



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"**

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI
XXII CICLO

TECNOLOGIA DELLE STRUTTURE CELLULARI

Candidato:

ing. Alessandro Guglielmotti

Docente Guida/Tutor: Prof. V. Tagliaferri

Coordinatore: Prof. R. Montanari

A.A. 2008/2009

Indice

1. Introduzione.....	5
2. Le schiume poliemriche.....	9
2.1 I solidi cellulari.....	10
2.2 I meccanismi di formazione delle celle.....	13
2.3 Caratteristiche e proprietà dei polimeri espansi.....	19
2.3.1 Proprietà meccaniche e geometriche.....	19
2.3.2 Proprietà termiche.....	27
2.4 Tecnologie di formazione.....	32
2.5 Schiume sintattiche.....	36
2.6 Resine termoindurenti.....	39
2. Le schiume metalliche.....	52
3.1 La storia.....	53
3.2 Produzione di schiume dal metallo liquido.....	55
3.3 Schiumatura da preformati polimerici.....	61
3.4 Metodologie da metallo solido.....	64
3.5 Applicazioni.....	68
3.5.1 Applicazioni strutturali.....	70
3.5.2 Applicazioni funzionali.....	76
3.5.3 Materiali cellulari per decorazione e arte.....	81
4. Materiali e metodi sperimentali.....	83
4.1 Strumentazione relativa alle prove.....	83
4.1.1 Macchina di trazione.....	83
4.1.2 DSC.....	87
4.1.3 Forno.....	91
4.1.4 Martinetti idraulici.....	92
4.1.5 Tornio.....	95

4.1.6 Saldatrice ad elettrodi	97
4.2 Materiali utilizzati per le schiume polimeriche	99
5 Schiume polimeriche di resina epossidica	104
5.1 La schiumatura allo stato solido.....	104
5.2 Individuazione ed ottimizzazione dei parametri di processo per la schiumatura allo stato solido di resina epossidica.....	105
5.2.1 Prove preliminari.....	105
5.2.2 Variazione della temperatura	109
5.2.3 Prova con variazione di velocità.....	112
5.2.4 Prova con variazione di pressione applicata.....	115
5.2.5 Prova con variazione del tempo di tenuta.....	119
5.2.6 Prova con variazione di altezza delle pasticche.....	123
5.2.7 Prove su pasticche più grandi.....	126
5.2.8 prove al DSC.....	128
5.3 Schiumatura allo stato solido di pasticche caricate con vetro allumina e zinco .	129
5.3.1 Provini con rinforzo in allumina	134
5.3.2 Provini con rinforzo in vetro	138
5.3.3 Provini con rinforzo in zinco	142
5.3.4 Confronti	145
5.4 Schiumatura allo stato solido di pasticche nanocaricate.....	148
5.4.1 Confronti tra schiume caricate con vetro e zinco e schiume caricate con MMT	154
5.5 Schiume di epossidica nanocaricata a memoria di forma.....	165
5.6 Schiumatura allo stato solido di resine di epossi-poliestere (EP-PE) riciclata ...	173
5.6.1 Realizzazione provini e metodi di prova.....	173
5.6.2 Ottimizzazione dei parametri di schiumatura per l'epossi-poliestere metallizzata	174
5.6.3 Prove di compressione sull'epossi-poliestere	180

5.6.4 Prove al DSC	184
5.7 Confronti tra schiume di epossidica e di epossi-poliestere nanocaricate	186
5.8 Valutazioni tecnologiche	190
6 Schiume metalliche	195
6.1 Schiumatura con gorgogliatore	196
6.1.1 L'apparato sperimentale	196
6.1.2 La realizzazione del gorgogliatore	197
6.1.3 La Schiumatura.....	199
6.1.4 Prima campagna sperimentale	201
6.1.5 Seconda campagna sperimentale.....	204
6.1.6 Terza campagna sperimentale.....	208
6.2 Schiumatura per infiltrazione in NaCl.....	212
6.2.1 Realizzazione dell'apparato sperimentale.....	212
6.2.3 La Schiumatura.....	214
6.2.4 Test meccanici sulle schiume prodotte per infiltrazione	216
6.3 Piegatura laser di schiume metalliche	219
6.3.1 Piegatura laser di schiume metalliche a celle chiuse	221
6.3.2 Piegatura laser di schiume metalliche a celle aperte	227
7. Conclusioni	239
8. Appendice.....	243
9. Bibliografia.....	270

1. Introduzione

Per le loro proprietà meccaniche, termiche ed acustiche i materiali cellulari costituiscono, oggi, un notevole potenziale nel campo delle strutture leggere nonché in quello dell'assorbimento energetico e nello sviluppo di applicazioni termiche.

Una volta, la porosità nei materiali ingegneristici per applicazioni strutturali era spesso un fattore indesiderato, ma negli ultimi anni ci si è accorti dei suoi benefici, in termini di leggerezza e riduzione dei costi a parità di prestazioni.

Le schiume strutturali si sono diffuse, negli anni passati, nell'industria del trasporto, come materiale di protezione negli imballaggi, per poi espandere il proprio campo di utilizzo all'intera area *automotive*.

L'esigenza della sicurezza attiva e passiva dei veicoli (imbottitura di parti interne per la protezione dei passeggeri e riempimento dei paraurti), implica certamente un aumento di peso del veicolo in contrasto con altri fattori; primo fra tutti, la possibilità di ridurre il consumo di carburante; per questa ragione materiali con basso peso specifico e forte inclinazione ad assorbire grandi quantità di energia hanno ultimamente suscitato particolare interesse. I materiali cellulari presenti in natura sono stati, per diversi anni, riprodotti dall'uomo sotto forma di schiume polimeriche; queste sono caratterizzate da basse densità ma nello stesso tempo da quantità limitate di energia assorbita in deformazione. Oggigiorno, lo sviluppo dei metodi di produzione delle schiume metalliche permette di ottenere un materiale leggero e resistente in grado di assorbire elevate quantità di energia. Il metallo espanso risultante fonde le proprietà che discendono dalla natura della matrice metallica con il comportamento meccanico dovuto alla sua morfologia strutturale. L'importanza che questi materiali assumono richiede una caratterizzazione del comportamento meccanico per venire a conoscenza delle potenzialità e dei loro limiti.

I materiali cellulari, inoltre, stanno ricoprendo un interesse sempre maggiore anche in altri campi di applicazione come ad esempio il settore navale ed aeronautico sia per scopi funzionali che per scopi strutturali in quanto alle elevate caratteristiche meccaniche richieste, si associa sempre una drastica riduzione di peso un connubio che porta ad avere un materiale con elevate proprietà specifiche.

Per queste ragioni, l'attenzione si è focalizzata verso lo studio e sviluppo di materiali polimerici o metallici in schiuma, che combinino alle buone caratteristiche meccaniche un basso peso.

Durante la fase iniziale del seguente studio l'attenzione è stata posta sulla ricerca, all'interno della letteratura scientifica, di sistemi per la produzione di schiume polimeriche, focalizzando l'attenzione in particolare alle resine termoindurenti. È stata introdotta, quindi, una nuova metodologia di schiumatura definita "allo stato solido" che a differenza degli altri sistemi presenti attualmente in commercio risulta essere molto semplice da applicare e non necessita di agenti schiumanti. Nella fase preliminare, quindi, sono stati individuati e ottimizzati tutti i parametri di processo per garantire un prodotto esteticamente e meccanicamente idoneo in schiuma di epossidica o epossi-poliestere. Sulla base dei risultati ottenuti, si è potuto riscontrare che le schiume prodotte attraverso la tecnologia allo stato solido presentavano delle ottime caratteristiche meccaniche paragonabili alle altre schiume rigide presenti in commercio. L'aggiunta di rinforzi quali allumina zinco e vetro in polvere, inseriti all'interno della matrice epossidica, hanno portato, inoltre, ad un notevole aumento delle proprietà meccaniche del prodotto finale ampliandone così i campi di applicazione. Tuttavia aumentando il contenuto di rinforzo, sfortunatamente, aumenta notevolmente il peso della schiuma e ne diminuisce, l'efficienza della schiumatura. Per questo motivo sono state eseguite delle prove di schiumatura su pasticche di epossidica caricata con polvere nanometrica di MMT (Montmorillonite). L'utilizzo della nanocarica permette di ridurre drasticamente il contenuto di rinforzo a parità di performance meccaniche rispetto ai macro o micro rinforzi precedentemente studiati. Allo stesso tempo l'introduzione di una piccola frazione di contenuto di rinforzo evita l'aumento eccessivo del peso della schiuma e non inficia la schiumatura. Perciò attraverso l'utilizzo di nanocariche si tende ad aumentare il rapporto superficie/volume con un beneficio in termini di proprietà meccaniche e leggerezza.

La produzione di schiume mediante l'innovativo metodo di schiumatura allo stato solido ha suscitato grande interesse nel panorama scientifico/industriale. Per questo motivo il lavoro è stato presentato nel progetto presso IUnet (Rete di incubatori universitari per l'avvio di imprese innovativi) al fine di valutare oltre agli aspetti tecnologici anche quelli economico-manageriali con l'obiettivo di trasformare l'idea d'imprenditoria in una nuova realtà industriale attraverso la definizione di un business plan. Il progetto IUnet prevede, inoltre, la partecipazione a due differenti gare la "Start Cup" e la "Call for Ideas" per la valutazione dei migliori progetti industriali con lo scopo di aiutare i vincitori al passaggio da una idea ad una realtà industriale attraverso: business plan, analisi di marketing e supporto tecnico-specialistico per lo sviluppo della linea pilota. Sulla base dei risultati delle gare, quindi, il progetto di schiumatura allo stato solido ha permesso di ottenere un

contratto di un anno per lo sviluppo degli aspetti necessaria per la creazione d'impresa con il sostegno della Filas.

Le sperimentazioni eseguite sulle schiume epossidiche sia nanocaricate che non, hanno mostrato, inoltre, un'altra proprietà interessante. A seguito del processo di schiumatura, la schiuma dapprima risulta essere gommosa (la sua temperatura interna è più alta della Tg), successivamente diventa rigida non appena si raffredda al di sotto della Tg. Questo cambiamento delle proprietà al variare della temperatura è atteso per la maggior parte dei polimeri, ma è stato il punto di partenza per l'individuazione di un'altra peculiare proprietà: la memoria di forma. Ottenuta una schiuma rigida è possibile compattarla a caldo al di sopra della Tg senza danneggiarla al fine di ridurre gli ingombri e, successivamente, sarà possibile farla tornare nella sua configurazione originale attraverso un riscaldamento sopra la Tg.

Le schiume, tuttavia, non esistono solo nel mondo dei polimeri. Notevole interesse all'interno della letteratura scientifica riveste lo studio o lo sviluppo di sistemi di generazione di schiume metalliche con particolare attenzione verso le schiume di alluminio a celle aperte o chiuse. Anche per la produzione di schiume metalliche è stata svolta un'attenta analisi bibliografica per la ricerca dei diversi meccanismi/sistemi di generazione delle bolle al fine di individuare il processo di produzione che a livello economico incidesse il meno possibile sui costi di produzione e di conseguenza al consumatore. Sulla base delle metodologie di produzione, quindi, è stata studiata e sperimentata la tecnica dell'infiltrazione del fuso di alluminio all'interno di grani di sale ("schiumatura per infiltrazione"); tecnologia che permetterebbe una notevole riduzione dei costi di produzione oltre alla possibilità di ottenere pezzi finiti anche di una certa complessità direttamente, senza l'ausilio di lavorazioni successive. Il processo di schiumatura in NaCl non permette, tuttavia, di ottenere strutture porose a bassissima densità con una geometria regolare, infatti, tutti i processi per infiltrazione possono arrivare ad ottenere densità minime di 0.6 g/cm^3 . Per questo motivo per le schiume con densità inferiore, che in commercio sono prodotte con metodi differenti da quello per infiltrazione, è stata verificata la possibilità di utilizzare un metodo di forming innovativo che permettesse di ottenere, a partire da pannelli in schiuma di alluminio, geometrie complesse. Sulla base quindi di tale obiettivo, sono state acquistate due tipologie di schiume della Alulight e della Duocel rispettivamente a celle chiuse e aperte al fine di valutare la fattibilità del forming. I campioni sono stati piegati prima meccanicamente per valutare il massimo livello di piegatura prima del danneggiamento e successivamente è stato utilizzato un laser a diodi che, sfruttando il

gradiente di temperatura lungo lo spessore del campione, genera delle deformazioni termiche con conseguente deformazione del pannello. Le prove condotte a diverse velocità e potenze del fascio hanno permesso di individuare i parametri di processo ottimali per piegare le schiume senza danneggiarle arrivando anche fino ad angoli di 90°.

2. Le schiume poliemriche

Fin dall'inizio del ventesimo secolo, i polimeri espansi sono diventati incredibilmente importanti come materiali industriali. La "plastication technology" progredisce molto rapidamente permettendo di adempiere le più sofisticate applicazioni tecnologiche ed industriali.

Combinando i principi di chimica e di ingegneria, tale metodologia di schiumatura ha continuato ad espandersi in Europa e nel Nord America durante e dopo la seconda guerra mondiale, mentre in Giappone, ha cominciato il suo sviluppo dopo il 1960.

Attualmente l'estrusione, la termoformatura, lo stampaggio ad iniezione e la schiumatura reattiva sono metodi molto diffusi nella lavorazione dei polimeri espansi tanto che ormai è una branca molto sviluppata nell'industria dei polimeri. I polimeri sono caratterizzati dalla loro natura viscoelastica che conferisce unicità sia al processo che al materiale. Per quanto riguarda i principi del processo e della schiumatura, la struttura cellulare espansa presenta interessanti proprietà, tuttavia, non tutti i polimeri sono buoni candidati per la schiumatura.

Considerando la compatibilità con il gas, la capacità di sostenere l'espansione dinamica e la stabilità nella fase in cui l'aria prende il posto del gas, si genera come effetto quello di ridurre la possibile lista dei candidati adatti per il processo di schiumatura. I vuoti gassosi, infatti, dispersi nella matrice polimerica, alterano in modo evidente la struttura, la morfologia e le proprietà del polimero generando bolle micro o macroscopiche. Tuttavia, il vantaggio principale che si ottiene da una struttura bifasica costituita da vuoti e matrice è sicuramente quella della leggerezza, dovuta ad una minore densità della schiuma ampliando il campo di applicazione in diversi settori commerciali. Inoltre, la sua struttura a celle lo ha reso naturalmente adattabile all'isolamento allargando ancora di più i campi di applicazione; industrie, come quelle automobilistiche, mediche, e dell'imballaggio sono attualmente molto interessate e coinvolte nell'utilizzo di tale tipologia di materiali polimerici.

I materiali e i meccanismi di formazione delle bolle sono le prime variabili ad essere direttamente coinvolte e determinanti per lo sviluppo delle schiume polimeriche, in quanto le caratteristiche termiche e meccaniche si determinano dalla combinazione dei gas residui con le matrici.

Il metodo con cui si producono le schiume è molto semplice: generare bolle e stabilizzarle all'interno della matrice polimerica.

Ci sono principalmente due metodologie: si può introdurre un gas in soluzione nel polimero, per poi causarne l'espansione mediante abbassamento di pressione, schiumatura fisica, oppure il gas può essere liberato da opportune reazioni chimiche attivate termicamente, schiumatura chimica o reattiva. Il primo è generalmente applicato ai polimeri termoplastici e coinvolge polimero fuso e agente schiumante; il secondo è tipico per i polimeri termoindurenti e prevede l'adduzione di un reagente per la generazione di gas [1].

Recenti innovazioni, nella schiumatura dei termoindurenti, hanno trattato l'introduzione di microsfele, di vetro cave, all'interno di una matrice di resina. Tali compositi possono essere classificati come schiume sintattiche le cui caratteristiche meccaniche dipendono dal contenuto di microsfele. Tale metodo introduce per i termoindurenti la possibilità di generare schiume in modo non reattivo. La prima completa classificazione delle schiume con particolare attenzione a quelle sintattiche si deve a F.A. Shutov nel 1986 [2], dove questo materiale viene presentato come un particolare tipo di materiale polimerico riempito di gas (Gas filled polymeric materials).

2.1 I solidi cellulari

I "solidi cellulari" sono quei materiali costituiti da un insieme di celle, ovvero spazi concavi contenenti gas delimitati da spigoli ed, eventualmente, facce solide [3]. Si tratta dunque, generalmente, di sistemi bifasici.

La proprietà principale di tale tipologia di materiali è la loro densità che risulta sempre minore rispetto a quella del solido che ne costituisce la struttura, a volte anche di due ordini di grandezza. Tuttavia non basta, che un materiale abbia densità inferiore a quella del solido che lo compone, perché si possa parlare di solido cellulare: questa proprietà, infatti, è comune anche ad altre classi di materiali, come i materiali fibrosi o i feltri. Perché si possa parlare di solidi cellulari le celle devono essere chiaramente individuabili e ben delimitate.

Materiali contenenti porosità isolate in un solido continuo non sono da considerarsi solidi cellulari, sebbene, a livello tecnologico, la loro produzione consista spesso

nell'arrestare in anticipo il processo di espansione che, altrimenti, porterebbe alla formazione di un solido cellulare. Molti materiali naturali sono solidi cellulari: le spugne, ad esempio, ma anche il sughero, o i coralli. Osservati al microscopio, questi mostrano una struttura cellulare; le stesse ossa del nostro corpo, all'interno, hanno una struttura spongiforme [3-4].

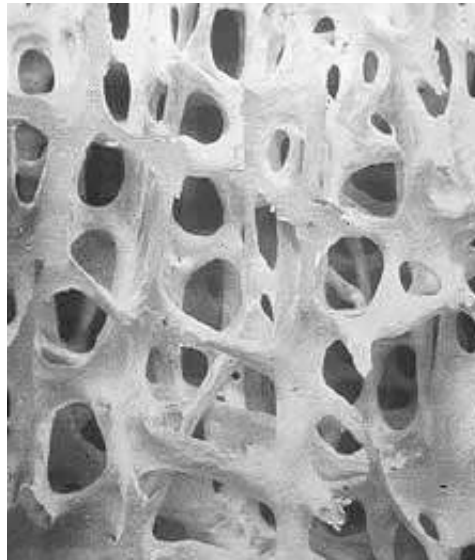


Fig. 1 Immagine al microscopio della struttura interna, spugnosa di un osso umano.

Le interessanti proprietà, di materiali di questo tipo, hanno indirizzato lo sviluppo di tecnologie per la fabbricazione di materiali sintetici a struttura cellulare tra i quali, i più rilevanti, sono i polimeri espansi o schiume polimeriche. Si tratta di materiali polimerici che assumono la struttura di solido cellulare mediante un processo di espansione. Tale processo consiste nel generare bolle di gas, nel polimero fluido se termoplastico, o in un prepolimero se termoindurente, fare crescere le bolle e, infine, “congelare” l'intera struttura, mediante brusco raffreddamento per i termoplastici, e grazie alla reticolazione, per termoindurenti. In entrambi i casi, il risultato è una massa schiumosa che deve essere indurita una volta raggiunte le proprietà desiderate in termini di densità, dimensioni delle celle ecc [5].

In genere il prodotto appena formato è instabile: le celle appena raffreddate si trovano in depressione a causa del salto di temperatura, nei termoplastici, e la reticolazione non è ancora completa nei termoindurenti, in quanto nelle celle è ancora presente l'espandente. Per questi motivi, in genere, segue, alla formatura, un periodo

detto di maturazione, o stagionatura, durante la quale il polimero espanso si stabilizza, riequilibrando la pressione tra le celle mediante fenomeni diffusivi, perdendo l'espandente per diffusione e completando la reticolazione [5].

La struttura delle celle che si ottiene può essere distinta secondo due grandi famiglie: i solidi cellulari a celle aperte e a celle chiuse. Idealmente, in una struttura a celle aperte le celle non hanno facce, ma solo spigoli: l'intera struttura è costituita da "bacchette" di solido, concentrate negli spigoli, e non vi sono membrane a delimitare lateralmente le celle.

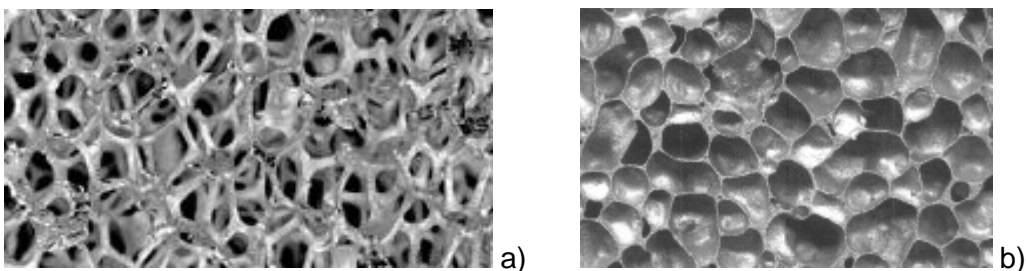


Fig. 2 a) Schiuma con struttura a celle aperte b) Schiuma con struttura a celle chiuse.

Utilizzando una definizione meno restrittiva una struttura a celle aperte ha celle tutte intercomunicanti tra loro, attraverso membrane comunque esistenti sulle facce, ma forate più o meno ampiamente. Al contrario, una struttura a celle chiuse ha tutte le celle indipendenti tra loro, separate da membrane integre per ogni faccia. Nella pratica si ha quasi sempre a che fare con strutture intermedie a queste due famiglie, per cui è sempre presente una certa percentuale di celle rotte nelle strutture a celle chiuse, così come esistono celle chiuse all'interno di una struttura prevalentemente a celle aperte [6]. Tendenzialmente, le schiume termoindurenti possono essere ottenute sia a celle chiuse che aperte, mentre quelle termoplastiche tendono più facilmente ad essere a celle chiuse [7]. Dal punto di vista applicativo la tipologia di struttura cellulare è importantissima: per applicazioni destinate all'isolamento termico, ad esempio, una struttura a celle chiuse è l'ideale in quanto impedisce l'innesco di moti convettivi nel gas di cella. Viceversa, una struttura a celle aperte è adatta per applicazioni ove sia necessaria la capacità di assorbire liquidi, o siano richieste proprietà fonoassorbenti.

2.2 I meccanismi di formazione delle celle

Il metodo con cui vengono prodotte le schiume è molto semplice: generare bolle e stabilizzarle all'interno della matrice polimerica. La formazione di bolle, in generale, è la conseguenza di un fenomeno d'instabilità o un modo per dissipare un "disturbo" e tornare alla stabilità. Quando un sistema viene portato sino allo stato instabile di schiumatura, un determinato meccanismo deve necessariamente subentrare in tempo in modo da renderla una schiuma stabile.

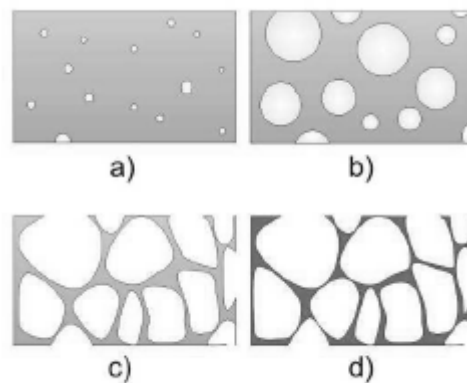


Fig. 3 Schema delle fasi del processo di espansione. a) Nucleazione bolle;
b) Accrescimento bolle; c) Stabilizzazione schiuma; d) Solidificazione struttura.

Nella formazione dei polimeri espansi sono coinvolte sempre le stesse fasi:

- Nucleazione di bolle di gas in un sistema liquido
- Accrescimento delle bolle e formazione di una schiuma polimerica
- Stabilizzazione della schiuma per aumento della viscosità del liquido
- Solidificazione della schiuma in una struttura cellulare

Il controllo dei parametri operativi, quali tempi, temperature, pressioni e concentrazioni di agente schiumante, consente di ottenere strutture cellulari diverse a seconda delle necessità [5].

Nucleazione

La nucleazione delle bolle di gas, nel sistema liquido, è lo stadio in cui viene generata una seconda fase, continua ed in equilibrio metastabile, all'interno della prima. La nucleazione può essere omogenea, quando le bolle si formano interamente nella fase liquida, o eterogenea quando le bolle si formano all'interfaccia con una terza fase, tipicamente solida.

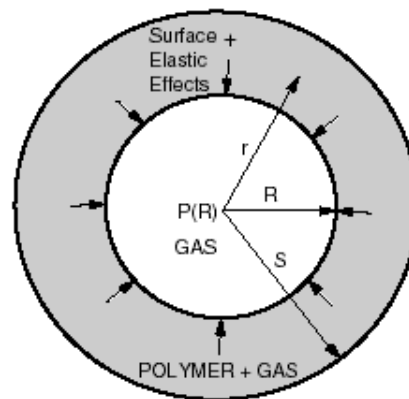


Fig. 4 Diagramma schematico di una singola bolla circondata da una quantità finita di polimero.

Secondo la teoria “classica” della nucleazione omogenea, la formazione di una bolla di gas in una massa liquida viene associata ad una variazione di energia libera di Gibbs esprimibile come:

$$\Delta G = \sigma \cdot A - (p_B - p_L) \cdot V_B + x \cdot (\mu_B - \mu_L)$$

dove σ è la tensione superficiale all'interfaccia gas-liquido, A la superficie della bolla, p_B e p_L le pressioni all'interno della bolla e nel liquido, V_B il volume della bolla, x il numero di moli di gas e μ_B e μ_L i potenziali chimici delle molecole nella bolla e nella fase liquida [8].

Supponendo di essere in condizioni di equilibrio, la pressione della bolla p_B coincide con la tensione di vapore p° , ed inoltre i potenziali chimici μ_B e μ_L sono uguali. Ne consegue che, se R è il raggio della bolla, l'equazione può essere così riscritta:

$$\Delta G = 4\pi R^2 \cdot \sigma - \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot (p^\circ - p_L)$$

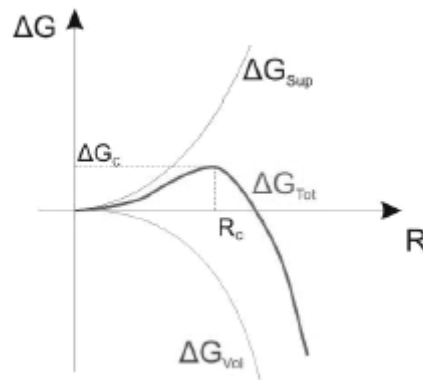


Fig. 5 Grafico qualitativo dell'energia libera di nucleazione, con i contributi superficiale e volumetrico, in funzione del raggio della bolla.

In tale equazione si possono identificare due termini: un contributo di energia libera di superficie che, essendo positivo, si oppone alla nucleazione e un contributo negativo di energia libera di volume che tende a promuovere la nucleazione.

L'espressione di ΔG , così scritta, ha un punto di massimo in corrispondenza del valore di raggio critico R_c . Per valori di raggio inferiori a R_c , le bolle, formatesi, tendono a disciogliersi nuovamente nel liquido. Il loro accrescimento, infatti, è termodinamicamente sfavorito, in quanto comporta aumento di energia libera. Per valori di raggio superiori ad R_c la bolla tende ad accrescersi, in quanto a tale crescita corrisponde una diminuzione di energia libera.

Il valore del raggio critico si ricava, imponendo $d(\Delta G)/dR=0$:

$$R_c = \frac{2\sigma}{p^o - p_L}$$

Il R_c risulta, di conseguenza, tanto più piccolo quanto più la tensione di vapore è elevata, rispetto alla pressione del liquido, sarà, quindi, tanto più favorita la nucleazione di bolle stabili.

Un'elevata differenza, tra raggio critico e tensione di vapore, si può ottenere alzando la temperatura e, di conseguenza p^o , oppure abbassando la pressione del liquido p_L .

L'energia libera in corrispondenza del raggio critico è detta barriera energetica ΔG_c e rappresenta l'energia necessaria per generare un nucleo stabile, in grado di accrescersi. Quanto più tale barriera è bassa tanto più la velocità di nucleazione sarà elevata.

Tipicamente si sovrassatura di gas un fuso polimerico per poi imporre un rapido salto, di pressione o di temperatura, che generi l'instabilità termodinamica e quindi la nucleazione delle bolle. L'entità di questo salto influisce sulla barriera energetica, dunque, sulla velocità di nucleazione.

Studiando la nucleazione delle bolle di gas, nel processo di produzione dei polimeri espansi, subentrano molteplici complicazioni alla trattazione "classica" nata per spiegare il fenomeno, assai più semplice, dell'ebollizione di sostanze omogenee. Nel caso in esame si ha a che fare con un fuso polimerico, un fluido non newtoniano, la cui viscosità non è solo funzione di temperatura e pressione ma, anche, dello sforzo cui è sottoposto.

La soluzione formata, tra il fuso ed il gas in esso disciolto, non è ideale ed in genere è sovrassatura di gas ad alte pressioni e, costituisce un'ulteriore forza motrice alla nucleazione. L'ipotesi di equilibrio chimico nelle condizioni di nucleo critico non è valida, di conseguenza, le semplificazioni fatte sopra, per arrivare all'espressione del raggio critico e dell'energia libera, non sono, a rigore, valide.

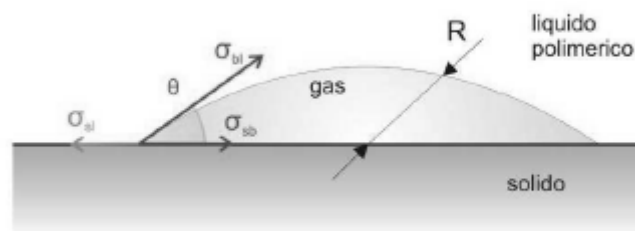


Fig. 6 Schema di nucleo eterogeneo: sono evidenziate le tensioni superficiali tra diverse fasi.

Complessivamente, senza entrare in merito alle complesse equazioni termodinamiche che descrivono il fenomeno, si considera, in genere, che tutti i disturbi introdotti tendono a far diminuire il valore della ΔG , quindi, a favorire la nucleazione.

Nel caso si abbia nucleazione in corrispondenza dell'interfaccia con una terza fase, generalmente solida, tale nucleazione si dice eterogenea.

Secondo la teoria "classica", l'energia libera, in questo caso, è esprimibile come:

$$\Delta G_{et} = \sigma_{bl} A_{bl} + \sigma_{sb} A_{sb} - \sigma_{sl} A_{sl} - (p_B - p_L) \cdot V_B$$

dove σ_{bl} , σ_{sb} , σ_{sl} sono le tensioni superficiali tra bolla e liquido, bolla e solido, e solido e liquido, rispettivamente.

Il raggio critico coincide con l'equazione del caso della nucleazione omogenea, ossia è indipendente dal tipo di nucleazione, quello che cambia è il ΔG_C , la barriera energetica, che diminuisce in presenza della fase solida. La barriera energetica per la nucleazione eterogenea è molto ridotta rispetto a quella omogenea; in particolare, diminuisce tanto più quanto più elevata è la tensione superficiale solido-liquido e quanto minore è la tensione bolla-solido.

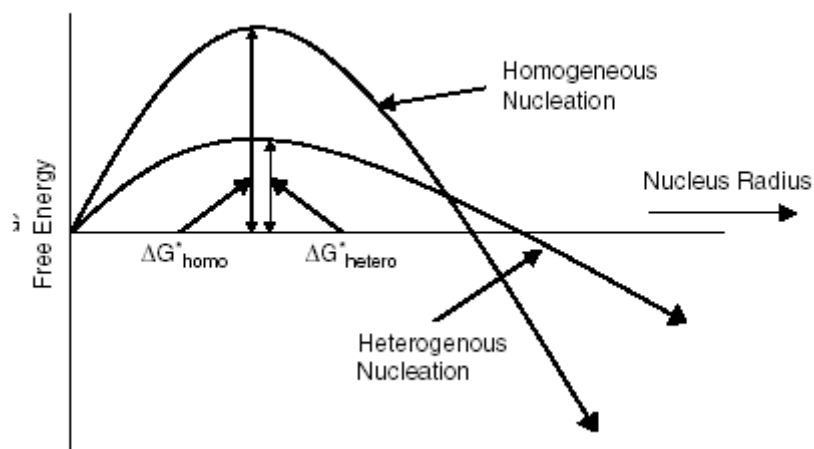


Fig. 7 Nucleazione eterogenea $\Delta G_{et} < \Delta G_{omog}$.

Gli agenti schiumanti, quindi, per facilitare la nucleazione eterogenea, devono essere scelti in maniera tale da non formare un legame forte con il liquido ed essere il più affini possibile al gas.

Le tensioni superficiali all'equilibrio, rispettano la seguente relazione:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sl} - \sigma_{bl}}{\sigma_{sb}}$$

Risulta evidente che ad un basso valore della barriera energetica corrisponde un basso valore dell'angolo di contatto θ ; quanto più l'angolo θ di equilibrio sarà basso, e le bolle dunque "spalmate" sul solido, tanto più la velocità di nucleazione risulterà elevata grazie alla riduzione della barriera energetica.

La nucleazione omogenea e quella eterogenea, tipicamente, avvengono contemporaneamente e sono competitive tra loro. La competitività gioca sulla concentrazione dell'agente nucleante: per basse concentrazioni prevalgono i fenomeni di

nucleazione omogenea, per alte concentrazioni la nucleazione eterogenea è favorita. Per concentrazioni intermedie, intorno al limite di solubilità dell'agente nucleante, si hanno fenomeni comparabili.

Giocando sulle pressioni di saturazione, per l'omogenea, o sulle concentrazioni di nucleante, per l'eterogenea, o su entrambi, nella zona dove i due fenomeni competono, si ottengono velocità di nucleazione differenti le quali, portano ad una struttura più o meno densa di bolle.

Accrescimento

L'accrescimento delle bolle di gas, nucleate nel fluido polimerico, a rigor di logica, è un fenomeno successivo ma, di fatto, contemporaneo e competitivo alla nucleazione. Quando una bolla è nucleata stabilmente, ossia ha raggio uguale o superiore al raggio critico R_c , inizia subito ad accrescersi per diffusione del gas dal liquido circostante. Ciò produce un gradiente della concentrazione di gas nella zona circostante la bolla in accrescimento: in particolare, intorno alla bolla si forma una zona povera di gas sfavorendo, in quella zona, la nucleazione di nuove bolle.

Se la velocità di nucleazione è bassa, più rapido sarà l'accrescimento delle bolle già formate che, impoverisce il liquido al punto da inibire la nucleazione: in questo modo si forma una struttura composta da poche grandi bolle. Viceversa, un'elevata velocità di nucleazione consente la formazione di numerosi nuclei prima che le bolle in accrescimento assorbano troppo gas dal liquido: la struttura risultante è, allora, formata da numerose bolle di piccole dimensioni, ossia un espanso ad alta densità di celle.

La crescita delle bolle è regolata principalmente da due fenomeni: la diffusione e le forze viscosive.

Una bolla dapprima si accresce, prevalentemente grazie alla diffusione di gas dal liquido circostante e, quindi, si oppone alle forze viscosive del fluido che tendono a contrastare l'espansione. Raggiunto l'equilibrio, tra bolla e gas, la crescita si arresta, poiché non è più disponibile gas nella fase liquida che possa diffondere nelle bolle. A questo punto si può avere un'ulteriore crescita o per diffusione di gas dalle bolle piccole a quelle grandi o, per espansione fisica dovuta a variazioni di temperatura o pressione.

Se il liquido ha bassa viscosità, si può accettare un modello della crescita basato esclusivamente sull'equazioni dei fenomeni diffusivi: è il caso, ad esempio, dei poliuretani

nella fase iniziale dell'espansione, quando il peso molecolare del polimero è ancora sufficientemente basso da considerare quasi trascurabili i fenomeni viscosi.

Per fusi polimerici termoplastici o, ad alto peso molecolare, la viscosità del liquido, invece, è troppo elevata perché si possa formulare un modello sull'accrescimento basandosi sulla sola diffusione e, dunque, è necessario ricorrere a modelli assai più complessi, di tipo numerico, in cui si tengano presenti contemporaneamente i contributi diffusivi e viscosi [9].

2.3 Caratteristiche e proprietà dei polimeri espansi

Per i solidi cellulari le proprietà meccaniche, fisiche e termiche sono in generale frutto della combinazione di quattro fattori:

- La natura del solido che costituisce la matrice.
- La natura del fluido all'interno delle celle.
- Le quantità relative di solido e fluido (ovvero, la densità del solido cellulare).
- La morfologia della struttura cellulare.
- Il rinforzo che viene utilizzato per migliorare le caratteristiche meccaniche.

Nel mondo dei polimeri espansi, giocando su questi fattori; si possono ottenere materiali con un ampio spettro di proprietà: da rigidi a flessibili, da galleggianti ad assorbenti, termoisolanti o isolanti acustici. La densità relativa più o meno elevata, la tipologia di struttura, con un numero più o meno alto di celle per unità di volume, determinano le proprietà meccaniche e fisiche che, distinguono il settore d'impiego del materiale [10].

2.3.1 Proprietà meccaniche e geometriche

Dimensione caratteristica delle celle

Volendo caratterizzare la struttura cellulare è importante definire, innanzitutto, la dimensione lineare caratteristica delle celle che, può essere stabilita in diversi modi: valor medio tra la larghezza massima e minima di una cella, raggio di una sfera equivalente di ugual volume, distanza media tra i centri di celle adiacenti. In realtà, la dimensione delle celle in un espanso non è mai uniforme, ma è distribuita statisticamente, a volte, con variazioni molto elevate. Parlando di “dimensione caratteristica” si intende, in genere, il valor medio di tale distribuzione.

Per misurare questa grandezza ci si basa su immagini ottenute al microscopio ed esistono diverse metodologie per ricavarne la lunghezza caratteristica [9].

Anisotropia

Molto spesso la struttura dei polimeri espansi è anisotropa seppure in maniera limitata. Le celle, a meno di completa libertà tridimensionale nella fase di espansione, non hanno forma equiassica, ma una direzione privilegiata di espansione è necessariamente diversa dalle altre: questo, in genere, è causato dal processo tecnologico con cui viene prodotta la schiuma. In ogni caso, l'anisotropia delle celle si ripercuote sull'intero espanso rendendo le proprietà meccaniche e fisiche generalmente diverse a seconda della direzione lungo cui vengono misurate.

Per quantificare tale fenomeno, si definisce l'anisotropia della struttura cellulare come rapporto tra la dimensione media maggiore e quella minore:

$$R = \frac{\overline{L_{\max}}}{L_{\min}}$$

Normalmente gli espansi hanno valore di R intorno a 1.3, ma, tale rapporto, è strettamente dipendente dal processo tecnologico di formatura e di lavorazione dell'espanso [11].

Densità

Una caratteristica comune a tutti i polimeri espansi, in misura maggiore o minore a seconda dei casi, è la leggerezza. La densità apparente o, più semplicemente, la densità

ρ_f (la “f” a pedice indica “foam”, schiuma) di un polimero espanso, è definita come il rapporto tra la massa, di un campione di geometria nota, ed il suo volume [11].

$$\rho_f = \frac{m_f}{V_f}$$

La densità è, probabilmente, la caratteristica più importante per un polimero espanso, in quanto influenza molte altre proprietà. Per le schiume varia da pochi kg/m^3 , ordine di grandezza della densità dell'aria, a poco meno di 1000 kg/m^3 , ordine di grandezza della densità dei polimeri compatti.

In ogni caso i solidi cellulari sono i materiali con i più bassi valori di densità e, ciò è fondamentale in molte applicazioni dall'imballaggio all'edilizia fino ad interessare anche ambiente aeronautico e militare.

Un altro modo per esprimere la densità di un espanso è attraverso la densità relativa, ovvero la densità della schiuma rapportata alla densità del polimero compatto che ne costituisce la matrice ρ_p (il pedice “p” indica polymer) [12]:

$$\phi = \frac{\rho_f}{\rho_p}$$

Tale rapporto può anche essere visto come la frazione volumetrica di polimero in una schiuma considerando trascurabile la massa del gas m_g , si ha, allora, che:

$$\frac{\rho_f}{\rho_p} = \frac{\frac{m_f}{V_f}}{\frac{m_p}{V_p}} = \frac{\frac{m_p + m_g}{V_f}}{\frac{m_p}{V_p}} \approx \frac{\frac{m_p}{V_f}}{\frac{m_p}{V_p}} = \frac{V_p}{V_f}$$

I polimeri espansi sono definiti come quei materiali il cui valore di ϕ è uguale o inferiore a 0.3 (limite massimo definito dall'AIM): questo valore corrisponde ad un rapporto tra dimensione caratteristica delle celle e spessore medio delle pareti di 10 circa. Per valori di densità superiori a 0.3, lo spessore delle pareti è superiore a 1/10 della lunghezza caratteristica delle celle e, in questo caso più che di celle si può parlare di porosità isolate, il materiale è, allora, definito semiespanso.

La densità relativa è una proprietà strettamente collegata alla morfologia della struttura cellulare; essa, di fatto, coincide con la frazione di volume occupata dal solido.

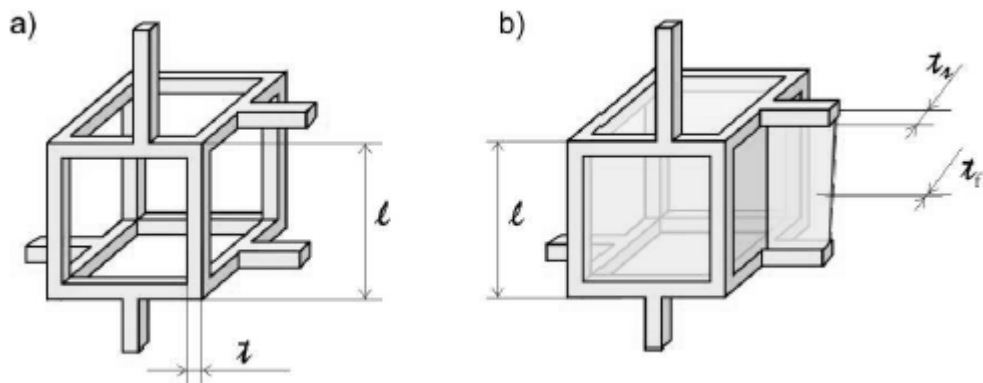


Fig. 8 Modello di cella cubica per polimero espanso a celle aperte (a) e a celle chiuse (b).

Adottando un modello, idealizzato, di cella cubica, se t è lo spessore medio degli spigoli delle celle e l la lunghezza delle nervature, allora valgono le relazioni [6.]:

$$\frac{\rho_f}{\rho_p} = c_1 \cdot \left(\frac{t}{l}\right)^2$$

Valida per polimeri espansi a celle aperte.

$$\frac{\rho_f}{\rho_p} = c_2 \cdot \frac{t}{l}$$

Valida per espansi a celle chiuse.

Le costanti c_1 e c_2 hanno valore prossimo a 1 e dipendono dalla forma delle celle. Entrambe le equazioni valgono nell'ipotesi che $t \ll l$, ossia lo spessore sia uniforme lungo la superficie delle facce e, la densità relativa sia inferiore a 0.2.

Comportamento meccanico a compressione

Un polimero espanso, sottoposto a compressione, presenta, in genere, una curva sforzo-deformazione simile a quella in fig. 9; in cui sono chiaramente distinguibili tre zone:

- Una prima zona dove il materiale risponde in modo pseudo-elastoplastico.
- Una zona estesa di plateau.
- Un'ultima zona di rapida crescita dello sforzo

Nella zona di elasto-plasticità, per un polimero a celle aperte, la compressione dell'espanso si traduce, a livello microscopico, nella flessione delle nervature.

Il modulo di Young a compressione della schiuma è, quindi, strettamente correlato al modulo a flessione delle nervature, considerate come elementi di un polimero compatto.

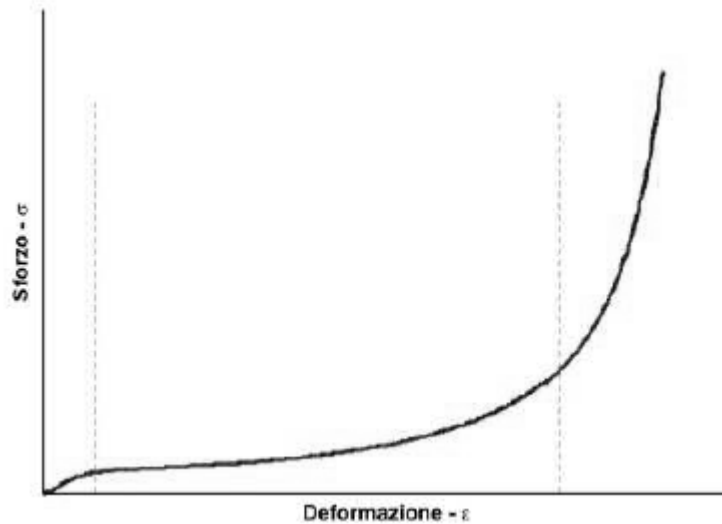


Fig. 9 Tipico andamento della curva σ - ϵ di compressione per un polimero espanso.

Il rapporto tra il modulo della schiuma e il modulo del polimero compatto, è funzione della frazione volumetrica di polimero, dunque, della densità relativa:

$$\frac{E_f}{E_s} \approx \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2$$

Per un polimero a celle chiuse si aggiungono il contributo del fluido, la cui pressione aumenta a causa della sollecitazione opponendosi alla compressione, e la deformazione a trazione, in direzione perpendicolare a quella di compressione del polimero costituente le facce.

Si adotta, quindi, un modello misto in cui si considerano contemporaneamente tutti e tre i contributi come elementi in parallelo.

Il contributo della flessione delle nervature è descritto dall'equazione:

$$\frac{E_f^N}{E_s} = C_1 \cdot (0.86 \cdot \phi)^2 \cdot \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2$$

dove C_1 è una costante e ϕ è la frazione di solido contenuta negli spigoli delle celle.

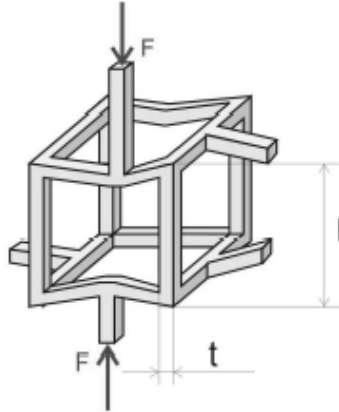


Fig. 10 Schema della flessione delle nervature, in un modello cubico di cella aperta.

Il contributo del fluido e quello della trazione delle membrane sono descritti rispettivamente:

$$E_f^G = \frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{p_0(1-2\nu_f)}{\left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)};$$

$$\frac{E_f^M}{E_s} = C_1 \cdot (1-\phi) \cdot \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right);$$

dove p_0 è la pressione iniziale del fluido e ν_f il rapporto di Poisson della schiuma [13]. Nella zona di plateau avvengono fenomeni di varia natura a seconda delle caratteristiche del polimero; fondamentalmente si ha un collasso della struttura cellulare che, si traduce nella curva σ - ε in un tratto a sforzo costante.

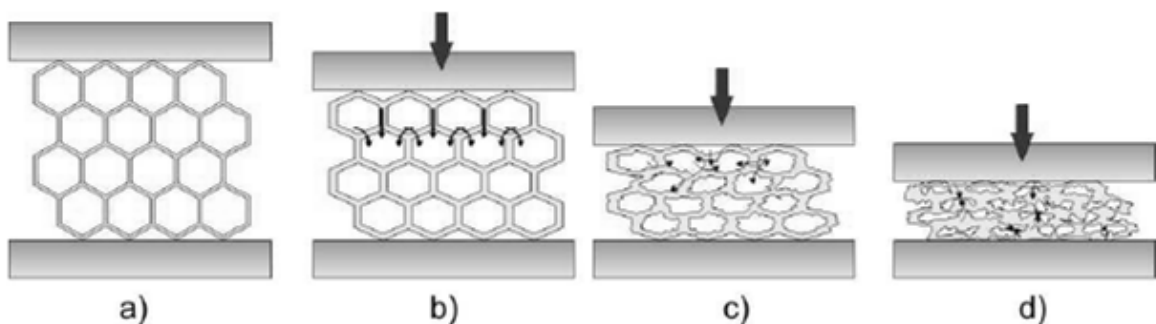


Fig. 11 Schema delle fasi di una prova di compressione su un generico espanso a) struttura non sollecitata; b) fase elastoplastica; c) collasso strutturale; d) densificazione.

Per espansi, con caratteristiche duttili o elastomeriche, il collasso avviene per piegamento, distorsione o deformazione plastica e, conseguente, cedimento strutturale

delle nervature laterali. Se l'espanso è a celle chiuse, la pressione interna complica il fenomeno opponendosi alla compressione e producendo uno stiramento plastico delle pareti cellulari. In alcuni casi si può anche avere l'esplosione fisica di alcune celle; se la pressione interna è notevolmente più alta della pressione atmosferica.

Per espansi rigidi con caratteristiche fragili, sia a celle aperte che chiuse, il collasso avviene quando il momento flettente che agisce sulle nervature, o sulle facce, supera il limite di rottura: la cella si rompe in modo fragile e la struttura man mano si "sgretola".

In questo caso l'effetto del fluido, per espansi a celle chiuse, è trascurabile. L'ultimo tratto della curva sforzo-deformazione, dopo il completo collasso, corrisponde alla fase di densificazione; la struttura ormai collassata viene compattata, e il modulo sale rapidamente, tendendo al modulo elastico del polimero compatto. Quando le pareti cellulari vengono in contatto tra loro è il polimero-base ad essere sollecitato a compressione.

Ad eccezione dei polimeri espansi molto rigidi e con caratteristiche fragili, il recupero al cessare della sollecitazione è, in genere, considerevole; ciò è essenzialmente dovuto o all'aria che rapidamente diffonde rigonfiando il materiale nel caso di celle aperte, o al fluido interno alle celle che si espande depressurizzandosi per le celle chiuse.

Comportamento meccanico a trazione

Il comportamento a trazione può essere idealmente suddiviso in tre fasi:

- Una prima fase di risposta elasto-plastica, dovuta alla flessione delle nervature delle celle.
- Una seconda fase in cui, a causa dell'allungamento delle celle, il braccio delle forze che causano la flessione degli spigoli si riduce progressivamente: pertanto, lo sforzo cresce meno rapidamente.
- Un'ultima fase in cui, essendo ormai gli spigoli sostanzialmente allineati tra loro, è il polimero base ad essere posto in trazione: si assiste pertanto ad un aumento del carico.

Gli espansi polimerici con comportamento fragile, in genere, presentano solo la prima fase, al termine della quale si ha rottura fragile per flessione delle nervature.

Microstruttura e proprietà

Le proprietà macroscopiche dei polimeri espansi dipendono sia dalla densità e dalla natura del solido e del gas che li compongono, sia dalla struttura interna: morfologia, dimensioni, orientazione, disposizione delle celle.

Lo strumento più idoneo allo studio di tali parametri è il microscopio, ottico o elettronico. In base alle immagini acquisite si possono fare valutazioni sulle proprietà morfometriche, anche avvalendosi di un opportuno software di analisi d'immagine [9].

Per osservare una struttura, al microscopio ottico, è necessario che lo spessore del provino non sia superiore alla metà del diametro medio delle celle: in caso contrario, la sovrapposizione tra celle di piani differenti renderebbe difficile l'individuazione della struttura dell'espanso. Con il microscopio ottico si possono ottenere, al massimo, fino a 1000 ingrandimenti utili. Neanche le migliori immagini catturate con il microscopio ottico possono però competere con la qualità delle immagini ottenibili con un microscopio elettronico a scansione (SEM) che garantisce oltre ad ingrandimenti sino a 100000 volte una profondità di campo molto più elevata e un contrasto molto soddisfacente.

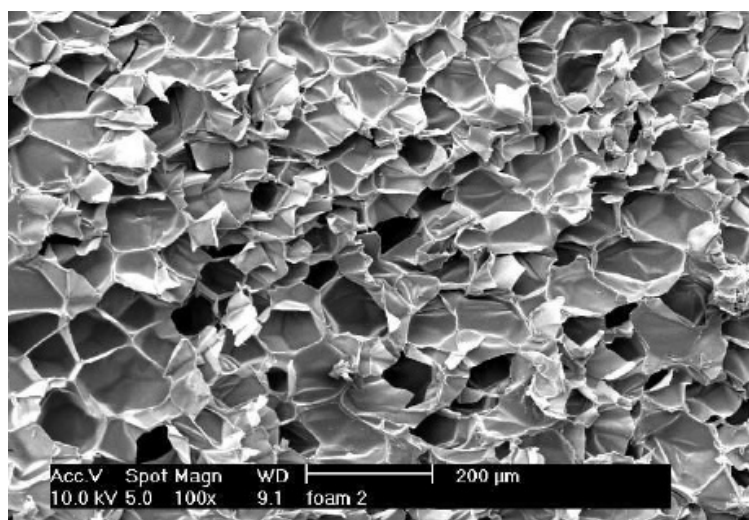


Fig. 12 Immagine SEM di schiuma polimerica di polimetilacrilimide.

Osservando i campioni al microscopio, si nota come la microstruttura fornisca importanti informazioni sulle proprietà macroscopiche del materiale, ma non sempre lo studio della morfologia al microscopio è in grado di rendere ragione di tutte le proprietà macroscopiche.

Per quanto riguarda le proprietà termiche un materiale, che garantisca un buon isolamento, avrà sicuramente una struttura a celle completamente chiuse, o una

bassissima percentuale di celle rotte, in modo da poter garantire all'interno delle celle la presenza di una miscela di gas con bassissima conducibilità termica, tale da impedire la generazione di significativi moti convettivi nel fluido.

L'isolamento acustico è una proprietà che gli espansi, a dispetto della loro bassa densità, possono ottenere grazie alla capacità di assorbire le onde sonore con frequenze medio-alte. Allo scopo è necessaria una microstruttura a celle aperte, per far sì che l'onda sonora si propaghi all'interno del "labirinto" delle celle del materiale, per essere poi trasformata in calore per attrito.

La permeabilità a gas e liquidi è ovviamente funzione della percentuale di celle aperte. In una struttura prevalentemente aperta, infatti, è facile per gas e vapori permeare e diffondere attraverso le celle. Un'opportuna struttura con un'elevata percentuale di celle rotte è in grado di assorbire e trattenere anche per lunghi periodi grandi quantità di acqua o di liquidi [13].

Una struttura a celle completamente chiuse garantisce un'ottima impermeabilità che può essere sfruttata sia nella realizzazione di contenitori per alimenti sia per applicazioni strutture galleggianti. Ogni singola cella, degli espansi a celle chiuse, costituisce di fatto un elemento galleggiante, il cui insieme rende non affondabili tali materiali, nemmeno in caso di grave danneggiamento o foratura.

L'osservazione al microscopio consente l'individuazione di un'eventuale anisotropia nel materiale qualora, ad esempio, una delle dimensioni della cella risultasse maggiore delle altre o, vi fosse un'evidente orientazione preferenziale delle celle nella struttura, le immagini acquisite al microscopio possono dar vita ad importanti considerazioni sia qualitative che quantitative [9].

2.3.2 Proprietà termiche

La conduttività termica esprime la capacità di un materiale di trasmettere calore quando sottoposto a gradiente di temperatura. La conduttività termica k è definita, dalla legge di Fourier, come costante di proporzionalità tra il flusso di calore condotto attraverso una superficie nell'unità di tempo e il gradiente di temperatura che l'ha indotto:

$$q'' = -k\nabla T$$

Per i polimeri espansi il meccanismo di trasmissione del calore è molto complesso, in quanto combinazione di quattro diversi contributi [14]:

- la conduzione attraverso la fase solida polimerica (k_s).
- la conduzione attraverso il fluido contenuto nelle celle (k_g).
- la convezione all'interno delle celle (k_c).
- l'irraggiamento tra pareti cellulari (k_i).

Conduttività della fase solida

La conduzione attraverso il polimero solido è stata studiata considerando l'espanso formato da celle cubiche allineate ed equidistanziate [14]. Supponendo che il flusso termico sia perpendicolare ad una delle facce delle celle e che, il polimero sia uniformemente distribuito nelle sole pareti cellulari, si hanno i 2/3 del materiale solido, ossia 4 facce su 6, orientati nella direzione del flusso e, dunque, adeguati alla conduzione. La conduttività termica in questo caso risulta:

$$k_s = \frac{2}{3} \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \cdot k_{pol}$$

dove la densità relativa è uguale alla frazione volumetrica di solido, mentre k_{pol} è la conduttività termica del polimero compatto.

Nel caso opposto in cui il materiale solido è concentrato totalmente nelle nervature, ossia in una struttura a celle aperte ideale, la frazione di solido efficace per la conduzione, vale a dire orientata nella direzione del flusso termico, è solo di 1/3, ovvero 4 spigoli su 12. Pertanto risulta:

$$k_s = \frac{1}{3} \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \cdot k_{pol}$$

Il solido, in realtà, è distribuito tra pareti e nervature, e le celle non sono perfettamente allineate, né cubiche. Pertanto un'equazione semi-empirica, che descrive con buona approssimazione la conduttività della sola fase solida del polimero, è la seguente:

$$k_s = 0.8 \cdot \left(\frac{2}{3} - \frac{\varphi_N}{3} \right) \cdot \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \cdot k_{pol}$$

dove φ_N è la frazione di solido contenuta nelle nervature e, 0.8 è un coefficiente empirico che tiene conto della non idealità della struttura.

Contributo della fase gassosa

Il fluido contenuto nelle celle contribuisce al trasferimento di calore per conduzione pura e attraverso moti convettivi. Se le celle sono chiuse e sufficientemente piccole, minori di 10 mm, il contributo convettivo diventa praticamente trascurabile.

La convezione, quando presente, consente scambio termico in modo efficiente: per questo motivo i migliori isolanti termici sono espansi a celle chiuse con piccoli diametri cellulari.

La conduttività della miscela gassosa dipende dalla natura dei gas, dalla loro concentrazione e dalla temperatura, mentre la pressione è sostanzialmente ininfluenza.

All'interno delle celle, in genere, non vi è un solo fluido ma, una miscela di gas di diversa natura e diverso peso molecolare. La conduttività complessiva non è la somma dei contributi dei singoli gas ma, una funzione più complessa, in ragione delle eventuali interazioni tra le molecole delle diverse componenti della miscela.

In generale, si ha:

$$k_m = \sum_{i=1}^n w_i k_i$$

dove k_i è la conduttività della specie i -esima della miscela, mentre w_i è un fattore peso proporzionale alla frazione molare y_i del gas, determinato secondo un modello scelto allo scopo [15]. Il contributo alla conduttività dell'espanso k_g risulta dunque pari a:

$$k_g = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \cdot k_m$$

dove $(1 - \rho_f/\rho_s)$ è la frazione volumetrica di gas.

Irraggiamento

Le pareti cellulari scambiano calore anche mediante irraggiamento. Tale contributo può essere descritto attraverso il modello di radiazione tra lastre piane e parallele a temperature T_1 e T_2 e a distanza Δx , considerando le pareti cellulari come corpi grigi. Il contributo radiativo alla conduttività risulta così:

$$k_i = \frac{4\sigma \cdot \varepsilon}{2 - \varepsilon} \cdot \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^3 \Delta x$$

dove σ è la costante di Stefan-Boltzmann ed ε è l'emissività delle pareti. Le pareti cellulari, in realtà, non sono completamente opache, per questo, la conduttività radiativa k_i deve essere moltiplicata per un opportuno coefficiente $C=1$, corrispondente al numero di celle che devono essere attraversate prima del completo assorbimento della radiazione. Anche la conduttività radiativa risulta funzione della densità relativa ρ_f/ρ_s .

Conduttività totale

La conduttività totale è funzione della densità relativa come tutte le sue componenti. Considerando trascurabile il contributo convettivo è possibile costruire un grafico che, descrive l'andamento generale della conduttività totale per un espanso a celle chiuse. Si ha un minimo di conduttività intorno a $\rho_f/\rho_s=0.03 \div 0.07$: a questi livelli, la conduttività dell'espanso, intorno a 0.04 W/mK, è di poco superiore a quella dell'aria, 0.025 W/mK, che riempie le celle.

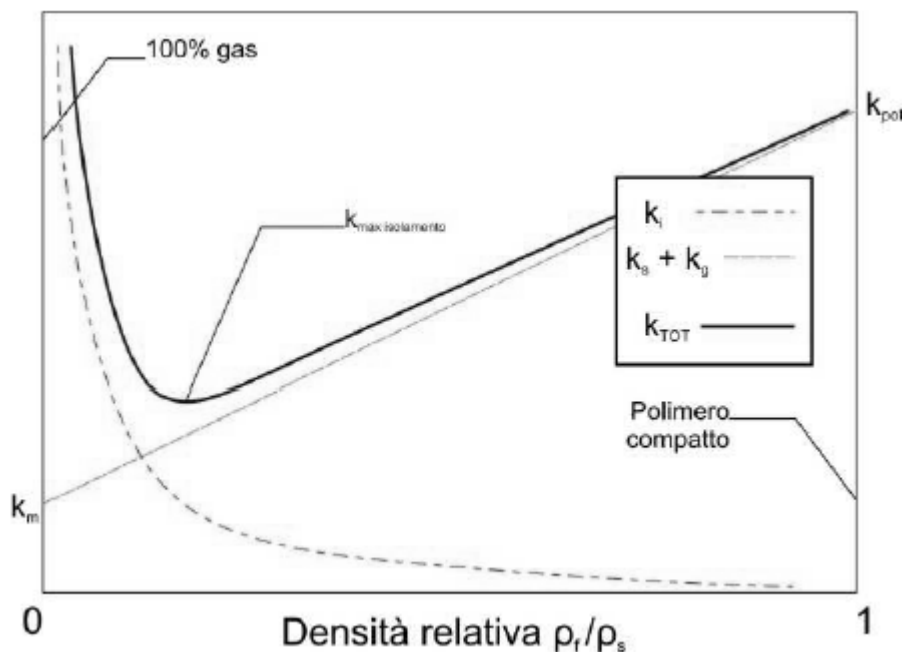


Fig. 13 Andamento qualitativo della conduttività termica in funzione della densità relativa in un polimero espanso a celle chiuse.

Tutte le componenti della conduttività sono influenzate dalla temperatura; in genere, si ha un aumento della conduttività all'aumentare della temperatura ma, non mancano casi in cui si hanno dei lievi aumenti a basse temperature legati alla condensazione di uno dei componenti della miscela di gas [16].

Fenomeni diffusivi

Per garantire un buon isolamento termico, la conduttività del gas contenuto nelle celle deve essere molto bassa: questo si ottiene tipicamente con gas ad elevato peso molecolare, ad esempio, triclorofluorometano (TCFM)¹. Con il passare del tempo, subentra il fenomeno dell'invecchiamento per il quale i gas a bassa conduttività contenuti nelle celle fuoriescono attraverso processi diffusivi lasciando il posto all'aria che, ha invece una conduttività più elevata. Conseguentemente le proprietà termoisolanti di un espanso tendono a peggiorare.

La diffusione avviene in modo indipendente per le diverse specie gassose ed è regolata principalmente da due fenomeni:

- la permeazione delle molecole di gas attraverso le pareti cellulari;
- l'effusione attraverso fori nelle pareti cellulari.

Altre proprietà termiche

Le altre proprietà termiche di un polimero espanso, quali la temperatura di rammollimento, quella di fusione, il calore specifico, e il coefficiente di espansione termica, generalmente, sono le stesse del polimero compatto, in quanto il contributo dei fluidi a tali proprietà è quasi trascurabile.

Sebbene il calore specifico di un espanso sia praticamente pari a quello del polimero, a parità di volume la capacità termica di un espanso è minore, in quanto la densità, dunque la massa, è inferiore di almeno due ordini di grandezza.

I polimeri espansi termoisolanti, infatti, scambiano pochissimo calore per raggiungere l'equilibrio termico con un corpo a contatto. Questo è un ulteriore vantaggio nell'impiego degli espansi per applicazioni termoisolanti.

2.4 Tecnologie di formazione

Il concetto fondamentale di formazione di un polimero espanso risulta molto semplice, ma ci sono diversi metodi per ottenere schiume polimeriche.

Attualmente, ci sono due metodi maggiormente sviluppati nelle industrie: schiumatura in soluzione, o espansione fisica, e schiumatura come reazione, o espansione chimica. L'espansione, in generale, comporta una variazione fisica nel polimero ma, più recentemente, è diventata interamente frutto di una reazione chimica.

Le due metodologie possono essere descritte nel seguente modo: nella prima, un agente schiumante viene soffiato all'interno del polimero attraverso mescolamento in una camera e, il gas è fatto vaporizzare durante l'abbassamento della pressione; nella seconda un reagente viene mescolato all'interno di una fase densa, in condizioni consone alla reazione per lo sviluppo del gas [16].

Nella schiumatura fisica, inizialmente, si ha una fase liquida continua, che nel caso di polimeri termoplastici consiste nel polimero stesso portato allo stato fluido, mentre nel caso di termoindurenti consiste in un liquido "precursore"; generalmente un prepolimero non ancora reticolato. Questa fase liquida viene additivata con opportuni agenti, detti espandenti, che hanno lo scopo di generare, successivamente, delle bolle di gas all'interno della massa liquida.

Si parla di espandenti fisici, e conseguentemente di espansione fisica, quando il gas, ad esempio aria o azoto, viene direttamente disciolto nella fase liquida, formando una soluzione o un sistema colloidale molto prossimo al punto di saturazione; le bolle di gas verranno generate portando il sistema alla sovrassaturazione, mediante rapide variazioni di temperatura o pressione. Si parla di espansione fisica, anche, quando viene introdotto un liquido bassobollente, come triclorofluorometano, nella fase liquida producendo gas e volatilizzandosi non appena la temperatura sale.

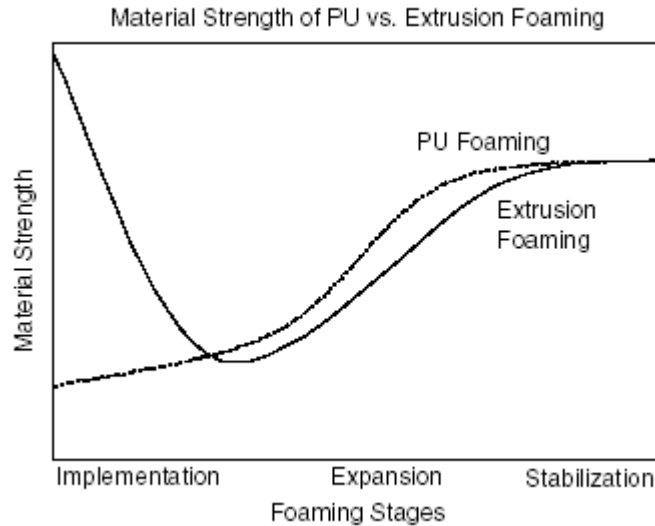


Fig. 14 Variazione dell'energia del materiale durante schiumatura PU e schiumatura per estrusione.

Una delle tecnologie utilizzate per la formazione di schiume polimeriche, mediante espandenti, avviene attraverso l'estrusione.

La schiumatura mediante estrusione per la produzione di schiume termoplastiche a media e bassa densità è stata applicata con successo con agenti schiumanti fisici (PBAs). PBAs sono gas atmosferici, idrocarburi volatili o idroclorofluorocarburi (HCFC) che sono dosati e dissolti nel fuso polimerico durante il processo.

Il processo di estrusione può essere utilizzato con un singolo estrusore o con due estrusori che operano in tandem.

Gli step principali coinvolti nel processo sono: la fusione del polimero solido, l'iniezione e la dissoluzione dell'agente schiumante nel fuso polimerico in un processo di diffusione controllata, raffreddamento dell'agente schiumante caricato nel fuso, espansione attraverso la nucleazione e crescita delle bolle dovuta alla super-saturazione e diffusione di gas nella nucleazione delle bolle e stabilizzazione della struttura cellulare risultante che è accompagnata da un successivo raffreddamento e stabilizzazione delle pareti delle celle.

Nel caso del singolo estrusore il polimero viene rifornito nella sezione di alimentazione dell'estrusore, nella sezione di transizione viene fuso e mescolato, nella sezione successiva viene immesso l'agente schiumante, in condizioni di temperatura, pressione e velocità stabilite.

Dopo l'iniezione dell'espandente nella zona successiva la temperatura diminuisce sostanzialmente, per ottenere un adeguato raffreddamento prima dell'immissione nello stampo; una condizione necessaria per l'espansione delle celle senza coalescenza [15].

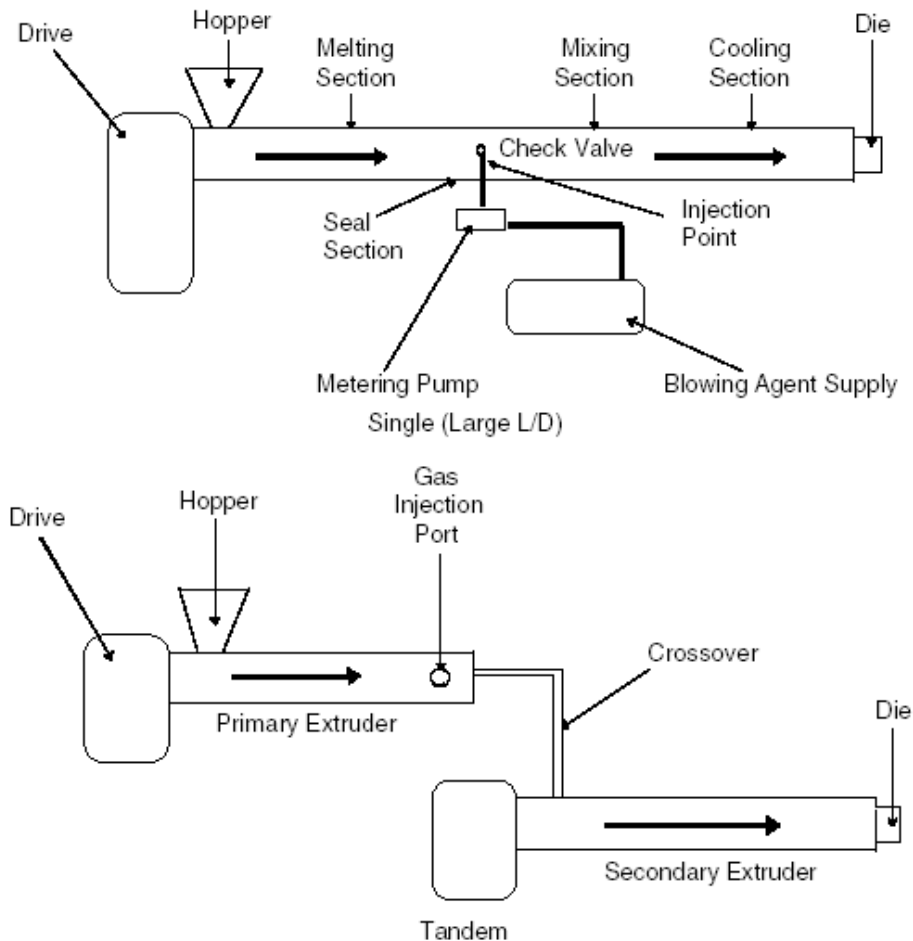


Fig. 15 Schema di un singolo cilindro e di un tandem di estrusori per la formazione della schiuma termoplastica.

Nel processo in tandem, il polimero e gli additivi vengono fusi e mescolati nel primo estrusore, dove l'espandente è iniettato verso la fine della camera, e nel secondo estrusore avviene il raffreddamento in condizione di temperatura e pressione che permettono la formazione delle celle senza coalescenza. Questo secondo tipo di estrusione permette eccellenti controlli delle variabili di processo e riesce a produrre industrialmente schiume a bassissima densità.

Technology	Polymers	Applications
Reactive foaming	PU, Phenolics	Construction, automotive, sports, toy, furniture, packaging
Extrusion	PS, PVC, PE, PP, PET	Food, construction, decoration, packaging, medical
Injection Mold	PS, PP, PE	Automotive
Mold Bead	PS, PP, X-PE	Food, packaging, thermoforming
X-PE	PE	Sports, thermoforming

Tab. 1 Tecnologie generalmente utilizzate per schiumare i polimeri.

La schiumatura reattiva genera il fenomeno attraverso una reazione chimica. Il gas viene generato da una semplice reazione tra i reagenti, o semplicemente inducendo una decomposizione termica. Gli espandenti chimici sono sostanze introdotte nella massa liquida che, in opportune condizioni di temperatura e pressione, reagiscono tra loro chimicamente generando gas; un esempio è la reazione tra isocianato e acqua che genera anidride carbonica gassosa nell'espansione di alcune schiume poliuretatiche.

Fondamentalmente, la formazione del gas è governata dal rapporto e dalla quantità di reagente, la reazione, invece, dai catalizzatori e dalle condizioni termiche mentre la stabilità della schiuma dagli additivi. La polimerizzazione del termoindurente, durante la reazione del gas, rende il processo irreversibile.

La reazione esotermica accresce l'espansione per entalpia. Inoltre cambiare formula e condizioni di reazione crea un grande spettro di espansioni reattive. Poco più di metà del mercato degli espansi è designato ai prodotti generati attraverso l'espansione reattiva.

Un'altra pratica comune è quella di premiscelare i prodotti chimici, i quali sottoposti ad una certa temperatura con il termoplastico si scindono nei componenti gassosi che causano la decomposizione interna nel processo di espansione. Normalmente questo tipo di reazione generata dai gas volatili rende la stabilizzazione del polimero critica. Questo tipo è largamente diffuso per i prodotti a bassa espansione. Per aumentare l'espansione la densità del polimero deve essere aumentata. Un buon metodo è quello di generare crosslinks tra backbone del polimero prima di generare il gas.

Una tecnologia alternativa, volta per lo più alla formazione di termoindurenti espansi, è la produzione di schiume sintattiche dove, però, a differenza delle tecnologie precedenti nel polimero vengono introdotti, invece, di espandenti o reagenti delle microsferi cave [9].

2.5 Schiume sintattiche

Nelle schiume sintattiche la matrice, in genere, è costituita da polimeri termoindurenti, la quale presenta migliori caratteristiche meccaniche e maggior inerzia chimica e termica. A differenza delle schiume polimeriche convenzionali, le inclusioni di gas presenti all'interno del materiale sono realizzate, miscelando in maniera meccanica una matrice polimerica con delle particelle cave, anche dette microbolle, microcapsule o cenoparticelle.

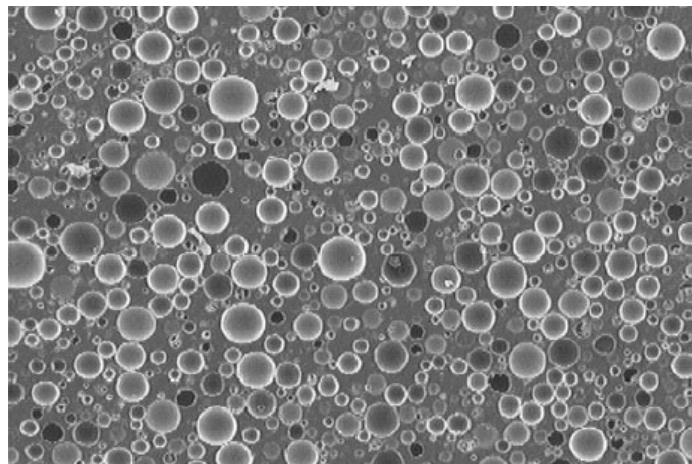


Fig. 16 Micrografia di una schiuma sintattica ottenuta con un microscopio elettronico.

Le schiume sintattiche, vengono quindi classificate come una speciale tipologia di schiume polimeriche espanse convenzionali, perché costituiscono comunque un sistema eterogeneo solido/gas, ma si differenziano dalle schiume espanse in quanto, non sono un sistema bifasico, ma trifasico; il materiale che costituisce il rinforzo è differente dalla matrice [9].

Le schiume sintattiche sono identificate, anche, come un materiale composito particellare, costituito da una matrice polimerica riempita con particelle cave. Tali particelle hanno come scopo principale la diminuzione del peso globale del materiale.

Nella maggioranza delle applicazioni la forma utilizzata per le particelle è quella sferica. Per quanto riguarda il materiale che costituisce la matrice vengono comunemente impiegate le resine termoindurenti, in particolare poliesteri ed epossidiche [10].

Rispetto alle convenzionali schiume polimeriche, le schiume sintattiche presentano questi vantaggi:

- Migliori caratteristiche meccaniche.
- Migliori caratteristiche meccaniche specifiche (resistenza/peso specifico).
- Miglior resistenza idrostatica.
- Minor assorbimento di umidità.
- Maggiore stabilità alle differenze di temperatura.

Le proprietà fisico-chimiche, ed in particolar modo le proprietà meccaniche dipendono da diversi fattori, tra le quali quelli più importanti sono:

1. Tipi di materiali della matrice e della fase dispersa.
2. Rapporto in volume di binder/filler.
3. Tecnica di miscelazione e parametri del processo di cura.

L'introduzione di particolari tipi di particelle può controllare anche altre proprietà specifiche, quali la conducibilità termica ed elettrica e la trasparenza ai radar. Per ottenere un materiale con prestazioni più elevate, o rinforzare le zone maggiormente sollecitate, la schiuma sintattica può essere rinforzata con fibre orientate in maniera opportuna. In questo modo si riesce ad aumentare localmente la resistenza del materiale.

Le microsfere cave disperse all'interno della matrice polimerica sono, in genere, realizzate con vari tipi di materiale: ceramici, polimerici, metallici, vetri e grafite. La forma sferica è preferita perché presenta il vantaggio tecnologico relativo alla viscosità della miscela già evidenziato in precedenza. Infatti, la ridotta area superficiale della sfera rispetto ad altre forme diminuisce la viscosità della miscela matrice-particella e favorisce la bagnabilità della particella stessa da parte della matrice.

Inoltre, nel determinare le proprietà meccaniche di una schiuma sintattica, è molto importante che le microsfere siano omogeneamente distribuite rispetto alla forma, alle dimensioni e alla resistenza. Le microsfere conferiscono alla schiuma sintattica il comportamento costitutivo macroscopico di un materiale isotropo e omogeneo [9].

Lo scopo principale, dell'introduzione delle microsfere cave, è quello di aumentare il volume di vuoto all'interno del materiale e, quindi, diminuirne la densità finale. Il valore della densità che si ottiene, è condizionato dalla presenza di vuoti non voluti che si formano nella matrice durante la fase di miscelazione. La presenza di vuoti non voluti, spesso identificabili anche a livello macroscopico, rappresenta uno dei punti deboli della

schiuma sintattica per il possibile innesco di meccanismi che portano a rottura il materiale.

La schiuma sintattica E-Foam è il risultato finale del processo di miscelazione di alcuni componenti fondamentali, quali la matrice termoindurente, costituita da resina epossidica, l'agente reticolante della resina, che innesca il processo di cura del materiale, il catalizzatore, che ha il principale scopo di attivare la parziale reticolazione del materiale portandolo ad uno stato di gel-gommoso e quindi lavorabile e modellabile anche prima del processo di cura; ed infine le microsfere di vetro che vengono aggiunte in elevata quantità, fino ad arrivare a concentrazioni in volume dell'ordine del 60%.

Durante la miscelazione dei componenti è molto facile che rimanga intrappolato all'interno del materiale un certo volume di aria, per ridurre al minimo questo inconveniente è necessario effettuare la miscelazione sotto vuoto [10.].

Il processo di produzione della schiuma sintattica è riconducibile a queste fasi:

1. Preparazione dei componenti e miscelazione di resina ed agente reticolante. La prima fase consiste nel versare le dosi di resina epossidica, con l'agente reticolante. Dopo aver preparato i componenti, si effettua una miscelazione preliminare sottovuoto allo scopo di eliminare l'eventuale aria rimasta intrappolata. La miscelazione viene effettuata tramite una miscelatrice collegata ad un sistema di aspirazione in grado di realizzare il vuoto all'interno della camera di miscelazione.
2. Aggiunta delle microsfere. Dopo la fase preliminare, si apre la camera di miscelazione e vengono aggiunte le microsfere. Durante questa fase il volume di aria che rimane intrappolato all'interno è molto elevato e molto dannoso per le caratteristiche del materiale finale, occorre quindi aspirare l'aria e realizzare il vuoto all'interno della camera. Dopo che l'aria è stata eliminata, si procede con la miscelazione dei componenti.
3. Aggiunta del catalizzatore. La schiuma si mantiene in stato liquido con un'elevata viscosità. In questa fase viene aggiunto il catalizzatore, che agisce sull'agente reticolante attivando la reazione di reticolazione del materiale. La reazione di reticolazione, che è una reazione di tipo esotermico, quando si attiva innalza la temperatura all'interno del materiale.
4. Processo di formatura. Terminata la miscelazione di tutti i componenti si procede con la formatura del materiale. Se la schiuma sintattica deve essere formata in strutture complesse, l'elevata viscosità del materiale può causare

delle difficoltà nel riempimento della forma. Inoltre costringere il materiale a fluire attraverso sezioni sottili, o l'utilizzo di pressioni elevate può causare la rottura delle microsfere, aumentando la difettosità della schiuma. Problemi ovviabili riducendo le microsfere presenti all'interno del materiale, in quanto, viene abbassata la viscosità, aumentando di conseguenza la colabilità del materiale.

5. Processo di cura. Una volta terminato il processo di formatura, bisogna terminare il processo di reticolazione che porta al consolidamento della forma finale del materiale. La schiuma formata viene portata a temperature più elevate.

2.6 Resine termoindurenti

I polimeri termoplastici, in genere, non cristallizzano facilmente a seguito di un raffreddamento, poiché le catene polimeriche sono molto aggrovigliate. Anche quelli che cristallizzano non formano mai dei materiali perfettamente cristallini, bensì semicristallini caratterizzati da zone cristalline e zone amorfe. Le regioni cristalline di questi materiali sono caratterizzate dalla loro temperatura di fusione (T_m , dall'inglese "melting temperature").

Le resine amorfe, e le regioni amorfe delle resine parzialmente cristalline, sono caratterizzate dalla loro temperatura di transizione vetrosa T_g , "glass transition temperature", temperatura alla quale si trasformano abbastanza bruscamente dallo stato vetroso (molto rigido) a quello gommoso. Questa transizione coincide con l'attivazione di alcuni moti delle macromolecole che compongono il materiale. Al di sotto della T_g le catene polimeriche hanno difficoltà a muoversi e hanno posizioni bloccate.

Sia la temperatura di fusione sia quella di transizione vetrosa aumentano all'aumentare della rigidità delle catene che compongono il materiale e all'aumentare delle forze di interazione intermolecolari [16].

Le resine termoindurenti sono materiali molto rigidi costituiti da polimeri reticolati nei quali il moto delle catene polimeriche è fortemente limitato dall'elevato numero di reticolazioni esistenti. Durante la fase di trasformazione subiscono una modificazione chimica irreversibile.

Le resine di questo tipo, sotto l'azione del calore nella fase iniziale, fondono e, successivamente, sempre per effetto del calore, solidificano. Le resine termoindurenti sono intrattabili una volta che formate e degradano invece di fondere a seguito dell'applicazione di calore. Contrariamente alle resine termoplastiche, quindi, non presentano la possibilità di subire numerosi processi di formatura durante il loro utilizzo.

Esistono numerose famiglie di resine che si differenziano le une dalle altre in base alla diversa composizione chimica, che ha ripercussioni sulle proprietà fisico-chimiche dei materiali.

Le principali famiglie di resine termoindurenti:

- fenoliche
- ammidiche
- epossidiche
- poliuretaniche
- poliesteriche insature
- siliconiche
- alchiliche

Resine poliesteri

Questo tipo di resine sono polimeri sintetici termoindurenti che si trovano a temperatura ambiente in condizioni di liquido più o meno viscoso, con l'aggiunta di particolari sostanze chimiche, dette agenti reticolanti, si formano a temperatura ambiente o a temperature più elevate dei veri e propri reticoli, che induriscono la forma e la consolidano.

Le resine poliesteri sono comunemente impiegate nei prodotti commerciali in vetroresina, e non caricate hanno caratteristiche meccaniche piuttosto basse.

Le vinilesteri presentano invece migliori caratteristiche meccaniche e di resistenza al calore e all'infiammabilità. Per questo motivo vengono utilizzate in impieghi strutturali più avanzati, in particolar modo per gli scafi delle navi, e in strutture rinforzate con fibre aramidiche, nei confronti delle quali presentano un'elevata compatibilità.

Tra i polimeri espansi le schiume polistireniche rappresentano una famiglia molto importante sia dal punto di vista dei volumi produttivi che, da quello della vastità delle applicazioni. La diffusione di questi materiali è tale che, nel linguaggio comune, parlando di "polistirolo" si intende sempre la forma espansa. Il polistirene, in quanto tale, è un

polimero vinilico amorfo, rigido, piuttosto fragile e trasparente. Viene ottenuto per polimerizzazione radicalica del vinilbenzene, o stirene. Si presta molto bene alla realizzazione di blends o copolimeri con ottime proprietà. Il polimero stirenico di gran lunga più usato per realizzare espansi è il PS omopolimero. Con esso si preparano espansi con due diverse tecnologie:

- PS espanso ottenuto attraverso direct gassing del PS cristallo e successiva estrusione (XPS)
- PS espanso ottenuto per pre-espansione di perle di PS espandibile e successiva sinterizzazione a caldo di queste (EPS)

Le due tecnologie portano all'ottenimento di materiali con proprietà molto diverse, e di conseguenza trovano impiego in differenti settori applicativi.

Le Schiume EPS da polistirene espandibile

Il polistirene espanso EPS si produce partendo dal polistirene espandibile. Si tratta di polistirene che viene polimerizzato in presenza di un agente espandente che viene inglobato nel polimero stesso. La polimerizzazione si effettua in sospensione acquosa, in modo da ottenere delle particelle quasi sferiche dette perle di PS, cristallo impregnato di espandente. Successivamente, le perle di PS espandibile vengono centrifugate ed essiccate; si fanno poi passare attraverso diversi setacci, per suddividere le diverse granulometria. Le perle di PS espandibile così prodotte devono essere stoccate a temperature moderate, circa 20 °C, e per un tempo limitato.

Esse vengono dapprima sottoposte ad una preespansione e intorno a 90°C il polistirene viene miscelato con pentano e rammollisce; contemporaneamente, l'espandente va in ebollizione, causando così la nascita di bolle e l'espansione fisica della perla. Ogni perla assume, così, una struttura cellulare; il prodotto della fase di pre-espansione sono delle perline sfuse, la cui densità è già molto prossima a quella del prodotto finale. Le perle pre-espanso, all'uscita dell'apparecchiatura, vanno incontro ad una forte diminuzione di temperatura: questo fa sì che all'interno delle celle si abbia una parziale condensazione dell'espandente, e conseguentemente le celle vanno in depressione rispetto all'ambiente esterno. Si tratta di un momento molto delicato perché in queste condizioni, una pressione esterna eccessiva rischia di deformare le celle in modo permanente rovinando il materiale.



Fig. 17 Fasi di lavorazione dell'ESP partendo dalle perline di polistirene espandibile.

Le perle vengono stoccate in silos per un certo tempo per permettere all'aria di diffondere nelle celle ristabilendo così l'equilibrio di pressione: questa fase è detta di stabilizzazione o di maturazione, e dura da qualche ora a qualche giorno.

Dopo la maturazione, le perle di EPS sono pronte per la fase di formatura o di stampaggio. In generale si stampano in blocchi perle di granulometria maggiore, mentre le perle più fini vengono stampate "in forma". In entrambi i casi c'è un'ulteriore espansione delle perle, che si "schiacciano" tra loro e contro le pareti dello stampo. Gli stampi possono essere aperti quando la pressione interna è ormai pressoché pari a quella esterna, e i gas caldi sono sfiatati o condensati. Dopo quest'ultima espansione, anche i manufatti necessitano di un certo tempo di maturazione, per riequilibrare la pressione, eliminare l'umidità residua e riacquistare quindi le proprietà meccaniche, prima delle eventuali lavorazioni successive o della messa in opera [17].

Le Schiume estruse XPS da polistirene "cristallo"

Il prodotto di partenza per le schiume polistireniche XPS è il PS "cristallo" in granuli, essenzialmente lo stesso che viene utilizzato per la formatura di prodotti in PS compatto. I granuli vengono alimentati in un estrusore, dove il polimero fonde sotto pressione e viene miscelato con gli agenti espandenti. All'uscita dell'estrusore la miscela, ancora ad alta temperatura, passa attraverso una filiera: all'esterno la pressione è atmosferica, dunque la miscela subisce, quasi istantaneamente, una forte depressurizzazione, che è la forza motrice dell'espansione.

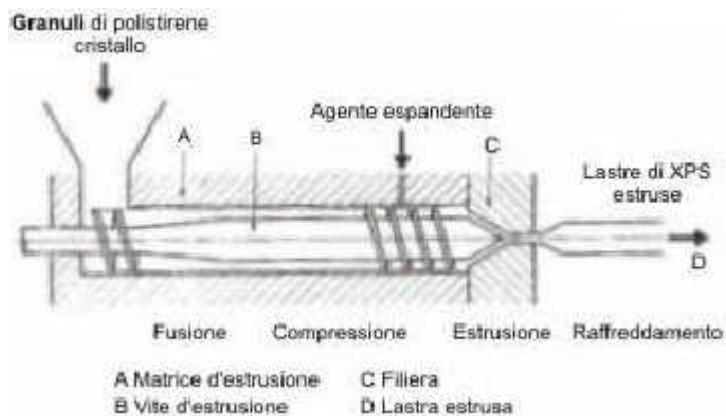


Fig. 18 Schema dell'estrusione di polistirene.

Dopo l'estrusione necessita di un periodo di maturazione prima delle lavorazioni successive, per riequilibrare la pressione interna con quella esterna. Le schiume polistireniche, sia sinterizzate che estruse, sono caratterizzate dall'aver una struttura rigida a celle chiuse. Tipicamente, le celle hanno dimensioni variabili da 60 a 200 μm per l'EPS, e da 150 a 500 μm per l'XPS. Valori tipici per la densità apparente sono da 0.01 a 0.04 g/cm^3 ; per l'XPS si hanno valori leggermente superiori. Per quanto riguarda i manufatti in EPS, va considerato che questi contengono anche degli spazi vuoti "interperla", che possono influenzare certe proprietà, come il comportamento meccanico in compressione, che risulta inferiore rispetto all'altra tipologia di PS espanso. D'altro canto, se la struttura cellulare di un EPS è generalmente pressoché isotropa, per quanto riguarda l'XPS si ha sempre una certa anisotropia, più o meno marcata, nella direzione di estrusione.

La permeabilità al vapore e l'assorbimento di umidità sono più bassi per l'XPS, conseguenza della presenza sulla superficie delle lastre di una "pelle" d'estrusione, che impermeabilizza la struttura interna. Anche l'EPS, comunque, se immerso completamente in acqua, dopo 28 giorni a 22°C non assorbe che al massimo il 3% in volume di acqua (l'XPS non più dello 0.2%) [12.], valore assai modesto. Per quanto riguarda la resistenza chimica delle schiume polistireniche, esse non fanno alcuna reazione con i materiali tradizionali da costruzione.

Con una scelta efficace degli additivi, si possono ottenere tipologie di PS espanso resistenti alla fiamma. Normalmente, infatti, come quasi tutti i materiali polimerici, le

schiume polistireniche bruciano rapidamente e completamente se sottoposte ad una fiamma. Il comportamento al fuoco può essere notevolmente migliorato con un'opportuna formulazione degli additivi (tipicamente, alogenuri o altri composti contenenti alogeni sono efficaci antifiama. Molteplici sono le applicazioni del polistirene espanso sia sinterizzato che estruso: tra queste, due settori applicativi sono i più importanti l'edilizia e l'imballaggio.

Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono sostanzialmente dei polieteri, ma mantengono questo nome sulla base del materiale di partenza utilizzato per produrle e in virtù della presenza di gruppi epossidici nel materiale immediatamente prima della reticolazione.

La resina epossidica più usata è prodotta attraverso una reazione di policondensazione tra l'epicloroidrina e il difenilpropano. Si utilizza un eccesso di epicloroidrina in modo da assicurare la presenza di gruppi epossidici ad entrambi gli estremi del polimero a bassa massa molecolare (900-3000). In base al peso molecolare questo polimero è un liquido viscoso o un solido fragile alto fondente.

Altre molecole contenenti dei gruppi idrossi, come l'idrochinone, i glicoli e il glicerolo, possono essere utilizzati al posto del difenilpropano mentre non esiste sul mercato alcun prodotto contenente gruppi epossidici con prezzo concorrenziale rispetto all'epicloroidrina.

Le resine epossidiche subiscono i processi di cura in presenza di innumerevoli materiali tra cui poliammine, poliammidi, fenol-formaldeide, urea-formaldeide, acidi e anidridi acide. Le reazioni che hanno luogo possono essere reazioni di accoppiamento o di condensazione.

Nel caso delle reazioni con ammine, ad esempio, si ha l'apertura dell'anello epossidico a dare un legame beta-idrossiamminico.

Gli acidi e le anidridi acide reagiscono attraverso l'esterificazione dei gruppi idrossilici secondari presenti sulle resine epossidiche.

Le resine epossidiche possono subire processi di cura anche con polimerizzazione cationica usando come catalizzatori degli acidi di Lewis come il BF₃ che forma dei polieteri a partire dai gruppi epossidici.

La prima parte di un'epossidica bicomponente è un polimero a basso peso molecolare con gruppi epossidici ad ogni estremità:

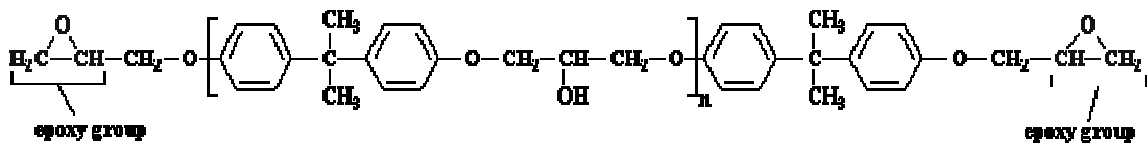


Fig. 19 Struttura del diepossido.

I prepolimeri più grandi sono solidi a temperatura ambiente. Se n è di 25, il diepossido è una plastica dura a temperatura ambiente. Sistemi diepossidici di questo tipo devono essere riscaldati e fusi per di essere miscelati all'altro componente. Il secondo componente necessario è una diammina.

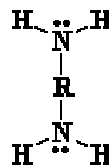


Fig. 20 Struttura della diammina.

La reazione del diepossido con la diammina porta alla formazione di molecole più grandi come segue:

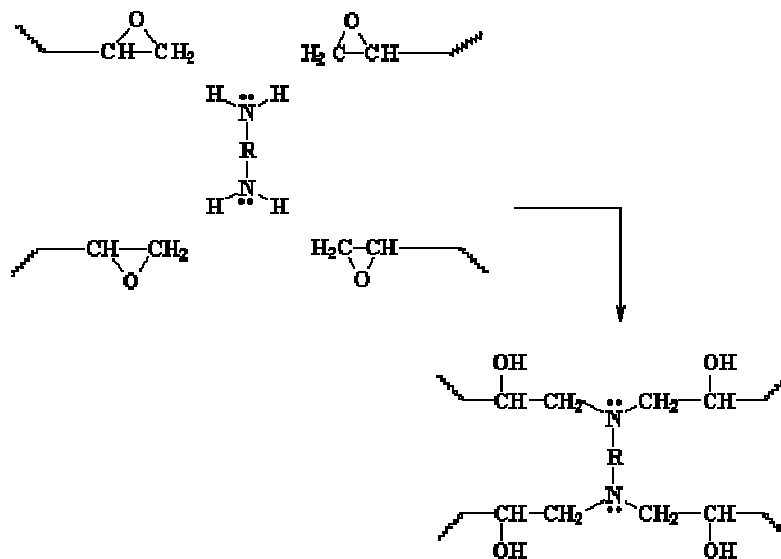


Fig. 21 Struttura delle molecole di diepossido e diammina.

Quello che otteniamo non è un polimero lineare, ma è un sistema reticolato.

La struttura conseguente dà luogo ad un materiale molto tenace ed ovviamente il processo risulta irreversibile. Un'ultima considerazione riguarda l'ottenimento del prepolimero a basso peso molecolare; quest'ultimo infatti si ottiene facendo reagire il bisfenolo A con l'epicloridrina usando NaOH come catalizzatore:

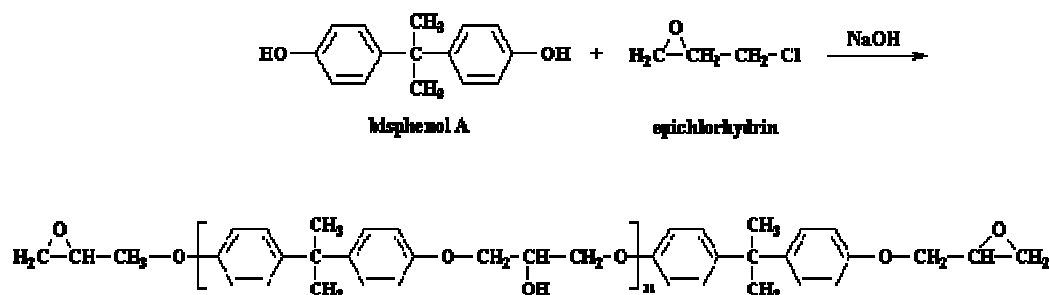


Fig. 22 Prepolimero ottenuto dalla reazione di bisfenoloA con epicloridrina.

Il principale utilizzo delle resine epossidiche è nel campo dei rivestimenti, in quanto queste resine combinano proprietà di flessibilità, adesione e resistenza chimica praticamente ineguagliabili.

Le resine epossidiche possono essere formate e laminate e permettono di creare articoli in materiale rinforzato con fibra di vetro che hanno caratteristiche meccaniche, elettriche e chimiche migliori di quelli ottenuti utilizzando, ad esempio, i poliesteri insaturi. Soltanto il prezzo degli epossidi impedisce un utilizzo più massiccio di questi materiali. Le resine epossidiche vengono utilizzate anche come adesivi, schiume, pavimenti industriali e come collanti per via del loro elevato potere adesivo anche nei confronti di materiali eterogenei. Queste proprietà le rendono ideali per svolgere la funzione di matrice in un materiale composito. Le caratteristiche finali della resina epossidica dipendono fortemente dal tipo di indurente che viene utilizzato. In generale le caratteristiche di una resina epossidica sono le seguenti:

- Stabilità dimensionale, nessun ritiro dopo il processo di indurimento;
- Buone caratteristiche meccaniche;
- Ottimo comportamento nei confronti di aggressivi chimici, solventi, idrocarburi;
- Non contengono sostanze volatili o solventi;
- Ottime caratteristiche adesive anche tra materiali eterogenei.

Le schiume epossidiche hanno recentemente avuto un enorme sviluppo per l'elevata stabilità termica e fisica; e alcuni articoli tecnici hanno anche dimostrato che queste schiume possono essere utilizzate come matrice di materiali compositi.

Le resine epossidiche, per formare le schiume, possono essere mescolate con differenti solventi organici, hexane o cyclohexane, che fungono da agenti schiumanti. In questo caso, la reazione esotermica di crosslinking prende luogo e il solvente evapora generando bolle nella mistura.

Un'alternativa è quella di usare un agente schiumante chimico in questo caso il gas viene rilasciato durante la reazione di crosslinking. Cambiando la quantità di agente chimico schiumante, è possibile produrre schiume con differenti densità e proprietà. Questo metodo per la produzione di schiuma epossidica risulta semplice, facile, ed economico. Un esempio di tale tipo di schiumatura è quello che si ha sintetizzando la schiuma epossidica attraverso un rapporto epoxy:ammine:agente schiumante. Durante il processo di schiumatura avvengono parallelamente due reazioni: nella prima reazione l'agente schiumante, ad esempio siloexane, reagisce con le ammine rilasciando idrogeno, l'idrogeno agisce come espandente ed il materiale espande; la seconda reazione è una reazione di addizione tra gruppi di ammine e di epoxy [18].

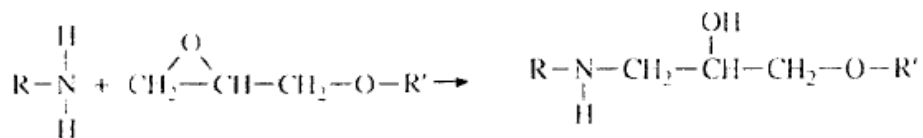
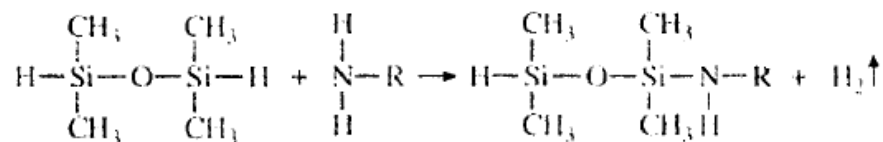


Fig. 23 Schema della reazione che può avvenire nel sistema epossidica:ammine:siloexane.

Per basse concentrazioni di agente schiumante, l'aumento del contenuto di ammine genera una bassa densità della schiuma, in quanto l'agente schiumante deve reagire con l'ammine per produrre gas.

Questo risultato è tale perchè la reazione tra ammine e l'agente schiumante è responsabile del processo di schiumatura.

Si ottengono alti valori della T_g , che sono il risultato di un'alta densità di crosslinking e, di conseguenza, di un più elevato modulo elastico e di una maggiore stabilità termica della schiuma.

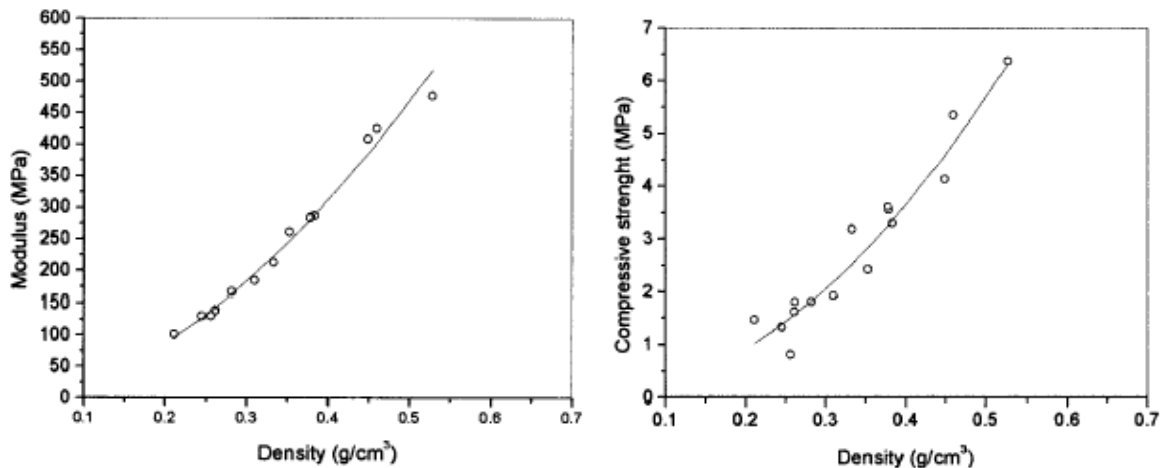


Fig. 24 Modulo elastico apparente e sforzo di compressione dell'epossidica schiumata in funzione della densità.

Il modulo elastico apparente e lo sforzo di compressione sono funzioni della densità della schiuma. Così come aumenta la quantità di agente schiumante, le proprietà meccaniche e la densità diminuiscono.

Quando la quantità di agente schiumante aumenta, le dimensioni delle celle aumenta, mentre la densità, lo sforzo di compressione e il modulo diminuiscono.

Il bilancio della miscibilità, della viscosità dei componenti, del rapporto di reazione e dell'esotermicità determinano la qualità della schiuma.

Le proprietà della schiuma sono influenzate dalla densità, dalla struttura delle celle e della struttura molecolare dei reagenti. Oltre all'ammine successivamente sono stati usati altri espandenti che hanno aumentato la resistenza e la durata del processo, migliorando anche la qualità di stampaggio.

Recentemente lo sviluppo si è esteso verso nuove aree di applicazione ad esempio schiume ad alta temperatura.

Le schiume epossidiche offrono innumerevoli vantaggi:

- bassa densità;
- alta resistenza;
- basse costanti dielettriche;
- alta resistività volumica;
- buon isolamento termico;

- bassa corrosività;
- bassa tossicità.

Inoltre le schiume epossidiche ammorbidite in acetone hanno il vantaggio rispetto alle schiume di poliuretano di poter essere utilizzate come incapsulamenti elettronici, senza l'impiego di solventi corrossivi.

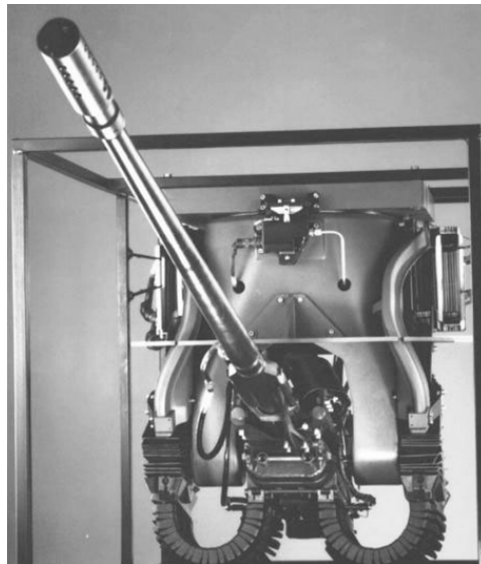


Fig. 25 Naval gun turret, realizzato tramite sandwich con core di schiuma epossidica tra 2 skin di fibre di carbonio.

L'impiego delle schiume trova vaste applicazioni nella realizzazione di piccole appendici, spoilers, pinne, clinkers, rinforzi, blocchi di supporto motore e timoni di forma semi ellittica che, possono, ad esempio, essere riempiti di schiume epossidiche a cellule chiuse.

In ogni caso le maggiori applicazioni, attualmente in commercio, sono quelle che vedono la schiuma epossidica come core dei pannelli sandwich tra due skin di fibre molto resistenti come ad esempio le fibre di carbonio [18].



Fig. 26 Pannelli esterni per cruscotti di macchine da Rally in sandwich di schiume carbo-epossidiche.

Resine poliesteriche insature

Le resine poliesteriche hanno un ruolo molto importante all'interno delle resine termoindurenti grazie alla possibilità di variare in modo molto esteso la composizione della resina e il processo di fabbricazione con l'effetto di poter sintonizzare le proprietà delle resine alle esigenze della singola applicazione industriale.

Le resine poliesteriche vengono prodotte a partire da un glicole e un acido i quali vengono mescolati all'interno di un opportuno reattore e producono, attraverso un processo di polimerizzazione a passi, un polimero di peso molecolare 1000-5000 che si trova nello stato di liquido molto viscoso. La viscosità viene abbassata aggiungendo appropriate quantità di monomero. Viene aggiunto al composto anche un inibitore, tipicamente idrochinone, per prevenire una ulteriore indesiderata polimerizzazione. Il composto in questo stato rimane stabile per mesi o per anni e può essere stoccato purché rimanga a temperature sufficientemente basse.

Il processo finale di cura del polimero ha inizio quando al sistema viene aggiunto un opportuno iniziatore che causa la formazione in un primo tempo di gel molto soffice e in seguito, accompagnata dalla produzione di una notevole quantità di calore, la formazione del polimero desiderato.

Tra le più importanti proprietà dei poliesteri insaturi vanno annoverati la maneggiabilità dei componenti di base, la velocità del processo di polimerizzazione, l'assenza di prodotti di scarto volatili durante la reazione, la stabilità dimensionale e le proprietà fisiche ed elettriche generalmente buone.

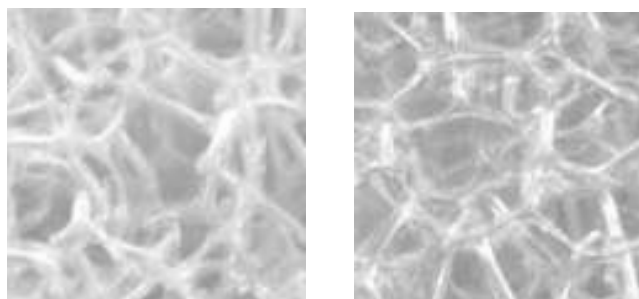


Fig. 27 Micrografia della schiuma di poliesteri.

Le poliesteri possono anche essere espansi, formando una schiuma che è insieme espandibile e stampabile con facilità. Può essere preparata a partire da un resina

poliestere amorfa con l'aggiunta di agenti schiumanti che accordano un'alta solubilità e una bassa permeabilità. L'alta solubilità del composto permette alti livelli di espansione, mentre la bassa permeabilità del composto rende secondaria l'espandibilità.

Le schiume di poliestere rimediano le carenze in materia di resilienza delle altre schiume attualmente in commercio. Esse sono molto più resistenti agli idrocarburi e agli alcoli se paragonata ad altre schiume. Tali schiume possiedono proprietà fisiche, elongazioni e resistenza eccellenti.

Le schiume di poliestere vengono utilizzate nell'imballaggio, negli inserti, nell'assorbimento acustico e in molte applicazioni industriali quali il gasketing.

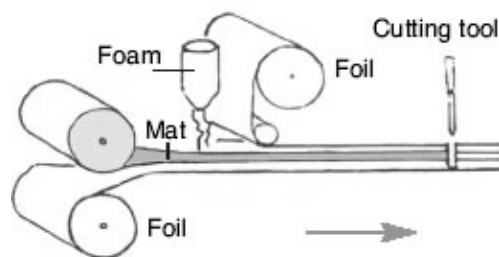


Fig. 28 Rinforzo di schiuma poliestere nella produzione di tavole da surf.



Fig. 29 Applicazioni delle schiume poliestere negli imballaggi e nei pannelli per assorbimento acustico.

2. Le schiume metalliche

Le schiume metalliche sono una classe relativamente nuova di materiali che offrono ai produttori un potenziale notevole per strutture leggere, per l'assorbimento di energia e per l'isolamento termico.

L'attenzione dell'ingegneria è stata a lungo rivolta verso strutture reticolate con superfici ampie e matrici costituite da materiale interconnesso per le applicazioni che spaziano dai processi chimici, al controllo delle emissioni e al riscaldamento industriale. Questo tipo di strutture era presente nelle plastiche, nei materiali ceramici e nei metalli depositati con processi di vaporizzazione chimica.

I vantaggi della schiuma metallica risiedono nella bassa densità e nell'alta resistenza della struttura. Il metallo non è soggetto alle limitazioni sulla resistenza meccanica e sugli shock termici ai quali deve sottostare un materiale ceramico o polimerico sia cellulare che reticolato, infatti, la bassa inerzia termica permette un trasferimento del calore molto più veloce. Non bisogna sottovalutare che la grande varietà di metalli e leghe presenti in commercio permette anche di adattare la struttura allo specifico compito da svolgere in modo da ampliare ancor di più i campi di applicazione.



Fig. 30 Pani di schiume metalliche.

Il concetto di fare schiume metalliche è affascinante e produce un materiale riempito da bolle d'aria che può pesare fino a un quinto del peso del metallo solido. La schiuma mantiene la resistenza del solido, ma utilizza meno metallo e deriva la sua capacità nell'assorbire energia e nel resistere al fuoco dalle sacche d'aria che sono

contenute nella struttura. Le schiume metalliche possono essere usate anche per contenere gas, liquidi o per trattenere il calore in eccesso.

L'idea di fabbricare schiume metalliche è nata circa trenta anni fa, all'inizio è stata utilizzata in applicazioni militari, ma ora si sta espandendo anche nel mondo civile per usi commerciali come barriere antirumore, scambiatori di calore e isolanti per semiconduttori o altri prodotti ad alta tecnologia.

3.1 La storia

Le schiume metalliche danno luogo ad una nuova tipologia di materiali per ciò che concerne metodologie di produzione, di lavorazione, prestazioni meccaniche e tecnologiche. Il termine è coniato nel 1940 ad opera di Benjamin Sosnick, che brevetta un processo per ottenere leghe metalliche in forma di schiuma. Il metodo si rivelerà di scarso interesse ingegneristico e verrà presto dimenticato, aprendo tuttavia la strada al concetto di una nuova classe di materiali verso i quali l'interesse e le applicazioni si sono accresciute negli anni. Da allora le metodologie produttive si sono moltiplicate ed affinate grazie anche alle innumerevoli prove sperimentali che hanno permesso di identificarne le proprietà meccaniche di questa classe di materiali in maniera soddisfacente.

Le metodologie individuate nel corso degli anni permettono di ottenere una grande varietà di schiume in termini di tipo di metallo, densità, dimensione e forma delle bolle, dimensioni massime del pezzo, omogeneità.

È il 20 Gennaio del 1948 quando Benjamin Sosnick registra il brevetto "Process for making foamlike mass of metal" basato sul fatto che una lega metallica contenente diverse fasi sostanzialmente diverse in termini di temperature di fusione ed evaporazione, può essere portata in forma di schiuma scaldandola. Tale riscaldamento avviene in recipiente sotto pressione così da impedire la fuga della fase gassosa da quella liquida. Proprio nella semplicità del processo è il difetto: la diversità netta delle fasi implicava l'uso, all'interno della lega, di elementi basso fondenti ad elevata volatilità quali zinco, cadmio mercurio o mercurio in quantità rilevanti, tali da rendere di scarso interesse il prodotto sotto il profilo dell'impiego meccanico. Il processo manteneva peraltro un elevato costo a fronte di una bassa produttività di qualità mediocre e per questo non trovò mai largo impiego. Dieci anni più tardi una nuova forma di schiuma metallica si affacciò sul mercato: veniva prodotta colando metallo fuso in uno stampo costituito da grani di sale che venivano dissolti in una

fase successiva, lasciando delle cavità. Il nuovo metodo si rivelò di più facile applicazione rispetto al precedente con una certa versatilità in termini di materiali e forme ottenibili ma nessuno ritenne di valido interesse l'argomento e, per la seconda volta, fu dimenticato.

Passarono altri dieci anni prima che la United Aircraft Corporation (1959) propose un criterio tuttora valido, consistente nel preparare un materiale costituito da una miscela di polveri di metallo e di un "agente schiumante", compattato a freddo ed estruso al fine di ottenere un materiale compatto che, portato a debita temperatura, avrebbe generato la schiuma per fusione del metallo e contemporanea dissociazione del gas. Si proponevano come agenti schiumanti gli idruri di metallo, in particolare l'idruro di titanio.

Nel '63 Hardy e Peisker intervengono proponendo l'introduzione dell'agente schiumante non nel metallo in polvere ma direttamente nel fuso, con una conseguente riduzione dei costi. Inseriscono inoltre l'idea di introdurre nelle miscele materiali a base di silicio per regolare la viscosità del liquido e rendere più facile il processo di schiumatura ovviamente ad eventuali problemi di coalescenza.

I metodi mostrati nel seguito, pur riferendosi al trentennio successivo, non si discostano di molto in termini di principi applicativi. Ci sono molti metodi per produrre solidi cellulari metallici. Alcuni metodi sono simili alle tecniche usate per schiumare liquidi polimerici o a base d'acqua, mentre altri sono progettati specificamente sfruttando le caratteristiche proprie dei metalli come la loro possibilità di essere sinterizzati e di essere depositati elettricamente. I vari processi possono essere classificati in base allo stato in cui si trova il metallo al momento della lavorazione. Ciò definisce quattro famiglie di processi [19]:

- Da metallo liquido.
- Da metallo solido (sotto forma di polveri).
- Da vapori metallici.
- Da ioni metallici.

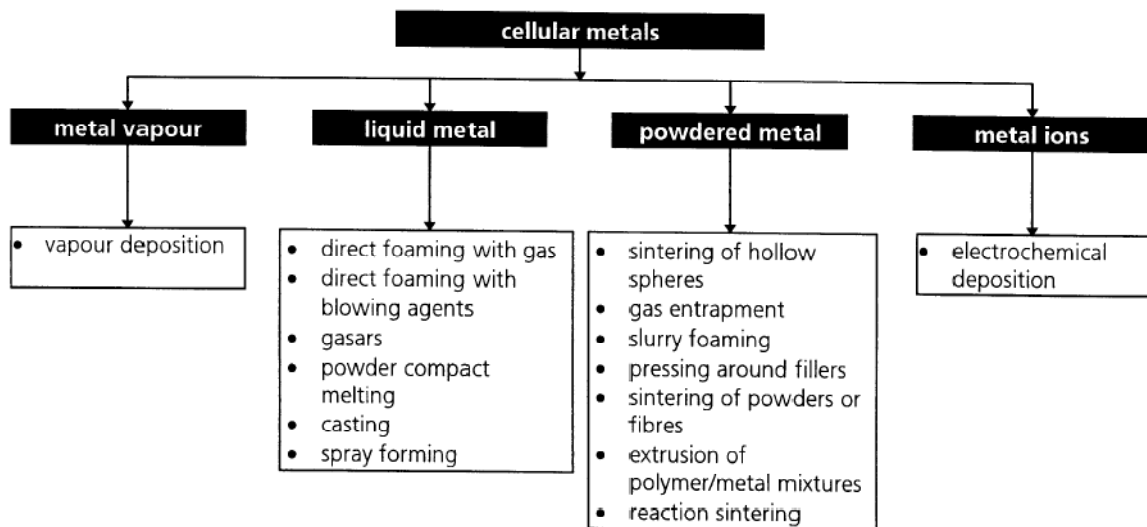


Fig. 31 metodi di produzione delle schiume metalliche.

3.2 Produzione di schiume dal metallo liquido

I primi due metodi analizzati sono detti di schiumatura diretta, poiché il fuso viene schiumato creando le bolle di gas direttamente al suo interno. Normalmente le bolle create nel fuso tenderebbero a raggiungere il pelo libero velocemente a causa della spinta idrostatica nel liquido molto denso, questo viene superato incrementando la viscosità del fuso con l'aggiunta di agenti addensanti quali elementi di lega o polveri ceramiche che sortiscono anche l'effetto di stabilizzare le bolle. Molti tentativi sono stati fatti per la realizzazione di schiume con schiumatura diretta, ma attualmente i due metodi utilizzati sono quelli proposti per cui nel primo si inietta gas nel metallo liquido da una sorgente esterna, nel secondo si causa una formazione di gas insita nel fuso [20].

Iniezione di gas

È il primo metodo sviluppato in termini di tempo, fra quelli più attuali. Sviluppato dall'Alcan (Francia), è attualmente applicato anche dalla Hydro Aluminium in Norvegia e dalla Cymat Aluminium Corporation (Mississauga, Ontario, Canada). Consiste nell'insufflazione di gas all'interno di una vasca in cui si trova alluminio allo stato liquido insieme ad altri agenti disciolti. L'alluminio viene portato a fusione insieme ad additivi quali carburo di silicio o ossido di magnesio o ancora allumina in percentuali di volume che

variano tra il 10 e 20% con dimensioni delle particelle comprese tra 5 e 20 μm , con lo scopo di regolarne la viscosità [21].

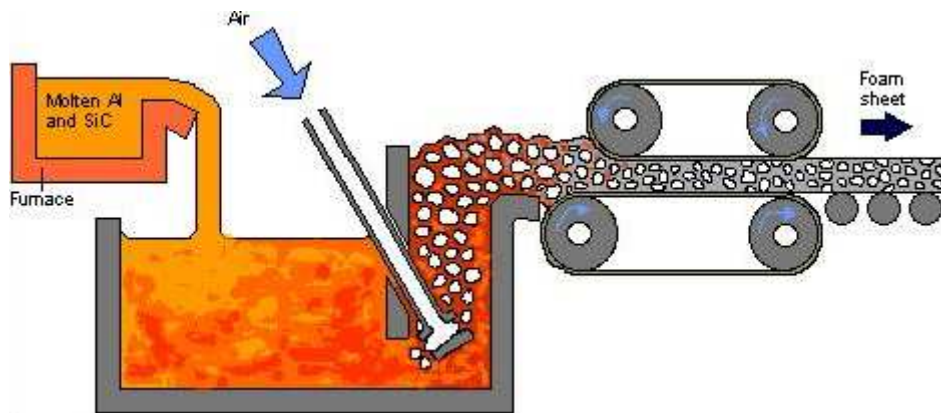


Fig. 32 Schema del processo di produzione con iniezione di gas.

Nella vasca viene iniettato Argon, Idrogeno o semplicemente aria mediante speciali soffiatori ad elica o vibranti, per ottenere un'omogenea distribuzione di piccole bolle di gas che, partendo dal fondo del serbatoio, arrivano in superficie dando luogo alla vera e propria schiuma che può ora essere prelevata e stesa su nastro dove solidifica e può eventualmente essere laminata. Questo è il processo che, come già scritto, può dar luogo ai pezzi di maggiori dimensioni, essendo essi limitati dalla sola dimensione del serbatoio che contiene il fuso.

Le densità ottenibili variano tra 0,69 e 0,54 g/cm^3 per un diametro medio delle bolle da 3 a 25 mm. La linea produttiva della Cymat è attualmente in grado di fornire 900 Kg/ora in forma di lastre spesse tra 20 e 150 mm, larghe 1,5 m e di lunghezza indefinita.

L'impossibilità di gestione del processo di solidificazione che avviene completamente su nastro, è causa delle difficoltà nell'ottenimento di perfetta omogeneità del materiale lungo lo spessore della piastra quando questo diviene rilevante (il raffreddamento è differenziato a causa del contatto della schiuma col nastro e i cilindri di laminazione e l'effetto della forza di gravità comporta bolle più piccole sul fondo e più grandi in superficie, come si può vedere in figura). Un altro impedimento nell'ottenimento di perfetta isotropia è all'atto dell'asportazione della schiuma dalla vasca: essa avviene mediante nastro, che sollecita la schiuma a taglio e compressione comportando un'ulteriore variazione della forma delle bolle che vengono distorte. Il materiale ottenuto presenta superfici esterne chiuse. La bontà di tale processo è nella continuità della produzione e nella bassa densità relativa ottenibile (tra le più basse in assoluto).



Fig. 33 Pani di schiume metalliche realizzati con l'iniezione di gas nel fuso.

Schiumatura da agente soffiante

È il metodo utilizzato da circa 15 anni dalla Shinko Wire Company (Amagasaki, Giappone), che produce Alporas. L'agente schiumante si decompone sotto l'effetto della temperatura e rilascia il gas utile alla creazione della schiuma.

L'alluminio viene portato a fusione in un serbatoio, quindi si aggiunge a 680 °C calcio in percentuale dell'1,5 in peso. Formandosi gli ossidi CaO , CaAl_2O_4 , Al_2O_3 durante il mescolamento, che può durare fino a 15 minuti, si ottiene un incremento di viscosità fino ad un fattore 6. A questo punto si introduce idruro di titanio (1,6% in peso) che a contatto con il metallo liquido ($670^\circ\text{C} < T < 690^\circ\text{C}$) si dissocia così che l'idrogeno costituisce l'agente soffiante per la formazione della schiuma. Si pone il problema della dissociazione dell'idrogeno dal titanio a temperatura nettamente più bassa (450°C) di quella di fusione dell'alluminio (670°C). Ciò comporta la scissione rapida della molecola di idruro imponendo un tempo di miscelazione molto breve. Per ovviare a tale difficoltà, l'Università di Cambridge propone di sottoporre l'idruro di titanio ad una serie di trattamenti termici atti a formare uno strato di ossido su ogni singola particella. Questa garantisce un ritardo nella decomposizione tale da permettere una sufficiente miscelazione del preparato. Tale

metodo prende il nome di “Formgrip”, acronimo di “Foaming Of Reinforced Metals by Gas Release In Precursor”. E' schematizzato in figura.

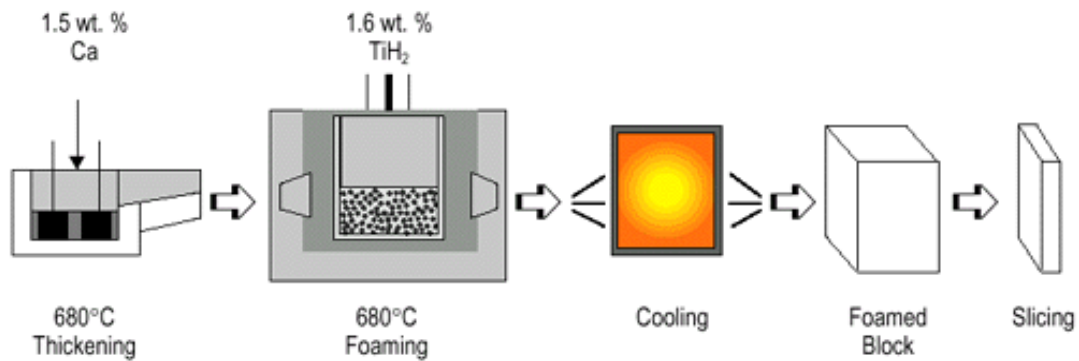


Fig. 34 Processo di schiumatura da gas intrappolato.

Il fuso viene poi estratto e fatto solidificare in corrente d'aria per evitare fenomeni di drenaggio del liquido attraverso le bolle. Con tale procedimento si riescono a riempire stampi delle dimensioni di 450 x 250 x 650 mm. Tale solido viene poi tagliato in lastre, tipicamente fogli di dimensioni 2,05 x 650 x 450 mm con densità tra 0,18 e 0,24 g/cm³ e diametro medio delle bolle tra 2 e 10 mm. La forma che se ne ottiene è a celle chiuse, ma con una successiva fase di laminazione è possibile rompere e quindi connettere la maggior parte di esse. Attualmente sembra essere il processo che garantisce la maggiore uniformità di distribuzione. A differenza del metodo sviluppato dall'Alcan, la schiuma non si forma sul pelo libero del metallo liquido ma in tutto il volume per via del mescolamento. Perciò, mentre prima le bolle dovevano essere grandi abbastanza da vincere la viscosità del metallo e iniziare a salire, ora è possibile ottenere bolle di dimensione qualunque, anche molto piccole. La Shinko Wire riesce a produrre con questa tecnica 1590 Kg di schiuma al giorno commercializzata col nome di Alporas. La finezza delle regolazioni nel processo produttivo rende il processo fra i più costosi in assoluto [22].

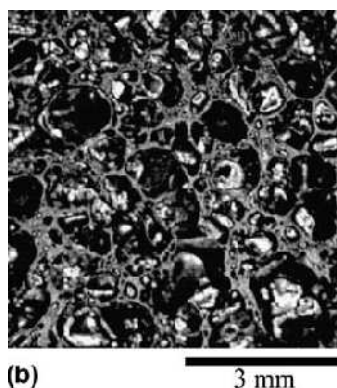


Fig. 35 Micrografia di una schiuma metallica realizzata con agente schiumante nel fuso.

Solidificazione dell'eutettico gas-metallo

Il metodo è conosciuto da circa 10 anni, sviluppato da DMI in Ucraina. Il nome deriva da un acronimo russo che sta per "metallo gas-rinforzato". Basa il proprio principio sul fatto che molti diagrammi bifasici idrogeno-metallo presentano un eutettico. Fra i tanti: alluminio, cromo, berillio, rame, ferro, magnesio, manganese e nichel. Si può fondere uno di questi metalli in atmosfera di idrogeno ad elevata pressione (tipicamente 10 atm fino a 50) e raffreddare l'insieme fin sotto la temperatura di transizione così da avviare una reazione di segregazione e ottenere la fase eterogenea solido-gas. Al risultato finale concorrono: la quantità d'idrogeno, la sovra-pressione, la sovra-temperatura di fusione, la composizione chimica della miscela, la modalità e il rateo di sottrazione del calore. Quest'ultimo in particolare consente di ottenere forte direzionalità nello sviluppo delle bolle, così da ottenere diametro massimo di 10 mm e lunghezza 300 mm. Si ottengono densità relative comprese fra 0,25 e 0,95.

La complessità di ottimizzazione, la pericolosità e il carattere discontinuo del processo lo rendono attualmente non disponibile sul mercato per l'eccessivo costo.

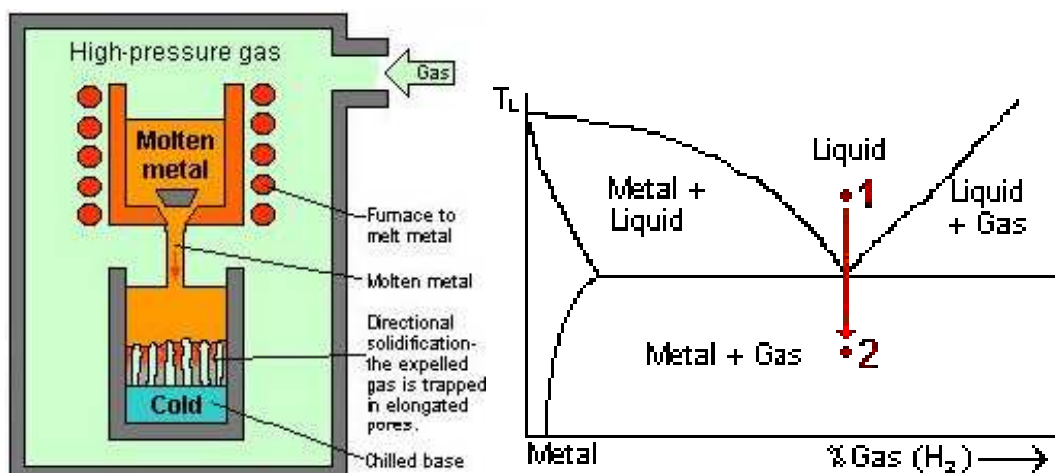


Fig. 36 Processo di schiumatura per solidificazione dell'eutettico gas-metallo

Colata negli spazi interstiziali

Questo metodo consiste nel colare il fuso attorno a granuli o sfere di materiale organico o inorganico o nell'introdurre questi materiali nel fuso. Tali materiali dopo la colata rimangono nella schiuma e vanno predisposti metodi per evacuarli, come solventi adatti, acidi o trattamenti termici. Questo è possibile solo se i materiali attorno ai quali si cola il fuso sono in quantità sufficiente da essere a contatto tutti quanti l'uno con l'altro. Come materiale usato per occupare lo spazio la letteratura propone: argille, sali, sabbie, bolle di vetro tra gli inorganici e polimeri tra gli organici. Se si utilizzano polimeri il riempimento deve essere molto veloce ultimamente sono stati usati metodi di iniezione in pressione del fuso. Preriscaldare lo stampo può essere necessario per evitare una prematura solidificazione del fuso dopo la colata soprattutto se lo stampo ha un'alta conduttività termica o la pressione di infiltrazione è bassa. Innalzare la tensione superficiale del fuso o bagnare i granuli potrebbe causare problemi di riempimento incompleto. Di contro creare il vuoto negli spazi interstiziali o iniettare il fuso in pressione agevola l'infiltrazione completa [23].

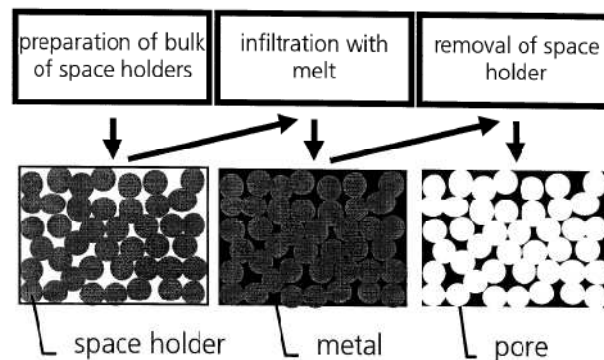


Fig. 37 Processo di schiumatura per infiltrazione.

Una grande varietà di metalli può essere prodotta in questa maniera come alluminio, zinco, magnesio, latta, stagno. Con questo metodo possono essere prodotti componenti di forme predefinite semplicemente predisponendo degli stampi dalle forme prescelte. Uno dei maggiori vantaggi dell'utilizzo di questa tecnica risiede nello stretto controllo attuabile sulla dimensione dei pori della schiuma che corrispondono alle dimensioni dei granuli di riempitivo utilizzati. Di contro la porosità massima realizzabile con questo metodo è dell'80% [24].

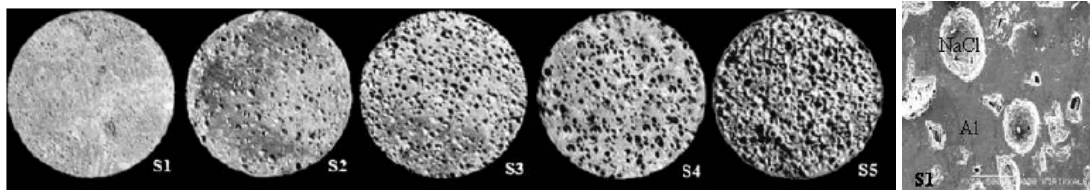


Fig. 38 Tentativi di schiumatura con aggiunta di NaCl direttamente nel fuso con micrografia.

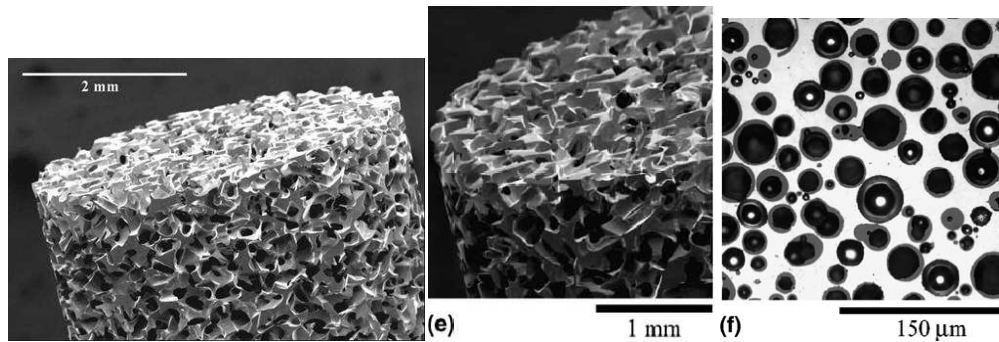


Fig. 39 Provini realizzati con infiltrazione tra cristalli di NaCl, tra particelle sinterizzate di BaF₂, tra sfere di carbonio.

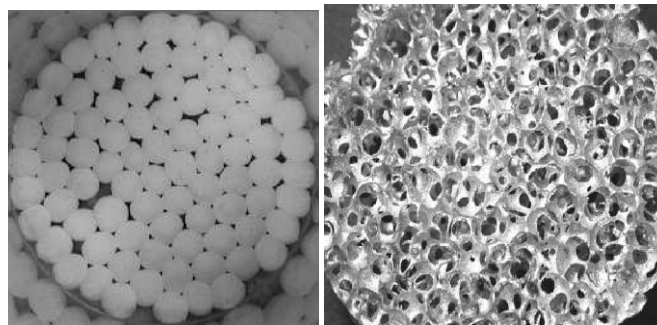


Fig. 40 schiuma prodotta con infiltrazione tra sfere ceramiche.

3.3 Schiumatura da preformati polimerici

Solidificazione in stampo a celle aperte (Duocel)

Il metodo è sviluppato dalla ERG Material and Aerospace Corporation (Oakland, Nuova Zelanda) e, pur dando luogo a materiale cellulare, non lo si può ritenere un processo di schiumatura vera e propria del metallo. Esso presume l'esistenza di una schiuma polimerica (tipicamente poliuretano) di densità e dimensione delle bolle pari a quelle volute per il metallo che costituirà lo stampo nel processo a seguire. Esso viene

ricoperto di materiale termoresistente e cotto sia per indurire il termoresistente stesso che per rimuovere il polimero. L'alluminio fuso (tipicamente Al 6101) viene poi iniettato a riempire le cavità formatesi e il materiale termoresistente evacuato. La struttura risultante è l'esatta copia della schiuma polimerica di partenza. Le maggiori difficoltà in questo processo sono il totale riempimento del materiale termoresistente da parte del fuso e la rimozione di tale materiale senza danneggiamento per la schiuma d'alluminio ottenuta. Con questo metodo si ottengono cilindri fino a 40 mm di diametro. Tale processo vede applicazione anche nella produzione di schiume di magnesio.

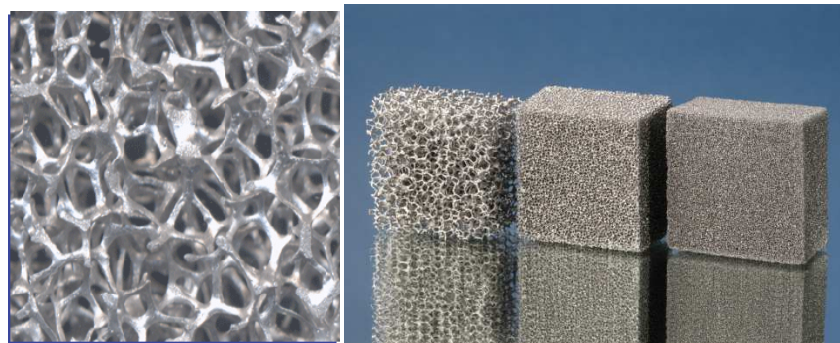


Fig. 41 a) microstruttura; b) schiume realizzate con metodo duocel con 3 differenti porosità.

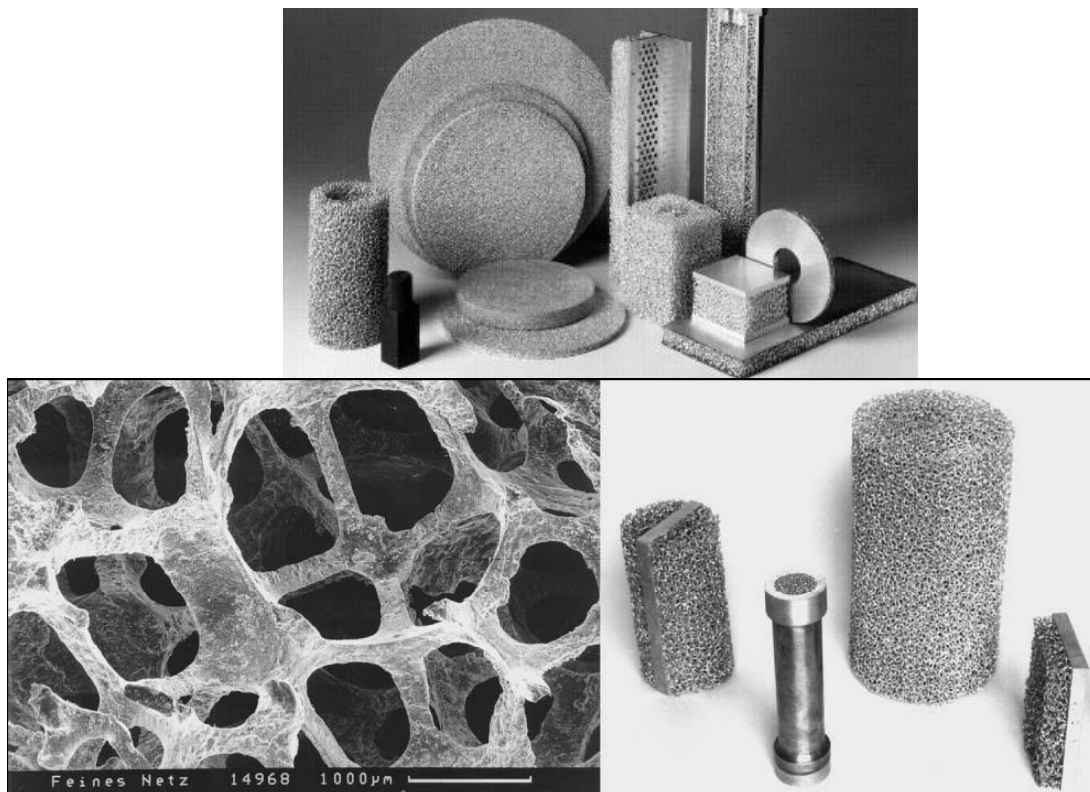


Fig. 42 Prodotti schiumati da preformati polimerici e micrografia della struttura.

Deposizione su preformati cellulari

Come per il Duocel, si presume l'esistenza di un preformato polimerico. Il processo si suddivide in tre fasi: la prima, detta di indurimento (rigidization), consiste nella distribuzione sullo stampo di un sottile strato di materiale volto ad incrementarne la rigidità, quindi la superficie viene ricoperta da un film metallico mediante deposizione elettrolitica (electroless preplating). La superficie così ottenuta viene lavorata per incrementarne la rugosità così da favorire l'attecchimento del metallo nel successivo bagno in soluzione elettrolitica (electroplating), terza ed ultima fase. Tale bagno può avvenire in soluzione di rame, nichel, argento, cobalto, oro o palladio.

Un trattamento termico si applica a questo punto per eliminare l'iniziale struttura in poliuretano. Il prodotto è commercializzato col nome di Celmet dalla Sumitomo (Giappone), Recemat dalla Seac (Olanda), Retemit dalla Dunlop, Metafore ed è utilizzato per lo più per la produzione di elettrodi per batterie.

La complessità delle operazioni comporta costi elevatissimi, per quanto con questo processo si ottengano allo stato attuale le densità relative più basse (0,02) per dimensioni dei pori comprese fra 400 e 5000 μm . Per il nichel può essere utilizzato un ulteriore processo di deposizione, che sfrutta la decomposizione del gas nichelcarbonile NiCO_4 in nichel e monossido di carbonio a 100°C.

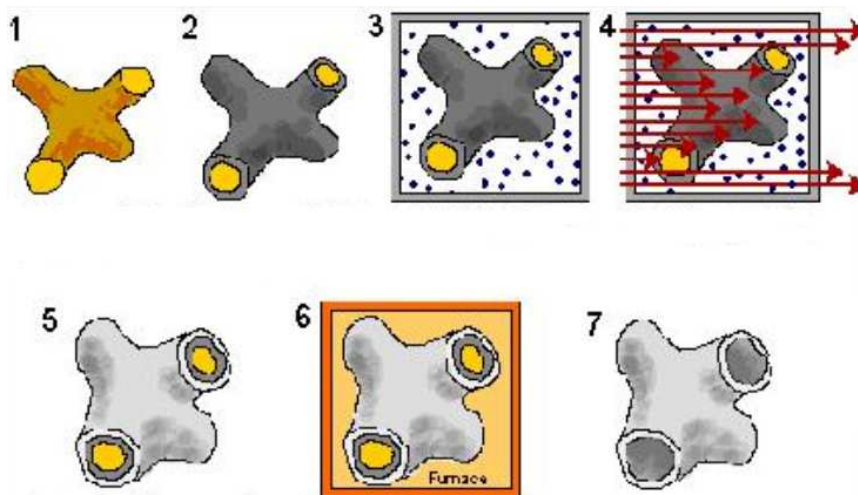


Fig. 43 Schema del processo di schiumatura da preformati polimerici.

Esso viene lasciato decomporre in atmosfera protetta sullo stampo polimerico, per ottenere spessori dell'ordine delle decine di micron. Le proprietà meccaniche di questo

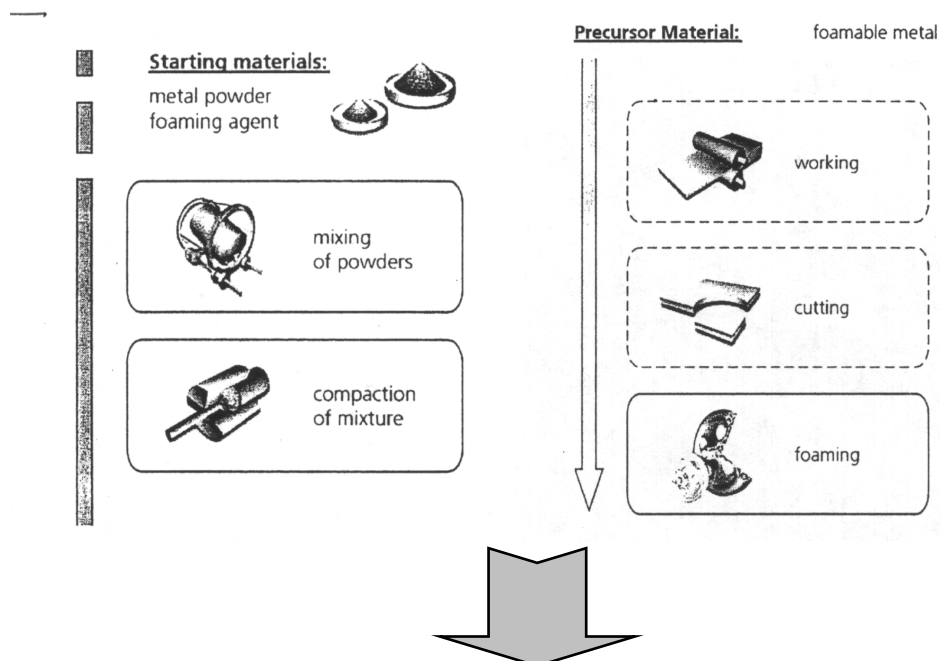
ultimo prodotto sono nettamente più elevate di quelle del primo. La dimensione delle celle è tra 20 e 400 μm e le porosità possono arrivare al 99% del volume totale. La estrema tossicità ed infiammabilità del NiCO_4 rendono il processo costoso per via dei numerosi controlli di processo (tra i paesi industrializzati, solo negli Stati Uniti d'America l'uso del nichelcarbonile non è vietato).

3.4 Metodologie da metallo solido

Schiumatura da polveri compattate

Le idee fondamentali sulle quali si basa il processo sono di vecchia data ed il metodo ha raggiunto livelli di sofisticazione tali da permettere la realizzazione di schiume di soddisfacente qualità. Il metodo è spesso chiamato “metallurgia delle polveri” perché il materiale di partenza è realizzato con una miscela di polveri di vari elementi da sottoporre a compattazione.

Il processo di produzione inizia con la miscelazione delle polveri metalliche, che possono essere costituite da un metallo o da una sua lega- con un agente schiumante. La fase successiva consiste nella compattazione della miscela che dà luogo a un materiale addensato che costituisce il prodotto semi-finito. Il processo è rappresentato in figura [25].



Final Product:
metal foam

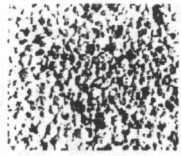


Fig. 44 Schema del processo di schiumatura da polveri compattate.

La compattazione delle polveri deve essere eseguita con una tecnica che eviti la presenza di ogni porosità residua o altri difetti. Il metodo di compattazione, scelto in base alla forma desiderata della “pasticca” di polveri compresse, può essere: compressione isostatica, compressione a caldo, estrusione, laminazione. Il metodo di compattazione preferito è l’estrusione, perché sembra essere il più economico.

Successivamente alla compattazione la pasticca viene riscaldata fino alla temperatura di fusione della matrice costituita dal metallo. L’agente schiumante, che è uniformemente distribuito, si decompone, rilasciando il gas che serve per la formazione di pori nell’interno del liquido, ottenendo in questo modo una struttura altamente porosa. Il tempo, necessario per la completa espansione, dipende dalla temperatura e dalla dimensione delle particelle del precursore e varia da pochi secondi ad alcuni minuti [26].

In figura 45 è rappresentata la curva di espansione di una miscela costituita da alluminio e idruro di titanio. Il volume della schiuma espansa è funzione del tempo. Come si può vedere in figura 45, alla massima espansione corrisponde una morfologia uniforme che poi collassa.

Il grado di massima espansione, e quindi la massima densità, sono controllati dalla quantità di agente schiumante e da altri parametri, come la temperatura e la velocità di riscaldamento. Per le leghe di zinco e le leghe di alluminio, sono utilizzati come agenti schiumanti l’idruro di titanio e l’idruro di zirconio (TiH_2 , ZrH_2). Gli acciai possono essere schiumati con carbonati come $SrCO_3$. La quantità di idruro necessaria nella maggior parte dei casi è inferiore all’1% [26].

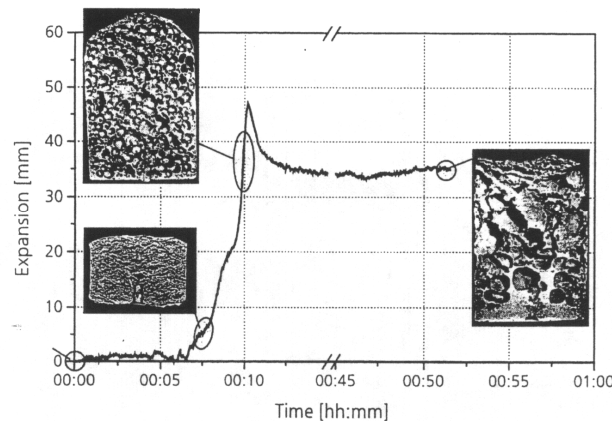


Fig. 45 Curva di espansione di una schiuma di alluminio trattata in forno a 750°C.

Il metodo in questione non è ristretto al solo alluminio e sue leghe: zinco, ottone, piombo, oro ed altri metalli. Le leghe possono essere schiumate scegliendo un appropriato agente schiumante insieme ad opportuni parametri di processo.

I materiali più utilizzati sono l'alluminio puro e le sue leghe da lavorazione, come le leghe 2xxx o 6xxx. Le leghe da fonderia come AlSi7Mg (A356) e AlSi12 sono frequentemente usate perché hanno un basso punto di fusione e buone proprietà di schiumatura, sebbene in linea di principio ogni lega di alluminio può essere schiumata. Per dare la forma alla schiuma, basta inserire la miscela in uno stampo che poi viene riscaldato. In questo modo si ottengono near-net shaped.

Parti con forme complicate possono essere ottenute iniettando il materiale schiumato dentro lo stampo. In quest'ultimo procedimento, l'iniezione nello stampo avviene quando la schiumatura inizia ed il materiale è semisolido. Il processo di formatura mediante iniezione, che deve essere condotto con un accurato controllo per evitare difetti al manufatto, è attualmente il più seguito per la produzione in serie di manufatti con forme complesse. Con l'impiego di schiume metalliche, possono essere prodotti pannelli multistrato, costituiti da due fogli di metallo incollati ad un "cuore" di schiuma, ovvero, tramite il powder compact melting technique, forme a colonna di qualsiasi genere o anche si possono realizzare compositi di schiume e di ceramici.

Molti componenti di schiume metalliche possono essere realizzati in fornaci commerciali, in cui la temperatura deve essere il più possibile uniforme. Comunque, per una produzione di massa, è preferibile l'uso di fornaci mediante il quale il precursore schiumabile, posto in appropriati stampi o tra due fogli, è convogliato attraverso le zone riscaldate dove viene schiumato e poi raffreddato. Tale tipo di produzione dovrebbe

essere sviluppata usando stampi che dovrebbero essere caricati e scaricati automaticamente, in modo da risparmiare energia e ridurre i tempi di produzione [27].

Un recente sviluppo del powder compact melting technique è quello di incorporare l'agente schiumante direttamente nell'interno dell'alluminio fuso. Per evitare una prematura decomposizione dell'agente schiumante, il fuso deve essere velocemente raffreddato sotto la temperatura di fusione. Nel caso dell'idruro di titanio, si può ricorrere alla passivazione tramite un trattamento termico che eviti la sua decomposizione [28].

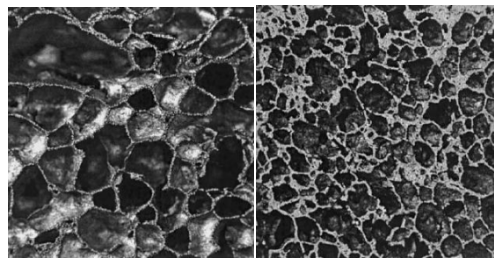


Fig. 46 Morfologia delle schiume prodotte con tecnologie da metallo solido.

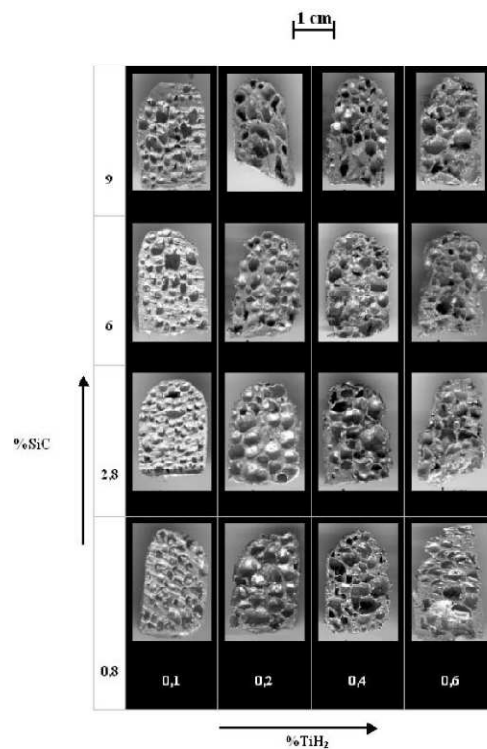


Fig. 47 Sperimentazione sulla schiumatura da polveri sinterizzate.



Fig. 48 Pannelli di schiuma metallica realizzati da pani schiumati da precursori sinterizzati.

3.5 Applicazioni

I solidi cellulari metallici stanno trovando un numero crescente di applicazioni. I fattori che ne influenzano la scelta sono [29]:

Morfologia: tipo di porosità richiesta, quantità di porosità richiesta, dimensioni dei pori , superficie interna totale richiesta;

Metallurgia: metallo, lega o stato micro strutturale richiesto.

Processo: necessità di modellare la schiuma o di abbinarla a materiali convenzionali per creare compositi.

Economia: costi, adattabilità a produzioni su larga scala.

Il primo punto che concerne la scelta è la valutazione dell'applicazione per cui è richiesta la schiuma. Molte applicazioni richiedono che un mezzo (liquido o gassoso) possa attraversare il solido cellulare. Ci può essere quindi necessità di ottenere vari gradi di "apertura" delle celle passando da quelle molto aperte per permettere di essere

attraversate da un grande flusso di liquido a quelle completamente chiuse per impieghi strutturali.

In base all'applicazione si dovrà quindi predisporre una tipologia molto differente di schiuma metallica. Anche la scelta di quale lega usare per la schiuma prodotta per un determinato utilizzo è importante: un utilizzo strutturale presuppone che la lega debba essere leggera altrimenti si userebbe un materiale convenzionale, per questo in tal caso sono usate schiume di alluminio, magnesio, titanio. Per le applicazioni mediche il titanio può essere preferito per la sua compatibilità con i tessuti, così come nelle applicazioni in presenza di agenti aggredenti o di alte temperature saranno usate schiume di acciaio o titanio.

Ultima ma non meno importante è la valutazione dei costi: una tecnologia di produzione di schiume metalliche è del tutto inutile se il prezzo per raggiungere il prodotto finale non è ragionevole.

Per agevolare la classificazione nei successivi paragrafi i campi d'applicazione delle schiume saranno separati in: Applicazioni strutturali e applicazioni funzionali.

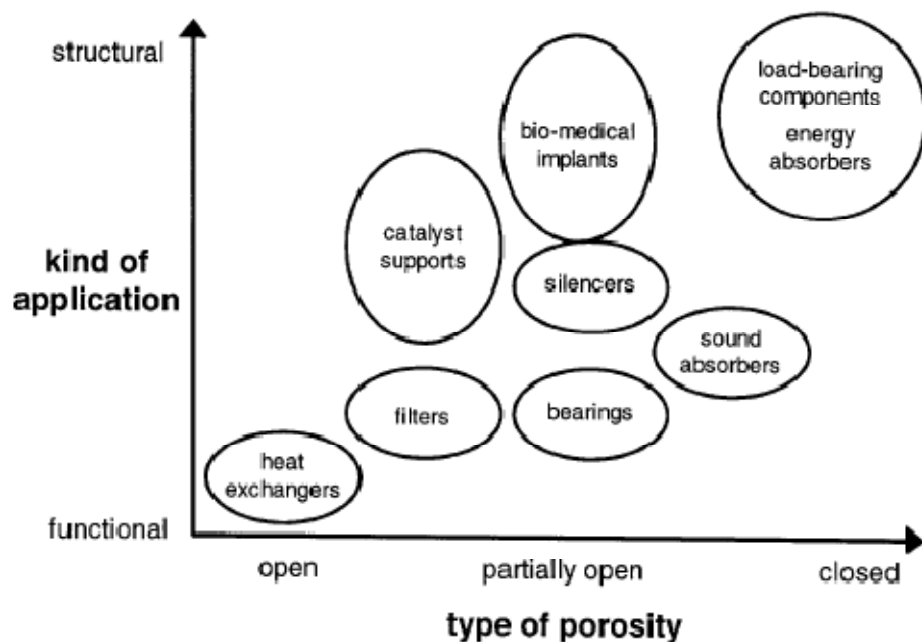


Fig. 49 Schema relativo agli utilizzi delle schiume in funzione della struttura (celle aperte o chiuse).

3.5.1 Applicazioni strutturali

Industria Automobilistica

L'incremento dell'importanza della sicurezza passiva nell'industria automobilistica ha portato negli ultimi anni a una forte crescita del peso degli autoveicoli. L'industria ha dovuto per questo focalizzare l'attenzione sull'utilizzo di materiali che permettano di ridurre il peso senza inficiare il comfort dei passeggeri. Questo ha portato alla riduzione degli spazi del vano motore quindi alla necessità di smaltire meglio il calore prodotto. Un'ulteriore necessità crescente è stata quella di migliorare l'isolamento acustico degli autoveicoli. L'attenzione maggiore è comunque improntata alla riduzione della zona interessata dai danneggiamenti in caso di impatto. Le schiume metalliche offrono una buona soluzione a diversi di questi problemi.

Costruzioni a basso peso

La possibilità di utilizzo nelle costruzioni a basso peso dipendono da due proprietà fondamentali che possono essere conferite alle schiume metalliche: deformabilità quasi elastica e il rapporto tra resistenza meccanica e massa molto elevata.

Strutture come i pannelli detti "sandwich" (costituiti da un pannello di schiuma contenuto da due pelli di alluminio) sono molto utilizzati per la riduzione di peso nelle automobili ad esempio per cofani e tetti (anche apribili). Parti alle quali è richiesta una grande solidità per evitare deformazioni torsionali e vibrazioni.

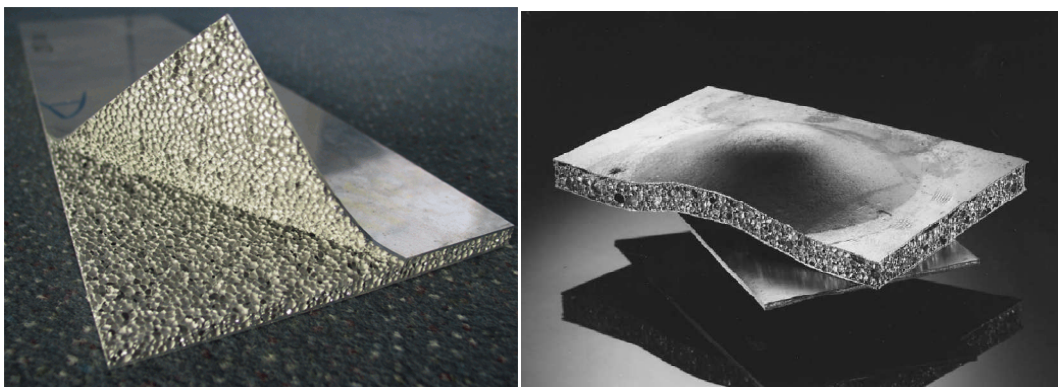


Fig. 50 Pannelli sandwich.

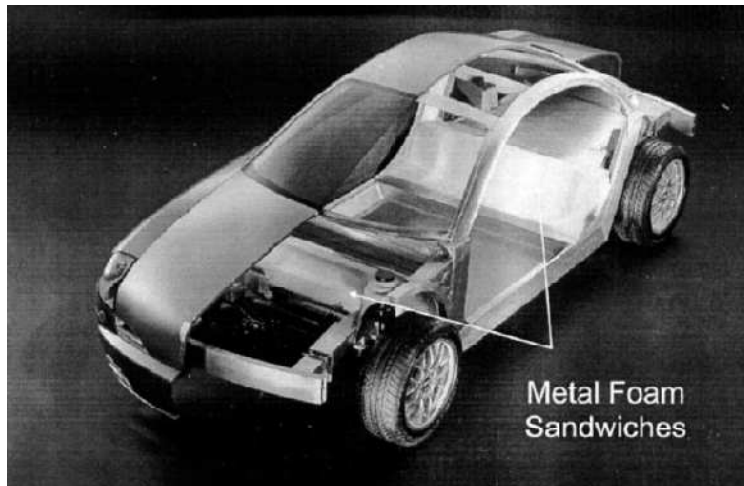


Fig. 51 Utilizzo dei pannelli sandwich nelle automobili.



Fig. 52 Macchina da competizione nelle corse ad energia pulita (pannelli solari) la cui intera struttura portante è realizzata in schiuma d'alluminio.

Assorbimento dell'energia d'urto

Nell'assorbimento dell'energia d'urto, già sono utilizzati molti solidi cellulari essendo eccellenti assorbitori di energia poiché hanno un comportamento perfettamente plastico cioè subiscono grandi deformazioni sottoposti a tensione costante. I solidi cellulari metallici incrementano il già favorevole comportamento delle schiume polimeriche grazie alla loro maggiore resistenza assorbendo una quantità maggiore d'energia rispetto alle prime.

Le leggi che regolano la sicurezza passiva nei veicoli impongono che l'energia sia dissipata in predeterminate aree e che la cella rigida che contiene i passeggeri sia protetta.

Le schiume d'alluminio omogenee mostrano delle peculiari qualità di assorbimento di energia testimoniato da un'ampia regione di plateau pur mantenendo a volte una certa indesiderata pendenza della curva sforzo deformazione.

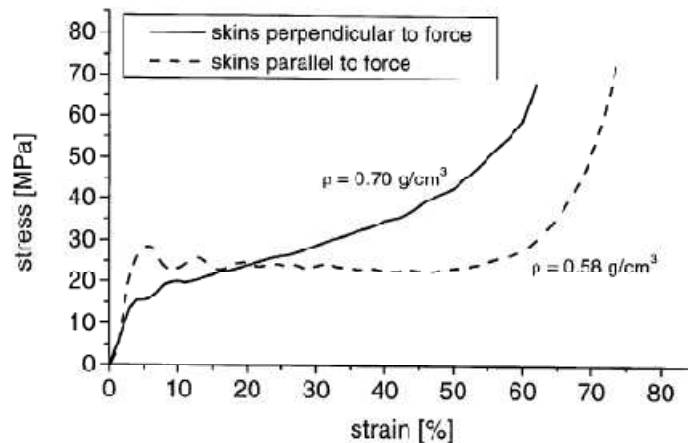


Fig. 53 Diagramma sforzo deformazione di una schiuma metallica sandwich.

Controllo del rumore

Spesso per l'isolamento dal rumore sono utilizzate le schiume polimeriche ma ci sono diversi casi in cui anche le schiume metalliche possono trovare applicazione. Primo tra tutti è il problema del rumore generato da vibrazioni nell'edilizia. Infatti, la frequenza di risonanza di una struttura in schiuma metallica è generalmente slittata in basso rispetto a quella del metallo bulk. Anche il fattore di smorzamento sonoro delle schiume metalliche è maggiore di quello dei metalli normali ma ancora sempre inferiore rispetto a quello dei polimeri cellulari. Spesso comunque nell'industria automobilistica la necessità è sia quella di proteggere i passeggeri dai rumori provenienti da fonti esterne, sia di evitare che il rumore dei motori possa propagarsi liberamente nell'ambiente.

Quest'applicazione si basa sul principio che un'onda sonora nel momento in cui incontra un materiale cellulare viene in parte riflessa e in parte entra nella struttura smorzandosi all'interno delle celle.

Una caratteristica che rende adatte le schiume a questo compito è che spesso gli elementi fonoassorbenti hanno la necessità di essere resistenti e auto sostenersi, caratteristiche pienamente appartenenti alle schiume metalliche.

In conclusione possiamo affermare che pur non essendo i migliori isolanti acustici sul mercato le schiume metalliche trovano sempre più spazio anche in questo campo perché alla fonoassorbenza abbinano la capacità di auto sostenersi, un lento deterioramento e un'ottima resistenza al calore. Ultimamente i pannelli di schiuma metallica iniziano ad essere utilizzati come fonoassorbenti anche nelle hall degli edifici pubblici, dove vengono scelti anche grazie al loro aspetto gradevole [30].

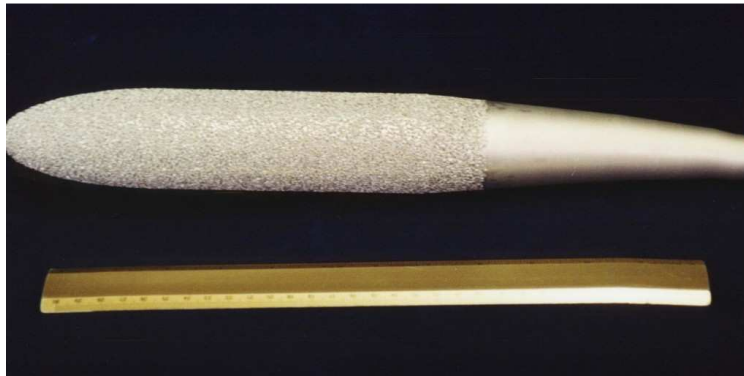


Fig. 54 Rivestimento di un microfono per gallerie del vento in schiuma metallica.

Industria Aerospaziale

L'utilizzo per ridurre il peso delle strutture è molto simile per l'industria automobilistica e aerospaziale. Nelle applicazioni aerospaziali, la sostituzione delle costose strutture a nido d'ape con schiume d'alluminio permette maggiori prestazioni e riduzione dei costi. Da una parte si nota una maggiore resistenza alla deformazione, dall'altra c'è il vantaggio di avere un materiale isotropo dal punto di vista delle proprietà meccaniche e la possibilità di creare strutture composite senza utilizzo di collanti. Un'importante caratteristica dei pannelli "sandwich" utilizzati è che a differenza delle strutture a nido d'ape, possono essere fabbricati con curvature particolari e forme tridimensionali. Nell'industria elicotteristica si stanno sostituendo molte parti prima realizzate con strutture a nido d'ape con nuove in schiuma metallica. Un'altra applicazione include parti strutturali nelle turbine dove l'accresciuta resistenza unita all'aumentato del fattore di smorzamento delle vibrazioni sono valutabili. Nell'industria aerospaziale, le schiume sono usate per gli elementi di assorbimento dell'energia d'urto e come rinforzo per le strutture portanti dei satelliti.



Fig. 55 Struttura utilizzata come protettore dall'ambiente del motore di prima fase dei missili di precisione sottomarini. Protegge il combustibile solido finché il missile non esce dal pelo dell'acqua.

Industria navale

Le costruzioni a basso peso hanno aumentato la loro importanza nell'industria navale. Le moderne navi possono essere interamente costruite d'alluminio comprese parti con struttura a nido d'ape. In alcune delle strutture i pannelli "sandwich" o liberi di schiume d'alluminio potrebbero dare un grande apporto.

Industria ferroviaria

La maggiore applicazione nell'industria ferroviaria è l'assorbimento di energia d'urto, specialmente per i treni cittadini e i tram che sono più soggetti a collisioni. Secondo ma non meno importante è il ruolo che giocano nella riduzione del peso dei treni con conseguenti risparmi d'energia.

Industria civile

Nel campo delle costruzioni degli edifici c'è una larga possibilità d'impiego delle schiume metalliche. Visto che spesso le moderne costruzioni di edifici sono in cemento, le facciate possono essere decorate con pannelli che coprono il cemento a vista, tali pannelli devono essere leggeri, compatti e resistenti. Anche le balaustre dei balconi che devono sottostare a rigide leggi sulla sicurezza, potrebbero essere costruite in schiume anche per problemi che le consuete strutture pesanti danno in caso d'incendio. Molto importante è il risparmio d'energia che le schiume permettono se utilizzate nella realizzazione di

ascensori poiché riducono notevolmente la massa a cui imprimere continue accelerazioni; in questo caso il loro compito sarebbe in maniera congiunta la riduzione di peso e l'assorbimento d'energia. Ultima applicazione molto importante nella costruzione degli edifici è l'utilizzo delle schiume per le porte anti-incendio a basso peso.

Costruzione di apparecchi

In tutti i casi in cui nella costruzione di macchinari c'è necessità di utilizzare un materiale con bassa massa e buona resistenza che abbia anche un aspetto gradevole si può ricorrere alle schiume metalliche e in questa direzione si sono mossi diversi costruttori. Un esempio su tutti i supporti per gli specchi telescopici.

Equipaggiamenti sportivi

Un campo sempre all'avanguardia nell'utilizzo dei nuovi materiali è quello sportivo dove i problemi relativi al costo non sono di prim'ordine. L'unica applicazione per ora conosciuta è per le armature dei giocatori di football americano che hanno dei componenti che servono ad assorbire gli urti.

Industria biomedica

Il titanio o le leghe di cromo-cobalto sono usati nelle protesi per la loro biocompatibilità. Le schiume metalliche sono ottime sia per la loro funzionalità che per la loro durata, altra caratteristica fondamentale nella protesistica evitando così di sottoporsi ad un nuovo intervento ogni qual volta si debba reintervenire sulla protesi. Con la scelta della giusta porosità della schiuma si favorisce la crescita all'interno delle celle sia di tessuti che di ossa.



Fig. 56 Esempio di un'applicazione medica (inserto nell'osso della protesi d'anca)

3.5.2 Applicazioni funzionali

Filtraggio e separazione

Esistono due tipi di filtri: i filtri che trattengono e separano le particelle solide o le fibre disperse in sospensione, e i filtri che trattengono e separano particelle liquide o solide da un gas. Del primo tipo fanno parte i filtri per pulire i fusi polimerici da riciclo, per la rimozione dei residui della fermentazione dalla birra o per gli oli contaminati, del secondo tipo fanno parte i filtri dei fumi di scarico del diesel e quelli per rimuovere l'acqua dall'aria negli aerei. Le proprietà che i filtri devono avere sono: la fine capacità filtrante, buona ritenzione di particelle, facile pulizia, buone proprietà meccaniche, resistenza alla corrosione e costo basso ovviamente.



Fig. 57 Filtro centrifugo per la separazione dell'olio dall'aria nello scarico delle turbine aeronautiche. La dunlop casa produttrice ha sostituito il vecchio modello con questo a stadi multipli in schiuma metallica per la sua maggiore leggerezza efficienza e minore costo.

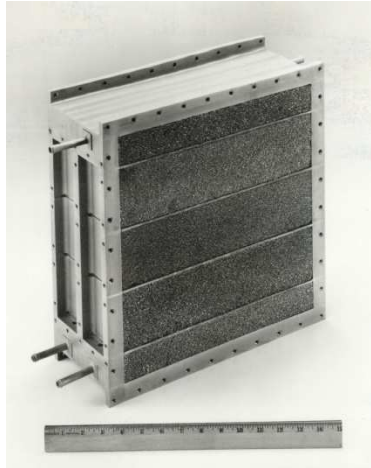


Fig. 58 Filtro depuratore d'aria dalla CO₂ negli space shuttle. La schiuma è usata come mezzo di scambio e matrice di supporto poiché l'assorbimento del CO₂ avviene a temperature controllate e la sua alta conducibilità termica aumenta l'efficienza del sistema.



Fig. 59 Filtri per gas di scarico dei missili, attraverso cui passano per essere depurati del particolato e raffreddati.

Scambiatori di calore macchine refrigeranti

Le schiume altamente conduttive di rame o alluminio possono essere usati come scambiatori di calore, in questo caso la struttura deve essere a celle aperte per permettere di essere attraversata dal fluido di cui si vuole controllare la temperatura. Il calore può essere rimosso o aggiunto a gas o liquidi semplicemente lasciando che il fluido passi attraverso la schiuma e contemporaneamente scaldando o raffreddando la schiuma stessa. Usando delle schiume con celle aperte tutte interconnesse tra loro si minimizzano le perdite di carico.

Un esempio sono i dissipatori di calore ad alto rendimento per componenti elettronici spesso utilizzati nei computers.

Le schiume metalliche possono dare migliori prestazioni nell'utilizzo in questo campo se sono progettate in maniera tale da mantenere la maggiore conduttività termica abbinata alla minore resistenza al flusso possibile. Queste due esigenze sono contrastanti, si deve ricorrere quindi al miglior compromesso.



Fig. 60 Uno scambiatore di calore che utilizza schiuma metallica per aumentare la superficie di scambio.

Supporti per la catalizzazione

La bontà di una catalizzazione dipende dalla dimensione dell'area di interfaccia tra il catalizzatore e il gas o il liquido che deve subire la reazione. Per questo il catalizzatore o è processato in una struttura altamente porosa o è applicato su un altro sistema poroso, per esempio ceramico. I metalli cellulari possono sostituire quelli ceramici poiché, pur non avendo la stessa porosità di quelli ceramici, abbinano alla porosità utili proprietà come alta duttilità e conduttività termica.

Una delle applicazioni per i catalizzatori in schiuma metallica è rimuovere gli ossidi di azoto (NO_x) dai fumi di scarico delle centrali elettriche.

Stoccaggio e trasferimento liquidi

Una delle più datate applicazioni della metallurgia delle polveri sono i contenitori autolubrificanti in cui è stoccato l'olio che occupa gli interstizi tra le particelle e lentamente scorre via rimpiazzato dall'olio pulito. L'utilizzo delle schiume metalliche coprirebbe le stesse funzioni avendo però una capacità di stoccaggio maggiore dei tradizionali metodi.

L'utilizzo non è limitato all'olio, l'acqua può essere trattenuta e lentamente rilasciata. Le schiume possono essere usate per stoccare fluidi a temperatura costante in condizioni di criogenesi e ultima delle applicazioni possono essere usate per ridurre i movimenti indesiderati nei contenitori di liquidi semipieni.



Fig. 61 Serbatoio criogenico del liquido di raffreddamento di un meccanismo spaziale ad infrarossi.



Fig. 62 Serbatoio per azoto liquido

Controllo di flusso dei fluidi

Le schiume metalliche possono essere utilizzate per controllare il flusso di liquidi e gas. I calibratori di flusso sono già conosciuti come più attendibili e accurati delle valvole micrometriche.

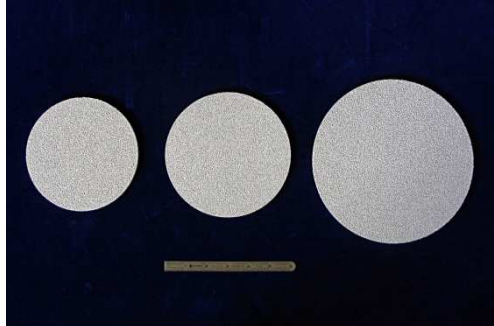


Fig. 63 Dischi per dispositivi di controllo del flusso.

Silenziatori

Componenti per attutire i suoni, le pulsazioni di pressione e le vibrazioni meccaniche possono essere costituiti da schiume metalliche in molti usi comuni industriali. Schiume con una determinata porosità possono essere in grado di filtrare determinate frequenze e lasciarne passare altre. Anche i cambiamenti di pressione nei compressori o nei meccanismi pneumatici possono essere attutiti con le schiume. Le schiume possono sostituire per queste applicazioni i tradizionali sistemi.

Spruzzatori

Alcune applicazioni richiedono che il gas sia introdotto in un liquido omogeneamente e in percentuale costante. Un esempio è l'inserimento del gas nelle bevande gassate. Quest'applicazione richiede una parte porosa che crei bolle di gas sufficientemente piccole e soddisfi criteri di resistenza alla corrosione al calore e agli urti. Per le caratteristiche necessarie le schiume metalliche risultano essere migliori di quelle ceramiche.

Elettrodi per batterie

Schiume di piombo servono come supporto per il materiale attivo nelle batterie al piombo con acidi al posto delle normali grate di piombo così da avere elettrodi molto più leggeri. La massa elettrochimica attiva andrà a riempire la schiuma di piombo dove entrerà a contatto con l'elettrolita (acido solforico). La schiuma di piombo agisce come una grata altamente conduttiva in connubio con una bassa resistenza interna della batteria. Anche le schiume di nickel sono usate come elettrodi.

Isolatori di fiamma

I metalli cellulari con alta conducibilità termica, possono essere usati per fermare la propagazione delle fiamme nei gas combustibili. Le schiume a celle aperte si sono dimostrate capaci di arrestare le fiamme anche quando viaggiano a velocità maggiori di 550 m/s.

Purificazione dell'acqua

I materiali cellulari metallici possono essere usati per ridurre la concentrazione di ioni indesiderati dissolti nell'acqua. L'acqua contaminata scorre attraverso la schiuma a celle aperte, gli ioni reagiscono con la matrice metallica della schiuma attuando una reazione riducente.

3.5.3 Materiali cellulari per decorazione e arte

Fino da quando le schiume metalliche sono state conosciute questi nuovi materiali hanno stuzzicato l'immaginazione degli artisti e dei designers. Schiume d'oro e d'argento possono diventare potenziali materiali per nuove idee di gioielleria con una apparenza visiva nuova e un rapporto volume peso molto alto. Le schiume d'alluminio sono già usate per abbellire orologi, lampade, soprammobili. La schiuma, non solo ha grandissime

proprietà meccaniche ma anche un'elevata finitura estetica high-tech che risulta molto attraente.

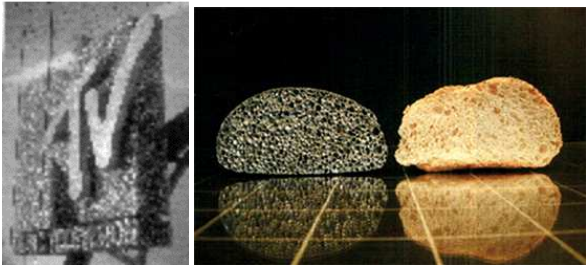


Fig. 64 Applicazioni delle schiume metalliche in produzioni artistiche.

4. Materiali e metodi sperimentali

4.1 Strumentazione relativa alle prove

La Strumentazione utilizzata per la determinazione delle caratteristiche meccaniche dei provini, consiste essenzialmente in tre macchinari:

- Macchina di trazione/indentazione MTS Alliance R/50
- Netzsch DSC 200 PC
- Forno Nabertherm L5
- Martinetti idraulici

Nei paragrafi successivi saranno descritte nello specifico tutte le caratteristiche che contraddistinguono le diverse macchine.

4.1.1 Macchina di trazione

La strumentazione consiste, fondamentalmente, in una stazione di lavoro per prove meccaniche su materiali e componenti, completamente computerizzata.

Il software utilizzato è il TestWorks 4: esso permette di associare, ad un'elevata velocità d'uso, la massima flessibilità.

Per la descrizione di tutte le caratteristiche si seguiranno i seguenti step:

- Unità di carico;
- Automazione integrata;
- Accessori.

Unità di carico

Telaio di prova, materiale MTS Alliance RT/50, modello 100087598 costituito da:

- sistema di prova universale da tavolo con capacità nominale di 50kN;

- guida esclusiva della traversa su sei punti: due colonne ed una vite con cuscinetti a ricircolazione di sfere, classe 50, su ciascun lato;
- azionamento delle viti con motore AC a bassa inerzia e senza spazzole;
- struttura completamente metallica;
- pannello per l'operatore con comandi per il posizionamento della traversa, inizio/fine/pausa della prova e display digitale con visualizzazione dello stato del sistema, risultati ed indicazione se entro la banda di tolleranza;
- rilevatore dei limiti della posizione della traversa senza contatto;
- elettronica di controllo con tecnologia avanzata DSP, velocità di acquisizione max di 100 Hz per canale;
- risoluzione a 24 bit con qualunque velocità di acquisizione;
- sistema antirotazione per il montaggio della cella di carico
- misura assoluta della posizione della traversa mediante encoder ad alta risoluzione.

Automazione integrata

Il software utilizzato per l'acquisizione dei dati è il TestWorks V.4.07, mod. 100089755 con interfaccia utente Windows. Esso consente il controllo completo della stazione di prova ed è dotato delle seguenti caratteristiche:

- metodi di prova standard (secondo ISO e ASTM) per trazione, compressione, flessione, laminazione, taglio, FIMEC, e scivolosità;
- pannello di controllo virtuale per la completa movimentazione della traversa via software e la visualizzazione dei valori programmati per la prova;
- visualizzazione in tempo reale del grafico di prova in modalità autoranging senza alcun intervento dell'operatore;
- controllo prova in regime di corsa;
- totale esportabilità dei dati e dei risultati in ambiente Office;
- statistiche dei risultati;
- completa elaborazione grafica;
- grafici interattivi con tutte le unità di misura ingegneristiche;
- salvataggio dei grafici di prova come file immagine;
- "Formula Calculator" per una semplice generazione di formule speciali;

- Autodiagnostica completa;
- Compatibilità con sistemi operativi Windows 2000/XP Pro;
- Velocità di acquisizione dati fino a 1000 HZ per canale;
- Modalità di acquisizione multipla;
- Gestione dell'acquisizione programmabile per ogni gradino di prova;
- Criteri di acquisizione a frequenza fissa o ad incrementi determinati della variabile.

Accessori

- Cella di carico serie Interface, modello 1000090825, con elementi di misura in lega speciale Nichel Cromo ad alta resistenza a fatica ed autocompensati in temperatura:

capacità nominale (trazione/compressione)	± 1kN
Riconoscimento e calibrazione	Automatici
Max sovraccarico	500% senza spostamento di zero
Accuratezza del trasduttore	0.04%
Isteresi	0.03%
Creep	0.025%

Tab. 2 Caratteristiche della prima cella di carico.

Completa di adattatore per il montaggio sulla cella principale.

- Cella di carico serie Interface, modello 1000090865, con elementi di misura in lega speciale Nichel Cromo ad alta resistenza a fatica ed autocompensati in temperatura:

capacità nominale	± 10kN
-------------------	--------

(trazione/compressione)	
Riconoscimento e calibrazione	Automatici
Max sovraccarico	150% senza spostamento di zero
Accuratezza del trasduttore	0.04%
Isteresi	0.03%
Creep	0.025%

Tab. 3 Caratteristiche della seconda cella di carico disponibile.

Completa di adattatore per il montaggio sulla cella principale.

- Cella di carico serie Interface, modello 100024677, con elementi di misura in lega speciale Nichel Cromo ad alta resistenza a fatica ed autocompensati in temperatura:

capacità nominale (trazione/compressione)	± 50kN
Riconoscimento e calibrazione	Automatici
Max sovraccarico	150% senza spostamento di zero
Accuratezza del trasduttore	0.04%
Isteresi	0.03%
Creep	0.025%

Tab. 4 Caratteristiche della terza cella di carico disponibile.

Completa di adattatore per il montaggio sulla cella principale.

4.1.2 DSC

Il DSC è uno strumento tramite il quale viene misurata una differenza di energia (in funzione della temperatura) tra un campione ed un riferimento entrambi sottoposti ad un fissato programma di riscaldamento. Il materiale da caratterizzare viene inserito in una cella di misura, con atmosfera controllata raffreddata ad aria o ad azoto liquido, insieme ad un altro materiale inerte che rappresenta il riferimento.

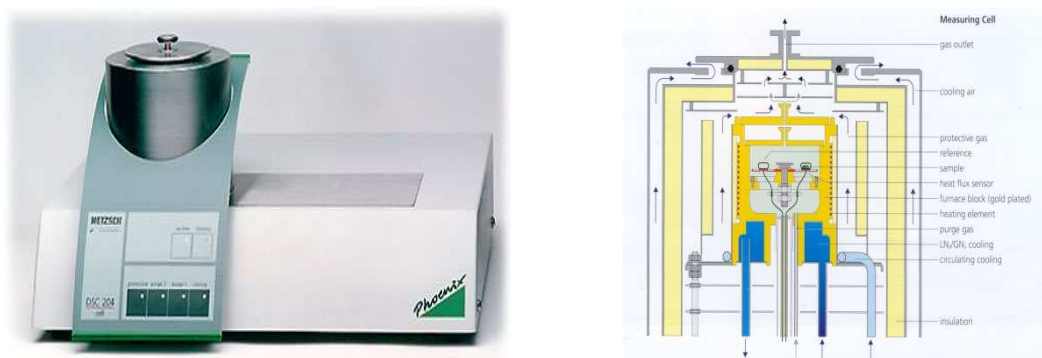


Fig. 65 DSC impiegato per la caratterizzazione dei materiali forniti.

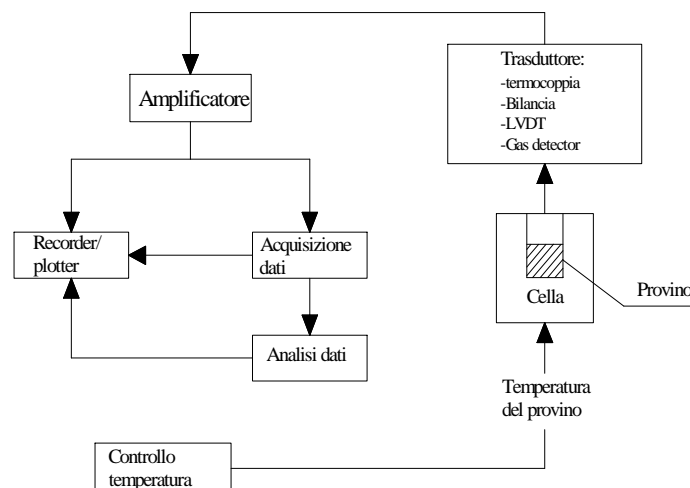


Fig. 66 Schema di funzionamento del DSC.

La cella, come è possibile osservare dalla fig. 65, è costituita da un disco termoelettrico in costantana sopra in quale sono inseriti i due contenitori rispettivamente del campione e del riferimento. Il calore viene fornito attraverso il disco termoelettrico in

costantana. La differenza di flusso termico tra i due materiali viene misurata con l'ausilio di una termocoppia cromo-costantana ricavata utilizzando la piattaforma in costantana ed un disco in cromo posizionato sotto i due contenitori. Il Δt misurato viene quindi inviato ad un amplificatore di segnale e successivamente elaborato da un calcolatore in modo tale da fornire in uscita la differenza di flusso termico in entrata o in uscita dal campione rispetto al riferimento, il tutto in funzione della temperatura.

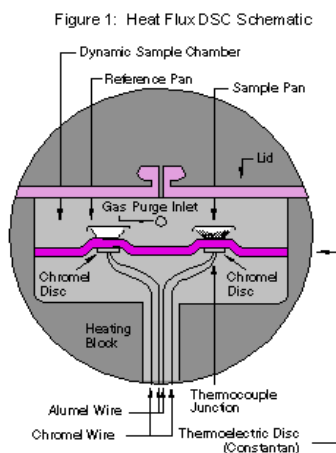


Fig. 67 Sezione di una cella del DSC.

Se durante la prova il campione subisce una transizione, evidentemente esso è portato ad acquisire più o meno calore di quanto non faccia il riferimento che, per come è costituito, è inerte a tutte le temperature. Questo porta alla comparsa di un picco nella curva in uscita al DSC, che può essere nel verso endotermico o esotermico a seconda che il campione acquisisca più o meno calore rispetto al riferimento. L'area dei picchi è direttamente il calore scambiato durante la transizione. In figura è mostrato un termogramma "didattico" che presenta un caso riscontrabile nelle comuni analisi al DSC.

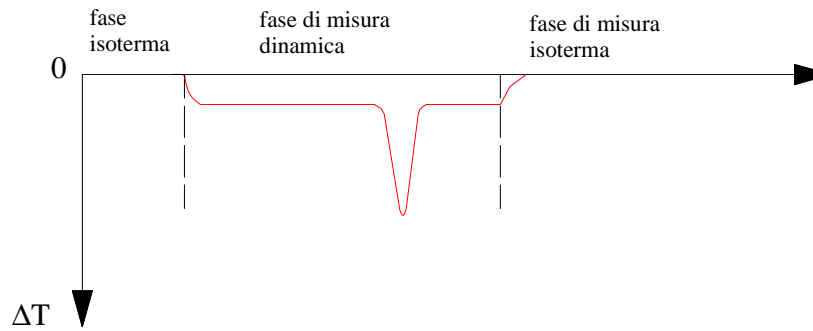


Fig. 68 Andamento del segnale ΔT misurato dal sensore DSC.

Si vuole ora illustrare come lo strumento a partire da una misura di differenza di temperatura può fornire in uscita un flusso termico in funzione della temperatura stessa. Indicando con Q_s e Q_r il flusso termico rispettivamente del campione e del riferimento si ha:

$$\dot{H} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_r$$

In accordo con la legge termica analoga della legge di Ohm, potremo scrivere,

$$\dot{H} = -\frac{T_s - T_r}{R_{th}}$$

dove si è indicato con R_{th} la resistenza termica. In genere il segno viene omissso definendo la trasformazione esotermica o endotermica. Sostituendo l'equazione della termocoppia $\Delta U = \Delta T \cdot S$, dove con S si è indicata la costante della termocoppia e con ΔU la differenza di potenziale, si ottiene

$$\dot{H} = \frac{\Delta U}{R_{th} \cdot S}$$

I due termini a denominatore sono funzione della temperatura. Se si indica con E il loro prodotto, $E = R_{th} \cdot S$, questo ultimo può essere considerato come il prodotto di un termine indipendente dalla temperatura E_{in} moltiplicato un termine dipendente da essa E_{rel} , vale quindi la seguente,

$$\dot{H} = \frac{\Delta U}{E_{in} \cdot E_{rel}}$$

che rappresenta l'equazione fondamentale del DSC. La dipendenza dalla temperatura di E_{rel} è del tipo $E_{rel} = A + BT + CT^2$ le cui costanti A, B, C sono ottenibili mediante la taratura dello strumento.

Per rendere le grandezze calcolate indipendenti dalla massa il tutto viene espresso ad unità di massa. Al fine di tenere conto di possibili effetti di ritardo nella misura l'ultima relazione viene corretta con una costante di tempo il cui valore è variabile con il materiale e con la velocità di riscaldamento. La relazione fondamentale diventa quindi la seguente:

$$\dot{H} = \frac{\Delta U + \tau_{signal} \dot{U}}{E_{in} \cdot E_{rel}}$$

nella quale si è indicata con τ_{signal} la costante di tempo appena citata.

In figura si illustra una ipotetica curva ottenuta da un'analisi DSC per un materiale polimerico. Sull'asse delle ordinate si ha la differenza di flusso termico tra il campione e il riferimento mentre in quello delle ascisse la temperatura.

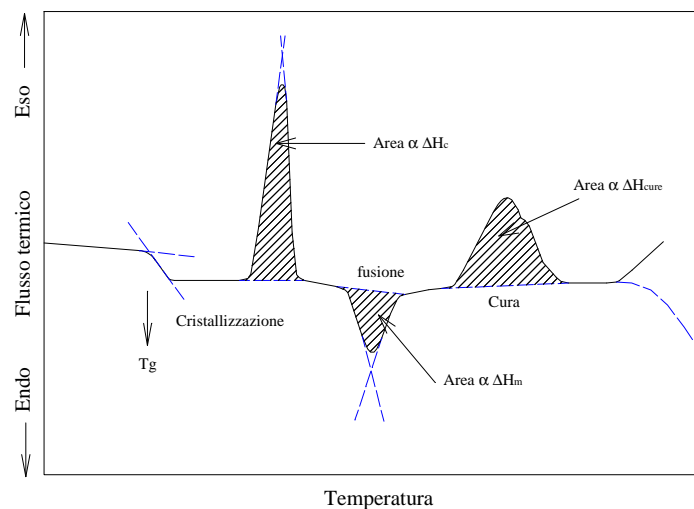


Fig. 69 Grafico qualitativo dei risultati di un DSC per un materiale polimerico.

Da tale grafico è possibile ottenere diverse informazioni sul materiale sia qualitative che quantitative. Dal punto di vista quantitativo è possibile valutare le temperature alle quali si attivano le transizioni che il materiale subisce durante il riscaldamento ed il calore necessario per il passaggio di stato ΔH è stato messo in evidenza dalle aree campite in figura.

4.1.3 Forno

Il forno scelto è un Nabertherm L5. La temperatura massima è di 1200 °C e permette di impostare dei programmi di temperatura (riscaldamenti in tempi diversi, grazie a 16 rampe selezionabili). La camera è profonda 38 mm, larga 20 mm e alta 20 mm. E' presente un foro sulla paratia, utile ai fini dell'osservazione del processo. Un termometro indica costantemente la temperatura all'interno della camera con un'approssimazione di 5 °C, la stessa approssimazione con cui si imposta il valore da raggiungere. I provini sono stati inseriti nel forno all'interno di un bagno di olio termico della Julabo con punto di infiammabilità di 295°C.



Fig. 70 Forno per il trattamento termico.



Fig. 71 Dettaglio del pannello per l'impostazione dei programmi di temperatura.

Caratteristiche del forno	
Temperatura Forno	700 – 800 °C
Velocità di Riscaldamento	15 °C/min
Programmi di temperatura	16 selezioni
Tipo di Raffreddamento	in aria

Tab. 5 Caratteristiche del forno.

4.1.4 Martinetti idraulici

La pressa è una Enerpac a circuito oleodinamico con carico Max di 100 kN. La regolazione della pressione di compattazione avviene, con questa pressa, indirettamente mediante regolazione sul circuito dell'olio. La lettura della pressione raggiunta avviene per mezzo del manometro montato sul circuito dell'olio stesso. La pressione massima è di 160 bar, cui corrispondono i 10000 Kg di cui sopra. Essa è stata utilizzata in un intervallo compreso fra 138 e 151 bar in funzione della compattazione richiesta e dello stampo usato. La velocità di discesa del punzone è gestibile in maniera grossolana e fissata a 300 mm/min circa,. Viste le alte pressioni di compattazione, si prende in considerazione la

possibilità di applicazione di un lubrificante all'interno dello stampo, così da facilitare il distacco della pasticca al termine dell'operazione.



Fig. 72 Martinetto idraulico.



Fig. 73 Dettaglio del manometro.

Caratteristiche pressa	
Carico Max	100 kN
Corsa del pistone	150 mm
Centralina	elettrica
Circuito	ad olio

Tab. 6 Valori caratteristici del martinetto idraulico.

Il secondo martinetto è una pressa Cizeta a circuito idraulico con carico Max di 1000 kN. La regolazione della pressione di compattazione avviene, con questa pressa, indirettamente mediante regolazione sul circuito dell'acqua. La lettura della pressione raggiunta avviene per mezzo del manometro montato sul circuito dell'acqua stesso. La pressione massima è di 600 bar, cui corrispondono le 100 T di cui sopra. La velocità di discesa del punzone è gestibile in maniera grossolana manualmente.



Fig. 74 Pressa oleodinamica.

Caratteristiche pressa	
Carico Max	1000 kN
Corsa del pistone	400 mm
Centralina	elettrica
Circuito	acqua

Tab. 7 Caratteristiche pressa

4.1.5 Tornio

Il tornio è la macchina utensile impiegata per realizzare la lavorazione di tornitura. Il suo scopo è quello di porre in rotazione relativa il pezzo in lavorazione e l'utensile di taglio e di controllare, inoltre, il moto di questi per realizzare l'operazione richiesta.

Esistono differenti tipi di tornio (a torretta, a tamburo, automatico, etc.), di dimensioni e precisioni di lavorazione differenti, in funzione dei diversi impieghi a cui verranno destinati: il tipo più semplice di tornio esistente è il tradizionale tornio parallelo.

Un tornio parallelo (fig. 1) è costituito dalle seguenti parti essenziali.

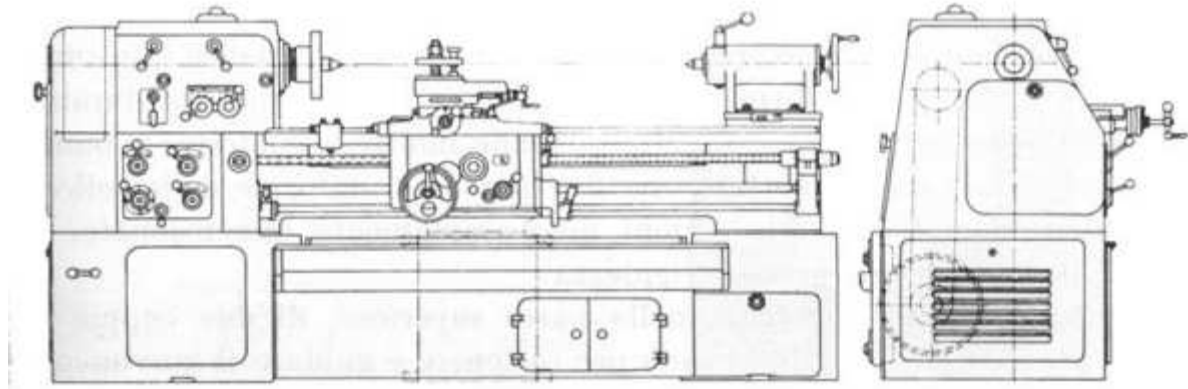


Fig. 75 Schema di un tornio parallelo.

Un basamento che ha la funzione di sostenere tutti gli altri componenti e di guidare gli spostamenti del carrello e della contropunta. Questo deve avere un'adeguata rigidità statica e dinamica al fine di garantire un supporto sufficientemente rigido al pezzo in lavorazione e all'utensile e di isolare l'intero insieme dalle vibrazioni.

Una testa motrice che alloggia al suo interno il mandrino, il quale identifica l'asse di tornitura. Il mandrino riceve il moto rotatorio di taglio da un motore elettrico attraverso un cambio di velocità che consente la regolazione del regime di rotazione. Il moto rotatorio, dal mandrino, viene inoltre inviato a due organi rotanti disposti lungo il basamento, che prendono il nome di vite-madre e barra.

Un carro longitudinale che può traslare parallelamente all'asse di tornitura e sul quale sono montate una slitta trasversale (che può traslare in direzione perpendicolare all'asse di tornitura), una slitta orientabile ed una slitta con movimento manuale, mediante le quali è possibile comunicare all'utensile un moto di alimentazione manuale inclinato rispetto all'asse del mandrino. L'utensile di taglio viene collocato sull'ultima slitta e montato in una torretta portautensili; le slitte vengono azionate dalla barra e dalla vite-madre.

Una controtesta che alloggia la contropunta ed ha la funzione di sostenere il pezzo in rotazione. Nel caso in cui il tornio venga utilizzato per operazioni di foratura, allargatura e alesatura, la controtesta viene utilizzata per il montaggio degli utensili.



Fig. 76 Il tornio parallelo dell'officina dell'università.

4.1.6 Saldatrice ad elettrodi



Fig. 77 Saldatrice ad elettrodi.

Saldatrice portatile AWELCO kombi 1000

Corrente di saldatura da 70 a 100 A.

Regolazione continua della corrente di saldatura.

Elettrodo minimo diametro 1,6 mm.

Elettrodo massimo diametro 2,5 mm.

Tensione di rete 230 V..
Potenza assorbita 2,4 Kva.
Classe d'isolamento H.
Grado di protezione IP 21
Peso 11,8 Kg. circa.

Funzionamento

Quando si porta l'elettrodo ad una distanza opportuna dal pezzo scocca l'arco elettrico, che fonde il materiale metallico dell'elettrodo, il rivestimento ed il metallo del pezzo che deve essere saldato. Il saldatore sposta manualmente la pinza, gestendo in tal modo il *bagno di saldatura*. Al termine dell'operazione il saldatore deve scalpellare la crosta (*scoria*) che si è formata sopra la saldatura, avente la funzione di proteggere il metallo nel corso del raffreddamento. Dato che gli elettrodi hanno una lunghezza di qualche decina di centimetri devono essere sostituiti nel corso delle operazioni di saldatura.

Le macchine per saldare ad elettrodo rivestito devono avere una caratteristica più cadente di quella dell'arco, cioè con una tensione tanto minore quanto più alta è la corrente richiesta alla macchina (quindi un normale trasformatore collegato alla rete elettrica non potrebbe funzionare). La necessità di avere una caratteristica cadente implica che al trasformatore (necessario per portare la tensione di rete, 220 o 380 V, alla tensione di utilizzo della macchina - c.a. 80 V a vuoto) deve essere accoppiato un opportuno circuito (praticamente un'impedenza in serie al secondario del trasformatore) che abbatta la tensione fino ai valori d'arco (attorno ai 25 V) una volta che sia acceso l'arco. Alla macchina è collegata la *pinza porta elettrodo* su una polarità (generalmente quella negativa nel caso di corrente continua) ed il pezzo da saldare all'altra polarità.

L'impedenza in serie al trasformatore è regolabile, per mezzo di un volantino che agisce su di essa, in modo da variare la corrente di uscita dal trasformatore, al fine di adeguare questa e quindi la potenza saldante alla sezione dell'elettrodo impiegato.

4.2 Materiali utilizzati per le schiume polimeriche

Per la produzione di schiume polimeriche sono state utilizzate tre differenti matrici:

- Epossidica in polvere 3M Scotchkote 6258 Fusion Bonded Epoxy Coating, con densità $1,44 \text{ g/cm}^3$ comunemente usata per ricoperture elettrostatiche sulle superfici esterne di tubazioni, usata inoltre come protezione dalla corrosione di agenti quali oli, gas, e acqua sia per l'interno che l'esterno di tubi, in tecnologie spray e a letto fluido come vernice.



Fig. 78 Stato iniziale del polimero: polvere epossidica.

La polvere è confezionata in scatole di cartone da 25 kg oppure in Big-Bags containers.

Caratteristica	Valore
Tolleranza di cottura	7-8min/200°C;14-20min/180°C;30-40min/150°C
Stabilità	12 mesi con temperatura inferiore a 35°C
Peso specifico	$1,4 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$
Colore	Verde
Granulometria	Adatta per applicazioni elettrostatiche

Tab. 8 Caratteristiche fisiche.

Le proprietà meccaniche di uno spessore di film di 50/60 μm (ISO 2360) sono riportate nella tabella seguente:

Proprietà	Metodo	Valore
Aderenza	ISO 2409	G T ø
Durezza Buchholz	ISO 2815	90 - 100
Durezza matita Wolff Wilborg	ASTM-D 3363	2H - 3H
Imbutitura Erichsen	ISO 15203	7 mm
Mandrino cilindrico (4 mm)	ISO 1519	passa la prova
Urto diretto	ISO 6272	5 Nm

Tab. 9 Proprietà meccaniche.

Dalle prove chimiche si ha:

Prova	Metodo	Valore
Nebbia salina	ISO 7523	Passa nessuna corrosione >1mm dal bordo incisione
Ciclo umidità	ISO 7523 (500 ore)	Passa- o nessun blistering perdita brillantezza

Tab. 10 Prove chimiche e di curabilità.

Resistenza chimica:

- Resiste agli acidi e alle basi diluite, ai solventi alifatici e ad alcool.
- Non resiste ai solventi tonici e clorurati.
- Epossi-poliestere metallizzata in polvere (EP-PE)

Le polveri ibride EP-PE sono polveri epossidiche con alto contenuto percentuale di resine poliesteri. Tali ibridi hanno proprietà simili a quelle delle polveri epossidiche, ma hanno in aggiunta alta resistenza all'ingiallimento e alle alterazioni. E' una vernice in polvere termoidurente a base di resine epossidiche combinate con resine poliesteri carbossilate sature. La resina abitualmente utilizzata per la verniciatura, è particolarmente adatta ad essere impiegata nel settore "wet" degli elettrodomestici, abbinando all'ottima distensione, resistenza alla corrosione ed agli agenti chimici, un'elevata compatibilità con primer anaforetici e cataforetici. La resina è disponibile come polvere non curata grigia metallizzata dalla granulometria molto fine e viene confezionata in cartoni a perdere del peso netto di 20 kg.



Fig. 79 Polvere EP-PE grigio metallizzato.

Caratteristica	Valore
Tolleranza di cottura	20 minuti/170°C
Stabilità	12 mesi con temperatura inferiore a 30°C
Peso specifico	1,2 ± 0,1 g/cm ³
Colore	Grigio mtl SL star flak
Granulometria	30.00 - 32.00 µm
Granulometria % > 10,5 µm	88 - 90 %
Granulometria % > 103 µm	00,00 - 01,00 %

Tab. 11 Caratteristiche fisiche della polvere EP-PE grigio mtl.

Proprietà	Metodo	Valore
Spessore	ISO2360	60 - 70 µm
Brillantezza	ISO2813	30 - 40 gloss 20°
Adesione	ISO2409	GT 0
Impatto Diretto	ISO6272	64 - 80 Inch/Pound
Impatto Inverso	ISO6272	56 - 80 Inch/Pound
Mandrino Conico	ISO6860	0 - 10 mm
Mandrino Cilindrico	ISO1519	≥ 04,00 mm

Tab. 12 Caratteristiche tecniche della polvere EP-PE grigio mtl.

Per aumentare le caratteristiche meccaniche delle schiume, possono essere usati differenti tipi di materiale di rinforzo da miscelare con la polvere prima della

compattazione. Sono state, quindi utilizzate tre diverse polveri: allumina con densità $3,96 \text{ g/cm}^3$, zinco con densità $7,14 \text{ g/cm}^3$ e vetro con densità $2,69 \text{ g/cm}^3$.

La figura mostra tre schiume: la prima non caricata, mentre le altre due hanno all'interno alluminio e zinco. Incrementando il contenuto di rinforzo fino ad un livello medio, la densità aumenta come anche lo stress a compressione.

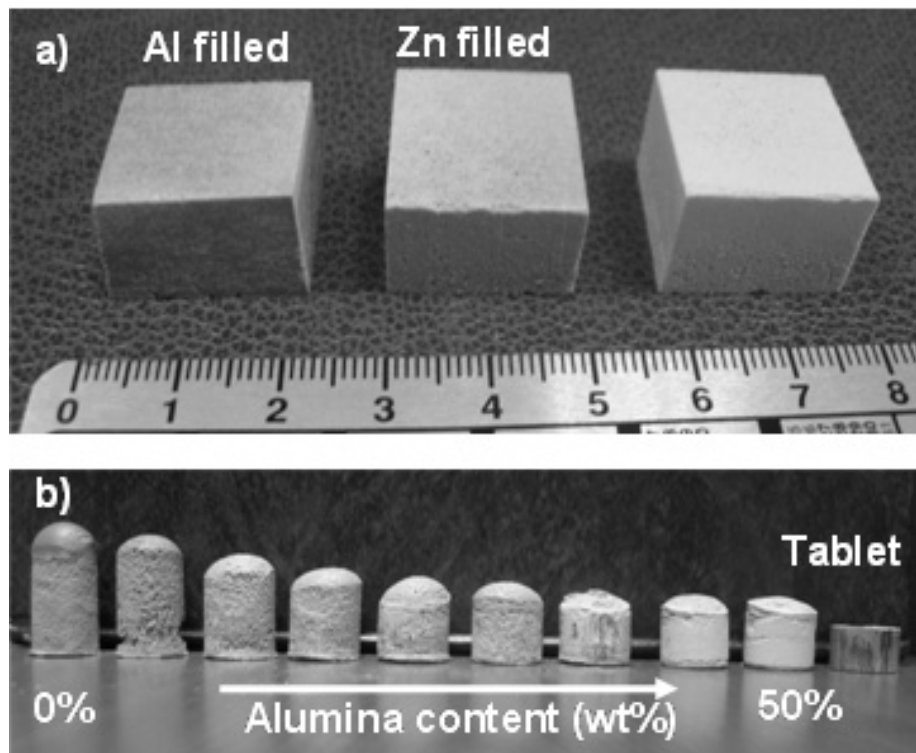


Fig. 80 Schiume caricate di: a) metallo b) allumina.

Tuttavia, per elevati valori di contenuto di rinforzo, il materiale diventa sempre più rigido e il classico andamento a compressione delle schiume viene meno. L'effetto del contenuto di rinforzo sulla schiuma finale è chiaramente visibile in figura. In questo caso le schiume sono state caricate con allumina fino al 50% in peso; incrementando il contenuto di allumina la densità aumenta e la crescita della schiuma diminuisce. Del resto la densità dipende dalla densità dei singoli componenti.

I nanorinforzi sono dei materiali con dimensione nanometrica dei grani che possono essere miscelati meccanicamente con la polvere termoindurente prima della compattazione. Rispetto ai rinforzi precedentemente utilizzati, i nanorinforzi hanno la peculiarità di offrire elevate caratteristiche meccaniche ma con contenuti molto ridotti. Le nanocariche utilizzate nella sperimentazione sono di Montmorillonite (MMT), cariche purificate e naturalizzate di argilla modificate con un sale di ammonio quaternario per

compatibilizzarle con la resina. L'interesse per questa classe di materiali è nata dalla possibilità di poterli impiegare a scopo medico e sanitario. Tuttavia qualsiasi nanorinforzo può essere utilizzato per produrre schiume mediante la tecnologia allo stato solido.

Montmorillonite (MMT)

La montmorillonite è un minerale, un fillosilicato di alluminio e magnesio. Il nome deriva dalla località di Montmorillon, in Francia, dove fu rinvenuto. I cristalli sono scaglie microscopiche. È caratterizzata da una particolare struttura cristallina dovuta alla sovrapposizione di foglietti di pirofillite fra i quali sono intercalati uno o più strati di molecole d'acqua, coordinati dallo ione sodio; esso rappresenta il cosiddetto *ione scambiabile*, potendo essere sostituito con facilità da altri. Inoltre la distanza fra i piani reticolari dipende dal grado di idratazione del minerale: aumentando il numero degli strati d'acqua il reticolo cristallino si dilata; per completa disidratazione, invece, perde il potere di espandersi.

È un importante minerale industriale per l'elevato potere adsorbente ed è per questo che viene utilizzato, dopo opportuno attivamento, nella purificazione dei carburanti, degli olii minerali, delle acque, ecc. Trova impiego anche nell'industria delle ceramiche, cartaria, dei saponi, della gomma, tessile, dei coloranti e farmaceutica, come adsorbente e antidiarroico. Trova altresì impiego in materiali nanocomposti, che ostacolano il passaggio di gas come ossigeno e anidride carbonica.

Caratteristica	Valore
Densità	1,6 g/cm ³
Formula chimica	(Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·n(H ₂ O)
Durezza	1-2 (Mohs)

Tab. 13 Caratteristiche Montmorillonite.

5 Schiume polimeriche di resina epossidica

5.1 La schiumatura allo stato solido

La schiumatura allo stato solido è una nuova tecnologia che porta alla creazione di una nuova classe di materiali. Il processo di schiumatura è stato chiamato allo stato solido per la sua analogia con le schiume prodotte attraverso la polvere di titanio. Nelle schiume di titanio, infatti, la schiumatura è indotta dall'espansione in pressione di argon nel titanio a 860°C. Il primo step consiste in una pressatura a caldo isostatica della polvere metallica in presenza di gas inerti. Il risultato è un compattato con una bassa frazione di gas intrappolato all'interno. Nel momento in cui viene inserito in un forno ad alta temperatura e alla pressione ambiente, i pori pressati si espandono per creep indotto nel materiale che lo circonda generando la struttura schiumosa. Cicli termici possono aumentare l'efficienza della schiumatura inducendo, inoltre, la trasformazione superplastica della matrice di titanio. Tuttavia può essere ottenuta al massimo il 45% di porosità attraverso questa tecnologia dimezzando, quindi, la densità iniziale di due volte [33-34-35-39]. Nelle resine termoindurenti, le polveri compattate senza aggiunta di nessun agente schiumante sono inserite all'interno di un forno e portate ad alte temperature. La temperatura alta è necessaria affinché il polimero possa fluire generando così le bolle. Nessun agente schiumante è precedentemente inserito perché il meccanismo di generazione delle bolle dipende solamente dal punto di ebollizione della resina non curata.

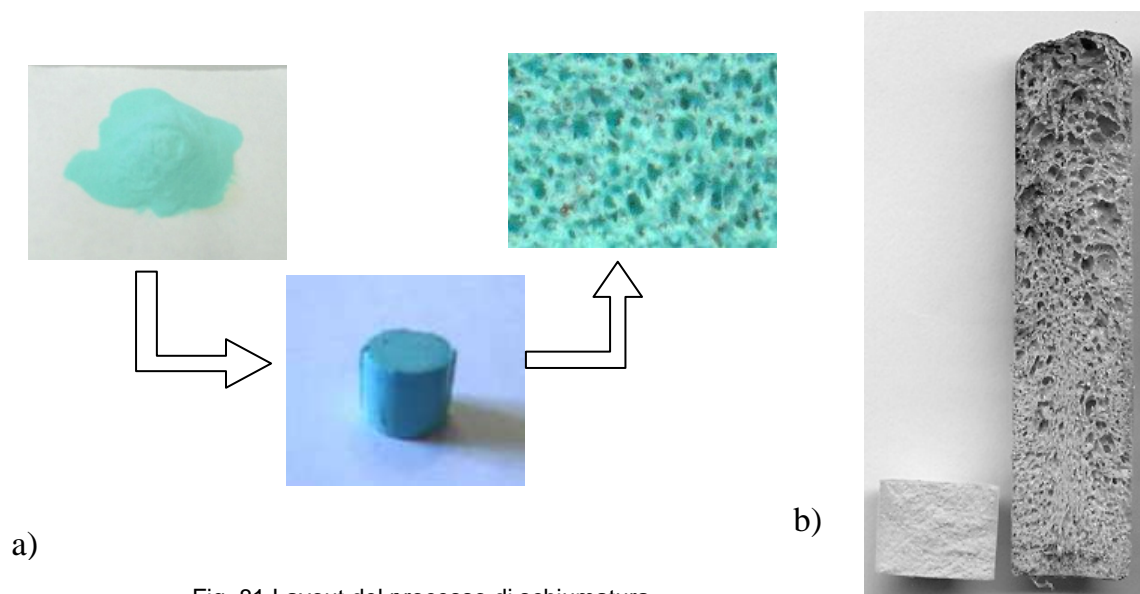


Fig. 81 Layout del processo di schiumatura.

La fig. 81a mostra il layout del processo di fabbricazione delle schiume. Grazie alla compattazione, la polvere può essere facilmente trasformata in una pasticca attraverso l'utilizzo di uno stampo di acciaio. La pasticca, quindi, è successivamente inserita in un forno dove avviene la schiumatura ad alta temperatura. In fig. 81b è stata fotografata la sezione sia della pasticca che della schiuma ottenute con una resina epossidica vergine. In questo caso la schiumatura è stata ottenuta in aria mettendo la pasticca in forno in un tubo di rame con un diametro interno uguale a quello della pasticca. Per evitare il diretto contatto tra il tubo e la resina che porterebbe ad una difficile estrazione del pezzo, è stato usato un sottile foglio di alluminio sia sulle pareti laterali del tubo che sul fondo.

La seguente tecnologia permette di schiumare rapidamente pasticche di resina termoindurente senza l'aggiunta di alcun agente schiumante (generalmente tossico), utilizzando solo una forte adduzione di calore che raggiunge il valore del punto di ebollizione della resina. Per questo motivo la scelta della polvere è fondamentale; infatti, è necessario che la polvere abbia una temperatura di transizione vetrosa sufficientemente alta da poter garantire la sua densificazione attraverso la compattazione a freddo evitando l'insorgere di fenomeni di degrado nel materiale. Durante l'ebollizione, la resina polimerizza e le bolle diventano sempre più stabili. La temperatura tuttavia non deve essere eccessivamente alta al fine di evitare che la resina bruci o si degradi, infatti, in questo caso la cinetica sarebbe più veloce della polimerizzazione [43-44-45].

5.2 Individuazione ed ottimizzazione dei parametri di processo per la schiumatura allo stato solido di resina epossidica

5.2.1 Prove preliminari

L'innovativo processo di schiumatura messo a punto e descritto nel paragrafo precedente necessita innanzi tutto di una fase preliminare per l'individuazione dei parametri di processo che effettivamente influenzano i risultati sul prodotto finale. Per questo motivo sono state compattate pasticche contenenti 1 g di polvere di resina epossidica (EP), in uno stampo di 10 mm di diametro e 70 mm di altezza. Lo stampo è

composto da due semigusci che vengono serrati tramite bulloni; una volta serrato il tutto, vengono applicati alle estremità due cilindri pieni, con diametro uguale al diametro interno lasciato libero dai due semigusci, in modo da poter compattare la polvere contenuta all'interno.



Fig. 82 Lo stampo per le prove preliminari.

Una volta completato il posizionamento della polvere all'interno dello stampo, si procede con la compattazione utilizzando la macchina per prove meccaniche descritta nel capitolo precedente.



Fig. 83 La liberazione del provino dallo stampo.

Ogni provino ottenuto, dopo la compattazione, viene accuratamente liberato tramite carta abrasiva dalle bave dovute alle imperfezioni nella zona di separazione dello stampo e misurato (peso e dimensioni) al fine di calcolarne la densità della pasticca (ρ_p).



Fig. 84 I provini ottenuti.

Le prove preliminari, sono servite per cercare di individuare ed ottimizzare il processo, dalla scelta del programma di compattazione, alla preparazione dei tubi per la schiumatura, al posizionamento dei provini negli stessi.

Al fine di stabilire i parametri ottimali per la schiumatura della resina, si sono eseguite diverse prove variando ogni volta un parametro diverso o più parametri contemporaneamente.

I provini ottenuti dopo la compattazione venivano schiumati dentro dei tubi preparati appositamente. Per i tubi di schiumatura si sono usati tubi di rame con diametro interno di 10 mm e spessore di 1 mm, tagliati ad un'altezza di circa 70 mm. Si è provveduto inoltre a limare il diametro interno di una sola delle sue estremità per alloggiare con facilità il provino.

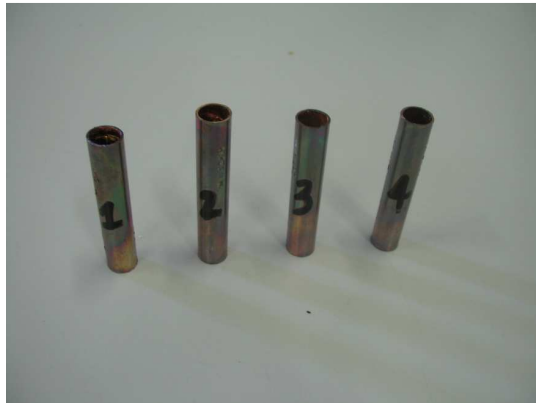


Fig. 85 I tubi per la schiumatura.

La preparazione prevedeva anche il taglio di rettangoli di fogli di alluminio con spessore di 0,05 mm e di dimensioni $70 \times 37 \text{ mm}^2$, che sono stati arrotolati per ottenere dei cilindri alti quanto i tubi che saranno alloggiati all'interno dei tubi stessi.



Fig. 86 Il foglio di alluminio e l'inserimento nel tubo per la schiumatura.

La pasticca di resina è stata inserita all'interno del foglio di alluminio. Interporre la carta di alluminio tra la pasticca di polvere compattata e il tubo è necessario al fine di evitare che la resina una volta schiumata si possa attaccare al tubo, rendendolo inutilizzabile una seconda volta.

I provini sono stati, quindi, schiumati su una piastra elettrica a circa 250°C per 6-7 minuti.

5.2.2 Variazione della temperatura

Il primo parametro analizzato è stata la temperatura ottimale di schiumatura. In questo caso, però, è stato utilizzato un forno in quanto era necessario garantire, rispetto alla piastra, una maggiore omogeneità di temperatura lungo tutta l'altezza del provino. In questo caso, i tempi di esposizione al calore sono stati raddoppiati (12-14 minuti) rispetto alle precedenti prove eseguite sulla piastra in relazione al diverso apporto termico nella fase iniziale.

Sono stati fatti quattro provini, con la stessa modalità e tempo di compattazione. La differenza tra i quattro consisteva nella temperatura alla quale venivano fatti schiumare nel forno; si è iniziato con una temperatura uguale a quella utilizzata sulla piastra (250°C) per poi incrementare ogni volta di circa 20-25°C fino a d arrivare alla temperatura di 320°C. Da una prima analisi visiva si è potuto notare che la temperatura ha una forte influenza sull'altezza finale della pasticca dopo la schiumatura. I risultati sono riportati nella seguente tabella.

Velocità [mm/min]	Carico [kN]	Tensione [MPa]	Peso polvere	Temperatura [°C]	Peso pasticca [g]	Altezza pasticca [mm]	Diametro [mm]	Densità pasticca [g/cm ³]	Altezza schiuma [mm]	Rapp.Schiumatura
30	40	509	1	250	0,991	8,622	10,12	1,430	34,68	0,248
30	40	509	1	270	0,975	8,403	10,12	1,444	40,25	0.208
30	40	509	1	295	0,977	8,506	10,11	1,433	41,90	0.203
30	40	509	1	320	0,972	8,496	10,11	1,427	42,85	0.198

Tab. 14 Pesì e geometrie delle resine durante le fasi necessarie alla produzione delle schiume calcolate alle diverse temperature di schiumatura.

L'ultimo parametro inserito in tabella è il rapporto di schiumatura ovvero il rapporto tra la densità della schiuma e la densità della pasticca corrispondente anche al rapporto tra le due altezze. Infatti, in tutti i campioni la sezione resta sempre invariata per cui vale la relazione:

$$(\rho * S * h)_{pasticca} = (\rho * S * h)_{schiuma}$$

Da cui

$$\rho_p / \rho_s = h_s / h_p$$

Per valutare, quindi, di quanto è cresciuta la schiuma rispetto alla pasticca basta semplicemente calcolare l'inverso del rapporto di schiumatura.

Temperatura [°C]	Densità schiuma [g/cm³]	Rapporto di crescita
250	0.355	4.02
270	0.301	4.78
295	0.290	4.92
320	0.282	5.04

Tab. 15 Densità e rapporto di crescita calcolate alla diverse temperature di schiumatura.

I grafici del rapporto di schiumatura, di crescita e della densità sono di seguito riportati.

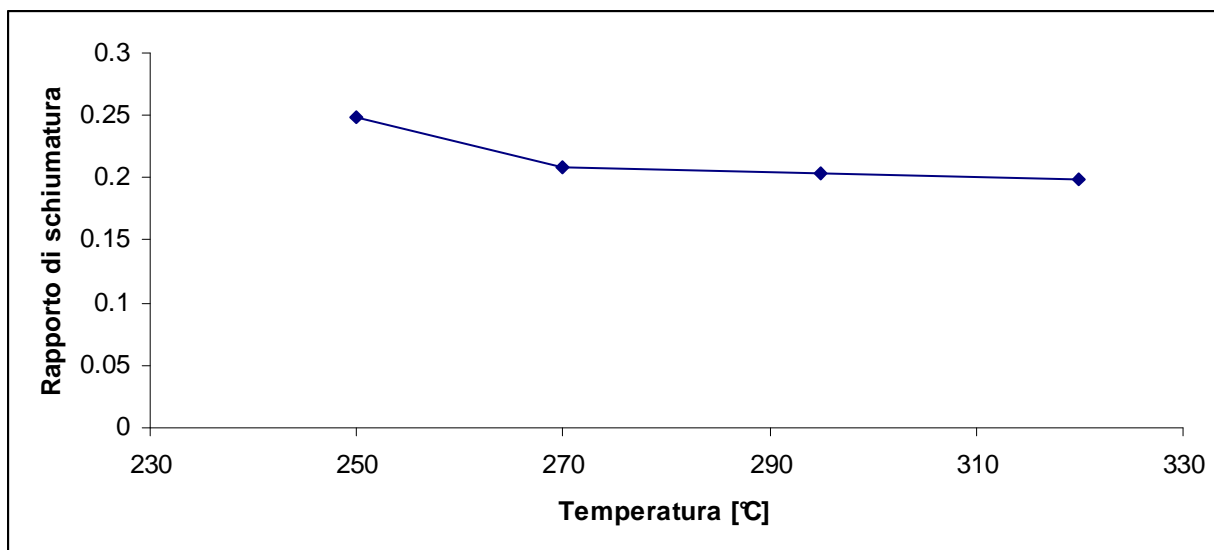


Fig. 87 Andamento del rapporto di schiumatura in funzione della temperatura del forno.

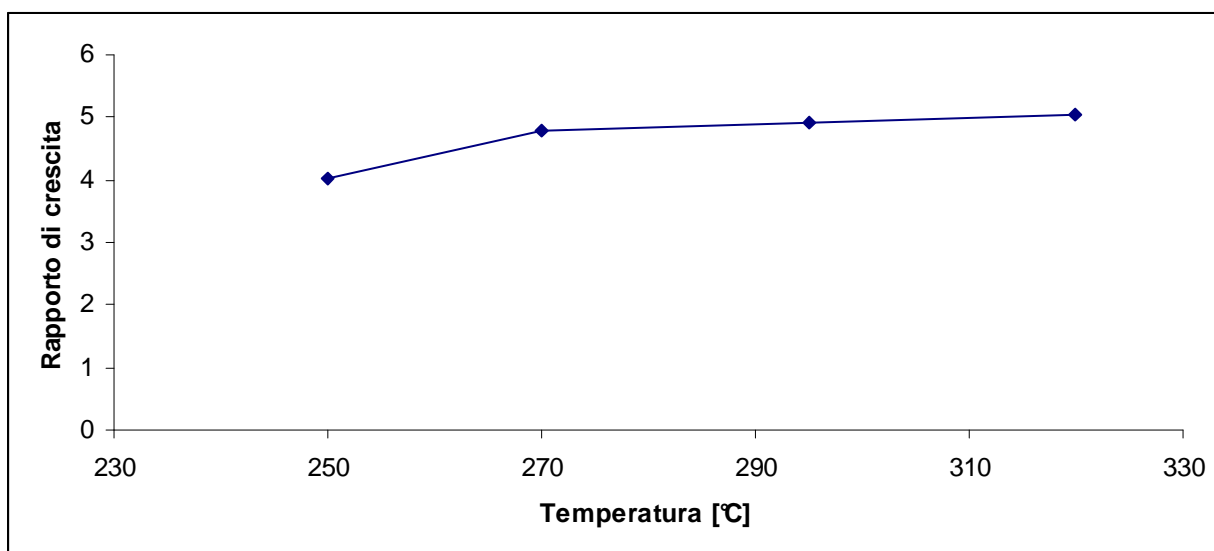


Fig. 88 Andamento del rapporto di crescita in funzione della temperatura del forno.

Nella fig. 87 e 88 sono mostrati gli andamenti del rapporto di schiumatura e del rapporto di crescita in funzione della variazione di temperatura alla quale sono state schiumate le pasticche. Dal grafico di fig. 88 è possibile notare come il rapporto di crescita aumenti in modo repentino alle temperature inferiori per poi giungere ad un valore circa costante al di sopra dei 270°C.

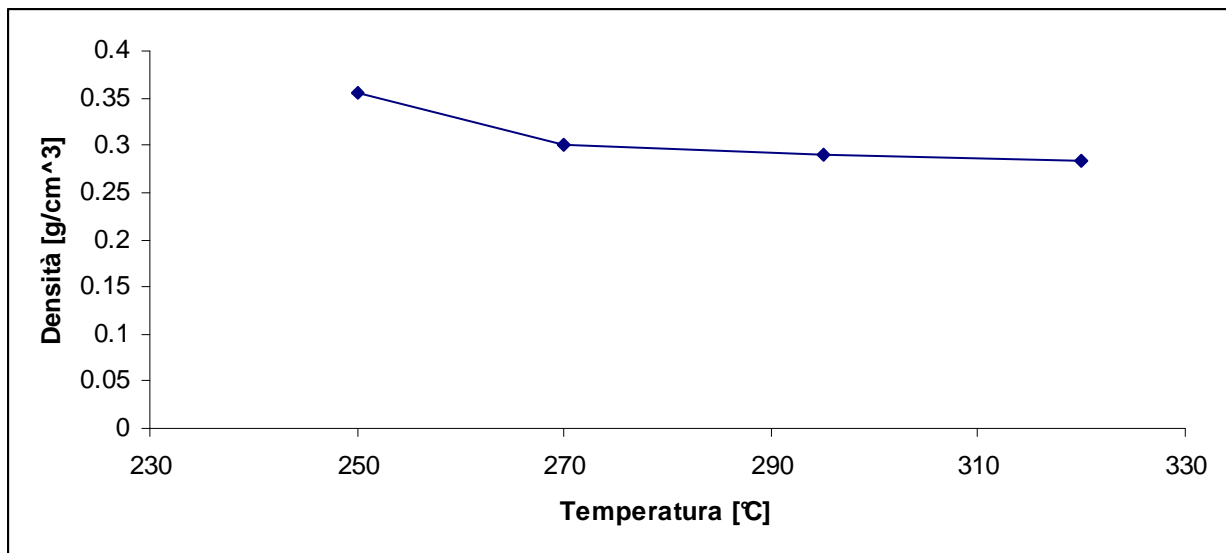


Fig. 89 Andamento della densità in funzione della temperatura del forno.

Inoltre in fig. 89 è mostrata la variazione di densità in funzione della diversa temperatura di schiumatura. A differenza del rapporto di crescita la densità decresce bruscamente fino ai 270°C e, successivamente, diminuisce lievemente per valori più elevati di temperatura, presentando un minimo per la temperatura di 320°C. Sulla base quindi di tali risultati si è potuto constatare che la temperatura ottimale di schiumatura è proprio 320°C; infatti, per valori maggiori la resina tende a degradare impedendo quindi la formazione delle bolle.

5.2.3 Prova con variazione di velocità

Una volta ottenuto il valore ottimale per la temperatura di schiumatura è stata svolta un'indagine sull'effetto della velocità di compattazione delle pasticche. Per questo motivo sono state effettuate quattro prove alla pressione imposta di 509 MPa, con quattro differenti velocità di prova: 1, 10, 20 e 30 mm/min.

Velocità [mm/min]	Carico [kN]	Tensione [MPa]	Peso polvere [g]	Tempo	Peso pasticca [g]	Altezza pasticca [mm]	Diametro [mm]	Densità pasticca [g/cm ³]	Altezza schiuma [mm]	Rapporto Schiumatura
1	40	509	1	0	1,008	8,846	10,11	1,420	46,58	1
10	40	509	1	0	1,020	8,958	10,11	1,419	47,19	10
20	40	509	1	0	1,001	8,777	10,11	1,420	48,68	20
30	40	509	1	0	1,011	8,812	10,10	1,431	51,84	30

Tab. 16 Pesì e geometrie delle resine durante le fasi necessarie alla produzione delle schiume calcolate alle diverse velocità di compattazione delle pasticche.

Velocità di compattazione [mm/min]	Densità schiuma [g/cm ³]	Rapporto di crescita
1	0.269	5.26
10	0.269	5.26
20	0.256	5.54
30	0.243	5.88

Tab. 17 Densità e rapporto di crescita calcolate alle diverse temperature di schiumatura.

Anche in questo caso i grafici del rapporto di schiumatura, di crescita e della densità sono di seguito riportati.

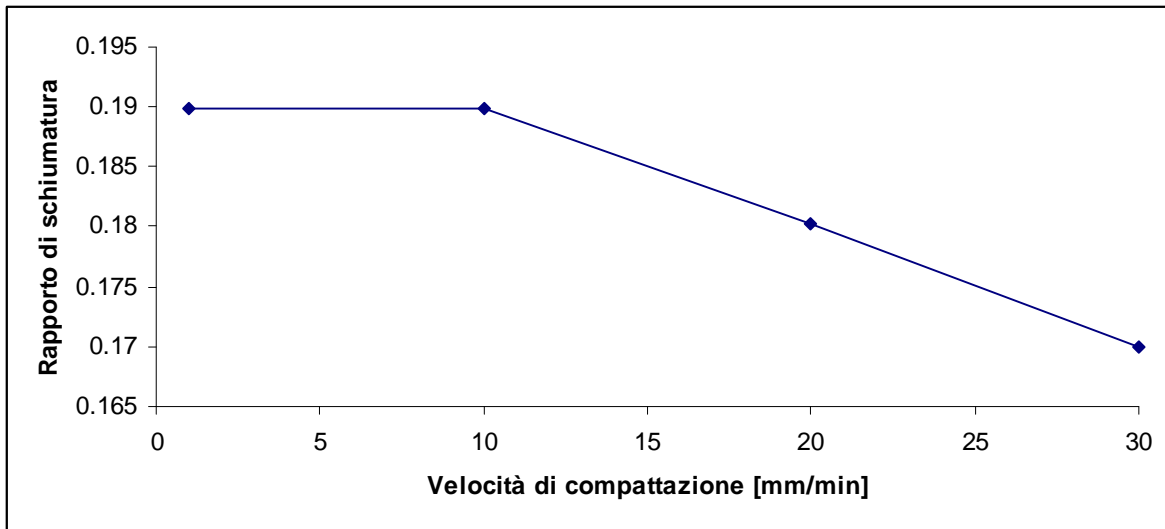


Fig. 90 Andamento del rapporto di schiumatura in funzione della velocità di compattazione.

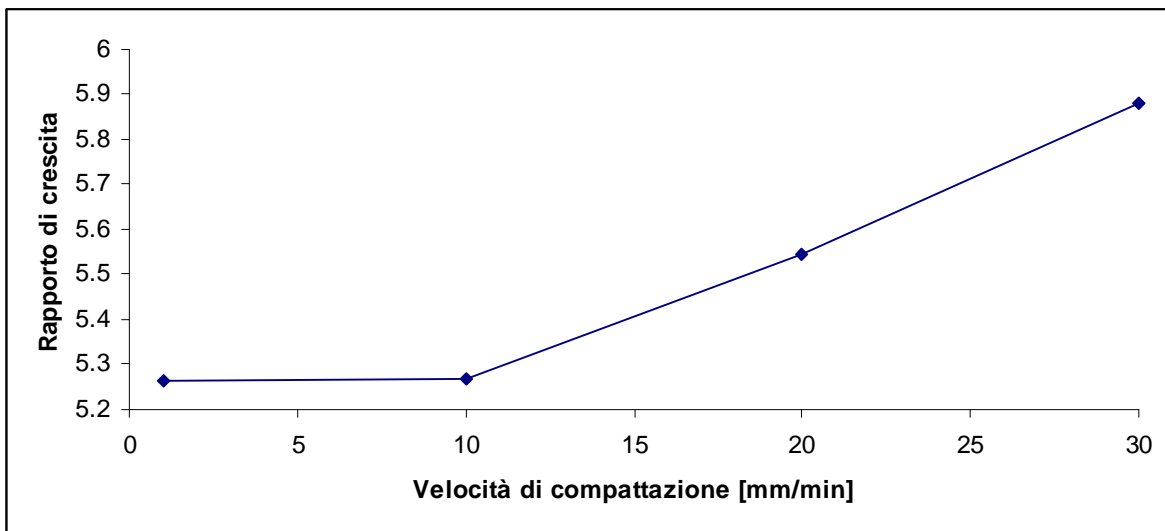


Fig. 91 Andamento del rapporto di crescita in funzione della velocità di compattazione.

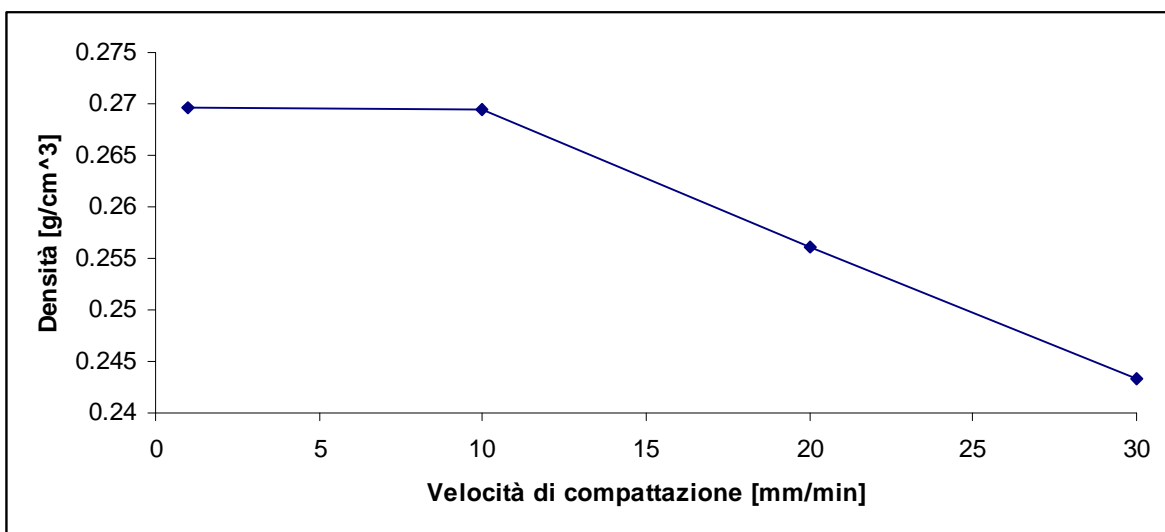


Fig. 92 Andamento della densità in funzione della velocità di compattazione.

Dai grafici in fig. 90 e 91 è possibile notare come il rapporto di crescita cresca in modo significativo all'aumentare della velocità di compattazione arrivando fino a 6 volte l'altezza della pasticca, mentre il rapporto di schiumatura ha esattamente l'andamento opposto. Tuttavia analizzando la densità in fig. 92 si può notare come tale valore risulti costante per le prime due velocità di compattazione, mentre subisce un repentino decremento a 20 e 30 mm/min. Sulla base dei seguenti risultati si può concludere che la velocità di 30 mm/min risulta essere quella ottimale. Tale conclusione è stata comunque verificata attraverso test meccanici di compressione eseguiti su provini cilindrici aventi il diametro pari al diametro del tubo nel quale è stata fatta schiumare la pasticca e altezza di 20 mm. La prova è stata eseguita con una velocità di prova di 5 mm/min senza precarico utilizzando la macchina per prove meccaniche.

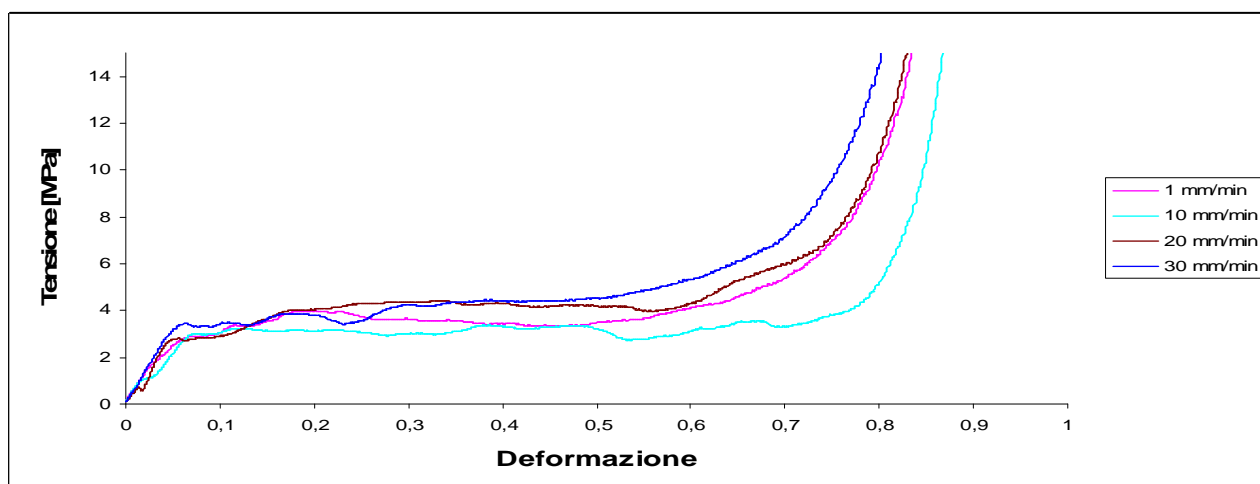


Fig. 93 Andamento della prova di compressione sulle schiume compattate a diverse velocità.

Dal grafico è possibile notare come non ci sia grande differenza fra le varie curve anche se le pasticche compattate a maggiore velocità presentano tensioni di plateau leggermente superiori. Per questo motivo si è concluso definitivamente che una maggiore velocità di compattazione comporta un maggiore rapporto di crescita, una minore densità ed una migliore proprietà a compressione della schiuma.

5.2.4 Prova con variazione di pressione applicata

A questo punto si è voluto studiare l'effetto della massima pressione di compattazione per la realizzazione delle pasticche sul processo di schiumatura. Utilizzando la temperatura di schiumatura (320°C) e la velocità di compattazione (30 mm/min) precedentemente ottimizzate, sono stati fatti quattro provini a quattro differenti pressioni massime di compattazione: 318, 382, 446 e 509 MPa. Una volta ottenute le pasticche alle differenti pressioni sono state fatte schiumare per 15 minuti in forno.

Velocità [mm/min]	Carico [kN]	Tensione [MPa]	Peso polvere [g]	Tempo	Peso pasticca [g]	Altezza [mm]	Diametro [mm]	Densità pasticca g/cm ³	Altezza schiuma [mm]	Rapporto Schiumatura
30	25	318	1	0	0,977	8,733	10,11	1,393	42,61	0.204
30	30	382	1	0	0,967	8,566	10,12	1,404	42,18	0.203
30	35	446	1	0	0,966	8,485	10,11	1,418	42,81	0.198
30	40	509	1	0	0,965	8,463	10,11	1,421	43,59	0.194

Tab. 18 Pesì e geometrie delle resine durante le fasi necessarie alla produzione delle schiume calcolate alle diverse pressioni di compattazione delle pasticche.

Pressione di compattazione [MPa]	Densità schiuma [g/cm ³]	Rapporto di crescita
318	0.285	4.87
382	0.285	4.92
446	0.281	5.04
509	0.275	5.15

Tab. 19 Densità e rapporto di crescita calcolate alle diverse pressioni di compattazione delle pasticche.

Anche in questo caso i grafici del rapporto di schiumatura, di crescita e della densità sono di seguito riportati.

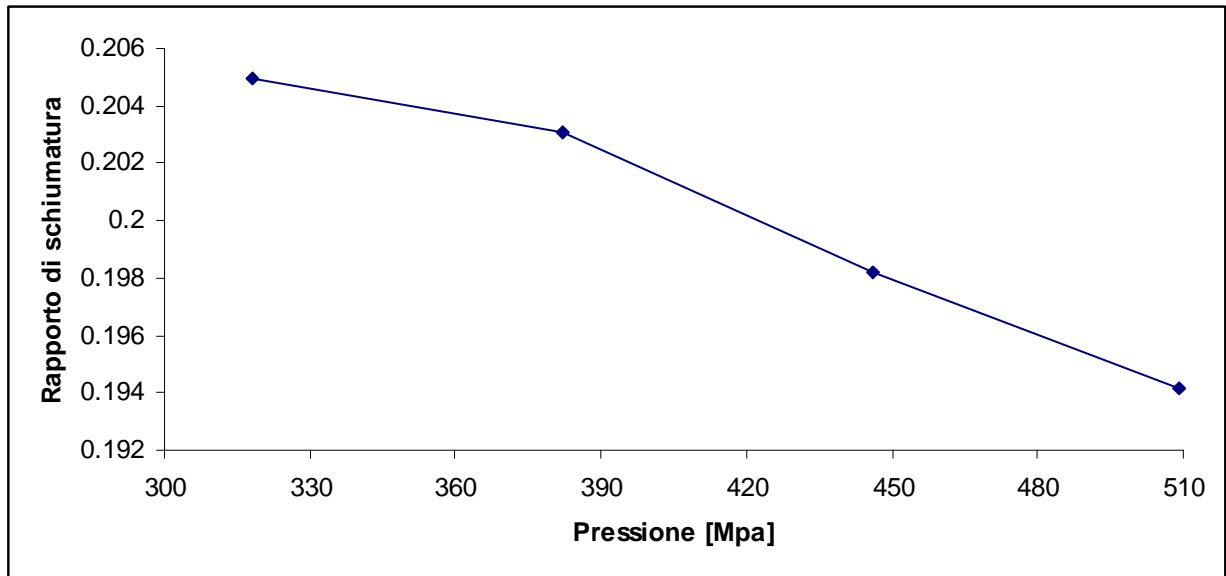


Fig. 94 Andamento del rapporto di schiumatura in funzione della pressione di compattazione.

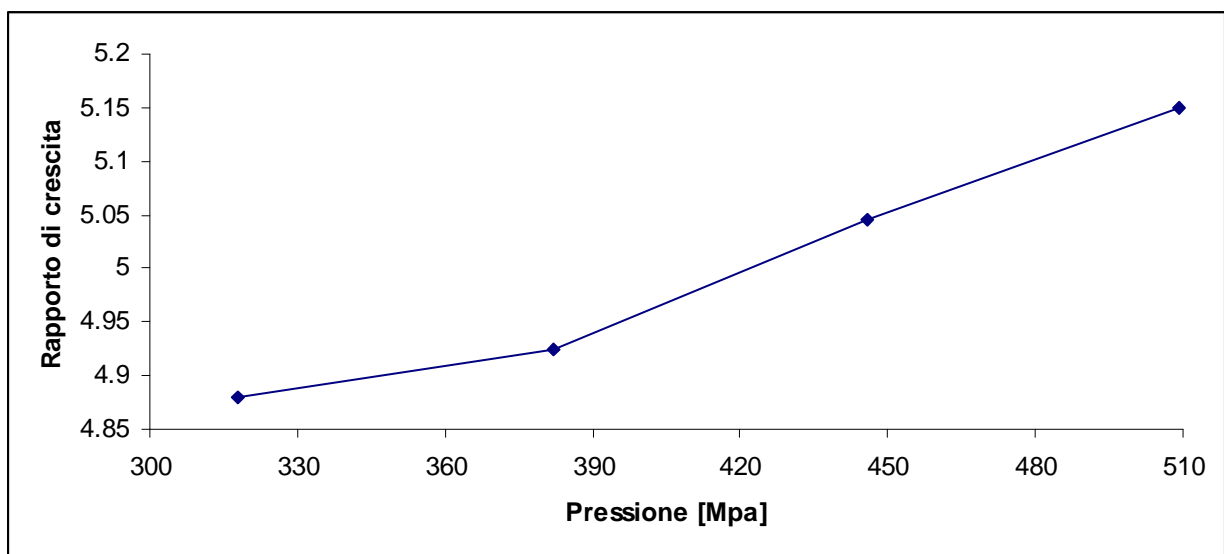


Fig. 95 Andamento del rapporto di crescita in funzione della pressione di compattazione.

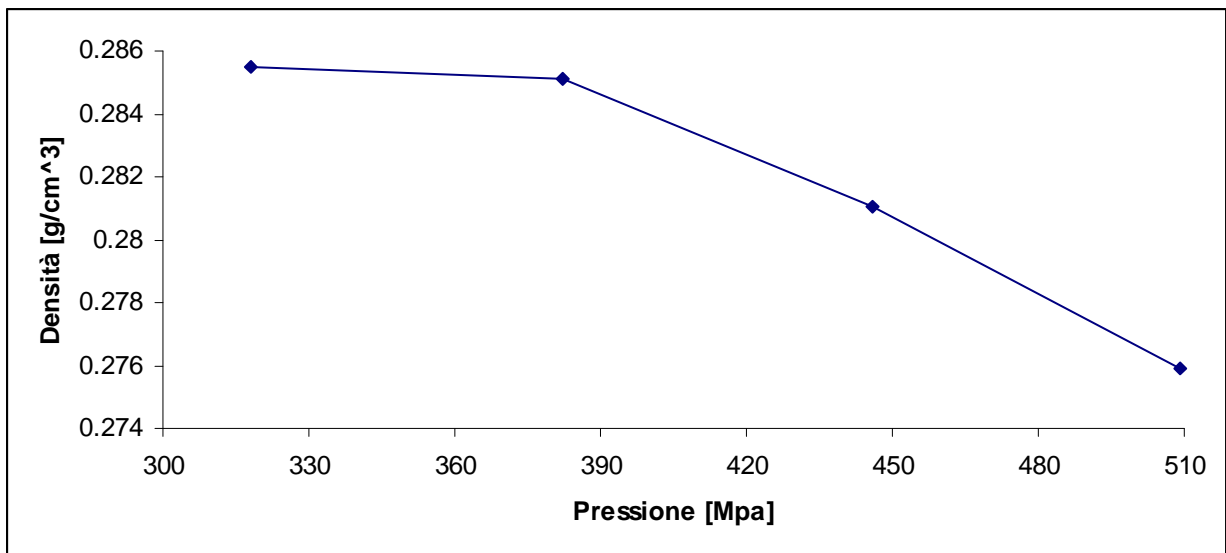


Fig. 96 Andamento della densità in funzione della pressione di compattazione.

Dai grafici in fig. 94, 95 e 96 si può notare come la pressione di compattazione ha un effetto benefico sul rapporto di schiumatura, riducendo allo stesso tempo la densità della schiuma e il rapporto di schiumatura. Prima di affermare che la pressione massima risulta essere quella ottimale è necessario, tuttavia, eseguire ancora una volta dei test meccanici di compressione. Anche in questo caso la prova è stata eseguita a 5 mm/min senza precarico su provini cilindrici alti 20 mm.

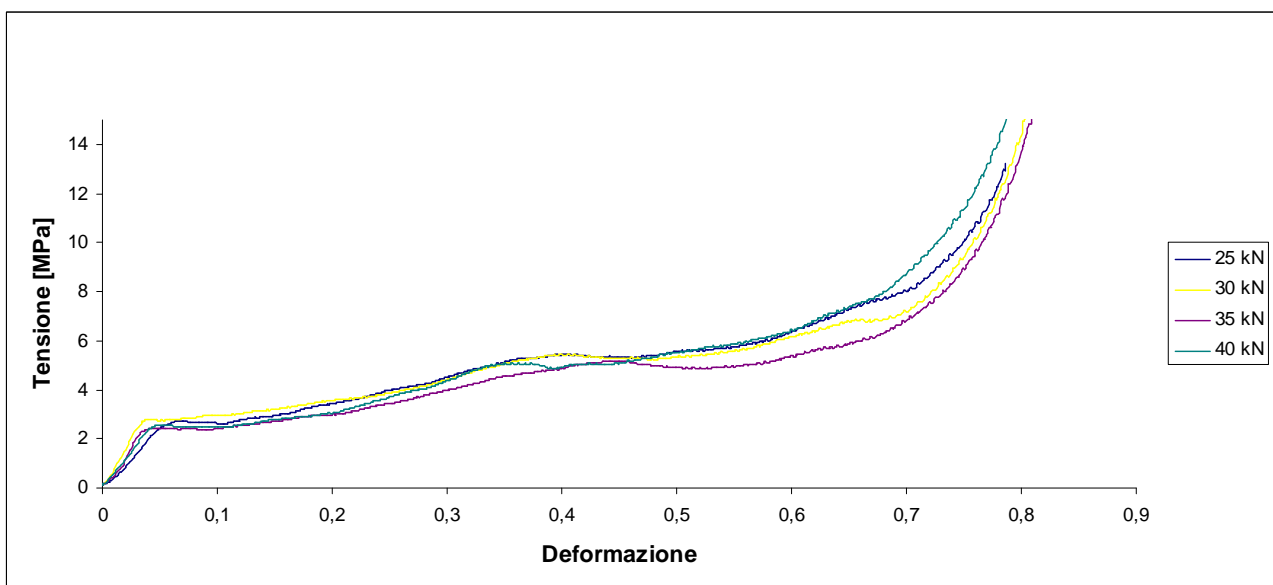


Fig. 97 Andamento della prova di compressione sulle schiume compattate a diverse pressioni.

Le prove di compressione non mostrano differenze sostanziali in termini di caratteristiche meccaniche sulle schiume, anche se le pasticche sono state compattate alle diverse pressioni. Per questo motivo si può concludere che la pressione massima presa in esame risulta essere quella ottimale.

5.2.5 Prova con variazione del tempo di tenuta

Sulla base delle precedenti sperimentazioni si è potuto osservare l'importanza della pressione di compattazione delle pasticche come del resto anche della velocità di compattazione. Per questo motivo un'ulteriore indagine che deve essere necessariamente approfondita è quella relativa al tempo di tenuta alla massima pressione di compattazione.

Si è scelto, quindi, di compattare la polvere con i due valori limite di velocità di compattazione 1 mm/min e 30 mm/min ed una volta raggiunto il carico massimo (509 MPa) la macchina manteneva fisso il carico per un tempo variabile: 0, 1, 15 e 30 min. Anche in questo caso, una volta ottenute le varie pasticche sono state fatte schiumare in forno per 15 min alla temperatura di 320°C.

Velocità [mm/min]	Carico [kN]	Tensione [MPa]	Peso polvere [g]	Tempo	Peso pasticca [g]	Altezza mm]	Diametro [mm]	Densità pasticca g/cm ³]	Altezza schiuma [mm]	Rapporto Schiumatura
1	40	509	1	0	1,006	8,957	10,10	1,402	51,26	4,723
1	40	509	1	1	1,019	8,945	10,11	1,419	51,12	4,715
1	40	509	1	15	1,009	8,893	10,10	1,415	50,31	4,657
1	40	509	1	30	1,010	8,851	10,11	1,422	49,57	4,601
30	40	509	1	0	1,005	8,832	10,1	1,421	51,31	4,810
30	40	509	1	1	1,009	8,829	10,10	1,429	51,23	4,802
30	40	509	1	15	1,004	8,812	10,10	1,423	50,62	4,744
30	40	509	1	30	1,007	8,784	10,07	1,438	49,92	4,683

Tab. 20 Pesì e geometrie delle resine durante le fasi necessarie alla produzione delle schiume calcolate ai diversi tempi di tenuta.

I valori delle densità delle schiume e dei rapporti di crescita a 1 e 30 mm/min sono calcolati nella seguenti tabelle.

Tempo di tenuta [min]	Densità schiuma [g/cm³]	Rapporto di crescita
0	0.244	5.72
1	0.248	5.71
15	0.250	5.65
30	0.253	5.600

Tab. 21 Densità e rapporto di crescita calcolate ai diversi tempi di tenuta per pasticche compattate a 1 mm/min.

Tempo di tenuta [min]	Densità schiuma [g/cm³]	Rapporto di crescita
0	0.244	5.80
1	0.246	5.80
15	0.247	5.74
30	0.253	5.68

Tab. 22 Densità e rapporto di crescita calcolate ai diversi tempi di tenuta per pasticche compattate a 30 mm/min.

Anche in questo caso i grafici del rapporto di schiumatura, del rapporto di crescita e della densità sono di seguito riportati.

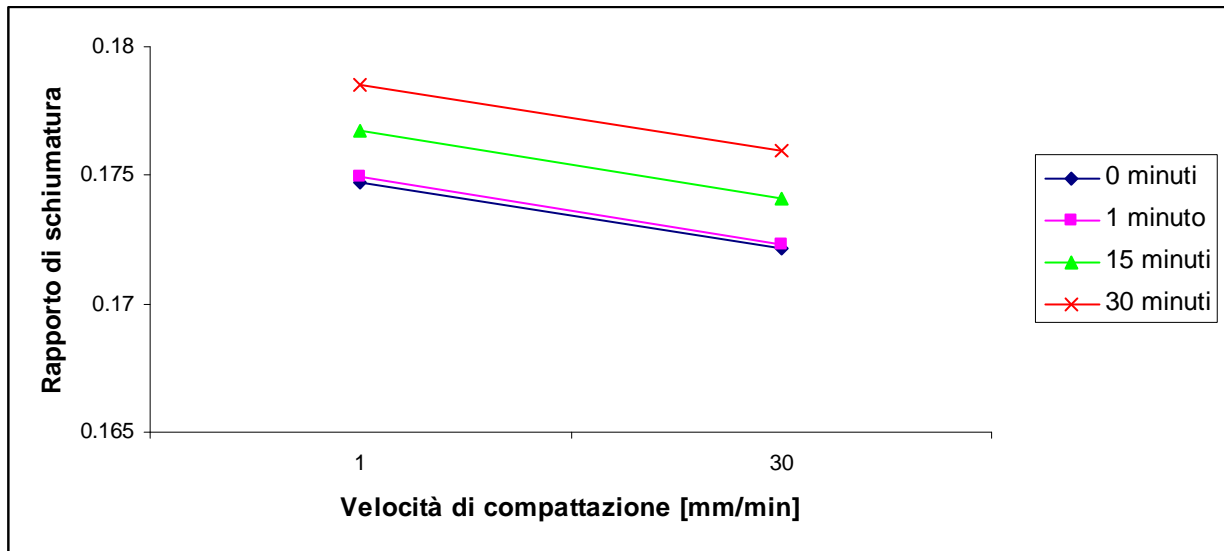


Fig. 98 Andamento del rapporto di schiumatura in funzione del tempo di tenuta.

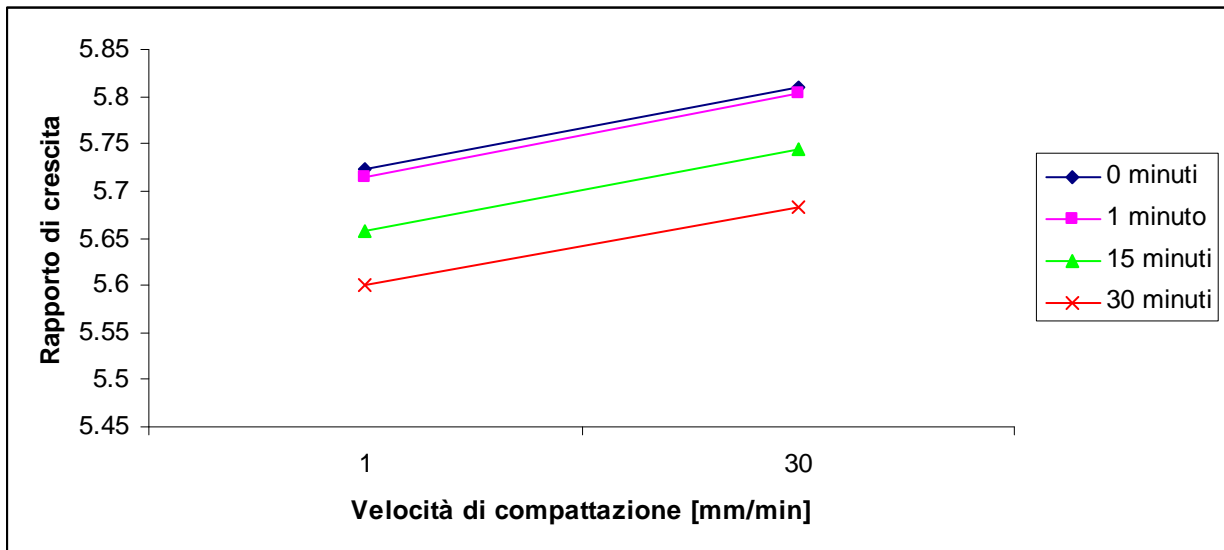


Fig. 99 Andamento del rapporto di crescita in funzione del tempo di tenuta.

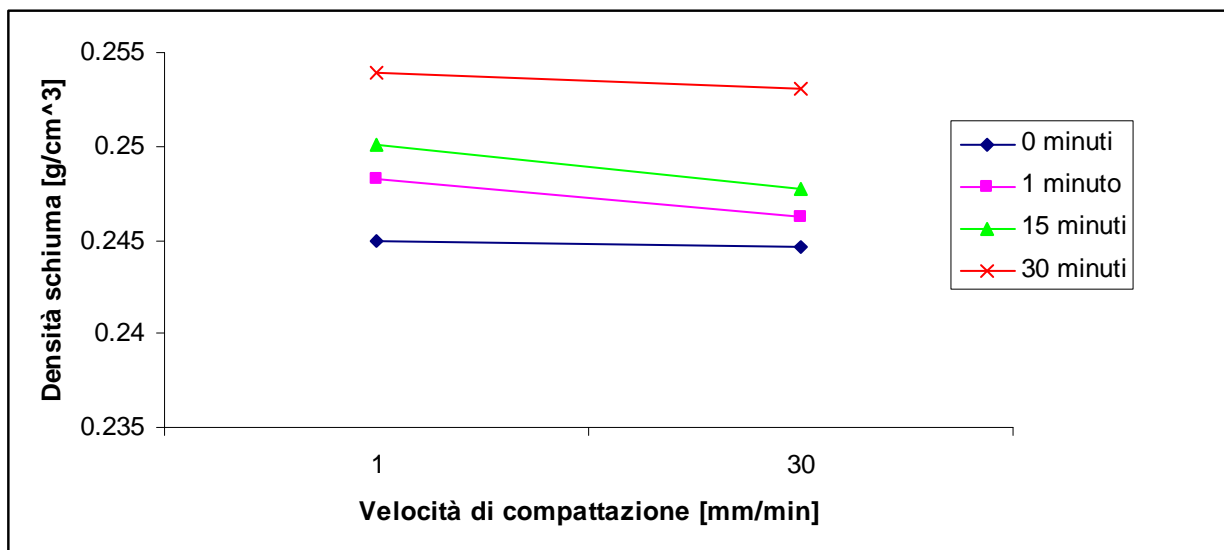


Fig. 100 Andamento della densità in funzione della pressione di compattazione.

Dai grafici relativi al rapporto di schiumatura ed alla densità è possibile notare come in entrambi i casi la condizione più vantaggiosa è quella relativa ai tempi di tenuta più bassi. Infatti, per un tempo di tenuta di 0 minuti le schiume presentano il minimo valore del rapporto di schiumatura con il minimo valore della densità. Anche in questo caso, però, sono state svolte prove di compressione nelle medesime condizioni utilizzate per l'ottimizzazione degli altri parametri di processo, al fine di verificare i risultati ottenuti su densità e rapporto di schiumatura. Avendo preso in considerazione solo le velocità di compattazione limite (1 e 30 mm/min), nei grafici di seguito riportati saranno presentati i risultati delle prove di compressione ad entrambe le velocità.

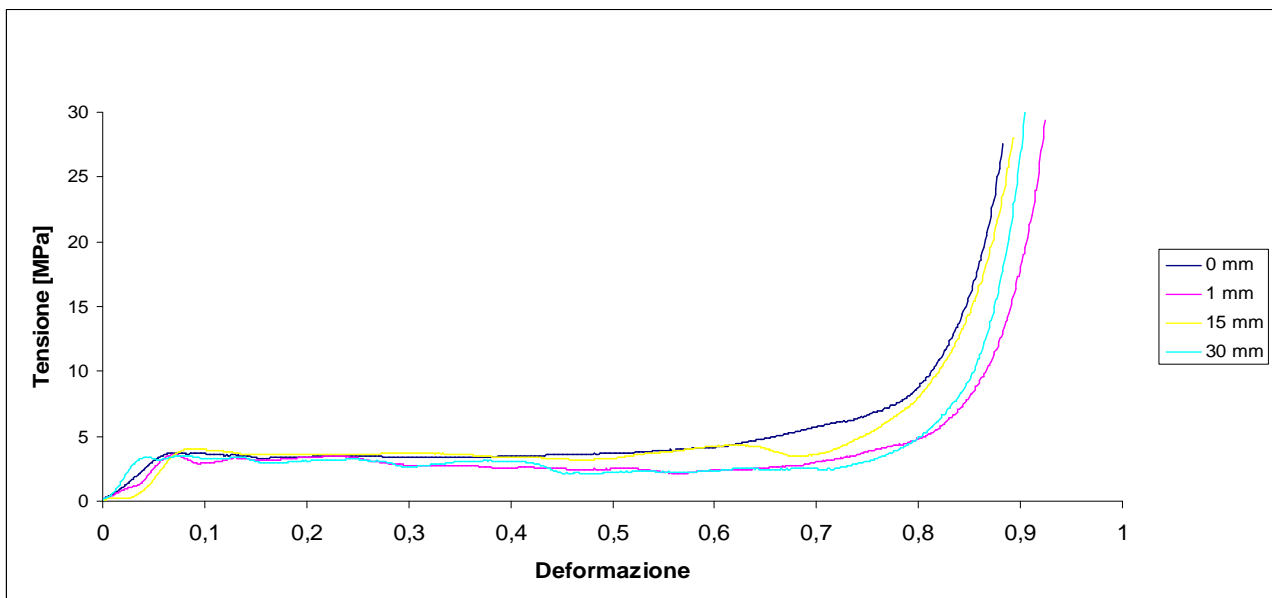


Fig. 101 Andamento della prova di compressione sulle schiume con pasticche compattate a 1 mm/min ai diversi tempi di tenuta.

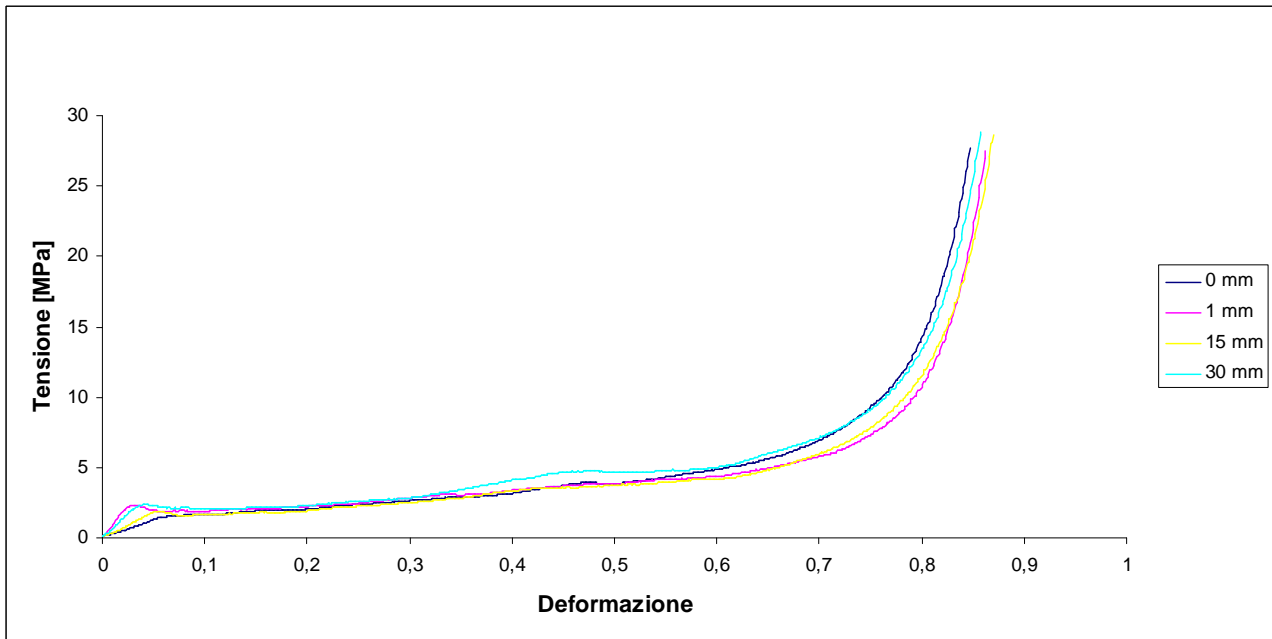


Fig. 102 Andamento della prova di compressione sulle schiume con pasticche compattate a 30 mm/min ai diversi tempi di tenuta.

Dai grafici delle prove di compressione è possibile notare come non ci sia una sostanziale differenza tra le caratteristiche meccaniche delle schiume le cui pasticche sono state compattate alle due velocità limite ed ai diversi tempi di tenuta. Per questo motivo, si può concludere che tempi di tenuta bassi sono preferibili, anche se tale parametro non risulta essere fondamentale per le sorti della schiumatura.

5.2.6 Prova con variazione di altezza delle pasticche

Una volta individuati ed ottimizzati i parametri relativi al processo di fabbricazione, sono state condotte delle valutazioni sulla possibilità di scalare il processo. Per questo motivo in questo paragrafo sarà svolta un'analisi per valutare se l'altezza della pasticca, abbia influenza sulla schiumatura. Al fine di valutare, quindi, l'effetto dell'altezza sono state compattate pasticche con diversi quantitativi di polvere 1, 0.75, 0.5 e 0.25 g. mantenendo costanti tutti gli altri parametri precedentemente ottimizzati (velocità di compattazione 30 mm/min, un carico massimo 509 MPa, tempo di tenuta di 0 min ed una temperatura di 320°C per 15 minuti).

Velocità [mm/min]	Carico [kN]	Tensione [MPa]	Peso polvere [g]	Tempo [min]	Peso pasticca [g]	Altezza pasticca [mm]	Diametro [mm]	Densità pasticca g/cm ³	Altezza schiuma [mm]	Rapporto Schiumatura
30	40	509	1,00	0	0,984	8,576	10,11	1,429	46,47	4,419
30	40	509	0,75	0	0,721	6,371	10,11	1,408	34,98	4,491
30	40	509	0,50	0	0,486	4,320	10,11	1,401	23,25	4,382
30	40	509	0,25	0	0,245	2,235	10,11	1,367	9,95	3,452

Tab. 23 Pesì e geometrie delle resine durante le fasi necessarie alla produzione delle schiume calcolate con i diversi quantitativi di polvere.

Peso polvere [g]	Densità schiuma [g/cm ³]	Rapporto di crescita
1	0.263	5.41
0.75	0.256	5.49
0.5	0.260	5.38
0.25	0.307	4.45

Tab. 24 Densità e rapporto di crescita calcolate ai diversi quantitativi di polvere di epossidica.

Anche in questo caso i grafici del rapporto di schiumatura, del rapporto di crescita e della densità sono di seguito riportati.

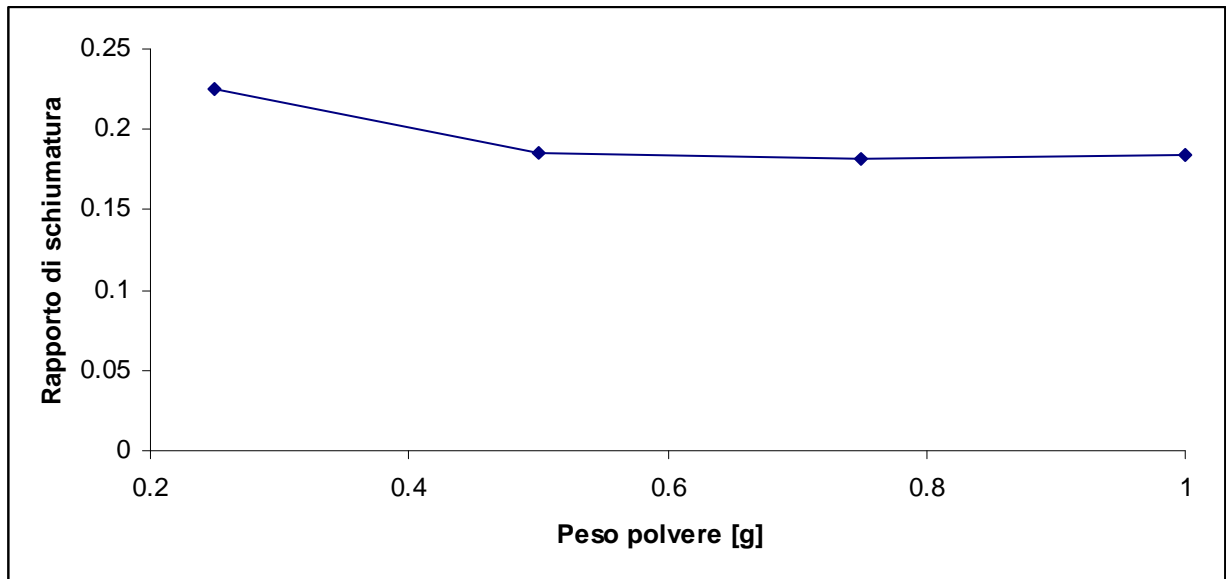


Fig. 103 Andamento del rapporto di schiumatura in funzione del peso della polvere.

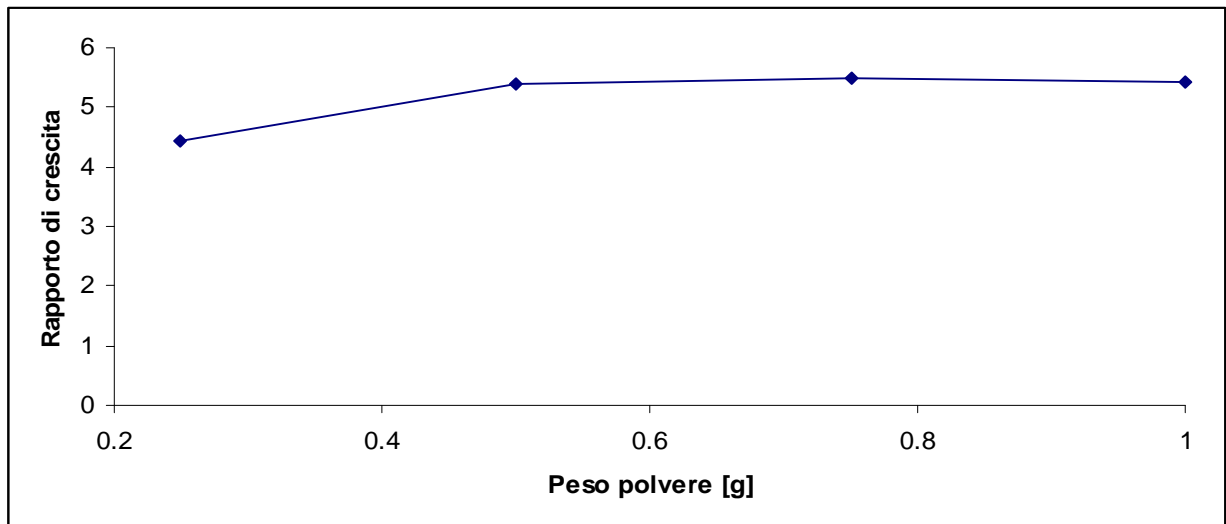


Fig. 104 Andamento del rapporto di crescita in funzione del peso della polvere.

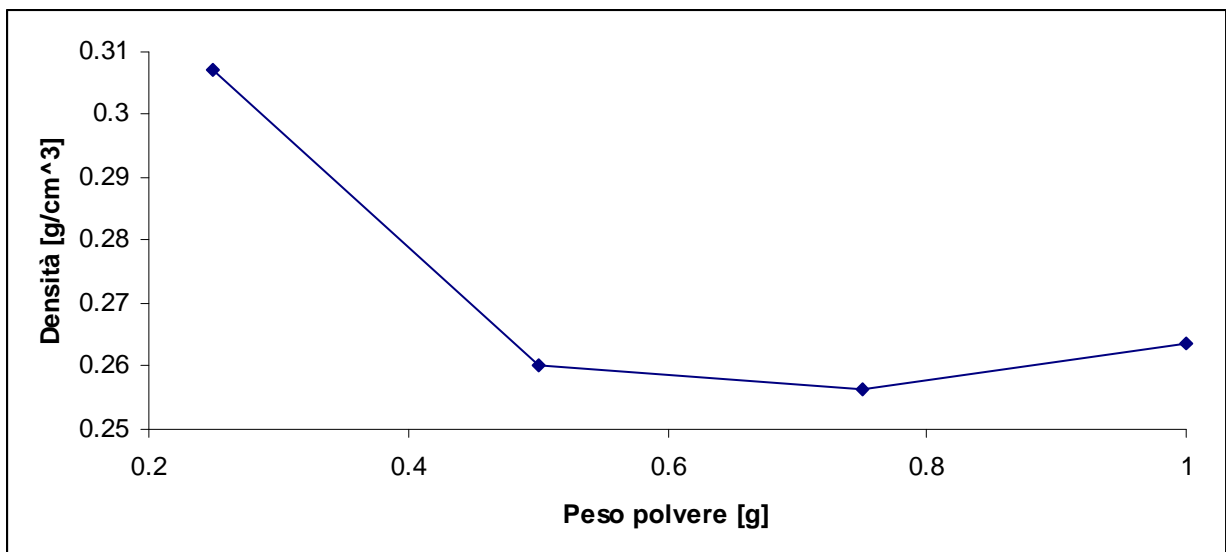


Fig. 105 Andamento della densità in funzione del peso della polvere.

Dai grafici si può notare come il peso della polvere e di conseguenza le dimensioni delle pasticche hanno un effetto molto evidente sulla schiumatura. Per pesi superiori a 0,25 g di polvere si nota che non ci sono grandi differenze nella crescita e nella schiumatura delle schiume, tuttavia analizzando la densità si nota un minimo in corrispondenza di 0,75 g di polvere, anche se la variazione di densità ai diversi quantitativi risulta essere trascurabile. In conclusione si può affermare che esiste un quantitativo minimo di polvere di resina necessaria per la produzione delle schiume, mentre l'effetto diventa trascurabile all'aumentare del peso della pasticca.

5.2.7 Prove su pasticche più grandi

A seguito delle indagini condotte sull'effetto dell'altezza della pasticca l'attenzione è stata rivolta verso il secondo parametro dimensionale necessario per valutare la scalabilità del processo. A tal proposito sono state compattate pasticche con un peso di circa 5 g ciascuna in tubi, questa volta di acciaio, di diametro interno di 20 mm, e spessore 1 mm. La compattazione è avvenuta a circa 509 MPa con l'impiego del martinetto idraulico. Inoltre, per la compattazione è stato usato uno stampo del tutto uguale a quello impiegato per ottenere le pasticche piccole ma con diametro interno pari a 20 mm e altezza di circa 80 mm. Nelle pareti interne erano presenti, inoltre, delle spine di centraggio, per il corretto centraggio.



Fig. 106 Stampo grande.

Questa tipologia di pasticche è stata tenuta nel forno con i medesimi parametri ottimizzati per le pasticche di 10 mm di diametro. Tuttavia si è potuto notare come le schiume non presentassero risultati soddisfacenti. Per questo motivo sono stati ancora una volta variati i parametri di processo e si è potuto riscontrare che l'unico parametro che influiva pesantemente sulla schiuma era il tempo di schiumatura. Per questo motivo sono state compattate quattro pasticche e schiumate a diversi tempi: 15, 12, 10 e 7 min sempre alla temperatura di 320°C. A seguito, quindi, della schiumatura l'unica schiuma che è riuscita a fornire risultati soddisfacenti è stata quella schiumata in 10 min. Infatti, tutte le altre schiume presentavano visivamente due fenomeni: la completa coalescenza delle bolle (per alti tempi) oppure schiumatura incomplete (per bassi tempi).

In conclusione, si può concludere che nel caso in cui si voglia scalare il processo in un'ottica di industrializzazione sarà necessario svolgere delle indagini preliminari per modificare i tempi di schiumatura mantenendo comunque inalterati tutti gli altri parametri.

5.2.8 prove al DSC

Il calorimetro a scansione differenziale DSC è stato usato per studiare il comportamento delle resine compattate durante il riscaldamento dalla temperatura ambiente fino a 250°C con rampa di 10 °C/min. Dopo la prima scansione (1S), una seconda scansione (2S) è stata effettuata sugli stessi campioni, nelle stesse condizioni, dopo raffreddamento ad azoto. Le prove sono state effettuate sulla polvere, sulla pasticca e sulle schiume.

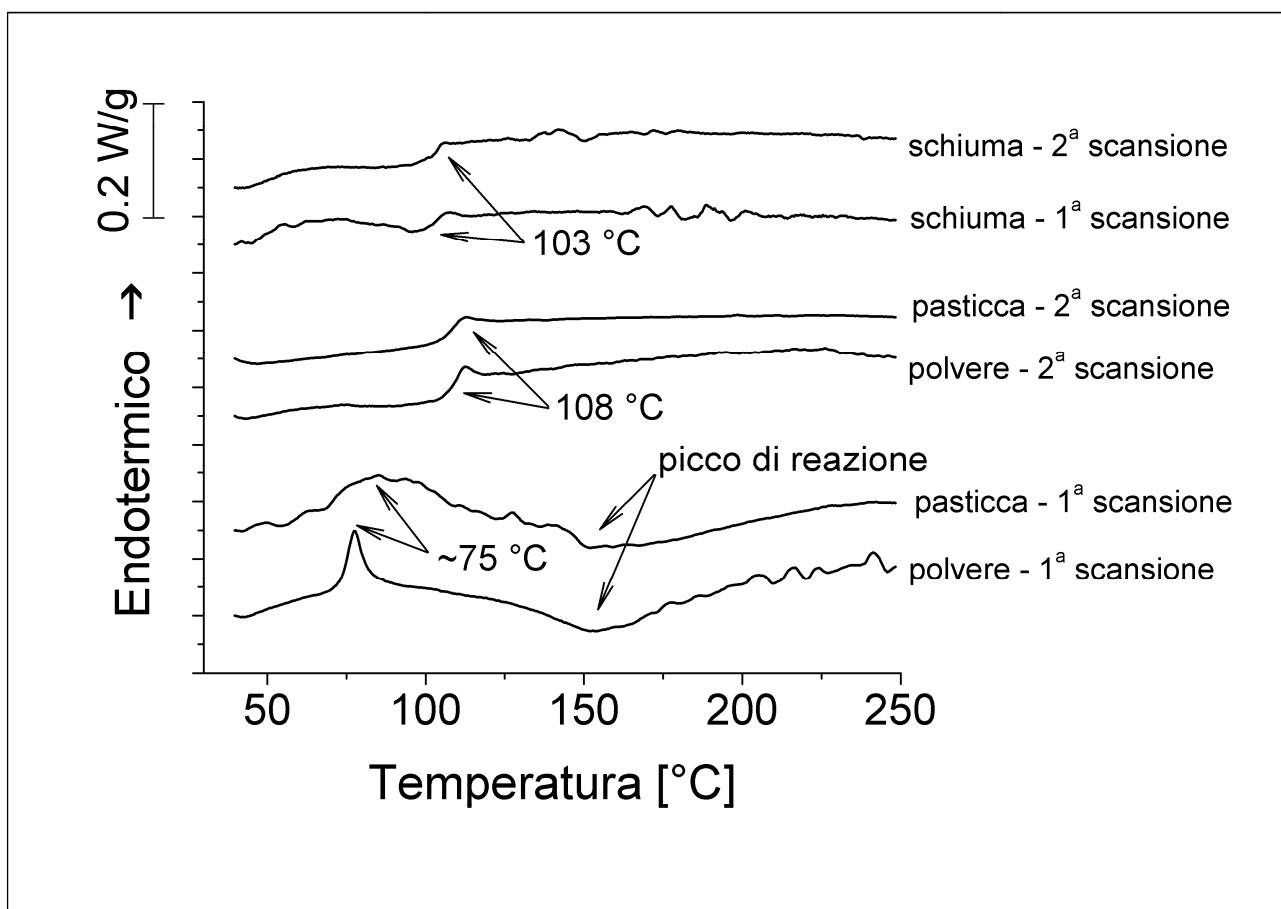


Fig. 107 Prove al DSC.

Nella fig. 107 sono mostrati i risultati ottenuti durante la prova al DSC per ogni stadio del processo di trasformazione. Durante il test al DSC pur aumentando la temperatura non avviene la schiumatura della polvere o del provino compattato, in quanto la velocità con cui tale temperatura cresce è troppo lenta per generare le condizioni necessarie alla resina per iniziare il fenomeno della schiumatura.

Dalla prima scansione della polvere pressoché identica alla prima scansione della pasticca compattata, si può notare come entrambi i campioni presentino una temperatura di transizione vetrosa che si aggira intorno ai 75°C. A seguito dell'incremento della temperatura si può osservare il fenomeno della cura sia per la polvere che per la pasticca con un picco di reazione a circa 150°C. Ripetendo la scansione con gli stessi provini sottoposti alla scansione precedente, si può osservare un andamento lineare con un aumento della temperatura di transizione vetrosa (a circa 108°C); questi due aspetti indicano che a seguito della prima scansione i provini risultano del tutto curati, mentre l'incremento della temperatura di transizione vetrosa è dovuto al fatto che occorre una temperatura maggiore per provocare l'inizio della mobilità delle molecole.

Dalle due scansioni della schiuma, risulta evidente un andamento del tutto simile alle seconde scansioni della polvere e della pasticca compattata. È da notare che la temperatura di transizione vetrosa è minore (103°C) di quella risultante dalle seconde scansioni, questa diminuzione è dovuta al fatto che nella camera del DSC, dove l'incremento di temperatura è molto lento, si raggiunge un più alto grado di polimerizzazione che nel forno.

La seconda scansione della polvere è pressoché identica alla prima scansione della stessa, ciò indica che a seguito della prima scansione non è rimasta alcuna attività residua, avendo raggiunto un alto grado di cura, per cui non sono possibili altri passaggi di calore.

5.3 Schiumatura allo stato solido di pasticche caricate con vetro allumina e zinco

Una volta individuati ed ottimizzati i parametri di processo, si è valutata la possibilità di incrementare le caratteristiche meccaniche delle schiume caricando le polveri, prima della compattazione, con diverse tipologie di rinforzo (vetro, allumina e zinco). Per prima cosa si è proceduto nel pesare le varie quantità di materiali per ricavare pasticche con le corrette percentuali in volume di matrice e di rinforzo al fine di ottenere pasticche di 20 mm di diametro e 10 mm di altezza.

$$P_{r\ inf\ orzo} = \rho_{r\ inf\ orzo} \cdot \left(\%_{vol}\ r\ inf\ orzo \right) \cdot V_{tot}$$

$$P_{epoxy} = \rho_{epoxy} \cdot (1 - \%_{vol} \text{rinforzo}) \cdot V_{tot}$$

%_{vol} Epoxy	%_{vol} Rinforzo	P_{resina} [g]	P_{vetro} [g]	P_{allumina} [g]	P_{zinco} [g]
100%	0%	4,52	0	0	0
95%	5%	4,29	0,41	0,623	1,12
90%	10%	4,07	0,82	1,24	2,24
85%	15%	3,84	1,22	1,86	3,36
80%	20%	3,62	1,63	2,49	4,48
75%	25%	3,39	2,04	3,11	5,60
70%	30%	3,16	2,45	3,73	6,72
65%	35%	2,94	2,86	4,35	7,85
60%	40%	2,71	3,26	4,97	8,97
55%	45%	2,49	3,67	5,59	10,10
50%	50%	2,26	4,08	6,22	11,20

Tab. 25 Pesi delle polveri di epossidica e di rinforzo.

Successivamente, utilizzando uno stampo cilindrico in acciaio, è stata pressata la polvere, precedentemente mescolata, con una pressione di 22 bar mantenuta per trenta secondi, allo scopo di far compattare bene la pasticca che presenterà le dimensioni prestabilite (diametro 20 mm e altezza di 10 mm circa). Ottenute le pasticche, si è proceduto alla schiumatura; questa è stata effettuata all'interno di tubi di acciaio il cui interno è stato rivestito con una lamiera sottile di alluminio per facilitare l'estrazione dei provini schiumati.



Fig. 108 Provini schiumati in sezione.

La permanenza in forno, alla temperatura di 320°C (temperatura di schiumatura), è stata di 10 minuti. In questi dieci minuti i provini presentano schiumature differenti a seconda della percentuale di rinforzo presente (maggiore è la quantità di resina e maggiore è l'altezza finale e quindi minore sarà la densità).



Fig. 109 Provini schiumati a diverse percentuali di matrice e rinforzo.

Per ogni tipo di composito si sono effettuate undici prove con varie percentuali in volume di epossidica e di rinforzo (a partire da 100% epossidica fino a 50% epossidica e 50% rinforzo con step del 5%).

Estratti i provini dal forno e staccati dalle sottili lamiere in alluminio, si sono misurate, con un calibro, le altezze finali dei provini, cosicché, nota l'area di base uguale per tutti, è stato possibile valutare le densità finali e quindi i rapporti di schiumatura.

%vol Epoxy	%vol Rinforzo	allumina		vetro		zinco	
		h_{pasticca} [mm]	h_{schiuma} [mm]	h_{pasticca} [mm]	h_{schiuma} [mm]	h_{pasticca} [mm]	h_{schiuma} [mm]
100	0	9,17	38,7	9,15	38,7	9,22	39,15
95	5	9,20	35,9	9,16	35,80	9,46	41,20
90	10	9,18	34,77	9,08	35,72	10,10	38,30
85	15	11,35	37,15	9,24	34,90	10,35	33,45
80	20	12,04	31,15	9,40	31,85	10,82	31,25
75	25	12,83	27,54	9,50	27,60	11,45	25,95
70	30	13,50	25,37	9,55	26,80	12,00	21,20
65	35	14,25	24,25	9,71	24,60	12,68	19,60
60	40	15,00	21,40	9,83	23,30	13,19	14,70
55	45	15,73	21,55	9,98	19,15	13,94	14,77
50	50	16,62	21,90	10,30	17,00	14,63	15,32

Tab. 26 Altezze dei provini prima e dopo la schiumatura alle diverse percentuali di matrice e rinforzo.

Nei successivi paragrafi saranno mostrati tutti i risultati ottenuti con i diversi rinforzi alle diverse quantità sia in termini di densità e rapporti di schiumatura sia in termini di caratteristiche meccaniche. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche sono state condotte ancora una volta delle prove di compressione a 5 mm/min con un precarico di 50 N e una velocità di precarico di 5 mm/min.

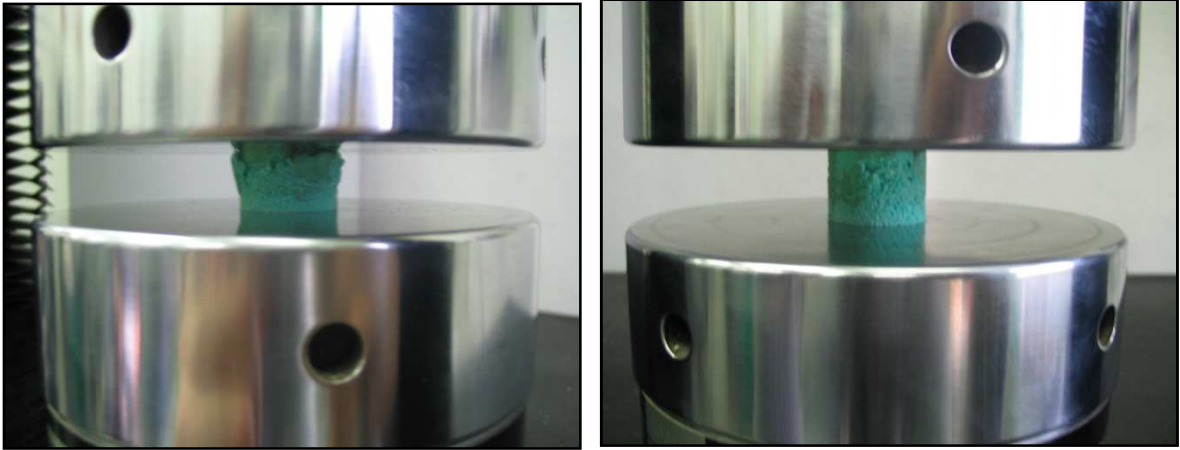


Fig. 110 Prova di compressione.

A seguito della prova di compressione si è proceduto alla analisi dei risultati ottenuti. Prima di tutto si sono diagrammate le curve carico-spostamento per ciascun provino, dopodichè si sono estrapolati: energia assorbita, tensione di plateau e allungamento in corrispondenza di un carico di 10 kN. Per la valutazione dei primi due parametri sono state prese le curve carico-spostamento delle prove di compressione e si è operato un fitting della zona di plateau. Il livello di bontà del fitting verrà sempre avvalorato dal valore dell' R^2 . Individuata la zona di plateau, quindi, sono state mediate tutte le sigma presenti all'interno per il calcolo della sigma media di plateau ed, allo stesso tempo, è stata calcolata l'area sottesa dalla curva nella zona di plateau per estrapolare il valore dell'energia assorbita.

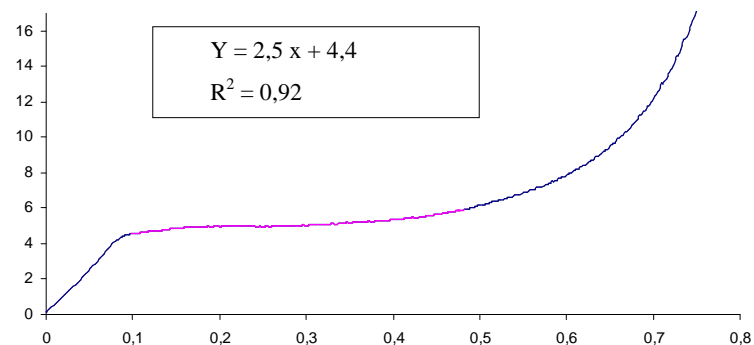


Fig. 111 Fitting.

Infine si è estrapolato il valore dell'allungamento subito dal provino in corrispondenza di un carico di 10 kN.

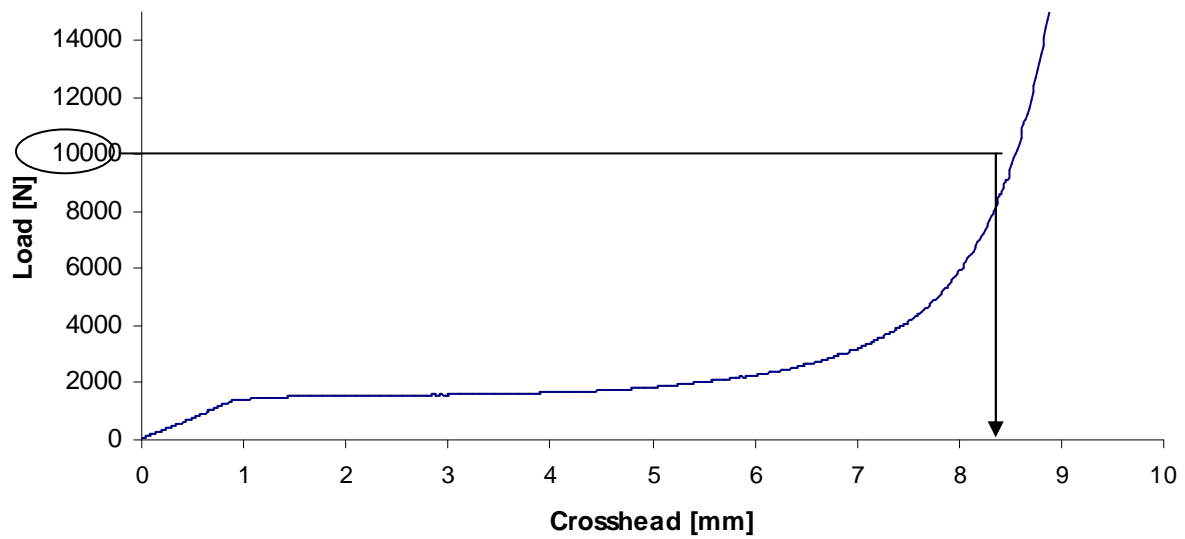


Fig. 112 Allungamento a 10 kN.

5.3.1 Provini con rinforzo in allumina

Per una valutazione dettagliata dei risultati ottenuti sulle undici pasticche schiumate rinforzate con allumina si riportano, prima di tutto, le curve carico-spostamento ricavate con la prova di compressione. Da questi grafici, quindi, sono stati estrapolati i dati necessari per ottenere gli andamenti di: energia assorbita, tensione media e allungamento in corrispondenza di un carico di 10 kN.

L'ultimo grafico, infine mette in evidenza il rapporto di schiumatura e la densità finale, calcolate prima di effettuare la prova di compressione.

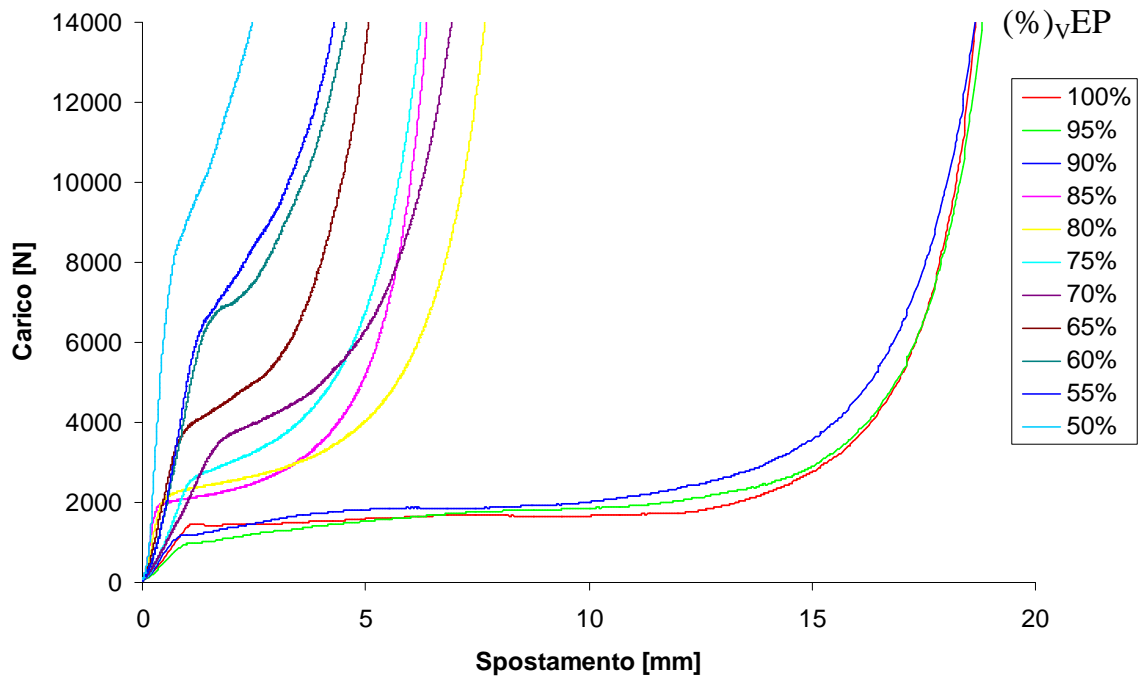


Fig. 113 Prova di compressione dei provini rinforzati con allumina.

Dal grafico si evidenzia come i provini con basse percentuali in volume di rinforzo si comportano come delle vere e proprie schiume (curva 100%); infatti, sono presenti una zona di deformazione pseudo-elastica dalla quale si determina il modulo di elasticità apparente, cui segue una zona di plateau e una zona di rapida crescita dello sforzo (zona di densificazione).

A mano a mano che aumenta la percentuale in volume del rinforzo l'andamento della curva cambia, diminuendo sensibilmente la zona di plateau, tipica dei materiali cellulari. La zona di plateau è evidente fino ad una percentuale di rinforzo di circa il 30%, al di sopra della quale l'influenza delle proprietà meccaniche del rinforzo fa aumentare la zona di deformazione pseudo-elastica riducendo drasticamente il plateau.

Prima di procedere al calcolo dei tre parametri precedentemente discussi nel seguente grafico viene presentato il valore della densità e del rapporto di schiumatura.

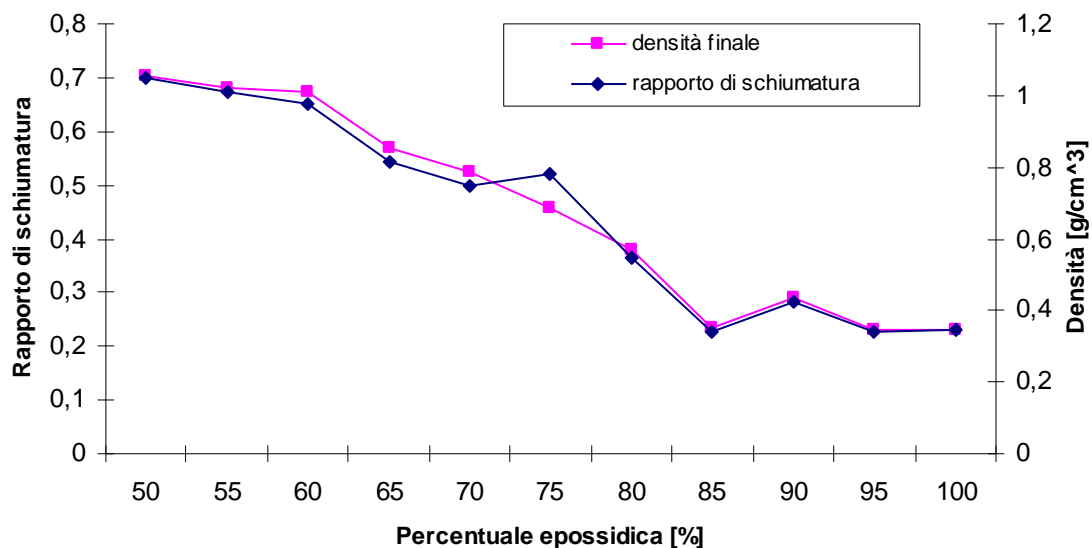


Fig. 114 Densità finale e rapporto di schiumatura.

La densità è stata ricavata misurando l'altezza e il peso dei provini a schiumatura avvenuta. Avendo tutti la stessa superficie di base, è stato sufficiente dividere il peso per il volume dei provini già schiumati. Ovviamente i provini che hanno schiumato di più sono quelli con la minor percentuale di rinforzo e di conseguenza con minore densità (più resina c'è e più è alta la possibilità di formazione delle bolle e di conseguenza maggiore sarà la crescita).

Il rapporto di schiumatura, invece, rappresenta il rapporto tra la densità finale e la densità della pasticca. Questo parametro adimensionale mette in evidenza la quantità di aria presente rispetto alla quantità di materiale solido. Va inoltre ricordato che l'inverso del rapporto di schiumatura rappresenta proprio l'altezza raggiunta dai provini a seguito della schiumatura.

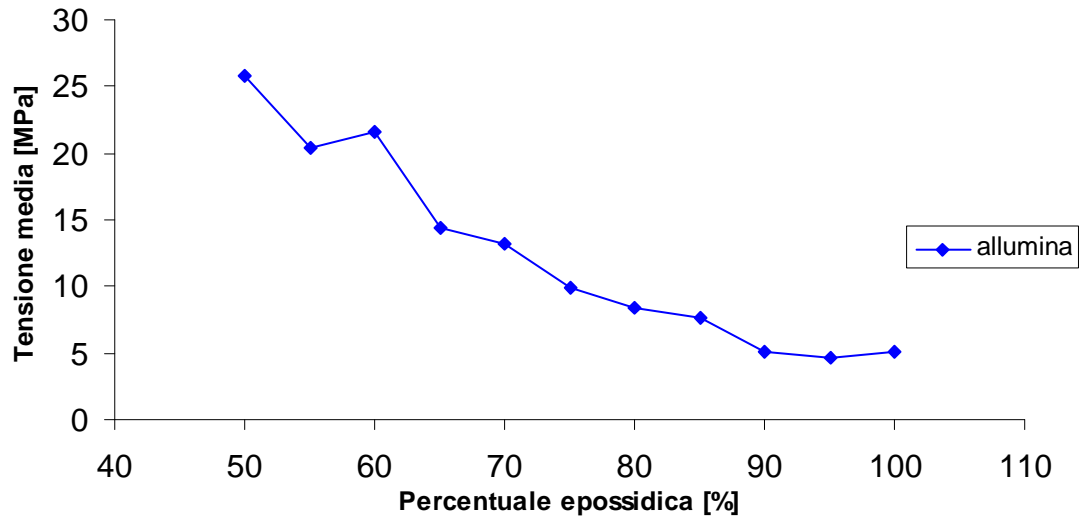


Fig. 115 Tensione media.

Il grafico di fig. 115 mostra l'andamento della tensione media in funzione della percentuale di epossidica presente. Si può notare come la tensione aumenti all'aumentare della percentuale di rinforzo in quanto le proprietà meccaniche del rinforzo sono sensibilmente maggiori di quelle della resina.

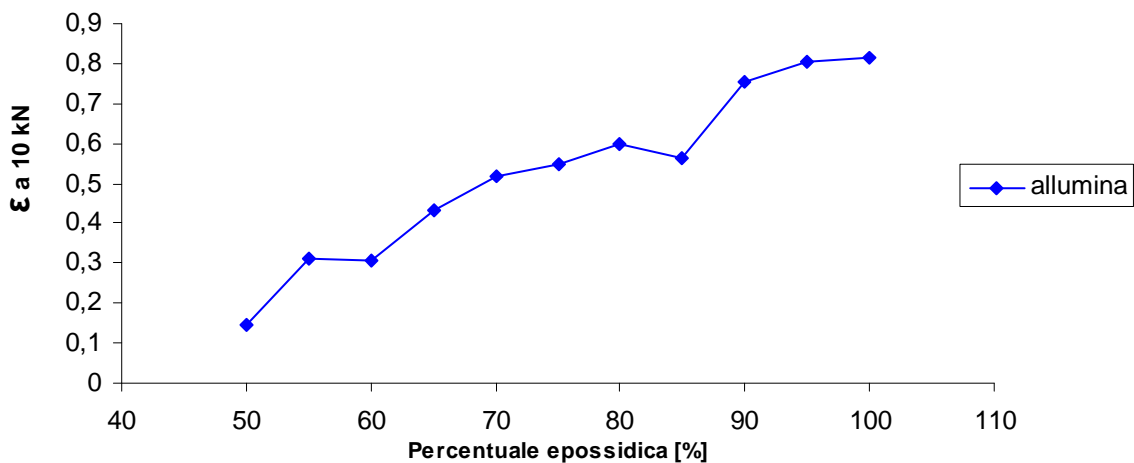


Fig. 116 ε a 10 kN.

In fig. 116 si nota come all'aumentare del rinforzo l'allungamento subito dal provino in corrispondenza di un carico di 10 kN diminuisce, infatti è la matrice polimerica ad accumulare la maggior parte della deformazione.

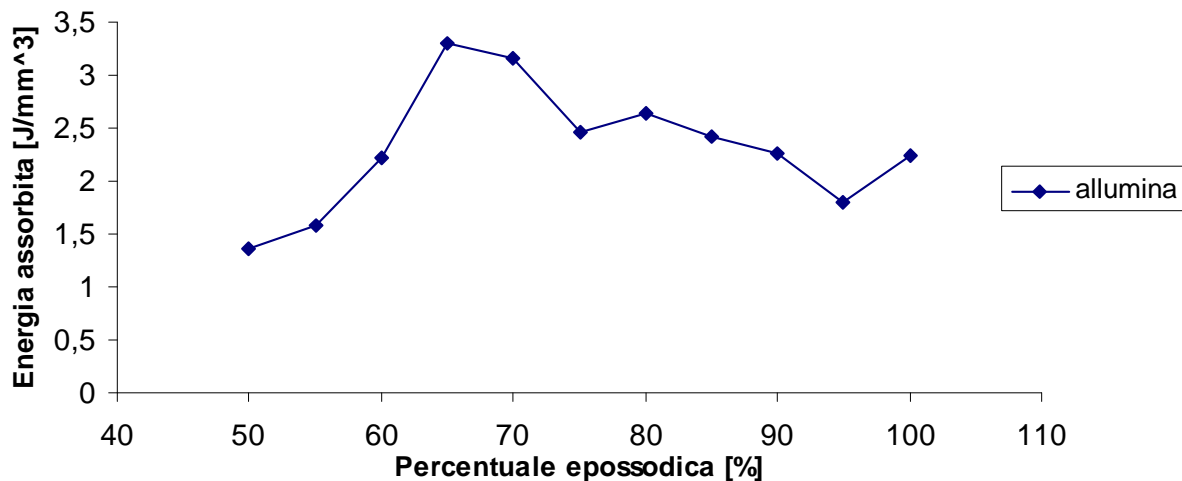


Fig. 117 Energia assorbita.

Il grafico precedente mostra l'andamento dell'energia assorbita dai provini durante la prova di compressione. L'energia presenta un andamento particolare: per basse percentuali di epossidica tende ad aumentare, mentre per alte percentuali tende a diminuire. Questo andamento crescente-decrescente trova riscontro con gli andamenti relativi alle curve della tensione media e dell'allungamento a 10 kN. Infatti, il primo aumentava all'aumentare del rinforzo, mentre il secondo diminuisce all'aumentare del rinforzo. Dalla combinazione di questi due comportamenti si è ricavato questa particolare curva per il grafico dell'energia assorbita. Tuttavia si può riscontrare come per percentuali di epossidica maggiori del 70%, ovvero per quei provini che possono essere considerate delle schiume, l'andamento è puramente decrescente. Sarà in questo intervallo di valori che bisognerà trovare il giusto compromesso in relazione all'applicazione voluta tra il valore di rinforzo desiderato e l'energia assorbita.

5.3.2 Provini con rinforzo in vetro

In questo paragrafo si mostrano i risultati ottenuti sui provini in materiale composito con rinforzo in vetro.

Prima di tutto è presentato il diagramma sforzo-deformazione.

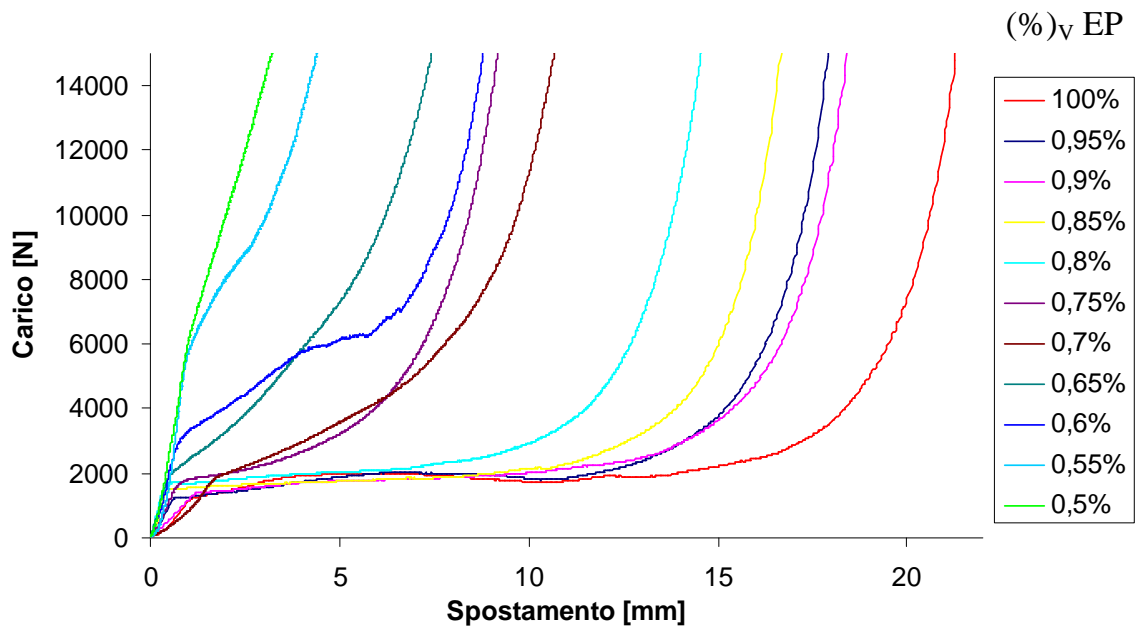


Fig. 118 Prova di compressione dei provini rinforzati con vetro.

Anche in questo caso le prove di compressione evidenziano come l'aumento della percentuale di rinforzo porti ad un aumento della zona di proporzionalità a discapito del plateau. L'influenza questa volta è più graduale, non è più presente il salto di comportamento tra il provino con il 10% di rinforzo e quello con il 15% che invece era presente nelle prove effettuate sull'allumina.

Anche in questo caso, però, è possibile riscontrare un comportamento tipico dei materiali polimerici fino ad una percentuale di rinforzo del 30%. Oltre questa percentuale la zona di plateau diventa troppo piccola.

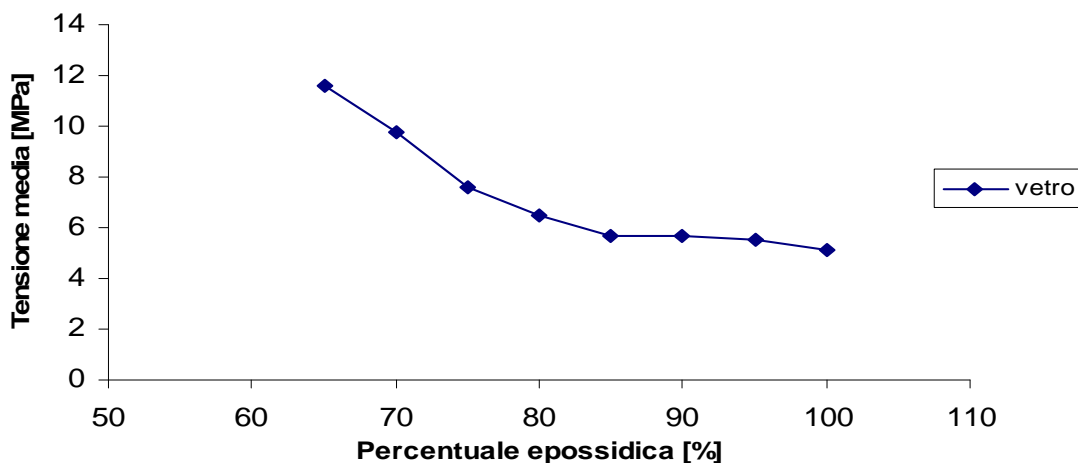


Fig. 119 Tensione media

In questo caso al contrario di quanto fatto per l'allumina, nel calcolo dello sforzo medio sono stati trascurati i risultati della prova con il 50, 45 e 40% di rinforzo in vetro, in quanto effettuando un fitting della zona di plateau non è possibile individuare una zona con comportamento al più lineare. Per questo motivo la curva subisce un flesso e continua a crescere.

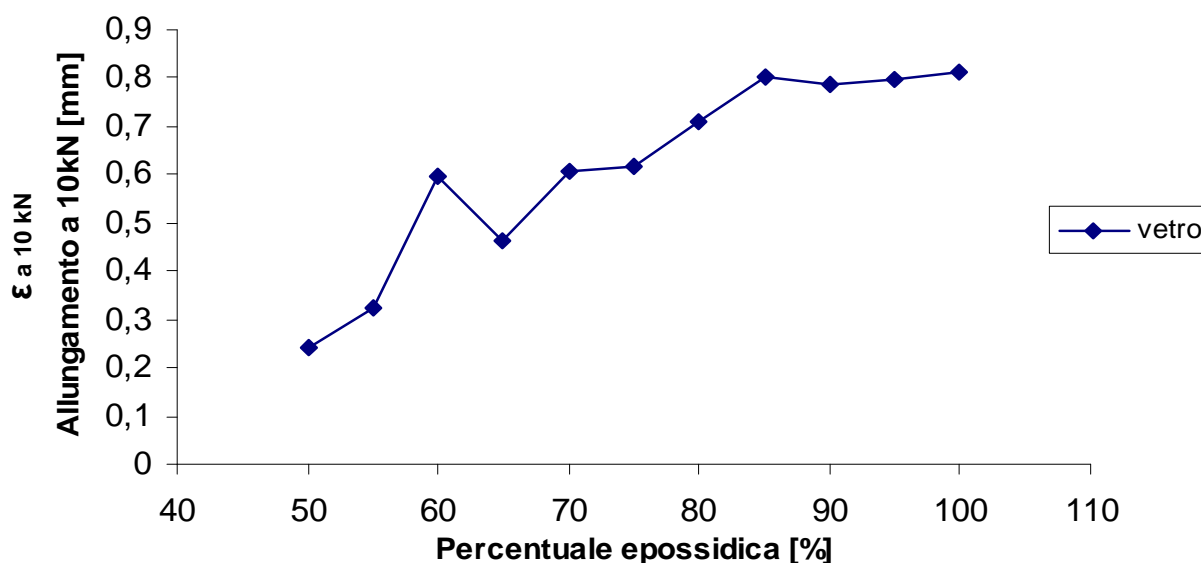


Fig. 120 ϵ a 10 kN.

Come previsto anche in questo caso all'aumentare della percentuale di rinforzo l'allungamento, inteso come abbassamento della testa del provino misurato in millimetri, in corrispondenza di una forza di 10 kN diminuisce. E' visibile un buon trend nonostante la prova con il 40% di rinforzo presenta un leggero scattering.

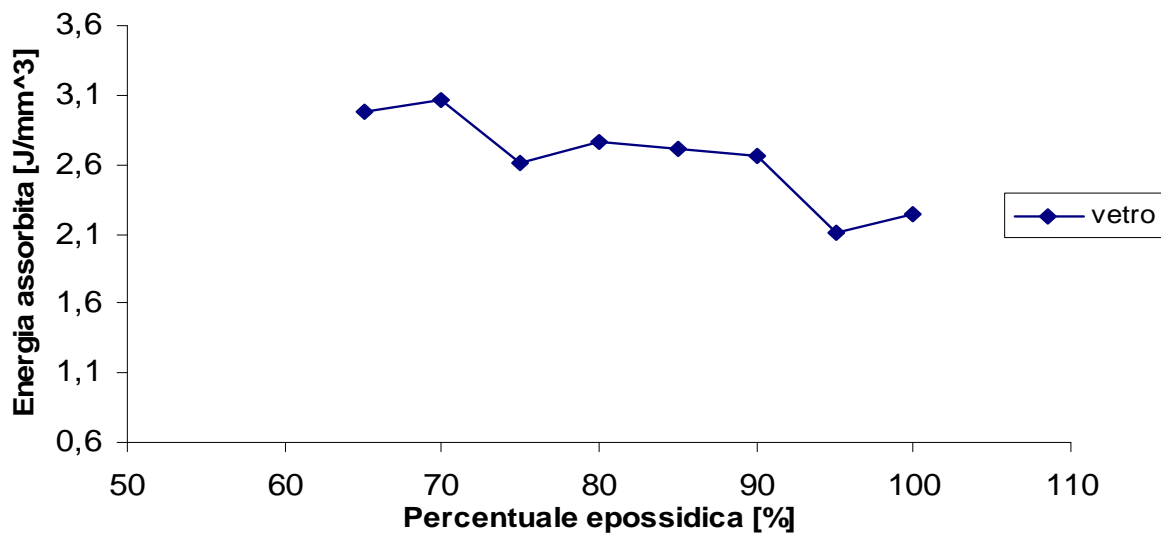


Fig. 121 Energia assorbita.

Anche nella valutazione dell'energia assorbita dai provini non si è tenuto conto delle prove con le percentuali di rinforzo più elevate (50, 45 e 40% di rinforzo) in quanto non è stato possibile individuare una separazione netta tra le tre diverse zone nel grafico sforzo-deformazione (totale assenza della zona di plateau).

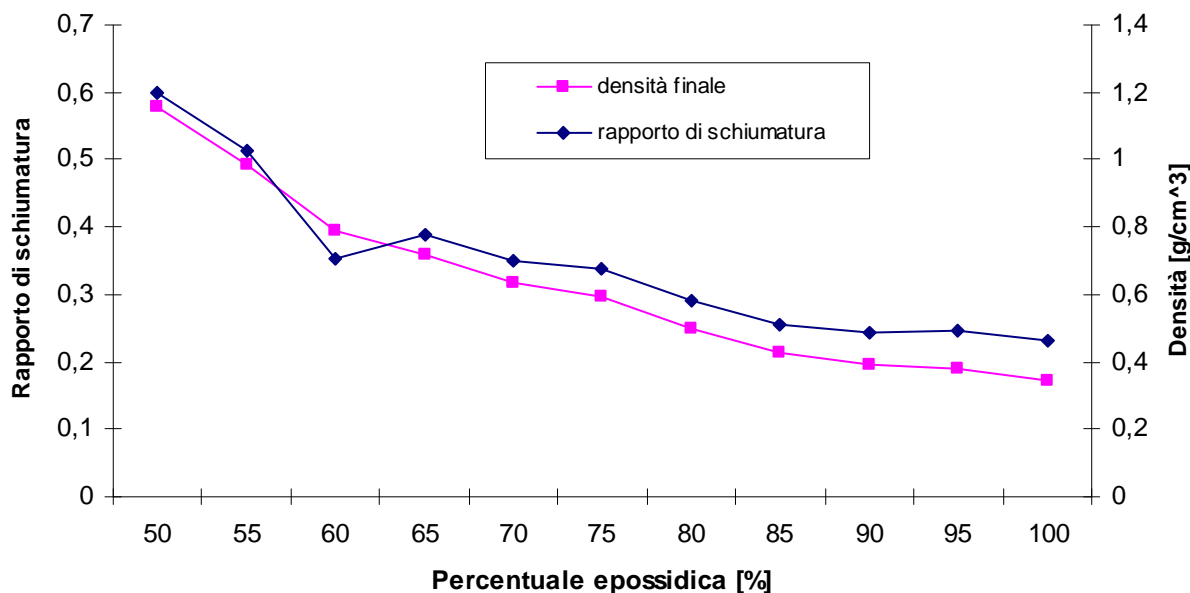


Fig. 122 Densità finale e rapporto di schiumatura.

Per quanto riguarda la densità si può notare come l'andamento presenti, in corrispondenza delle percentuali di epossidica più basse, una variazione più rapida che

nel resto delle prove. Per i provini con una bassa percentuale di rinforzo, infatti, la densità finale si stabilizza intorno ad un valore di $0,3 \text{ g/cm}^3$, valore tipico per una schiuma polimerica secondo la convenzione adottata dall'AIM.

5.3.3 Provini con rinforzo in zinco

In questo paragrafo si mostrano i risultati ottenuti sui provini in materiale composito con rinforzo in zinco.

Prima di tutto è presentato il diagramma sforzo-deformazione.

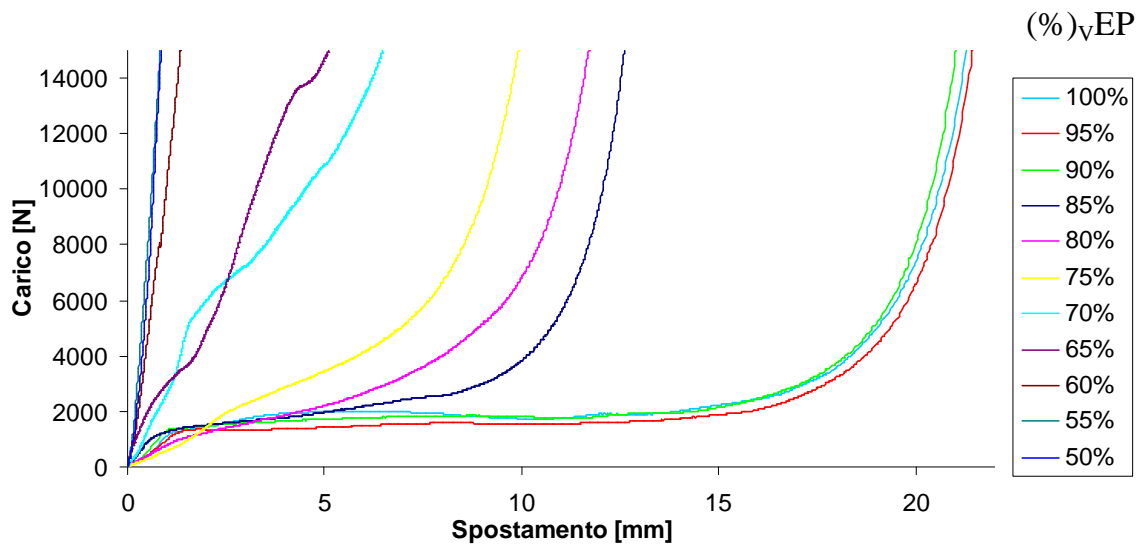


Fig. 123 Prova di compressione dei provini rinforzati con zinco.

Anche per le prove effettuate sui provini con rinforzo in zinco è possibile notare come il plateau sia presente solo per i provini con percentuale in volume di epossidica maggiore del 70% (30% di rinforzo), infatti, per i provini con elevato rinforzo le curve sforzo-deformazione possono essere facilmente assimilabili a rette a pendenza costante (il plateau scompare).

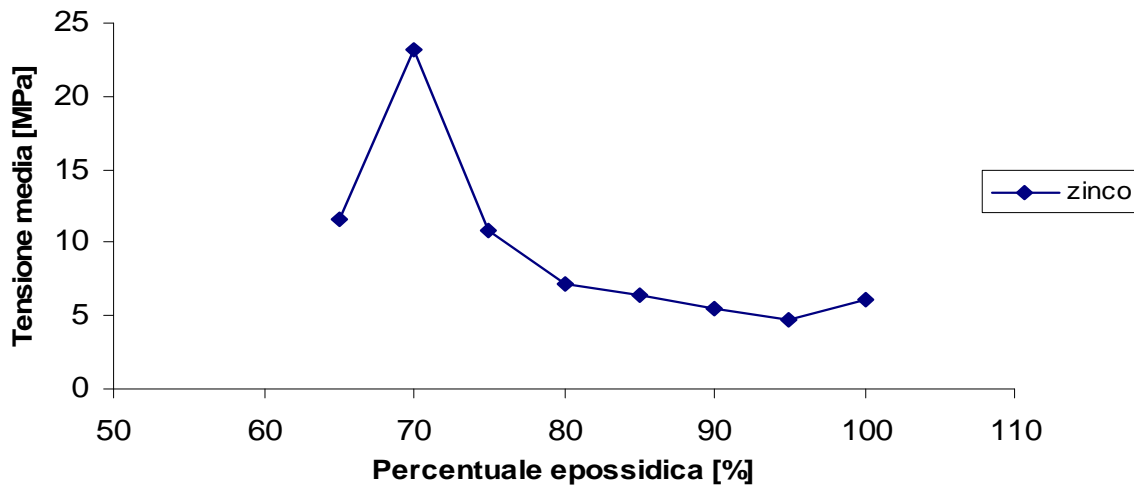


Fig. 124 Tensione media.

In questo grafico si può subito individuare un trend decrescente. Tuttavia il risultato ottenuto con il 30% in volume di rinforzo, mostra come proprio in corrispondenza di tale percentuale il provino comincia a perdere le caratteristiche peculiari di una schiuma, risultato che può essere facilmente riscontrabile anche dalla curva sforzo deformazione precedentemente graficata. Inoltre si può notare come, anche in questo caso, non è stato possibile ottenere dei risultati attendibili per i provini con più elevata percentuale di rinforzo in quanto non presentavano plateau. Il 70% quindi è la percentuale minima per l'identificazione di una schiuma.

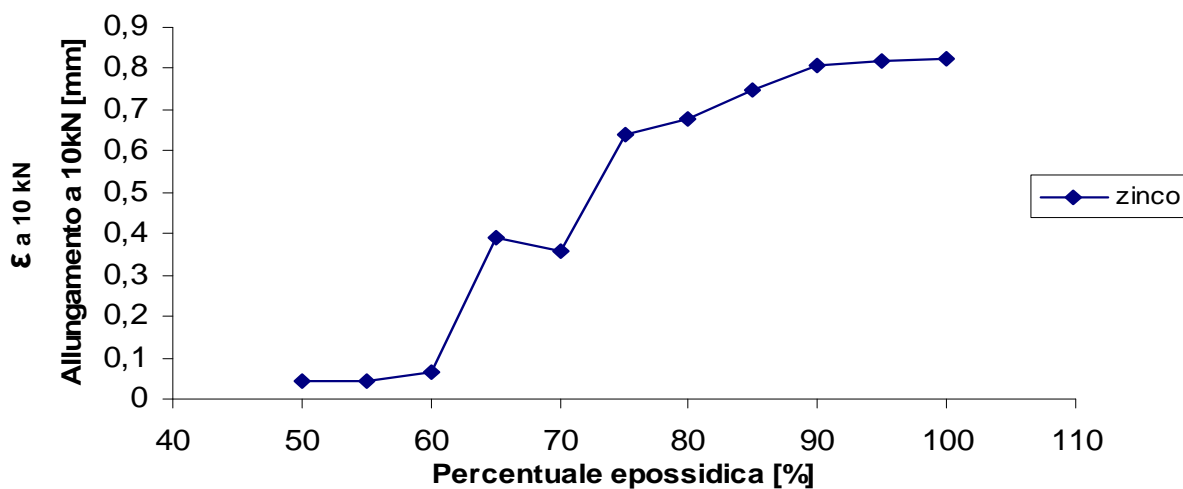


Fig. 125 ϵ a 10 kN.

Il precedente grafico presenta il tipico andamento dell'allungamento a 10 kN riscontrato anche con gli altri tipi di rinforzo. Tuttavia in questo caso si può riscontrare come i risultati ottenuti per i provini con maggior quantità di epossidica presentano variazioni più piccole rispetto a quelli ottenuti per i provini con più rinforzo.

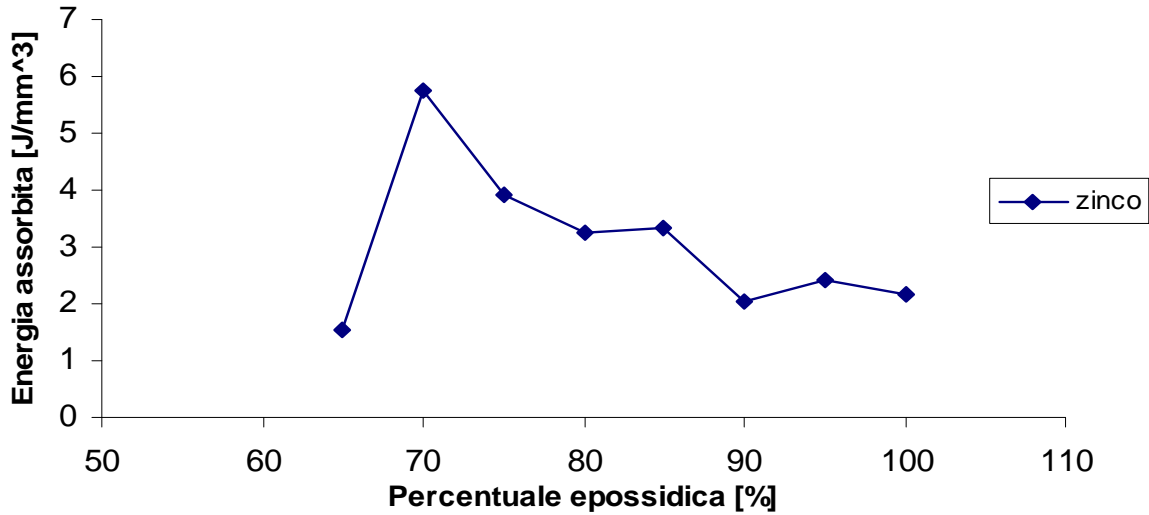


Fig. 126 Energia assorbita.

L'andamento crescente-decrescente riscontrato è sostanzialmente simile a quello riscontrato con l'allumina ed il vetro.

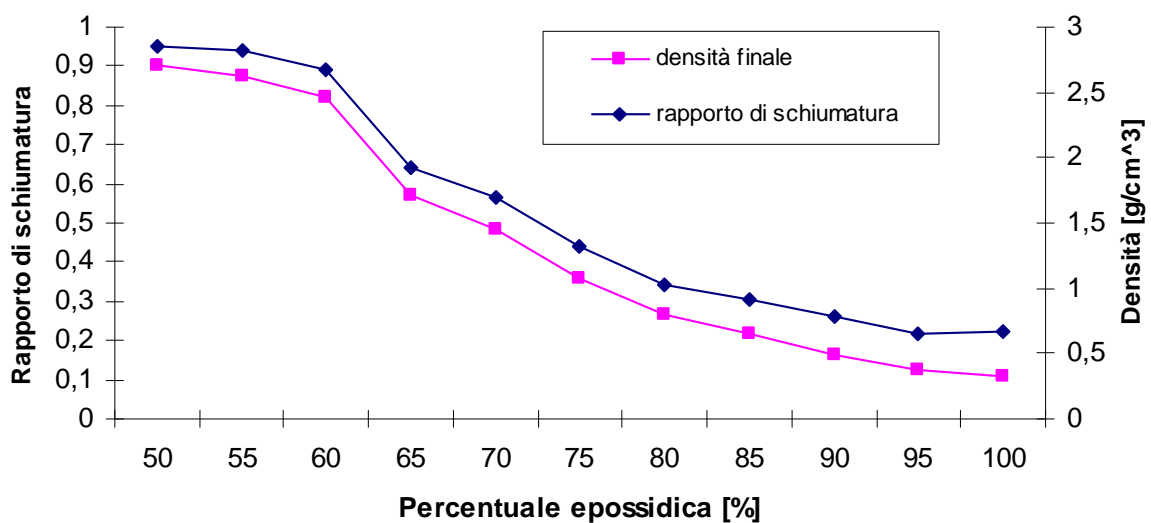


Fig. 127 Densità finale e rapporto di schiumatura.

Infine nella fig. 127, è presentato l'andamento della densità finale e del rapporto di schiumatura per i provini con rinforzo in zinco. Si nota subito l'ottimo trend delle due curve. La variazione tra le due curve è molto bassa e generalmente è da attribuirsi ad errori nella misura dell'altezza della schiuma.

5.3.4 Confronti

In questo paragrafo si mettono a confronto i risultati delle prove ottenute con tutti e tre i tipi di rinforzo. Si cercherà di individuare le eventuali differenze per definire, quindi, un campo di applicazione per ogni tipo di rinforzo.

In tutti i diagrammi si è evidenziata la distinzione tra le prove con più del 70% in volume di epossidica da quelle con una percentuale minore. Questo perché come visto nei precedenti paragrafi, solo i provini con una bassa percentuale di rinforzo possono essere assimilati e quindi studiati come delle vere e proprie schiume polimeriche.

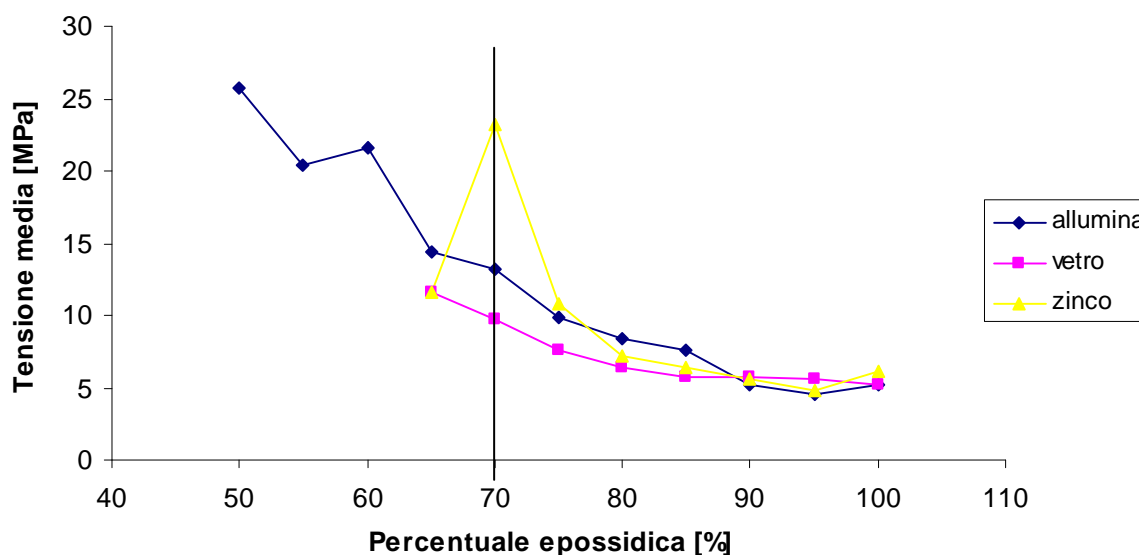


Fig. 128 Tensione media.

Nel primo diagramma si mette a confronto la tensione media. Si può notare come l'andamento della serie dello zinco presenta un elevato valore della tensione in corrispondenza del provino con il 70% di epossidica, a seguito della quale l'andamento tende ad assumere valori comparabili con gli altri tipi di schiuma.

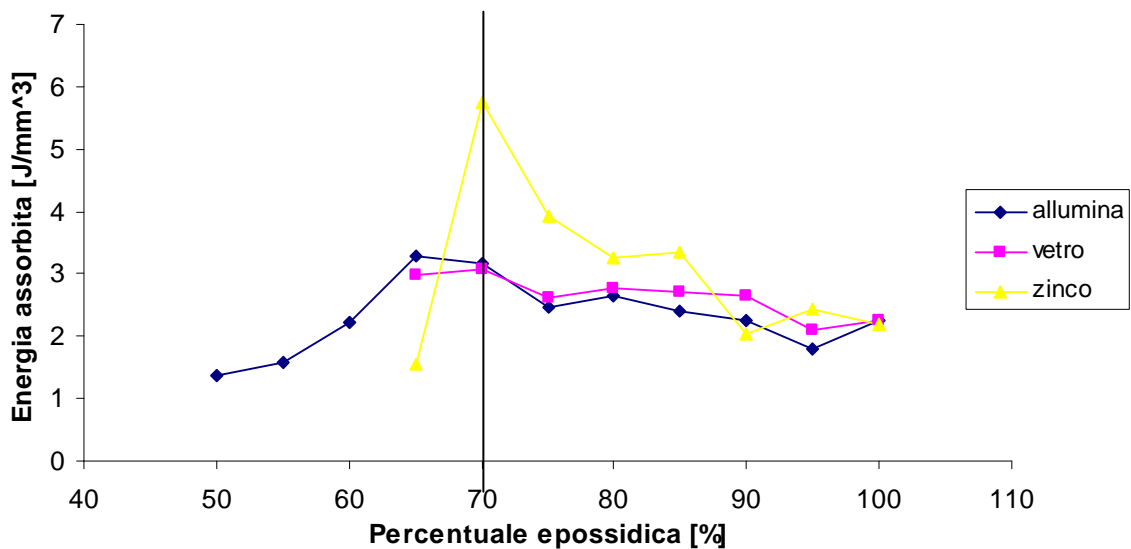


Fig. 129 Energia assorbita.

Anche per quanto riguarda l'energia assorbita, la serie con rinforzo in zinco presenta dei valori più elevati. Lo zinco, quindi, assorbe più energia degli altri due rinforzi soprattutto quando la sua percentuale in volume cresce. Il vetro e l'allumina, invece, presentano dei valori confrontabili, anche se quest'ultimo è il rinforzo che assorbe meno energia.

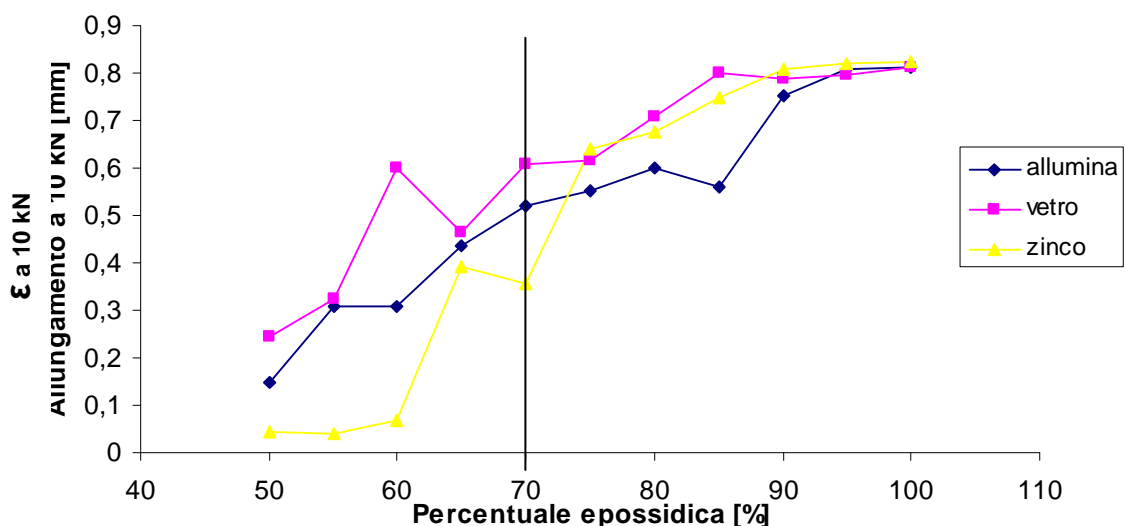


Fig. 130 ε a 10 kN.

Andando a valutare invece l'allungamento subito dai provini in corrispondenza di un carico di 10 kN possiamo notare come la serie in vetro presenta i valori più elevati di allungamento. Tale proprietà rende questo tipo di rinforzo più indicato per quelle applicazioni in cui la deformazione è un requisito fondamentale per prevenire eventuali cedimenti strutturali di schianto.

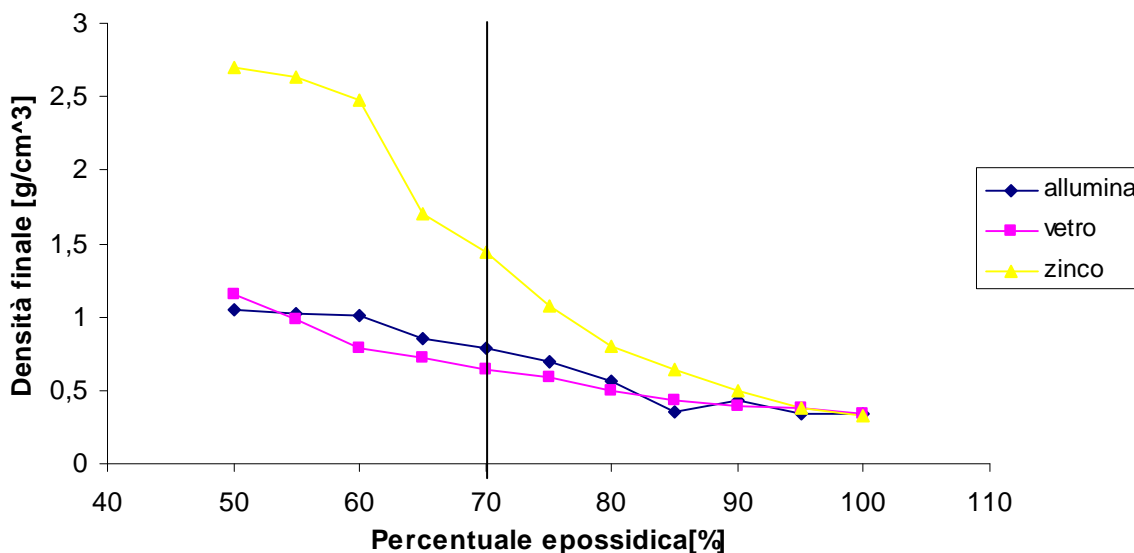


Fig. 131 Densità finale.

Nel grafico di fig. 131 si confrontano le densità finali dei provini. E' evidente che il rinforzo più pesante è lo zinco, mentre quello più leggero è il vetro; tale proprietà è molto importante, infatti, la leggerezza (strettamente legata alla densità) è un requisito fondamentale in moltissimi campi di applicazione moderni.

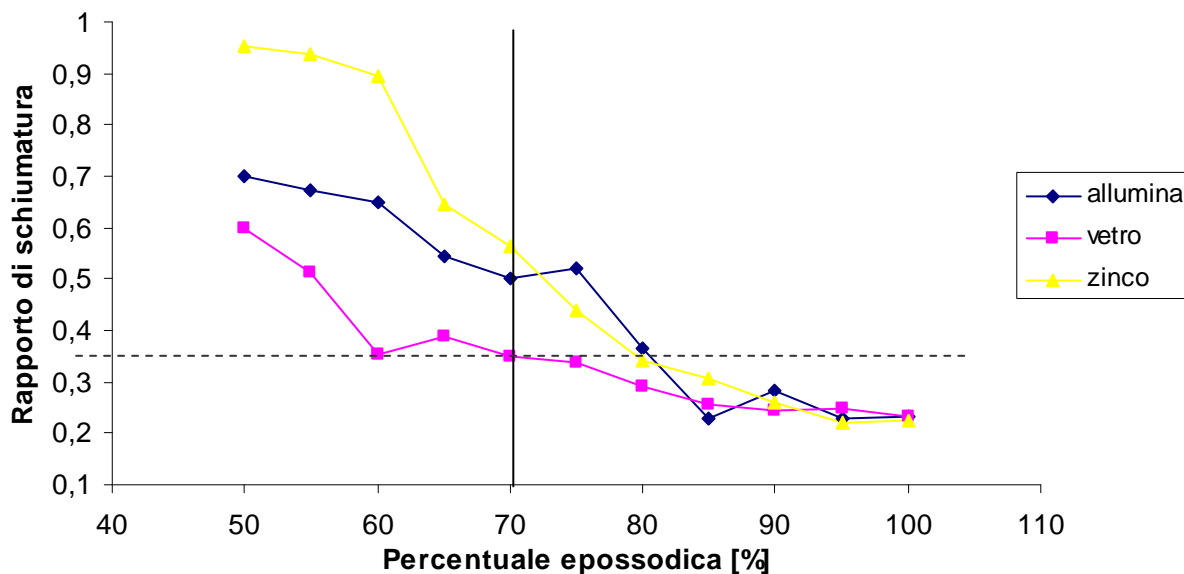


Fig. 132 Rapporto di schiumatura.

Come ultimo diagramma si riporta il grafico relativo al rapporto di schiumatura. Si può notare come il rinforzo in vetro è quello che garantisce i valori più bassi di tale parametro che comporta, quindi, una crescita maggiore in altezza della schiuma.

5.4 Schiumatura allo stato solido di pasticche nanocaricate

La combinazione di nanoparticelle funzionali e l'innovativa tecnologia di schiumatura ha generato una nuova classe di materiali ultraleggeri, resistenti e multifunzionali: le schiume nanocaricate [46].

Al giorno d'oggi le grandi sfide tecnologiche riguardano la ricerca di un innovativo, veloce ed economico modo per produrre strutture nanocomposite complesse in larga scala. Una nuova tecnologia chiamata "allo stato solido" è stata recentemente sviluppata per schiumare resine termoindurenti senza l'ausilio di agenti schiumanti. Questa nuova tecnologia è molto facile da eseguire e non richiede apparecchiature particolari [43-44]. Per questo motivo tale metodologia è stata utilizzata per verificare la possibilità di nanocaricare le schiume con MMT al fine di fabbricare schiume nanocomposite.

Le schiume epossidiche nanocaricate sono state prodotte usando nanocariche di MMT (Laviosa Dellite 43B).

Uno stampo cilindrico di acciaio è stato utilizzato per compattare la polvere e produrre pasticche di 20 mm di diametro. La compattazione è stata effettuata attraverso

una macchina per prove meccaniche al fine di controllare la velocità di compattazione e la pressione: 5mm/min e 125 MPa rispettivamente. Le pasticche sono state prodotte con lo stesso peso (4 g), ma con percentuali di MMT via via crescenti (0, 1, 3, 5, 10). Per garantire la ripetibilità dei risultati sono state prodotte quattro pasticche per ogni percentuale di MMT. La resina epossidica è stata impiegata direttamente senza agenti schiumanti e la MMT è stata miscelata manualmente con la matrice al fine di evitare agglomerati. Le pasticche, quindi, sono inserite in un forno a 320°C per 10 min. Il processo di schiumatura è stato eseguito a pressione atmosferica mantenendo le pasticche all'interno di un tubo cilindrico di acciaio. Dopo la schiumatura il tubo è prima raffreddato e successivamente si procede all'estrazione della schiuma. Tutti i parametri di processo sono stati settati in accordo con i lavori sviluppati nei paragrafi precedenti [43-44-45].

Sulle schiume prodotte, quindi, sono stati eseguiti test ai Raggi X usando un Philips X'Pert Pro diffrattometro con radiazione di Cu. La velocità di scansione e lo step sono stati impostati a 0.6 deg/min e 0.02 deg rispettivamente. Le analisi XRD sono state eseguite sulla MMT, sulla polvere epossidica e sulla schiuma nanocaricata con differenti contenuti di rinforzo. Delle quattro schiume prodotte per ogni percentuale di rinforzo, quindi, una è destinata all'analisi XRD, mentre le successive tre per le prove di compressione. Il test è stato eseguito con una velocità di prova di 5 mm/min su campioni cilindrici di 20 mm di diametro e 20 mm di altezza.

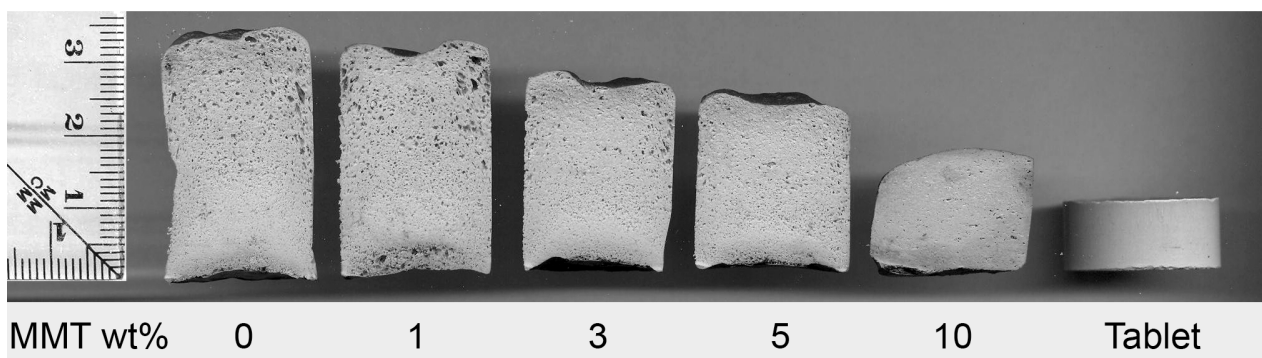


Fig. 133 Aspetto delle sezioni delle schiume e della pasticca a differenti percentuali di MMT.

La fig. 133 mostra la sezione delle schiume e la pasticca prima della schiumatura a diverse percentuali di MMT. Si può notare come, anche nel caso dei nanorinforzi, le schiume tendono a crescere molto di meno all'aumentare del rinforzo.

L'efficienza della schiumatura, quindi, è stata analizzata attraverso l'utilizzo di due parametri il rapporto di schiumatura ovvero il rapporto tra l'altezza della schiuma e quella

della pasticca ed attraverso il rapporto tra la densità della pasticca rispetto a quello della schiuma. L'errore che si può commettere nella misura della schiuma dovuta alla sua forma irregolare sulla superficie superiore è molto piccolo spostando la curva delle altezze (h) poco al di sotto della curva delle densità.

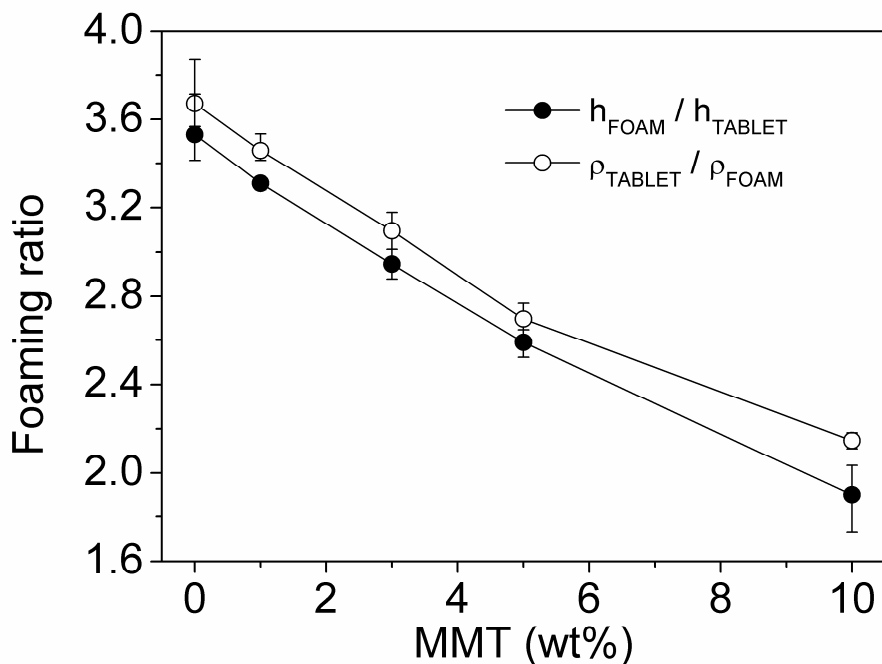


Fig. 134 Rapporto di schiumatura calcolato attraverso il rapport delle altezze (h) o delle densità (ρ).

Dal grafico è possibile notare, inoltre, come all'aumentare della nanocariche la schiuma raggiunge valori massimi di schiumatura 2 volte superiori rispetto ai 3.6 ottenuti dalla schiuma non caricata.

Una volta valutata l'efficienza della schiumatura è possibile procedere alla valutazione della densità; caratteristica fondamentale per una schiuma. Come mostrato in fig. 135, la densità della schiuma aumenta all'aumentare del contenuto di MMT; tale fenomeno è da attribuirsi a due cause: all'aumentare del contenuto di MMT la densità della pasticca aumenta, mentre diminuisce il rapporto di schiumatura.

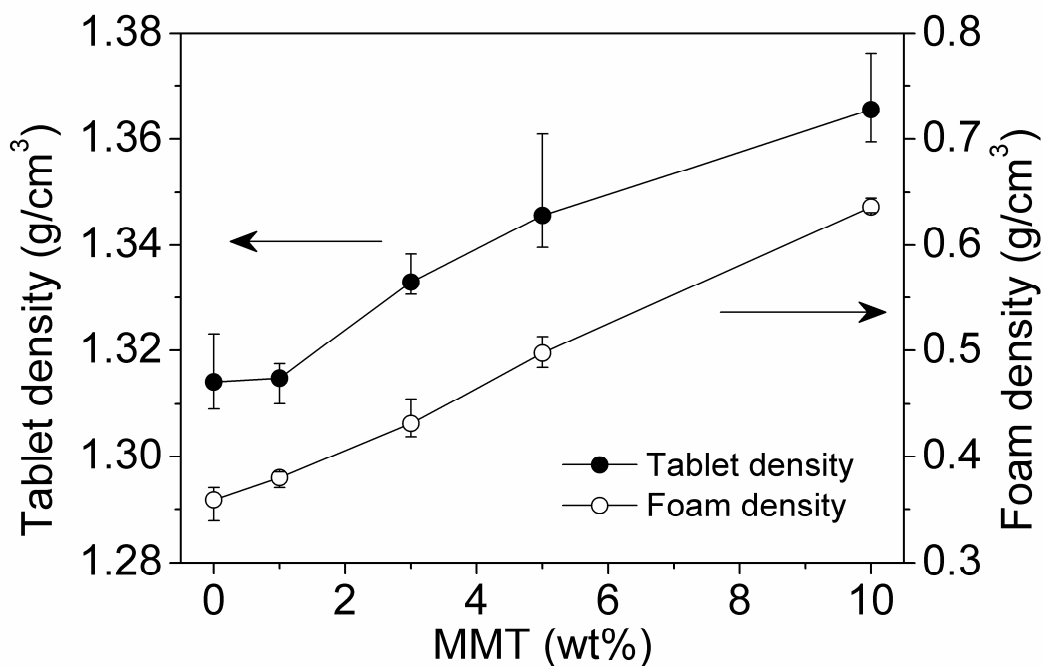


Fig. 135 Densità della pasticca e della schiuma

L'esame XRD effettuati sui campioni e riportato in fig. 136, sembra confermare l'esfoliazione dell'argilla. Infatti, dal grafico si nota come il piano (001) osservato a $2\theta=4.57^\circ$, sparisce completamente. La distanza nel caso in cui si analizza solamente la MMT mostra una distanza interlamellare pari a 19.3 Å. I picchi presenti sia nell'epossidica che nella epossidica nanocaricata, sono dovuti alla presenza di silicato di calcio nella polvere.

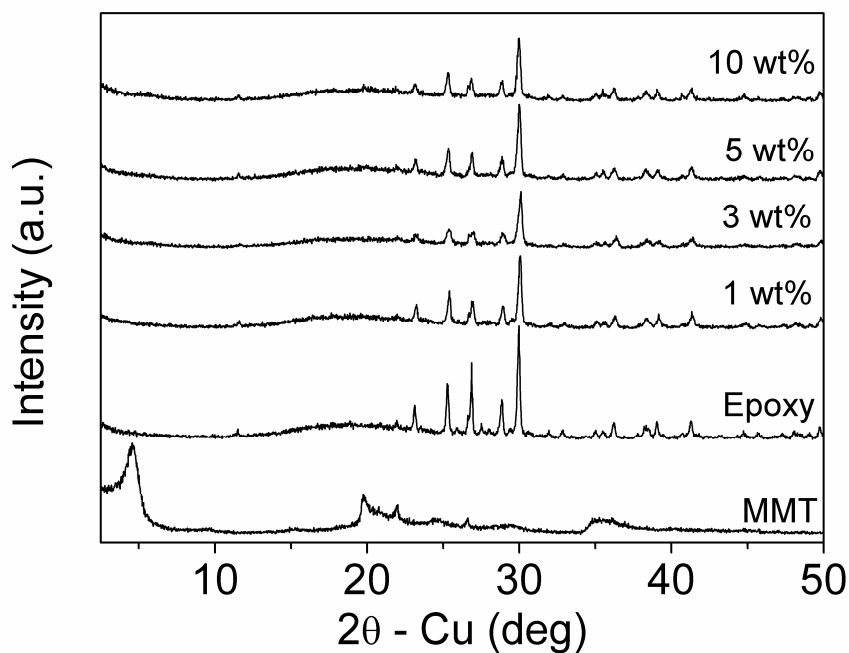


Fig. 136 XRD della MMT, della polvere epossidica e della schiuma nanocaricata a differenti percentuali di MMT.

I campioni rimasti (3 per ogni tipologia), sono stati utilizzati per le prove di compressione con i parametri descritti precedentemente. In una tipica curva di compressione di una schiuma si possono facilmente individuare tre zone. Nella prima parte lo stress aumenta in modo lineare in quanto le schiume reagiscono in modo rigido. Successivamente, le bolle incominciano a collassare che si ripercuote nella curva con un lungo tratto a stress costante; la schiuma dissipa energia attraverso la rottura progressiva di tutte le bolle. Nell'ultima parte, si osserva un repentino aumento dello stress per la densificazione del materiale.

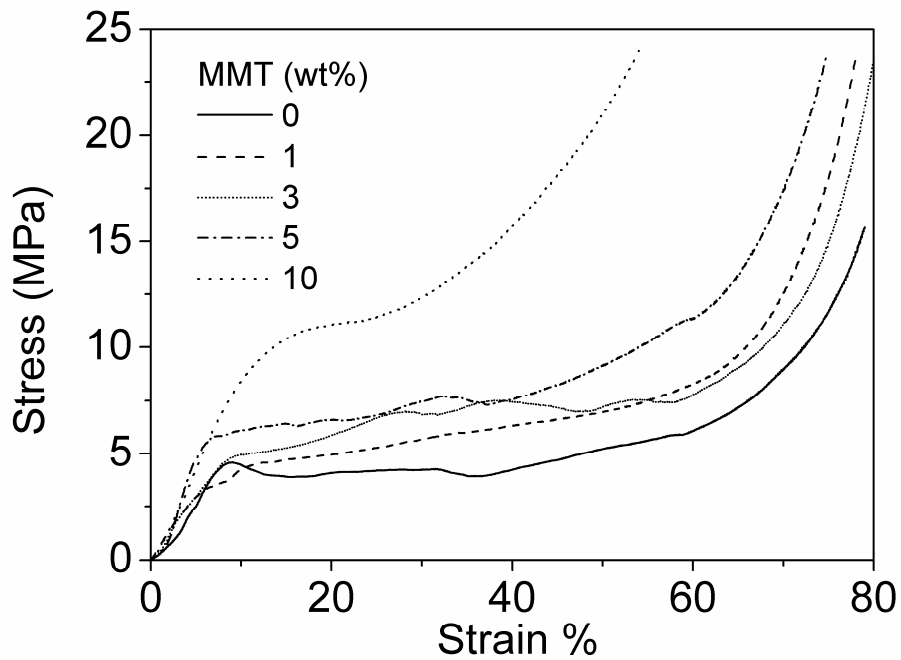


Fig. 137 Curve di compressione dei campioni caricati a diverse percentuali di MMT.

La fig. 138 mostra i valori di energia assorbita per unità di area o di peso delle precedenti prove di compressione. Il valore dell'energia è stato calcolando integrando l'area al di sotto della curva stress-strain in un range di strain compreso tra il 10% e il 60%. Si può notare come l'energia assorbita aumenta all'aumentare del contenuto di MMT fino al 5%. I dati relativi al 10% non sono stati estratti perché la densificazione avviene prima del 60% (intorno al 30%) rendendo impossibile il calcolo dell'energia per un'analisi comparativa.

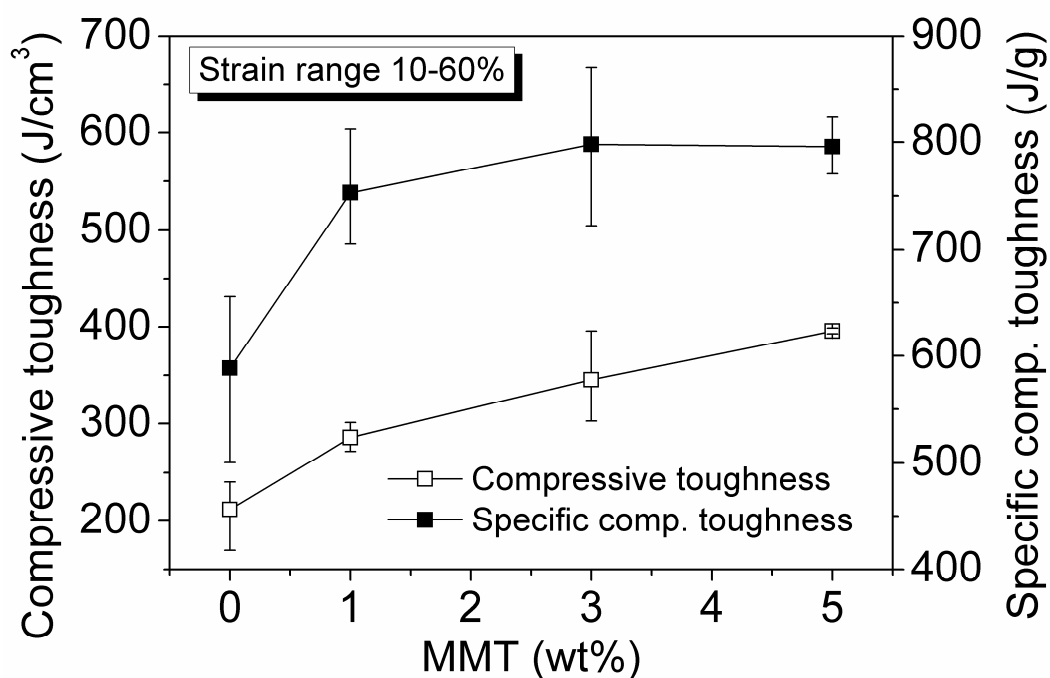


Fig. 138 Energia assorbita per unità di area e peso estratte dalle curve di compressione in un range di strain tra il 10 e il 60%.

5.4.1 Confronti tra schiume caricate con vetro e zinco e schiume caricate con MMT

Visti gli ottimi risultati ottenuti con l'utilizzo di un nanorinforzi, sono state effettuate delle analisi comparative tra le schiume epossidiche caricate con vetro e zinco con quelle prodotte con MMT a parità di quantità di rinforzo.

La prima fase prevede la realizzazione dei provini; i quali sono costituiti da una specifica quantità di polvere termoindurente. La polvere viene pesata, in funzione delle esigenze inerenti la geometria del provino stesso, e poi compressa in un apposito stampo cilindrico con diametro interno da 20 mm tramite la pressa. Le quantità di materiale e rinforzo da pesare sono state calcolate al fine di ottenere pasticche di diametro 20 mm ed altezza 10 mm. Le percentuali ed i pesi vengono riportati nelle tabelle seguenti.

%Vol Epoxy	%Vol Rinforzo	ρ_{EP} [g]	ρ_{MMT} [g]
100	0	4,45	0
99	1	4,48	0,05
98	2	4,43	0,10
97	3	4,38	0,15
96	4	4,34	0,20
95	5	4,29	0,25

Tab. 27 Percentuali e pesi dell'epossidica e del rinforzo (MMT).

%Vol Epoxy	%Vol Rinforzo	ρ_{EP} [g]	ρ_{Vetro} [g]
100	0	4,45	0
98	2	4,43	0,157
96	4	4,34	0,314
95	5	4,29	0,39
90	10	4,07	0,78
85	15	3,84	1,17
80	20	3,62	1,57

Tab. 28 Percentuali e pesi dell'epossidica e del rinforzo (Vetro).

%Vol Epoxy	%Vol Rinforzo	ρ_{EP} [g]	ρ_{Zn} [g]
100	0	4,45	0
98	2	4,43	0,448
96	4	4,34	0,897
95	5	4,29	1,12
90	10	4,07	2,24
85	15	3,84	3,36
80	20	3,62	4,48

Tab. 29 Percentuali e pesi dell'epossidica e del rinforzo (Zinco).

Compattate le polveri e schiumate con i parametri di processo ottimizzati nei paragrafi precedenti, sono state valutate le caratteristiche meccaniche e geometriche. La densità delle pasticche è un fattore che influenza molto l'altezza di schiumatura, si può intuire, infatti, come una densità maggiore favorisca una maggiore altezza degli schiumati.

Si può ora procedere all'analisi delle resine rinforzate. Innanzitutto bisogna considerare che il rinforzo agisca aumentando il carico di rottura e il modulo elastico. Si cerca di ottenere, quindi, un materiale dalle prestazioni meccaniche più elevate che, tuttavia, mantenga un basso peso specifico e una buona stabilità chimica.

Le densità delle schiume, calcolate in base alle dimensioni dopo il periodo di permanenza in forno, risultano alquanto simili le une alle altre e comprese in un range di 0,3-0,4 g/cm³.

Le schiume caricate con minore densità sono le epossidiche con MMT. La loro densità è nell'intorno di 0,3 g/cm³, relativamente bassa se considerata rispetto a quella dell'epossidica caricata con zinco che raggiunge valori prossimi a 0,7 g/cm³.

La variazione relativa di densità, anche tra schiume caricate dalle stesse particelle, dipende per lo più dal fatto che sono state variate le percentuali in volume delle quantità delle stesse particelle di rinforzo.

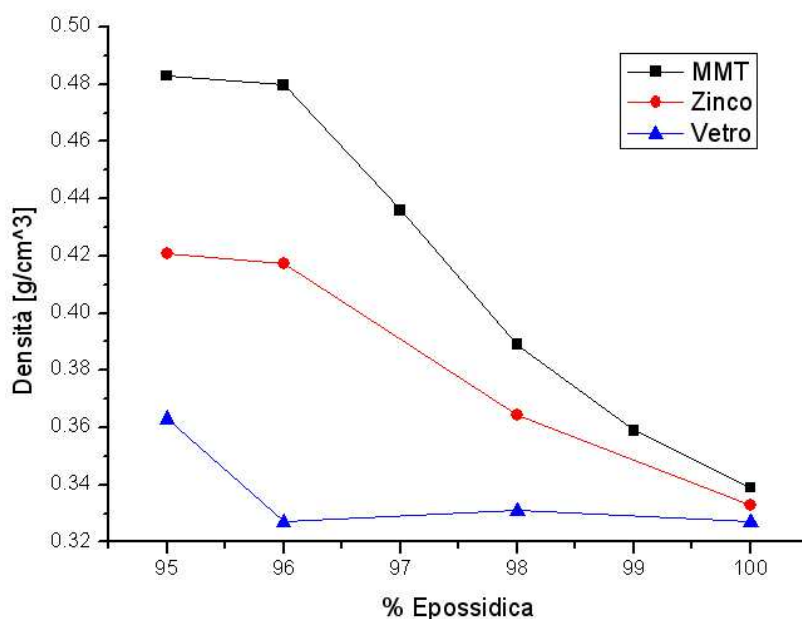


Fig. 139 Densità delle schiume con diverse tipologie di rinforzo.

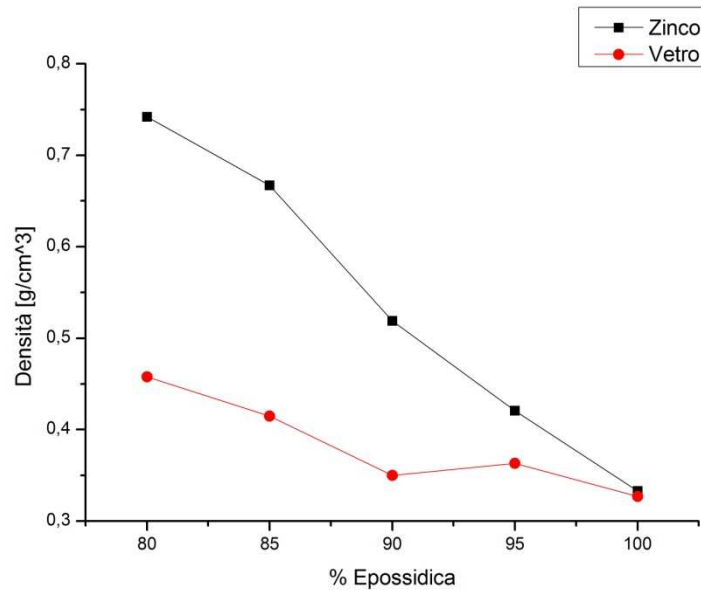


Fig. 140 Densità delle schiume con diverse tipologie di rinforzo.

Il rinforzo, sotto forma di polveri o pellets, è stato aggiunto alla polvere epossidica e opportunamente miscelati prima della compattazione negli stampi, in modo tale da formare una pasticca di resina e rinforzo, destinata alla schiumatura. Al fine di confrontare l'influenza del rinforzo rispetto al materiale di base sono state considerate diverse percentuali di rinforzo. Il rapporto di schiumatura, definito come il rapporto tra la densità della schiuma e quello della pasticca, evidenzia come i materiali rinforzati hanno schiumato in maniera differente.

Osservando gli schiumati risulta evidente come il rinforzo, aumentando in percentuale di volume, limita l'espansione della resina in fase di schiumatura diminuendo, quindi, il rapporto di schiumatura. Andando a diagrammare gli andamenti del rapporto di schiumatura, si può osservare come, al diminuire della concentrazione di rinforzo, l'aumento del rapporto di schiumatura dell'epossidica ha un andamento quasi lineare.

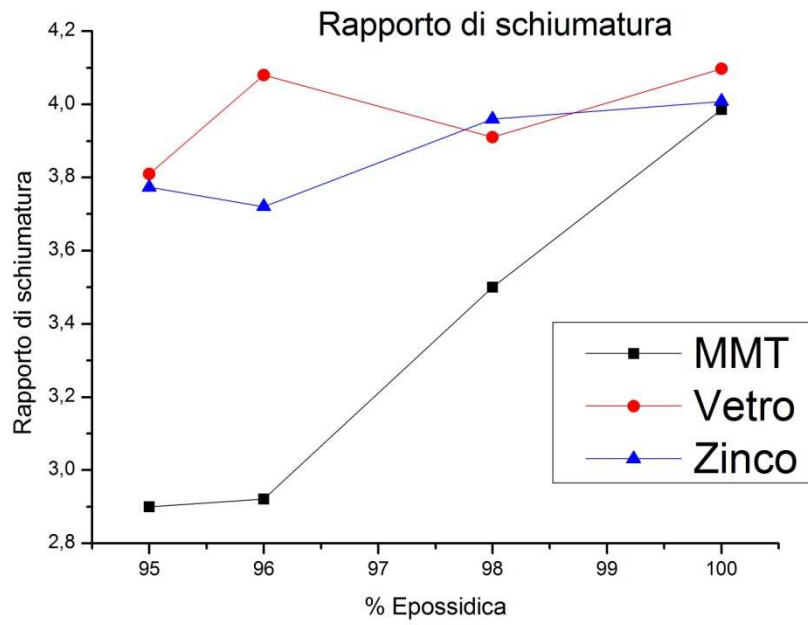


Fig. 141 Confronto tra i rapporti di schiumatura.

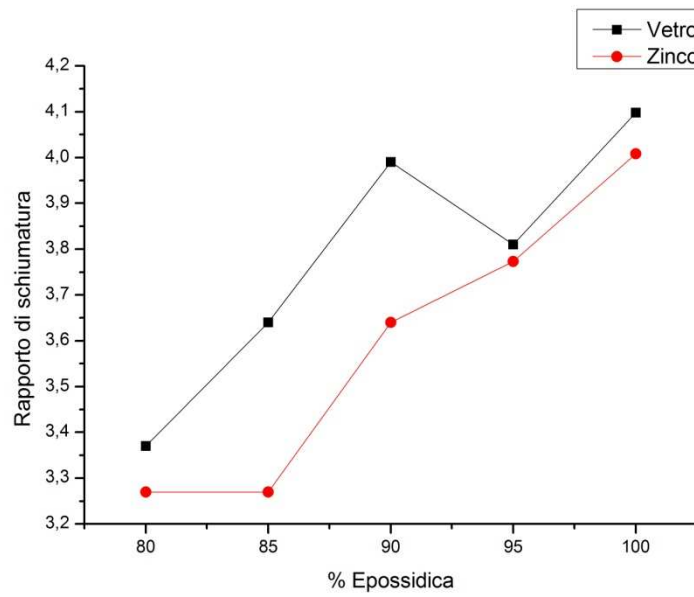


Fig. 142 Confronto tra i rapporti di schiumatura.



Fig. 143 Schiume rinforzate con MMT.



Fig. 144 Schiume rinforzate con vetro.



Fig. 145 Schiume rinforzate con zinco.

Analizzando i rapporti di schiumatura con i diversi rinforzi e percentuali è possibile notare come tale parametro sia sensibile alla percentuale di rinforzo. Il rinforzo, oltre che ad aumentare la densità delle schiume, influisce sulla morfologia delle bolle che si generano all'interno della matrice durante il riscaldamento isoterma della resina. Tale risultato è strettamente legato alla scelta della temperatura, 320°C, in quanto abbassa la viscosità del materiale e sulla morfologia e accrescimento delle bolle all'interno della matrice.

Analizzando i grafici, precedentemente riportati, si può notare che più è alta la percentuale di rinforzo più è basso il rapporto di schiumatura; soprattutto per le schiume nanocaricate, si vede che in presenza di una maggiore quantità di MMT la pasticca schiuma di meno rispetto alle pasticche rinforzate con vetro oppure con zinco.



Fig. 146 Sezione delle schiume rinforzate con MMT.

Al fine di valutare la resistenza meccanica delle schiume rinforzate e stabilire l'influenza del rinforzo in tale caratterizzazione, le schiume, preparate in campioni dalle facce piane e parallele sono stati sottoposti ad una prova di compressione.

Il modulo di compressione e la resistenza a compressione sono parametri critici per questo tipo di struttura e per molte applicazioni ingegneristiche dei materiali cellulari. Nelle prove di compressione eseguite, la forza di compressione è stata applicata in direzione parallela a quella di accrescimento della schiuma.

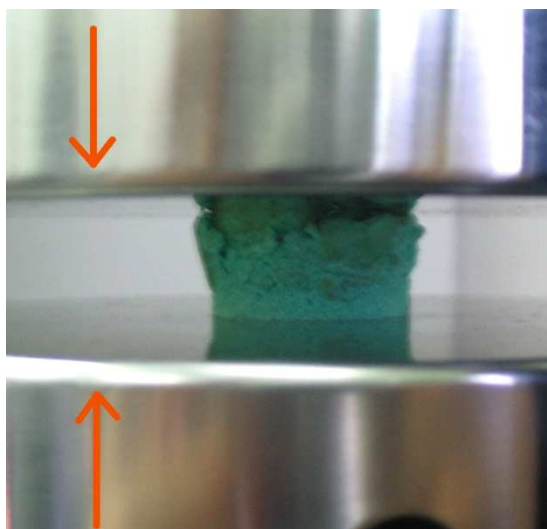


Fig. 147 Prova di compressione con carico in direzione parallela a quella di schiumatura.

I valori del carico massimo misurato e le corrispondenti tensioni di compressione sono calcolate secondo la legge: $\sigma = P/A$, mentre la deformazione è stata calcolata come $\epsilon = h/h_0$ (h = spostamento della traversa; h_0 = altezza iniziale della pasticca).

Di seguito vengono riportate le curve sforzo-deformazione delle schiume rinforzate con vetro, zinco e MMT nelle diverse percentuali:

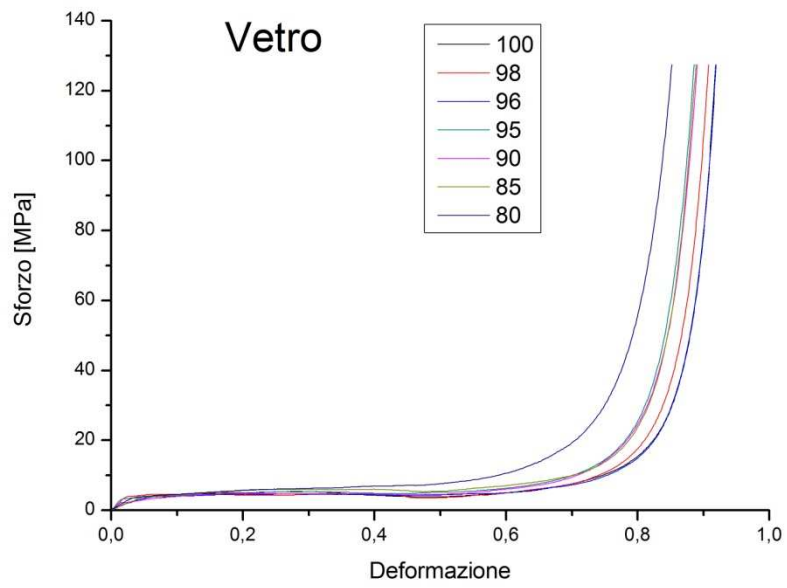


Fig. 148 Curve sforzo-deformazione per schiume caricate con vetro.

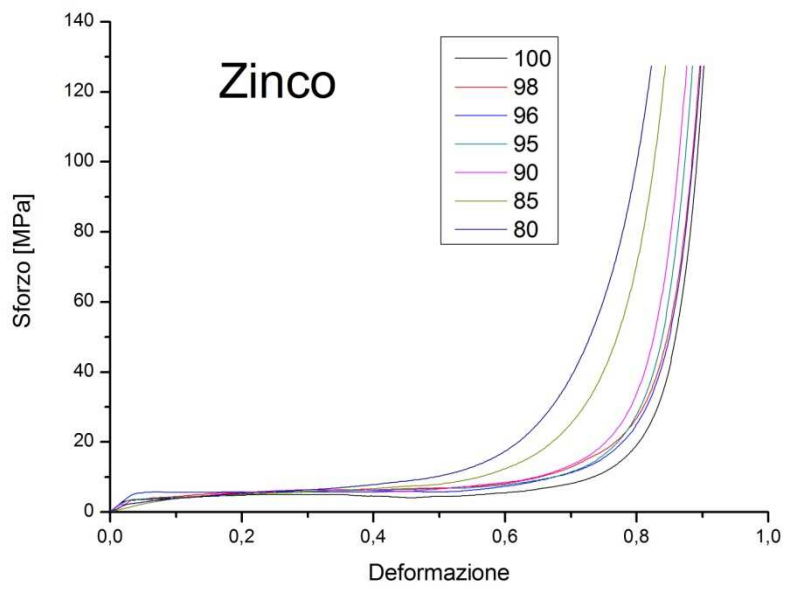


Fig. 149 Curve sforzo-deformazione per schiume caricate con zinco.

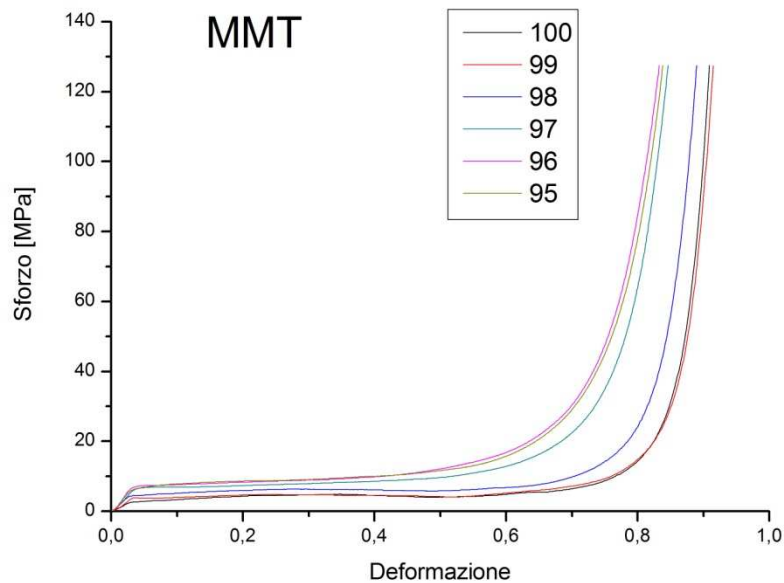


Fig. 150 Curve sforzo-deformazione per schiume caricate con MMT.

Le curve sforzo-deformazione ricavate, evidenziano chiaramente una serie di aspetti importanti per il tipo di materiale in esame:

- Il tratto iniziale, a carico nullo, è lo spostamento rilevato dalla macchina, necessario per accostare al provino il piatto di compressione. Da quel punto in poi inizia la compressione del provino. Lo spostamento iniziale dallo zero delle varie curve dipende appunto da questo accostamento;
- Dopo una fase d'innesto, il carico rilevato dalla cella, inizia ad aumentare in maniera pseudo-lineare rispetto allo spostamento. In generale, si può osservare come il modulo della schiuma diminuisca all'aumentare del contenuto di rinforzo;
- I provini, raggiunto un carico massimo, iniziano il processo di rottura delle celle. Sulla superficie iniziano a comparire linee di rottura lungo le quali il materiale inizia a scorrere.
- Nella zona successiva si evidenzia il *plateau*, corrispondente all'innescio e successivo collasso delle prime celle.
- Un'ultima zona di rapida crescita dello sforzo, come conseguenza di un processo di densificazione dovuto alla quasi completa compattazione delle celle presenti all'interno della schiuma.

Nel grafico seguente vengono mostrati gli andamenti dell' energia assorbita dai provini durante la prova di compressione. Tale energia è stata calcolata facendo l'integrale della

curva sforzo-deformazione, per ogni tipo di schiuma, considerando la curva fino al valore del carico di 10 kN.

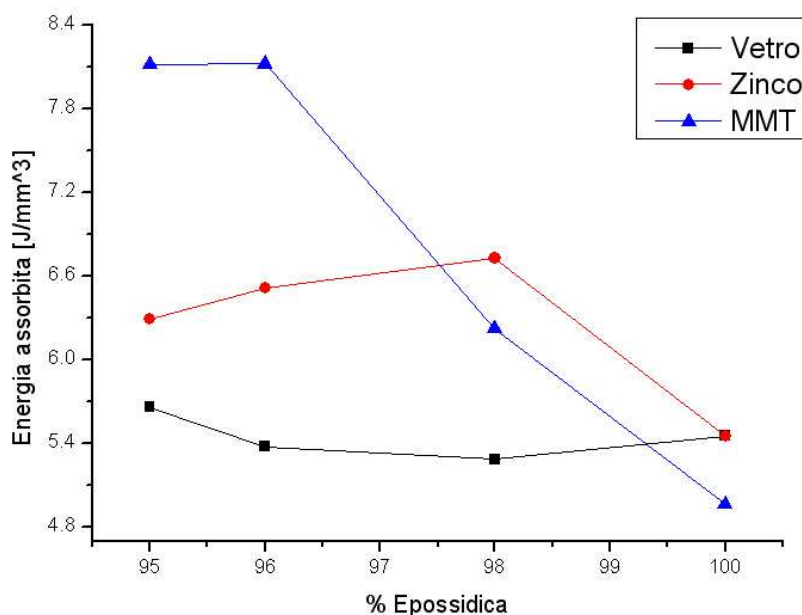


Fig. 151 Energia assorbita.

Nella tabella seguente sono, invece, riportati i valori esatti dell'energia assorbita calcolata:

Frazione _{vol} EP	Energia Vetro [J/mm ³]	Energia Zinco [J/mm ³]	Energia MMT [J/mm ³]
1	5,457	5,449	4,968
0,98	5,289	6,727	6,223
0,96	5,379	6,520	8,126
0,95	5,663	6,292	8,121

Tab. 30 Valori calcolati dell'energia assorbita.

L'andamento dei risultati è coerente con le previsioni, in quanto l'aumento del contenuto di particelle decrementa il rapporto di schiumatura e, quindi, aumenta la quantità di materiale rispetto a quella di aria. Sarà allora necessario uno sforzo maggiore per indurre il materiale a deformarsi.

Le prove di compressione illustrano come la struttura della schiuma cambi in presenza di rinforzo, non solo per quanto riguarda le proprietà meccaniche, le quali

subiscono un discreto miglioramento, ma, anche, per quanto riguarda la conformazione e dimensione delle bolle. Tali aspetti possono essere osservati anche attraverso l'esame dell'andamento dell'energia di deformazione della schiuma all'aumentare della concentrazione di rinforzo. La dimensione e la dispersione delle bolle diminuisce all'aumentare della quantità di rinforzo, conseguentemente, le schiume con maggiore contenuto di rinforzo evidenziano una maggiore capacità di assorbire energia rispetto alla sola matrice. Tale risultato indica quindi che l'epossidica rinforzata ha una maggiore resistenza rispetto alla non rinforzata ed in particolare la resistenza aumenta all'aumentare della percentuale di rinforzo.

In ultima analisi sono state effettuate le scansioni al DSC sulle schiume nanocaricate. La scansione effettuata sulle polveri compattate, evidenzia lo stress congelato nel materiale, che dipende dal tipo di processo produttivo con il quale sono state realizzate. L'indice di tale stress è il picco il quale è la sovrapposizione di due fenomeni la transizione vetrosa e l'entalpia di rilassamento.

Dalle analisi, infatti, si può notare come le pasticche compattate presentino i picchi maggiori, mentre nelle schiume sono molto meno accentuati. Inoltre è possibile osservare, da queste scansioni come le pasticche hanno picco di cura distinguibile, ma l'individuazione dell'inizio e della fine del picco è reso difficile dalla piccola estensione della cura. Il picco di cura è visibile nelle curve come le valli spostate sulla sinistra.

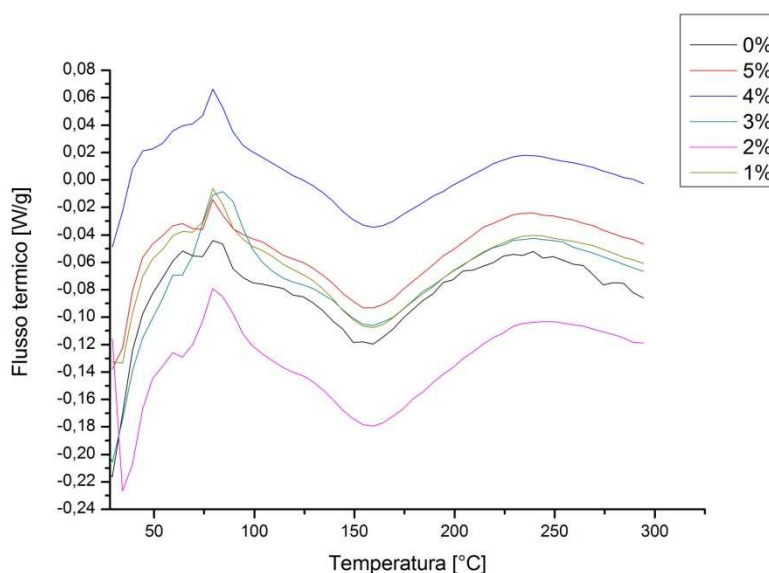


Fig. 152 Prima scansione al DSC delle pasticche caricate con MMT.

Successivamente è stata effettuata la scansione della schiuma. Nella scansione sui materiali curati, si può, quindi, osservare in modo evidente la T_g , la temperatura di transizione vetrosa. La pasticca di epossidica ha un picco intorno ai 110°C.

Dal grafico è possibile notare come a seguito del processo in forno le pasticche abbiano curato completamente. Tale affermazione è deducibile dalle linee orizzontali per tutte le percentuali per temperature superiori ai 110°C.

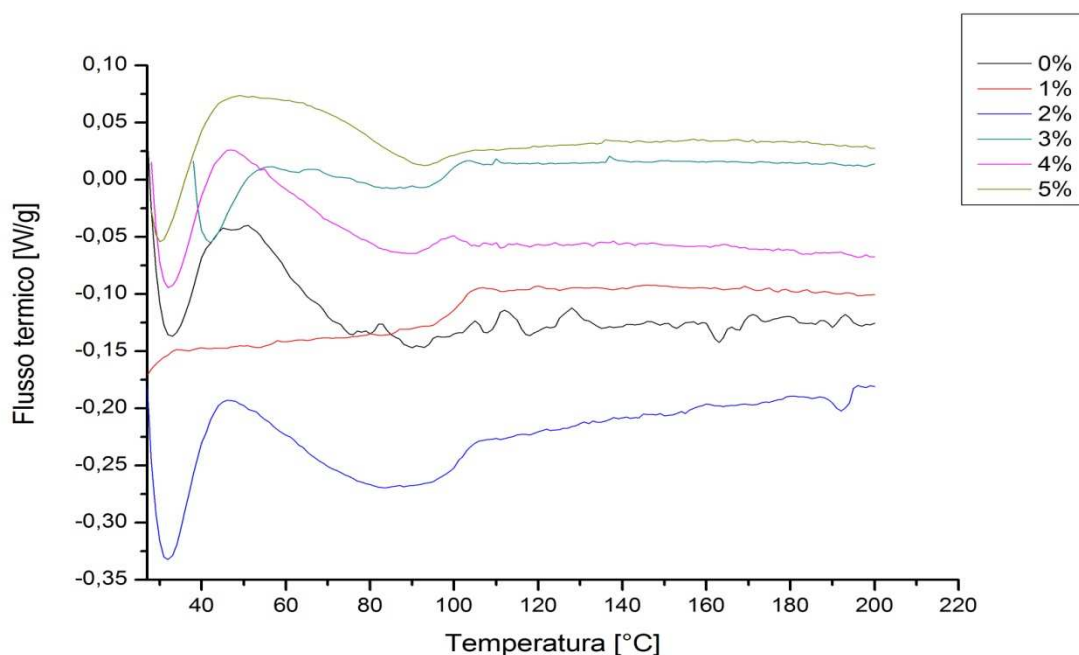


Fig. 153 Prima scansione al DSC delle schiume caricate con MMT.

5.5 Schiume di epossidica nanocaricata a memoria di forma

Con il termine memoria di forma ci si riferisce generalmente alla capacità di un materiale di mantenere una forma prestabilita al di sotto di una determinata temperatura (la temperatura di transizione vetrosa T_g) anche se, tale configurazione, non è quella di equilibrio [48-49]. Attraverso un successivo riscaldamento al di sopra della temperatura di transizione vetrosa le catene polimeriche si riorganizzano, provocando un macroscopico ritorno alla forma originale. Tale proprietà comporta notevoli vantaggi a livello sia

industriale che di trasporto. Un generico componente polimerico a memoria di forma, infatti, può essere fabbricato nella sua configurazione finale e successivamente può essere scaldato al di sopra della temperatura vetrosa al fine di renderlo gommoso e poterlo compattare per ridurre gli ingombri. Successivamente sarà consegnato nella sua forma compressa ed attraverso un opportuno riscaldamento al di sopra della Tg ritornerà nella forma voluta (corrispondente a quella ottenuta a seguito del processo di schiumatura). Tale proprietà quindi permette di ridurre drasticamente i costi di trasporto collegati direttamente al volume di ingombro e al peso. Bisogna inoltre considerare che attraverso la memoria di forma si potrebbe progettare e costruire componenti automobilistici che riacquistino la loro forma originale a seguito di un incidente (progetto Nissan).

Anche le schiume possono essere fabbricate a memoria di forma con il vantaggio che essendo costituite per la maggior parte da aria possono raggiungere livelli di impacchettamento più elevati. Nella letteratura scientifica, pochi sono gli studi riguardanti le schiume a memoria di forma ed in particolare si riferiscono generalmente a schiume poliuretatiche ed, in alcuni casi, a schiume epossidiche [50-51]. Sulla base, quindi, delle informazioni ottenute dalla letteratura scientifica si è voluto valutare se le schiume a celle chiuse di epossidica ottenute mediante la schiumatura allo stato solido avessero anche la proprietà della memoria di forma. E' stato osservato che le schiume prodotte mediante il processo allo stato solido presentano tale proprietà. Infatti, queste schiume, molto rigide a temperatura ambiente, diventano gommose al di sopra della Tg. In questo stato possono essere compattate fino al collasso di tutte le bolle presenti all'interno senza arrecare nessun danno alla schiuma. A seguito di un repentino raffreddamento al di sotto della Tg la struttura compattata rimane stabile senza l'ausilio di forze esterne. Attraverso un successivo riscaldamento al di sopra della Tg, la schiuma riacquista la sua forma originale senza presentare danni. Sulla base di tale osservazione, quindi, è stato studiato l'effetto delle nanoparticelle di MMT sulla memoria di forma su schiume prodotte con lo stesso metodo descritto nel paragrafo precedente.

Le pasticche compattate del peso di 4 g e di diametro 20 mm sono state compattate attraverso una macchina per prove meccaniche con una velocità di prova di 5 mm/min fino alla pressione di 125 MPa. Prima della compattazione la polvere di resina epossidica è stata miscelata con differenti percentuali in peso di nanocarica (0, 1, 3, 5 %). Per ogni percentuale sono state prodotte tre schiume per garantire la ripetibilità dei risultati. La schiumatura avviene in forno a 320°C per 8 min all'interno di un cilindro metallico. A

seguito del processo di schiumatura i campioni sono stati estratti dai tubi e tagliati al fine di ottenere cilindri di 20 mm di diametro e 20 mm di altezza. Le tre serie di provini con la medesima percentuale di nanocarica sono stati, quindi, sottoposti a 0, 1, 2 cicli termo-meccanici per valutare se tali cicli inficiassero sulle caratteristiche meccaniche di compressione a freddo. Per questo motivo a seguito dei tre cicli le schiume sono state testate a compressione a freddo con i medesimi parametri utilizzati in precedenza.

Il ciclo termo-meccanico consiste in un riscaldamento a 90°C (T_g) e una compressione della schiuma fino al 60% di strain. Successivamente la schiuma è fatta raffreddare sotto l'effetto della forza di compressione al di sotto della temperatura T_g , per bloccare la struttura. Una volta ottenuta la schiuma compattata, è stata inserita in forno per 10 min a 120°C. Una rappresentazione grafica del ciclo termo-meccanico è riportata in fig. 154, mentre in Fig. 155, sono mostrate le immagini delle schiume durante le varie fasi del ciclo termo-meccanico.

A seguito, quindi, del riscaldamento in forno le schiume ritornano nella loro forma originaria con un'altezza del campione non inferiore al 97% dell'altezza iniziale.

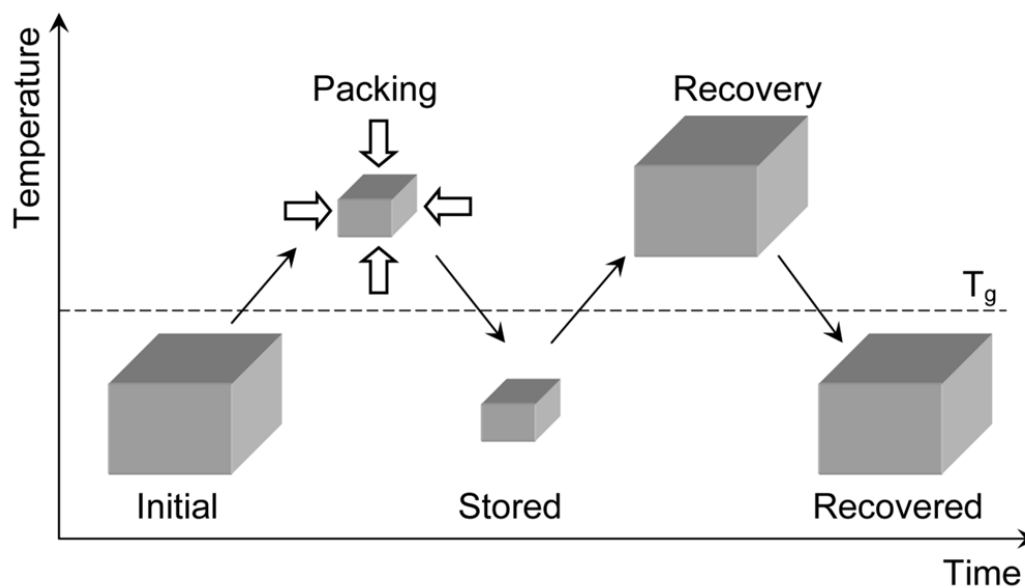


Fig. 154 Ciclo termo-meccanico.



Fig. 155 Aspetto delle schiume nelle differenti fasi del ciclo termo-meccanico.

La curva di stress relativa alla fase di compattazione a caldo e la successiva fase di raffreddamento è riportata in fig. 156. Dal grafico si può notare come lo stress raggiunge il valore massimo al 60% di strain (4 MPa), valore che si discosta poco rispetto a quello calcolato nella compressione a freddo. Arrivati, quindi, al 60% di strain la traversa della macchina viene bloccata e viene registrato lo stress durante la fase di raffreddamento. Si può ancora una volta notare come lo stress decresce a testimonianza del fatto che la schiuma si sta bloccando in quella configurazione.

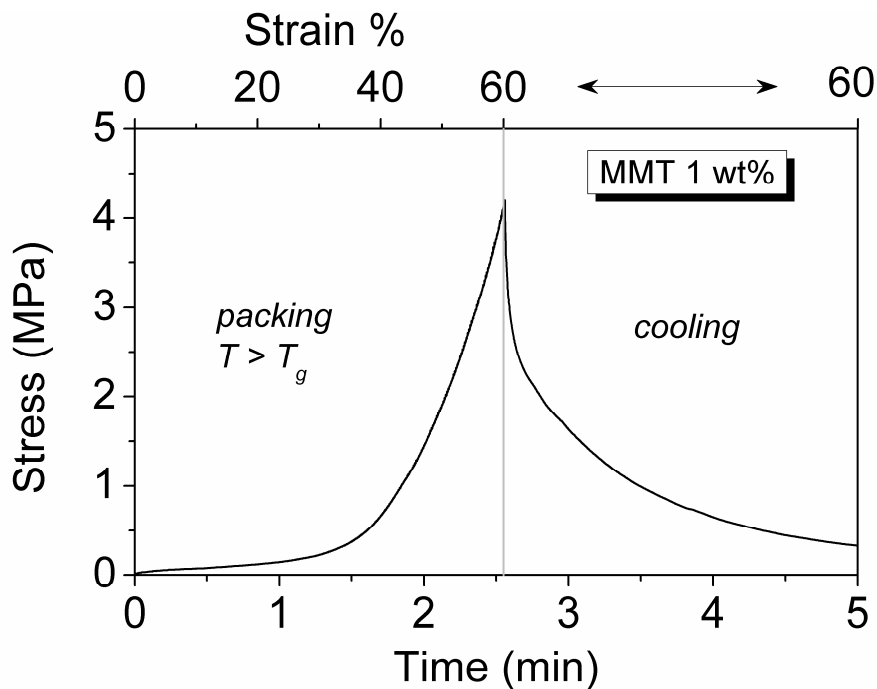


Fig. 156 Stress in funzione del tempo e dello strain durante la compattazione a caldo ed il successivo raffreddamento del ciclo termo-meccanico (MMT 1 wt%).

A seguito, quindi, del ciclo termo-meccanico, sono state eseguite le prove di compressione sulle schiume a diverse percentuali di MMT a diversi cicli termomeccanici.

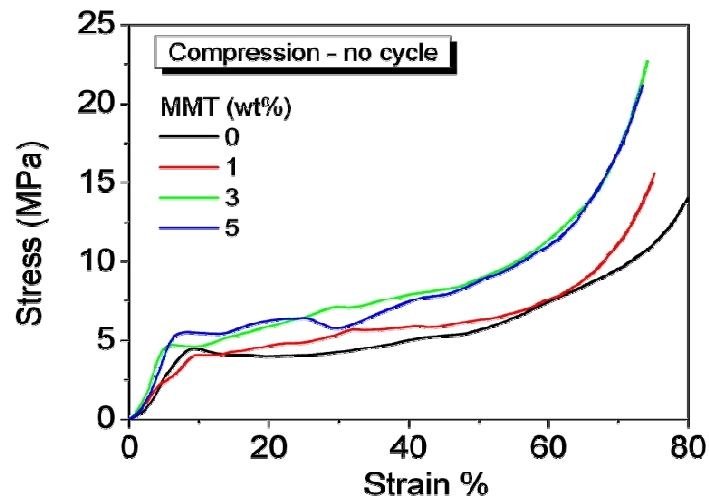


Fig. 157 Curve di compressione delle schiume a differenti % di MMT senza ciclo termo-meccanico.

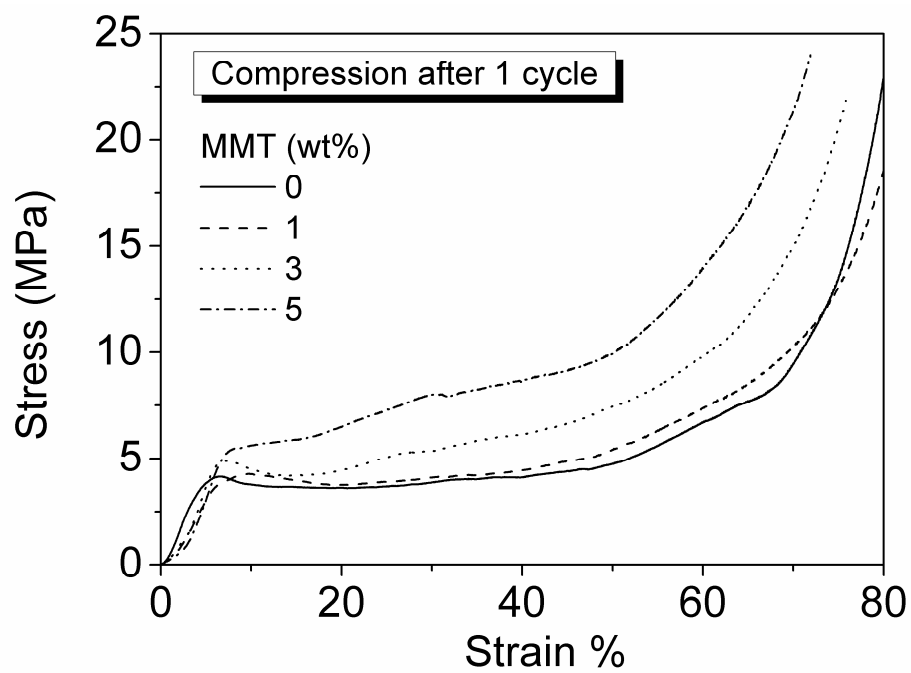


Fig. 158 Curve di compressione delle schiume a differenti % di MMT dopo 1 ciclo termo-meccanico.

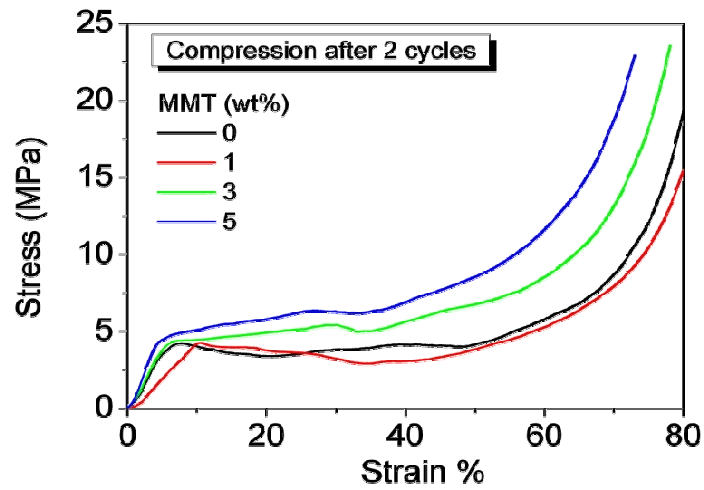


Fig. 159 Curve di compressione delle schiume a differenti % di MMT dopo 1 ciclo termo-meccanico.

Sulla base delle curve di compressione, quindi, è stato possibile eseguire un'analisi comparativa tra le caratteristiche meccaniche ottenute a freddo e quelle ottenute a seguito dei cicli termo-meccanici.

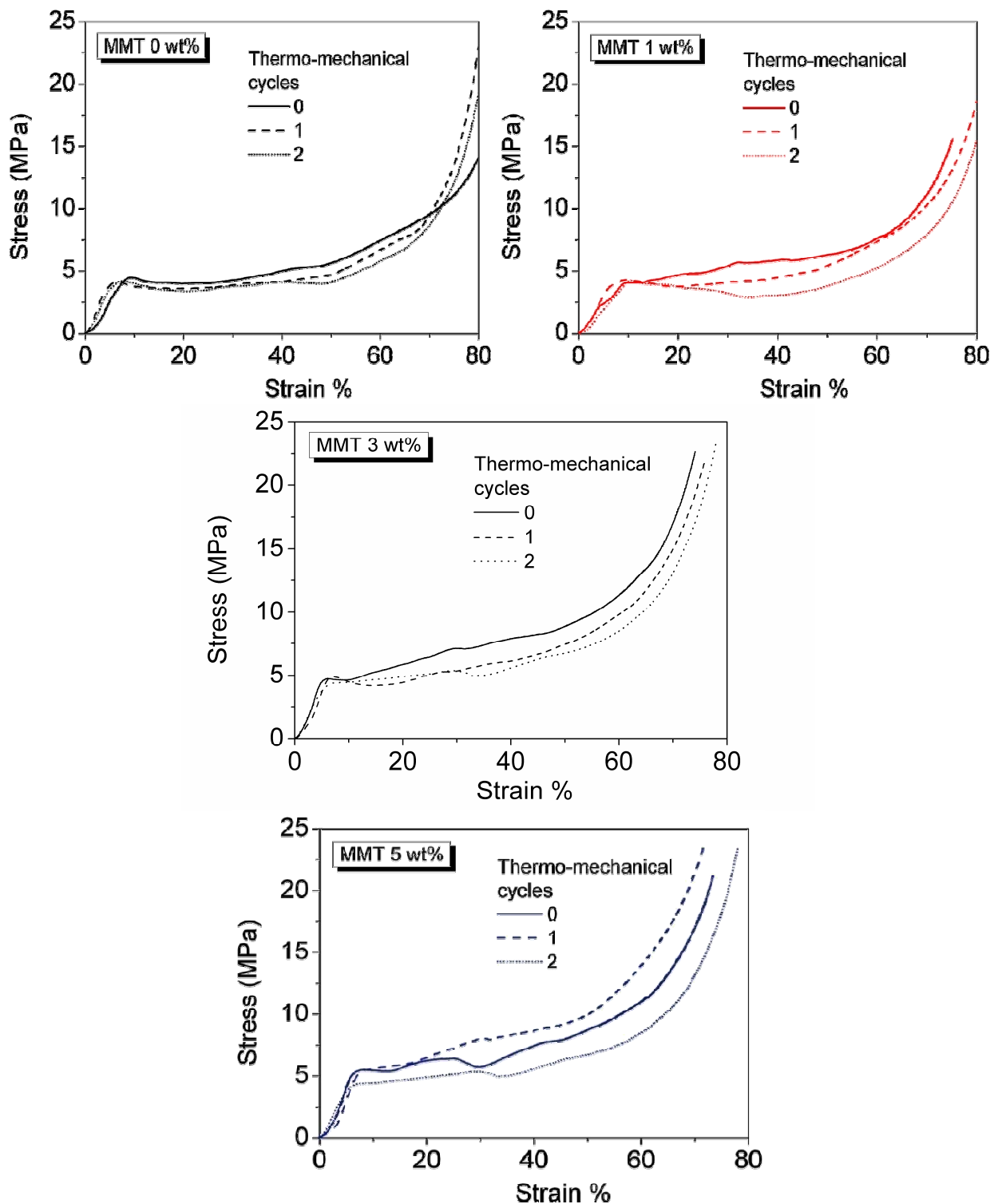


Fig. 160 Confronto tra la curva di compressione a freddo e quelle a seguito dei cicli termo-meccanici per le schiume con differenti percentuali di MMT.

Dai grafici si può notare come il numero di cicli non condiziona in modo rilevante le caratteristiche meccaniche del pezzo; infatti, tutte le curve iniziano la fase di plateau allo stesso livello di stress e strain. Tuttavia all'aumentare dello strain la curva di compressione

a freddo risulta essere leggermente al di sopra di quelle ai cicli successivi, mentre non c'è una grande variazione tra il primo ed il secondo ciclo.

Per avere maggiori informazioni circa il danneggiamento che subisce la schiuma a seguito dei cicli termo-meccanici, si è proceduto alla valutazione dell'energia assorbita durante la compressione. Per questo motivo è stata calcolata l'area sottesa dalla curva stress-strain in un range di strain compreso tra il 10 e il 60%. Come mostrato in fig. 161, l'energia assorbita aumenta con l'aumentare del contenuto di MMT e diminuisce all'aumentare del numero di cicli. Tuttavia la diminuzione dell'energia per i cicli termo-meccanici è molto bassa rendendo possibile l'utilizzo di tali schiume anche dopo più cicli di compressione a caldo.

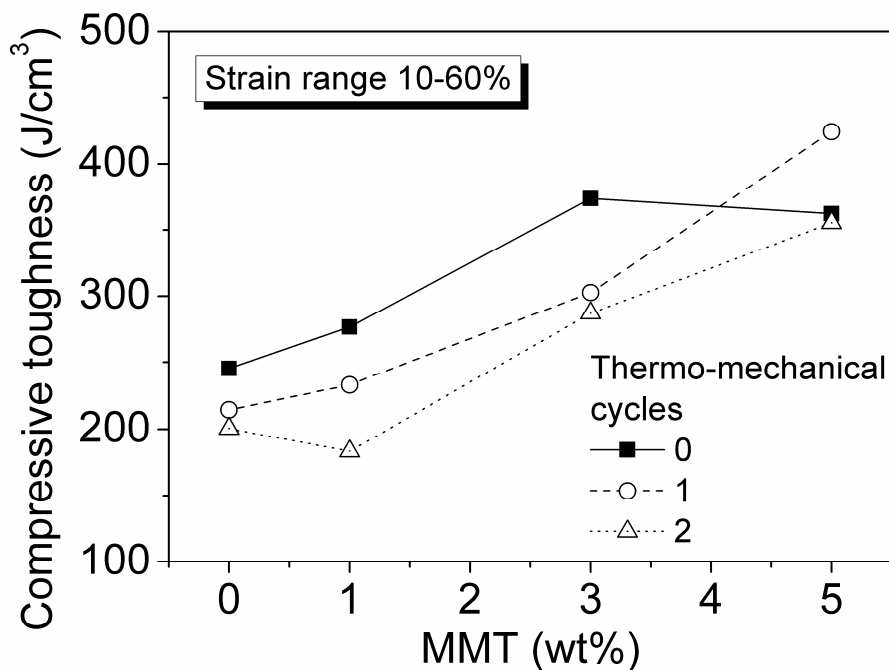


Fig. 161 Energia assorbita dalle schiume tra il 10% ed il 60% di strain.

5.6 Schiumatura allo stato solido di resine di epossipoliestere (EP-PE) riciclata

La realizzazione di schiume termoindurenti con materiali provenienti da polveri di scarto di processi di verniciatura, hanno l'obiettivo di riutilizzare tale polvere al fine di generare un vantaggio competitivo sia a livello produttivo, che a livello di impatto energetico ambientale per tutte le aziende che operano nel campo della verniciatura.

Lo studio si è focalizzato sulla ricerca dei parametri ottimali per la produzione di schiume, a partire da polvere riciclata dalle verniciature degli elettrodomestici dell'Electrolux (azienda con cui si è svolta una collaborazione). La prima analisi svolta, quindi, è sicuramente una valutazione visiva della struttura cellulare al variare dei parametri di processo; sezionando i campioni si è potuto restringere, in base alle omogeneità e alla dimensione delle celle chiuse delle varie schiume ottenute, il campo di ricerca. Le successive prove meccaniche, quindi, sono state svolte solamente sui campioni che sono risultati conformi all'analisi visiva. Questo lavoro vuole rompere un anello comune a tutte le catene produttive nell'ambito della verniciatura. La polvere, che prima doveva essere trattata e smaltita da un'azienda specializzata, può ora essere direttamente utilizzata per la realizzazione di nuovi prodotti destinati a settori dove la leggerezza è uno dei requisiti fondamentali (aeronautico, navale, ecc). Questa innovazione porterebbe, così, molteplici vantaggi: è possibile ridurre i costi di smaltimento, diversificare maggiormente la produzione entrando in nuovi mercati, ma soprattutto ridurre drasticamente l'impatto ambientale. Infatti, tramite il riciclaggio delle polveri è possibile diminuire l'energia utilizzata per la produzione di materie prime di tipo polimerico, figlie del petrolio, oltre ad annullare le spese energetiche di smaltimento. Premesso che, l'energia usata per ottenere un chilogrammo di polveri non è indifferente ed il materiale di base, ovvero il greggio, ha dei costi in continuo aumento, cercare di diminuire la richiesta di petrolio, anche se in misura molto ridotta, è tuttavia un obiettivo che negli ultimi anni le aziende sono obbligate a perseguire.

5.6.1 Realizzazione provini e metodi di prova

Il processo di produzione delle schiume di epossipoliestere possono essere riassunte in 3 fasi. Prima di tutto la polvere, opportunamente pesata, viene inserita in uno

stampo e compattata in dischi. Successivamente, la pasticca viene introdotta in un secondo stampo per la schiumatura che rappresenta il negativo del semilavorato da ottenere. Durante il periodo di permanenza in forno della pasticca, la temperatura è così alta da portare ad ebollizione la resina generando così una struttura cellulare a celle chiuse.

Per la realizzazione delle schiume è necessario per prima cosa valutare il giusto dosaggio della polvere che dovrà essere compattata. Fissando le dimensioni della pasticca, nota la densità $\rho_{EP-PE\ met}=1,29\text{ g/cm}^3$ è possibile procedere alla valutazione del peso necessario per avere delle pasticche compattate di forma desiderata. La forma delle pasticche è riportata in tabella:

	h_{pasticca} (mm)	S_{pasticca} (mm ²)	V_{pasticca} (mm ³)	P_{pasticca} (g)
Pasticche EP-PE	5	1962,6	19626, 2	12,50

Tab. 31 Dimensioni geometriche delle pasticche di EP-PE.

La schiumatura avviene tramite un opportuno riscaldamento in forno delle pasticche. Per questa polvere compattata è stata svolta una ricerca al fine di individuare e ottimizzare la temperatura di schiumatura. Sono state svolte prove che variavano in un range di 100 °C: da una temperatura di 200 °C fino a 300 °C con step di 25 °C. Sono stati, inoltre, analizzati tre tempi di schiumatura (5, 8, 10 min) in stampi di forma cilindrica (che permettono di far sviluppare la pasticca quasi totalmente verso l'alto, mentre radialmente la crescita è circa nulla) cercando la condizione ottimale.

5.6.2 Ottimizzazione dei parametri di schiumatura per l'epossipoliestere metallizzata

È stata eseguita una campagna di schiumatura a differenti tempi e temperature per l'ottimizzazione dei parametri di schiumatura. La seguente tabella mostra i risultati ottenuti per l'individuazione di tali parametri.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)	d (cm)	PESO (g)	V (cm ³)	DENSITA' SCHIUMA (g/cm ³)
300	10	2	3,734	13,94	0,2678
	8	2	3,173	14,04	0,2259
	5	COLLASSO BOLLE			
275	10	2,065	2,594	13,71	0,1892
	8	2,084	3,249	13,51	0,2404
	5	2,007	3,639	15,76	0,2308
250	10	2,121	2,115	8,072	0,2621
	8	2,105	2,359	12,43	0,1898
	5	COLLASSO BOLLE			
225	10	2,126	3,503	18,39	0,1904
	8	1,991	3,617	17,04	0,2122
	5	COLLASSO BOLLE			
200	10	2,165	4,091	19,34	0,2115
	8	COLLASSO BOLLE			
	5	COLLASSO BOLLE			

Tab. 32 Analisi preliminare per la schiumatura dell'epossi-poliestere.

A seguito del processo di schiumatura, quindi, è possibile già restringere molto il range di parametri per ottenere una buona schiuma. Escludendo le schiume che hanno avuto una completa coalescenza delle bolle, è possibile valutare l'andamento della densità in funzione dei parametri di processo utilizzati.

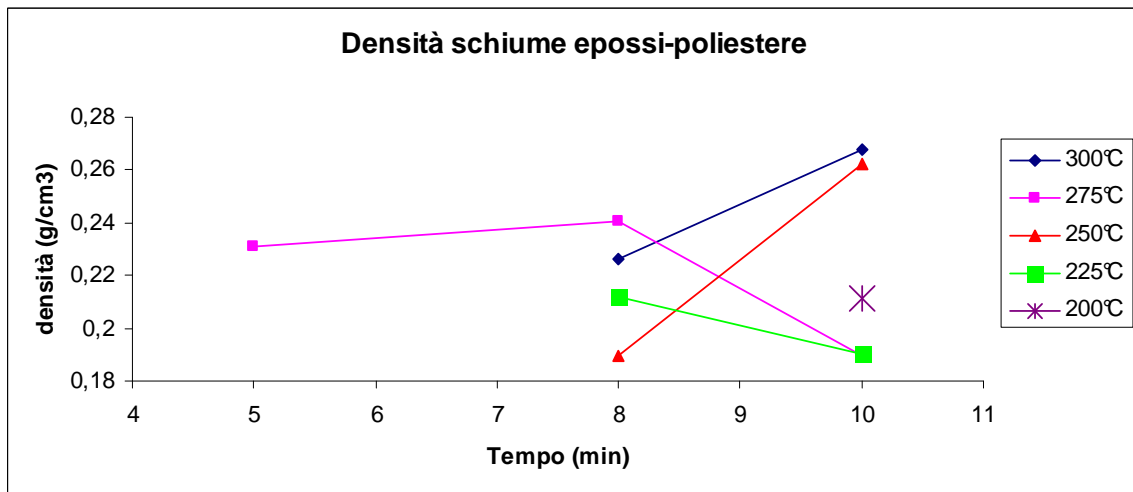


Fig. 162 Densità delle schiume al variare dei parametri di processo.

Le schiume ottenute a diversi tempi e temperature sono mostrate in sezione nella figura di seguito riportata.

t=10 min t=8 min t=5 min



T=300 °C

T=275 °C

T=250 °C

T=225 °C

Fig. 163 Immagini delle schiume al variare dei parametri di processo.

Successivamente, visti i buoni risultati a 225 °C si è svolta una successiva prova a 200 °C da cui si sono ottenuti i seguenti risultati :

t=10 min t=8 min t=5 min



T=200 °C

Fig. 164 Immagini delle schiume al variare dei parametri di processo a 200°C.

Con questa ulteriore prova si è potuto capire il valore di soglia della temperatura per una buona produzione di espansi polimerici.

La coalescenza è strettamente legata alla viscosità del materiale durante la polimerizzazione, che in questo caso non è tale da permettere la formazione di un numero sufficiente di celle chiuse che formino una struttura che resista al raffreddamento. Per arrivare a valori di viscosità del polimero, tali da realizzare una buona schiuma, si deve avere un opportuno apporto di calore; quindi, va considerata l'inerzia termica che aumenta al diminuire della temperatura. Per T basse va aumentato il tempo di permanenza in forno per dar modo alla schiuma di polimerizzare. Infatti, come si può notare dal grafico precedente, si ha un limite inferiore del tempo ai cinque minuti per temperature superiori ed uguali ai 225°C, mentre se si scende a 200 °C il limite temporale aumenta a otto minuti. A seguito quindi di tali considerazioni, le schiume che saranno misurate e testate meccanicamente saranno quelle a 225 °C e 250 °C con tempi di permanenza in forno di 8 min e 10 min.

Le successive prove, quindi, saranno svolte solamente su due tempi e due temperature ed hanno portato alle seguenti misure di densità:

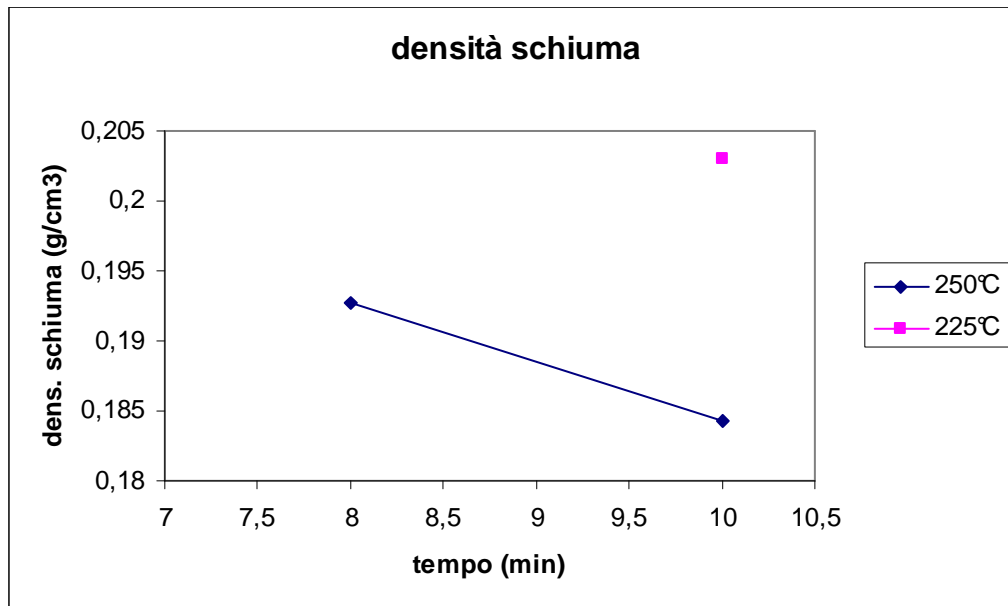


Fig. 165 Misure di densità sui campioni schiumati durante la seconda campagna di prove.

Dalla seconda campagna di prove effettuate con questi parametri si è ottenuto un risultato inaspettato: la struttura della schiuma a 225 °C e 8 min, al contrario della prima serie di prove, presentava un collasso delle celle interne, generando solamente un numero ristretto di bolle. Di conseguenza, la prova eseguita a 225 °C per 8 min risulta essere la linea di frontiera tra una schiuma utilizzabile ed una inutilizzabile. Dopo queste prove, quindi, si è potuto concludere che i parametri ottimali per la schiumatura dell'epossi-poliestere grigio metallizzato sono:

- T = 250 °C con un margine di errore di 10 °C del forno;
- t = 10-8 min il range permette di ottenere una gamma di densità da scegliere in base all'applicazione.

Nota quindi la densità della pasticca e della schiuma, è possibile procedere alla valutazione del rapporto di schiumatura, ovvero il rapporto tra le due densità.

$$(\rho_{sh})_{pasticca} = (\rho_{sh})_{schiuma}$$

$$\text{Rapporto di schiumatura} = \frac{\rho_{schiuma}}{\rho_{pasticca}}$$

Un parametro molto importante per la caratterizzazione della schiuma è il rapporto di crescita che rappresenta la capacità del polimero di aumentare le dimensioni passando

da pasticca a schiuma; questo valore è calcolabile facendo il rapporto dell'altezza della schiuma su l'altezza della pasticca, oppure facendo l'inverso del rapporto di schiumatura.

$$\frac{\rho_{schiuma}}{\rho_{pasticca}} = \frac{h_{pasticca}}{h_{schiuma}}$$

Lo studio della densità è fondamentale per fare delle considerazioni, in quanto, per una schiuma la leggerezza risulta essere uno dei parametri fondamentali.

Il rapporto $\rho_{schiuma}/\rho_{pasticca}$ è di seguito graficato.

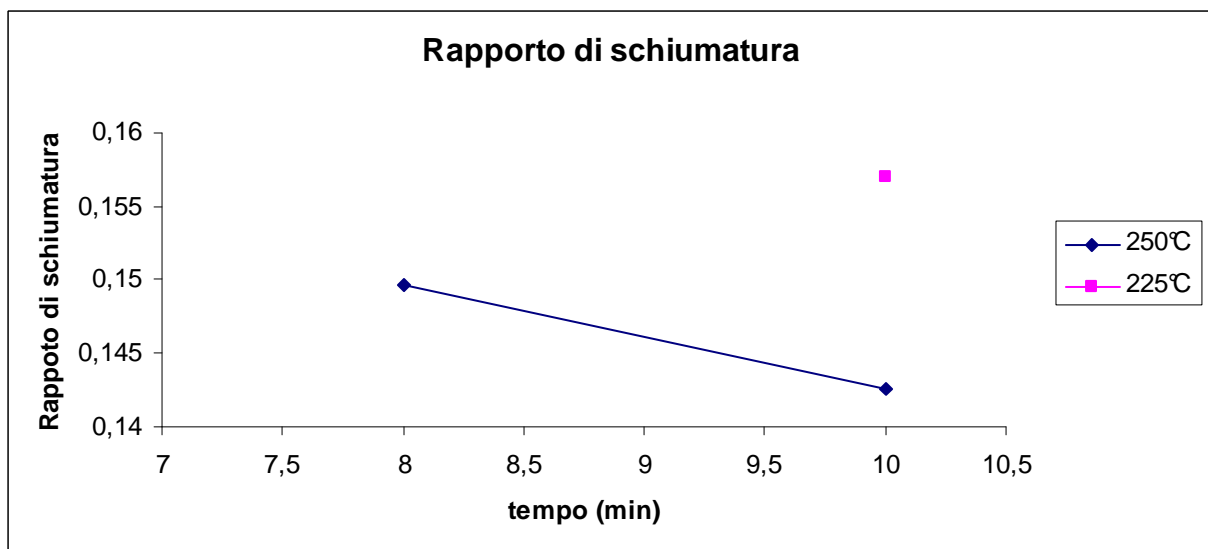


Fig. 166 Rapporto di schiumatura sui parametri ottimizzati.

Da questo grafico è possibile dedurre che la densità della schiuma a 250 °C è circa 0,14-0,15 della densità della pasticca. I risultati riguardanti il fattore di crescita dimostrano che l'eossi-poliestere ha un valore di 1:6,5.

Il fattore appena calcolato è illustrato nel seguente grafico:

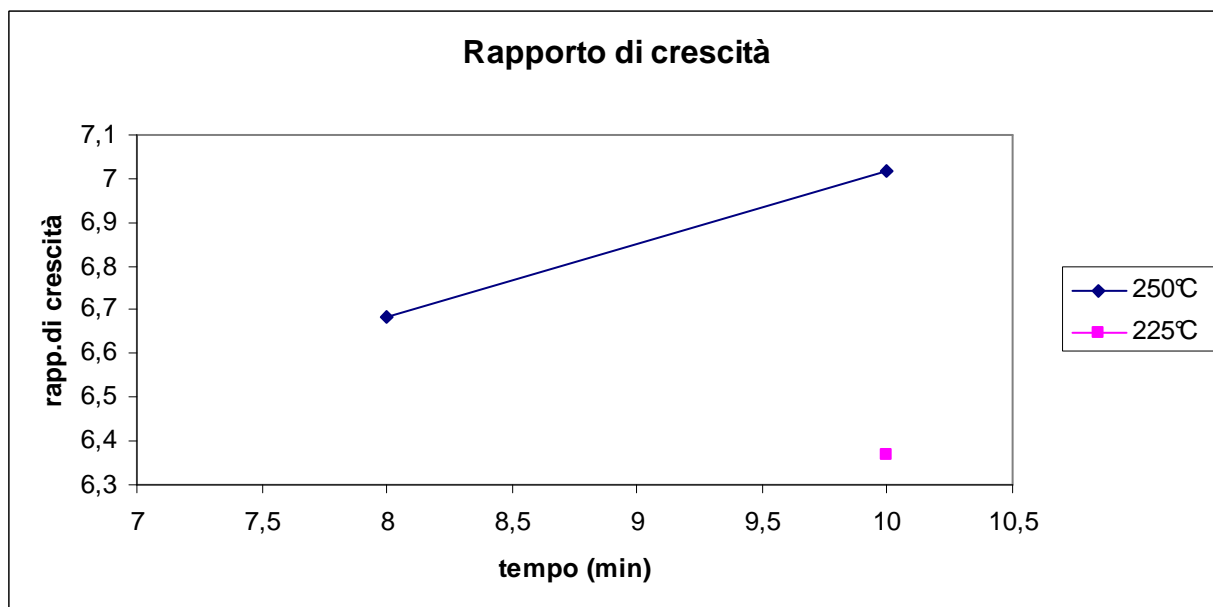


Fig. 167 Rapporto di crescita sui parametri ottimizzati.

Con questo grafico si può scegliere con maggior precisione la tempistica di schiumatura in base alle esigenze del prodotto che si vuole realizzare.

Attraverso questa prima parte di sperimentazione si è potuto concludere che le schiume prodotte con temperature di 250 °C presentano densità più basse e coefficienti di espansione (crescita) ovviamente più alti.

5.6.3 Prove di compressione sull'epossi-poliestere

Per la valutazione delle proprietà meccaniche, i provini sono stati sottoposti ad una sollecitazione di compressione attraverso la macchina per prove meccaniche a controllo numerico gestita dal programma TEST WORK 4.0. Il software a seguito della prova di compressione grafica immediatamente l'andamento Carico-Spostamento ma se vengono inoltre introdotte le dimensioni del provino è possibile anche visualizzare la curva σ - ϵ .

Le curve sforzo-deformazione ricavate evidenziano chiaramente una serie di aspetti noti e congruenti con il tipo di materiale in esame:

- il tratto iniziale, a carico nullo, è lo spostamento rilevato dalla macchina necessario per accostare al provino, il piatto di compressione. Da quel punto

in poi inizia la compressione del provino. Lo spostamento iniziale dallo zero delle varie curve dipende appunto da quest'accostamento;

- dopo una fase d'innesto, il carico rilevato dalla cella, inizia ad aumentare in maniera lineare rispetto allo spostamento; si arriva, quindi, nella zona in cui il materiale si deforma in maniera elastico-lineare, corrispondente alla flessione della travatura interna. In generale, si può osservare come il modulo della schiuma diminuisca all'aumentare del contenuto di rinforzo;
- successivamente, i provini raggiungono un carico massimo; a quel punto inizia il processo di rottura. Sulla superficie iniziano a comparire linee di rottura lungo le quali il materiale inizia a scorrere;

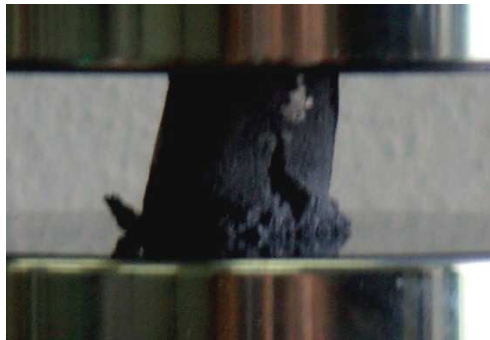


Fig. 168 Prova di compressione.

- nella zona successiva si evidenzia il *plateau*; durante questa fase, il carico si mantiene pressoché costante, in quanto le celle hanno mano a mano collassato all'interno della schiuma, fino ad un valore limite dopo il quale la sollecitazione dovrà per forza aumentare;
- le curve, alla fine del plateau, hanno una rapida crescita dello sforzo, come conseguenza di un processo di densificazione dovuto alla quasi completa compattazione delle celle.

Appare allora chiaro come la zona di maggior interesse per tale tipologia di materiali sia quella a comportamento "pseudoplastico" del plateau. In questa ottica, sono stati eseguiti dei fitting della zona di plateau, al fine di calcolarne l'area sottesa e di conseguenza ricavare l'energia di deformazione volumica.

$$U = \int_0^{\epsilon} \sigma \cdot d\epsilon$$

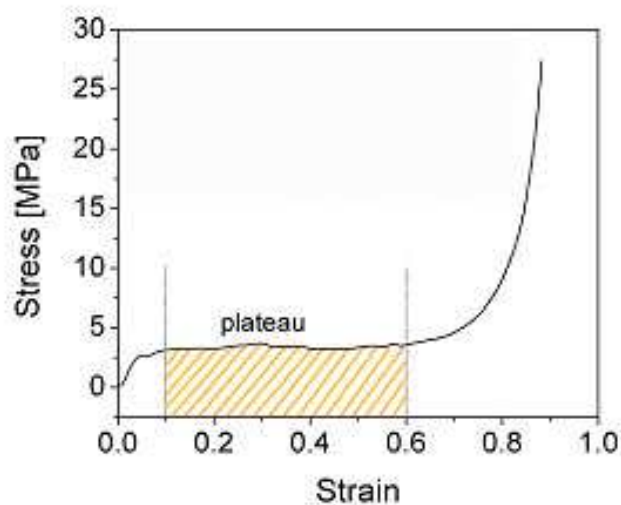


Fig. 169 Energia assorbita da una generica schiuma.

Sulla base di tali considerazioni, anche le schiume di epossipoliestere sono state sollecitate a compressione per poi valutare l'energia immagazzinata. Come detto in precedenza le schiume testate a compressione sono quelle a 250 °C per 10 e 8 minuti e quella a 225 °C per 10 min.

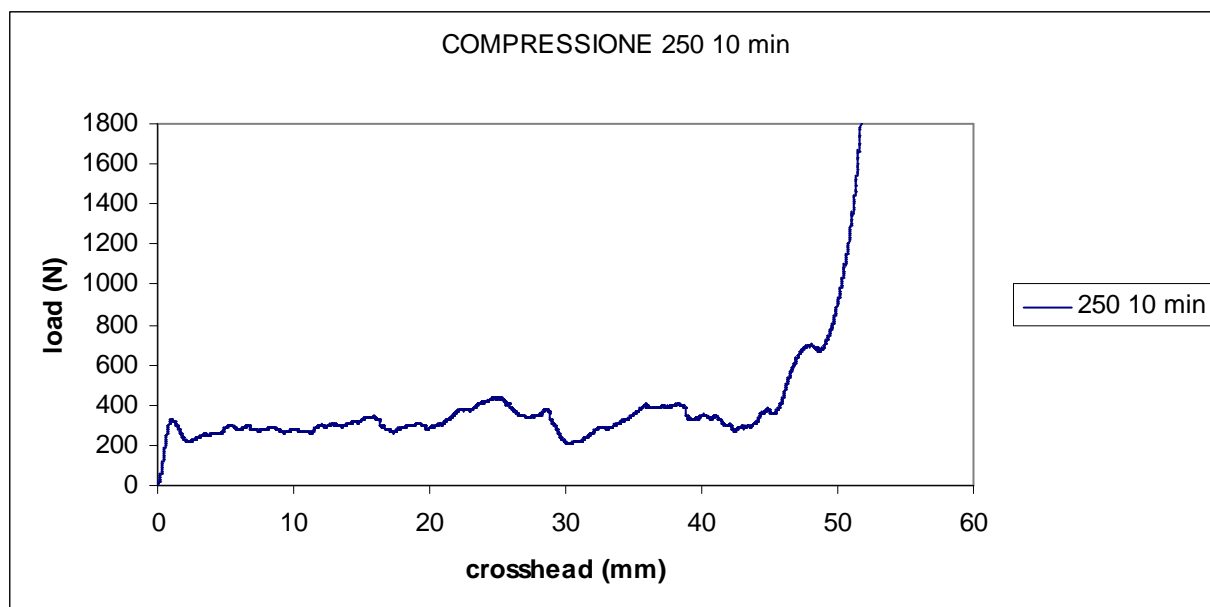


Fig. 170 Curva di compressione della pasticca schiumata a 250 °C per 10 min.

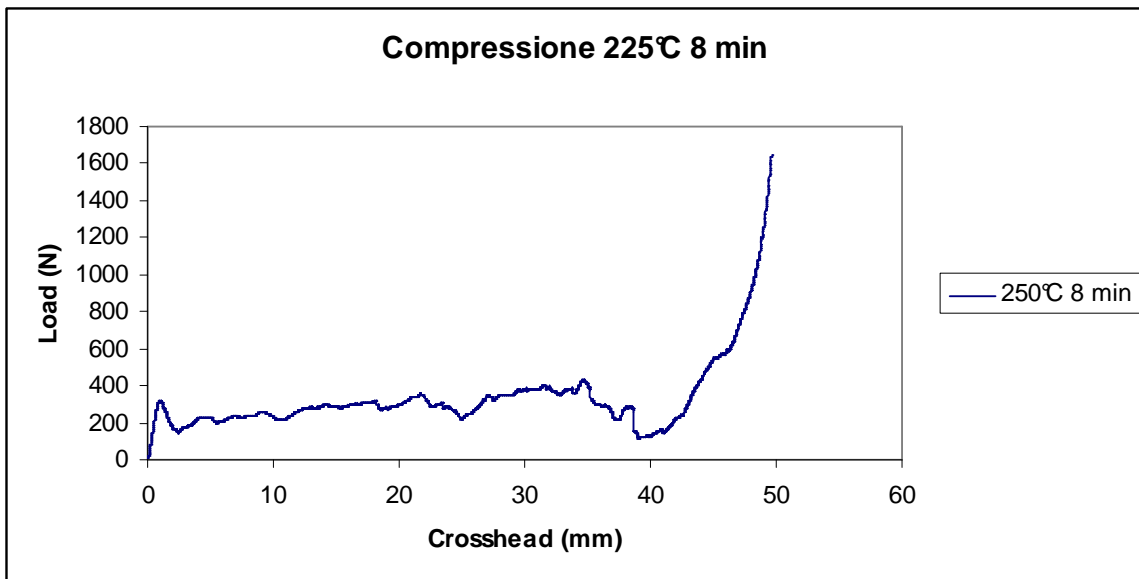


Fig. 171 Curva di compressione della pasticca schiumata a 225 °C per 8 min.

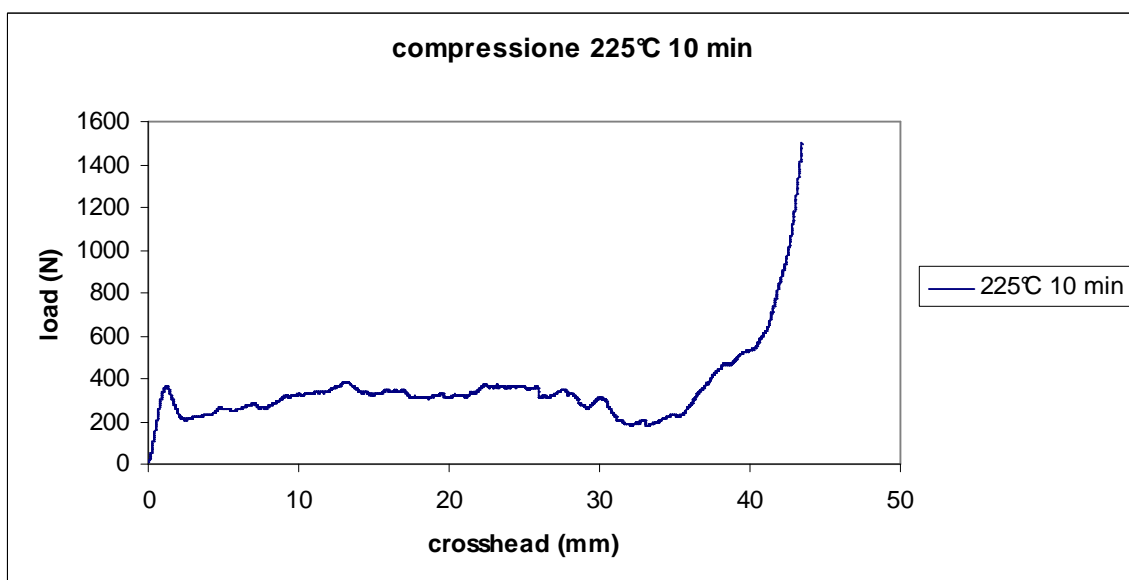


Fig. 172 Curva di compressione della pasticca schiumata a 225 °C per 10 min.

L'energia immagazzinata prima della rottura e riportata nella seguente tabella:

Energia immagazzinata dalla schiuma		
	Temperatura	
Tempo (min)	225°C	250°C
8		0,7715
10	0,8440	0,7853

Dal grafico seguente sono messi in relazione i valori delle aree ottenute dalla prova di compressione; quindi il grafico rappresenta il valore dell'energia immagazzinata dal provino rispetto al tempo.

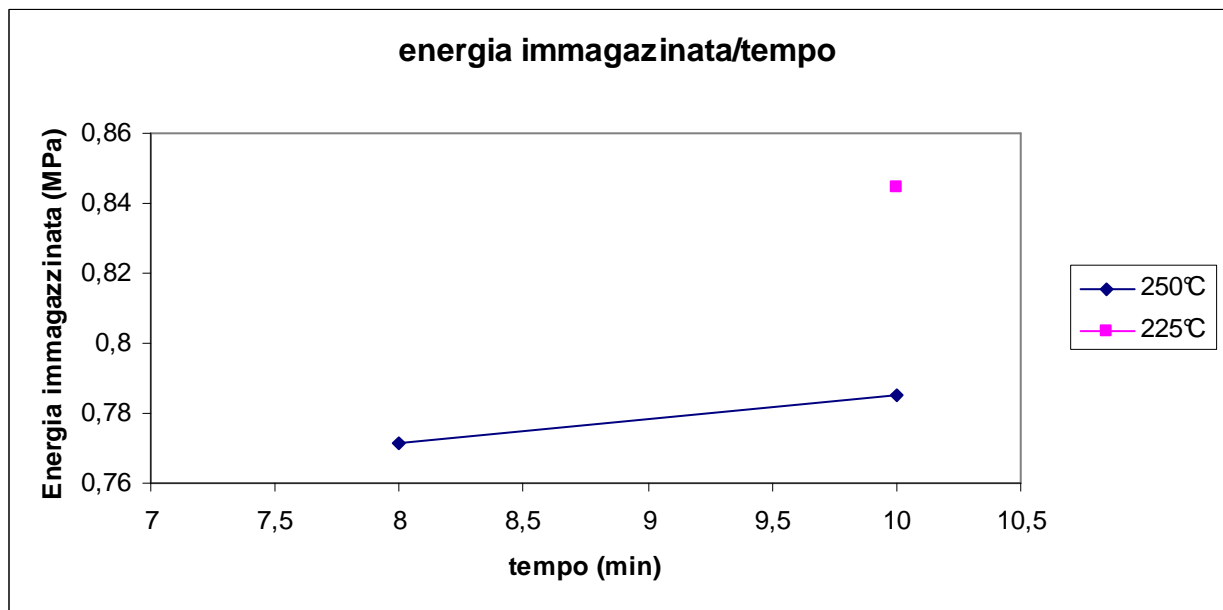


Fig. 173 Curva di compressione della pasticca schiumata a 250 °C per 10 min.

Da questo grafico si evince che la schiuma ottenuta a 225 °C assorbe maggiore energia rispetto al provino realizzato a 250 °C; comunque, entrambi hanno una buona risposta a sollecitazioni di compressione. Tuttavia la differenza d'energia immagazzinata nelle due prove è così piccola da privilegiare le altre caratteristiche peculiari di una schiuma come ad esempio la densità ed il rapporto di crescita.

5.6.4 Prove al DSC

Anche per l'EP-PE sono state svolte delle prove al DSC con due scansioni sulla pasticca con una rampa di riscaldamento di 10°C al minuto fino a 250°C.

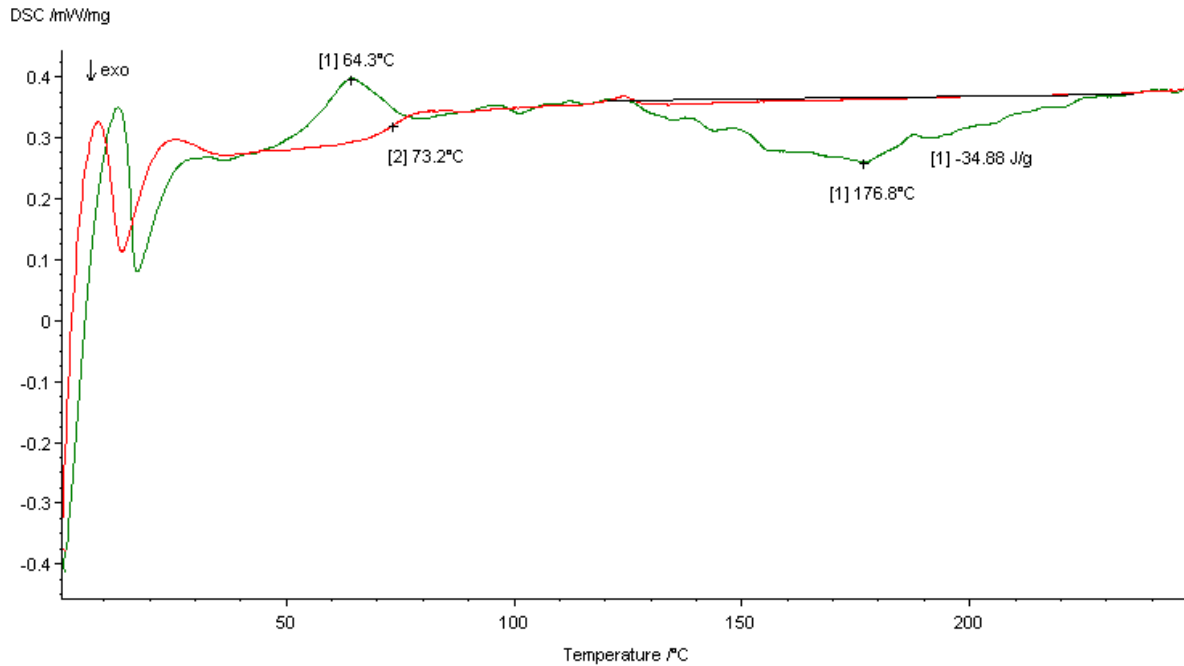


Fig. 174 DSC dell'EP-PE.

Il grafico di fig. 174 rappresenta la prima e la seconda scansione delle pasticche compattate. Dalla prima scansione è possibile notare come il materiale presenti una transizione vetrosa in corrispondenza di 64°C; successivamente, con l'aumento della temperatura, lento ma progressivo, inizia la fase di cura visibile dalla concavità verso l'alto della curva verde con un minimo in corrispondenza del valore di 176°C. Si può notare come l'energia necessaria per curare è di 34.88 J/g e che a 250°C ormai tutto il materiale ha potuto finire di curare.

Nella seconda scansione, invece, si può notare come il fenomeno della cura, sia del tutto sparito. Questo è da imputare al fatto che il polimero a seguito della prima scansione ha polimerizzato completamente e non presenta zone che hanno dovuto nuovamente ripolimerizzare. Inoltre, la curva rossa presenta una transizione vetrosa a 73.2°C rispetto ai 64°C precedentemente trovati, ciò è da attribuirsi al fatto che nella prima scansione il polimero ha completamente reticolato e di conseguenza la struttura interna è più rigida il che corrisponde ad una T_g più alta.

5.7 Confronti tra schiume di epossidica e di epossi-poliestere nanocaricate

Una volta che sono stati ottimizzati i parametri di processo relativi sia alla schiumatura delle pasticche di epossidica che di epossi-poliestere si è svolta un'analisi comparativa tra le schiume ottenute con le due differenti matrici. Anche in questo caso l'analisi è stata fatta su provini con il 100% resina e su campioni nanocaricati. Le quantità di materiale e rinforzo da pesare sono state calcolate al fine di ottenere pasticche di diametro 50 mm ed altezza 5 mm [51][1.].

Le percentuali ed i pesi vengono riportati nelle tabelle seguenti.

%_{Vol} Ep	%_{Vol} Rinforzo	P_{EP} [g]	P_{MMT} [g]
100	0	14,136	0
95	5	13,43	0,785
90	10	12,72	1,571

Tab. 34 Percentuali e pesi dell'epossidica e del rinforzo (MMT).

%_{Vol} Ep- pe	%_{Vol} Rinforzo	P_{EP-PE} [g]	P_{MMT} [g]
100	0	12.665	0
95	5	12,03	0,785
90	10	11,40	1,571

Tab. 35 Percentuali e pesi dell'epossi-poliestere e del rinforzo (MMT).

Una volta ottenute le schiume si è proceduto al calcolo della densità al variare della percentuale di rinforzo. In figura è stato fatto un confronto tra i valori di densità dell'EP e dell'EP-PE al variare della percentuale di MMT (da 0% a 10%) con la relativa dispersione.

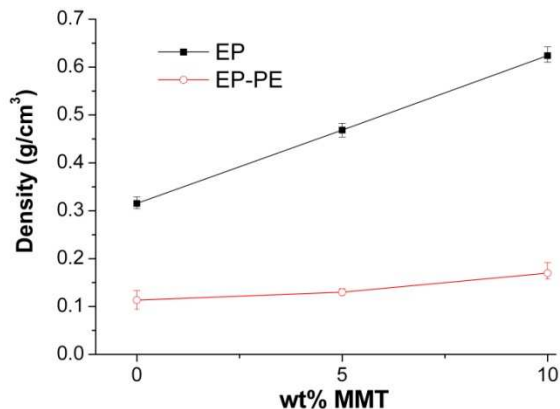


Fig. 175 Densità delle schiume all'aumentare del rinforzo

Dal grafico è possibile notare come all'aumentare della percentuale di MMT aumenta anche la densità della schiuma tuttavia tale incremento è molto più pronunciato nel caso dell'epossidica come evidenziato dalle pendenze delle due curve. Ad ogni modo le schiume ottenute in epossi-poliestere hanno sempre una densità inferiore di almeno tre volte rispetto all'EP, ciò è da attribuirsi alla presenza di bolle molto più grandi all'interno della schiuma stessa che inficiano quindi sulla densità finale.

Come visto in precedenza, l'effetto del contenuto di rinforzo sulle proprietà meccaniche della schiuma hanno una forte influenza. La figura 155 mostra le curve di compressione delle schiume.

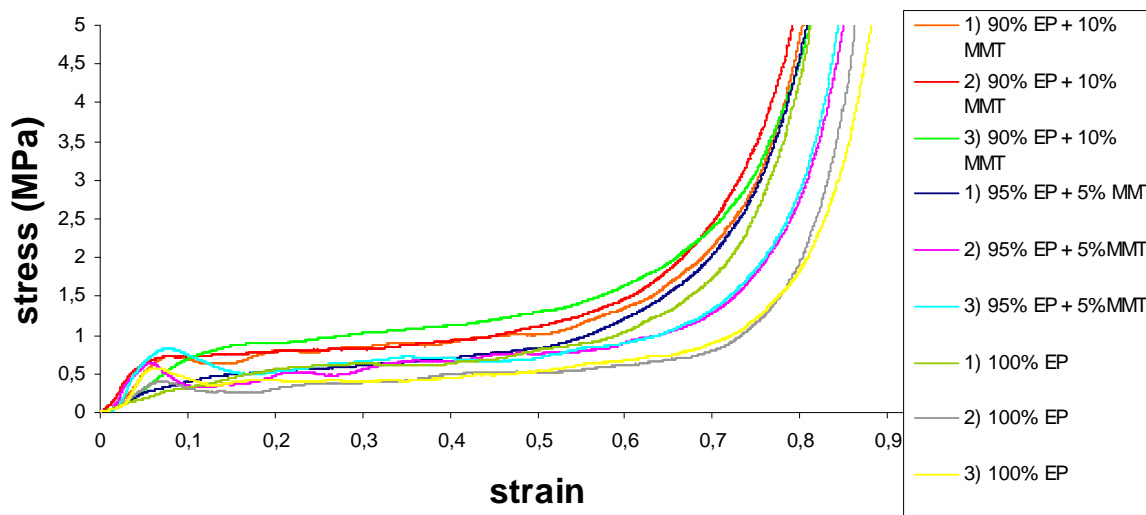


Fig. 176 Prove di compressione EP.

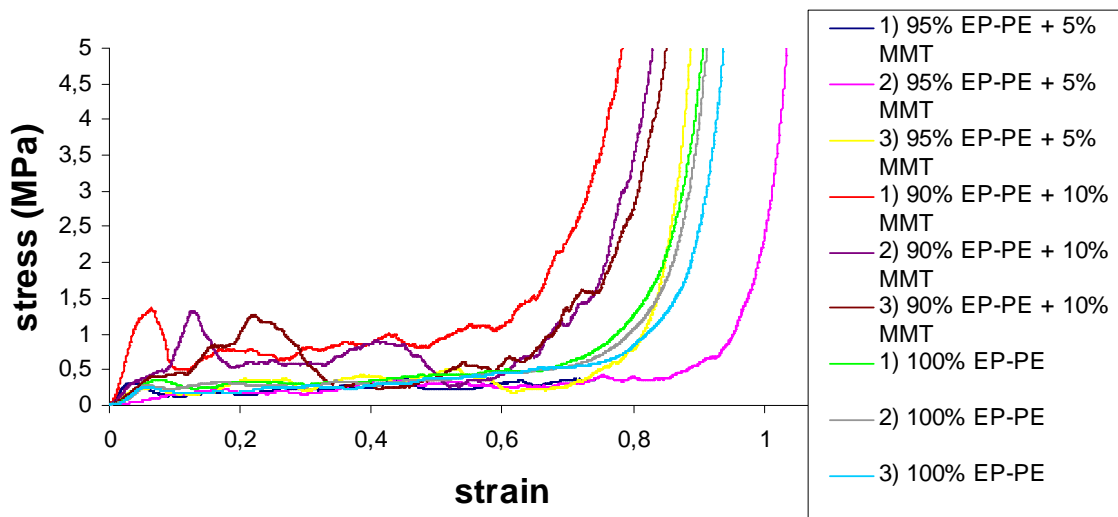


Fig. 177 Prove di compressione EP-PE.

Per entrambi le matrici lo stress massimo di Plateau aumenta all'aumentare del rinforzo. Tuttavia aumentando la percentuale di nanocarica la schiuma tende ad infragilirsi raggiungendo la fase di densificazione a valori di strain inferiori rispetto alle schiume che non presentano nanocarica all'interno. A seconda del campo di applicazione a cui sono destinate, è opportuno trovare il giusto compromesso tra la matrice e il quantitativo di rinforzo da introdurre. Quindi nel caso in cui lo stress sia un parametro fondamentale è necessario incrementare la quantità di MMT con ovvie ripercussioni sull'infragilimento della struttura. Una volta graficate le curve di compressione sono state estratte le sigma di plateau e gli allungamenti massimi prima della fase di densificazione. I grafici seguenti mostrano le differenze di queste due caratteristiche a seconda della matrice utilizzata.

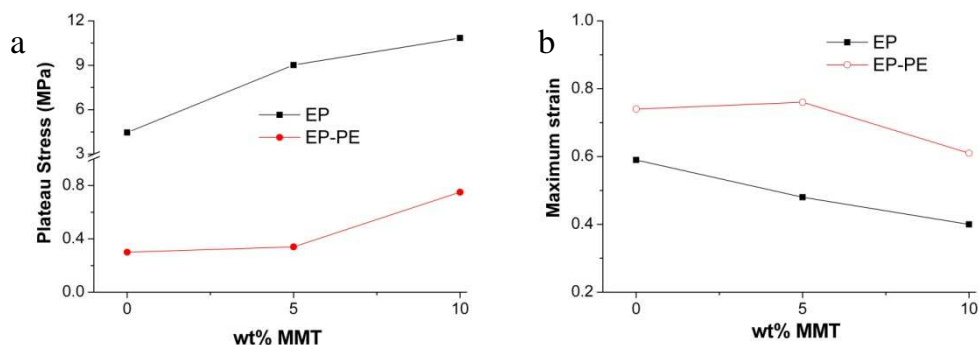


Fig. 178 Risultati delle prove di compressione a) in termini di tensione di snervamento e b) Deformazione massima.

Da questo grafico si può notare come la resina epossidica presenta le caratteristiche meccaniche migliori. Anche se si aumenta il contenuto di MMT fino al 10% nell'EP-PE non si riesce mai a raggiungere il valore di plateau che si può ottenere con una schiuma in EP. Come si può notare la sigma di plateau per l'EP è circa 10 volte superiore rispetto all'EP-PE e il loro valore aumenta all'aumentare del rinforzo come aspettato. Dalla fig. 178b, invece, si può notare come la schiuma in EP-PE presenta un maggior grado di duttilità, infatti gli allungamenti sono sempre maggiori di quelli riscontrati con l'EP. Un'altra importante proprietà che deve essere presa in considerazione per una qualsiasi schiuma è l'energia massima che può essere assorbita dalla schiuma durante il suo collasso. L'energia viene calcolata dall'area sottesa dalla curva fino al momento in cui si raggiunge una sigma di 2 MPa. In generale più alta è la tensione di plateau e la duttilità, e maggiore sarà l'energia assorbita. Tuttavia la più alta tensione di plateau si ha per schiume con i valori inferiori di duttilità. Per questa ragione, aumentando il contenuto di MMT ci si aspetta un massimo per la durezza della schiuma.

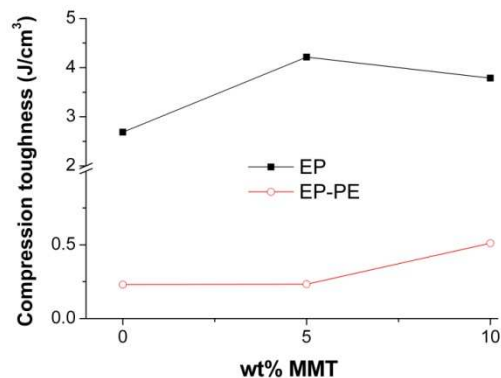


Fig. 179 Prova di Compressione in termine di durezza di compressione

La fig. 179 mostra come il massimo dell'energia assorbita durante la prova di compressione si ha per un contenuto di rinforzo pari al 5% MMT per la schiuma in EP mentre è massima al 10 % MMT nel caso dell'EP-PE.

5.8 Valutazioni tecnologiche

Le ultime analisi eseguite nella valutazione del processo introdotto riguardano l'introduzione di tale metodologia nelle applicazioni tecnologiche più tradizionali, oltre alla possibilità d'instaurare tale processo nelle realtà industriali ed in particolare nell'estrusione, nelle strutture sandwich e nell'espansione in geometrie complesse.

Le prove eseguite in tale prospettiva sono state realizzate in tubi di alluminio, dei quali è stata alterata la geometria attraverso una strizione, l'inserimento di un chiodo in direzione normale a quella di schiumatura, cercando, quindi, di simulare un'ostacolo di dimensioni ridotte o un'inclusione metallica, ed infine praticando due fori a breve distanza in cui inserire dei tubi di alluminio con diametro 8 mm.

Le condizioni di prova applicate sono state analoghe a quelle impiegate in precedenza, la temperatura del forno imposta a 320°C e mantenuta per 10 min; i provini sezionati direttamente negli stampi hanno evidenziato, in alcuni casi, risultati anche superiori alle aspettative.

Le altezze di schiumatura raggiunte, nonostante gli ostacoli da superare, sono notevoli e questo è un ottimo punto di partenza anche per ulteriori studi su geometrie ancor più complesse.

La geometria e le condizioni di riscaldamento, quali temperatura e tempo di mantenimento, giocano, a livello tecnologico, un ruolo fondamentale nell'esito di tali prove. Una temperatura troppo elevata induce una cura precoce del polimero precludendo il progresso della schiumatura e, quindi, il superamento di una strizione o di un'ostacolo. Analogamente la geometria dello stampo, ad esempio il livello di accostamento dei due lembi della strizione o la vicinanza eccessiva degli ostacoli lungo la direzione di schiumatura, inducono un'accelerazione del processo di cura che, quindi, inibisce il processo. In particolar modo, poi, gli ostacoli e le barriere metalliche aumentano la possibilità che il polimero a contatto con la superficie calda curi più velocemente.



Fig. 180 Sezione degli stampi su cui sono state eseguite prove volte a simulare processi tecnologici tradizionali.

Sulla base dei risultati ottenuti è stato affrontato un ulteriore campo d'impiego e una tecnologia di produzione più complessa. In particolare si è voluto verificare la possibilità di creare giunzioni attraverso due flussi contrapposti di polimero espandente. Sono state, quindi, inserite due pasticche di epossidica in un tubo di alluminio a distanza di 40 mm l'una dall'altra, al centro è stato praticato un foro per l'evacuazione dei gas prodotti durante l'ebollizione che, altrimenti, non avrebbero possibilità di fuoriuscire.

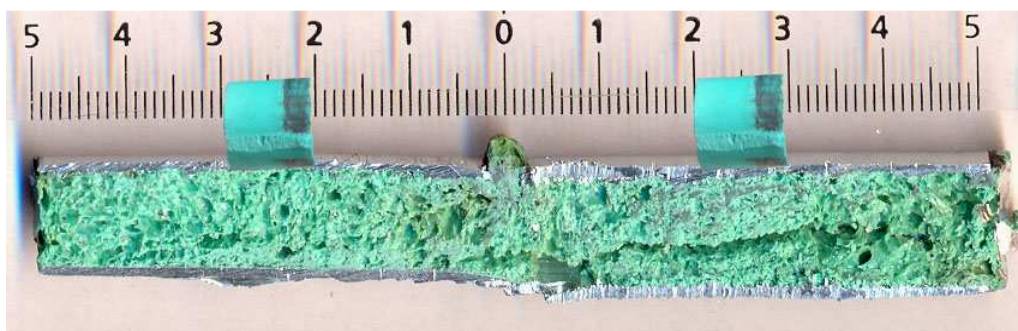


Fig. 181 Schiumatura di pasticche che si espandono da fronti opposti.

I risultati ottenuti, mantenendo le condizioni di prova suddette, risultano soddisfacenti, in quanto la linea di giunzione dei due fronti di schiuma non risulta visibile, tanto che non è distinguibile la schiumatura di una pasticca rispetto all'altra.

Tale risultato permette numerose considerazioni e prospettive d'impiego future.

Uno dei campi d'impiego tradizionalmente più diffusi per le schiume polimeriche è nelle strutture sandwich; in cui la schiuma va a costituire la matrice posta tra due pelli. Un sandwich è, quindi, un particolare tipo di laminato composito costituito da tre principali componenti: le due facce o pelli (skins) del sandwich e la parte interna o anima (core).

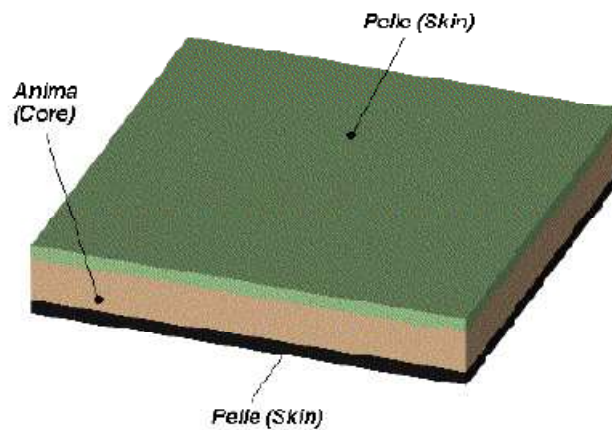


Fig. 182 Struttura sandwich.

Queste parti vengono di solito, prodotte separatamente e poi laminate insieme utilizzando un'interfaccia adesiva. Attraverso i risultati ottenuti in questa sede, nasce, invece, la possibilità di produrre la struttura, in un'unica fase, facendo schiumare una serie di pasticche tra i due skin, in quanto è stata appurata la capacità dell'epossidica di formare, schiumando, un unico volume compatto a partire da fonti distanziate.

Le condizioni di prova appurate per l'epossidica, quali le dimensioni dello stampo, la temperatura e il tempo di posa in forno, sono presupposti ottimali per una lunga serie di applicazioni, in quanto, il livello di ebollizione generato all'interno del materiale, e la sua stabilità nella solidificazione consentono di generare strutture complesse a partire da semplici pasticche equilatera, che nella fase di schiumatura riescono a coprire volumi estesi e geometrie complesse.

Per verificare la possibilità di aumentare la dimensione dei provini per renderli industrialmente più consoni, si è proceduto alla schiumatura simultanea di più pasticche, all'interno di stampi quadrati di materiali diversi: alluminio, acciaio e vetro. Tale analisi nasce dalla necessità di valutare se le pasticche nella zona centrale subiscano un processo di schiumatura differente rispetto a quelle sulla periferia. Questo effetto è strettamente legato agli scarsi coefficienti di trasferimento termico delle plastiche che farebbero curare prima le zone a contatto con lo stampo rispetto alle centrali. Per questo

motivo, sono state compattate 25 pasticche da 10 mm di diametro e 4 pasticche con diametro 20 mm. L'immagine di seguito riportata mostra il risultato a seguito della schiumatura.

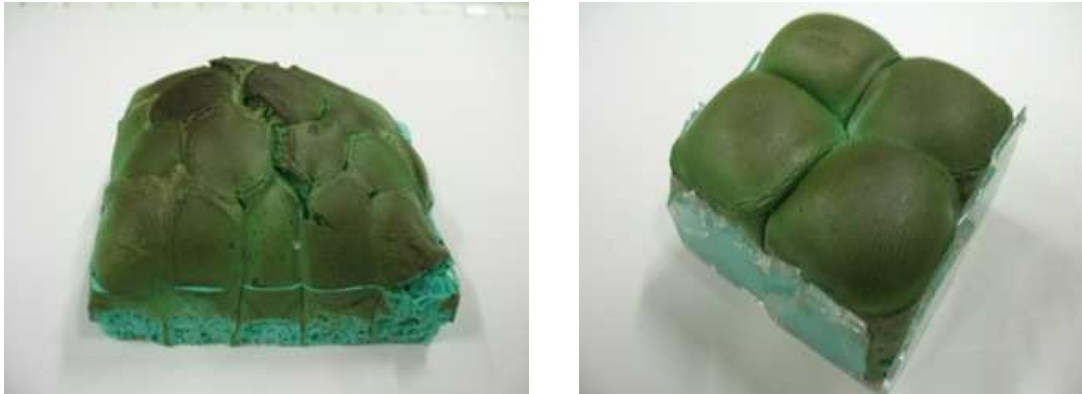


Fig. 183 Schiumatura simultanea di più pasticche.

Queste immagini vengono dallo stampaggio in forme quadrate di schiume epossidiche, prima del taglio della parte superiore irregolare per eseguire le prove meccaniche e per un'analisi più accurata della struttura ottenuta è stata eseguita un'analisi visiva. Si può notare dalle immagini come la zona centrale durante la fase di schiumatura cresca maggiormente della periferia (fig. 183) Tale risultato è legato alla temperatura dello stampo nel quale schiuma le pasticche. Infatti, la resina in periferia arriva più velocemente in temperatura e cura molto più rapidamente della zona centrale che curando più lentamente raddoppia la sua altezza. Utilizzando uno stampo di vetro, invece, le pasticche hanno una crescita più omogenea.

Sulla base dei risultati ottenuti si è infine realizzata una struttura a sandwich, facendo schiumare le pasticche in uno stampo provvisto di tappo, sul quale si dovrà attaccare la schiuma durante le sua espansione in forno. L'unica accortezza è quella di realizzare uno stampo per la schiumatura con altezza inferiore a quella prevista per la schiuma, questo per avere la certezza che l'espanso, crescendo, incontri il tappo incollandosi su quest'ultimo. L'unico inconveniente di questa parte di sperimentazione è stato la ricerca del tempo ottimale di permanenza del polimero in forno. Il tappo, infatti, diminuisce l'adduzione di calore data al polimero oltre a non dare la possibilità di analizzare visivamente lo stato di cura del polimero. Dopo alcune prove insoddisfacenti si è pensato, quindi, di lasciare un foro sul tappo per poter visionare l'espanso durante la schiumatura.

Il risultato è illustrato nell'immagine seguente, caratterizzato da una schiumatura simultanea di 16 pasticche da 20 mm di diametro e schiumate in uno stampo di alluminio con bordi in vetro.

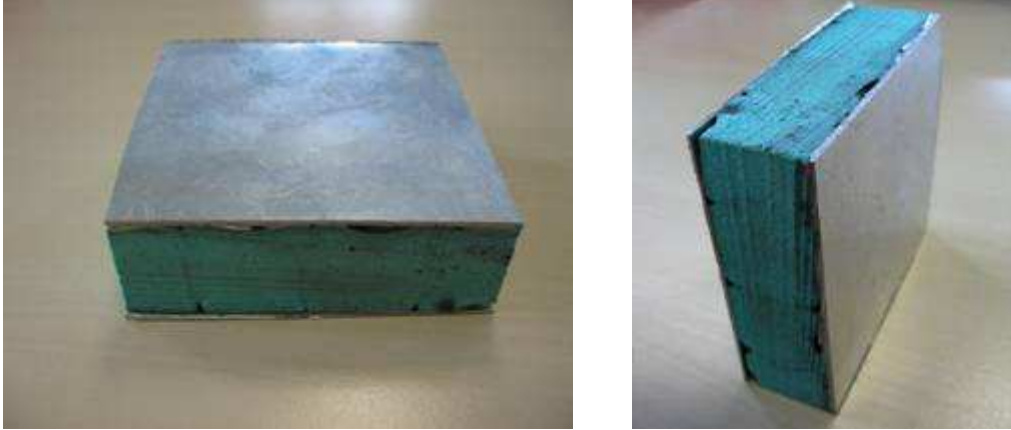


Fig. 184 Pannelli di schiuma di epossidica.

Allo stesso modo, è stato schiumato anche un pannello sandwich con l'eossi-poliestere metallizzata, utilizzando 4 pasticche di 50 mm di diametro con i parametri di processo ottimizzati attraverso la sperimentazione sui provini.



Fig. 185 Pannelli in schiuma di EP-PE.

6 Schiume metalliche

Le schiume metalliche sono una classe relativamente nuova di materiali che offrono un potenziale notevole per le loro peculiari caratteristiche di leggerezza, assorbimento energetico, isolamento termico, acustico ecc. Il principale vantaggio di una schiuma metallica non risiede tanto nell'essere un materiale che offre elevate caratteristiche meccaniche, ma che offre un compromesso tra leggerezza e caratteristiche reologiche.

Allo stato attuale le schiume metalliche sono state ampiamente studiate in letteratura tuttavia ad un elevato interesse dal punto di vista scientifico non corrisponde un'adeguata valorizzazione dal punto di vista industriale. Tale problematica non è però da attribuirsi al decremento delle caratteristiche meccaniche o dei possibili campi di applicazione, quanto alle tecnologie di produzione ancora troppo dispendiose per giustificare un impiego allargato.

Per le suddette ragioni il seguente lavoro si incentra sulla progettazione, realizzazione e sperimentazione di metodi innovativi per la produzione di schiume di alluminio, focalizzando l'attenzione come primo obiettivo non sull'ottenimento di schiume metalliche competitive a livello di prestazioni esibite, ma che abbiano come caratteristica principale il bassissimo impatto economico in fase di produzione.

Il seguente lavoro, offre due differenti metodologie per la creazione di schiume metalliche: la prima strada intrapresa è quella di colare per gravità il fuso d'alluminio all'interno di un gorgogliatore preventivamente riempito di truciolo che sotto l'azione di un flusso d'aria fredda multi direzionale proveniente dal basso, porti alla realizzazione del solido cellulare. La seconda, invece, consiste nel riempire una forma preriscaldata con materiale solubile in acqua e con elevato punto di fusione (tipicamente NaCl) in modo tale da costringere l'alluminio fuso, sotto l'effetto della pressione esercitata da una massa calibrata, ad infiltrarsi negli spazi interstiziali tra i cristalli del materiale solubile.

La prima metodologia utilizzata presenta maggiori difficoltà a livello tecnologico in quanto le leghe comunemente usate in fonderia e nella pressofusione (AlSi) sono molto fluide e possono dare problemi durante la fase di stabilizzazione delle bolle. Per ovviare a tale problema, quindi, è necessario arricchire il fuso con agenti che accrescano la stabilità delle bolle modificando però la qualità del prodotto finale e innalzando anche i costi di produzione.

Per quanto invece riguarda la produzione di schiume con il sale, tale tecnologia permette di ottenere schiume metalliche al più basso costo possibile e con un macchinario

di facile progettazione e fortemente automatizzabile. L'utilizzo di diverse granulometrie di NaCl permette, inoltre, di ottenere schiume con porosità differenti offrendo un ulteriore vantaggio in termini di flessibilità del processo. Infatti, con questo metodo di produzione è possibile ottenere prodotti differenti con lo stesso macchinario e con i medesimi parametri di processo.

6.1 Schiumatura con gorgogliatore

6.1.1 L'apparato sperimentale



Fig. 186 Il disegno cad del gorgogliatore progettato.

Il gorgogliatore è l'apparecchio sperimentale progettato e realizzato appositamente per portare avanti il ramo della sperimentazione riguardante la schiumatura dell'alluminio con l'utilizzo di materiale da riciclo (truciolo d'alluminio) unito alle tecniche classiche di fonderia.

L'apparato è stato realizzato utilizzando un acciaio 1040 materiale più idoneo per l'utilizzo in questione. Per le sue caratteristiche metallurgiche non subisce alterazioni tra una prova e l'altra né tantomeno a contatto con il fuso d'alluminio subisce alterazioni tali da modificarne la struttura.

Come visibile in figura, la sua struttura è costituita da una parte inferiore (il piedistallo) che ha la funzione di diffusore e una parte superiore nel quale avviene la formazione della schiuma. Per quanto riguarda il piedistallo sulla sua base è posto un

attacco rapido per il collegamento alla linea che porta l'aria compressa atta alla formazione delle bolle nonché al raffreddamento del fuso; sulla sommità ha una flangia circolare forata per il collegamento con la parte superiore. Nella cavità della suddetta flangia trova alloggiamento un setto poroso e nell'interfaccia tra parte inferiore e superiore del macchinario in una cava circolare sulla flangia trova spazio il distributore di flusso una rete metallica tessuta. La parte superiore, invece, è il gorgogliatore vero e proprio.

6.1.2 La realizzazione del gorgogliatore

Per realizzare il gorgogliatore è stato utilizzato un tubo d'acciaio 1040 di 48 mm di diametro esterno spesso 4 mm e un pieno d'acciaio 1040 di 80 mm di diametro. Infine per la realizzazione dei piedi sono state utilizzate delle bacchette dello stesso materiale di 10 mm di diametro.

La prima operazione è stata il taglio a misura dei semilavorati con la sega a nastro: 100 mm di tubo da 48 mm, 15 mm di pieno da 80 mm. La fase successiva è stata la preparazione dei semilavorati, attraverso una tornitura interna del pieno per usarlo come flangia, fino a praticargli un foro di 40 mm di diametro; la flangia è stata anche tornita sulla sua faccia inferiore per creare l'elemento di centraggio con la base dell'apparato. Infine i due componenti sono stati uniti con una saldatura ad elettrodo rivestito.



Fig. 187 La colonna che ospita il fuso riprodotta con il cad.

Il diffusore (con piedistallo)

La prima operazione è stata il taglio a misura dei semilavorati con la sega a nastro: due dischi di 8mm e 15 mm dal pieno da 80 mm e 40 mm di tubo da 48mm. La fase successiva è stata la preparazione dei semilavorati consistita nel tornire il disco di spessore 15 mm fino a praticargli un foro di 40 mm di diametro per utilizzarlo come flangia di collegamento alla parte superiore. Con il tornio su di essa è stata praticata anche l'indentazione atta al centraggio con la parte superiore. Nel disco da 8 mm invece è stato praticato un foro da 12 mm per alloggiare successivamente l'attacco rapido per il circuito dell'aria. La flangia, il tubo e il disco sono stati poi uniti mediante saldatura con elettrodi rivestiti. Sul disco inferiore sono state collegate mediante saldatura con elettrodo rivestito le zampe del piedistallo.



Fig. 188 La base che include il diffusore riprodotta al cad.

Setto poroso e distributore di flusso

IL setto poroso trova alloggiamento nella parte inferiore ed è costituito da: una rete d'acciaio inox intrecciata ed il distributore di flusso, una rete d'acciaio tessuta che trova alloggiamento in una cava sulle flange.

Ripartitore di flusso

Durante la sperimentazione si è evidenziata la necessità di ripartire in maniera discreta il flusso, è stato quindi creato un ripartitore di flusso per penta-partirlo. Il materiale con cui è stato creato tale ripartitore è alluminio assemblato nei suoi diversi componenti, preparati al tornio, con l'ausilio di una resina polimerica.



Fig. 189 Ripartitore di flusso servito nella terza campagna sperimentale riprodotto al cad.

6.1.3 La Schiumatura

La sperimentazione che prevede l'utilizzo del gorgogliatore, segue come detto i metodi della fonderia classica nel caso specifico la colata per gravità.

Preparazione dell'apparato sperimentale

La sperimentazione ha seguito una serie di passi fondamentali. Il primo passo è l'accensione del forno che servirà per fondere l'alluminio per ciascuna prova, la seconda operazione è il collocamento del setto poroso e del separatore di flusso all'interno della base dell'apparato sperimentale; si prosegue, quindi, con il collegamento della base del gorgogliatore alla linea dell'aria compressa con l'interposizione di una valvola e un

barometro (a tubo di Buordon) che permettono di gestire la pressione del flusso. Dopo aver collegato la parte superiore dell'apparato (quella che conterrà il fuso) alla parte inferiore mediante collegamenti filettati si predispose un tubo d'alluminio esterno 40 mm spessore 1 mm da inserire nella colonna del gorgogliatore come camicia per non permettere il contatto tra fuso d'alluminio e l'acciaio che comporterebbe un'estrazione della schiuma ben più complicata. Infine, il tubo di alluminio viene riempito con truciolo d'alluminio al fine di aumentare le turbolenze del flusso d'aria.

Descrizione della prova: Ciascuna prova di schiumatura, consiste nel fondere nel forno a 700°C circa in un crogiolo di grafite, 200 g. circa di alluminio da fonderia; l'alluminio, una volta fuso, viene versato nel gorgogliatore precedentemente preparato come sopra descritto così da inglobare il truciolo presente e solidificare sotto l'effetto dell'aria proveniente dal diffusore.



Fig. 190 Il gorgogliatore pronto alla colata.

Parametri di controllo: i parametri modificati nel corso delle prove di schiumatura sono stati:

- la quantità in peso dell'alluminio tra 100 e 200 g
- gli elementi di lega da aggiungere al bagno fuso per modificarne le caratteristiche metallurgiche in particolare SiC e Al_2O_3
- la pressione dell'aria insufflata tra 0,25 e 2,5 bar
- la tipologia di immissione dell'aria nel gorgogliatore tramite diffusore o tramite separatore di flusso

- la presenza o meno di elementi di riciclo preimmessi nel gorgogliatore.

La sperimentazione, che ha avuto come oggetto la creazione di schiume metalliche mediante l'utilizzo del gorgogliatore, può essere suddivisa in tre campagne sperimentali differenti, caratterizzate ciascuna dalla maggiore attenzione nei confronti di un particolare parametro di controllo.

6.1.4 Prima campagna sperimentale

Nella prima campagna sperimentale l'attenzione è stata posta su due parametri molto importanti: la presenza nel fuso di elementi di lega e la quantità di materiale da utilizzare per ciascun provino. La scelta di tali parametri nasce dalla necessità di voler aumentare la viscosità del metallo fuso in modo tale da ovviare problemi di stabilizzazione delle bolle che coalescono o salgono troppo velocemente in superficie. L'elemento di lega scelto per ovviare a tale problema nella prima parte di sperimentazione è stata l'allumina.

I parametri fissi per tutta la prima campagna sono stati: la pressione dell'aria fissata a 0.5 bar, il setto poroso e il distributore di flusso entrambi costituiti da una rete d'acciaio di cui il primo intrecciato e l'altro tessuto. Sul distributore di flusso è stata posta anche una lastra fine forata per ripartire ulteriormente l'aria.

La prima prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio senza l'utilizzo di elementi di lega aggiuntivi.

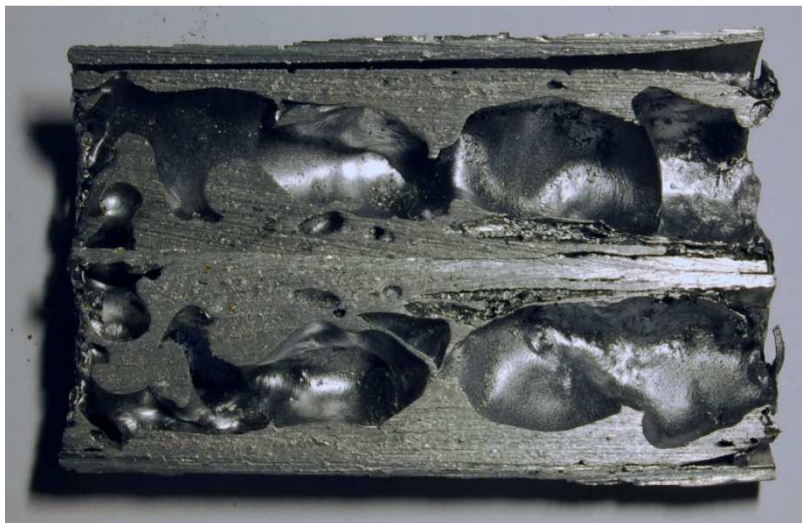


Fig. 191 Provino risultato della prima prova della prima campagna.

Come evidenziato dalla foto il primo tentativo di schiumatura con il gorgogliatore presenta una colonna d'aria intrappolata nel materiale solidificato con bolle grandi e centrate nella sezione del tubo. È evidente che le bolle non riescono a rimanere intatte ma coalescono.

La seconda prova è stata eseguita utilizzando 300 g di alluminio con l'aggiunta del 10% in peso di allumina come elemento di lega aggiuntivo.



Fig. 192 Provino risultato della seconda prova della prima campagna.

Come evidente in foto nella seconda prova nonostante la presenza dell'allumina in soluzione i problemi di coalescenza delle bolle sono stati anche maggiori che nel caso precedente a causa del materiale solidificatosi sulla base della colonna di gorgogliamento che ha ostruito la luce del flusso d'aria diminuendone la sezione di passaggio e aumentandone di conseguenza la pressione.

La terza prova è stata eseguita utilizzando 150 g di alluminio con l'aggiunta del 6% in peso di allumina come elemento di lega aggiuntivo.



Fig. 193 Provino risultato della terza prova della prima campagna.

Il provino risultato della terza prova presenta in maniera più evidente gli stessi grandi problemi di coalescenza delle bolle della seconda.

La quarta prova è stata eseguita utilizzando 50 g di alluminio con l'aggiunta del 6% in peso di allumina come elemento di lega aggiuntivo



Fig. 194 Provino risultato della quarta prova della prima campagna.

Come evidente dalla foto anche nella quarta prova la presenza dell'allumina non migliora i problemi di coalescenza delle bolle, in questo caso a causa di un abbassamento di pressione sul circuito, c'è anche la formazione di una parte massiva solidificata sulla base del provino che come nei casi precedenti ha portato ad un innalzamento della pressione del flusso.

La quinta prova è stata eseguita utilizzando 100 g di alluminio con l'aggiunta del 5% in peso di allumina come elemento di lega aggiuntivo anche in sospensione nella colonna. Il risultato ottenuto è del tutto simile al precedente.

I risultati della prima campagna hanno evidenziato una difficoltà sia nella stabilizzazione delle bolle che nella loro coalescenza. Gli elementi di lega utilizzati non hanno sortito gli effetti desiderati. Per questi motivi nella seconda campagna si utilizzeranno altri elementi di lega e si apporteranno modifiche anche ai parametri di processo.

6.1.5 Seconda campagna sperimentale

Nella seconda campagna di sperimentazione l'attenzione maggiore è stata posta sui parametri di processo al fine di evitare la coalescenza delle bolle. Per questo motivo sono state fatte variare la pressione dell'aria il tempo di permanenza sotto tale flusso, la quantità di truciolo presente e l'impiego di elementi di lega differenti dall'allumina. Questa scelta è stata effettuata perché in seguito alla prima campagna si è riscontrata la necessità di evitare che le bolle d'aria coalescano e formino una sola grande bolla. Come elemento di lega in questa seconda campagna è stato scelto il SiC (carburo di silicio) per le riconosciute proprietà di innalzamento della viscosità dell'alluminio fuso. I parametri mantenuti fissi sono stati: la quantità in peso dell'alluminio, la natura e disposizione del setto poroso, del distributore di flusso e della lastra fine deputata alla ripartizione ulteriore dell'aria.

La prima prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio con l'aggiunta del 7,5% in peso di SiC come elemento di lega aggiuntivo e una pressione del flusso di 0,5 bar.

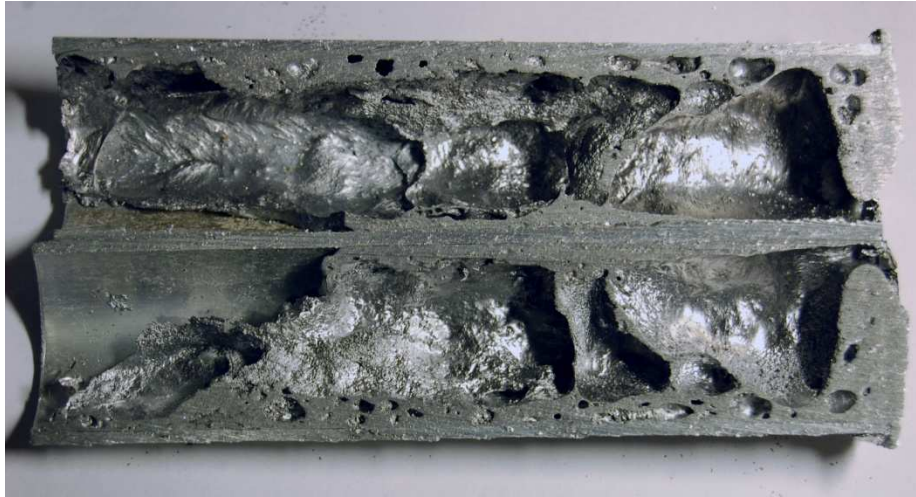


Fig. 195 Risultato della prima prova della seconda campagna.

Il risultato della prima prova non fa ben sperare neanche per l'utilizzo del SiC come elemento di lega in quanto la coalescenza delle bolle è un problema ancora riscontrabile così come la formazione del tappo massivo sul fondo.

La seconda prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio senza l'aggiunta di elementi di lega aggiuntivi, con la presenza di truciolo nella colonna e una pressione del flusso di 0,4 bar.



Fig. 196 Risultato della seconda prova della seconda campagna.

L'introduzione del truciolo nella colonna in questa prima occasione non ha sortito gli effetti voluti perché non si è creata turbolenza ma il truciolo è collassato con il calore del fuso. Le poche bolle presenti però iniziano ad essere più piccole.

La terza prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio senza l'aggiunta di elementi di lega aggiuntivi, con la presenza di truciolo nella colonna, una pressione del flusso di 0,5 bar e chiusura del flusso prima della fine della colata.



Fig. 197 Risultato della terza prova della seconda campagna.

Il provino in foto dimostra che la presenza del truciolo abbinata ad una pressione del flusso troppo bassa, non introduce turbolenze quindi non migliora né quantità né qualità delle bolle incluse nel fuso. Quando la pressione è troppo bassa si forma, come in precedenza già accaduto, un tappo di materiale pieno sul fondo del provino, in questo caso più evidente a causa dell'interruzione del flusso d'aria prima della completa solidificazione.

La quarta prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio con il 5% in peso di SiC come elemento di lega aggiuntivo, con la presenza di truciolo nella colonna e una pressione del flusso di 0,4 bar.



Fig. 198 Risultato della quarta prova della seconda campagna.

La quinta prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio senza l'aggiunta di elementi di lega aggiuntivi, senza presenza di truciolo nella colonna e con una pressione del flusso di 0.5 bar.



Fig. 199 Risultato della quinta prova della seconda campagna.

L'ultima prova della seconda campagna è fallita per colpa della presenza congiunta della bassa pressione e l'assenza di truciolo nella colonna.

Il problema più grande ancora esistente analizzando i risultati della seconda campagna, è che con i metodi adottati non si riesce ad evitare la coalescenza delle bolle, sono pertanto state precisate per la terza campagna sperimentale nuove modifiche ai parametri di processo e all'apparato sperimentale. L'utilizzo di elementi di lega per aumentare la viscosità, dimostratosi poco efficienti, vengono accantonati; infatti, pur modificando la viscosità, durante la fusione l'alluminio crea intorno al fuso una pellicola di ossido che non permette una corretta miscelazione prima della colata..

6.1.6 Terza campagna sperimentale

Nella terza campagna l'attenzione è stata incentrata sulla ripartizione discreta del flusso d'aria in quanto i problemi più grandi delle prime due campagne sono stati la coalescenza delle bolle sotto l'effetto di un getto di aria unidirezionale. Per aumentare l'inclusione delle bolle, quindi, si è proceduto nei primi due tentativi ad una multipartizione dell'aria direttamente nella colonna in cui viene colato il fuso mantenendo il setto poroso e il distributore di flusso. Successivamente si è proceduto alla sostituzione del setto poroso con un separatore di flusso in modo tale da pentapartire l'aria in ingresso nella colonna. Per aumentare le turbolenze all'interno della colonna e quindi anche la formazione delle bolle non si è rinunciato alla presenza del truciolo nella colonna.

I parametri di controllo su cui è stata focalizzata di più l'attenzione in questa terza campagna sono stati: la pressione dell'aria, l'effetto del ripartitore di flusso e la presenza del truciolo. I parametri mantenuti fissi, invece, sono stati: la quantità d'alluminio e l'assenza di elementi di lega.

La prima prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio, con la colonna quadripartita e una pressione del flusso di 0,8 bar.

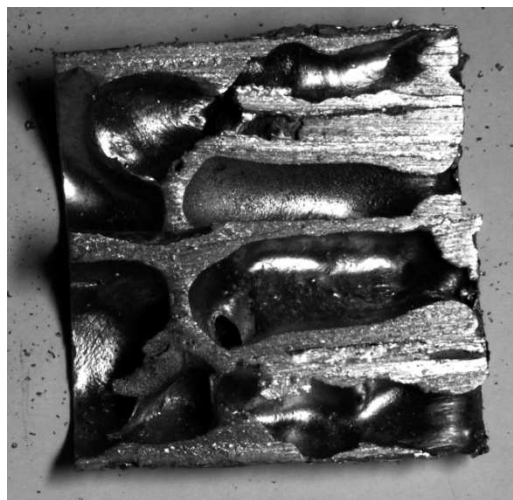


Fig. 200 Risultato della prima prova della terza campagna.

Il risultato della prima prova mostra come con l'introduzione dei setti di separazione nella colonna si moltiplicano le bolle presenti, le paratie però non diventano parte integrante del fuso prima della solidificazione.

La seconda prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio con la colonna divisa in otto settori e pressione del flusso di 0,8 bar.



Fig. 201 Risultato della seconda prova della terza campagna.

Dividere in otto parti la colonna non ha migliorato i risultati ottenuti con la quadripartizione della colonna; infatti, l'aria e il fuso non sono riusciti ad entrare in ciascuno dei settori circolari in cui la colonna è divisa dalle paratie.

La terza prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio, sostituendo al setto poroso il ripartitore di flusso e con una pressione del flusso pari a 0,75 bar.



Fig. 202 Risultato della terza prova della terza campagna.

La più grande modifica all'apparato sperimentale, quella del ripartitore di flusso utilizzata per la prima volta per realizzare il provino in figura, non sortisce da sola i risultati aspettati perché pur essendo cinque i punti da cui l'aria viene immessa nella colonna, le bolle d'aria coalescono formando un'unica colonna d'aria centrale.

La quarta prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio, sostituendo al setto poroso il ripartitore di flusso e con una pressione del flusso pari a 0,4 bar.

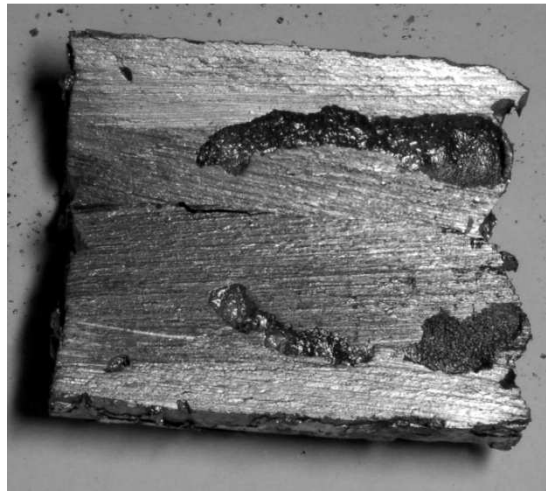


Fig. 203 Risultato della quarta prova della terza campagna.

L'abbassamento della pressione del flusso attuato in occasione della quarta prova per evitare quanto accaduto nella terza prova, forse troppo elevato, ha sortito l'effetto di non avere nessuna inclusione di bolle nel materiale solidificato.

La quinta prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio, sostituendo al setto poroso il ripartitore di flusso e con una pressione del flusso pari a 1.5 bar.



Fig. 204 Risultato della prima prova della terza campagna.

Sulla base delle due precedenti prove che hanno individuato gli estremi, utilizzando dei parametri intermedi si è ottenuto il provino in figura nel quale è riscontrabile la presenza di bolle incluse nel fuso, separate e di dimensioni non eccessive.

La sesta prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio, sostituendo al setto poroso il ripartitore di flusso, inserendo truciolo nella colonna e con una pressione del flusso pari a 2 bar.

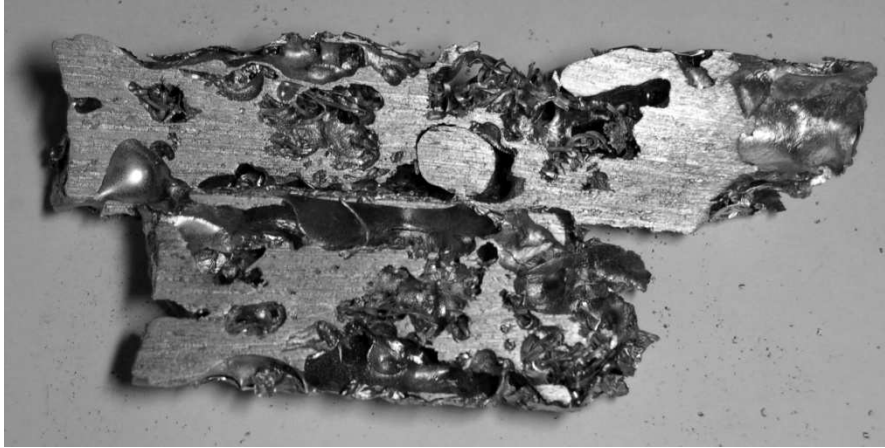


Fig. 205 Risultato della sesta prova della terza campagna.

Come evincibile dall'immagine del provino ottenuto nella sesta prova della terza campagna, grazie all'effetto combinato del ripartitore di flusso e della presenza del truciolo nella colonna, si notano molte bolle di piccole dimensioni come auspicato, non tutto il truciolo però è entrato a far parte del materiale solidificato rimanendo separato dal fuso.

La settima prova è stata eseguita utilizzando 200 g di alluminio, sostituendo al setto poroso il ripartitore di flusso 2,5 bar.

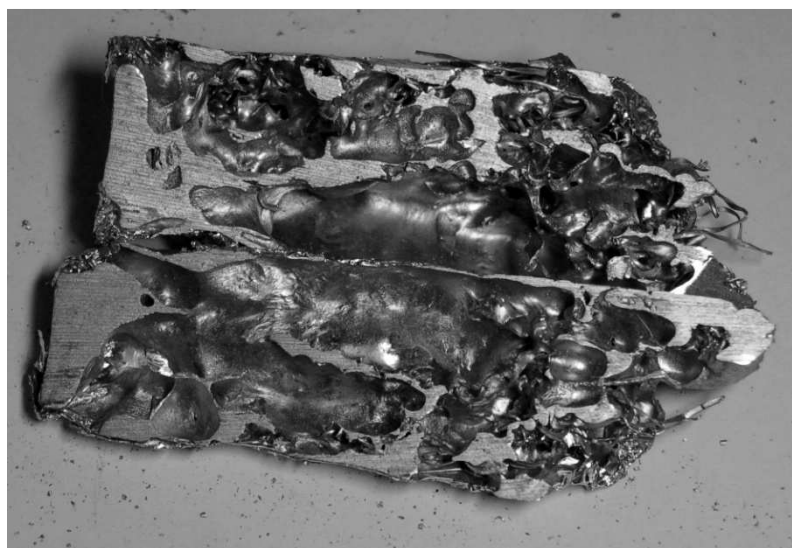


Fig. 206 Risultato della settima prova della terza campagna.

La settima e ultima prova ha implementato i buoni risultati ottenuti nella quinta e sesta prova con la sola calibrazione ottimale dei parametri di processo.

La produzione di schiume metalliche con il gorgogliatore, ha dato dei risultati soddisfacenti tranne che per la loro replicabilità. Le modifiche successive subite dall'apparato sperimentale unite all'esperienza proveniente dalle prime prove hanno permesso di ottenere dei solidi cellulari di modesta fattura. Le difficoltà riscontrate, sono state quelle già descritte dalla letteratura tecnica, quali la difficoltà di mantenere separate le bolle (evitare la coalescenza) e la successiva stabilizzazione ottenendo prodotti disomogenei e con un basso grado di porosità.

6.2 Schiumatura per infiltrazione in NaCl

6.2.1 Realizzazione dell'apparato sperimentale

Lo stampo d'acciaio e lo stantuffo sono gli unici apparati necessari alla seconda parte della sperimentazione, nella quale viene utilizzato il metodo per infiltrazione tra i cristalli di NaCl.

L'apparato sperimentale è costituito da una lastra spessa 5 mm 100x100 mm², un tubo interno 40 mm esterno 45 mm alto 100 mm e un cilindro pieno da 40 mm di diametro alto 100 mm tutti d'acciaio 1040.

Realizzazione

I componenti sono stati tagliati a misura con una sega a nastro. Gli elementi a simmetria cilindrica (stantuffo e cilindro) sono stati torniti per garantire che lo stantuffo non abbia giochi rispetto alla superficie interna del cilindro e non permetta indesiderate fuoriuscite di materiale.

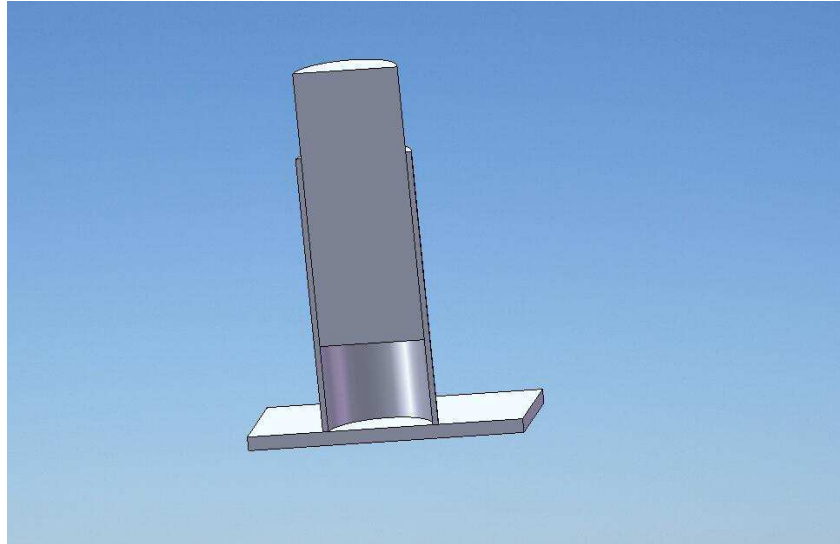


Fig. 207 Apparato per la schiumatura per infiltrazione riprodotto al cad.

La sperimentazione relativa al metodo per infiltrazione non utilizza la colata per gravità, ma sfrutta dei criteri innovativi.

Preparazione dell'apparato sperimentale: il primo passo è l'accensione del forno che servirà per preriscaldare lo stampo e lo stantuffo, per essiccare il sale dai residui di umidità ed, infine, per fondere l'alluminio. Lo stampo, lo stantuffo e il sale (NaCl) possono essere posti nel forno fin dalla sua accensione.

Descrizione della prova: si pone in forno a preriscaldare lo stampo, la lastra di base e lo stantuffo. In un altro contenitore viene messo in forno anche il sale ad essiccare. Raggiunta la temperatura desiderata, i 700° C, si toglie dal forno il sale e lo si separa in base alla granulometria attraverso setacci a granulometria variabile. Successivamente si riempie lo stampo preriscaldato con i cristalli di sale delle dimensioni scelte, si pone l'alluminio da fondere nello stampo sul letto di sale e si inserisce lo stantuffo preriscaldato a premere sui materiali sottostanti. Il tutto viene lasciato in forno fino a che l'alluminio, fondendo sotto il peso dello stantuffo calibrato, si infiltra negli spazi interstiziali.

Parametri di controllo: i parametri modificati nel corso delle prove sono stati:

- la quantità in peso dell'alluminio
- la granulometria del sale utilizzato
- il peso dello stantuffo calibrato

6.2.3 La Schiumatura

La sperimentazione, che ha avuto come oggetto la realizzazione di schiume con il metodo dell'infiltrazione, è caratterizzata dalla semplicità applicativa della stessa in quanto non esistono molti parametri su cui lavorare per ottenere i risultati voluti. La campagna sperimentale è stata una sola, così impostata: l'operazione preliminare per ciascuna prova è il preriscaldamento dello stampo e dello stantuffo nonché l'essiccazione del sale. Il sale, una volta essiccato, viene suddiviso in base alla granulometria con l'aiuto di setacci con fori calibrati [32-36-37-40].

I parametri variati sono stati quindi la granulometria del sale, la quantità di materiale e il peso dello stantuffo. Durante le prove è stata riscontrata l'insufficienza della sola forza peso dello stantuffo per garantire la completa infiltrazione dell'alluminio fuso tra i grani di sale ed è per questo che è stata variata di volta in volta la forza di pressione dello stantuffo con l'ausilio dell'applicazione di forze esterne.

La prima prova è stata effettuata utilizzando 100 g di alluminio, un sale con granulometria $> 2,1$ mm e lo stantuffo dal peso di 1,5 kg.



Fig. 208 Provino ottenuto con 100 g di alluminio e sale mesh > 2.1 mm stantuffo libero.

La seconda prova è stata effettuata utilizzando 150 g di alluminio, un sale con granulometria $> 2,1$ mm e lo stantuffo dal peso di 1,5 kg con l'aggiunta di un carico supplementare.



Provino ottenuto con 150 g di alluminio e sale mesh > 2.1 mm stantuffo caricato.

La terza prova è stata effettuata utilizzando 100 g di alluminio, un sale con granulometria > 1.1 mm e lo stantuffo dal peso di 1,5 kg



Fig. 209 Provino ottenuto con 100 g di alluminio e sale mesh > 1.1 mm stantuffo libero.

La quarta prova è stata effettuata utilizzando 150 g di alluminio, un sale con granulometria > 1,1 mm e lo stantuffo dal peso di 1,5 kg con l'aggiunta di un carico supplementare



Fig. 210 Provino ottenuto con 150 g di alluminio e sale mesh > 1.1 mm stantuffo caricato.

6.2.4 Test meccanici sulle schiume prodotte per infiltrazione

Allo scopo di analizzare le proprietà meccaniche della schiuma metallica ottenuta per infiltrazione, si è effettuata una prova di compressione su due provini di tale materiale. Per far questo si è dovuto tagliare la schiuma, al fine di ottenere delle superfici planari necessarie per la prova di compressione.

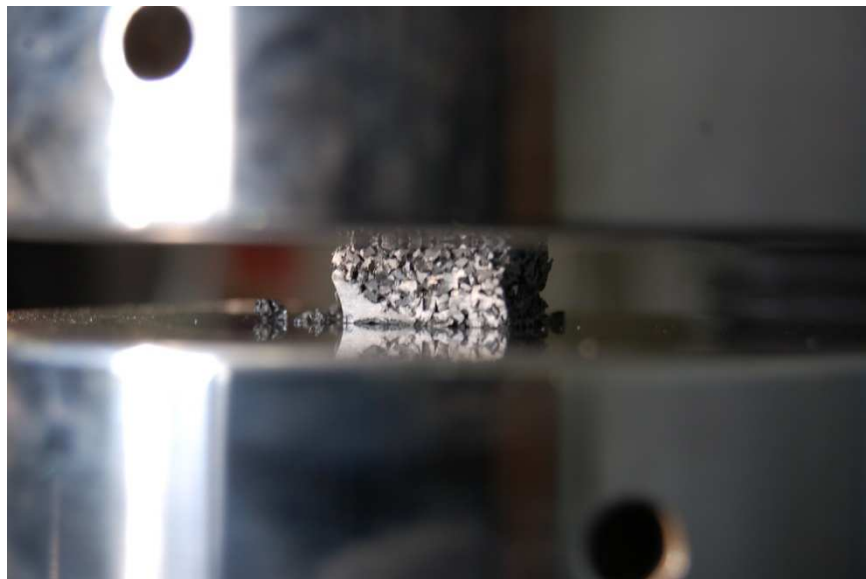


Fig. 211 Provino nella macchina di compressione.

Qui di seguito si riportano i parametri di lavoro della prova di compressione:

- precarico 10 N
- velocità di precarico 1 mm/min
- velocità di prova 1 mm/min

A seguito della prova di compressione si è proceduto alla analisi dei risultati ottenuti. Prima di tutto si è diagrammata la curva sforzo-deformazione, dopodiché, si sono estrapolati alcuni parametri importanti: energia assorbita, tensione di plateau e massima deformazione.

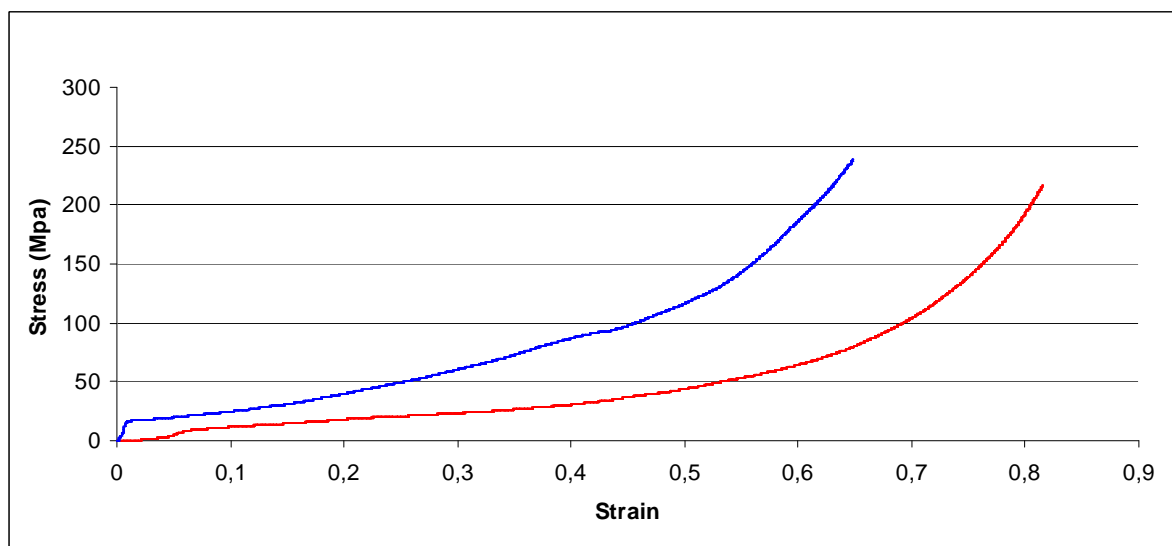


Fig. 212 Curva sforzo deformazione in rosso provino 1 in blu provino 2.

La curva uno (in rosso) è stata presa in considerazione fino al valore di strain pari a 0,4 e per essa è stato possibile calcolare sia il valore dell'energia assorbita che il valore della σ di plateau. Per ricavare l'energia assorbita dal provino si è operata un'integrazione della curva sforzo deformazione nella zona di plateau. Per ricavare la tensione media invece si è effettuata la media aritmetica dei valori assunti dalla tensione nella zona di plateau ottenendo un valore di 16,9 MPa.

La curva due (i blu), invece, presenta un plateau molto ristretto giustificato dal fatto che all'interno del provino testato è presente un'inclusione di materiale non schiumato (cluster), per esso pertanto non sarebbe significativo valutare l'energia assorbita ma si è lo stesso potuta calcolare la σ di plateau che è risultata essere pari a 18,8 MPa. Il

provino due per la presenza del cluster risulta essere più coriaceo, con un carico di plateau maggiore e una conseguente minore duttilità.

In entrambi i casi il materiale si è dimostrato particolarmente duttile con una tensione di plateau migliore di una corrispondente schiuma metallica a celle chiuse testata per confronto.

Con la schiuma metallica a celle chiuse utilizzata per il test comparativo, si è preparato un provino con facce planari adatto alla prova di compressione delle dimensioni di 21,05 x 28,7 x 13,95 mm³ e di densità pari a 0.35 gr/cm³ e, su di esso, si è effettuato il test di compressione dai risultati riportati nel grafico sottostante.

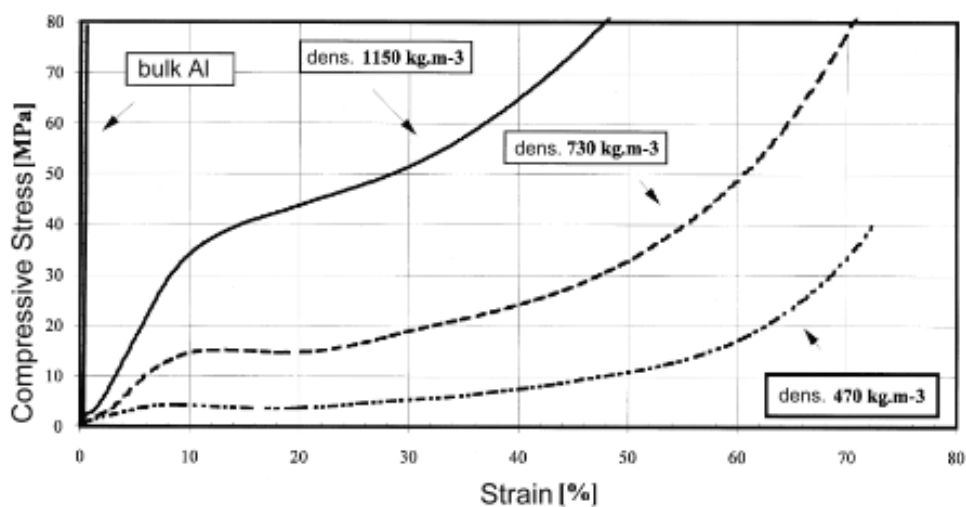


Fig. 213 Grafico sforzo-deformazione del provino di schiuma a celle chiuse.

Dal confronto dei diagrammi stress-strain delle due schiume metalliche, l'una a celle aperte prodotta dalla sperimentazione, l'altra a celle chiuse prodotta in Germania, si può notare come a fronte di una differenza di densità dimezzata a vantaggio della schiuma tedesca si ha un incremento della σ di plateau di tre ordini di grandezza. Inoltre la duttilità della schiuma prodotta dalla sperimentazione è maggiore e ciò corrisponde, come noto, ad una maggiore capacità d'assorbimento delle sollecitazioni di compressione.

A seconda dei campi d'applicazione la schiuma prodotta ha delle caratteristiche competitive. La seconda via intrapresa, quella dell'infiltrazione, ha dato da subito dei risultati che si allineano a quanto progettato nelle fasi preliminari della sperimentazione. Grazie alle caratteristiche di bassa viscosità del materiale da fonderia che ne hanno facilitato l'infiltrazione, le schiume metalliche a celle aperte ottenute con entrambe le granulometrie di sale, sono omogenee nella struttura e non presentano difetti. La

replicabilità dei risultati è ottima e la sperimentazione è pronta per essere portata avanti e applicata a campi d'utilizzo specifici.

In conclusione la schiumatura per infiltrazione in NaCl risulta essere, tra le due sperimentate, la tecnologia migliore in quanto a semplicità dell'apparato sperimentale, economicità del processo e ripetibilità dei risultati ottenuti. La schiuma a celle aperte presenta inoltre delle proprietà meccaniche comparabili alle proprietà meccaniche di una schiuma a celle chiuse di uguale densità, ciò implica la possibilità di utilizzo in applicazioni termostrutturali, non solo di conduzione del calore.

6.3 Piegatura laser di schiume metalliche

Negli ultimi 50 anni i metalli porosi e le schiume metalliche hanno guadagnato un crescente interesse nel mondo scientifico e industriale per le loro applicazioni nei più svariati settori. Numerosi studi sono stati fatti ed analizzati per produrre schiume metalliche a celle chiuse [52]. Recentemente numerosi sforzi sono stati fatti per ottimizzare le proprietà a compressione trazione e flessione delle schiume che hanno portato allo sviluppo di pannelli sandwich in schiuma di alluminio (AFS) caratterizzati da due skin esterne di alluminio al cui interno è attaccata l'AFS prodotta con diverse tecnologie. In particolare la skin può essere unita alla struttura cellulare mediante tecniche in-situ ed ex-situ [53].

Una delle più grandi problematiche nelle schiume metalliche riguarda la possibilità di produrre schiume di alluminio con una forma prossima alla forma finale del pezzo per parti anche di grandi dimensioni. Per questo motivo sono stati studiati in letteratura molti metodi per produrre schiume tra le quali va sicuramente citato quello che prevede l'utilizzo di polvere di alluminio e un agente schiumante. In tale tipologia di processo la polvere è compattata con una pressa a freddo per ottenere billette per il successivo processo di estrusione. Le billette rappresentano il materiale precursore necessario per il processo di schiumatura che avviene all'interno di uno stampo di acciaio di forma prossima a quella del prodotto finale. Ovviamente tale processo richiede un fortissimo investimento negli stampi da schiumatura e nelle attrezzature necessarie, ma riduce drasticamente i tempi di processo [54]. Un processo alternativo per produrre schiume di alluminio direttamente della forma desiderata, consiste nel produrre piccoli elementi schiumati e collegarli l'uno

all'altro in uno step successivo. Tale tipologia di processo è definito Advanced pore morphology (APM) [55-56]. Utilizzando questo metodo possono essere prodotti: parti in pura schiuma, schiume con strutture cellulari diverse e strutture sandwich. Esistono altri processi secondari per produrre schiume della forma desiderata come per esempio lo stampaggio [57], la forgiatura [58] o l'incremental forming [59]. In questi studi, è stata riposta una grande attenzione sui difetti che possono avvenire durante la formatura. Proprio queste considerazioni sono state soggette di discussione, sia durante il processo di fabbricazione sia sui pannelli AFS durante i test di piegatura [60-64].

I processi convenzionali di piegatura influenzano pesantemente le performance meccaniche dei pannelli AFS e la sfida riguardante la produzione di parti di forma complessa è ancora molto accesa. La possibilità di usare una sorgente laser per piegare pannelli AFS, è discussa nel seguente paragrafo. La piegatura laser è una tecnica di piegatura senza contatto che presenta notevoli vantaggi: non richiede forze esterne o stampi, può creare curvature anche molto complesse e il ritorno elastico è totalmente trascurabile.

Il meccanismo per piegare con il laser è basato sugli stress termici generati dalla sorgente sul pezzo. Considerando una lastra metallica, ci sono tre differenti meccanismi di piegatura: temperature gradient mechanism (TGM), buckling mechanism (BM) and upsetting mechanism (UM). Il TGM si verifica, quando lo spot del laser ha dimensioni paragonabili con lo spessore del materiale da piegare. Nel TGM, una veloce scansione laser lungo una linea, produce un gradiente di temperatura lungo lo spessore che si ripercuote sul pezzo con differenti espansioni termiche. Queste espansioni generano stress di compressione sulla superficie processata dal laser. Quando lo stress in temperatura raggiunge determinati valori si verifica una deformazione plastica legata al sconfinamento della zona calda intorno al materiale freddo circostante. Una volta che il laser ha finito il processo il materiale raffredda, ma le deformazioni plastiche non possono essere recuperate, di conseguenza la lamiera si piega intorno alla linea di scansione verso la sorgente laser.

Nel BM il diametro dello spot è molto più grande dello spessore, di conseguenza non esiste più un gradiente di temperatura lungo lo spessore, ma si trova tutto alla medesima temperatura. L'espansione dell'area scaldata, è impedita dal materiale circostante e si verifica il fenomeno del buckling. Come risultato la piastra si piega in una delle due direzioni. Nell'UM si utilizzano le stesse condizioni del buckling, ma in questo caso l'area scaldata è molto più piccola dello spessore (lo spessore è molto grande). La

geometria della piastra fa sì che il momento d'inerzia aumenti notevolmente prevenendo il buckling. Anche in questo caso, la zona non processata vincola le espansioni termiche ma tale fenomeno si verifica costantemente lungo tutto lo spessore. Il materiale nella zona calda non potendo allungarsi aumenta di spessore, e durante il raffreddamento la parte esposta al fascio contrae prima della parte inferiore piegando il pezzo nella direzione del laser. Infine la combinazione di TGM e UM è conosciuta anche come coupling mechanism (CM) [65].

Da quanto si legge nella letteratura scientifica, il laser bending è stato sempre utilizzato solamente per piegare oggetti bulk, ma in questo studio viene mostrato come tale sorgente è capace di eseguire piegature anche su pannelli di schiuma di alluminio. Per questo motivo lo studio allarga i campi di applicazione del laser che fino ad oggi è generalmente usato per saldare [66] e per assistere alla schiumatura [67]. L'effetto dei parametri di processo e piegatura ad elevati valori di angolo (fino a 90 deg) sono stati analizzati su schiume con spessore di 10 mm effettuando scansioni su diverse linee per mostrare le grandi potenzialità del processo sulle schiume di alluminio [69].

6.3.1 Piegatura laser di schiume metalliche a celle chiuse

Per la sperimentazione sono state usate due schiume di alluminio commerciali Alulight AFS da 10 mm e 20 mm di spessore. Ogni pannello è caratterizzato da due skin di alluminio 6082 da 0.65 mm di spessore e un cuore di schiuma in AlSiMg. Osservando i due pannelli si nota subito che c'è una differenza tra le due skin (fig. 214a). In particolare se la skin superiore è molto liscia, quella inferiore mostra dei segni evidenti.

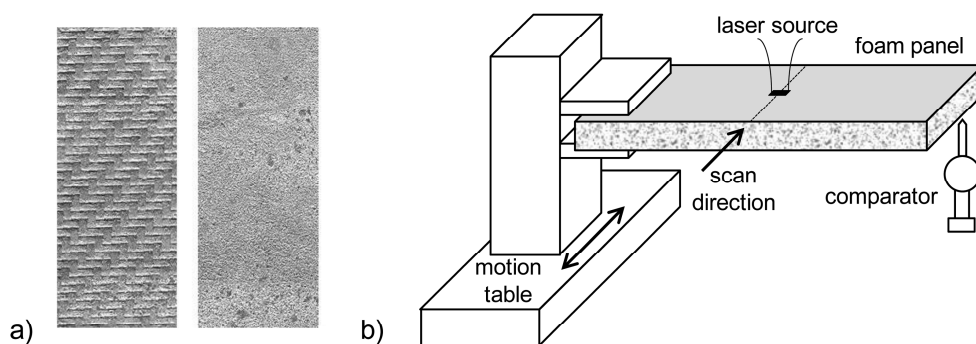


Fig. 214 (a) Aspetto delle due skin dell'AFS (b) Schema della piegatura laser.

Dai pannelli sono stati estratti campioni rettangolari con dimensioni: $100 \times 35 \times 10 \text{ mm}^3$ e $100 \times 35 \times 20 \text{ mm}^3$. La piegatura laser è stata eseguita utilizzando un laser da 1.5 kW (Rofin Sinar DL 015) e con una tavola di movimentazione controllata da computer. Il laser ha una lunghezza d'onda di 940 nm e uno spot rettangolare di $3.8 \times 1.2 \text{ mm}^2$ in condizione di focalizzazione che è strettamente legata a due fasci emessi a 750 W. Una lente di 63 mm è stata utilizzata per massimizzare la penetrazione. Questo laser è particolarmente efficace perché viene assorbito meglio dall'alluminio a differenza da un Nd-YAG o CO_2 . Durante la piegatura, la sorgente laser è focalizzata sulla superficie liscia. Per la fabbricazione dei provini piegati, la schiuma è attaccata alla tavola di movimentazione lungo il lato di 35 mm. I campioni sono stati passati sotto il laser nel mezzo, muovendo la tavola avanti e indietro. Lo spot laser ha il suo asse minore allineato con la direzione di scansione per aumentare la zona esposta al fascio. Ogni scansione è lunga 45 mm, 10 mm in più del pezzo; in questo modo il fenomeno della rampa dovuto all'accensione del laser viene evitato ed il fascio colpisce il pezzo già con la potenza desiderata evitando effetti transitori. Sono state eseguite un massimo di 100 o 150 passate per ogni campione in set di 10 passate consecutive. Dopo ogni set, il campione è lasciato raffreddare in aria per 2 minuti e l'angolo di piegatura è stato misurato valutando lo spostamento verticale del lato finale del campione libero di muoversi. Tale misurazione è stata fatta con un comparatore centesimale. Uno schema del setup di piegatura è mostrato in fig. 214b.

I pannelli di schiuma spessi 10 mm sono stati utilizzati per valutare l'effetto dei parametri di processo: potenza laser e velocità di scansione. Due velocità sono state analizzate 5 e 6 mm/s e tre valori di potenza 150, 200 e 250 W. Ogni campione è stato piegato per ogni combinazione di questi parametri fino a 150 passate.

I test di piegatura laser sono stati fatti anche sulla sola skin o sulla sola schiuma per valutare l'effetto dei singoli elementi. Entrambe le parti sono estratte dalle schiume spesse 20 mm utilizzando una sega manuale per metalli. Sono state quindi estratte skin di 1.5 mm di spessore e schiume di 9 mm. Questi campioni sono stati piegati al laser con una potenza di 150 W e una velocità di scansione di 6 mm/s; tale condizione è quella che offre i carichi termici più bassi per evitare il fenomeno della fusione sulla superficie della skin. Sono state inoltre eseguite 100 passate per entrambe le prove.

Per valutare l'effetto dello spessore delle schiume sulla piegatura è stata anche eseguita una prova sul pannello da 20 mm. In questo caso i parametri erano: 250 W, 100 passate e 6 mm/s.

Le due differenti skin sono state piegate al laser con i medesimi parametri di processo utilizzati per la schiuma da 20 mm per valutare se i due diversi aspetti superficiali potessero modificare i risultati.

Con le schiume spesse 10 mm è stato invece valutato l'effetto dell'utilizzo del gas di protezione del laser. Per questo motivo un provino è stato piegato a 250 W e 6 mm/s in assenza del flusso di azoto. In questo caso si verifica una prematura fusione della zona per cui si è arrivati ad un massimo di 80 passate prima dell'innesco della fusione.

Infine sono stati effettuati dei test per valutare il massimo angolo di piegatura ottenibile. Se le scansioni venissero eseguite sempre sulla stessa linea, inevitabilmente la schiuma formerà una crack nella zona non esposta al laser. Per questa ragione per ottenere angoli di 90 deg è necessario suddividere l'angolo totale su più linee. Dopo 5 set di 10 scansioni lo spot laser viene, quindi, mosso di 4 mm lungo la lunghezza della campione e si procede ad effettuare lo stesso numero di scansioni sulla nuova linea. Questa operazione è stata ripetuta per 15 linee fino a lavorare una superficie di 60 mm. Ogni scansione è stata eseguita a 200 W e 5 mm/s. Questi parametri sono stati scelti come compromesso tra alti valori di angolo ottenibile e basso numero di passate per evitare la fusione del materiale.

La capacità del laser di piegare pannelli AFS non è mai stata osservata in letteratura scientifica. Probabilmente la natura porosa di tali materiali ha spinto i ricercatori a pensare che il laser bending non fosse applicabile a tale tipologia di struttura. Invece, un'ottima capacità di piegatura è stata riscontrata e la struttura finale del pannello non mostra la rottura delle celle tipiche invece per piegature a freddo. In relazione al meccanismo di piegatura sicuramente è atteso il TGM in quanto lo spot laser ha dimensioni paragonabili allo spessore del pannello. Ad ogni modo la conduzione termica è molto alta grazie al forte effetto conduttivo della struttura porosa. Il BM può essere sicuramente escluso per la rigidità del pannello. Per quanto invece riguarda l'UM esso ha bisogno di una distribuzione uniforme di temperatura lungo lo spessore, che è impossibile considerando la struttura del pannello costituita da skin e core.

L'effetto della potenza del laser e della velocità di scansione sull'angolo di piegatura è studiato variando sperimentalmente i parametri di processo: l'angolo di piegatura aumenta all'aumentare della potenza e diminuisce all'aumentare della velocità. Infatti,

questi parametri determinano il tempo di accensione del fascio e quindi la quantità di calore trasferita al pezzo (fig. 215). Una fusione localizzata è osservata ai più alti valori di potenza sulla skin del pannello verso la fine della linea di scansione. Questo effetto è legato a fenomeni conduttivi di pre-riscaldamento della zona prima che il fascio arrivi. Tuttavia anche se viene raggiunta localmente la fusione, essa non inficia sull'angolo di piegatura. Per quanto riguarda l'angolo di piegatura, sembrerebbe che raggiunga un valore di plateau leggermente più basso a 6 mm/s (fig. 215a) con una potenza di 150 W. Per alte potenze, invece, l'angolo di piegatura continua sempre a crescere all'aumentare del numero di passate e nessun plateau è raggiunto (fig. 215 b e c). Tuttavia l'effetto della velocità di scansione è facilmente identificabile e mostrato in fig. 215d. Un massimo di 45 deg può essere raggiunto dopo 150 passate a 250 W e alla velocità di scansione di 5 mm/s.

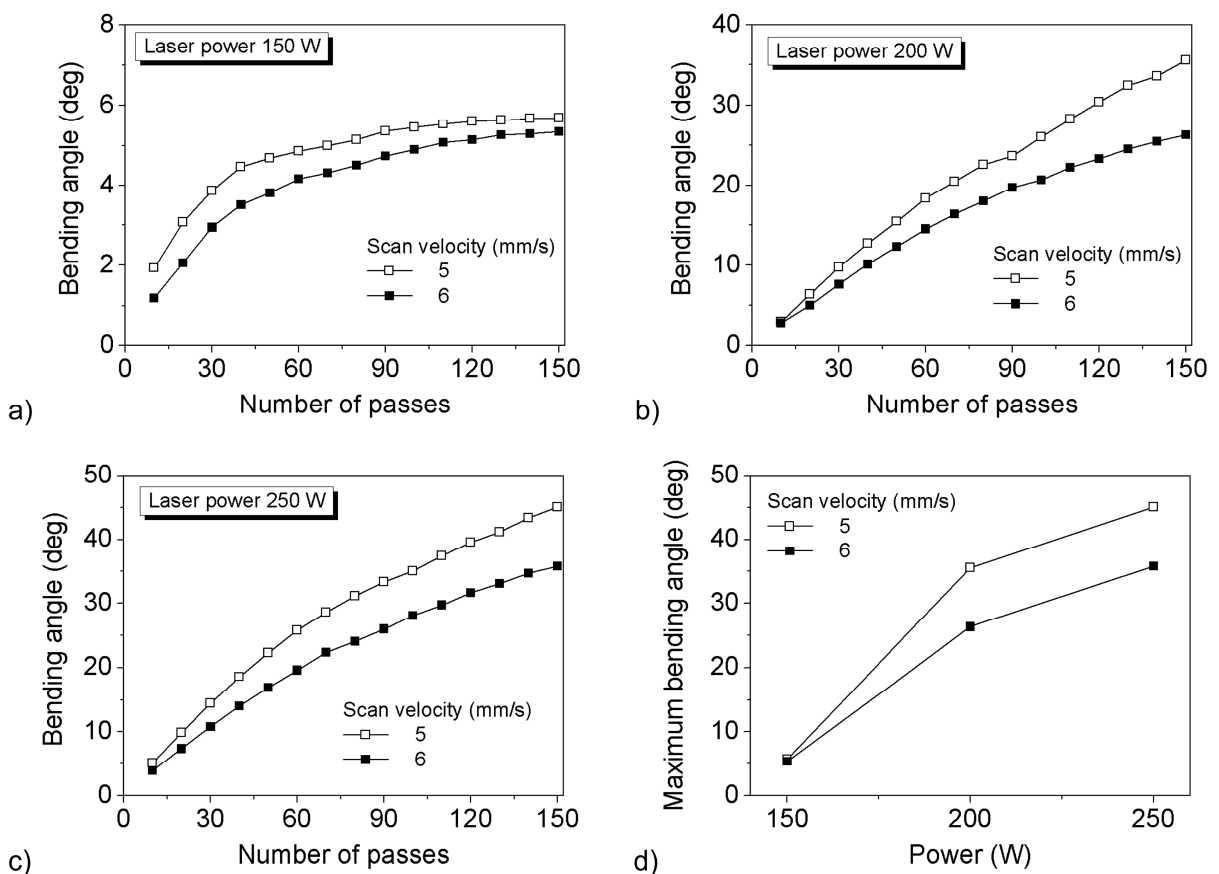


Fig. 215 Effetto della velocità di scansione sull'angolo di piegatura per le varie potenze laser: (a) 150 W, (b) 200 W, (c) 250 W. (d) Angolo massimo dopo 150 passate in funzione dei parametri di processo.

Tuttavia dei piccoli crack sono osservabili sulla skin del provino quando si superano angoli di 30 deg (200W 5 mm/s; 250W 5-6 mm/s) legato agli altissimi stress che si sviluppano nella zona. Durante la piegatura laser del pannello, la skin superiore permette

un miglior assorbimento del calore che risulta essere disperso e meno localizzato nella zona di piegatura. Al contrario la skin inferiore, che non è esposta al fascio, indurisce il campione e agisce da vincolo riducendo la piegatura. Tale irrigidimento della zona inferiore inficia pesantemente l'angolo di piegatura e ciò è ancora più evidente se si analizza l'effetto separato dello skin e del core (fig. 216a). Questo test è stato eseguito a 150 W e 6 mm/s per evitare la fusione del materiale dovuto al piccolo spessore della skin. Ma proprio grazie a questo valore molto basso di spessore, si raggiungono valori di piegatura nelle stesse condizioni di processo altissimi (70 deg).

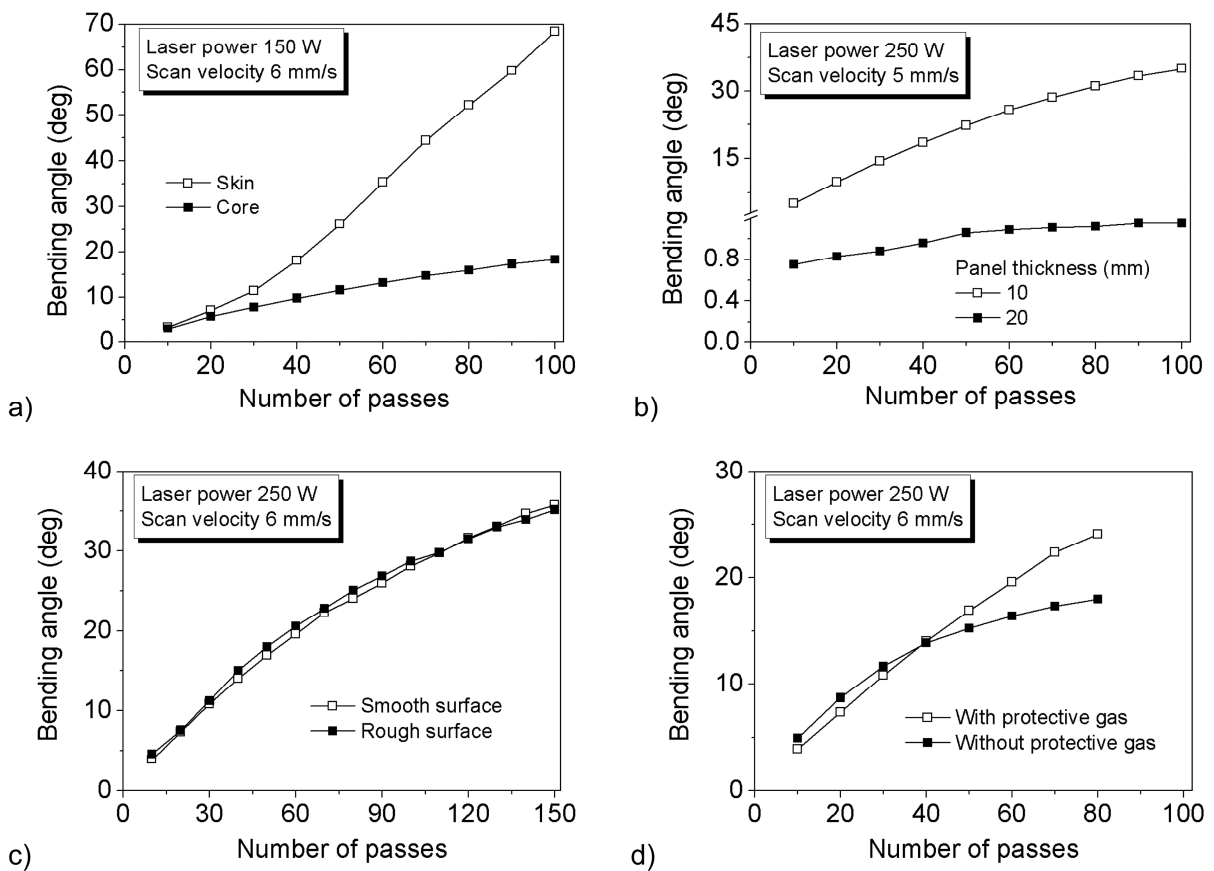


Fig. 216 Effetto dei parametric di processo sull'angolo di piegatura: (a) Piegatura dello skin e del core, (b) Effetto dello spessore, (c) Effetto dell'aspetto della skin, (d) Effetto del gas protettivo.

Il core invece raggiunge massimo i 18 deg (fig. 216a), mentre il pannello totale da 10 mm nelle stesse condizioni raggiunge massimo 5 deg dopo 100 passate. Questo risultato è particolarmente interessante mostrando la possibilità di piegare anche le strutture cellulari prive di skin. Anche in questo caso ci si aspetta che il meccanismo predominante sia il TGM: infatti, la struttura porosa aumenta la conduzione arrivando a scaldare in profonda penetrazione aumentando la zona esposta al fascio laser. Le grandi differenze

legate al massimo angolo di piegatura tra il core ed il pannello probabilmente dipendo da differenti effetti: la superficie sulla quale agisce il fascio, l'effetto della skin opposta al fascio, le piccole differenze di spessore dei campioni. Il valore massimo dell'angolo di piegatura è fortemente dipendente dallo spessore del pannello come riportato in fig. 216b. Raddoppiando lo spessore si raggiunge un angolo massimo 30 volte inferiore a parità del numero di passate. Questo effetto è dovuto all'inadeguatezza del laser a scaldare zone molto in profondità. Per questo motivo la potenza è così bassa da non riuscire a innescare i meccanismi di piegatura. Considerando gli altri parametri di processo con particolare riguardo all'aspetto superficie delle due skin (superiore ed inferiore) sembrerebbe che esse non influenzino l'angolo di piegatura. Questo è dovuto al fatto che, le proprietà delle skin non solo molto differenti e non influenzano in maniera rilevante l'assorbimento e la focalizzazione del laser. Al contrario l'effetto del gas protettivo è molto rilevante ed è graficato in fig. 216d; in assenza di flusso di azoto la zona sottoposta al fascio raggiunge valori altissimi di temperatura in quanto non è costantemente raffreddata, causando la fusione del materiale e riducendo l'efficienza della piegatura. Come mostrato in fig. 217d l'area fusa inizia alla fine della zona di scansione per l'effetto legato alla pre-riscaldamento per conduzione.

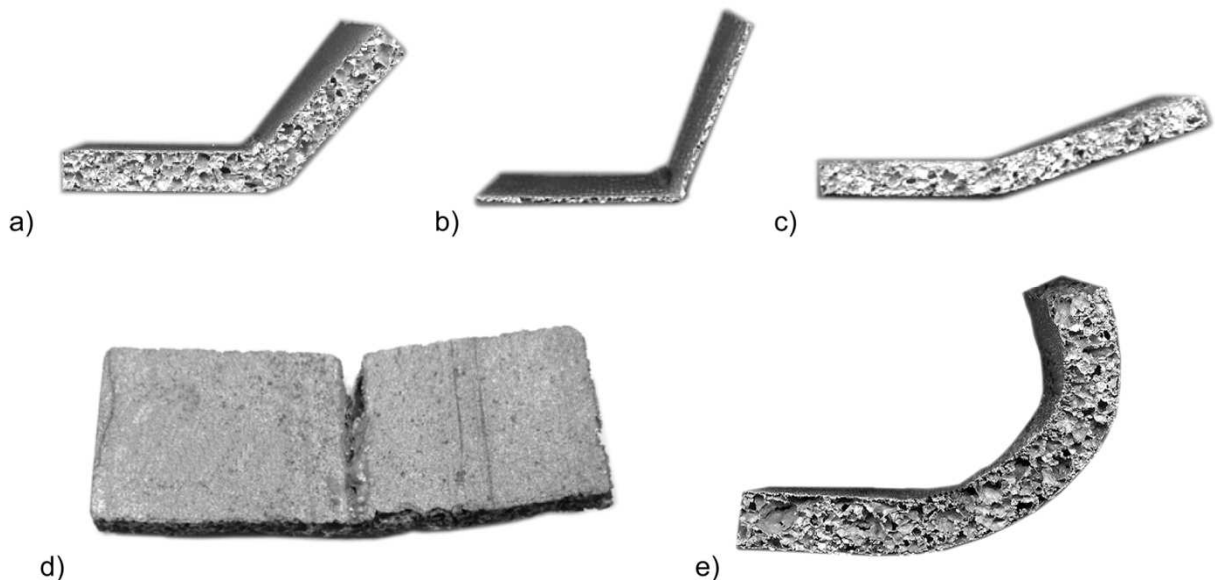


Fig. 217 Aspetto dei campioni alla fine del processo laser: (a) Massima piegatura raggiungibile (250 W, 5 mm/s); (b) skin e (c) core; (d) fusione della zona dovuto all'assenza del gas protettivo; (e) Esempio di altissimi angoli di piegatura.

La fusione del materiale sulla skin superiore ed i crack su quella inferiore sono i problemi principali del processo di piegatura. Per risolvere il problema relativo alla fusione è necessario, quindi, usare il gas protettivo ed un'ottima combinazione di parametri di processo; mentre per evitare i crack raggiungendo alti valori di piegatura è possibile effettuare la scansione su diverse linee di scansione come mostrato in fig. 217e. In questo modo non sono stati riscontrati crack, lo spessore del pannello rimane pressoché inalterato ed, allo stesso tempo, si può ottenere una curvatura più regolare.

In conclusione osservando le fig. 217a, b, c ed e, è possibile notare una variazione di angolo di piegatura lungo la linea di scansione; questo effetto è conosciuto come effetto di bordo. Tale effetto è già noto nella letteratura scientifica ed approfonditamente indagato sulle piastre e può essere ridotto controllando attentamente i parametri di processo come ad esempio variando la velocità di scansione in modo appropriato [70].

6.3.2 Piegatura laser di schiume metalliche a celle aperte

Qualsiasi schiuma metallica di alluminio a celle aperte può essere prodotta con dimensioni delle celle variabili. Generalmente viene usata una schiuma polimerica come forma iniziale, poco costosa e con dimensioni delle celle variabili a seconda dei parametri di processo. La forma base polimerica viene usata come stampo per processi a cera persa o colata in pressione. La densità relativa e la dimensione delle celle del pezzo schiumato dipende fortemente dalla forma del prepolimero. Generalmente una schiuma di nickel a celle aperte è usata per produrre elettrodi o collettori metallo-metallo per batterie [71]. Per quanto riguarda invece le schiume di alluminio, esse possono essere usate per costruire scambiatori di calore compatti per raffreddamenti successivi [72]. E' stato osservato che l'efficienza dello scambio termico di una schiuma di alluminio può generare una resistenza termica due o tre ordini di grandezza più bassi di uno scambiatore convenzionale non in schiuma a parità di portata [73]. Tuttavia in questo studio gli scambiatori sono stati prodotti tagliando una schiuma di alluminio a celle aperte della dimensione voluta, che ha come risultato una semplice piastra in schiuma per scambiatori. Generalmente però le geometrie per gli scambiatori non sono di forme semplici e regolari e richiedono quindi schiume tagliate in modo più complesso alzando molto i costi di produzione. Inoltre le schiume di alluminio risultano essere molto più fragili e mostrano buone deformazioni solo in

compressione. Per migliorare la formatura, è importante trovare nuove tecnologie di produzione che permettano di ottenere schiume della forma già voluta indipendentemente dalla complessità mantenendo le caratteristiche volute.

La formatura delle schiume di alluminio è una sfida molto complessa. Generalmente i test di compressione sono usati per studiare il meccanismo di deformazione delle schiume sotto carico. Il materiale più utilizzato generalmente è il 6101-T6 alluminio (Al-Mg-Si) prodotto da Erg sotto il nome di Duocel. Questa schiuma viene prodotta infiltrando la schiuma a celle aperte di poliuretano con un materiale resistente al calore, successivamente si rimuove il poliuretano portando il sistema in temperatura versando all'interno della forma l'alluminio fuso e rimuovendo successivamente il materiale resistente al calore con procedure meccaniche. Andrews et al. [74] hanno studiato i risultati sperimentali di test di compressione e di trazione con quelli ottenuti da modelli di solidi cellulari relativi al Duocel, osservando che la rottura della schiuma a compressione si innesca tra la superficie esterna e il corpo della schiuma per la natura duttile del 6101.T6. Lo stress di plateau a compressione è circa costante fino alla fase di densificazione (oltre il 50% di strain), a differenza dai test di trazione dove lo strain raggiunge massimo l'1.5%. Harte et al. [75] analizzarono, invece, lo studio a fatica delle schiume a celle chiuse in alluminio della Alporas con quelle a celle aperte della Duocel, notando che le prime sono molto più resistenti a sollecitazioni meccaniche, mentre le seconde hanno una più uniforme microstruttura. Analizzando in compressione le Duocel a differenti densità e morfologia Nieh et al. [76] osservarono, invece, che la densità è la variabile principale per valutare il modulo della schiuma e lo snervamento. Inoltre, osservarono sperimentalmente che la dimensione delle celle non influenza pesantemente le caratteristiche della schiuma rispetto alla forma della cella che invece ha un pesante effetto sulle caratteristiche finali. I meccanismi e la meccanica della deformazione a compressione sono stati successivamente analizzati da Zhou et al. [77] che conclusero che la deformazione plastica è il meccanismo dominante nella piegatura. Zhou et Soboyejo [78] osservarono, inoltre, che la ricottura della schiuma riduceva sensibilmente la rigidità, ma il rapporto tra il limite di resistenza a fatica e la rigidità aumenta al diminuire della rigidità. Più recentemente, Jang e Kyriakides [79] hanno studiato l'evoluzione delle rotture in una schiuma a celle aperte sotto sollecitazioni di compressione a basse velocità usando raggi X. Hanno osservato che la risposta della schiuma all'inizio è lineare fino al raggiungere un carico limite dove incomincia un plateau molto esteso. Ad alti livelli di strain 55%, il carico

ricomincia ad aumentare per la densificazione; oltre questo punto, quindi, le celle collassato localmente lungo piani orizzontali che interessano tutto il campione.

Le schiume di alluminio a celle aperte mostrano un comportamento duttile sotto sollecitazioni di compressione e i meccanismi di deformazione sono stati ampiamente studiati. Tuttavia in un processo manifatturiero, la compressione può essere utilizzata per ridurre la dimensione delle celle incrementando la densità della schiuma. Per quanto invece riguarda la piegatura è necessario dare una curvatura al pannello che genererà sicuramente dei crack per le tensioni di trazione all'estradosso.

Poiché le schiume a celle aperte mostrano un comportamento fragile a trazione, la formatura di questa classe di materiali non è mai stata presa in esame. Tuttavia, per deformare un pezzo possono essere utilizzate tecniche differenti rispetto a quella della semplice deformazione meccanica. Questo è il caso, per esempio, del laser forming dove cicli termici non lineari producono stress termici e deformazioni plastiche [80]. A discapito delle piegature meccaniche, questo processo non richiede attrezzature supplementari o forze esterne rendendo possibile la piegatura di materiali fragili.

Due schiume a celle aperte di alluminio sono state utilizzate nella sperimentazione. Le schiume sono disponibili in commercio dalla m-pore GmbH; lo stress di plateau e lo strain dipendono fortemente dagli elementi di lega [81]. Nel caso dell'AlSi7Mg il quasi statico stress di plateau incrementa di un fattore tre rispetto ad un Al99. Quindi, è atteso per questa schiuma una bassissima formabilità. I due pannelli sono spessi 10 mm ed hanno due differenti densità come mostrato in fig. 218. Inoltre la dimensione dei pori è molto differente e nella seguente trattazione saranno definiti per piccoli pori una dimensione media di 1.5 mm mentre grandi pori quelli oltre i 2 mm. Analizzando il grafico si può notare come le densità siano rispettivamente 0.21 e 0.25 g/cm³.

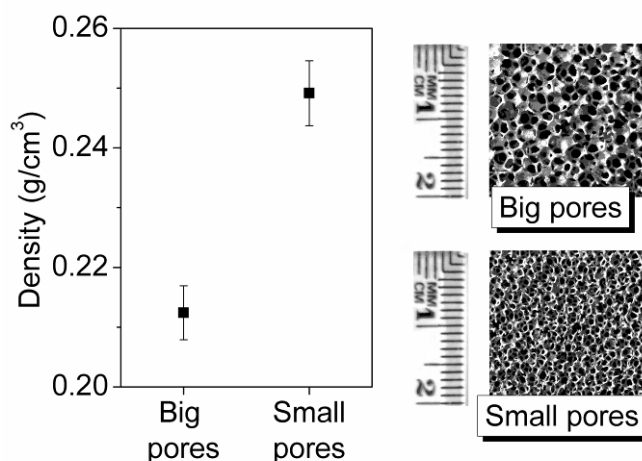


Fig. 218 Densità e aspetto delle due schiуме.

I provini sono stati tagliati a rettangolo con dimensione 100x35x10 mm³. Per mostrare il tipico comportamento fragile di tali schiуме durante le formature convenzionali, è stato prima eseguito un test di piegatura meccanico. Il test è stato effettuato su entrambi i provini per valutare il massimo angolo di piegatura prima del crack all'estradosso. La prova è stata eseguita attraverso una macchina universale per prove meccaniche (MTS Alliance RT/50), utilizzando il metodo della flessione a tre punti. Il punzone superiore agente sulla parte centrale della schiума è un cilindro di 60 mm per meglio distribuire la pressione di piegatura su tutta la superficie del provino evitando che la schiума collassi puntualmente in alcune zone. E' stata usata una velocità di 1 mm/min con una distanza tra gli appoggi di 80 mm. Come mostrato in fig. 219, sono stati ottenuti angoli di piegatura massimi di 10 e 23 deg per grandi e piccoli pori rispettivamente.

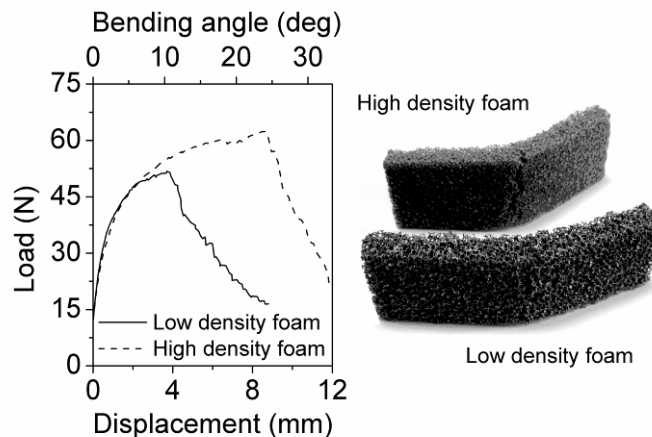


Fig. 219 Piegatura meccaniche delle schiуме e aspetto dei crack all'estradosso.

Una volta raggiunto il carico massimo, un crack trasversale è visibile all'estradosso e si propaga lungo tutto il campione. Un miglior andamento è visibile per le schiуме ad alta densità in termini di resistenza e duttilità, tuttavia il trend è molto simile e visibile nel primo tratto di curva.

Il laser utilizzato per l'esecuzione delle piegature è lo stesso laser utilizzato nella sperimentazione sulle schiуме a celle chiuse e descritto nel capitolo precedente. Una versione schematica della metodologia di prova è rappresentata nella fig. 220. Durante la

piegatura il fascio laser è focalizzato sulla superficie superiore della schiuma. Per la fabbricazione di tutti i provini piegati, i campioni sono stati incastrati ad una tavola di movimentazione (CNC). I provini sono stati esposti al fascio nel mezzo muovendo la tavola avanti ed indietro sotto il laser. Anche in questo caso lo spot laser è stato posizionato in modo da avere l'asse minor allineato con la direzione di scansione per incrementare la zona riscaldata.

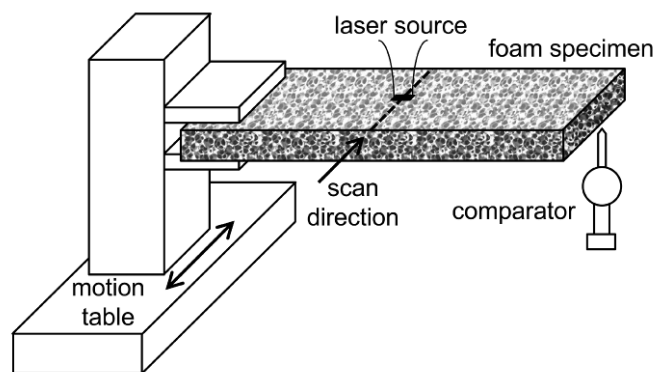


Fig. 220 Schema della piegatura laser

Ogni scansione laser è lunga 45 mm, 10 mm in più rispetto alle dimensioni dei provini per evitare l'effetto rampa collegata all'accensione e allo spegnimento del laser durante la prova. In questo modo è possibile assumere che la potenza resti pressoché costante durante tutto il processo. Durante la scansione è stato utilizzato azoto come gas protettivo. Due valori di potenza sono stati utilizzati 100 e 150 W e la velocità di scansione è stata fatta variare tra 4, 6 e 8 mm/s. Ogni campione è piegato per combinazione di questi parametri. La combinazione relativa alla massima potenza e alla minima velocità non è stata eseguita in quanto il campione presentava fusione sulla zona esposta al fascio riducendo l'efficienza della piegatura. Per ogni campione sono state fatte 150 scansioni divise in set da 10; dopo ogni set il provino è lasciato raffreddare in aria per 2 min. e l'angolo di piegatura è misurato per mezzo di un comparatore. Infine, è stata valutata la possibilità di dividere l'angolo di piegatura totale su più linee di piegatura; in particolare dopo ogni set di 10 scansioni, lo spot laser viene spostato di 4 mm lungo la lunghezza del provino per il successivo set. Tale procedura è ripetuta 15 volte lavorando quindi una zona di 60 mm (4 mm per 15 scansioni). Ogni scansione è stata fatta con una potenza costante di 100 W ed una velocità di 4 mm/s; la scelta di questa combinazione è fatta sulla base di

un compromesso al fine di ottenere alti angoli di piegatura in poco tempo, evitando la fusione.

Le fig. 221 e 222, mostrano l'angolo di piegatura in funzione del numero di passate a differenti valori di potenza e velocità di scansione per entrambe le schiume. Incrementando il numero di passate ad un fissato valore della potenza e velocità, l'angolo di piegatura ovviamente aumenta.

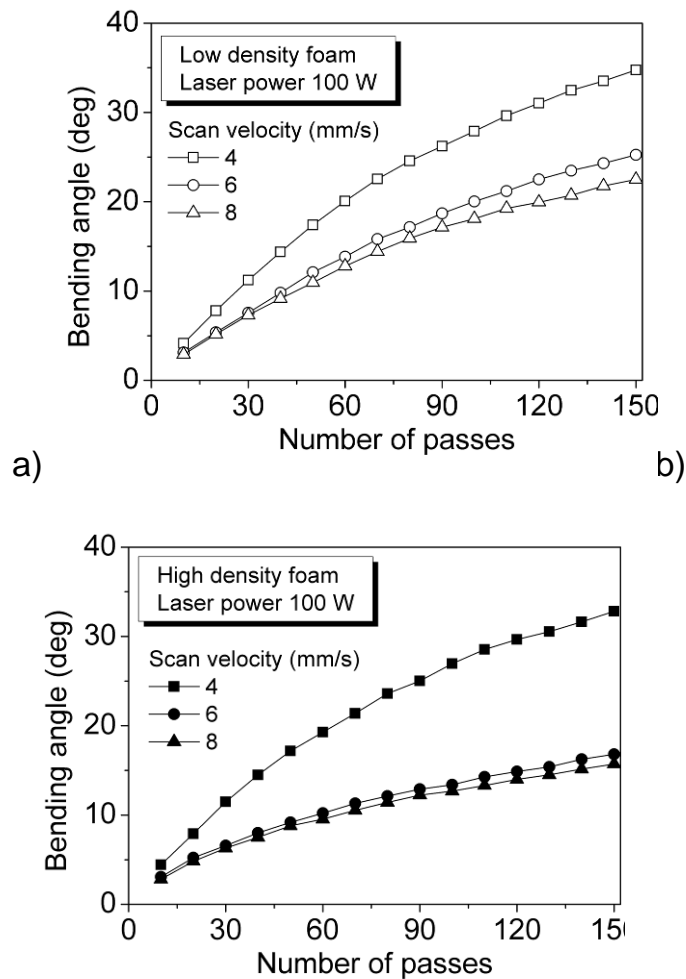


Fig. 221 Effetto della velocità di scansione sull'angolo di piegatura a 100 W per: (a) schiuma a bassa densità, (b) schiuma ad alta densità.

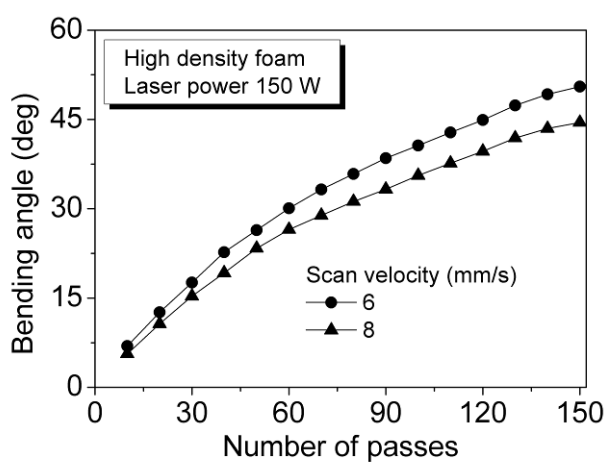
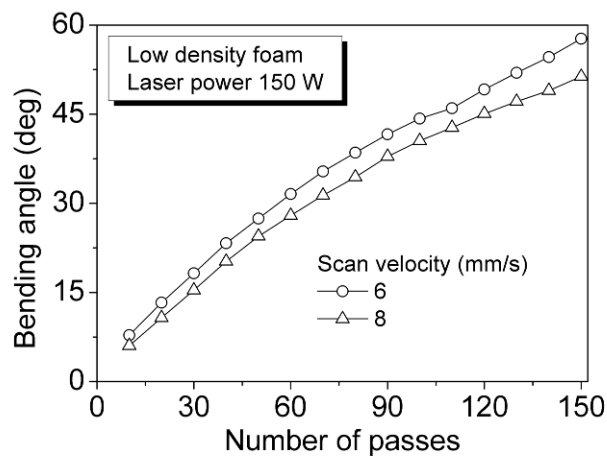


Fig. 222 Effetto della velocità di scansione sull'angolo di piegatura a 150 W per: (a) schiume a bassa densità (b) schiume ad alta densità.

Per osservare l'effetto combinato di questi due parametri, quindi, la fig. 223 riporta il valore massimo dell'angolo di piegatura dopo 150 passate estrapolate dalle curve di fig. 221 e 222; come atteso il valore massimo dell'angolo di piegatura aumenta all'aumentare della potenza e diminuisce all'aumentare della velocità di scansione.

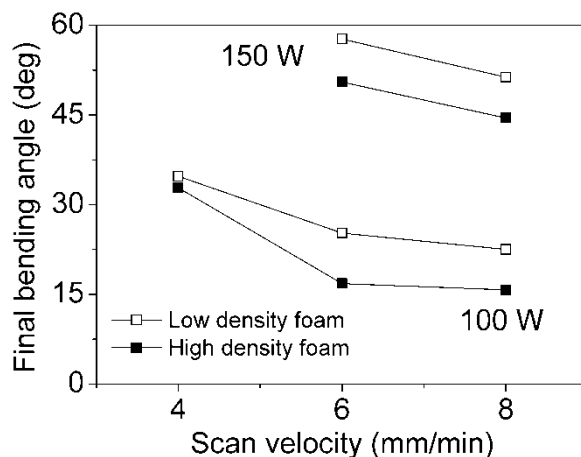


Fig. 223 Angolo di piegatura finale dopo 150 passate in funzione dei parametric di processo

L'aspetto dei campioni alla fine dei processi di piegatura laser sono visibili in fig. 224; alti valori di angoli di piegatura sono ottenuti per alti valori di potenza e bassi valori di velocità.

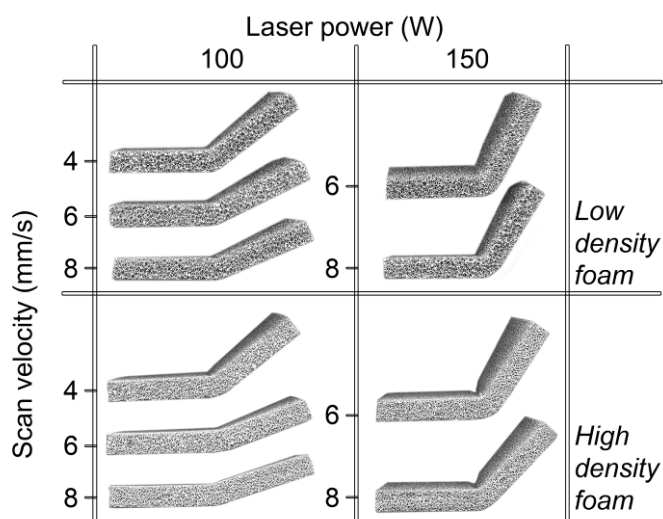


Fig. 224 Aspetto dei campioni alla fine della piegatura laser

Tuttavia queste condizioni portano ad una fusione localizzata nella zona processata dal laser, ed in particolare alla fine della linea di scansione; infatti, in questa posizione, la conduzione pre-riscalda il pezzo prima che il fascio arrivi. Di conseguenza la temperatura sarà molto più alta di quella relativa al tratto iniziale. Tuttavia la fusione è molto limitata e non inficia sull'efficienza della piegatura. Un altro fenomeno che si verifica e che ricade

pesantemente sulla qualità della piegatura è la densificazione della schiuma nella zona processata. Tale risultato è visibile a occhio nudo e riportato in fig. 225 per le schiume a bassa ed alta densità piegate a 100 W e 8 mm/s. I due fenomeni di fusione-densificazione possono ancora una volta essere evitati dividendo l'angolo totale di piegatura su più linee in modo tale da ottenere angoli ancora più alti senza danneggiamento.

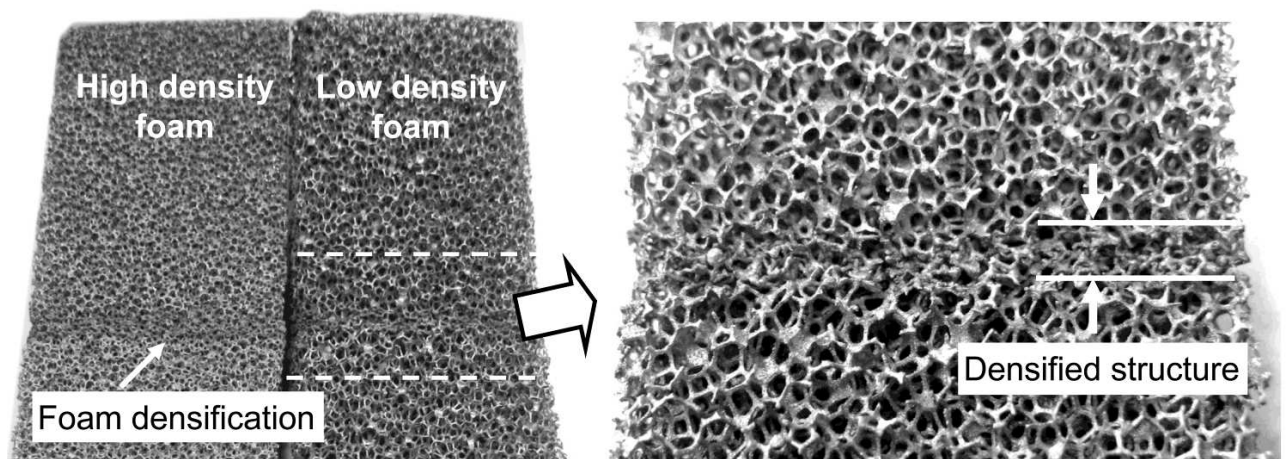


Fig. 225 Densificazione della schiuma nella zona processata dal laser (Potenza laser 100 W, velocità di scansione 8 mm/s).

La fig. 226 mostra un esempio delle due schiume piegate quasi fino a 90 deg. Questa soluzione di dividere l'angolo su più linee porta a notevoli vantaggi.

Le curve di fig. 221 e 222 aumentano linearmente per bassi valori del numero di passate e successivamente si appiattiscono. Per chiarire meglio questo effetto, la fig. 227 riporta il valore dell'angolo di piegatura in funzione: del numero di passate in una singola linea, della velocità di scansione, della tipologia di schiuma e dalla potenza laser. L'aumento dell'angolo di piegatura, quindi, può essere interpretato come l'efficienza del processo di piegatura che in tali schiume è fortemente dipende dal numero di passate: in particolare l'efficienza diminuisce all'aumentare del numero di passate. Tuttavia, facendo più scansioni su più linee con un massimo di 10 passate per linea è possibile massimizzare l'angolo finale.

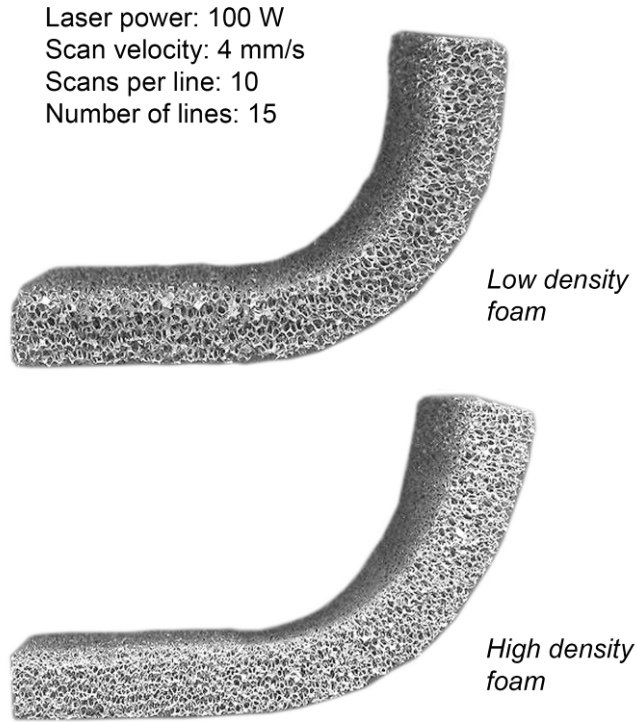
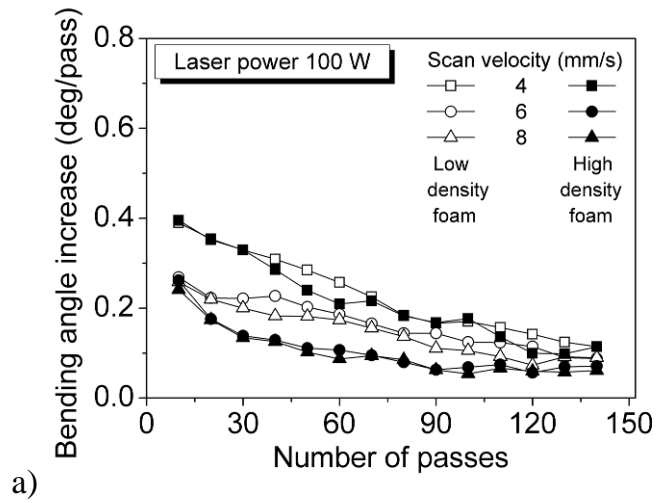


Fig. 226 Schiume piegate fino ad altissimi valori dell'angolo dividendo la linea di processata su più linee parallele.



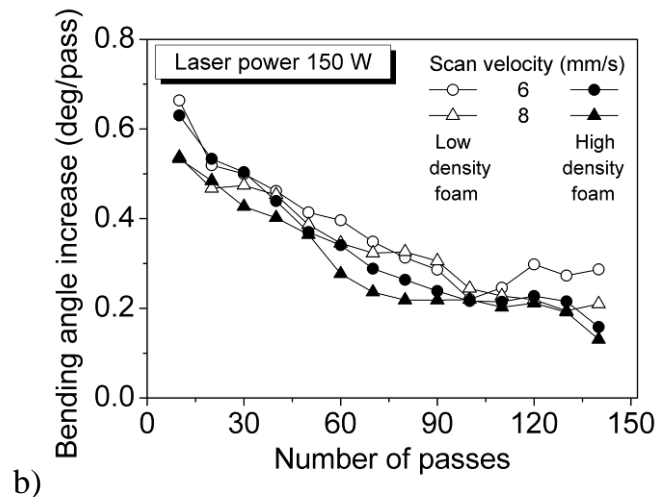


Fig. 227 Incremento dell'angolo di piegatura in funzione del numero di passate in una singola linea, della velocità di scansione e del tipo di schiuma alle due potenze: (a) 100 W e (b) 150 W.

I risultati sperimentali mostrano la grande formabilità delle schiume a celle aperte attraverso un laser. Scegliendo opportunamente i parametri di processo si possono ottenere angoli di piegatura fino a 50 deg per entrambe le schiume dopo 150 scansioni senza provocare danneggiamenti al provino. Per bassi valori di potenza del fascio, si ottengono valori dell'angolo di piegatura più bassi, ma, questa condizione, risulta essere più vantaggiosa perché l'apporto di calore è più inferiore e di conseguenza la superficie del provino risulta essere meno danneggiata. Piegature fino a tali valori di angolo non possono essere ottenute attraverso una piegatura meccanica perché il provino si spaccherebbe. Comunque, anche prima della rottura, le celle incominciano a collassate in corrispondenza del punto in cui viene applicata la forza. Bisogna comunque notare che alti valori dell'angolo di piegatura si ottengono soprattutto per i campioni a bassa densità al contrario di quanto osservato per piegature meccaniche a freddo. Evidentemente i meccanismi coinvolti nel processo di piegatura meccanica sono completamente differenti; infatti, nella piegatura laser non vengono utilizzate forze esterne ma si lavora sugli stress termici indotti dal laser. L'alta porosità del provino a bassa densità, permette al laser di penetrare nel campione aumentando il quantitativo di materiale soggetto alla deformazione termica. Considerando, quindi, il processo e la geometria sembrerebbe che la TGM sia il meccanismo predominante.

La fig. 226, mostra l'aspetto delle schiume piegate; i risultati riportati nel grafico sono assolutamente unici per questa classe di materiali che sono considerati generalmente non formabili. Incrementando il numero di passate in una singola linea, le celle incominciano a

collassate modificando localmente la porosità della schiuma. Inoltre, dopo molte passate, la parte esposta al fascio risulta essere danneggiata in quanto una piccola parte arriva a fusione. Questa condizione è visibile in fig. 225 dove si nota una zona più scura in corrispondenza della linea di scansione per entrambi le schiume. La zona scura dipende in entrambi i casi dalla fusione del materiale e dal collasso delle celle. Dividendo l'angolo di piegatura su più linee, è possibile arrivare a valori altissimi dell'angolo senza arrecare danni al provino. La fig. 227 mostra che l'angolo di piegatura per singola passata diminuisce all'aumentare del numero di passate. Di conseguenza il pre-riscaldamento della schiuma, la focalizzazione del laser, e la geometria del campione sono i fattori principali che riducono l'efficienza di piegatura per alto numero di passate. La fig. 227, inoltre, mostra grandi differenze tra le due schiume a celle aperte per alto numero di passate, tuttavia a bassi valori l'efficienza delle piegature sembrano essere simili. Per alto numero di passate la formabilità invece migliora (150 W) per la schiuma a bassa densità, probabilmente dovuto ad un basso valore del pre-riscaldamento durante l'esposizione al laser. Evidentemente un tempo di 2 min di raffreddamento dopo 10 scansioni non è sufficiente per raffreddare la schiuma a temperatura ambiente, quindi più alta è la densità della schiuma, più alta è la temperatura all'inizio della successiva serie di scansioni. In conclusione l'efficienza di piegatura sulle schiume d'alluminio a celle aperte può essere ottimizzata migliorando il raffreddamento alla fine di ogni set di scansioni.

7. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi, nell'ambito delle schiume polimeriche, è stato presentato un innovativo processo di schiumatura detto "allo stato solido". Attraverso tale processo è possibile ovviare a diverse problematiche che generalmente si riscontrano negli attuali processi di schiumatura "allo stato liquido". Il processo parte da una resina sotto forma di polvere che a seguito della compattazione viene fatta curare in forno. Si è voluto porre particolare attenzione sulle proprietà di questi materiali in grado di essere progettati e modellati per ottenere direttamente una forma secondo le esigenze richieste. Attraverso il lavoro di tesi svolto, è stata posta particolare enfasi verso tale tipologia di schiume ottenute "allo stato solido" focalizzando l'attenzione prima sull'individuazione ed ottimizzazione dei parametri di processo e, successivamente, sulla possibilità di incrementare le caratteristiche meccaniche attraverso l'uso di macro, micro o nano cariche in diverse percentuali. L'obiettivo prefissatosi era quello di confermare le attese riguardo i polimeri espansi nanocaricati, ossia che tali particelle, oltre ad essere in percentuale minore rispetto alle altre cariche, conferiscono migliori proprietà meccaniche alle schiume finali.

I rinforzi presi in esame sono stati: vetro, zinco, allumina e montmorillonite. Per valutare i loro effetti, in termini di miglioramento delle caratteristiche meccaniche, si sono effettuate prove di compressione su provini con diverse percentuali di rinforzo, misure di densità e di rapporto di schiumatura utilizzando i parametri di processo precedentemente individuati. Un aspetto fondamentale del lavoro svolto è quello di aver messo a confronto varie tipologie di rinforzi. Dopo aver effettuato varie prove di compressione su dei provini caricati con vetro, zinco, allumina e MMT e dopo aver valutato parametri fondamentali, quali l'energia assorbita, le densità finali delle schiume e i rapporti di schiumatura, si può affermare che le schiume nanocaricate con MMT risultano migliori di quelle caricate con vetro, allumina e zinco. Tale affermazione è giustificata dal fatto che l'energia specifica assorbita da quelle caricate con MMT è maggiore rispetto agli altri rinforzi. Inoltre, si sono ottenuti diversi miglioramenti delle caratteristiche meccaniche utilizzando una percentuale minore di rinforzo. Le schiume di epossidica, caricate o non caricate, prodotte attraverso la schiumatura allo stato solido presentano inoltre la proprietà di memoria di forma. Tale peculiarità è stata analizzata e studiata attraverso prove meccaniche che mostrano come i cicli termo-meccanici di deformazione non hanno effetto sulle caratteristiche finali delle

schiume rendendo tale classe di materiali ancora più appetibile per altre applicazioni anche in campo automobilistico per il self recovery.

Il processo di schiumatura allo stato solido, inoltre, ha mostrato come sia possibile ottenere schiume anche utilizzando resine riciclate provenienti dallo scarto delle cabine di verniciatura. Tale risultato offre la possibilità di avere oggetti leggeri dalle modeste caratteristiche strutturali ma che presentano un bassissimo impatto energetico-ambientale senza considerare la riduzione dei costi legati alla fornitura di materie prime ed alla semplicità del processo produttivo.

Attraverso il lavoro sviluppato con la Filas è stato possibile valutare la fattibilità di tale progetto dal punto di vista tecnico, economico e di marketing. Infatti, durante la prima fase in Filas sono stati valutati i punti di forza e di debolezza del progetto dal punto di vista tecnico al fine di ottimizzare e semplificare ancor di più il processo riducendo soprattutto i costi di start-up in modo tale da rendere meno gravosa la spesa iniziale per la creazione dell'impresa. Per questo motivo in collaborazione con il Dott. Stumpff e il Dott. Acqua è stato modificato il target della nuova impresa focalizzando l'attenzione sulla vendita di pasticche di resina pronte per essere schiumate, rispetto a quello della vendita di pannelli. Attraverso questa modifica del target è stato possibile espandere ancor di più il campo di applicazione di tali schiume destando interesse non solo nel settore dei produttori di sistemi fonoassorbenti ma anche in tutti quei settori che richiedano riempitivi in schiuma.

Una volta che sono state risolte le prime problematiche tecniche e ridisegnato il processo produttivo per una futura produzione industriale, si è proceduto quindi ad un'analisi di marketing ed economica. Attraverso l'aiuto della società Creasys operante nel settore delle indagini di mercato, è stato possibile, mediante delle prime interviste a campione, valutare macroscopicamente se tale idea avesse potuto riscontrare un interesse in ambito industriale. Successivamente dato il forte riscontro positivo ottenuto durante la prima fase dell'analisi di mercato, sono state create delle brochure pubblicitarie volte a spiegare più in dettaglio l'idea e le sue ripercussioni sul mercato per la successiva analisi di mercato definitiva.

I risultati dell'analisi di marketing si possono ritenere assolutamente soddisfacenti sia per aver mostrato, da parte delle aziende contattate, un certo interesse al prodotto schiumato (piuttosto che al processo vero e proprio), sia per aver indicato chiaramente i punti in cui migliorare l'attuale approccio al mercato.

Alla luce di quanto emerso dalla riunione con gli esperti del marketing, è sulla base dei suggerimenti emersi da parte dei consulenti di Filas in quella stessa sede, appare

chiaro che tutti gli sforzi futuri si devono concentrare sulla produzione e vendita di prodotti già schiumati piuttosto che sulle pasticche da schiumare. Inoltre è anche emerso che i potenziali acquirenti non sono i fabbricanti di prodotti schiumati quanto quelli interessati ad assemblare pannelli a maggiori prestazioni funzionali (soprattutto in termini di fonoassorbimento e termo isolamento). Se da un lato ora obiettivi e metodi di esecuzione sono più chiari, dall'altro ci si trova con l'aver impiegato molti sforzi nel tentativo di rendere vendibile il processo di schiumatura quando invece è il prodotto schiumato ad aver mostrato maggiore appeal. Serve dunque recuperare terreno su questa nuova strategia di vendita con tutto quello che ne consegue a livello economico (dal momento che il processo di fabbricazione delle pasticche è ben più semplice di quello di schiumatura).

Nell'ambito delle schiume metalliche, invece, sono state realizzate due nuove tecnologie di produzione di schiume di alluminio al fine di minimizzare i costi ed ampliare di conseguenza il loro utilizzo in altri campi di applicazione. In questo modo, infatti, sarebbe possibile utilizzare le schiume, non solo in applicazioni industriali ad alto tasso tecnologico (aerospaziale, competizioni automobilistiche, navali), ma anche in applicazioni di uso comune. Le due nuove tecnologie di produzione hanno come punto comune quello di utilizzare il metallo fuso per la realizzazione delle schiume modificando, invece, la metodologia di formazione delle bolle: il sistema a gorgogliatore prevede l'utilizzo dell'aria in pressione, mentre, nel sistema per infiltrazione il fuso fluisce tra i grani di sale per generare la struttura a celle aperte. La prima via intrapresa, quella del gorgogliatore, ha dato dei risultati soddisfacenti tranne che per la loro ripetibilità. Le modifiche successive subite dall'apparato sperimentale unite all'esperienza proveniente dalle prime prove hanno permesso di ottenere dei solidi cellulari di discreta fattura. Le difficoltà riscontrate, sono state quelle già descritte dalla letteratura tecnica, quali la difficoltà di mantenere separate le bolle (evitare la coalescenza) e la successiva stabilizzazione. La seconda via intrapresa, quella dell'infiltrazione, ha dato da subito dei risultati che si allineano a quanto progettato nelle fasi preliminari della sperimentazione. Grazie alle caratteristiche di bassa viscosità del materiale da fonderia che ne hanno facilitato l'infiltrazione, le schiume metalliche a celle aperte ottenute con entrambe le granulometrie di sale, sono omogenee nella struttura e non presentano difetti. La ripetibilità dei risultati è ottima e la sperimentazione è pronta per essere portata avanti e applicata a campi d'utilizzo specifici. In conclusione la schiumatura per infiltrazione in NaCl risulta essere, tra le due sperimentate, la tecnologia migliore in quanto a semplicità dell'apparato sperimentale, economicità del processo e ripetibilità dei risultati ottenuti. La

schiuma a celle aperte per infiltrazione presenta inoltre delle proprietà meccaniche comparabili alle proprietà meccaniche di una schiuma a celle chiuse di uguale densità, ciò implica la possibilità di utilizzo in applicazioni termostrutturali, non solo di conduzione del calore.

Sempre nell'ambito delle schiume metalliche per la prima volta è stato individuato un metodo per formare le schiume presenti in commercio. La tecnica di piegatura laser ha permesso di ottenere pannelli con un elevato grado di piegatura senza difetti utilizzando la giusta combinazione di parametri di processo. La piegatura laser è un processo di forming veramente interessante in quanto, rispetto ai sistemi convenzionali, è una tecnologia che non richiede l'ausilio di forze esterne che potrebbero danneggiare il campione. Il più grande svantaggio di tale tecnologia risiede, invece, negli altissimi tempi ciclo; infatti, sono necessarie molte passate per ottenere l'angolo di piegatura desiderato. Tuttavia l'aumento della velocità raffreddamento del materiale tra due scansioni successive potrebbe portare ad una drastica riduzione del tempo di lavorazione.

8. Appendice

Si riporta in appendice il lavoro svolto per la realizzazione del business plan utilizzato per partecipare alla Start Cup 2006-2007 e il successivo progetto di un anno con la Filas nel quale sono state implementate le analisi di marketing e sono state sviluppate alcune soluzioni tecnologiche più consone nell'ottica dello sviluppo industriale del progetto.

3S (schiumatura allo stato solido di componenti funzionali) è l'acronimo del progetto presentato alla Start Cup Roma 2006-2007 da Alessandro Guglielmotti, Erica Anna Squeo e Fabrizio Quadrini.

I polimeri espansi costituiscono un settore molto importante del mercato dei materiali polimerici e, cosa ancor più rilevante, un settore in crescita. La motivazione per cui è stata focalizzata l'attenzione su questa particolare gamma di materiali risiede nel fatto che sono molteplici le applicazioni industriali: costruzione di veicoli isotermici, petrolchimico ed energetico, imballaggio, industria del freddo, resinatura di marmi e graniti, pannelli e compositi, pavimentazioni sportive, pavimentazioni industriali, adesivi strutturali, colle e sigillanti, ingegneria civile, cantieristica navale, modelliera industriale, arte, scenografia, nautica, settore elettrico, elettrotecnica, arredamento, edilizio ecc.. Si pensi per esempio al settore nautico dove una struttura resistente ed allo stesso tempo estremamente leggera è il presupposto fondamentale per garantire competitività e sicurezza.

L'idea di un nuovo processo di schiumatura che si vuole proporre nasce da una concreta problematica che nel corso di questi ultimi anni è soggetta di notevole studio soprattutto in letteratura scientifica. La possibilità di progettare un materiale che offra ottime caratteristiche meccaniche paragonabili ad un metallo e che allo stesso tempo sia leggero al massimo come un polimero è stato il punto di partenza per la formulazione dell'idea proposta dal team. Analizzando, infatti, il mercato ed in particolare i meccanismi di produzione delle schiume si è potuto notare come trattandosi di una tecnologia molto giovane i costi di produzione risultano ancora molto alti. Questa problematica ovviamente si ripercuote sul consumatore che spesso è soggetto a prezzi quasi proibitivi a meno di applicazioni da competizione. Quello che in particolar modo ci si è prefissati di raggiungere consiste essenzialmente nella creazione di una linea di produzione per la generazione di schiume ad un costo notevolmente più contenuto. Tuttavia non bisogna sottovalutare che tale innovativo processo di fabbricazione potrebbe trovare impiego anche nel settore delle competizioni nautiche come in quello aerospaziale.

I polimeri espansi o schiume polimeriche sono materiali che vengono ad assumere la struttura di solido cellulare mediante un processo di espansione. Questo consiste nel generare bolle di gas nel polimero fluido (se termoplastico) o in un prepolimero (se termoindurente), fare crescere le bolle stesse e, infine, “congelare” l'intera struttura mediante brusco raffreddamento (per termoplastici) o grazie alla reticolazione (per termoindurenti). Ci sono principalmente due modi per formare una schiuma polimerica: si può introdurre un gas tal quale in soluzione nel polimero, per poi causarne l'espansione mediante abbassamento di pressione (espansione fisica), oppure il gas può venire liberato da opportune reazioni chimiche attivate termicamente (espansione chimica). In genere il prodotto appena formato è instabile: le celle appena raffreddate si trovano in depressione, la reticolazione non è ancora completa (nei termoindurenti), nelle celle è ancora presente l'espandente. Per questi motivi, alla formatura segue un periodo detto di maturazione o stagionatura durante la quale il polimero espanso si stabilizza riequilibrando la pressione tra le celle mediante fenomeni diffusivi, l'espandente viene perso per diffusione e la reticolazione si completa. Tuttavia i sistemi oggi in uso richiedono l'ausilio di macchine di una certa complessità con tempi ciclo elevati, oltre alla problematica relativa alla difficoltà con cui il processo si sviluppa. Attraverso, invece, un sistema di schiumatura allo stato solido è possibile ottenere schiume partendo esclusivamente da polveri di resina pressata e schiumata con caratteristiche meccaniche paragonabili ai sistemi oggi in uso ma con un processo semplice ed, allo stesso tempo, poco costoso in relazione al numero di macchine utilizzate ed al know how degli operatori.

A differenza dai processi in uso nelle diverse aziende, questo metodo di schiumatur

a semplifica
notevolmen
te la
produzione
di
componenti



in schiuma epossidica. Le prove meccaniche eseguite a fine produzione dimostrano come sia la densità che la resistenza alla compressione raggiungono valori paragonabili a quelli ottenuti con i sistemi presenti in commercio. Non è da sottovalutare, inoltre, il fatto che, non essendo resine in fase liquida, non necessitano di nessun tipo di agente reticolante o eventuali catalizzatori che

nella maggior parte dei casi risultano essere tossici durante la fase di produzione della schiuma. La mancata presenza di tali elementi, inoltre, comporta un ulteriore risparmio in termini di materie prime utilizzate con un ulteriore abbassamento dei costi.

Il processo di schiumatura allo stato solido permetterà, quindi, di produrre componenti anche complessi destinati alla protezione acustica, termica o strutturale (può essere prodotta in lastre per pannelli fonoassorbenti o termoresistenti). Allo stesso tempo possono trovare applicazione anche nelle pavimentazioni per edifici civili ed industriali per le ottime caratteristiche di isolamento elettrico, di resistenza agli agenti chimici ed all'umidità.

Sulla base di alcune indagini di mercato effettuate sui competitor, si è potuto procedere ad una valutazione economica per lo start-up dell'azienda. Per prima cosa, quindi, sono state stimate le necessità del team per effettuare le prove necessarie ad ottimizzare il processo ed in particolare le materie prime ed il personale; successivamente, sulla base della domanda di mercato, è stato valutato il ritorno economico che tali schiume possono generare ed il punto di pareggio. Sulla base quindi di tale ipotesi si è potuto concludere che il bisogno finanziario del team è di 450.000,00 €. A seguito di un investimento di tale somma, avendo stimato il business plan su 4 anni, il punto di pareggio si raggiunge già al secondo anno generando il reddito e il valore di produzione mostrati in tabella.

<i>Valore della produzione</i>	€ 0.00	€ 825,000.00	€ 1,230,000.00	€ 1,435,000.00
<i>Reddito netto</i>	-€ 283,109.51	€ 280,006.77	€ 527,158.85	€ 653,634.92

Negli ultimi anni il mercato dei pannelli fonoassorbenti e termoresistenti è in notevole espansione. L'esigenza di difesa dalle fonti di inquinamento acustico, sulla scia di quanto sta avvenendo in stati esteri come gli USA, il Giappone o generalmente in Europa, trova la sua risposta in Italia attraverso il DPCM del 30 marzo 2004. Sulla base di tale normativa le aziende hanno focalizzato la loro attenzione verso l'innovazione per individuare nuovi metodi di produzione di barriere acustiche da collocarsi ai bordi di strade ed autostrade, di ferrovie, o al limite di aree industriali, a protezione di altre aree con diversa destinazione d'uso, come quelle urbane, residenziali, ed in modo specifico, sedi di scuole ed ospedali.

Sulla base di alcune indagini di mercato, si è potuto notare come, per pannelli destinati alla protezione acustica stradale l'utilizzo delle diverse tipologie di materiali (legno, cemento, materiali plastici, sandwich con materiali fonoassorbenti) deve essere scelto in base alle caratteristiche architettoniche dei luoghi in cui le barriere antirumore verranno poste a dimora. Per questo motivo l'utilizzo di un materiale fonoassorbente come l'epossidica, come matrice di un sandwich, può essere un ottimo compromesso tra insonorizzazione ed estetica. Infatti, per le sue ottime caratteristiche adesive può facilmente essere rivestito con qualsiasi tipo di materiale che di conseguenza verrà scelto sulla base dei requisiti estetici imposti dalla locazione di installazione.

Sulla base di quanto detto sui sistemi di schiumatura presenti oggi in commercio la schiumatura allo stato solido permette di semplificare moltissimo il sistema produttivo rendendolo così utilizzabile anche da personale non altamente qualificato (riduzione dei costi di know how). Allo stesso tempo i macchinari e le attrezzature (pressa, forno e stampi) hanno costi decisamente inferiori a quelli che si avrebbero nel caso dei normali sistemi messi a punto nelle aziende produttrici (estrusore e termoformatura in serie). Per questo motivo i costi per uno start-up sono notevolmente ridotti garantendo, in questo modo, la possibilità di entrare nel mercato molto velocemente e con un ottimo livello di competitività.

Dal punto di vista dei materiali utilizzati bisogna porre particolare attenzione sulla riduzione dei costi delle materie prime in quanto la reazione di polimerizzazione non viene innescata da prepolimeri additivi e/o agenti schiumanti ma esclusivamente dalla polvere di resina epossidica. Inoltre il processo di schiumatura non si ottiene all'interno di un sacco da vuoto accelerando quindi il processo produttivo e riducendo ulteriormente il know how degli operatori. Inoltre la totale assenza di catalizzatori lo rende anche un sistema sicuro per chi lavora, in quanto privo di elementi tossici, ed allo stesso tempo più attento in relazione alle normative ambientali vigenti.

Certamente il mercato dei pannelli fonoassorbenti e termoresistenti non è il solo che potrebbe presentare interesse nei confronti di tale innovativo processo di fabbricazione. Infatti, come detto in precedenza, sono innumerevoli i campi di applicazione a cui sono destinati tali compositi. Si pensi per esempio al settore nautico ed aeronautico dove il requisito di leggerezza è uno dei parametri fondamentali in relazione alle caratteristiche meccaniche necessarie per garantire la stabilità strutturale. Per tali settori merceologici, però, in relazione ad una normativa molto più selettiva sulla sicurezza sarebbe più idoneo

proporre tale metodologia di produzione direttamente sulle loro linee industriali offrendo comunque supporto tecnico per la fase di installazione e ottimizzazione.

Sulla base di quanto detto, quindi, la strategia che si vuole proporre è quella di offrire una linea di produzione chiavi in mano alle aziende che operano nei diversi settori (pannelli fonoassorbenti, aerospaziale e nautica) e di conseguenza personalizzare, a seconda delle specifiche richieste, il processo produttivo. Il team, quindi, si mette a totale disposizione come società di consulenza che da un lato operi a livello commerciale per la promozione di questo nuovo impianto e dall'altro si occupi di supporto tecnico-specialistico a seguito della fase d'installazione.

Focalizzato, quindi, il settore di business ove operare e ponendosi nella filiera produttiva in diretto contatto come fornitori di linee di produzione per le industrie, è necessario analizzare e classificare i fattori che influenzano l'intensità della concorrenza e la redditività di tale settore. Per questo motivo si farà ricorso al modello delle 5 forze competitive di Porter considerando, però, un'ulteriore forza da ricondursi direttamente allo Stato (P.A. locali e centrali).

1. Concorrenti di settore: poiché l'idea proposta è del tutto innovativa non ci sono concorrenti nel settore, tuttavia bisogna prendere in considerazione che attualmente esistono diverse aziende che operano in questo specifico settore ma localizzate esclusivamente nel nord Italia. Tali aziende comunque per ottemperare alle normative vigenti in termini di assorbimento di emissioni acustiche sono dovute ricorrere a compositi multistrato rendendo più complessa ed onerosa la fabbricazione. L'epossidica invece presenta caratteristiche sia meccaniche che fonoassorbenti superiori ed è per questo che non necessitano di alcun elemento supplementare di attenuazione ma solo ed esclusivamente di un rivestimento scelto sulla base delle caratteristiche architettoniche del luogo di installazione.

Di seguito vengono riportate alcune indagini di mercato effettuate su tre possibili competitor:

Tecnoacustica s.r.l.	
Descrizione attività	Fabbricazione di elementi isolanti, sistemi di insonorizzazione, rilievi e studi acustici, ingrosso di pannelli e prodotti per l'isolamento termoacustico.
Fatturato	5 mil EUR
Numero	Compreso tra 13 e 20

dipendenti	
Clienti	Settore stradale e ferroviario
Sitav s.r.l.	
Descrizione attività	Costruzione, trasformazione, lavorazione e commercio di manufatti in metallo, pannelli isolanti, carpenteria metallica.
Fatturato	10 mil EUR
Numero dipendenti	24
Clienti	Barriere stradali
Metalmeccanica Fracasso s.p.a.	
Descrizione attività	Produzione, noleggio di costruzioni in ferro, in particolare ponteggi, barriere metalliche di protezione stradale con o senza corrimano, condotte
Fatturato	114 mil EUR
Numero dipendenti	276
Clienti	Settore edile e stradale

2. Fornitori: per quanto riguarda i fornitori bisogna tenere in considerazione che proponendo una nuova linea di produzione, i nostri fornitori saranno alcuni produttori di impianti (tramogge, forni, presse). In tutto il territorio nazionale sono moltissime le società che forniscono tali tipologie di macchine di conseguenza la grande concorrenza favorisce ovviamente la possibilità di acquistare a prezzi altamente competitivi. Inoltre, le macchine sono commerciali e quindi facilmente sostituibili con altre marche. Per questo motivo gli switching cost sono notevolmente bassi e legati esclusivamente ad eventuali cambiamenti dei software PLC.
3. Potenziali entranti: Essendo un sistema facilmente riproducibile la possibilità di ingresso di eventuali competitor è molto alta. Tuttavia dal prodotto finito è praticamente impossibile risalire ai parametri fondamentali per la generazione delle schiume. Ovviamente sarà comunque necessario brevettare il meccanismo di schiumatura ed il processo produttivo al fine da tutelare la proprietà intellettuale e ridurre, così, il numero di possibili competitor che possono entrare nel mercato.

4. Clients: Lavorando come partner delle aziende operanti in questo settore (B2B) i clienti saranno le stesse aziende che introdurranno nella loro filiera produttiva il nuovo processo. Per questo motivo a seguito di un periodo di start-up, ove i clienti potranno manifestare retention nei confronti dell'innovazione tecnologica prodotta, sarà possibile offrire a tutti coloro che hanno saputo rischiare, un vantaggio competitivo enorme. Questo vantaggio si traduce in modo diretto sulla possibilità di creare nuove opportunità di business in anticipo rispetto ai competitor oltre alla possibilità di generare un effetto moda su tale sistema.
5. Prodotti sostitutivi: I prodotti sostitutivi a tali schiume sono tutti i sistemi oggi in commercio che tuttavia sono quasi ai limiti di applicabilità rispetto alla normativa sull'inquinamento acustico vigente (2004). Di conseguenza sul lungo periodo ci sono molte più probabilità di migliorare ed ottimizzare tale sistema piuttosto che upgradare un sistema quasi al limite tecnologico.

Il modello delle 5 forze di Porter, però, non tiene conto di un'altra forza, ovvero lo Stato. Per quanto riguarda questo ambito le P.A. centrali e locali non sono altro che clienti in quanto la loro richiesta di pannelli, per insonorizzare le strade cittadine in relazione alle norme vigenti sulle emissioni acustiche, sarà sempre in continua crescita richiedendo un prodotto prestazionalmente superiore a costi sempre più ridotti. Le PA agiranno quindi come amplificatori del business. Si conta inoltre di riuscire a ottenere un canale preferenziale grazie anche alla provenienza universitaria del futuro start-up.

Sulla base di questa strategia proposta, saranno necessari almeno due brevetti al fine di difendere la proprietà intellettuale: il primo relativo al processo di schiumatura allo stato solido, il secondo è relativo a tutto il sistema di produzione da offrire ai clienti al fine di tutelarsi ed essere in grado di chiedere una royalty sulle vendite.

La scelta di questa particolare strategia è condizionata dalle piccole dimensioni nei primi periodi di vita dell'azienda. Una volta che, tramite i business dei pannelli fonoassorbenti e della progettazione di linee di produzione, si saranno accumulate sufficienti risorse finanziarie ed una consolidata esperienza, allora si potrà ipotizzare di entrare nel mercato a valle della produzione allargando i campi di applicazione e proponendo i prodotti anche a settori come quello aeronautico e navale. Questa strategia sarà sviluppata solo previa una successiva verifica di fattibilità commerciale, strategica ed economico-finanziaria, ovvero previo un successivo business plan di questa strategia di espansione.

Sulla base di questa particolare scelta strategica sarà, inoltre, necessario valutare se tale processo è in grado di generare vantaggio competitivo. Sarà quindi necessario distinguere i vantaggi che sono da imputare al prodotto e quelli da imputare al processo. Per quanto riguarda il prodotto il prezzo a cui potrà essere venduto è paragonabile a quello dei sistemi oggi in uso. Dall'analisi dei prezzi dei prodotti concorrenti, presentata nella tabella 1, si ipotizza di poter vendere il nostro pannello in un range che va dai 120,00 €/m² ai 140 €/m².

	Prezzo al m ²		
	Pannelli alluminio	in acciaio	in plastica
Sitav	145,00	130,00	130,00
Fracasso	150,00	130,00	195,00
Tecnoacustica	---	---	120,00

Anche se il prezzo potrebbe risultare in linea con quelli imposti dal mercato, le schiume epossidiche permetteranno, per le loro caratteristiche peculiari di resistenza, fonoassorbenza e impermeabilità, di produrre sandwich senza ricorrere a una composizione di tanti materiali ognuno destinato ad una specifica funzione. Si pensi, infatti, alla struttura dei pannelli prodotti dalle grandi aziende operanti nel settore; essi sono principalmente composti da una matrice di lana di roccia rivestita esternamente, mediante un polimero adesivo, da lastre metalliche in acciaio o alluminio che saranno successivamente rivestite di materiali atti a migliorare la resistenza all'usura ed agli agenti atmosferici. La resina epossidica, anche se leggermente più costosa come materia prima, avendo fino ad oggi la principale funzione di rivestimento protettivo ed adesivo, oltre ad essere utilizzata come matrice sarà destinata anche al rivestimento esterno riducendo così i costi di produzione e permettendo di acquistare dai fornitori un solo materiale con più scopi ma in volumi superiori.

Per quanto riguarda il processo il vantaggio competitivo si riscontra sia sulla riduzione dei costi fissi relativi ai macchinari utilizzati, sia su i costi di know how, data la semplicità del sistema di produzione. Come detto in precedenza non essendo presente una resina liquida e quindi un catalizzatore, il livello di tossicità è nettamente inferiore permettendo così un risparmio in termini di sicurezza sul posto di lavoro. Oltre al lato puramente economico bisogna considerare che al fine di aumentare ulteriormente la

competitività della società sul mercato sarà possibile proporre un servizio post vendita di assistenza tecnico-specialistica orientata ai bisogni del cliente oltre alla possibilità di creare un software PLC che permetta la successiva installazione del processo sulla linea produttiva riducendo ulteriormente i costi di start-up.

Come ultimo vantaggio competitivo bisogna considerare che, essendo un nuovo processo, i margini di miglioramento siano molto grandi rispetto ad un sistema già pienamente sviluppato e ormai giunto al limite tecnologico. L'innovatività quindi dell'idea permetterà di entrare nel mercato con un alto livello di competitività, condizionando nel caso in cui offra nel breve periodo considerevoli vantaggi, l'instaurarsi di un effetto a moda sugli altri produttori.

Trattandosi di uno start-up sarà necessario analizzare dal punto di vista dei costi tutte le spese e di conseguenza i finanziamenti necessari per l'acquisto di tutte le attrezzature necessarie per poter definire la linea da monte a valle. Analizzando quindi i costi della linea di produzione per offrire un servizio chiavi in mano, si possono individuare due tipologie di "costi diretti variabili": uno relativo al prodotto e di conseguenza imputabile alle macchine, l'altro direttamente imputabile ai costi orari del personale, dei progettisti e del commerciale.

La linea di produzione consta essenzialmente di 5 componenti fondamentali i cui costi sono di seguito riportati:

Una tramoggia alimentata da due pompe per la miscelazione delle due polveri	€ 15000,00
Uno stampo per la generazione delle pasticche	€ 8000,00
Una pressa per la compattazione	€ 18.000,00
Uno stampo per schiumare (dipende dalla forma)	€ 4000,00
Un forno	€ 40000,00

Per quanto invece riguarda i tempi ciclo delle macchine bisogna considerare:

La tramoggia con il sistema di pompaggio	3000 kg/h
--	-----------

Stampaggio pasticche	5 sec
Tempo di permanenza in forno	8 min

Questo innovativo processo di schiumatura può suscitare un notevole impatto sull'economia locale. Analizzando, infatti, i possibili campi di applicazione e focalizzando l'attenzione su pannelli fonoassorbenti e termoresistenti si può prima di tutto affermare che la regione Lazio si pone in un'ottica privilegiata rispetto a molte altre regioni. Infatti, la presenza della P.A. centrale e locale potrebbe sicuramente offrire maggiori opportunità per il miglioramento della qualità della vita di tutti i cittadini che si trovano nelle vicinanze di reti stradali ad alta emissione acustica. L'obiettivo è quindi quello di offrire alle aziende un prodotto ed un servizio di assistenza tecnica atto all'abbattimento delle emissioni acustiche che risulti competitivo rispetto ai sistemi in commercio ma che allo stesso tempo non siano oneroso in termini di installazione, montaggio e di assistenza post vendita. Attraverso i dati presenti nell'8° censimento generale dell'industria si è potuto notare come non siano presenti il numero di aziende operanti in questo settore all'interno della regione Lazio. Si può solo far riferimento alla macroarea precedente che arriva a contare un massimo di 200 aziende. Per questo motivo la possibilità trovare possibili opportunità di business possono essere buone; inoltre, nel Lazio, la presenza di importanti società operanti nel settore aerospaziale possono essere di sostegno per la costituzione di una partnership per lo sviluppo e il miglioramento del processo in relazione alle loro specifiche esigenze. Naturalmente non è da sottovalutare anche l'apporto che i laboratori di ricerca e nello specifico l'Università di "Tor Vergata" possono dare per migliorare la qualità del prodotto/processo. Inoltre sempre attraverso l'Università recentemente siamo entrati a far parte del progetto della Bic Lazio per gli Incubatori di impresa a Colleferro. Mediante questo progetto è possibile avere rapporti diretti con le aziende operanti nel settore d'interesse e sfruttare questo canale preferenziale per fare pubblicità del nostro prodotto.

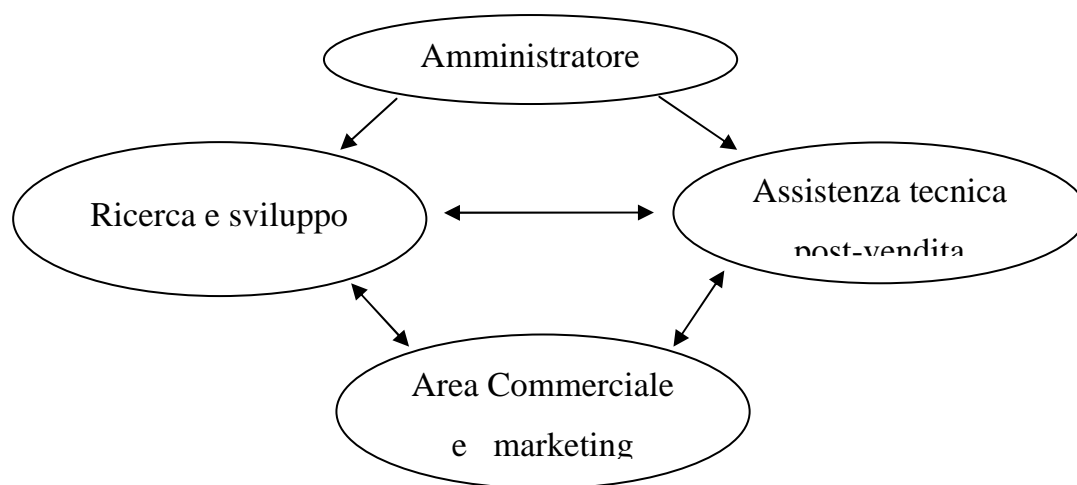
Su scala internazionale, invece, il prodotto ottenuto mediante questo innovativo processo ha riscosso già un primo successo. Infatti, attraverso una pubblicazione scritta qualche mese fa sulle schiume prodotte "allo stato solido" è stato chiesto al gruppo di partecipare al "Polymer Foam 2007 – The International business and technology conference for the polymer foam industry -", evento che si terrà a ottobre a New York.

Qualora si prendesse la decisione di intraprendere un'espansione verso la produzione diretta di schiume polimeriche, il successivo conseguimento di un vantaggio competitivo comporterebbe l'opportunità di creazione di molti nuovi posti di lavoro

indirizzati verso un personale che nella maggior parte dei casi non deve risultare altamente qualificato.

La società di consulenza che sarà comunque creata indipendentemente dalle scelte future, sarà una s.r.l. composta dai tre elementi del team affiancati possibilmente da un commerciale per aumentare la visibilità verso l'esterno al fine di poter entrare nel mercato con delle opportunità di business già in fase di concretizzazione. Accanto a queste quattro figura ruoteranno dei consulenti esterni per dare supporto economico-finanziario oltre che di marketing.

Il piano organizzativo sarà così strutturato per le funzioni principali:



Definite le funzioni principali bisogna considerare il supporto di collaboratori esterni. Per questo motivo a fini commerciali considereremo la possibilità di usufruire di consulenti esterni e nello specifico dei nostri professori di riferimento per poter proporre il prodotto già a clienti che lavorano in diretto contatto con l'università.

Sarà inoltre necessario un incremento di personale soprattutto nel settore ricerca e sviluppo al fine di ottimizzare il sistema e costituire un software per rendere più snella e veloce l'installazione secondo le specifiche del cliente. Uno di questi consulenti informatici, che nello specifico per la fase di start-up saranno 3, verrà quindi assunto per dare assistenza post vendita al cliente.

Essendo una società che si rivolge principalmente alle aziende (B2B), il piano di marketing prevede una serie di iniziative direttamente rivolte alle industrie produttrici di pannelli al fine di poter proporre il prodotto e nel caso di loro interesse il processo produttivo da noi ideato. I contatti con le imprese operanti nel settore sono state già intraprese in quanto era nostra premura informarci sui prezzi e sull'effettiva competitività

del nostro prodotto. Approfittando di questo primo contatto è stato possibile chiedere maggiori informazioni circa eventuali sviluppi e innovazioni che le varie industrie stanno apportando in relazione alle variazioni della domanda e alla richiesta di prezzi più competitivi. Sulla base quindi delle loro risposte è stata effettuata un'indagine per valutare se le innovazioni da noi proposte potessero essere di loro interesse. Su un campione di 20 aziende produttrici si è riscontrato che più della metà in questi ultimi anni sta conducendo ricerche e indicando gare per innovazione tecnologica. Questo sicuramente è confortante in relazione al fatto che di queste già una ha mostrato un notevole interesse nei confronti della nostra idea innovativa.

Un altro canale per effettuare marketing è sicuramente quello relativo alla partecipazione a fiere e convegni. Proprio in merito alle schiume, come detto in precedenza siamo stati invitati a partecipare a "Polymer Foam 2007 – The International business and technology conference for the polymer foam industry -", evento che si terrà a ottobre a New York. Oltre a questo prestigioso evento abbiamo aperto un nuovo canale in partnership con un'università in Romania per presentare le schiume in un convegno organizzato da loro.

Non bisogna inoltre sottovalutare la possibilità di incrementare la visibilità mediante un sito internet già in fase di lavorazione e direttamente connesso con le principali aziende che già lavorano in diretto contatto con l'università nel settore dell'ingegneria dei materiali e delle tecnologie e sistemi di lavorazione.

Il piano finanziario è stato pensato su un arco temporale di 4 anni. In questo spazio di tempo si è previsto che nel primo anno il team provvederà a ottimizzare il processo e informatizzarlo per offrire un prodotto più completo e facilmente intuibile. Solo dopo il primo anno si potrà, quindi, procedere ai primi contatti con i clienti e di conseguenza alla vendita del processo alle industrie. Di conseguenza è stato previsto nell'analisi dei costi la presenza di 3 consulenti informatici (2 junior e 1 senior) che per il primo anno lavoreranno con contratto a progetto per lo sviluppo software. Successivamente solo uno sarà assunto al fine di dare supporto tecnico alle industrie a seguito dell'installazione. Dal secondo anno, inoltre, è stato previsto l'inserimento come dipendente di un commerciale che si occupi della promozione e commercializzazione del prodotto alle industrie.

Dal punto di vista dei costi è stato ipotizzato una produzione annua dedicata esclusivamente all'ottimizzazione del prodotto/processo ed alla sua informatizzazione di 10000 m² di pannelli. Sulla base di questa produzione, il costo delle materie prime sarà così ripartito:

	Quantità (kg)	Prezzo €/kg
Epossidica	5000	9,50
Alluminio	16	5,00

Sulla base di una serie di ipotesi che hanno portato alla definizione nel complessivo del piano finanziario, sarà necessario solo ed esclusivamente per lo start-up un fabbisogno finanziario di 450.000,00 €. Questo capitale verrà suddiviso in due parti: una quota di 150.000,00 € investita dai tre soci, mentre il rimanente sarà richiesta ad una banca. A seguito del primo anno di vita dove si avranno le spese più grandi e non si hanno ancora entrate, successivamente, grazie alle consulenze ed alle royalties, sarà già possibile andare in attivo. Per questo motivo è stato pensato che il reddito percepito sarà in parte investito e in parte diviso tra i soci.

Dati economici				
	2008	2009	2010	2011
		€	€	€
<i>Valore della produzione</i>	€ 0.00	825,000.00	1,230,000.00	1,435,000.00
	€	€	€	€
<i>Costi della produzione</i>	121,696.00	185,977.60	186,273.28	191,583.74
	€	€	€	€
<i>Reddito Lordo di Competenza</i>	-€ 233,696.00	€ 513,582.40	€ 918,286.72	€ 1,117,976.26
	€	€	€	€
<i>EBIT</i>	255,296.00	479,740.21	871,765.71	1,071,294.60
	€	€	€	€
<i>Reddito netto</i>	283,109.51	280,006.77	527,158.85	653,634.92

Dati patrimoniali finanziari				
	2008	2009	2010	2011
	€	€	€	
<i>Attivo corrente</i>	45,439.20	509,974.02	854,915.19	1,203,287.26
	€	€	€	€
<i>Attivo immobilizzato netto</i>				

	83,900.00	73,550.00	85,700.00	47,850.00
	€	€	€	
Capitale investito	129,339.20	583,524.02	940,615.19	1,251,137.26
Contributi				
	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
	€	-€		€
<i>Capitale proprio</i>	150,000.00	133,109.51	€ 6,893.88	270,473.30
	-€	€	€	€
<i>Reddito di esercizio</i>	283,109.51	280,006.77	527,158.85	653,634.92
Fabbisogno residuo/eccedenza	€ 262,448.71	€ 436,626.76	€ 406,562.46	€ 327,029.03
Cash Flow gestione caratteristica				
	-€	€	€	
	220,035.20	354,246.88	1,007,892.06	1,327,519.51
	-€	€		
<i>Cash Flow finale</i>	150,000.00	50,000.00	€ 0.00	€ 0.00

Indici di bilancio				
	2008	2009	2010	2011
<i>ROE</i>	212.69%	-22.50%	118.54%	80.98%
<i>ROI</i>	-197.38%	31.48%	88.67%	88.65%
Indice di tesoreria				
	1.00	2.22	4.03	8.20
Indice di indebitamento				
	2.03	0.75	0.43	0.26
Crescita del fatturato				
		N-D	49.09%	16.67%
Crescita del capitale investito				
		351.16%	61.20%	33.01%

Cash Flow				
	2008	2009	2010	2011
Conferimento iniziale di capitale in denaro e fin. Da soci (anno I) e disponibilità liquide iniziali (anni successivi)	€ 150,000.00	€ 0.00	€ 50,000.00	€ 50,000.00
Entrate				
<i>Entrate per vendite e altri ricavi e proventi</i>	€ 0.00	€ 660,000.00	€ 1,314,000.00	€ 1,640,000.00
<i>Interessi attivi su titoli</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Entrate per vendita titoli</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Entrate per finanziamenti onerosi e a fondo perduto</i>	€ 250,000.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Entrate per conferimenti in denaro/finanz. Da soci anni successivi</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Entrate finanziamenti a breve per copertura fabbisogno (factoring, etc.)</i>	€ 28,135.05	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Interessi attivi sulle eccedenze di cassa</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<u>Totale entrate</u>	€ 278,135.05	€ 660,000.00	€ 1,314,000.00	€ 1,640,000.00
Uscite				
<i>Investimenti</i>	€ 126,600.00	€ 18,000.00	€ 60,000.00	€ 0.00
<i>Uscite per acquisti/servizi/pagamento debiti di funzionamento</i>	€ 146,035.20	€ 222,873.12	€ 223,227.94	€ 229,600.49
<i>Pagamento stipendi e eventuali</i>	€	€	€	€

<i>liquidazioni</i>	74,000.00	82,880.00	82,880.00	82,880.00
<i>Uscite per accantonamenti</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Uscite vs Istituti di previdenza</i>	€	€	€	€
	18,000.00	20,160.00	20,160.00	20,160.00
Flusso di Cassa Gestione	-€	€	€	€
Caratteristica	220,035.20	354,246.88	1,007,892.06	1,327,519.51
	€	€	€	€
	20,000.00	95,426.51	564,101.16	736,721.66
<i>Uscite per imposte, tasse, liquidazione IVA e versamento ritenute</i>	€	€	€	€
	20,000.00	95,426.51	564,101.16	736,721.66
<i>Pagamento dividendi</i>	€ 0.00	€ 0.00	€	€
			140,003.38	263,579.43
<i>Rimborso rate finanziamenti (inclusi interessi su finanziamenti da soci</i>	€	€	€	€
	40,686.35	40,686.35	40,686.35	40,686.35
<i>Rimborso finanziamenti a breve</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Uscite per acquisto titoli</i>	€ 0.00	€	€	€
		129,974.02	182,941.17	266,372.07
<i>Interessi passivi copertura fabbisogno</i>	€	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
	2,813.51			
<u>Totale</u>	€	€	€	€
<u>uscite</u>	428,135.05	610,000.00	1,314,000.00	1,640,000.00
Cash flow finale	-€	€	€ 0.00	€ 0.00
	150,000.00	50,000.00		
Fabbisogno finanziario/eccedenza finanziaria	€ 0.00	€	€	€
		50,000.00	50,000.00	50,000.00

Conto Economico (schema a valore aggiunto)					Stato	Patrimoniale	(Criterio			
	2008	2009	2010	2011	Finanziario)		2008	2009	2010	2011
		€	€	€						
<i>Ricavi delle vendite e delle prestazioni</i>		825,000.	1,230,000.	1,435,000.						
	€ 0.00 00	00	00	00	IMPIEGHI					
<i>Variazione rimanenze prodotti finiti e semilavorati</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00						
									5000	
<i>Altri ricavi e proventi</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	Cassa	0	50000	0		50000
		€	€	€						
		825,000.	1,230,000.	1,435,000.	Banche c/c					
<u>VALORE DELLA PRODUZIONE</u>	€ 0.00 00	00	00	00	attivo	0	0	0	0	
	€	€								
<i>Acquisti materie prime, sussidiarie, di consumo e di merci</i>	47,516.0	45,016.0	€	€	Titoli a breve		12997	3129	57928	
	0	0	45,016.00	45,016.00	termine	0	4.02	15.19	7.26	
<i>Variazione rimanenze materie prime e di consumo</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	LIQUIDITA'		17997	3629	62928	
	€	€			IMMEDIATE	0	4.02	15.19	7.26	
	59,180.0	90,961.6	€	€						
<i>Costi per servizi</i>	0	0	91,257.28	96,567.74						
<i>Costi commerciali</i>	€	€	€	€	Crediti	0	33000	4920	57400	

	15,000.0	50,000.0	50,000.00	50,000.00	vs/clienti		0	00	0	
	0	0								
	€	€	€	€						
<u>COSTI DELLA PRODUZIONE</u>	<u>121,696.</u>	<u>185,977.</u>	<u>186,273.2</u>	<u>191,583.7</u>			4543			
<u>"ESTERNI"</u>	<u>00</u>	<u>60</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	Crediti per iva	9.2	0	0	0	
	-€	€	€	€						
	<u>121,696.</u>	<u>639,022.</u>	<u>1,043,726.</u>	<u>1,243,416.</u>	Ratei e risconti					
VALORE AGGIUNTO	<u>00</u>	<u>40</u>	<u>72</u>	<u>26</u>	attivi					
	€	€	€	€						
	112,000.	125,440.	125,440.0	125,440.0	LIQUIDITA'		4543	33000	4920	57400
Costi per il personale	00	00	0	0	DIFFERITE	9.2	0	00	0	
	-€	€	€	€						
	<u>233,696.</u>	<u>513,582.</u>	<u>918,286.7</u>	<u>1,117,976.</u>						
MARGINE OPERATIVO LORDO	<u>00</u>	<u>40</u>	<u>2</u>	<u>26</u>						
	€	€								
Ammortamenti (se relativi alla gestione caratteristica)	21,600.0	25,350.0	€	€	Rimanenze di					
	0	0	37,850.00	37,850.00	magazzino		0	0	0	0
Accantonamento stipendi e retribuzioni differite		€	€	€						
	€ 0.00	8,492.19	8,671.01	8,831.65	RIMANENZE		0	0	0	0
	€	€								
<u>AMMORTAMENTI</u> E	<u>21,600.0</u>	<u>33,842.1</u>	€	€						
<u>ACCANTONAMENTI</u>	<u>0</u>	<u>9</u>	<u>46,521.01</u>	<u>46,681.65</u>						

<u>DELLA</u>		<u>GESTIONE</u>								
<u>CARATTERISTICA</u>										
		<u>-€</u>	<u>€</u>	<u>€</u>	<u>€</u>					
RISULTATO	OPERATIVO	<u>255,296.</u>	<u>479,740.</u>	<u>871,765.7</u>	<u>1,071,294.</u>	ATTIVO	4543	50997	8549	12032
(AZIENDALE)		<u>00</u>	<u>21</u>	<u>1</u>	<u>60</u>	CORRENTE	9.2	4.02	15.19	87.26
<i>Interessi attivi su titoli</i>		€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	IMMOBILIZZAZIO	7640		3820	
<i>Interessi attivi</i>		€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	NI MATERIALI	0	57300	0	19100
<i>Interessi passivi</i>		€	€	€	€	Costi di impianto e				
		27,813.5	23,431.3	€	€	di ampliamento	3750	2500	1250	0
		1	7	21,705.87	19,807.82	Costi di ricerca,			4625	
		<u>-€</u>	<u>-€</u>			sviluppo e pubblicità	3750	13750	0	28750
<u>RISULTATO FINANZIARIO</u>		<u>1</u>	<u>7</u>	<u>21,705.87</u>	<u>19,807.82</u>	Brevetti e				
		-€	€	€	€	marchi	0	0	0	0
RISULTATO	LORDO	283,109.	456,308.	850,059.8	1,051,486.	IMMOBILIZZAZIO			4750	
COMPETENZA	DI	51	85	4	78	NI IMMATERIALI	7500	16250	0	28750
<i>Proventi straordinari</i>		€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00			€		€
<u>RISULTATO DELLA GESTIONE</u>						ATTIVO	€83.	73.550,0	€85.	47.850,0
<u>STRAORDINARIA</u>		<u>€ 0.00</u>	<u>€ 0.00</u>	<u>€ 0.00</u>	<u>€ 0.00</u>	IMMOBILIZZATO	900,00	0	700,00	0
REDDITO PRIMA DELLE IMPOSTE		<u>-€</u>	<u>€</u>	<u>€</u>	<u>€</u>					

	<u>283,109.</u>	<u>456,308.</u>	<u>850,059.8</u>	<u>1,051,486.</u>					
	<u>51</u>	<u>85</u>	<u>4</u>	<u>78</u>					
		€	€	€					
<u>IMPOSTE SUL REDDITO</u>		<u>176,302.</u>	<u>322,900.9</u>	<u>397,851.8</u>	TOTALE	129,	583,5	940,	1,251
<u>D'ESERCIZIO</u>	<u>€ 0.00</u>	<u>08</u>	<u>9</u>	<u>6</u>	ATTIVO [€]	339.20	24.02	615.19	,137.26
	<u>-€</u>	<u>€</u>	<u>€</u>	<u>€</u>					
	<u>283,109.</u>	<u>280,006.</u>	<u>527,158.8</u>	<u>653,634.9</u>					
<u>UTILE/PERDITA D'ESERCIZIO</u>	<u>51</u>	<u>77</u>	<u>5</u>	<u>2</u>					

Stato Patrimoniale (Criterio Finanziario)				
	2008	2009	2010	2011
FONTI				
<i>Debiti verso fornitori</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>debiti verso banche a breve termine</i>	€ 28,135.05	€ 28,135.05	€ 28,135.05	€ 28,135.05
<i>Altri debiti a breve</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Debiti diversi a breve termine (erario c/iva e c/imposte)</i>	€ 0.00	€ 6,638.77	€ 16,587.11	€ 20,748.60
<i>debiti diversi a breve termine (c/imposte)</i>	€ 0.00	€ 176,302.08	€ 146,598.91	€ 74,950.87
<i>TFR (eventuali quote a breve termine)</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Mutui passivi (quota a breve)</i>	€ 17,254.98	€ 18,980.48	€ 20,878.53	€ 22,966.38
<i>Ratei e risconti passivi (breve)</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<i>Rimborso finanziamento soci</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
<u>PASSIVO CORRENTE</u>	<u>€ 45,390.03</u>	<u>€ 230,056.38</u>	<u>€ 212,199.60</u>	<u>€ 146,800.91</u>
<i>TFR (quota a lungo termine)</i>	€ 0.00	€ 8,492.19	€ 17,163.20	€ 25,994.85
<i>Altri finanziamenti (quota a lungo termine)</i>	€ 217,058.67	€ 198,078.19	€ 177,199.66	€ 154,233.27
<u>PASSIVO CONSOLIDATO</u>	<u>€ 217,058.67</u>	<u>€ 206,570.37</u>	<u>€ 194,362.86</u>	<u>€ 180,228.13</u>
MEZZI DI TERZI	€ 262,448.70	€ 436,626.76	€ 406,562.46	€ 327,029.03

		€	€	€
<i>Capitale sociale</i>	€ 150,000.00	150,000.00	150,000.00	150,000.00
		-€	€	€
<i>Capitale sociale e riserve</i>	€ 150,000.00	133,109.51	6,893.88	270,473.30
		€	€	€
<i>Importo destinato a Riserve</i>	€ 0.00	140,003.38	263,579.43	326,817.46
		€	€	€
<i>Importo destinato a dividendi</i>	€ 0.00	140,003.38	263,579.43	326,817.46
<i>Finanziamento da soci</i>	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00	€ 0.00
		-€	€	€
<i>Utile d'esercizio</i>	283,109.51	280,006.77	527,158.85	653,634.92
		-€	€	€
<i>PATRIMONIO NETTO</i>	133,109.51	146,897.26	534,052.73	924,108.23
		€	€	€
<u>TOTALE PASSIVO E NETTO</u>	<u>€ 129,339.20</u>	<u>583,524.02</u>	<u>940,615.19</u>	<u>1,251,137.26</u>

La brochure informativa messa a punto per le aziende viene di seguito riportata.

3S

SCHIUMA RIGIDA BREVETTATA

ottenibile attraverso

PASTICCHE DI RESINA EPOSSIDICA



Pasticche di resina epossidica 3S



Esempio di espansione di 3S

3S è una pasticca di resina epossidica che, in forme opportune, attraverso un riscaldamento in forno, si espande fino ad un massimo di **5 volte** rispetto all'altezza originaria generando una **schiuma rigida di elevate prestazioni** ideale per:

- Assorbimento acustico;
- Isolamento termico;
- Isolamento elettrico;
- Resistenza al fuoco;
- Resistenza agli agenti chimici;



Pannello sandwich ottenuto con

3S si inserisce direttamente negli stampi attraverso apparecchi di movimentazione. Inoltre:

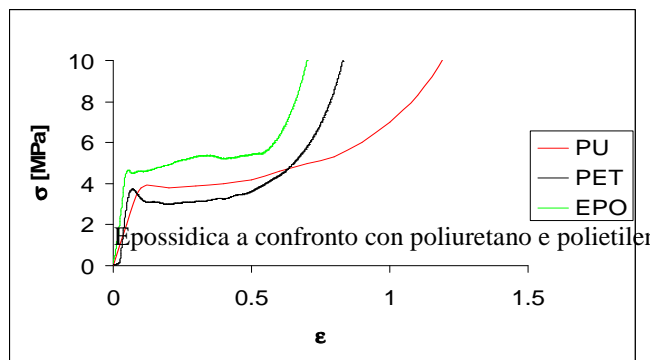
- è un materiale leggero;
- nella produzione di lastre da inserire in strutture sandwich la forte adesività della resina permette di attaccare in modo stabile la parte anteriore e posteriore in fase di schiumatura;
- si adatta facilmente, durante la produzione, anche a forme più complesse (foto a destra).



Espansione di 3S in forme complesse.

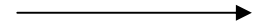
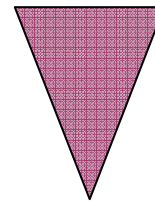
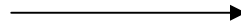
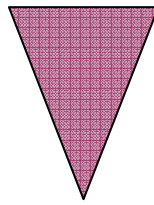
La schiuma epossidica, rispetto ai materiali attualmente utilizzati come riempitivi dei pannelli (poliuretano, polietilene), presenta delle caratteristiche meccaniche superiori a parità di densità (tabella e grafico a destra). Per questo motivo, l'epossidica oltre ad offrire delle ottime caratteristiche fonoassorbenti può essere utilizzata anche come elemento strutturale, rendendo più semplice la composizione multistrato presente all'interno del pannello.

Materiale	Densità g/c m ³
PU	0.3
PET	0.3
EPO	0.3
	5



Attraverso il nuovo processo proposto è possibile inoltre **rinforzare la schiuma** con polveri metalliche, ceramiche o di vetro **per migliorare** ulteriormente le caratteristiche meccaniche.

**PRODUZIONE
E
IN
FASE
LIQUIDA**



RESINA LIQUIDA

SVANTAGGI:

- Costo elevato dei macchinari necessari alla produzione
- Necessario utilizzo di catalizzatori ed agenti schiumanti
- Problemi di stoccaggio
- Normative severe

AGENTI

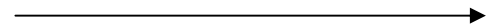
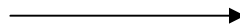
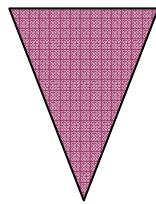
SCHIUMANTI E

CATALIZZATORI

SVANTAGGI:

- Inserimento necessario per la schiumatura e la polimerizzazione
- Necessaria una premiscelazione prima dell'inserimento

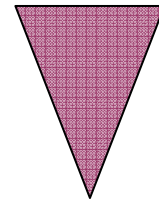
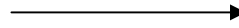
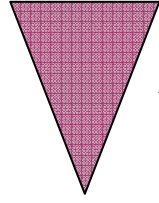
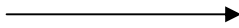
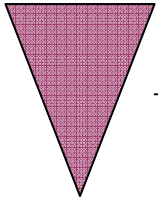
**PRODUZIONE
E
CON "3S"**



3 S

VANTAGGI:

- Materiale già pronto per la schiumatura senza aggiunta di agenti schiumanti
- Possibilità di rinforzare la schiuma con particelle metalliche o ceramiche in caso



INSERIMENTO IN STAMPO

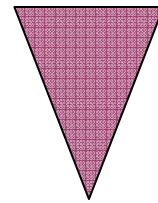
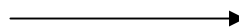
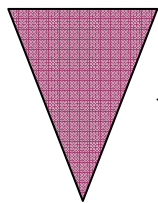
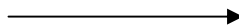
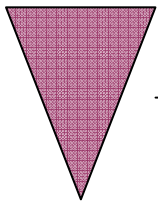
SCHIUMATURA IN PRESSIONE E TEMPERATURA

COSTRUZIONE DEL PRODOTTO

SVANTAGGI:

- SVANTAGGI:
- Necessario l'utilizzo di un'autoclave
 - Costo elevato dei macchinari necessari alla fase produttiva
 - Elevato consumo energetico

- Necessario lavorare la schiuma dopo l'estrazione. (il prodotto deve essere modellato e incollato alle altre parti del sandwich)



INSERIMENTO IN STAMPO

SCHIUMATURA IN TEMPERATURA

COSTRUZIONE DEL PRODOTTO

Attraverso una **vagliatrice a vibrazione** è possibile trasportare le pasticche, ordinarle e posizionarle in una configurazione ottimale nello stampo per il successivo

VANTAGGI:

- 8 minuti (tempi ciclo)
- Non richiede pressione
- Risparmio energetico

VANTAGGI:

- Il prodotto finale può essere una schiuma o direttamente il pannello con le altre parti del sandwich già incollate durante il processo di

VALUTAZIONI COMMERCIAL

3S può essere fornito in

VERSIONE RICICLATA

3S può essere prodotto con **materiale riciclato** proveniente da altre aziende necessariamente obbligate a smaltirlo.

Questa caratteristica riserva un potenziale vantaggio economico alle aziende utilizzatrici, fondato sulla possibilità di ottenere l'assegnazione di appalti pubblici in seguito alle disposizioni del **D.M. 203/2003** il quale prevede che gli uffici pubblici e le società a prevalente capitale pubblico coprano il fabbisogno attuale di manufatti e beni con una quota di prodotti ottenuti da materiale riciclato in misura non inferiore al 30% del fabbisogno medesimo.

9. Bibliografia

- [1.] S.T. Lee, N.S. Ramesh, "Polymeric Foams Mechanisms and Materials", 2004.
- [2.] F.A. Shutov, "Syntactic polymer foams", *Advances in Polymer Science*, 1986, 73/74, pp. 63–123.
- [3.] G. Frigerio, "Introduzione ai polimeri cellulari", in "XX convegno scuola "Mario Farina" su I Polimeri Espansi", AIM – Ass. italiana Scienza e tecnologia delle Macromolecole, 1998.
- [4.] D. W. Dempster et al. "A simple method for correlative light and scanning electron microscopy of human iliac crest bone biopsies: Qualitative observations in normal and osteoporotic subjects", *J. Bone Miner Res.*, 1996.
- [5.] A. H. Landrock, "Handbook of Plastic Foams – Types, Properties, Manufacture and Applications", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1995.
- [6.] B. Cellarosi, "Proprietà meccaniche e termoisolanti di polimeri espansi", in "XX convegno-scuola "Mario Farina" su I Polimeri Espansi", AIM – Ass. italiana Scienza e tecnologia delle Macromolecole, 1998.
- [7.] S. Iannace, "Principi e meccanismi di formazione delle celle", in XX convegno-scuola "Mario Farina" su I Polimeri Espansi, AIM – Ass. Italiana Scienza e tecnologia delle Macromolecole, 1998.
- [8.] M. Vighi, "Microscopia dei polimeri espansi", in "XX convegno-scuola "Mario Farina" su I Polimeri Espansi", AIM – Ass. italiana Scienza e tecnologia delle Macromolecole, 1998.
- [9.] Kishore, Ravi Shankar, S. Sankaran "Gradient syntactic foams: Tensile strength, modulus and fractographic features", 2005.
- [10.] N.Gupta, "Correlation of Processing Methodology to the Physical and Mechanical Properties of Syntactic Foams With and Without Fibers", 1999.
- [11.] L. J. Gibson, M. F. Ashby, "Cellular Solids: Structure and Properties", Cambridge University Press, 1999.
- [12.] Bertrand Béghin, "Polystyrène expansé PSE", in *Plastiques et composites*, Editions T.I Sciences et Techniques, 1995.
- [13.] D. Eaves, "Handbook of Polymer Foams", Rapra Technology, 2004.
- [14.] M. A. Schuetz, L.R. Glicksman, "A Basic Study of Heat Transfer Through Foam Insulation", *J. Cell. Plast.*, 20, 114, 1984.
- [15.] Q. Zhang, M. Xanthos, "Material Properties Affecting Extrusion Foaming" 2004.

- [16.] M. Vighi, "Microscopia dei polimeri espansi", in "XX convegno-scuola "Mario Farina" su I Polimeri Espansi", AIM – Ass. italiana Scienza e tecnologia delle Macromolecole, 1998.
- [17.] G. Frigerio, "Schiume polistireniche", in XX convegno-scuola "Mario Farina" su I Polimeri Espansi, AIM – Ass. italiana Scienza e tecnologia delle Macromolecole, 1998.
- [18.] P. M. Stefani, A. Tejeira Barchi, J. Sabugal, A. Vazquez , "Characterization of Epoxy Foams", 2003.
- [19.] Wang Deqing, Meng Xiangjun, Xue Weiwei, Shi Ziyuan, "Effect of processing parameters on cell structure of an aluminum foam", College of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian; China, 2006.
- [20.] C. San Marchi and A. Mortensen, "Deformation of open cell aluminium foam Laboratory of Mechanical Metallurgy", Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne, Switzerland, 2001.
- [21.] Wang Deqing, Shi Ziyuan, "Effect of ceramic particles on cell size and wall thickness of aluminum foam", Dalian Railway Institute, China, 2003.
- [22.] Zhen-lun Song, Jin-song Zhu, Li-qun Ma, De-ping, "He Evolution of foamed aluminum structure in foaming process", Nanjing University, China, 2000.
- [23.] D.P. Mondal,* N. Ramakrishnan, K.S. Suresh and S. Das, "On the moduli of closed-cell aluminum foam", Advanced Materials and Process Research Institute (AMPRI), Bhopal, India, 2007.
- [24.] C.C. Yang, H. Nakae, "Foaming characteristics control during production of aluminum alloy foam", Materials Research Laboratories, I.T.R.I., Taiwan, 2000.
- [25.] A. Rabiei, A.T. O'Neill, "A study on processing of a composite metal foam via casting", Department of Mechanical & Aerospace Engineering, North Carolina State University, 2005.
- [26.] Fusheng Han, Gary Seiffert, Yuyuan Zhao, and Barry Gibbs, "Acoustic absorption behaviour of an open-celled aluminium foam", University of Liverpool, England, 2003.
- [27.] Kan-Sen Chou, Ming-An Song, "A novel method for making open-cell aluminum foams with soft ceramic balls", Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Taiwan, 2001.
- [28.] J. BaumeisterU, J. Banhart, M. Weber, "Aluminium foams for transport industry", Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research Breme, Germany, 1997.

- [29.] A.H. Brothers, D.C. Dunand, "Amorphous metal foams", Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanstone, USA, 2005.
- [30.] Sermin Ozan & Seda Bilhan, "Effect of fabrication parameters on the pore concentration of the aluminum metal foam, manufactured by powder metallurgy process", Londra 2007.
- [31.] Arnaud Pollien, Yves Conde, Laurent Pambaguian, Andreas Mortensen, "Graded open-cell aluminium foam core sandwich beams", Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, 2005.
- [32.] J.F. Despois, A. Marmottant, L. Salvo, A. Mortensen, "Influence of the infiltration pressure on the structure and properties of replicated aluminium foams", Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, 2006.
- [33.] Chin-Jye Yu Harald H. Eifert John Banhart Joachim Baumeister, "Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications", Mat Res Innovat, 1998.
- [34.] N.G.D. Murray, D.C. Dunand, "Microstructure evolution during solid-state foaming of titanium", Northwestern University Evanston, USA, 2003.
- [35.] G. Costanza, R. Montanari, M. E. Tata, "Ottimizzazione del contenuto di TiH₂ e SiC nelle schiume di Al", Tor vergata University, Roma, Italia, 2006.
- [36.] D.X. Sun, Y.Y. Zhao, "Phase changes in sintering of Al/Mg/NaCl compacts for manufacturing Al foams by the sintering and dissolution process", Department of Engineering, University of Liverpool, UK, 2005.
- [37.] C. Gaillard, J.F. Despois, A. Mortensen, "Processing of NaCl powders of controlled size and shape for the microstructural tailoring of aluminium foams", Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland, 2004.
- [38.] A.E. Simone and L.J. Gibson, "Aluminium foams produced by liquid state process", Department of Civil and Environmental Engineering, Cambridge, USA, 1997.
- [39.] N.G.D. Murray, C.A. Schuh, D.C. Dunand, "Solid-state foaming of titanium by hydrogen-induced internal-stress superplasticity", Department of Materials Science and Engineering, Evanstone, USA, 2003.
- [40.] Th W"ubben, H Stanzick, J Banhart and S Odenbach, "Stability of metallic foams studied under microgravity", University of Bremen, Germany, 2003.
- [41.] D. M. Ezeley and H. N. G. Wadley, "The limit of solid state foaming", University of Virginia, Charlottesville, USA, 2000.

- [42.] John Banhart Manufacture, "Characterisation and application of cellular metals and metal foams", Fraunhofer Institute for Manufacturing and Advanced Materials, Bremen, Germany, 2001.
- [43.] Quadrini, F., Squeo, E.A., "Solid state foaming of epoxy resin", *Journal of Cellular Plastics*, 2008, vol.44, pp.161-173.
- [44.] Guglielmotti, A., Lucignano, C., Quadrini, F., Squeo, E.A., "Composite foams by solid state foaming", *Proceedings The 1st International Conference on Polymers Processing in Engineering*, Galati, Romania, 25-26 October 2007.
- [45.] Guglielmotti, A., Quadrini, F., Squeo, E.A., Tagliaferri, V., "Solid-state foaming of thermosets", *Proceedings Polymer Foam 2007*, Newark, NJ, USA, 2-3 October 2007.
- [46.] Fabrizio Quadrini, Alessandro Guglielmotti, Francesca Lamastra, Carmine Lucignano, Francesca Nanni, Loredana Santo and Erica Anna Squeo, "Epoxy nanocomposite foams by solid state foaming", ICCE conference, Honolulu, USA, 2009.
- [47.] Erica Anna Squeo, Alessandro Guglielmotti, Carmine Lucignano, Fabrizio Quadrini and Vincenzo Tagliaferri, "Shape memory nanocomposite foams by solid state foaming", ICCE conference, Honolulu USA, 2009.
- [48.] Ratna, D. and Karger-Kocsis, J. "Recent advances in shape memory polymers and composites: a review", *J. Mater. Sci.*, vol.43, pp.254-269, 2008.
- [49.] Tobushi, H., Okumura, K., Endo, M. and Hayashi, S., "Thermomechanical properties of polyurethane shape-memory polymer foam", *J. Intel. Mat. Syst. Str.*, vol.12, pp.283-287, 2001.
- [50.] Di Prima, M.A., Lesniewski, M., Gall, K., McDowell, D.L., Sanderson, T. and Campbell, D., "Thermo-mechanical behavior of epoxy shape memory polymer foams", *Smart Mater. Struct.*, vol.16, pp.2330-2340, 2007.
- [51.] Guglielmotti A., Lucignano C., Quadrini F., "Solid state foaming of nanocomposites". Nel libro "Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications".
- [52.] L.-P. Lefebvre, J. Banhart, D. C. Dunand, "Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments", *Adv. Eng. Mater.*, vol.10, pp.775, 2008.
- [53.] J. Banhart, "Metal Foams: Production and Stability", *Adv. Eng. Mater.*, vol.8, pp.781,2006.

- [54.] J. Banhart, H.-W. Seeliger, "Aluminium Foam Sandwich Panels: Manufacture, Metallurgy and Applications", *Adv. Eng. Mater.*, vol.10, pp.793, 2008.
- [55.] P. Schäffler, W. Rajner, "Foam Panels and 3D Parts", *Adv. Eng. Mater.*, vol.6, pp.452, 2004.
- [56.] K. Stöbener, J. Baumeister, G. Rausch, M. Busse, "Forming metal foams by simpler methods for cheaper solutions", *Metal Powder Report*, vol.60, pp.12, 2005.
- [57.] D. Contorno, L. Filice, L. Fratini, F. Micari, "Forming of aluminum foam sandwich panels: Numerical simulations and experimental tests", *J. Mater. Process. Tech.* 2006, 177, 364.
- [58.] F. Gagliardi, L. Filice, D. Umbrello, R. Shivpuri, "Numerical simulation of foam forging to reproduce biomechanical components" *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2008, 480, 510.
- [59.] K. P. Jackson, J. M. Allwood, M. Landert, "Incremental forming of sandwich panels", *J. Mater. Process. Tech.* 2008, 204, 290.
- [60.] V. L. Tagarielli, N. A. Fleck, V. S. Deshpande, "The Collapse Response of Sandwich Beams with Aluminium Face Sheets and a Metal Foam Core", *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 440.
- [61.] V. Crupi, R. Montanini, "Aluminium foam sandwiches collapse modes under static and dynamic three-point bending", *Int. J. Impact Eng.* 2007, 34, 509.
- [62.] D. Lehmus, M. Busse, Y. Chen, H. Bomas, H.-W. Zoch, "Influence of Core and Face Sheet Materials on Quasi-Static Mechanical Properties and Failure in Aluminium Foam Sandwich", *Adv. Eng. Mater.* 2008, 10, 863.
- [63.] M. Geiger, F. Vollertsen, "Fundamentals on the Manufacturing of Sheet Metal Microparts", *CIRP Annals* 1993, 42, 301.
- [64.] T. Hennige, S. Holzer, M. Geiger, F. Vollertsen, "On the working accuracy of laser bending", *J. Mater. Process. Tech.* 1997, 71, 422.
- [65.] Y. Shi, Z. Yao, H. Shen, J. Hu, "Research on the mechanisms of laser forming for the metal plate", *Int. J. Mach. Tool Manu.* 2006, 46, 1689.
- [66.] H. Haferkamp, I. Burmester, M. Goede, J. Bunte, in the *Proc. of the Int. Conference on Lasers '99*, Quebec City, Canada 13-16 Dec. 1999, 625.
- [67.] Y. P. Kathuria, "Nd-YAG laser assisted aluminum foaming", *J. Mater. Process. Tech.* 2003, 142, 466.

- [68.] G. C. Jha, A. K. Nath, S. K. Roy, "Study of edge effect and multi-curvature in laser bending of AISI304 stainless steel", *J. Mater. Process. Tech.*, 2008, 197, 434.
- [69.] H. Shen, J. Zhou, Y. J. Shi, Z. Q. Yao, "Varying velocity scan in laser forming of plates", *J. Hu, Mater. Sci. Tech*, 2007, 23, 483.
- [70.] Alessandro Guglielmotti, Fabrizio Quadrini,, Erica Anna Squeo, Vincenzo Tagliaferri, "Laser Bending of Aluminum Foam Sandwich Panels", *Advanced engineering materials*
- [71.] Wadley, H.N.G., "Cellular metals manufacturing", *Adv. Eng. Mater.*, 2002, 4 (10), 726-733.
- [72.] Lu, T.J., Stone, H.A., Ashby, M.F., "Heat transfer in open-cell metal foams", *Acta Mater.*, 1998, 46 (10), 3619-3635.
- [73.] Boomsma, K., Poulidakos, D., Zwick, F., "Metal foams as compact high performance heat exchangers", *Mech. Mater.*, 2003, 35, 1161-1176.
- [74.] Andrews, E., Sanders, W., Gibson, L.J., "Compressive and tensile behaviour of aluminium foams", *Mat. Sci. Eng.*, 1999, A 270, 113-124.
- [75.] Harte, A.M., Fleck, N.A., Ashby, M.F., "Fatigue failure of an open cell and a closed cell aluminium alloy foam", *Acta mater.*, 1999, 47 (8), 2511-1524.
- [76.] Nieh, T.G., Higashi, K., Wadsworth, J., "Effect of cell morphology on the compressive properties of open-cell aluminium foams", *Mat. Sci. Eng.*, 2000, A 283, 105-110.
- [77.] Zhou, J., Shrotriya, P., Soboyejo, W.O., "Mechanisms and mechanics of compressive deformation in open-cell Al foams", *Mech. Mater.*, 2004, 36, 781-797.
- [78.] Zhou, J., Soboyejo, W.O., "Compression-compression fatigue of open cell aluminum foams: macro-/micro- mechanisms and the effects of heat treatment", *Mat. Sci. Eng.*, 2004, A 369, 23-35.
- [79.] Jang, W.Y., Kyriakides, S., "On the crushing of aluminium open-cell foams: Part I. Experimental", *Int. J. Solids Struct.*, 2009, 46, 617-634.
- [80.] Shen, H., Vollertsen, F., "Modelling of laser forming – A review. *Comput.*", *Mater. Sci.*, 2009, doi:10.1016/j.commatsci.2009.04.022
- [81.] Gassan, J., Harwick, W., Girlich, D., "Behavior of aluminum foams under quasi-static and crash loadings.", *J. Mat. Sci.*, 2001, Let. 20, 1047 – 1048.