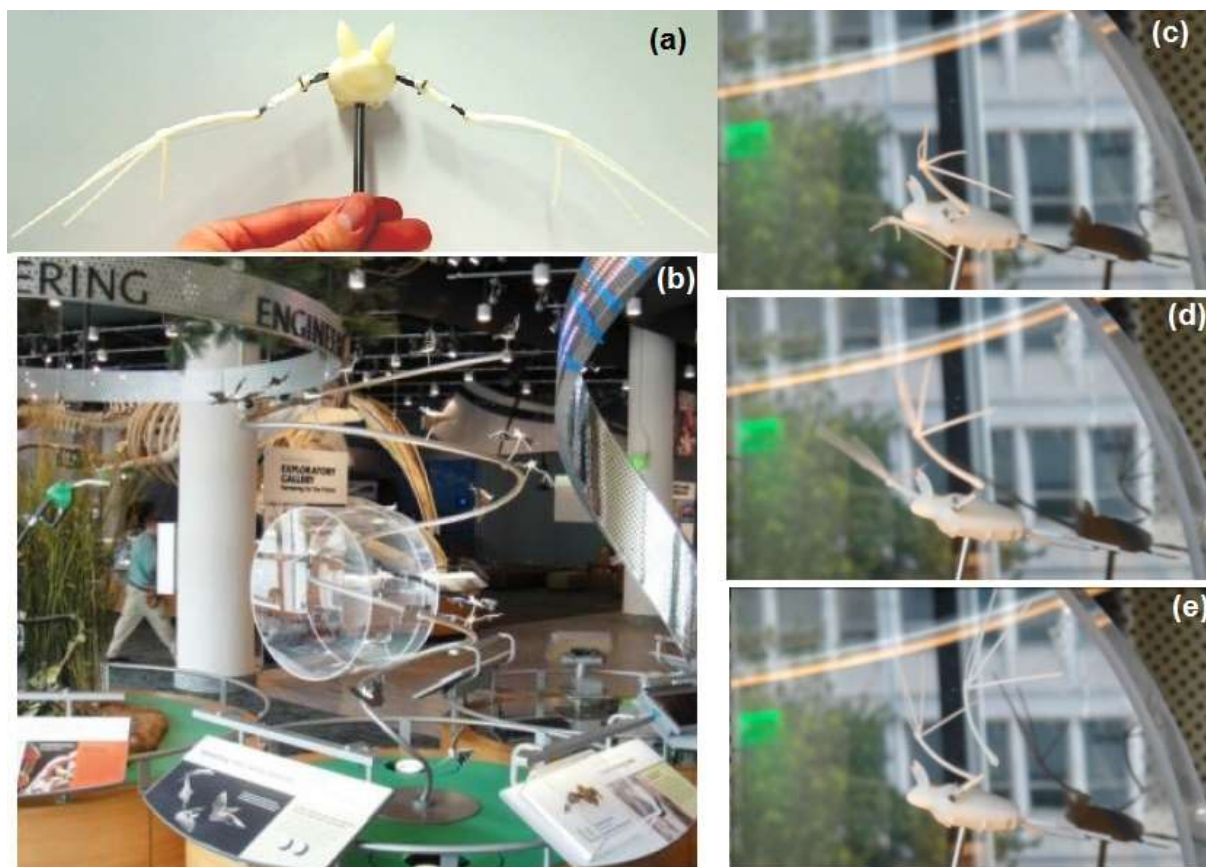
Platforma de zbor de cea de-a doua generație este expusă la noul Centru de Cercetare de la Muzeul de Științe Naturale din Carolina de Nord. **Fig.5.19** prezintă a serie de detalii ale platformei expuse.

Unghiurile de încovoiere a încheieturilor reușesc să copie mișcarea naturală a liliacului,

## 5. Materiale compozite cu memoria formei

rezistența la oboseală fiind mult îmbunătățită, ca urmare a incorporării mușchilor în interiorul corpului.

Ghidarea mușchilor în tuburi de teflon și rotirea lor în jurul bolțurilor de Cu au permis reducerea frecării și respectiv reglarea pre-încărcării mecanice.



**Fig.5.19** Caracteristicile platformei de zbor din cea de-a doua generație: (a) model bio-inspirat, cu umăr și cot acționat prin 2 sârme din AMF; (b) standul platformei expus la North Carolina Museum of Natural Science Nature Research Center (Raleigh, North Carolina); (c-e) trei stagii de „bateri din aripi” ale modelului (Furst, 2013)

### 5.2 Compozite cu matrice polimerică și componente active ceramice

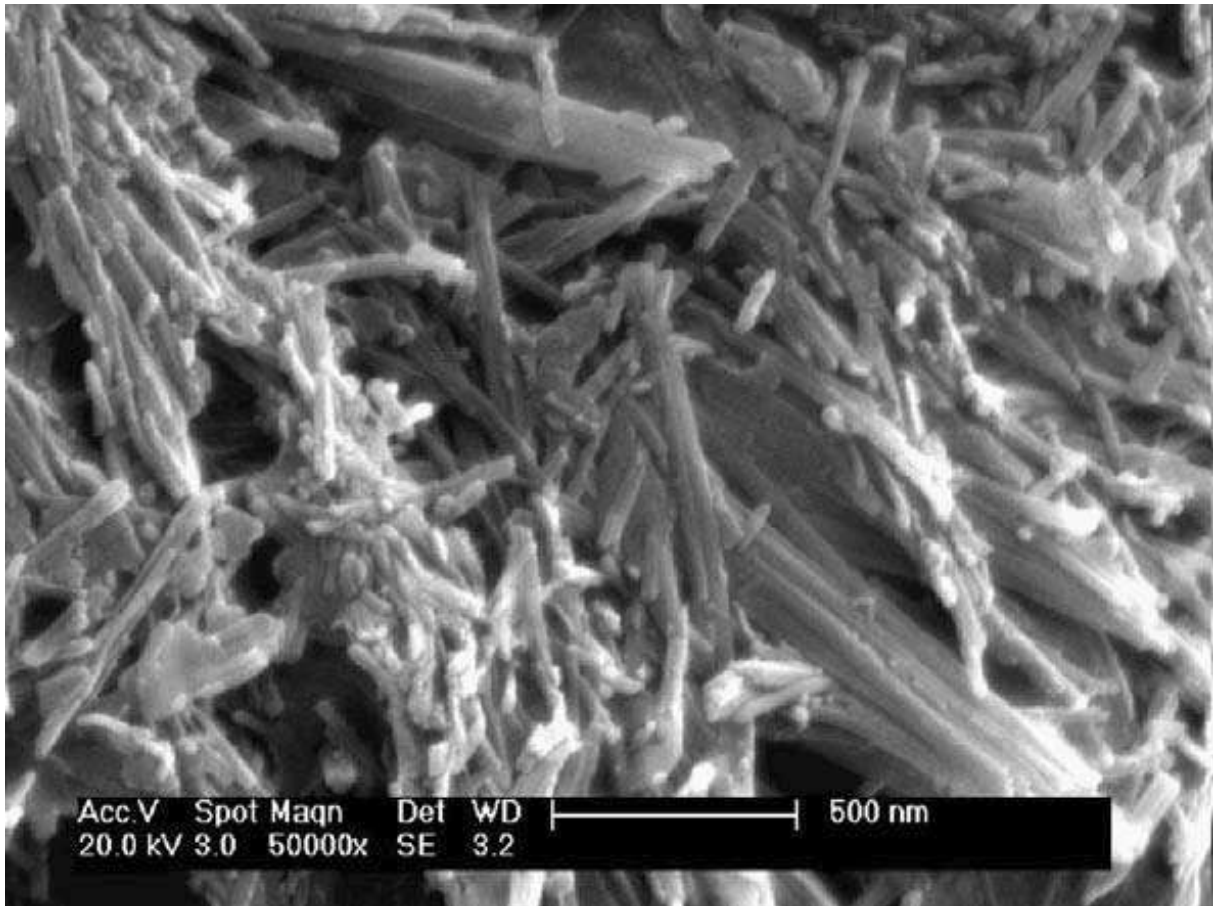
Polimerii cu memoria formei prezintă, în general, rezistență și rigiditate redusă, ceea ce le limitează utilizarea în aplicații. Din cauza rigidității scăzute și forțelor de recuperare, care însoțesc redobândirea formei, sunt reduse.

Pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice s-au incorporat diverse particule ceramice:

- Kevlar, care a mărit rigiditatea dar a scăzut deformație recuperabilă;
- fibre de sticlă, un adaos de 50 % a mărit tensiunea de rupere cu 140 % dar au redus viteza de recuperare a deformației cu 62 %;
- carbură de siliciu, un adaos de 40 % a crescut modulul de elasticitate de cca. 3 ori;
- nanofibre de carbon, un adaos de 3,3 % a mărit tensiunea de recuperare cu 200 %, păstrând gradul de recuperare a formei la 90 % (Ratna, 2008).

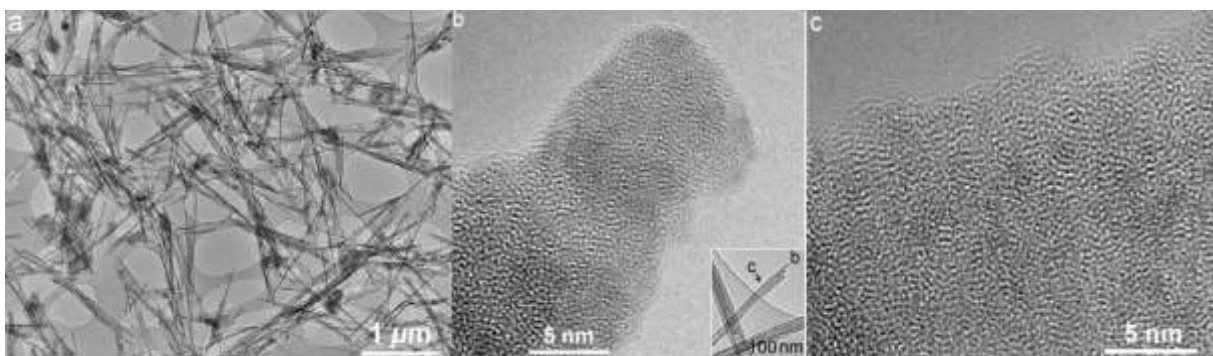
S-au studiat materialele compozite cu matrice din poliuretan și nanoparticule de argilă. S-au utilizat pelete de poliuretan comercial MM5520, care au fost amestecate mecanic cu nanoparticule de atapulgită, o argilă de filosilicat de magneziu și aluminiu,  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_4(H_2O)$ , dintre care o parte au fost tratate termic la  $850^{\circ}C/2h$ . Microstructura SEM tipică acestui material compozit este prezentată în Fig.5.20. Materialul compozit s-a obținut prin presare la  $200^{\circ}C$ .





**Fig.5.20** Micrografie SEM a nanoparticulelor de argilă cu structura formată din mănunchiuri de fibre cu lungimi variind în jur de  $1\ \mu\text{m}$  și diametru de ordinul zecilor de nm (Ratna, 2008)

Micrografiile TEM ale pulberii de atapulgită în stare inițială prezintă particule reticulare, puternic dispersate, fără tendințe de aglomerare, conform **Fig.5.21(a)**. Pe zonele selectate de difracție electronică se poate observa natura amorfă a pulberii care este confirmată prin micrografiile HR-TEM din Fig.5.21(b) și (c). Diametrul fibrelor individuale (d) este de 20-50 nm iar lungimea (L) de câțiva  $\mu\text{m}$ . Valoarea medie a raportului de forma (L/d) este de ordinul a 40-100.



**Fig.5.21** Micrografii TEM ale pulberii de atapulgită în stare ne-tratăată: (a) aspect general; (b) imagine de înaltă rezoluție (HR-TEM) la capăt fibrei de argilă, indicat în detaliul „b”; (c) micrografie HR-TEM a corpului fibrei de argilă, indicat în detaliul „b (Xu, 2009)

După tratamentul termic, fibrele de atapulgită agregă, formând o structură de tip pachet, conform **Fig.5.22(a)**. Aceasta nu poate fi spartă sub efectul ultrasunetelor, nici chiar după durate de timp mai lungi. Spectrul de difracție relevă caracterul nanostructurat al materialului ,



## 5. Materiale compozite cu memoria formei

conform difracției de zonă selectată din Fig.5.22(a). Micrografiile HR-TEM, corespunzătoare, confirmă caracterul nanocristalin al materialului, dobândit în urma tratamentului termic. Cristalitele nanocristaline sunt înglobate într-o matrice amorfă, fiind distanțate la aprox. 5 nm. S-au analizat materiale compozite cu până la 30 % pulbere de argilă în stare (ne)tratată.

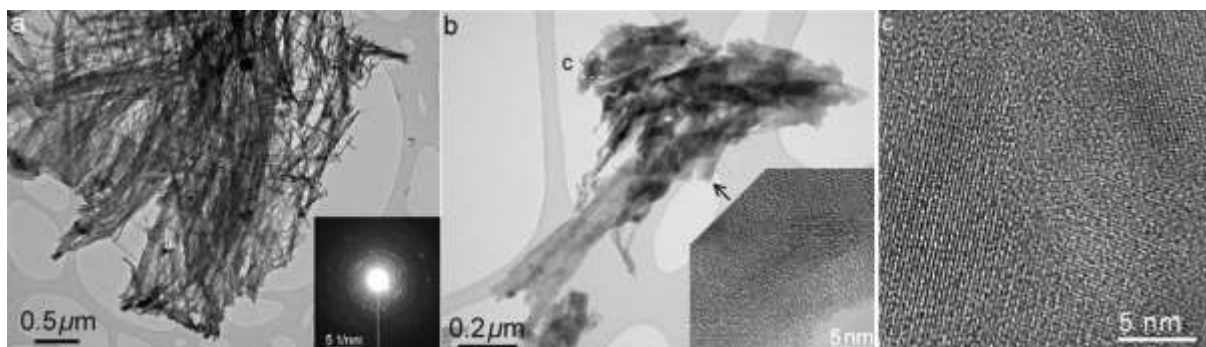


Fig.5.22 Micrografiile TEM ale pulberii de atapulgită în stare tratată: (a) aspect general; (b) și (c) micrografiile HR-TEM ale zonelor indicate, la nivelul conglomeratului de argilă (Xu, 2009)

Termogramele DSC ale poliuretanului pur (PU) și ale compozitelor cu până la 30 % argilă netratată sau tratată termic sunt prezentate în Fig.5.23.

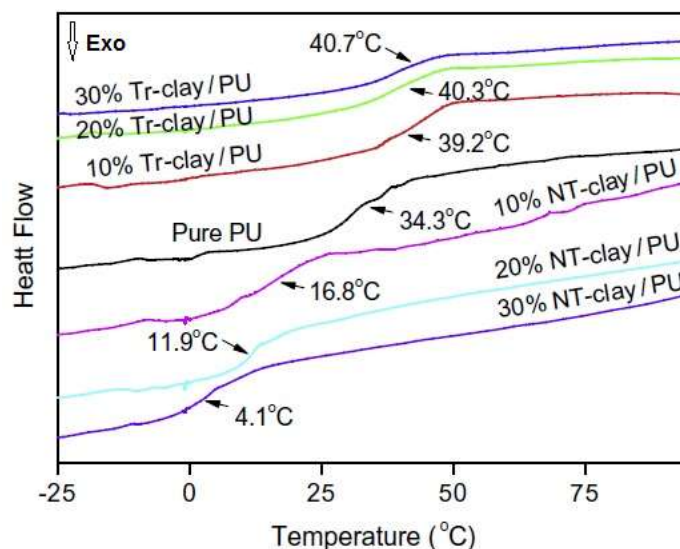


Fig.5.23 Analiză DSC a compozitelor cu matrice poliuretanică (PU), cu diverse fracțiuni de argilă tratată (Tr-clay) sau netratată (NT-clay). Au fost indicate temperaturile de tranziție vitrosă (Xu, 2009)

Temperatura tranziției vitroase ( $T_g$ ), evidențiată printr-o treaptă endotermă, scade odată cu creșterea fracțiunii de pulbere de argilă netratată și crește atunci când se adaugă pulbere tratată. Scăderea este atribuită prezenței umezelii și a radicalilor hidroxil, în exces, care există în pulberile de argilă netratată și îngreunează legătura interfacială dintre polimer și fibre. Umezeala acționează și ca plastifiant pentru poliuretan, reducând atât temperatura  $T_g$  cât și rezistența polimerului. Din cauză că temperatura  $T_g$  a nanocompozitului cu pulbere netratată scade sub temperatura camerei, materialul devine foarte moale în timpul testelor.

Adăugarea de pulbere de argilă tratată mărește  $T_g$ , deoarece restricționează mobilitatea lanțurilor polimerice.

Recuperarea formei a fost testată prin intermediul evoluției semnelor de indentare, în timpul încălzirii la 50°C. Fig.5.24 prezintă evoluțiile urmei la poliuretan, supus la diverse durate de menținere. Se observă că urma dispăre complet după o menținere de 120 s, nemaifiind observată nici pe micrografiile optice și nici pe profilogramă. Această evoluție a sugerat denumirea de „auto-vindecare” (*self-healing*).

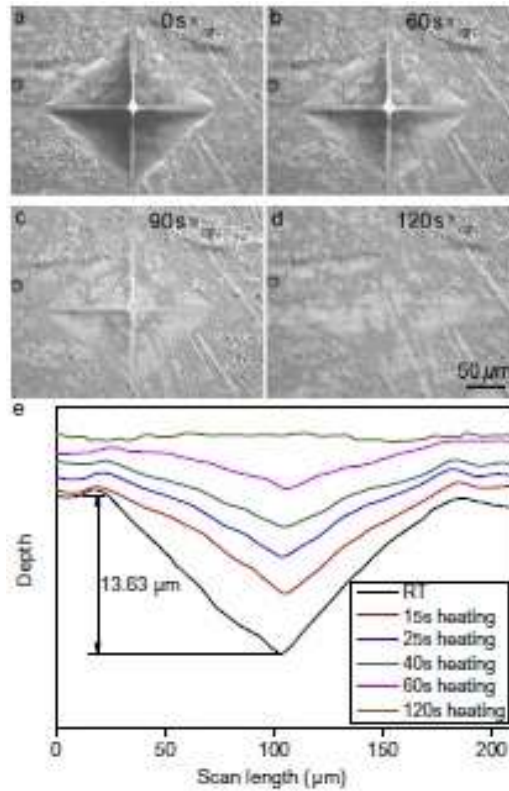


Fig.5.24 Micrografiile optice prezentând evoluția urmei de indentare, la poliuretanal pur, la diverși timpi de menținere la 50°C: (a) 0s; (b) 60s; (c) 90s și 120s și (e) variațiile succesive ale profilului (Xu, 2009)

La nanocompozitele care conțin 20 % pulbere de argilă tratată, se observă în Fig.5.25, că urma este mai greu observabilă.

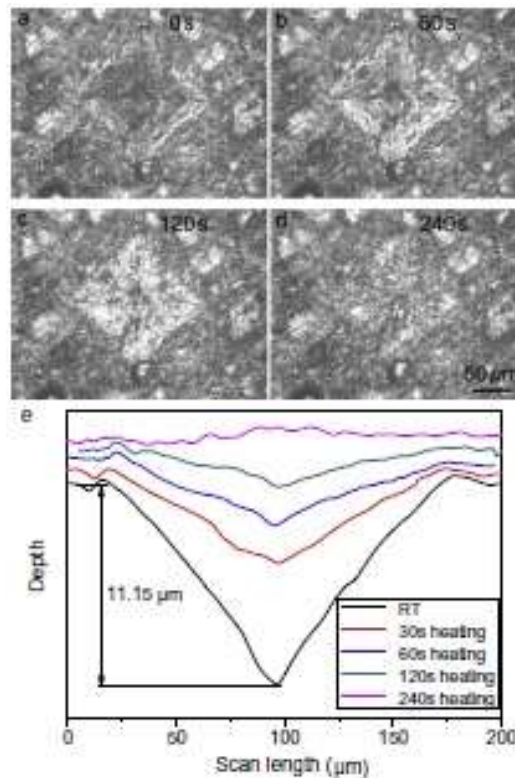


Fig.5.25 Micrografiile optice prezentând evoluția urmei de indentare, la compozitul poliuretan/ 20 % argilă tratată, la diverși timpi de menținere la 50°C: (a) 0s; (b) 60s; (c) 120s și (d) 240s precum și (e) variațiile succesive ale profilului (Xu, 2009)

## 5. Materiale compozite cu memoria formei

- Adâncimea urmei este mai mică decât la poliuretanul pur.
- Viteza de recuperare a formei este mai mică la nanocompozit, față de poliuretan.
- Timpul de „vindecare” a fost dublu la nanocompozit (240 s) față de poliuretan (120s).

### 5.3 Aplicații aerospațiale ale materialelor compozite cu memoria formei, cu matrice polimerică

Materialele utilizate la dezvoltarea aplicațiilor aerospațiale sunt supuse unor condiții extrem de dure:

1-vidul înaintat,

2-efectul ciclării termice la temperaturi foarte înalte sau foarte joase,

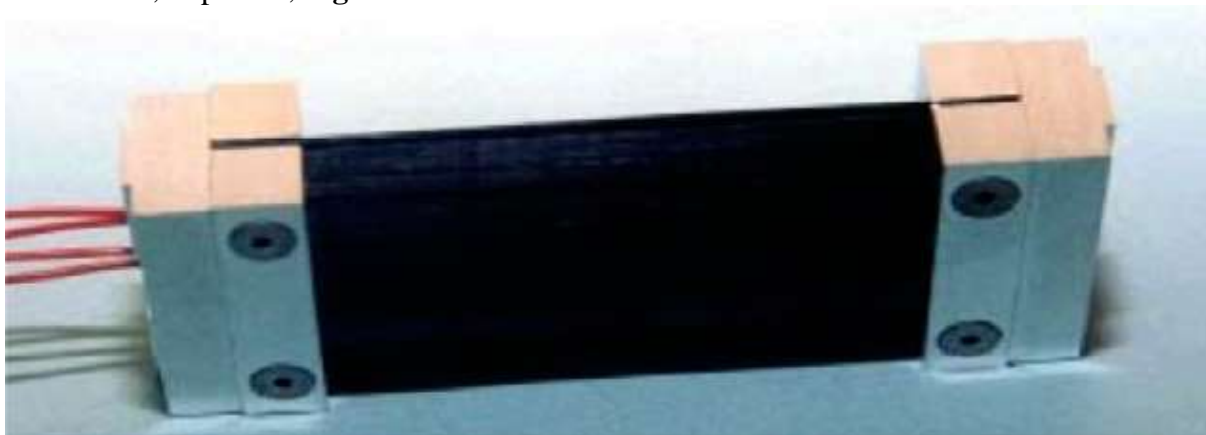
3-radiații ultraviolete, etc.

Aceste condiții impun testarea în condiții complexe a structurilor care urmează să funcționeze în spațiu.

Din cauza dezavantajelor prezentate de structurile clasice – cum ar fi: greutate mare, cost ridicat, efect puternic al șocului produs la desfășurare – care ocupă mult loc în aeronavă, reducând eficiența misiunilor aerospațiale, s-au dezvoltat o serie de categorii noi de materiale care au contribuit la o utilizare mai rațională a spațiului. În această categorie intră și materialele compozite polimerice, cu memoria formei, care pot fi împachetate-despachetate ușor datorită unor proprietăți mecanice simple.

#### 5.3.1. Balamalele din materiale compozite polimerice cu memoria formei

O balama joacă un rol cheie în procesul de desfășurare însă eficacitatea ei depinde de mulți factori (ex.: efectul șocului produs de resortul elastic, precizia de recuperare a formei, etc.) Balamalele mecanice sau benzile elastice tradiționale suferă de dezavantajele de mai sus. Din acest motiv, *Composite Technology Development Inc. (CTD)* a propus un nou tip de balama din compozit elastic cu memorie (En.: *elastic memory composite -EMC*). Primul prototip de balama EMC este similar celor tip bandă de oțel, inventate în anii 1960'. Se utilizează două benzi EMC, în paralel, **Fig.5.26**.



**Fig.5.26** Primul prototip de balama din materiale compozite polimerice cu memoria formei (Liu, 2014)

Dacă benzile sunt prea distanțate, apar deformații mari la articulații. Dacă sunt prea apropiate, rigiditatea ansamblului este redusă. Pentru a rezolva aceste impedimente, geometria balamalei a fost re-proiectată.

Pe baza regulii rigidității egale pe direcție laterală și longitudinală a balamalei, s-au utilizat benzi cu configurații în sens opus. Cea de-a doua generație de balamale din materiale compozite polimerice cu memoria formei (CPMF) este ranforsată cu fibre de carbon. Acest tip de balama, ilustrat în **Fig.5.27**, constă din 3 părți: (1) două învelișuri subțiri, semi-circulare, curbate în sens opus, (2) două dispozitive de fixare de capăt și (3) două rezistențe de încălzire lipite de suprafețele active (încălzitoare rezistive depuse pe suprafețe) pe direcție axială.

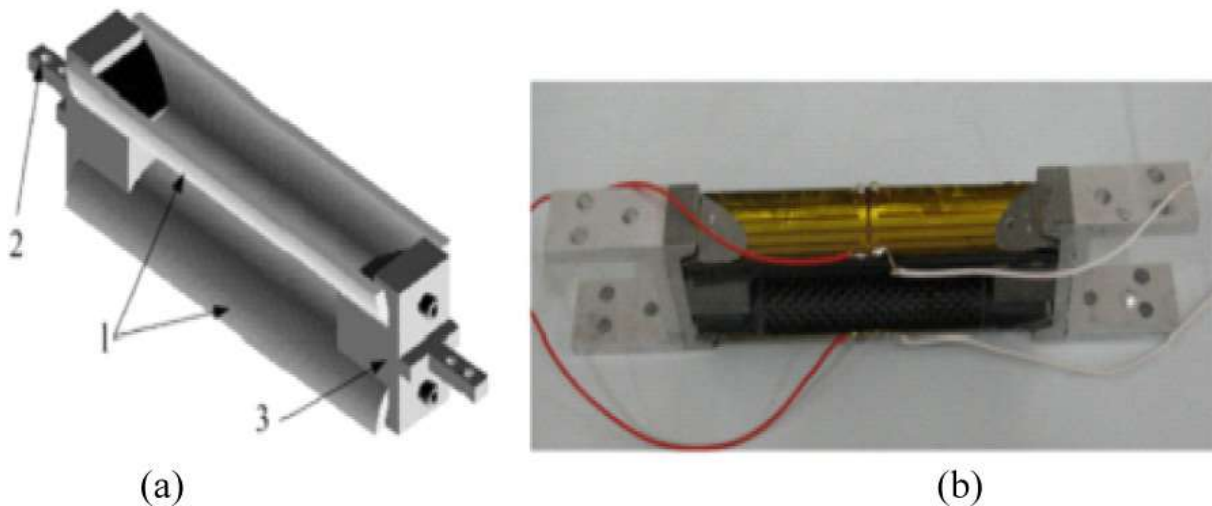


Fig.5.27 Balama din compozit cu memoria formei, pe bază de rășină epoxidică ranforsat cu fibră de carbon: (a) prototip; (b) imagine de balama în stare de funcționare (Liu, 2014)

Pentru a verifica fezabilitatea conceptului de balama CPMF, s-a efectuat un experiment de recuperare a formei după aplicarea unui unghi inițial de încovoiere de  $140^{\circ}$ , conform Fig.5.28. Gradul de recuperare a formei este de aproape 100 %. Viteza de recuperare variază, în timpul procesului de desfășurare, primul și ultimul stadiu fiind mai lente decât cel de la mijloc, ceea ce contribuie la reducerea șocurilor.

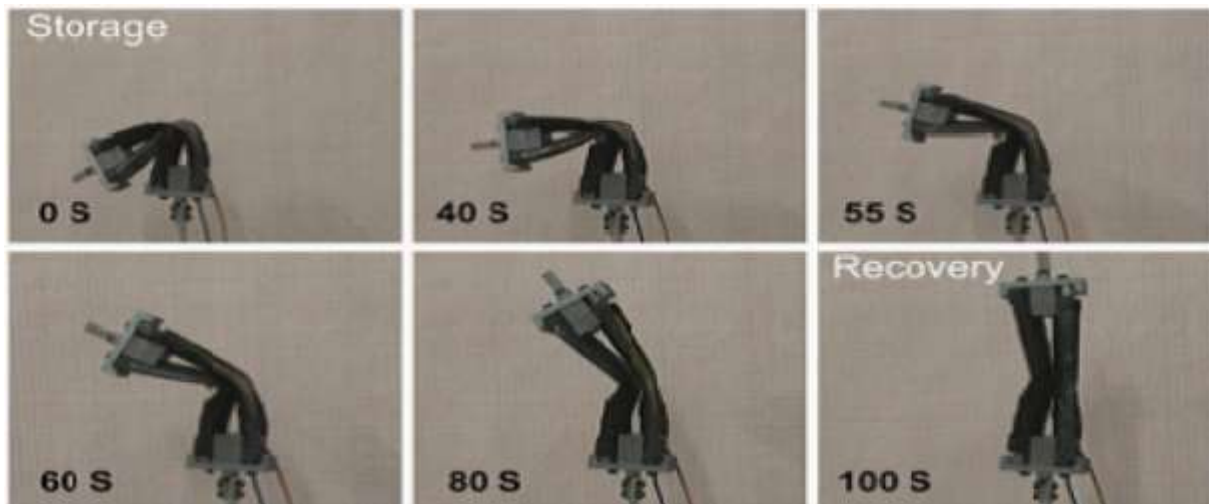


Fig.5.28 Proces de recuperare a formei de către o balama din CPMF activată prin curent continuu (Liu, 2014)

### 5.3.2 Înelișuri auto-desfășurabile din materiale compozite polimerice cu memoria formei

Înelișurile desfășurabile sunt principalele componente care transportă sarcina utilă a sateliților. În mod tradițional, modelele înelișurilor desfășurabile în spațiul cosmic presupun ansambluri și mecanisme de control complexe precum și greutatea mari din cauza materialelor folosite, în majoritate metale. În prezent, există două clase de înelișuri desfășurabile: tradiționale și inovative.

Înelișurile clasice tradiționale desfășurabile în spațiu includ înelișuri tubulare, extensibile și grinzi cu zăbrele pliante, activate de motoare.

Înelișurile din CPMF au structură simplă, sunt auto-desfășurabile, fără dispozitive mecanice și pot fi clasificate în trei grupe:

1. înelișuri din grinzi pliante;
2. înelișuri din grinzi bobinabile (răsucitoare);

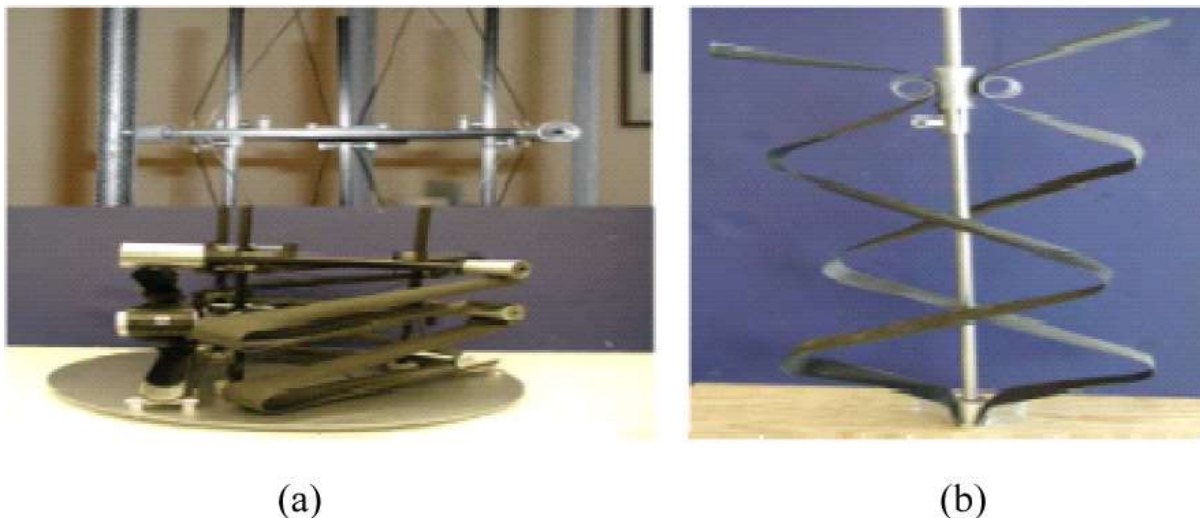


## 5. Materiale compozite cu memoria formei

3. învelișuri cu membre extensibile tubulare depozitabile (*En.: storable tubular extendible member - STEM*).

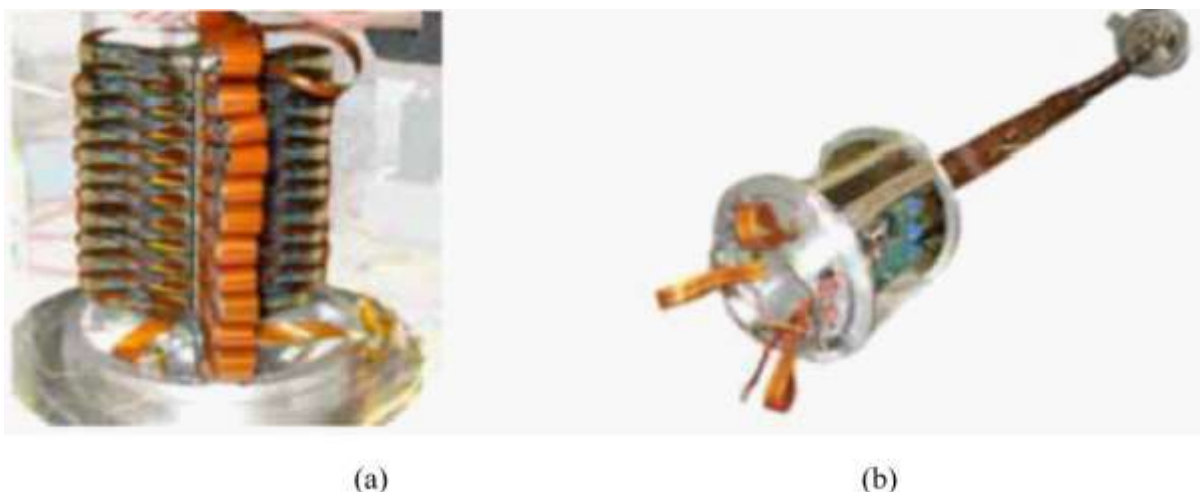
Lonjeroanele sunt principalele componente ale învelișurilor din CPMF, care furnizează forța de desfășurare și susține sarcina utilă, la terminarea desfășurării.

A. **Învelișurile din grinzi pliante** au fost dezvoltate de Composite Technology Development Inc. (CTD) în cadrul colaborării cu Air Force Research Laboratory (APRL), pentru misiunea FalconSat-3, coordonată de United States Air Force Academy (USAF). S-au propus două configurații de învelișuri, care conțin două și respectiv trei lonjeroane, conform **Fig.5.29**. Învelișul cu două lonjeroane, Fig.5.29(b), este proiectat să genereze o structură tubulară, după desfășurare. Învelișul cu două lonjeroane, din Fig.5.29(a), dezvoltă a structură cu secțiune triunghiulară.



**Fig.5.29** Proiecte de înveliș auto-desfășurabil de CPMF pentru misiunea FalconSat-3: (a) grindă cu zăbrele cu trei lonjeroane; (b) grindă cu zăbrele cu două lonjeroane (Liu, 2014)

S-a constatat că ambele configurații au dezavantaje: deplasarea învelișului cu 2 lonjeroane și prinderea-fixarea celui cu 3 lonjeroane sunt potențiale cauze de împiedicare a desfășurării. Datorită soluției învelișului cu 3 lonjeroane, care presupune o porțiune mobilă și o greutate mai mică, această variantă a fost dezvoltată ulterior pentru FalconSat-3 mission. După mai multe îmbunătățiri ulterioare, s-a obținut varianta de înveliș auto-desfășurabil cu grinzi cu zăbrele pliante, din **Fig.5.30**.

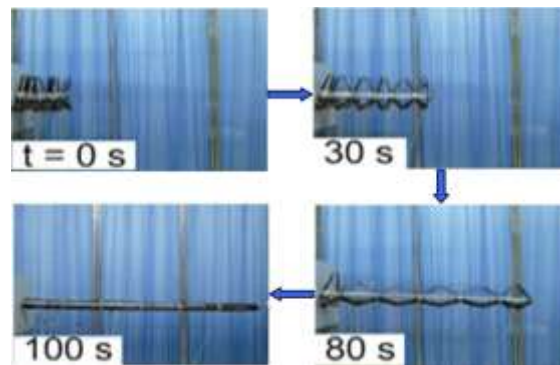


**Fig.5.30** Prototipul de înveliș auto-desfășurabil, tubular, cu grinzi cu zăbrele pliante și 3 lonjeroane, dezvoltat pentru misiunea FalconSat-3 : (a) configurație împachetată și (b) configurație desfășurată (Liu, 2014)

Învelișul cuprinde trei lonjeroane EMC semi-cilindrice împachetate în formă de „Z”, pentru a fi lansate, în interiorul navei spațiale și o serie de încălzitoare rezistive înglobate în longeroanele din EMC, pentru activarea desfășurării, după atingerea poziție stabile, pe orbită. Recent, a fost dezvoltat un nou tip de înveliș din grinzi de zăbrele pliabile din CPMF, constând din 18 piese din bandă laminată cu secțiune semi-cilindrică, cu consolă centrală extensibilă ce include 6 segmente de tijă cavă scurtă care au rolul de a asigura o zonă de contact bun, fără frecare. Fiecare tijă scurtă este compusă din câte 3 benzi laminate decalate la  $120^{\circ}$  și în încălzitor rezistiv lipit de linia centrală a suprafeței concave, pe direcție axială a benzilor. Învelișul este împachetat sub formă de „M”.

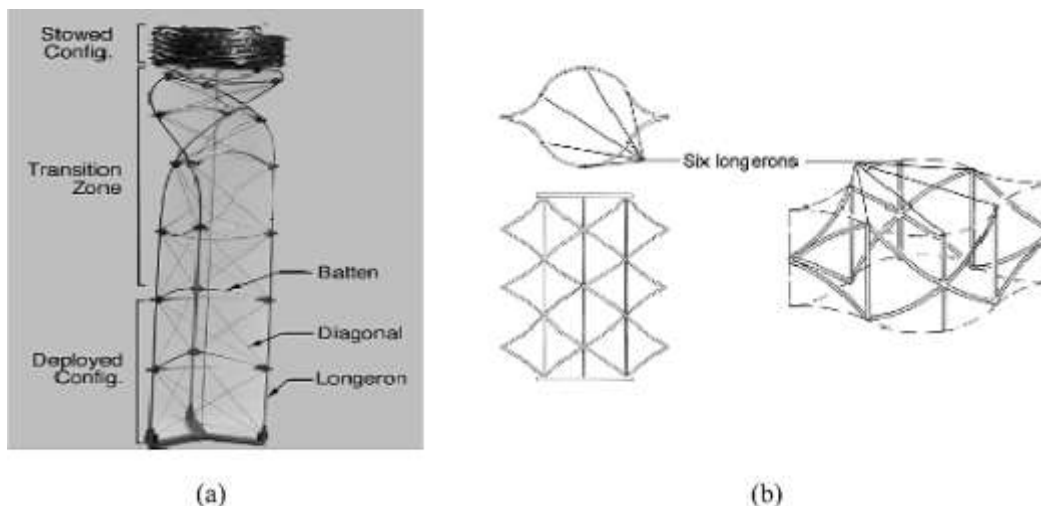
În timpul procesului de desfășurare, învelișul se desface treptat, Procesul de atingere a formei finale este prezentat în **Fig.5.31**. Acest model diferă de prototipul CTD prin faptul că:

- secțiunile sunt egale, ceea ce îmbunătățește forța de desfășurare
- structura este împărțită în segmente mai mici



**Fig.5.31** Procesul de desfășurare a învelișului auto-desfășurabil din grinzi cu zăbrele din CPMF pe bază de rășină epoxidică (Liu, 2014)

**B. Învelișurile de grinzi bobinabile** reprezintă o altă soluție constructivă care are, simultan, structură simplă și greutate redusă. Dezavantajele acestui tip de înveliș: cantitatea ridicată de energie de deformare și fenomene puternice de relaxare. După cum arată **Fig.5.32**, există două tipuri de învelișuri bobinabile: cu 3 și cu 6 lonjeroane.



**Fig.5.32** Învelișuri din grinzi cu zăbrele bobinabile: (a) cu 3 lonjeroane; (b) cu 6 lonjeroane (Liu, 2014)

Lonjeronul învelișului poate fi încovoiat sau pliat într-un volum mic și asigură păstrarea rigidității după desfășurare. Ca metode de desfășurare, se folosesc: desfășurarea liberă, desfășurarea cu cabluri și desfășurarea tubulară. Învelișul cu grinzi bobinabile din 3lonjeroane este auto-desfășurabil conține lonjeroane, șipci laterale și segmente diagonale. Lonjeroanele sunt fabricate din compozit S2 de rășină epoxidică ranforsată cu fibre de sticlă.

## 5. Materiale compozite cu memoria formei

C. Înelişurile cu membre extensibile tubulare depozitabile (STEM) constituie soluții avantajoase față de variantele clasice. Ele au structuri mai simple și secțiuni transversale mai mari. Au fost dezvoltate mai multe prototipuri, pe baza tehnologiei STEM. În Fig.5.33 se prezintă tehnologia de desfășurare și împachetare a unui înveliș STEM din CPMF, incluzând fabricația, asamblarea și controlul desfășurării.

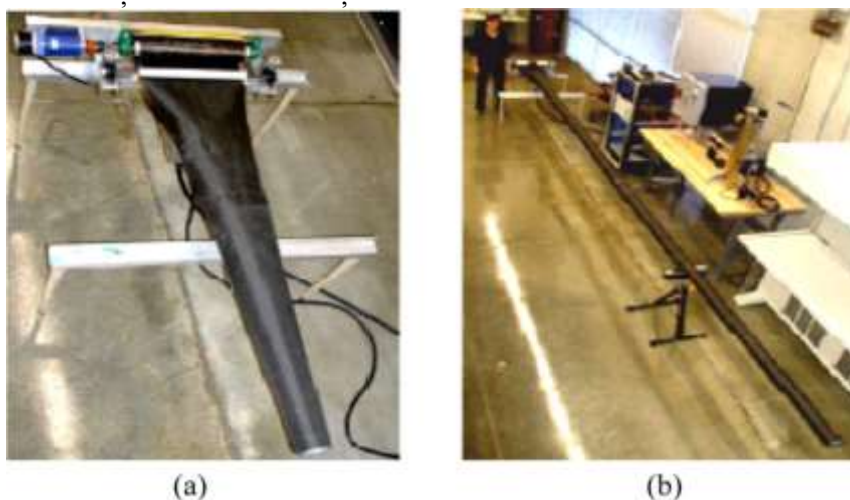


Fig.5.33 Sistem desfășurat de înveliș EMC-STEM: (a) stare desfășurată parțial; (b) stare desfășurată total (Liu, 2014)

În cadrul tehnologiei de *fabricație*, EMF este controlat prin modificarea raportului dintre componentele polimerului și prin metodele de reticulare. Tehnologia de *asamblare* urmărește controlul golurilor dintre elementele mai mici, care compun învelișurile. *Controlul desfășurării* se realizează prin întărirea structurii de sprijin, încălzitoarele rezistive, motorul de acționare și controlerul acționat prin computer.

Condițiile dure de încovoiere, la care sunt supuse balamalele din învelișuri, au dus la apariția unor micro-îndoituri în laminatele EMC, Fig.5.34. Ca urmare a micro-îndoiturilor, fibrele pot suporta deformații mai mari de încovoiere, fără a se rupe, la temperaturi ridicate și pot înmagazina starea deformată, la temperaturi mai scăzute. Atunci când materialul EMC este reîncălzit, micro-îndoitura dispare treptat iar forma inițială este redobândită.

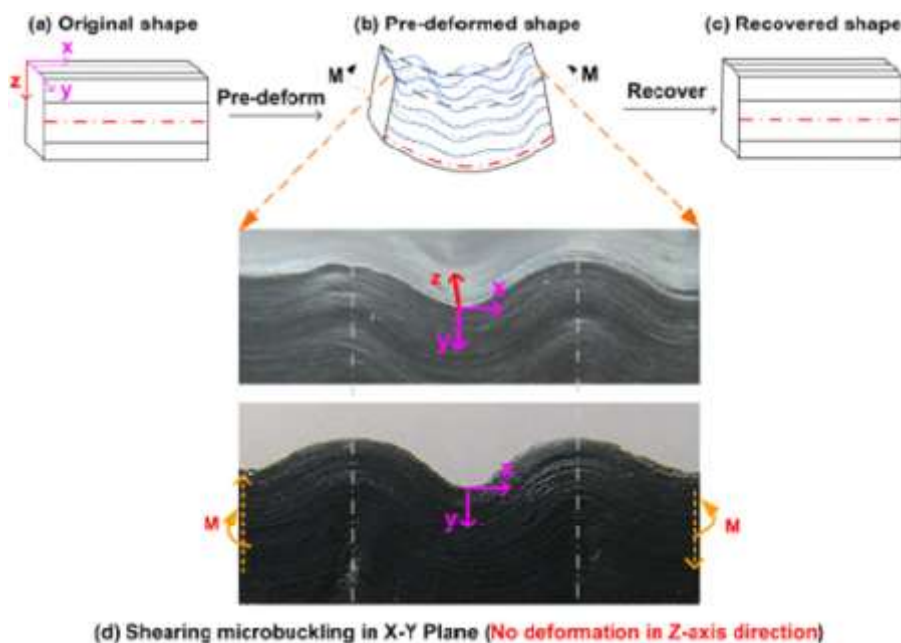


Fig.5.34 Deformația prin micro-îndoituri la forfecare a laminatelor din CPMF (Liu, 2014)

### 5.3.3 Structuri aerospațiale din materiale compozite polimerice cu memoria formei

#### 5.3.3.1 Sisteme și panouri solare

Panourile solare sunt principalele subsisteme de generare a energiei în cadrul structurilor auto-desfășurabile. Ele sunt transportate în stare împachetată, odată cu atingerea poziției pe orbită sunt lăsate să se desfășoare și să capteze energie solară. Randamentul panourilor solare depinde de mărimea ariei de desfășurare, de rigiditatea ansamblului și de densitatea sa redusă. Panourile moderne pot fi de tip rigid, semi-rigid sau flexibil. Au fost dezvoltate balamale din CPMF ranforsate cu fibră de carbon pentru activarea desfășurării unui panou solar și s-au făcut simulări ale procesului la forță gravitațională zero.

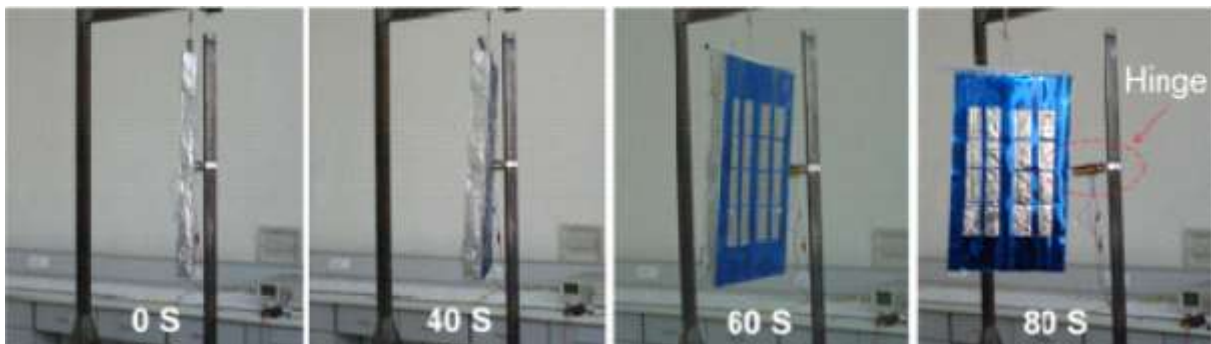
Panoul solar este încălzit peste temperatura de tranziție, încovoiat după un unghi prestabilit și răcit, până la temperatura camerei, în stare încovoiată. La cea de-a doua încălzire, până la aceeași temperatură maximă, panoul își redobândește forma inițială în 80 de secunde. Procesul de desfășurare este redat în **Fig.5.35**.

Panourile solare sunt principalele subsisteme de generare a energiei în cadrul structurilor auto-desfășurabile. Ele sunt transportate în stare împachetată, odată cu atingerea poziției pe orbită sunt lăsate să se desfășoare și să capteze energie solară. Randamentul panourilor solare depinde de mărimea ariei de desfășurare, de rigiditatea ansamblului și de densitatea sa redusă. Panourile moderne pot fi de tip rigid, semi-rigid sau flexibil. Au fost dezvoltate balamale din CPMF ranforsate cu fibră de carbon pentru activarea desfășurării unui panou solar și s-au făcut simulări ale procesului la forță gravitațională zero.

Panoul solar este încălzit peste temperatura de tranziție, încovoiat după un unghi prestabilit și răcit, până la temperatura camerei, în stare încovoiată. La cea de-a doua încălzire, până la aceeași temperatură maximă, panoul își redobândește forma inițială în 80 de secunde. Procesul de desfășurare este redat în **Fig.5.35**.

Panourile solare sunt principalele subsisteme de generare a energiei în cadrul structurilor auto-desfășurabile. Ele sunt transportate în stare împachetată, odată cu atingerea poziției pe orbită sunt lăsate să se desfășoare și să capteze energie solară. Randamentul panourilor solare depinde de mărimea ariei de desfășurare, de rigiditatea ansamblului și de densitatea sa redusă. Panourile moderne pot fi de tip rigid, semi-rigid sau flexibil. Au fost dezvoltate balamale din CPMF ranforsate cu fibră de carbon pentru activarea desfășurării unui panou solar și s-au făcut simulări ale procesului la forță gravitațională zero.

Panoul solar este încălzit peste temperatura de tranziție, încovoiat după un unghi prestabilit și răcit, până la temperatura camerei, în stare încovoiată. La cea de-a doua încălzire, până la aceeași temperatură maximă, panoul își redobândește forma inițială în 80 de secunde. Procesul de desfășurare este redat în **Fig.5.35**.



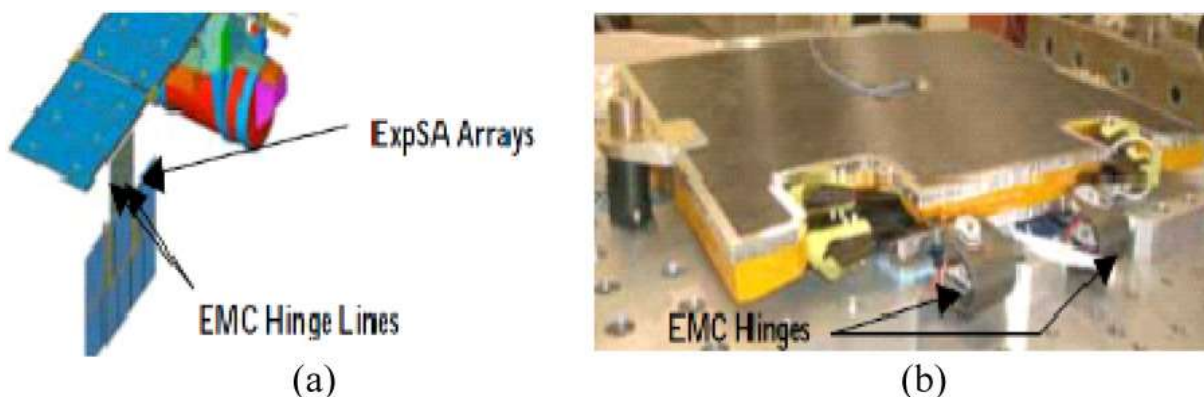
**Fig.5.35** Proces controlat prin EMF, la deschiderea unui prototip de panou solar activat printr-o balama CPMF (Liu, 2014)

Fezabilitatea tehnologiei de desfășurare a panourilor solare avansate acționate cu balamale CPMF a fost verificată prin intermediul satelitului RoadRunner satellite (250 kg).



## 5. Materiale compozite cu memoria forme

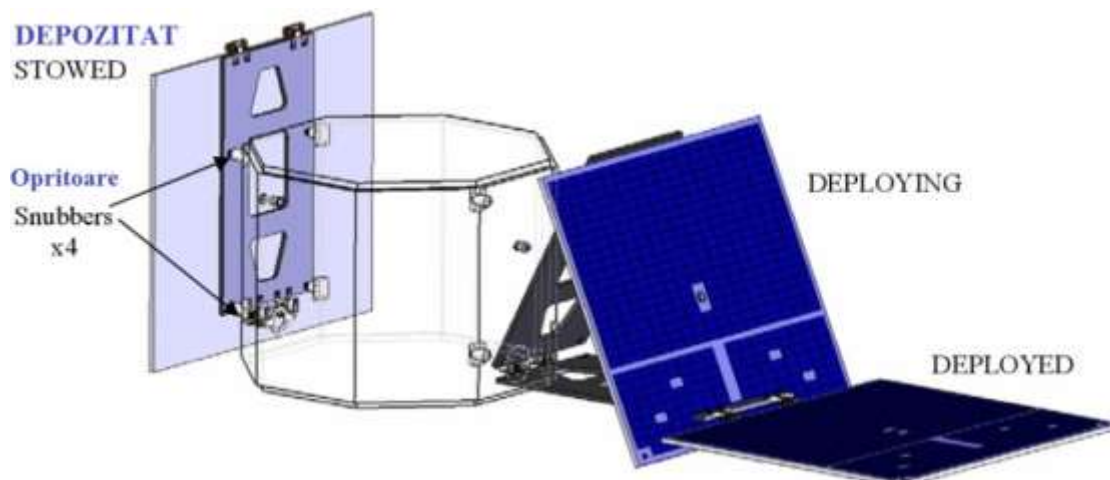
**Fig.5.36.** Pentru testări, s-au ales cele două panouri solare, localizate la cele două capete ale satelitului.



**Fig.5.36** Experimentul RoadRunner experiment: (a) starea desfășurată și (b) starea împachetată (Liu, 2014)

Cele două panouri solare au aceeași configurație însă materialele celor două balamale sunt diferite: una este o balama EMC iar cealaltă este o bandă de oțel. Pentru validarea fezabilității balamalei EMC și a demonstra capacitatea ei de deschidere fără avariare, s-au efectuat mai multe experimente, incluzând testul de desfășurare a sarcinii la gravitație zero și un test de vibrație aleatorie. Rezultatele au arătat că balamaua EMC poate înlocui cu succes balamalele tradiționale, din metal, din zonele ne-critice ale satelitului.

Compania CTD a proiectat un tip de panou solar cu piese mobile, cu mișcări reduse, cu structură simplă și cost redus, conform **Fig.5.37**.



**Fig.5.37** Proiect de panou solar al companiei CTD (Liu, 2014)

Una dintre misiunile speciale ale acestei structuri este de a dezvolta tehnologia Spațiului care Răspunde în mod Operațional (En.: *Operationally Responsive Space*, ORS) și de a valida avantajele noului proiect de a se adapta mai bine la diferite tipuri de misiuni, pentru sateliții viitori, de mici dimensiuni. Factorul cheie pentru atingerea acestui obiectiv este utilizarea balamalelor EMC. Balamaua este proiectată pentru a conduce și amortiza desfășurarea sistemului solar și a bloca forma sistemului după desfășurare, fără ajutorul unor dispozitive suplimentare de control și blocare, așa cum se întâmplă la sistemele tradiționale, desfășurabile prin metode mecanice.

Balamalele EMC au fost folosite și la panourile desfășurabile ale Satelitului pentru Operații Inteligente Nanosat (En.: *Intelligent Nanosat Operations Satellite*, DINO Sat) fabricat prin colaborarea dintre JPL și CTD, conform **Fig.5.38**).

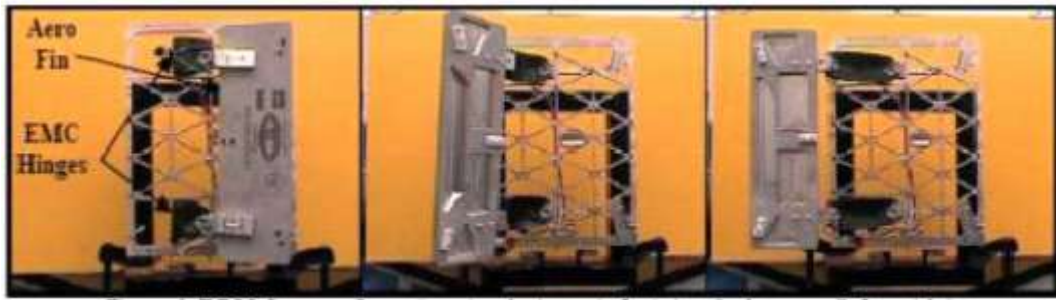


Fig.5.38 Proces de desfășurare a eleroanelor DINO Sat (Liu, 2014)

Aceste balamale au fost proiectate pentru a lega partea principală a satelitului de cele două panouri de aripi desfășurabile la cele două capete. Aripile pot controla direcția de rotație a satelitului prin desfășurarea sau împachetarea balamalelor EMC.

Deoarece este principalul component de generare a energiei, modelul și arhitectura sistemelor solare sunt factori importanți pentru îmbunătățirea randamentului de colectare a energiei. În structurile sus-menționate, desfășurarea sistemelor și panourilor solare este acționată prin balamale din CPMF, celulele desfășurate sunt limitate și relativ mici, așa cum impune misiunea spațială respectivă. Pentru mărirea suprafeței desfășurate, CTD a dezvoltat un Sistem Solar Rulat și Desfășurat Pasiv (En.: *Roll-out And Passively Deployed solar Array*, RAPDAR).

RAPDAR consistă din două lonjeroane/ învelișuri EMC și mai multe piese din sisteme solare din filme fotovoltaice subțiri (En.: thin-film photovoltaic, TFPV).

Învelișurile EMC declanșează desfășurarea sistemului solar în filmele (păturile) TFPV și devin structuri de suport a sistemului solar, după cum s-a ilustrat în Fig.5.39.

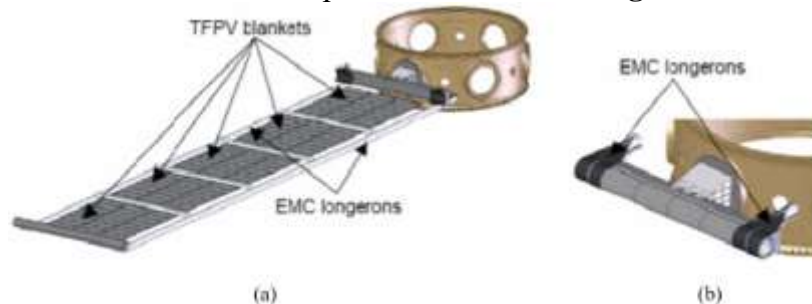


Fig.5.39 Schema conceptului RAPDAR: (a) configurație desfășurată și (b) configurație depozitată (Liu, 2014)

Din cauza randamentului mai scăzut de conversie a energiei, comparativ cu alte sisteme solare, RAPDAR necesită suprafețe desfășurabile mai mari, pentru a furniza aceeași cantitate de energie. Utilizarea materialului EMC poate depăși acest inconvenient. Învelișurile pot fi depozitate înaintea lansării, în starea de la temperatură înaltă și structura poate fi eliberată și desfășurată sub influența curentului sau a temperaturii, după ajungerea pe orbită. Procesul de desfășurare este ilustrat în Fig.5.40.



Fig.5.40 Model de desfășurare a învelișului EMC: (a) înveliș și (b) model parțial desfășurat al sistemelor solare susținute de învelișul EMC (Liu, 2014)

## 5. Materiale compozite cu memoria formei

### 5.3.3.2 Antene reflector

Antenele sunt importante mijloace de comunicație între sateliți și Pământ. Funcționalitatea unei antene depinde de doi parametri: apertura (deschiderea) și precizia. Cei doi parametri sunt contradictorii astfel încât, pentru a fi satisfăcuți simultan, structura antenelor ar fi deosebit de complexă. În plus, greutatea și volumul împachetat al antenei desfășurabile sunt luate în considerare la proiectare. Au fost propuse mai multe modele de antene, cum ar fi antenele desfășurabile cu muchie pliantă, cu muchie rigidă și cu muchie cu balamale, precum și antenele cu grinzi de tensiune. Toate aceste modele au dezavantaje legate de greutate, deschiderea reflectorului sau precizia suprafeței.

CPMF pot depăși aceste inconveniente și joacă un rol din ce în ce mai important în dezvoltarea antenelor desfășurabile în spațiul cosmic. Yang *et al* au dezvoltat un tip nou de antenă cu suprafața în fâșii, desfășurabilă cu ajutorul benzilor de CPMF, conform Fig.5.41.



Fig.5.41 Modelul de antenă cu suprafața în fâșii desfășurabilă în spațiu: (a) antena CPMF desfășurată și (b) învelișuri subțiri CPMF împachetate (Liu, 2014)

Structura constă din 6 benzi subțiri din CPMF, 6 legături de benzi, 6 nervuri ghidate, un suport de oțel și 6 rezistențe de încălzire. Experimentul de desfășurare la sol a fost efectuat utilizând încălzirea electrică. Rezultatele arată că antena din CPMF poate fi depozitată într-un volum mic și poate fi desfășurată complet, prin încălzire. Comparativ cu AMF tradiționale și cu antenele desfășurabile mecanic, structura este mai ușoară și reduce energia de pliere însă precizia suprafeței nu este îmbunătățită, în mod semnificativ. CTD a dezvoltat o antenă desfășurabilă cu suprafață solidă, de înaltă frecvență, pentru a face față mai bine viitoarelor misiuni spațiale. Noile antene includ: o membrană din compozit de grafit, bare de suport și un întăritor EMC exterior, conform Fig.5.42.

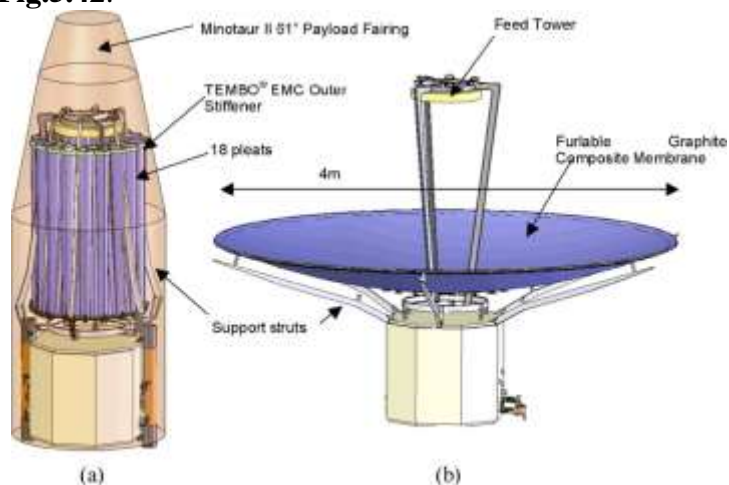
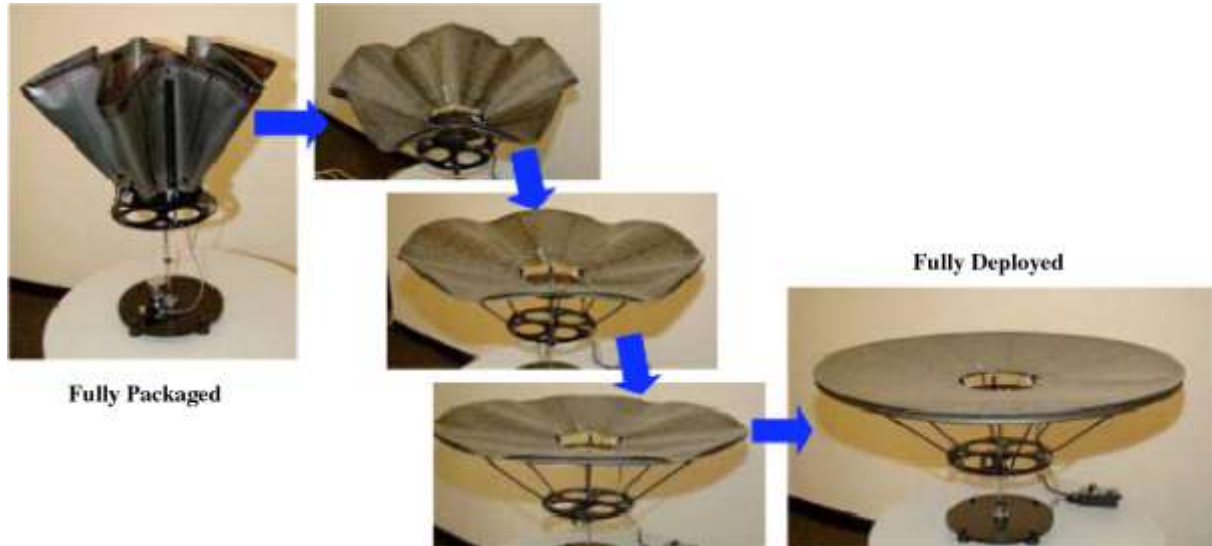


Fig.5.42 Reflector cu suprafață solidă dezvoltat de CTD: (a) stare depozitată și (b) stare desfășurată (Liu, 2014)



Întăritorul este elementul cheie care asigură forța necesară desfășurării și sprijinirea structurii după deschidere.

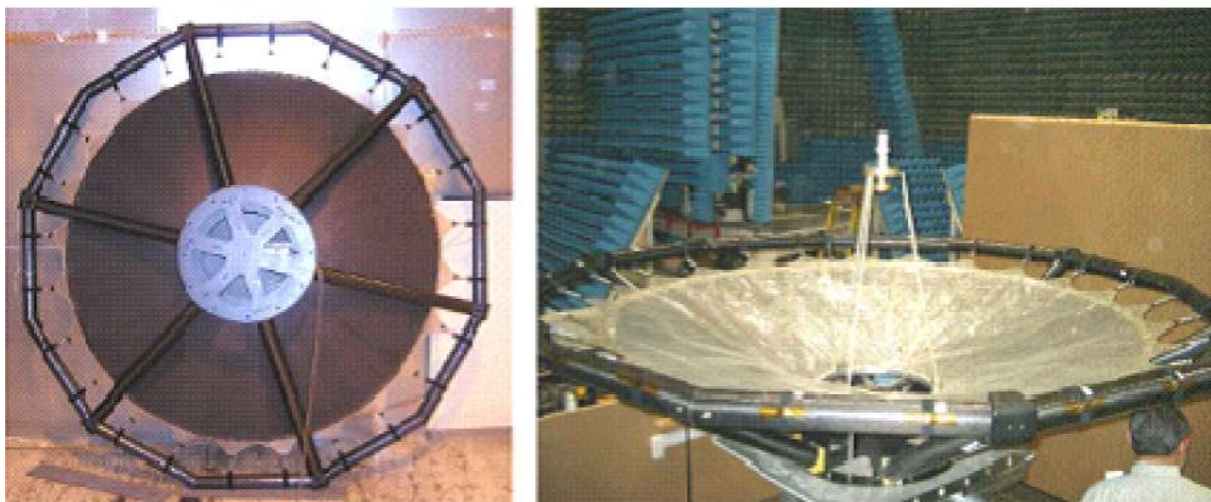
Compania Harris a implementat conceptul CPMF pentru proiectarea unui reflector desfășurabil cu suprafață solidă inteligentă intitulat Flexible Precision Reflector (FPR) și a creat modele pentru experimentele de desfășurare, ca în exemplul din **Fig.5.43**.



**Fig.5.43** Stagii de desfășurare a antenei Breadboard (Liu, 2014)

Structura constă din două părți: un întăritor exterior fabric utilizându-se material EMC și un reflector de suprafață, din film subțire, în partea din mijloc. Structura este împachetată în configurația de depozitare care poate fi activată să se desfășoare, prin utilizarea luminii sau a variației de temperatură.

Antena gonflabilă este un tip important de reflector desfășurabil, fabricat din materiale flexibile. Antena este împachetată într-un volum mic, înaintea lansării. Atunci când nava este în spațiu, antena este eliberată, umflată și se durifică datorită unui efect fizic sau chimic. NASA a finalizat cu succes un experiment pe orbită, în 1996, reflectorul asigurând o suficientă precizie a suprafeței de reflexie. Actualmente, CPMF sunt luate în considerație pentru fabricarea principalelor componente ale antenei gonflabile, pentru a elimina probele scurgerilor presiunii de aer. În **Fig.5.44** este prezentat un model de reflector din CPMF (diametru-2m) fabricat pentru validarea utilizării CPMF ca structură de suport a unei antene gonflabile hibride.



**Fig.5.44** Reflector CPMF al antenei gonflabile hibride (Liu, 2014)



## 5. Materiale compozite cu memoria forme

Materialele CPMF pot îmbunătăți în mod semnificativ probabilitatea de utilizare a aplicației, datorită posibilității de control a formei și a proprietăților mecanice, reducând greutatea și costul acesteia.

NASA a dezvoltat un nou tip de antenă radar prin programul *Earth Science Technology*. Antena are o deschidere mare și o capacitate de reacție rapidă. Modelul său, tip „floarea soarelui” este prezentat în Fig.5.45.

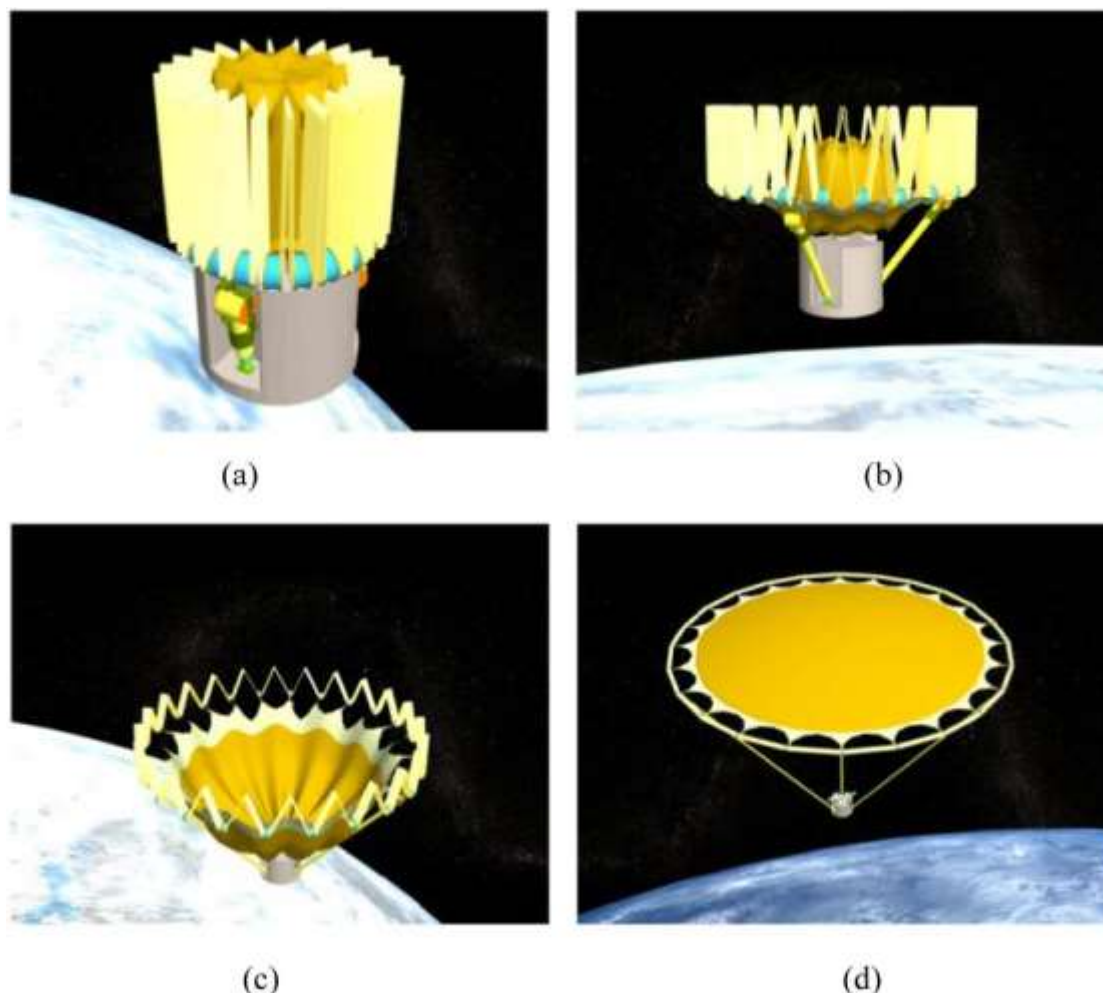


Fig.5.45 Proces de desfășurare a modelului de reflector Sunflower: (a) starea depozitată, (b) și (c) stări parțial desfășurate și (d) stare complet desfășurată (Liu, 2014)

După mai multe etape de fabricare, examinare și evaluare, rezultatele au demonstrat că factorii-cheie ai programului de producție se bazează pe utilizarea PMF și CPMF în proiectarea structurilor rigidizabile gonflabile, la un cost rezonabil. Antena executată din CPMF satisface condițiile impuse de complexitatea structurii dar are și greutate redusă asigurând precizia ridicată a reflectorului de undă.

### 5.3.3.3 Structuri cu forme controlabile

Ideea structurilor cu formă modificabilă/ controlabilă provine din zborul păsărilor care își modifică postura de zbor, în funcție de viteza vântului. Aeronavele tradiționale pot efectua doar misiuni unice (ex.: avioanele F-17 – misiuni de atac iar avioanele Boeing 747 – misiuni de transport). Aeronavele cu structuri controlabile pot efectua misiuni de zbor multiple, evitând deteriorarea structurală). Una dintre direcțiile de proiectare/ dezvoltare a structurilor cu formă controlabilă presupune utilizarea PMF și CPMF care își pot modifica forma, sub efectul temperaturii sau a altui stimul extern, fără să le fie afectat randamentul. S-a dezvoltat conceptul aripii cu geometrie variabilă, alcătuită din PMF/ CPMF, ilustrat în Fig.5.46.

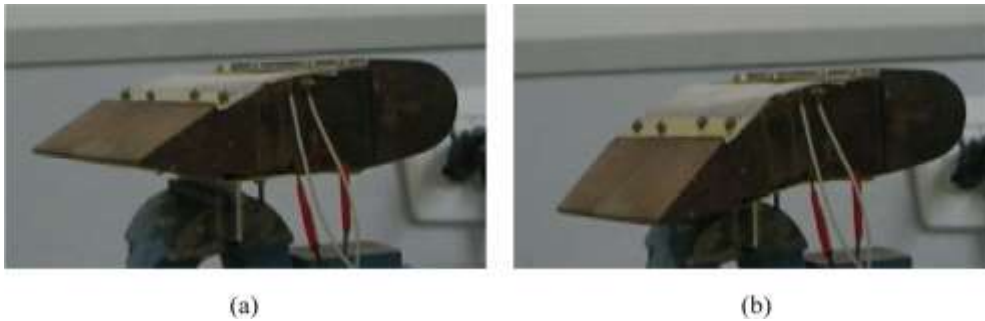


Fig.5.46 Imagini ale procesului de deformare a aripii cu cameră variabilă: (a) configurația originală și (b) configurația modificată (En: *morphing*) (Liu, 2014)

De exemplu, CPMF ranforsate cu sârmă din AMF sau cele ranforsate cu fâșii elastice din oțel au cea mai mare viteză de recuperare a formei, ceea ce a permis dezvoltarea conceptului de aripă cu cameră variabilă.

Ținând cont că CPMF au proprietăți mecanice variabile, la temperatură ridicată/ scăzută, s-a fabricat un CPMF cu rigiditate variabilă, pe bază de stiren, ranforsat cu fibre de carbon, care a fost încorporat într-un înveliș flexibil din cauciuc siliconic. Rezultatele experimentale au arătat că tubul din CPMF, cu rigiditate variabilă, a avut un efect semnificativ asupra deformației învelișului cu formă variabilă:

- deformația a variat în timp, conform Fig.5.47(a);
- deformația a fost majorată prin aplicarea apei, crescând cu temperatura acesteia.

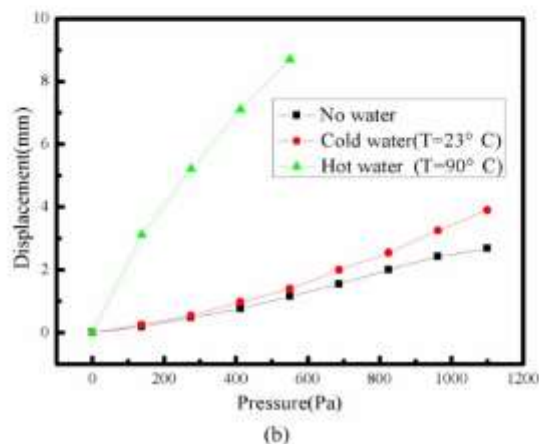
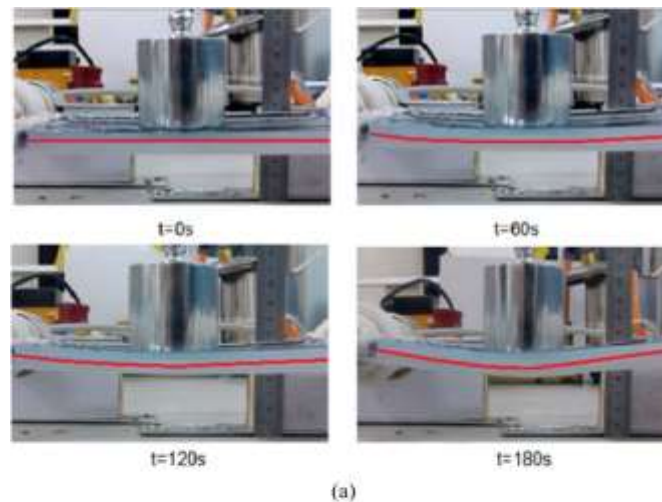


Fig.5.47 Deformația învelișului cu formă variabilă încorporat într-un tub CPMF cu rigiditate variabilă: (a) sistem de încălzire a învelișului CPMF și (b) curbă experimentală de variație a tensiunii în funcție de deformație, pentru învelișul cu formă variabilă (Liu, 2014)

## 5. Materiale compozite cu memoria formei

### 5.3.3.4 Habitat lunar expandabil

Pentru misiunile spațiale de lungă durată este nevoie de adăposturi, pentru menținerea condițiilor de viață și evitarea contactului cu radiațiile ultraviolete. Aici a intervenit tehnologia structurilor auto-desfășurabile care are drept scop reducerea spațiului de depozitare și mărirea celui de desfășurare. Materialele avansate PMF/ CPMF au capacitatea de a îndeplini aceste funcții.

Compania ILC Dover a colaborat cu NASA Langley Research Center pentru a dezvolta un tip de habitat lunar expandabil, gonflabil, prezentat în **Fig.5.48**. Cadrul structurii este compus din CPMF care asigură auto-desfășurarea și o suprafață extensibilă mare. Modelul a fost fabricat și s-a examinat procesul de desfășurare a structurii, în cadrul unui experiment la sol, conform Fig.5.48. Rezultatele au arătat că materialele au bune proprietăți de recuperare în timpul aplicării presiunii de aer.

Cornerstone Research Group (CRG) a dezvoltat o infrastructură auto-desfășurabilă pentru viitoarele misiuni de pe Lună și de pe Marte, având drept scop reducerea efortului de instalare.

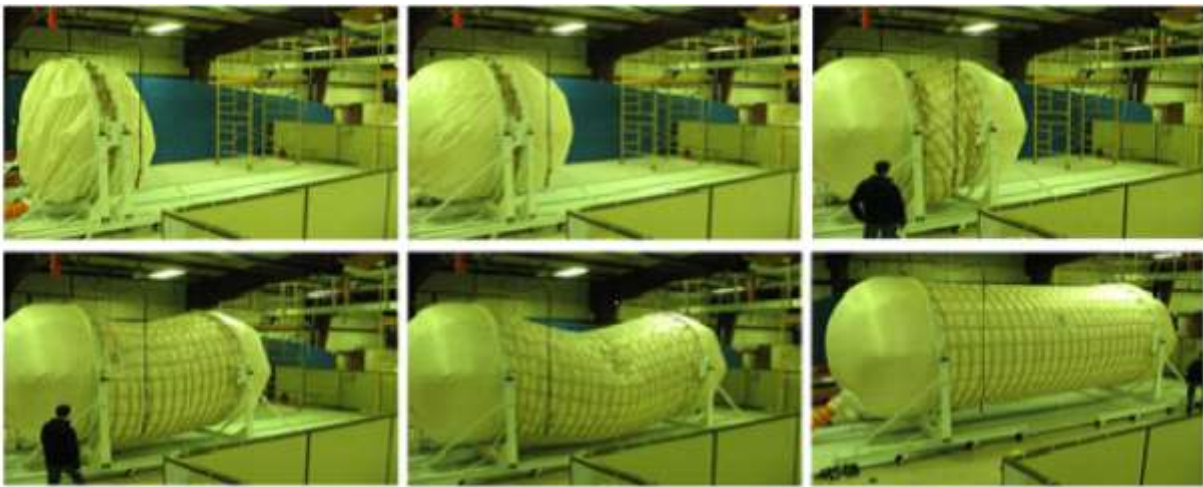


Fig.5.48 Testarea desfășurării habitatului lunar expandabil (Liu, 2014)