

SCIENZA & TECNICA

90/91

Annuario della EST
ENCICLOPEDIA DELLA SCIENZA E DELLA TECNICA



Arnoldo Mondadori Editore

I materiali innovativi

La scienza dei materiali e i nuovi materiali acquistano di anno in anno sempre maggiore importanza: essi si pongono come possibili 'risolutori' di problemi tecnologici, economici, strategici, ecologici; sono inoltre in grado di creare nuovi mercati e di sostituire con vantaggio materiali tradizionali

Nei laboratori di scienza e ingegneria dei materiali di tutto il mondo si stanno preparando leghe metalliche, ceramiche, polimeri e compositi e nuove metodologie di produzione e lavorazione al fine di sostituire materiali di difficile reperibilità con altri di pari o superiori caratteristiche e prestazioni ma facilmente reperibili, producibili a basso costo energetico e con basso inquinamento, e spesso anche in grado di integrare più funzioni, tipiche di sistemi attivi, qua-

cui viene sottoposto, concentrando in un solo materiale più funzioni strutturali (di trasduzione, di attuazione). È questo il caso delle leghe a memoria di forma, che sono utilizzate come materiali strutturali o come trasduttori-attuatori, del fluoruro di polivinilidene con cui si costruiscono contenitori e plastiche piezoelettriche, del poliacetilene isolante o conduttore, dei vetri metallici con proprietà che sono una felice sintesi di quelle dei vetri e dei metalli.

Programma nazionale di ricerca sui materiali innovativi avanzati

Il CIPI (Comitato Interministeriale Programmazione Industriale) ha deciso un finanziamento di 441,8 miliardi di lire (di cui circa 218 destinati al Sud) per un programma quinquennale di ricerca sui materiali innovativi avanzati, un settore nel quale in altri paesi si sono fatti notevoli progressi (soprattutto USA e Giappone), mentre l'Italia, pur dotata della competenza scientifica, è in ritardo per mancanza di adeguate strutture di ricerca fondamentale e specifica.

Il mercato dei materiali innovativi avanzati ha enormi potenzialità applicative nelle nuove tecnologie, nell'industria aerospaziale, nei calcolatori, nella medicina, nelle telecomunicazioni e in altri settori con un mercato nazionale annuo valutato a 30-40 mila miliardi di lire.

Il programma è articolato in cinque aree funzionali:

- a) materiali strutturali (polimeri in sostituzione dei metalli, lamierini metallici anticorrosione, vetri strutturali);
- b) materiali termomeccanici a migliore resistenza per trasporti, energia e industria meccanica;
- c) materiali elettromagnetici per sviluppo delle telecomunicazioni;
- d) materiali semiconduttori ad alta temperatura critica;
- e) materiali biocompatibili (per applicazione in medicina, farmacologia, agricoltura, industria alimentare).

li motori, trasduttori, attuatori. Per essere progettati, prodotti e utilizzati i materiali innovativi richiedono una profonda conoscenza della fisica dello stato solido, della chimica e della chimico-fisica, ed è proprio la base scientifica il comune denominatore che distingue i materiali innovativi da quelli tradizionali.

A volte un materiale di identica composizione chimica può dar origine a prodotti molto diversi a seconda dei trattamenti (termici, termomeccanici, elettromagnetici), a

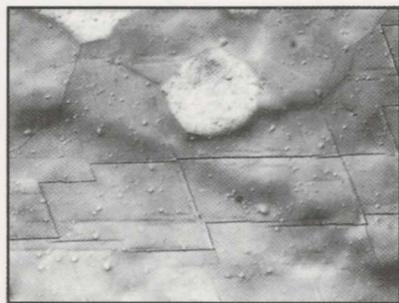


Fig. 1 Micrografie delle fasi a) austenitica e b) martensitica (detta fase genitrice) di una lega NiTi (nelle leghe NiTi, la martensite è un com-

MATERIALI

A MEMORIA DI FORMA

Le leghe a memoria di forma sono leghe termosensibili in grado di funzionare contemporaneamente sia come sensori sia come attuatori. Le inusuali proprietà meccaniche da esse esibite prospettano un ampio uso nei settori meccanico, termomeccanico, elettromeccanico e biomedico.

Le proprietà di memoria di forma e di pseudoelasticità sono una prerogativa delle leghe che presentano trasformazioni di fase martensitiche termoelastiche (FIG. 1). Sono circa 20 gli elementi chimici da cui possono derivare leghe a memoria di forma. Dal punto di vista cristallografico, la base della trasformazione è un meccanismo di scorrimento che conduce a una fase prodotta, contenente molti difetti reticolari lineari o planari, come geminazioni (gruppi di piani reticolari specularmente 'gemelli'), difetti di impilamento e dislocazioni. Nei metalli questo processo è irreversibile, allorché viene introdotta una deformazione plastica, mentre nelle leghe a memoria di forma esso risulta reversibile, almeno finché non si raggiunga uno stato di accomodazione plastica della martensite prodotta. A seconda della temperatura (e quindi della fase), alla quale si trova all'atto della deformazione, il materiale presenta diversi comportamenti sotto l'azione di uno stato di sollecitazione.

In FIG. 2 è rappresentata schematicamente la frazione volumetrica di martensite presente in un campione di lega NiTi in funzione della temperatura durante la trasformazione. La martensite M , presente a bassa temperatura, si trasforma nella fase genitrice - che in molti sistemi coincide con una fase austenitica A - da una temperatura A , di inizio (start) trasfor-



ponente cristallografico a struttura monoclinica a bassa simmetria mentre l'austenite possiede reticolo cubico a corpo centrato.

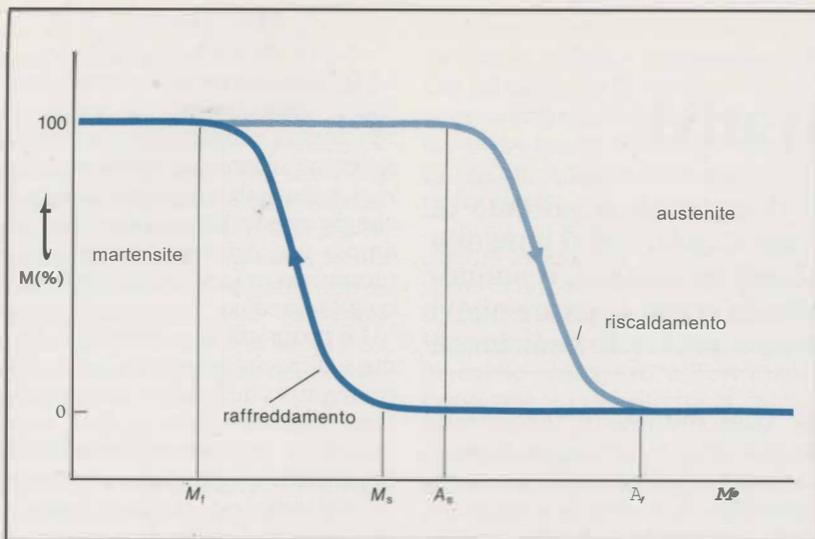


Fig. 2 Percentuale volumetrica di marteosite in una lega NiTi in funzione della temperatura: è presente un ciclo di isteresi.

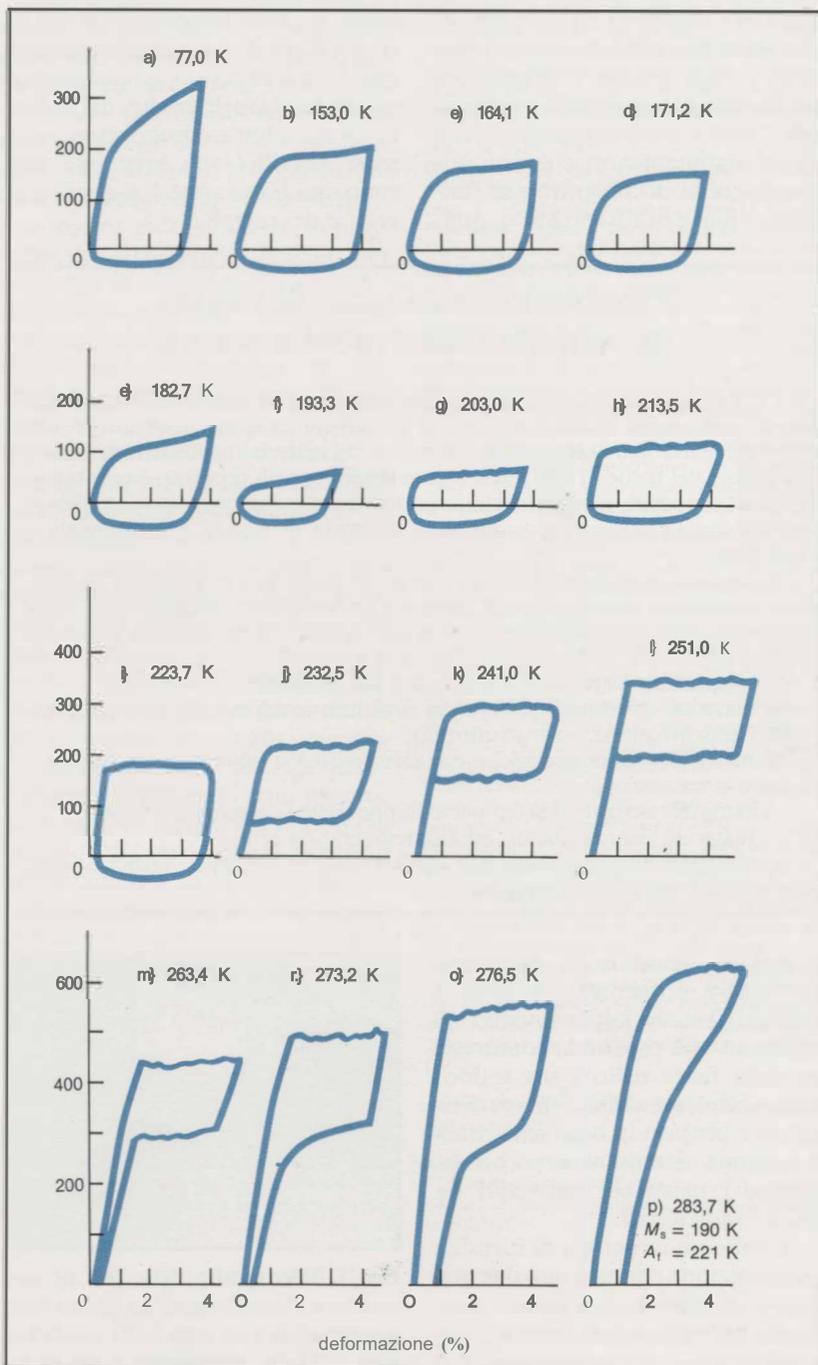
ne, a una temperatura costante T , una lega suscettibile di trasformazione martensitica, si ottiene una curva sforzo-deformazione del tipo rappresentato in FIG. 4. Il tratto AB rappresenta la deformazione puramente elastica della fase genitrice. In B , corrispondente allo sforzo σ_{crit} , inizia a formarsi marteosite indotta da sforzo (SIM, Stress Induced Martensite). La trasformazione è essenzialmente completata quando viene raggiunto il punto C. Continuando ad ap-

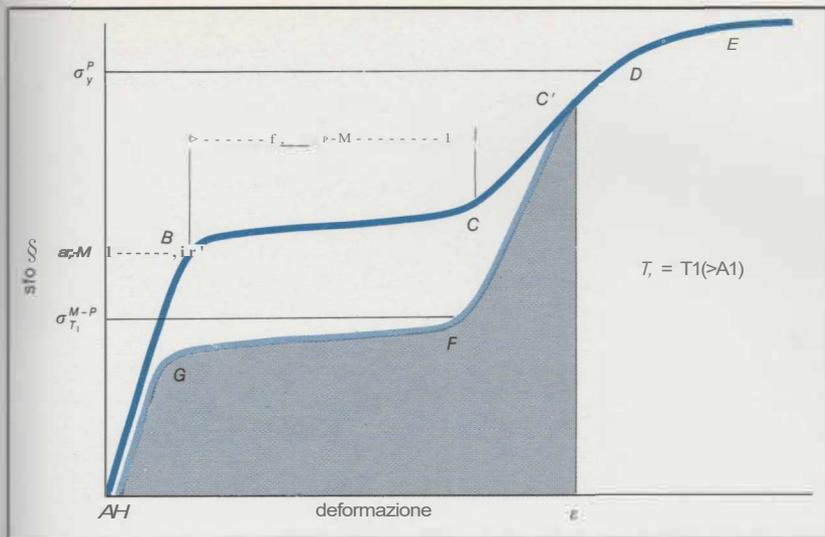
Fig. 3 Diagrammi sforzo-deformazione per una lega NiTi a varie temperature (notare il pianerottolo a sforzo (a) costante). Vi sono quattro intervalli di temperatura: 1) $T < M_s$ (a+e): la lega è in fase martensitica e la deformazione avviene per riorientazione della martensite esistente; il tratteggio indica la deformazione recuperabile a $T > A_f$ (memoria di forma); 2) $M_s < T < A_f$ (f+h): la lega mostra una apparente deformazione plastica dovuta a marteosite indotta da sforzo (SIM); come in 1) il tratteggio indica la deformazione recuperabile a $T > A_f$ (memoria di forma); 3) $A_f < T < M_d$ (i+l). Formazione di SIM durante la sollecitazione e sua riconversione durante lo scarico, poiché $T > A_f$ (pseudoelasticità): allontanandosi dalla regione di stabilità a $T < M_s$, gli sforzi per indurre marteosite risultano progressivamente crescenti; 4) $T > M_d$ (m+p): il materiale si deforma plasticamente prima che si formi SIM, con deformazioni permanenti.

mazione, sino alla temperatura A_f di fine (finish) trasformazione, per effetto di riscaldamento. Per raffreddamento da temperature superiori ad A_f si ha la trasformazione inversa con temperature di inizio e fine trasformazione in marteosite rispettivamente M_s e M_f , con ciclo di isteresi.

L'effetto memoria di forma e la pseudoelasticità sono legati a processi di deformazione meccanica fatti subire al materiale a una temperatura T vicina alle temperature di trasformazione M_f , M_s , A_s , A_f . Si distinguono diversi casi a seconda della T a cui si imprime la deformazione (FIG. 3).

Pseudoelasticità. Se T è maggiore di A_f , sottoponendo a sollecitazione





Al contrario della pseudoelasticità, l'effetto memoria di forma viene ottenuto deformando, entro un valore che verrà oltre precisato, il materiale a una temperatura $T < A$, e scaldandolo fino a una temperatura $T > A_r$. Durante il riscaldamento il materiale recupera la sua forma originaria. La FIG. 5 illustra schematicamente il processo. La curva AD , dipendentemente dalla temperatura di applicazio-

Fig. 4 Curva sforzo-deformazione che mostra un comportamento pseudoelastico. In assenza di carico è presente la sola fase austenitica che si trasforma in martensite per effetto della sollecitazione applicata (SIM).

ne dello stato di sollecitazione rispetto alle temperature di trasformazione intrinseche, può essere dovuta sia alla formazione di martensite indotta da sforzo, se si proviene da alta temperatura, oppure alla riorientazione della martensite termica già esistente che proviene da $T < M_s$. DE rappresenta il recupero elastico. La deformazione rimanente AE è dovuta o alla SIM o alla riorientazione. Nel caso ideale, il recupero della deformazione AE inizia a una temperatura A , (punto F) e continua finché non si raggiunge G , corrispondente alla temperatura A_r . Il recupero di forma può non essere completo, poiché durante la riorientazione può verificarsi deformazione plastica che non viene recuperata nel riscaldamento fino ad A_r .

Fig. 5 Curva sforzo-deformazione che mostra deformazione a $T < A$, (riorientazione), successivamente recuperata per riscaldamento a $T > A_r$: a) stadio di deformazione; b) recupero di forma durante il riscaldamento.

ne dello stato di sollecitazione rispetto alle temperature di trasformazione intrinseche, può essere dovuta sia alla formazione di martensite indotta da sforzo, se si proviene da alta temperatura, oppure alla riorientazione della martensite termica già esistente che proviene da $T < M_s$. DE rappresenta il recupero elastico. La deformazione rimanente AE è dovuta o alla SIM o alla riorientazione. Nel caso ideale, il recupero della deformazione AE inizia a una temperatura A , (punto F) e continua finché non si raggiunge G , corrispondente alla temperatura A_r . Il recupero di forma può non essere completo, poiché durante la riorientazione può verificarsi deformazione plastica che non viene recuperata nel riscaldamento fino ad A_r .

Si ha effetto memoria di forma a I via se, una volta ripristinata la configurazione iniziale, il materia-

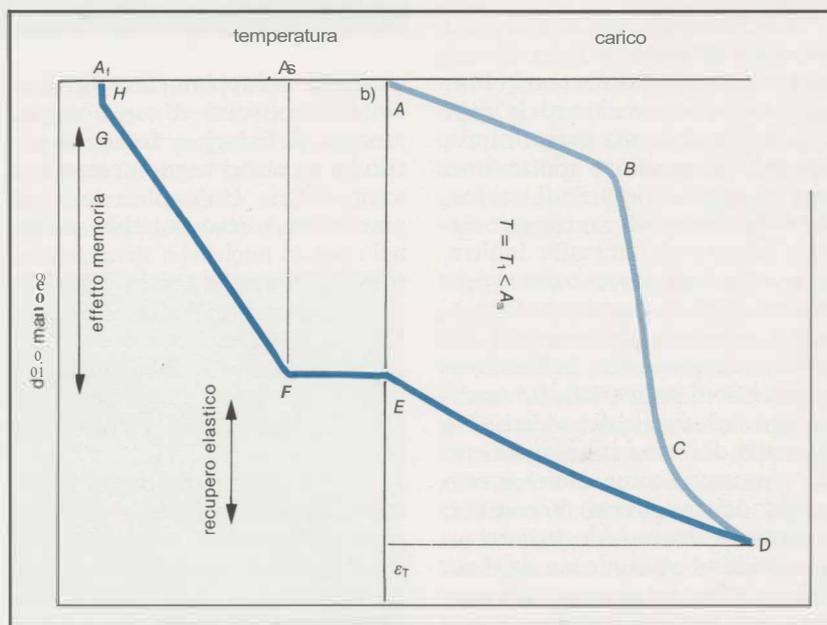


Fig. 6 Comportamento di una scultura realizzata in materiali a memoria di forma a due vie, che cambia la propria forma al variare della temperatura in estate (a sinistra) e in inverno (a destra) (cortesia Jean Mare Philippe, Paris).

le non cambia la configurazione raggiunta per puri effetti termici; si ha *effetto memoria di forma a 2 vie* se la lega 'ricorda' sia la forma posseduta ad alta temperatura sia quella posseduta a bassa temperatura e può assumere ripetutamente le due configurazioni, semplicemente per riscaldamento o raffreddamento rispetto alle temperature di trasformazione (FIG. 6).

Applicazioni delle leghe a memoria di forma. Le leghe a memoria di forma hanno un modulo di elasticità (o di Young) e un carico di snervamento che dipendono drasticamente dalla temperatura (e dalla fase) a cui si trova la lega. Anche queste temperature critiche dipendono dallo sforzo. Nelle leghe Cu-Al-Zn, ad esempio, il modulo di elasticità varia da 689 MPa a 1034 MPa nel passare dalla fase totalmente martensitica a quella totalmente austenitica, mentre il modulo di scorrimento varia da 4,1 MPa a 207 MPa (un fattore 50!). Ad esempio, una molla realizzata con leghe a memoria di forma esercita una forza che dipende dalla temperatura di esercizio.

Gli attuatori termici ed elettrici sono alcuni dei più comuni esempi di applicazione dei materiali a memoria di forma. In questi dispositivi, il materiale a memoria di forma agisce sia come sensore sia come attuttore.

In molte applicazioni, le leghe a memoria di forma entrano direttamente in competizione con i bimetalli, anche in base ai costi: le leghe a memoria di forma sono, infatti, in grado di produrre spostamenti con maggiori efficienze di trasformazione termomeccanica più elevate rispetto ai bimetalli; inoltre, gli spostamenti possono essere prodotti in tensione, torsione e flessione, al contrario dei bimetalli che possono lavorare solo in flessione. **Applicazioni industriali.** Le applicazioni industriali dei materiali a memoria di forma sono a uno stadio avanzato, come è dimostrato anche dai numerosi brevetti (i giapponesi hanno depositato in questi ultimi anni alcune migliaia di brevetti!) e dai numerosi prodotti già commercializzati, quali



giunti di accoppiamento di tubazioni, dispositivi di ancoraggio, morsetti di fissaggio, fermi, dispositivi e attuatori termomeccanici e termostatici. Un'applicazione di particolare rilievo potrebbe essere nei reattori nucleari a sicurezza intrinseca di nuova generazione:

- dispositivi di fissaggio e di accoppiamento fatti con questi materiali sfruttano le loro proprietà *termorestringenti*, definizione applicativa dell'effetto memoria di forma a 1 via (FIG. 7);

- dispositivi termostatici e termomeccanici: essi sono prodotti principalmente con leghe Cu-Zn-Al con temperature di trasformazione comprese fra - 100 °C e + 100 °C, sfruttando

l'effetto memoria di forma a 2 vie. Le applicazioni sono numerose: ad esempio, interruttori termostatici per il controllo domestico dell'acqua calda, sistemi di apertura automatica di finestre di serre in funzione della temperatura ambiente, variatori di inclinazione delle alette del radiatore d'auto a seconda della temperatura esterna (chiuso d'inverno, aperte d'estate), relay elettrici (che sfruttano il calore generato per effetto Joule) e così via;

- macchine termiche: operando fra due serbatoi di energia termica a differente temperatura (anche poche decine di gradi centigradi), questi materiali consentono di trasformare energia termica a bassa temperatura e con ridotti salti ter-



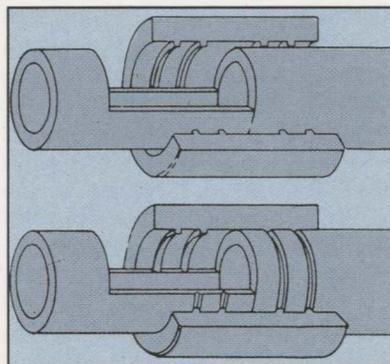
miei in lavoro meccanico.

Applicazioni biomedicali. In ortopedia, le leghe NiTi sono oggi utilizzate, a livello sia di prototipo che di sperimentazione clinica avviata, come mezzi di sintesi e per la realizzazione di stati di sollecitazione. Un tipico utilizzo sono le cambre per osteosintesi. Il riscaldamento è in grado di produrre uno stato di compressione fra i bordi fratturati, facilitando e abbreviando l'osteosintesi.

In campo ortodontico, le leghe NiTi sono utilizzate sfruttando le loro proprietà pseudoelastiche per produrre un riallineamento dentale a sforzo costante.

In conclusione, poiché le lavorazioni termomeccaniche che coridu-

cono al prodotto finito costituiscono l'aspetto più critico delle leghe a memoria di forma, dipendendo le loro proprietà in modo drastico da questo stadio della produzione, tutto ciò viene a costi-



tuire un 'know-how' gelosamente custodito da pochi gruppi di ricerca e industriali. La letteratura ha consentito di cogliere solo gli echi di difficoltà produttive che, tuttavia, mostrano la decisa superiorità di giapponesi e statunitensi.

FLUIDI ELETTROREOLOGICI

I fluidi elettroreologici (ER) sono sospensioni colloidali di microparticelle idrofile in liquidi non idrofili: poiché la loro viscosità dipende in modo rilevante dal campo elettrico applicato, sono destinati a vaste applicazioni nel settore meccanico, idraulico, elettromeccanico. Fra le varie e complesse proprietà dei fluidi ER, la più interessante e foriera di grandi innovazioni tecnologiche è quella che consente di trasformare un liquido in un 'quasi solido' (e viceversa) semplicemente variando la differenza di potenziale (ddp) applicata. Il 'quasi solido' è assimilabile a una gomma a elevata viscosità.

La viscosità è la grandezza fisica che descrive l'attrito interno di una sostanza e rappresenta la tendenza di uno strato di fluido in movimento a trascinare con sé gli strati immediatamente adiacenti. Nei fluidi ER essa è funzione del campo elettrico applicato. Immettendo un liquido ER fra due elettrodi e aumentando la differenza di potenziale, il campo elettrico cresce di intensità e cominciano a formarsi delle catene di particelle tenute insieme dai legami che si instaurano per polarizzazione elettrica (FIG. 8).

Varia così la viscosità che cresce all'aumentare della tensione applicata (effetto Winslow): il liquido si trasforma in una 'gelatina' via via più viscosa (fluido di Bingham) e infine in una sostanza quasi solida (tipo gomma) con caratteristiche tali da consentire, ad esempio, la trasmissione del movimento in organi rotanti. Diminuendo la tensione applicata, il 'quasi solido' si

Fig. 7 Nella fase genitrice l'accoppiamento ha diametro leggermente inferiore al diametro esterno del tubo da saldare. Alla temperatura dell'azoto liquido ($-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) il materiale in fase martensitica viene allargato meccanicamente a dimensioni maggiori del tubo da saldare e posizionato sul tubo da saldare. Riportandolo alla temperatura ambiente l'accoppiatore ricorda la forma iniziale e si restringe attuando un perfetto ancoraggio.

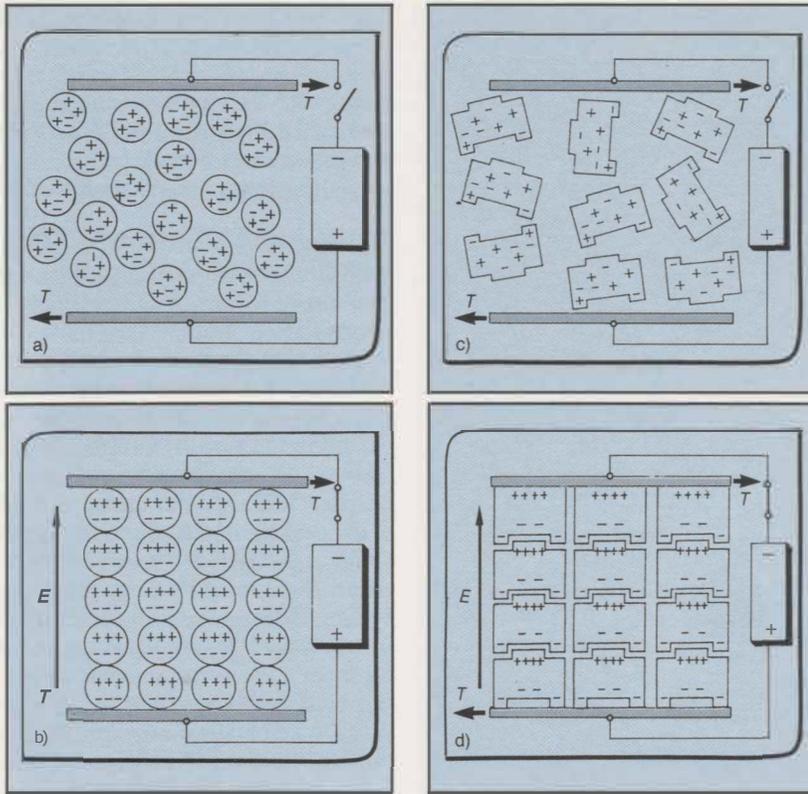


Fig. 8 Differenza tra fluido tradizionale e fluido elettroreologico. Senza differenza di potenziale (tensione) agli elettrodi, fluidi tradizionali a) ed elettroreologici c) hanno comportamento viscoso simile, con cariche elettriche positive e negative equilibrate (a somma zero) e omogeneamente distribuite sulle particelle. Al contrario, applicando agli elettrodi una differenza di potenziale, nei fluidi tradizionali in b), si ha lo stesso comportamento viscoso con particelle polarizzate e orientate, mentre nel fluido elettroreologico, in d), al crescere della tensione (e il campo elettrico E) si orientano le strutture e si consolidano i legami di tipo elettrico: le cariche negative si mettono di fronte all'elettrodo positivo e viceversa. Al crescere della tensione, il fluido diventa più denso prima come un olio, poi come un grasso e infine quasi-solido come gomma: le particelle cariche sono strettamente collegate da legami elettrochimici e consentono la trasmissione di rilevanti forze di taglio T.

ritrasforma in liquido. La transizione reversibile liquido/'quasi solido' e 'quasi solido'/liquido può avvenire in tempi brevissimi, anche dell'ordine dei millisecondi.

Proprietà dei fluidi ER. I fluidi elettroreologici sono costituiti essenzialmente da sospensioni colloidali di microparticelle in liquidi non idrofili (oli) a bassissima conducibilità elettrica. Le particelle devono invece essere idrofile e porose in modo da poter assorbire acqua in modo rilevante (almeno il 10% in peso). La presenza di acqua nelle particelle ne consente la polarizzazione in presenza di un campo elettrico, il quale indirizza le molecole d'acqua sulla superficie delle particelle porose grazie a un processo di elettro-osmosi. Il film d'acqua presente in superficie unisce le particelle che formano delle catene (fibre). La resistenza meccanica delle fibre così formate può essere espressa come:

$$S = KE^2$$

dove K è una costante che dipende dalla concentrazione di particelle nel fluido, dal tipo di fluido e dal tipo di particelle; E è l'intensità del campo elettrico.

In un fluido in regime stazionario, le particelle formano un debole reticolato tridimensionale. Se il fluido viene sottoposto a una sollecitazione di taglio, non si ha scorrimento fintanto che non si

rompono i legami. Togliendo la tensione applicata, le molecole d'acqua penetrano nelle particelle e l'effetto elettroviscoso scompare. I fluidi ER hanno un comportamento quasi newtoniano in assenza di campo elettrico. Se invece è presente una differenza di potenziale, il fluido tende a solidificare, esibendo una sorta di 'tensione di snervamento' che è linearmente collegata con il campo elettrico (gradiente del potenziale), se si supera un valore di soglia.

Grazie all'aggiunta di particolari additivi le particelle rimangono in sospensione senza dare origine a coaguli e depositi dovuti alla gravità (i problemi non sono comunque completamente risolti). Se la distanza fra i due elettrodi è di pochi millimetri, occorrono alcune migliaia di volt (ma densità di correnti molto basse, dell'ordine di $10 \mu A/cm^2$) per generare un campo elettrico sufficientemente intenso da far transire il fluido ER da liquido a 'quasi solido'; aumentando la distanza degli elettrodi e quindi lo spessore di fluido, cresce la differenza di potenziale richiesta per la transizione. Si definiscono quattro tipi di viscosità:

- 1) viscosità apparente del fluido ER senza campo elettrico applicato η_0 ;
- 2) viscosità apparente del fluido ER con campo elettrico applicato η/A ;

3) viscosità relativa: $\eta R = \eta_0 A / \eta$;

4) viscosità elettrica o elettroviscosità: $\eta^* = \eta A / \eta_0$

La frazione volumetrica della fase dispersa, l'intensità dei campi elettrici applicati e i gradienti delle velocità di scorrimento influenzano la reologia delle dispersioni elettroviscose di silice porosa. L'elettroviscosità è proporzionale al quadrato dell'intensità del campo e inversamente proporzionale al gradiente della velocità di scorrimento per una data frazione volumetrica di fase dispersa.

Meccanismo dell'effetto elettroviscoso. L'elettroviscosità è la viscosità dovuta all'interazione dei dipoli elettrici. I legami così instauratisi possono rompersi se viene applicato uno sforzo di taglio (perpendicolare alla direzione del campo elettrico). Per ricostituire i legami, a parità di sollecitazione di taglio, è necessario fornire energia al sistema aumentando la differenza di potenziale fra gli elettrodi. L'effetto elettroviscoso decresce al crescere della frequenza a intensità di campo costante.

Applicazioni dei fluidi elettroreologici. I possibili utilizzi dei fluidi ER sono numerosi: particolare rilievo potranno avere quelli relativi a dispositivi atti a trasmettere energia attraverso cinematismi rotanti quali frizioni, differenziali, cambi ecc., per la realizzazione di

freni speciali che non si usurano e per la costruzione di valvole fluidoelettriche. Un esempio è la frizione per veicoli, in cui un film fluido, sottoposto a una differenza di potenziale controllata da una centralina elettronica, varia la propria viscosità, causando uno slittamento controllato fra motore e cambio che consente la trasmissione del moto in modo graduale. Anche le sospensioni delle auto potranno utilizzare tali fluidi per realizzare smorzamenti regolabili. Così, i differenziali autobloccanti delle auto e i sistemi a trazione integrale, che potranno giovare di soluzioni fluidoelettroniche e non più meccaniche, consentendo regolazioni continue e graduali della ripartizione della forza traente.

Sviluppi futuri. Gli sforzi profusi da grandi industrie in prevalenza inglesi, giapponesi, statunitensi e tedesche sono soprattutto orientati a progettare fluidi che diventino completamente solidi quando la differenza di potenziale raggiunge un valore di soglia, a diminuire le tensioni e le correnti di trasformazione e di mantenimento sotto sforzo, a ottenere caratteristiche elettroreologiche mirate per applicazioni industriali di massa, affidabili e a basso costo. Devono, inoltre, essere risolti alcuni problemi presentati dai fluidi ER in caso di aumento di temperatura (rispetto a quelle di progetto) di molte decine di gradi, che tendono a diminuire bruscamente la viscosità.

Alle temperature alle quali spesso operano le macchine, l'acqua può raggiungere il punto di congelamento o di ebollizione, oppure evaporare tutta o in parte, variando drasticamente e in modo non voluto e non controllabile le caratteristiche fisiche del fluido ER. Inoltre, l'acqua rilasciata può produrre corrosione del dispositivo.

Perciò, la ricerca si è orientata negli ultimi anni nella direzione di fluidi elettroviscosi con concentrazioni di acqua sempre più basse. È stata recentemente annunciata la realizzazione di un fluido ER che contiene meno del 5% di acqua. Tale fluido, costituito da particelle semiconduttrici o da polimeri immersi in olio, sarebbe in grado di operare in un intervallo di temperatura compreso fra -30°C e $+200^{\circ}\text{C}$. Un altro fluido ER, realizzato negli USA, conterrebbe meno di una parte per milione di acqua. Tale fluido sarebbe costituito da particelle ceramiche di al-

luminiosilicato e sarebbe in grado di operare fino a 120°C .

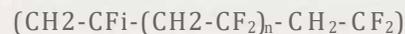
MATERIALI PIEZOELETRICI PLASTICI

Si tratta di polimeri a cui vengono impresse proprietà piezoelettriche e piroelettriche che consentono rispettivamente di trasformare deformazioni meccaniche in impulsi elettrici (e viceversa) e di generare impulsi elettrici al variare della temperatura. Possono sostituire con vantaggio i piezoelettrici ceramici tradizionali.

Nella grande famiglia dei trasduttori un posto importante è occupato da quelli piezoelettrici, adatti a trasformare deformazioni meccaniche in impulsi elettrici e viceversa. I materiali piezoelettrici disponibili fino agli anni Sessanta erano, ad esempio, cristalli naturali e ceramiche altamente polari, come il quarzo e il titanato di bario. Essi hanno avuto, e hanno, molteplici e importanti applicazioni in campi che vanno dall'ingegneria dei materiali ai controlli non distruttivi, in fisica, in elettroacustica, in medicina ecc., ma sono caratterizzati da elevata fragilità, difficile lavorabilità, scarsa modellabilità, alta densità; inoltre, è difficile realizzare pezzi grandi e di forme complesse.

Fra i polimeri noti quelli basati sul fluoruro di polivinilidene mostrano le più elevate attività piezo- e piroelettriche. Il fluoruro di polivinilidene (PVDF) è la resina base utilizzata nello sviluppo dei film piezoelettrici o piezofilm (FIG. 9), la metallizzazione superficiale consente il movimento di cariche e originate per azione piezo- e piroelettrica. Questa speciale classe di film è oggi disponibile in quantità industriali, in vari spessori e configurazioni.

Caratteristiche generali. La resina base per il film piezoelettrico è il fluoruro di polivinilidene polimero semi-cristallino ad alto peso molecolare caratterizzato da unità $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)$, la cui struttura è essenzialmente ripetitiva



Il piezofilm è un materiale polimerico con proprietà meccaniche tipiche delle plastiche strutturali, con buona resistenza chimica (il PVDF è ampiamente usato nell'industria chimica per pompe e condotte per la sua resistenza ai solventi) ed eccellenti proprietà elettriche. Si può adattare a strutture di supporto

con geometria complessa o essere utilizzato come una membrana. Esibisce, inoltre, elevata sensibilità piezoelettrica alle sollecitazioni; elevata sensibilità piroelettrica, buona fedeltà in un ampio intervallo di frequenze, bassa impedenza meccanica e acustica, elevata resistenza dielettrica e ai campi elettrici, resistenza a umidità elevata e ad agenti aggressivi, buone proprietà meccaniche, flessibilità e leggerezza, non si danneggia per urto. È disponibile in grandi superfici, in film sottili facilmente tagliabili e adattabili a configurazioni complesse; è facilmente laminabile per produrre elementi bimorfi o multimorfi che amplificano la sensibilità del trasduttore.

Rispetto ai convenzionali materiali cristallini e ceramici, i piezofilm posseggono caratteristiche di banda molto larga. I film piezoelettrici sono stati utilizzati come trasduttori per frequenze dalla tensione continua fino ai MHz. La risposta in frequenza piatta in un ampio intervallo è una conseguenza della cedevolezza del polimero che elimina l'autorisonanza tipica di altri materiali fragili. I polimeri hanno efficienza di conversione elettromeccanica più bassa dei ceramici; sono però più efficienti del quarzo e dei ceramici nel trasformare energia meccanica in energia elettrica (conversione inversa).

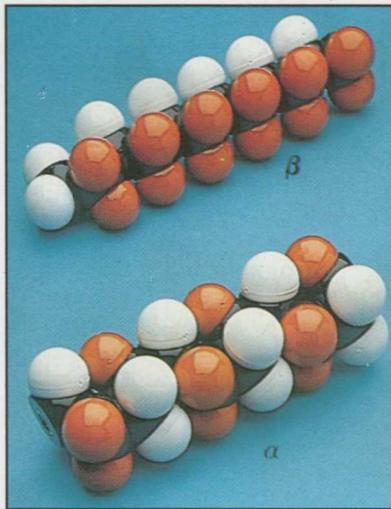
La densità del PVDF è di $1,78\text{ g/cm}^3$ contro i $5,7\text{ g/cm}^3$ del BaTi_2O_3 e $1,77$ del sale di Rochelle; la sua impedenza acustica è di $2,5\text{ kg/m}^2\text{s}$ contro $30\text{ kg/m}^2\text{s}$ del BaTi_2O_3 e $5,6$ del sale di Rochelle; la costante dielettrica relativa (riferita al vuoto) ElEo vale 12 contro 1700 del BaTi_2O_3 e 350 del sale di Rochelle.

Il piezofilm è un materiale che opera dinamicamente, sviluppando una carica elettrica proporzionale alla variazione dello sforzo meccanico applicato; anche col PVDF, come con i materiali piezoelettrici tradizionali, non è quindi possibile fare misure statiche.

Il decadimento dell'attività di un piezofilm è proporzionale alla temperatura di lavoro. Non vi è un sostanziale decadimento nell'attività fino a temperature di 70°C , mentre fino a 110°C viene mantenuta un'attività ancora elevata (circa il 50% del valore iniziale).

Azione piezoelettrica e piroelettrica di un piezofilm. La deformazione di un materiale piezoelettrico che risulta dall'applicazione di un

Fig. 9 Fluoruro di polivinilidene (PVDF): sopra, forma β non polare con catene di dipoli antiparalleli; in alto, forma β non polare con catene di dipoli paralleli.



campo elettrico (azione elettromeccanica o di 'motore') e, viceversa, la natura delle forze di deformazione richieste per sviluppare una carica elettrica (azione meccanicoelettrica o di 'generatore') dipendono dal tipo di materiale piezoelettrico.

Le principali azioni elettromeccaniche e le principali azioni meccanicoelettriche sono illustrate nella FIG. 10. Con i piezofilm possono essere fabbricati anche elementi laminati. In questo caso una flessione (in modo analogo alle strisce di bimetallo nei termostati) può essere prodotta in risposta a una differenza di potenziale applicata, tale da far dilatare la parte superiore del film e da far contrarre la parte inferiore. Sotto l'azione di una differenza di potenziale alternata l'elemento vibrerà allora come l'ala di un colibrì (FIG. 10c).

Il piezofilm può essere utilizzato anche per rivelare la radiazione termica. Quando l'energia termica è assorbita dal PVDF, vi è una corrispondente crescita della temperatura del film che varia il proprio volume e produce, per effetto pi-

roeletrico un segnale elettrico.

Fabbricazione del piezofilm. Inizialmente il PVDF viene prodotto nella configurazione non polare α e dopo il trattamento di polarizzazione circa il 50% del PVDF si trova allo stato cristallino (forma β), mentre il restante 50% rimane allo stato amorfo (forma α). L'elevata risposta piezoelettrica è associata alla forma polare β in cui gli atomi idrogeno e fluoro sono disposti in modo da produrre il massimo momento di dipolo per cella unitaria.

I processi produttivi possono includere più stadi, quali, ad esempio, l'orientazione meccanica per estrusione e un trattamento di po-

larizzazione sotto l'azione di campi elettrici. Il prodotto risultante, contenente cristalliti in cui predomina la forma β , esibisce una polarizzazione netta che dà luogo all'attività piro- e piezoelettrica.

L'attività piezoelettrica è direzionale perché i materiali piezoelettrici sono anisotropi e le loro proprietà elettriche, meccaniche ed elettromeccaniche differiscono a seconda della direzione di applicazione dell'eccitazione elettrica e meccanica. La scelta di un particolare spessore dipende dall'applicazione: i piezofilm sono disponibili negli spessori standard di 6, 9, 16, 28, 52, 110 μm ; film più spessi (da 500 a 750 μm) servono per applicazioni speciali.

Il film destinato al trattamento di polarizzazione viene generalmente rivestito su uno o su entrambi i lati con alluminio, cromo, nickel, argento o altro metallo per elettrodi, allo scopo di realizzare un buon contatto elettrico con il film di PVDF e consentire il movimento delle cariche elettriche, che si generano sulla superficie del piezofilm. I rivestimenti (gli elettrodi) vengono applicati con la tecnica della deposizione sotto vuoto. In taluni casi vengono anche utilizzate vernici, nastri, fogli conduttori e, ultimamente, polimeri elettroconduttori. Durante la deposizione sotto vuoto si utilizzano delle maschere per ottenere configurazioni elettrodiche complesse. Per tali scopi si ricorre anche alle tecniche di attacco ottico e di schermatura selettiva.

Applicazioni dei trasduttori piezoelettrici PVDF. Gli impieghi dei materiali piezoelettrici plastici sono innumerevoli e vanno dall'ingegneria dei materiali ai controlli

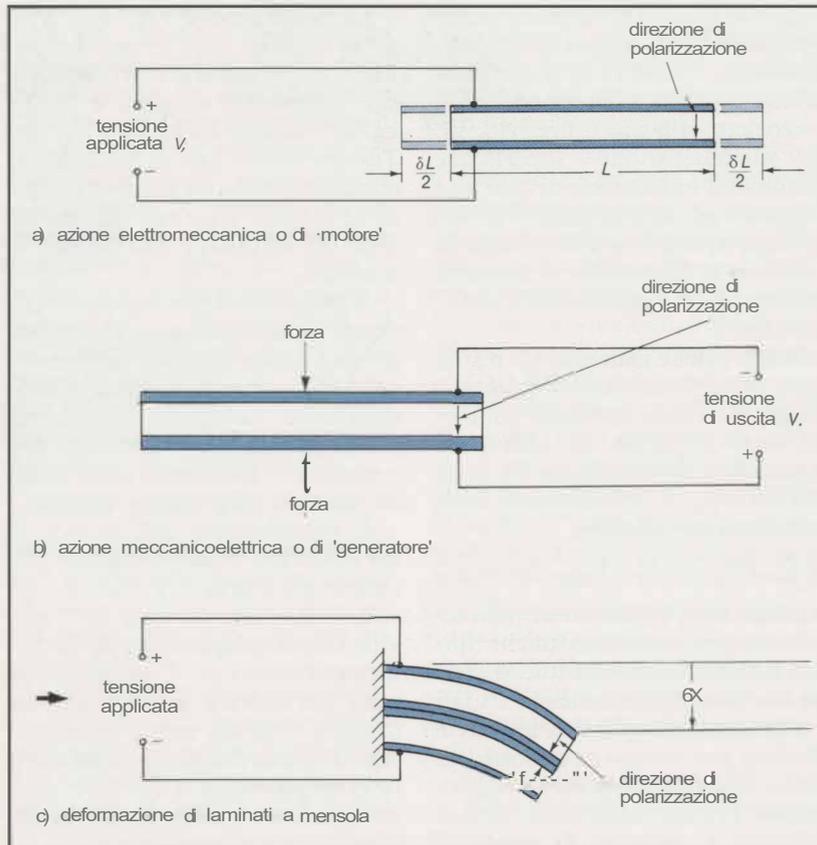


Fig. 10 Azioni piezoelettriche in un piezofilm: a) azione elettromeccanica o di 'motore' che si verifica applicando una tensione di opportuna polarità a un foglio di piezofilm che diventa più sottile e si allunga da L a $L + \delta L$; b) azione meccanico-elettrica o di 'generatore', quando una forza esterna produce deformazioni di compressione o trazione che fanno variare la densità di carica superficiale del materiale, così da far comparire una differenza di potenziale agli elettrodi. L'applicazione di forze alternate produce una tensione alternata; c) deformazione di laminati a mensola che con l'applicazione di tensione agli elettrodi danno un'azione meccanica di flessione.

non distruttivi, in fisica, in elettroacustica, in medicina e così via. Per le loro proprietà e caratteristiche essi sono complementari ai piezoelettrici ceramici. Fra le utilizzazioni si ricordano: microfoni, cuffie stereofoniche, altoparlanti per alte frequenze, generatori di toni, modem acustici, sonar (i piezofilm hanno un'impedenza acustica molto vicina a quella dell'acqua), sistemi anticrostazione, dispositivi per ottica adattiva.

I trasduttori di pressione sono stati utilizzati per realizzare commutatori di posizione, calibri, accelerometri, rivelatori di impatto, misuratori di flusso e celle di carico. Altri trasduttori sono stati sviluppati per applicazioni in controlli non distruttivi, per applicazioni biomedicali: diagnostica, rivelatori di apneusi per neonati, sensori piezoelettrici (FIG. 11).

Elementi bimorfi o multimorfi di piezofilm sono in grado di sviluppare elevate flessioni a seguito di tensioni relativamente basse. Applicazioni di piezofilm come elementi flettenti o vibranti includono microventilatori e otturatori.

VETRI METALLICI

I metalli amorfi detti anche metalli vetrosi o vetri metallici sono leghe metalliche solide con struttura amorfa. Si ottengono raffreddan-

Raffreddando, invece, una massa 'metallica' fusa - ad esempio una lega di ferro - si può originare un solido cristallino (metallo ordinario) o un solido amorfo (metallo vetroso) a seconda della velocità di raffreddamento. Per velocità consuete si ottiene un solido ordinario; per velocità eccezionalmente alte, dell'ordine di 10^6 °C/s, si origina metallo vetroso.

I metalli vetrosi così ottenuti hanno proprietà simili a quelle sia dei vetri che dei metalli. Sono isotropi, duttili e tenaci con caratteristiche meccaniche molto spinte: ad esempio, i carichi di snervamento possono raggiungere valori dieci volte superiori a quelli dei migliori acciai. Hanno ridotta forza coercitiva, elevata permeabilità, ridotte perdite di potenza con basso ciclo di isteresi.

Differente, nei metalli amorfi rispetto ai cristallini di uguale composizione chimica, è anche l'andamento del valore della resistività elettrica al variare della temperatura. Nei metalli ordinari la resistività aumenta all'aumentare della temperatura. Nei metalli amorfi la resistività - superiore di circa dieci volte a quella del metallo di uguale composizione chimica - non varia apprezzabilmente al variare della temperatura: è pertanto possibile costruire resistenze campione e

sendo presenti, fra l'altro, impurezze localizzate al bordo del grano.

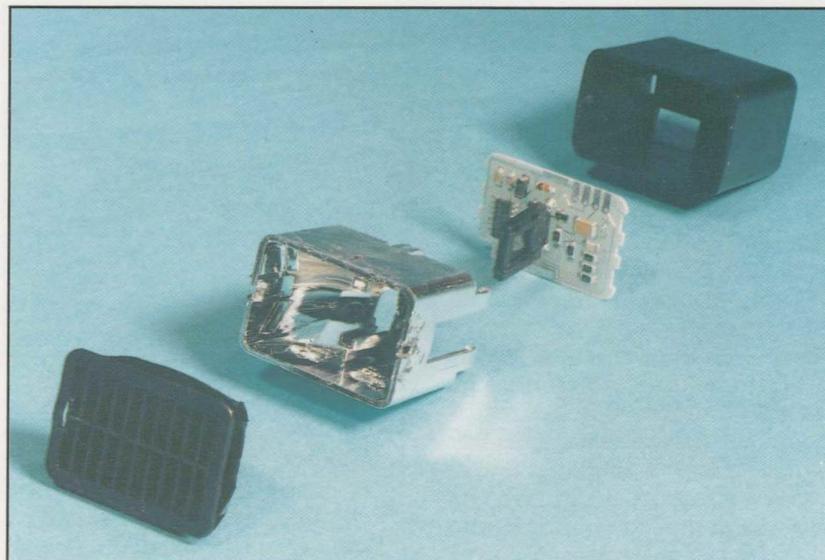
Risolti i problemi di tipo generale (stabilità nel tempo, ottimizzazione dell'induzione di saturazione ecc.) restano ancora da superare quelli legati alla elevata sensibilità agli sforzi meccanici da parte delle leghe amorfe, i problemi del taglio dei nastri, ai ridotti spessori e dimensioni dei nastri. Un'ultima considerazione riguarda i costi: agli attuali assi volumi produttivi, una lega amorfa di tipo tradizionale costa circa 40 dollari al chilogrammo, ma si prevede che il prezzo dovrebbe dimezzarsi in seguito a una domanda sostenuta su scala mondiale.

Per la produzione dei vetri metallici esistono vari metodi: ad esempio, per 'ipertempra' da fase liquida su tamburo rotante, con la quale si ottengono nastri continui di spessore compreso fra 20 e 60 μm e larghezze variabili fra qualche millimetro e parecchi centimetri (fino a un massimo di circa 25 cm) (FIG. 12); altrimenti, possono essere ottenuti per rapida evaporazione, con trattamenti laser superficiali, con sputtering e così via. Un solido amorfo può anche essere ottenuto irraggiando un metallo cristallino con particelle ad alta energia, tali da distruggere il reticolo degli atomi. È possibile otte-

Fig. 11 Sensore piezoelettrico mediante le proprietà piezoelettriche del film di PVDF (Siemens).

do molto rapidamente (milioni di gradi al secondo) dalla fase liquida delle leghe metalliche e hanno proprietà che sono una felice sintesi di quelle dei metalli e di quelle dei vetri. Sono isotropi, duttili, e tenaci con caratteristiche magnetiche, elettriche, meccaniche e chimiche straordinarie. Vaste le applicazioni industriali.

Nelle sostanze solide può accadere che, durante il raffreddamento dalla fase liquida, gli atomi presenti senza ordine nella massa fusa non riescano, per mancanza di tempo, a raggiungere le posizioni reticolari, bloccandosi in posizioni non ordinate e dando così origine a un solido amorfo, cioè non cristallino. È quanto avviene normalmente per i vetri tradizionali dove la vetrificazione è dovuta alla elevata viscosità dei fusi vetrogeni ed alla conseguente bassa velocità di cristallizzazione nelle ordinarie condizioni di raffreddamento.



componenti le cui prestazioni non peggiorano al crescere della temperatura. Variando la composizione della lega amorfa si può ottenere che la resistività diminuisca all'aumentare della temperatura. La conducibilità termica è elevata e la resistenza alla corrosione aumenta, spesso, drasticamente non es-

mere anche polveri amorfe che devono poi essere successivamente compattate con tecniche opportune (si veda in S&T 86-87 l'articolo di Dugdale S. J., Pavuna D., Rhodes Ph., *Vetri metallici: proprietà e applicazioni*).

I più comuni vetri metallici sono leghe amorfe di due tipi:

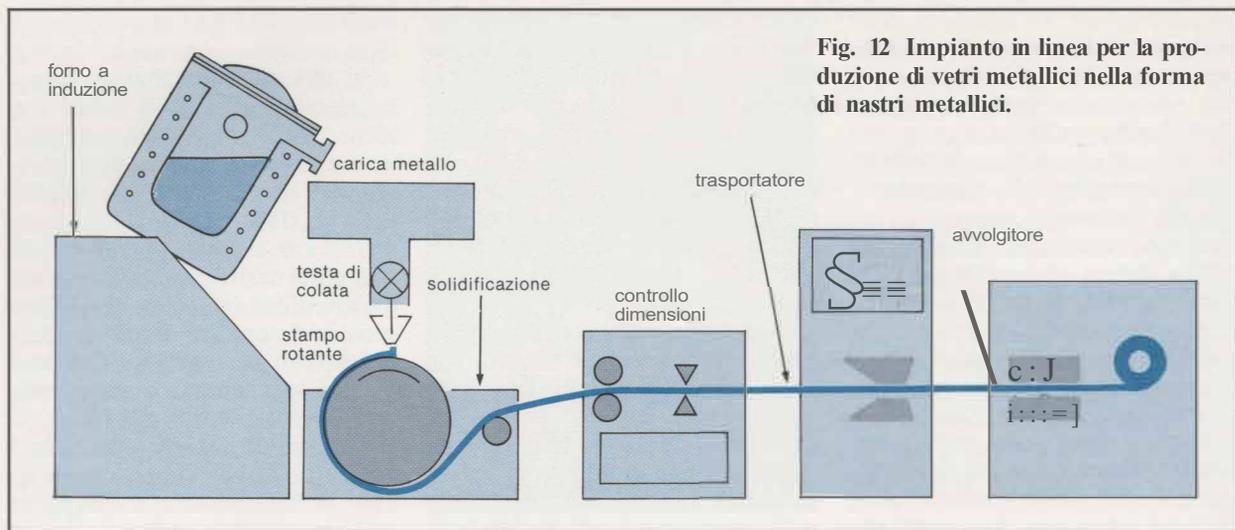


Fig. 12 Impianto in linea per la produzione di vetri metallici nella forma di nastri metallici.

- leghe costituite da un metallo di transizione, o da un metallo nobile, e da un metalloide, per esempio, $Fe_{80}B_{20}$ o $Au_{15}Si_{25}$;
- leghe costituite da due metalli di transizione, per esempio, $Ni_{60}Nb_{40}$ oppure $Cu_{66}Zr_{34}$.

Alcuni vetri metallici recentemente sviluppati hanno composizione ancora più complessa.

Si distinguono tre grandi classi di leghe ferromagnetiche dolci di interesse applicativo:

- leghe ad alta induzione (tipo: Fe-B-Si-C);
- leghe ad alta permeabilità (tipo: Fe-Ni-Mo-B);
- leghe a magnetostrizione nulla (tipo: Co-Fe-Si-B).

Le applicazioni sono molteplici soprattutto legate alle inusuali proprietà magnetiche. Le più importanti sono sicuramente quelle elettrotecniche: nei trasformatori di distribuzione a 50-60 Hz e 25-500 kVA con nucleo di leghe ad alta induzione, nei motori elettrici, nei separatori magnetici. Utilizzando i materiali amorfi al posto del lamierino convenzionale di Fe-Si a grani orientati, le perdite nel ferro dei trasformatori vengono ridotte del 60-70%, consentendo grandi risparmi energetici.

L'elevata permeabilità, l'alta resistività e resistenza all'usura consentono di realizzare testine fonografiche per registratori e magnetometri ultrasensibili.

Un particolare tipo di sensori di campi magnetici che utilizzano le leghe amorfiche, si basa sull'effetto Hall straordinario. Se una corrente fluisce lungo una pellicola sottile, l'applicazione di un campo ma-

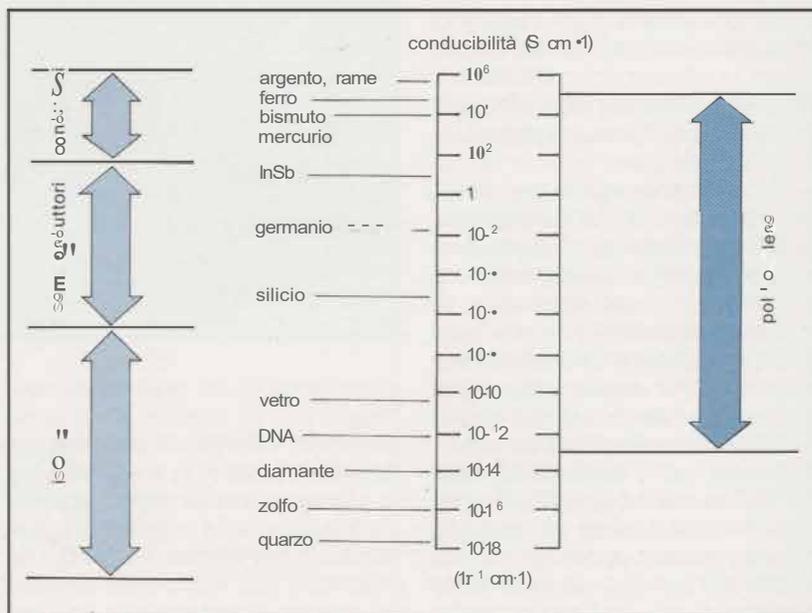
gnetico genera una differenza di potenziale perpendicolare tanto alla corrente quanto al campo. Nei materiali ferromagnetici l'effetto viene detto straordinario in quanto la differenza di potenziale è molto maggiore che nei normali metalli.

La sensibilità agli sforzi del vetro metallico è elevata: l'energia meccanica viene convertita in energia magnetica o viceversa con un'efficienza elevata, a volte superiore al 70% ed è possibile realizzare idrofoni compatti e rugosi con efficienze superiori a quelle dei materiali piezoceramici oggi così ampiamente utilizzati.

Le caratteristiche meccaniche e magnetiche dei vetri metallici sono di grande interesse per realizzare trasduttori di forza e pressione. Sensori di vibrazioni a vetri metallici per automobili e macchine industriali sono oggetto di studio.

A tutt'oggi, uno dei maggiori utilizzi commerciali dei metalli amorfi è costituito dai fogli per brasatura, in cui leghe eutettiche a base di nickel, nickel-palladio erano stanno sostituendo molti costosi materiali tradizionali per brasatura con elevati tenori d'oro e argento. I primi fogli per brasatura amorfi erano leghe di nickel, boro e silicio. Successivamente furono realizzati fogli per brasatura a base di leghe nickel-palladio, sviluppati per applicazioni critiche ad alta temperatura nella giunzione di acciai, acciai inossidabili e superleghe. Il più recente gruppo di fogli per brasatura è quello delle leghe a base di rame, che sono state sviluppate per brasatura a bassa temperatura e per sostituire le tradizionali leghe ad alto tenore di argento. In generale questo nuovo tipo di leghe risulta non solo meno costoso, ma realizza una giunzione

Fig. 13 Confronto fra la conducibilità tra vari materiali e poliacetilene.



più resistente degli altri materiali.

I vetri metallici sono pure utilizzati come efficienti sistemi antifurto, ad esempio nei grandi magazzini. Il vantaggio delle strisce amorphe è che esse non hanno una struttura cristallina, cosicché la piegatura non produce variazioni nella distorsione del campo magnetico. Un altro vantaggio delle strisce amorphe è che il tipo di distorsione che esse producono è lo stesso non solo nell'ambito dei dispositivi prodotti da un certo nastro ma anche in quello di dispositivi provenienti da nastri differenti.

Con i vetri metallici sono stati pure costruiti efficienti filtri anti-disturbo per computer.

Fig. 14 Le unità monomeriche si uniscono per formare le catene dei polimeri, la cui caratteristica principale è data dai legami singoli e doppi alternati che producono una configurazione elettronica adatta al drogaggio; sotto, i monomeri e una catena di poliacetilene non drogato confrontata con una catena di poliacetilene con drogaggio p con carica positiva delocalizzata che gli consente di condurre corrente con valori tipici dei metalli. Gli elettroni sono diffusi sullo scheletro del polimero in una 'nuvola elettronica' lontano dagli anioni droganti. La differenza fra legame doppio e semplice si attenua presso il drogante (tratteggiato).

POLIMERI ELETTROCONDUTTORI

I metalli puri e le leghe metalliche, sono generalmente buoni conduttori di elettricità e di calore, mentre vetri, legno, gomme, plastiche (polimeri sintetici in genere) appartengono - o meglio appartenevano - alla categoria degli isolanti (FIG. 13). Ricerche condotte a partire dagli anni Sessanta hanno infatti dimostrato che è possibile produrre, oltre ai materiali polimerici isolanti, anche polimeri conduttori come i metalli ordinari, detti 'polimeri elettroconduttori' o 'metalli sintetici'.

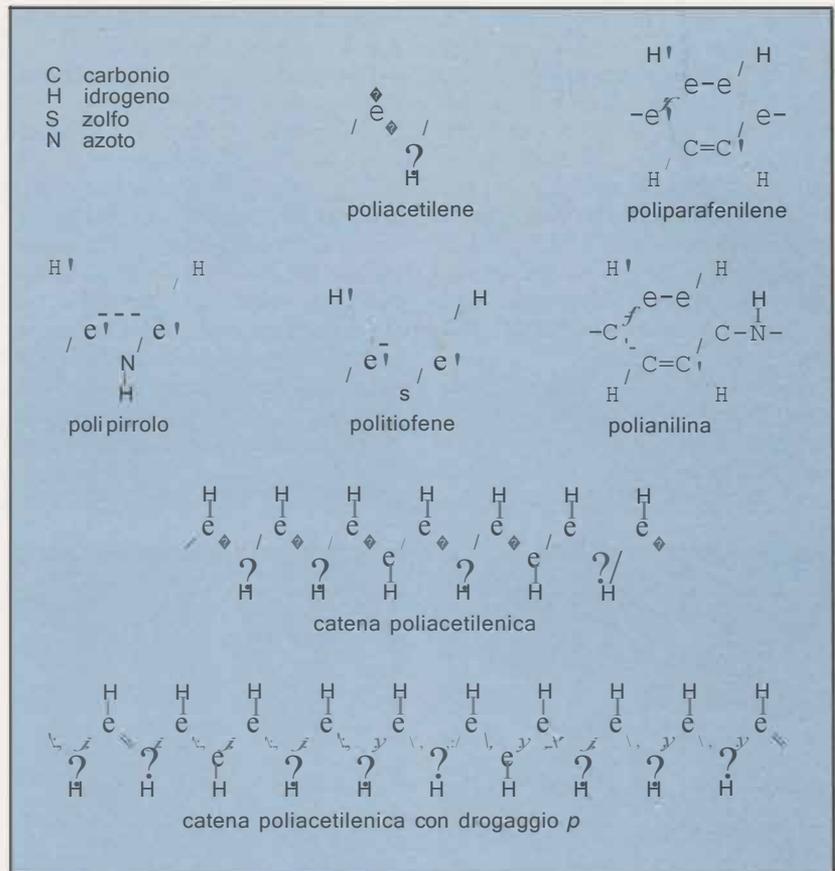
Caratteristica comune a tutti i polimeri organici conduttori è di contenere sistemi alternati di doppi o tripli legami disposti in modo da permettere un cammino di delocalizzazione degli elettroni π . Tali polimeri posseggono struttura anisotropa e possono essere considerati come sistemi 'quasi monodimensionali'. La maggior parte dei fenomeni associati agli elettroni π sono legati alla struttura quasi

1-D di questi sistemi. Il polimero diviene conduttore quando viene drogato con molecole organiche o inorganiche.

Nei polimeri drogati il passaggio di corrente si verifica principalmente secondo il moto intramolecolare del portatore di carica, il quale è generato dalla presenza del drogante. I polimeri di FIG. 14, nello stato isolante mostrano in generale valori di conducibilità elettrica compresi tra 10^{-12} e 10^{-15} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$; valori più elevati, fino a 10^5 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ si possono invece ottenere allorché tali materiali vengono sottoposti all'azione di particolari agenti droganti.

Nel caso dei semiconduttori

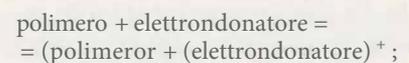
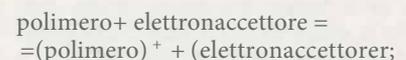
prietà conduttrici di tipo n (negativo) si ottengono per drogaggio con elettroni-donatori come i metalli alcalini. La relazione fra la molecola di agente drogante e il substrato è diversa nei semiconduttori classici e nei polimeri. Drogare il silicio, ad esempio, comporta che alcuni atomi di silicio vengano effettivamente sostituiti da atomi con un numero maggiore o minore di elettroni. Nel caso dei polimeri conduttori le molecole dell'agente drogante non prendono il posto di alcuno degli atomi del polimero; il loro contributo consiste semplicemente nell'iniettare o sottrarre elettroni al sistema. Si forma in questo modo un legame elettrosta-



inorganici tradizionali gli agenti droganti vengono introdotti nei materiali base in quantità minime, dell'ordine delle parti per milione e normalmente non modificano in modo sostanziale le loro caratteristiche strutturali; nel caso dei polimeri organici il livello di drogaggio può arrivare alle decine per cento (molari) con effetti consistenti sulla struttura e sulle proprietà fisico-chimiche.

Tipiche sostanze droganti che danno luogo a polimeri conduttori di tipo p (positivo) sono I_2 e AsF_5 , elettroni-attrattori, mentre pro-

tico in genere definito 'legame a trasferimento di carica' la cui reazione è così schematizzabile:



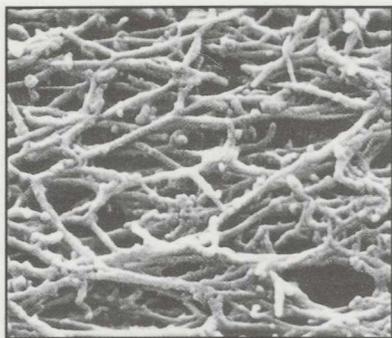
Il livello del drogaggio determina il valore della conducibilità elettrica (FIG. 15). È possibile quindi variare in modo continuo il valore della conducibilità di questi materiali su un intervallo di $5 \div 12$ ordini di grandezza. Il processo di

drogaggio può essere effettuato sia per via chimica che per via elettrochimica in maniera quasi sempre reversibile. I fattori determinanti nella realizzazione di sistemi polimerici conduttori sono:

- 1) il potenziale di ionizzazione del polimero;
- 2) il potenziale di ionizzazione della specie drogante;
- 3) il grado di possibile delocalizzazione della carica sul polimero;
- 4) il grado di ordine e di perfezione strutturale delle catene polimeriche;
- 5) la morfologia del materiale.

I primi due fattori determinano la facilità con la quale può realizzarsi il trasferimento di carica tra catena polimerica e agente drogante; il terzo determina il cammino percorribile dalla carica generata sul polimero, contribuendo a ciò anche il fattore indicato al punto 4); l'ultimo determina la facilità con cui la specie drogante può interagire con il polimero e l'estensione dell'interazione. Purezza chimica e regolarità strutturale influenzano la lunghezza di coniugazione e quindi la mobilità dei portatori di carica nel materiale.

Accanto alle modificazioni delle proprietà ottiche ed elettriche, il drogaggio induce notevoli modificazioni nella struttura e proprietà meccaniche di questi materiali.



caso del polipirrolo sono stati preparati manufatti di carta, o di stoffa, impregnati di polipirrolo altamente conduttore e stabile a sollecitazioni chimiche e meccaniche. Il *poliacetilene* è invece instabile all'aria per la presenza di ossigeno (FIG. 16).

I polimeri elettroconduttori sono già oggi utilizzati nella produzione di innovativi dispositivi e manufatti quali accumulatori ricaricabili di piccole dimensioni, schermi elettromagnetici, dispositivi anticorrosione, sensori, film a trasparenza e riflessione ottica variabile; sono in fase di studio attuatori, display ottici ed elementi attivi per elettronica molecolare. Per ora non è invece possibile utilizzare i polimeri elettroconduttori per il trasporto di elettricità.

L'applicazione più nota è la *batteria ricaricabile* della Bridgestone Corporation e della Seiko Electronics Parts che hanno messo a punto congiuntamente una batteria a bottone ricaricabile con un elettrodo di polianilina e uno di litio metallico già in commercio in Giappone dal 1989. La batteria ha una capacità pari a tre volte quella di analoghe batterie ricaricabili al litio e una tensione da due a tre volte maggiore di quella delle batterie nickel-cadmio. La BASF e la Varta Batterie stanno sperimentando una batteria ricaricabile flessibile



servazione). Variano in tali casi il colore e/o la resistenza elettrica del polimero utilizzato.

Nel politiofene e nella polianilina il cambiamento di colore è provocato dall'applicazione di un potenziale elettrico che provoca un drogaggio reversibile. Come dispositivi di visualizzazione o di oscuramento, pellicole molto sottili di polimero incorporate in un elettrolita solido incolore e inserite tra due lastre di vetro, consentono di regolare la quantità di luce trasmessa semplicemente variando il potenziale applicato. Analogamente potranno essere creati display ottici in sostituzione di quelli a cristalli liquidi oggi prodotti.

Per gli *schermi elettromagnetici* vengono oggi impiegate soprattutto materie plastiche con cariche di metalli o di carbonio e i polimeri conduttori possono essere proposti come sostitutivi dei materiali tradizionali.

In *elettronica*, i polimeri drogati sono stati sperimentati nei transistori, nelle piste conduttrici di circuiti stampati di nuova concezione e per sostituire giunzioni a semiconduttore convenzionali: ma per ora le loro prestazioni sono inferiori a quelle dei materiali di uso corrente. Per le loro proprietà ottiche, i polimeri conduttori potranno essere utilizzate in futuro nei calcolatori ottici.

Fig. 16 Le fibre d'una pellicola di polimero si allineano 'stirandole', migliorando la conducibilità nella direzione di stiro. Nelle fotografie al microscopio elettronico la struttura del poliacetilene, rappresentato a sinistra tale e quale; a lato, conduttivo drogato con iodio ottenuto con metodi tradizionali e conduttività di 200 S cm^{-1} e, come nuovo poliacetilene drogato allo iodio con conduttività di 10000 S cm^{-1} .

Proprietà fisico-chimico-meccaniche e applicazioni. I polimeri conduttori uniscono le proprietà tecnologicamente rilevanti delle materie plastiche a qualcuna di quelle dei metalli, come lavorabilità a basso costo energetico, grande resistenza meccanica, proprietà altamente anisotrope, bassa densità, alta conducibilità elettrica. Diventa quindi giustificata la classificazione di questi materiali come *metalli sintetici* od *organici*.

I polimeri drogati aventi elevata stabilità chimica sono soprattutto il polipirrolo e la polianilina. Nel

con gli elettrodi fatti, rispettivamente di pellicole di litio metallico e di polipirrolo. Uno dei modelli sperimentali, che ha la superficie di una cartolina postale e uno spessore di mezzo centimetro, fornisce una tensione di 3 volt e può essere piegato come carta.

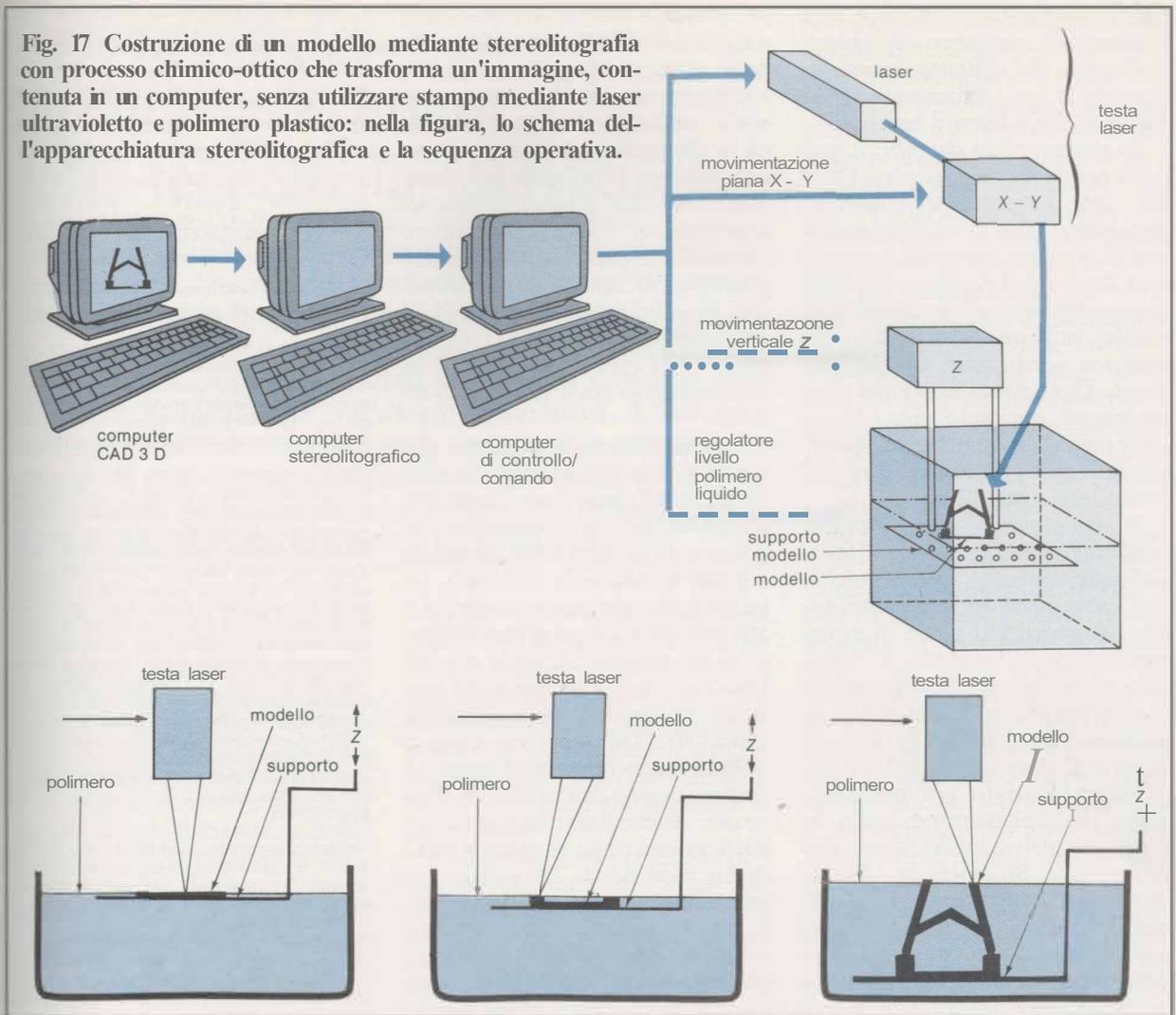
Si possono realizzare *sensori chimici* atti a rivelare variazioni di temperatura (surgelati, prodotti deperibili, medicinali, vaccini e così via) o presenza di particolari inquinanti che agiscono come droganti (ad esempio quelli emessi da cibi in non perfetto stato di con-

Variando la differenza di potenziale applicata, alcuni polimeri elettroconduttori possono assorbire o disassorbire un particolare drogante da una soluzione: così facendo tali polimeri si allungano o si accorciano e si possono pertanto realizzare particolari *attuatori*.

Anche nel corpo umano i polimeri conduttori potranno avere un ruolo per le *applicazioni biomediche*. Ad esempio, per realizzare protesi nervose e dispositivi a rilascio controllato di farmaci.

Alcune ricerche hanno già previ-

Fig. 17 Costruzione di un modello mediante stereolitografia con processo chimico-ottico che trasforma un'immagine, contenuta in un computer, senza utilizzare stampo mediante laser ultravioletto e polimero plastico: nella figura, lo schema dell'apparecchiatura stereolitografica e la sequenza operativa.



sto e stanno sviluppando applicazioni in *elettronica molecolare*, riguardanti 'memorie molecolari' su calcolatori elettronici, 'interruttori molecolari' e così via, al fine di poter immagazzinare l'informazione in ciascuna molecola, concentrando in uno spazio molto ristretto un'enorme quantità di dati.

In conclusione, il campo delle potenziali applicazioni dei polimeri conduttori è molto ampio, ma ancora ai primi stadi del suo sviluppo: solo pochi dispositivi hanno raggiunto la maturità industriale. Il maggior ostacolo all'affermazione industriale dei polimeri elettroconduttori per molte applicazioni è costituito dall'instabilità chimica agli agenti atmosferici, anche se si registrano continui progressi nella sintesi di materiali stabili.

Si ritiene comunque che nei prossimi anni, grazie alla intensa attività di ricerca universitaria e industriale, le applicazioni dovrebbero subire una rapidissima espansione.

STEREOLITOGRAFIA

La stereolitografia è un processo chimico-ottico che consente di trasformare un'immagine, residente su computer, in un modello solido in tre dimensioni senza l'utilizzo di stampi. Un fascio di luce ultravioletta monocromatica e coerente, generato da un laser pilotato da computer, viene inviato su una soluzione liquida di un particolare polimero plastico (un foto-polimero) o su polveri polimeriche in grado di solidificare localmente per esposizione a radiazione elettromagnetica di particolare lunghezza d'onda e intensità.

Il fascio laser scansiona una superficie piana di soluzione che polimerizza, solidificando istantaneamente. Generata la prima superficie solida il cui spessore è dell'ordine del decimo di millimetro, inizia un'altra scansione su una superficie adiacente alla prima. La seconda superficie solidificata aderisce allo strato inferiore. Ripetendo la scansione via via ad altezze crescenti, si forma il modello

tridimensionale solido che cresce nella soluzione liquida: esso è l'esatta copia di quello residente su computer. La riproduzione avviene senza la necessità di ricorrere a stampi e in tempi brevi rispetto a quelli necessari con le tecniche tradizionali. Il modello solidificato viene estratto dal bagno liquido, pronto per essere utilizzato per prove e dimostrazioni (FIG. 17).

I passi per la realizzazione del modello solido sono i seguenti:

1) *disegno del modello*: il primo passo per ottenere il modello con la stereolitografia è la realizzazione del disegno dell'oggetto da riprodurre su un sistema CAD 3D. L'immagine del CAD (*Computer Aided Design*) può essere costruita come un solido o una superficie in cui vengono definiti spessori e dettagli interni. L'immagine viene orientata sullo schermo in una posizione che possa facilitare la costruzione del modello nel bagno polimerico. Poiché con tale processo il modello viene costruito strato dopo strato, partendo dalla

superficie inferiore, occorre una struttura di supporto, all'interno del bagno, che sostenga il modello durante la sua realizzazione e lo faccia traslare verso il basso;

2) *preparazione dei dati*: il modello software del sistema CAD 3D viene trasferito al computer stereolitografico dove viene suddiviso in strati molto sottili. Lo spessore degli strati è selezionato dall'operatore ed è generalmente più sottile laddove è richiesta una maggior accuratezza di riproduzione. Ogni strato viene poi rappresentato mediante una matrice vettoriale che sarà utilizzata dal sistema di guida e focalizzazione del fascio laser (FIG. 17);

3) *realizzazione del modello mediante stereolitografia*: il fotopolimero utilizzato è contenuto in una vasca dove sono presenti anche i supporti e il piano di movimentazione del modello. Il fascio laser viene focalizzato in prossimità del supporto: inizia allora la scansione dello strato da polimerizzare. Il supporto su cui si è depositato lo strato polimerizzato, viene poi abbassato e inizia la scansione del secondo strato che polimerizza. Si genera così il modello, strato dopo strato. La movimentazione del supporto e la scansione vengono regolati da un computer che provvede anche a mantenere costante il livello di polimero nel bagno. Dopo completato, il modello viene estratto dalla vasca, rimossa la struttura di supporto e posto in una camera di indurimento;

4) *indurimento*: poiché la durezza meccanica del materiale che si ottiene con il processo di stereolitografia non è elevata, è necessario procedere a un successivo trattamento di indurimento mediante luce ultravioletta di elevata intensità. Il tempo di esposizione varia da poche decine di minuti ad alcune ore a seconda delle dimensioni e della geometria del modello.

Le prestazioni del procedimento stereolitografico dipendono dalla potenza del laser utilizzato (attualmente si usa un laser elio-cadmio da 20 mW), dal sistema di scansione, dal sistema ottico di focalizzazione e dal tipo di fotopolimero utilizzato. Le dimensioni degli oggetti che possono essere realizzati mediante processi stereolitografici dipendono dalle dimensioni del bagno polimerico e dalla caratteristiche del sistema ottico. Oggi le dimensioni massime realizzabili sono circa 250 x 250 x 250 mm.

Per ottenere modelli di dimensioni maggiori si incollano fra di loro le parti ottenute col processo di stereolitografia, ma sarà presto possibile realizzare modelli di dimensioni più grandi. La fedeltà di riproduzione è influenzata dalla precisione del sistema ottico di puntamento, focalizzazione e scansione. È possibile raggiungere precisioni di riproduzione dell'ordine di $\pm 0,13$ mm sul piano X-Y per superfici di 250 x 250 mm e di circa $\pm 0,2$ mm lungo l'asse Z su un modello di circa 100 mm di altezza.

La velocità di produzione del modello dipende soprattutto dall'energia del fascio laser. Sono allo studio sistemi stereolitografici con potenza circa dieci volte superiore a quelli attualmente utilizzati. La velocità di scansione varia da 0,1 a 500 mm/se il tempo di realizzazioni di un modello dipende poi dal grado di pieno e di vuoto del modello stesso. Per un modello 250 x 250 x 250 mm con circa il 50% di grado di vuoto il tempo di realizzazione è dell'ordine di alcune ore. Anche il trattamento di solidificazione dopo la realizzazione di un modello di 250 x 250 x 250 mm richiede tempi dell'ordine delle ore. La superficie per installare un sistema completo di stereolitografia è solo di 2 m², mentre il costo attuale è di circa 120 000 dollari.

La possibilità di riprodurre direttamente da computer modelli tridimensionali consente notevoli vantaggi, fra cui l'assenza di stampi e la riduzione a poche ore o giorni dei tempi per produrre modelli. Recenti studi e sperimentazioni, infine, hanno dimostrato che è possibile realizzare modelli anche in metallo utilizzando particolari soluzioni di sali metallici in sospensione.

CLAUDIO ZAROTTI

Bibliografia:

MATERIALI A MEMORIA DI FORMA: Zarotti C., in *Progettare*, n. 105, febbraio (1989); Zarotti C., in *Progettare*, n. 104, gennaio (1989); Riva G., *Stabilizzazione di leghe NiTi per applicazioni biomediche*, Tesi di laurea, Università degli Studi di Milano, Facoltà di Scienze matematiche, fisiche e naturali (1987-88); Airoidi G., Bellini G., Di Francesco C., in *J. Phys. F., Mer. Phys.*, 14, p. 1983 (1984); Airoidi G., Parrini L., in *Arch. On. e Reum.*, 94, fase. I (1981); Buehler W. J., Gilfrisch J. V., Viley R. C., *Effects of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition Ti-Ni*; Barsch G., Krumhansl J., Tanner L., Wutting M., in *Scr. Met.*, 21, p. 1257 (1979); Nagasawa A., Enami K., et al., *Reversible shape memory effect*, in *Scripta Metall.*, 8, p. 1055 (1974).

FLUIDI ELETTROREOLOGICI: Zarotti C., in *Progettare*, n. 113, marzo (1990); Zarotti C., in *Progettare*, n. 117, febbraio (1990); Rossides S. D., Bali

J., *Electro-rheological fluids*, British Aerospace PLC Dynamics Group Bristol Division DCAF 090952; Stevens N. G., Sproston J. L., Stanway R., *On the mechanical properties of electro-rheological fluids*, in *J. of Applied Mechanics*, 54, pp. 456-8, June (1987); Hideyuki Uejima, *Dielectric Mechanism and rheological properties of electrofluids*, in *Japanese J. of Applied Physics*, 11, n. 3, marzo (1972); Klass D. L., Martinek T. W., *Electroviscous fluids. II - Electrical properties*, in *J. of Applied Physics*, 38, n. 1, gennaio (1967); Winslow W. M., in *J. of Applied Physics*, 20 p. 1137 (1949); Winslow W. M., in U.S. n. 2417850 (1947).

MATERIAL PIEZOELETTRICI (PLASTICI): Zarotti C., in *Progettare*, n. 109, giugno (1989); Zarotti C., in *Progettare*, n. 108, maggio (1989); Zaroui C., in *Progettare*, n. 107, aprile (1989); *Kynar piezo film*, technical manual, Pennwalt; Pedoni A., Assente R., et al., *Multisensor piezoelectric polymer insole for pedobarography*, in *Ferroelectrics*, 60, pp. 163-174 (1984); Solvay & Cie, *Films piézoélectriques en poly(uorure de vinylidène)*.

VETRI METALLICI: Zarotti C., in *Progettare*, n. 114, novembre (1989); Zaroui C., in *Progettare*, n. 113, ottobre (1989); Alexander N. et al., *Amorphous alloys for distribution transformers: design consideration and economic impact*, IEEE Trans. on Power Delivery, voi. PWRD-2, n. 2, aprile (1987); *Allied, Metglass solders: reference guide for die-bonding applications*; Pinamneni S., Solomon D. A., *Rapidly solidified soft solder and manufacturing technology*, IEEE Trans. on Component, hybrids and manufacturing technology, IEEE Trans. on Component, hybrids and manufacturing technology voi. CHMT-9, n. 4, dicembre (1986); Tan K. S., Bose D., *Rapidly solidified solder foil for die attachment application*, in *Solid state technology*, voi. 26 (2), p. 115, aprile (1983); Chaudhari P., Giessen B. C., Turnbull D., *Vetri metallici*, in *Le scienze*, n. 142, giugno (1980).

POLIMERI CONDUTTORI: Richard B. MacDiarmid K. e A. G., *Materie plastiche che conducono l'elettricità*, in *Le Scienze*, n. 236, aprile (1988); Zerbini G., *New perspectives on vibrational spectroscopy in material science, advances in Applied Fourier Transform infrared spectroscopy*, Mackenzie M. W., Wiley, New York (1988); Zerbini G., *Conducting polymers: properties from vibrational spectroscopy*, in *Gazzetta Chimica Italiana*, 117, (1987); Skotheim T. A., *Handbook of conducting polymers*, H. Dekker, voi. I e 2, New York (1986); in *Chemical Week*, p. 38, 5 settembre (1984); Chien J. C. W., *Polyacetylene*, Academic Press, New York (1984); D'Ilario L., *Il comportamento elettrico dei materiali polimerici*, Aui giornate di studio AIM, Bologna, 1-2 marzo (1984); in *Materie plastiche ed elastomeri*, p. 344, giugno (1984); in *Modem Plastics International*, pp. 62 e 66, settembre (1984); in *Materie plastiche ed elastomeri*, pp. 533 e 543, novembre (1983); in *Materie plastiche ed elastomeri*, p. 390, luglio (1983).

STEREOLITOGRAFIA: Brown S. F., *Growing parts from liquid plastic*, in *Popular Science*, p. 131, may (1989); Lavoie F., *Is desktop manufacturing for you?*, in *American Machinist*, pp. 61-63, march (1989); Feeley T., Hill R., Bezdicsek M., *Engineering models: optical fabrication by laser imaging*, in *Industrial laser review*, pp. 15-16, february (1989); Eifler T., *Instant models through stereolithography*, in *Industrial laser review*, pp. 11-13, january (1988); Hull C. W., *Apparatus for production of a three-dimensional object by stereolithography*, US Patent 4,575,330, issued 11 march (1986); Swainson W. K., et al., *Method and media for accessing data in three dimensions* US Patent 4,471,470, issued 11 september (1984); Swainson W. K. et al., *Threedimensionssystem*, US Patent 4,288,861, issued 8 september (1981); Swainson W. K., *Replication manufacture and PCM photofabrication system*, paper presented at the Replication Workshop, MIT, Endicou House, Dedham (Mass.), 23 january (1979); Swainson W. K. et al., *Three dimensional systems*, US Patent 4,078,229, issued 7 march (1978); Swainson W. K., *Method, medium and apparatus for producing three-dimensional figure products* US Patent, 4,041,476, 9 august (1977).

Articoli in S&T 86-87: Dugdale S. J., Pavuna D., Rhodes Ph., *Vetri metallici: proprietà e applicazioni*.